

Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier, ENSCM)

SARAH HOCINE

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Adsorption des cations alcalins et phénomènes électrocinétiques sur les surfaces de silices chargées

Soutenance prévue le **jeudi 28 septembre 2017 à 13h30**

dans l'Auditorium de l'ICSM

Dans les structures confinées, comme les silices mésoporeuses, la mobilité et l'interaction des cations avec les surfaces sont des phénomènes clés. Ils guident les propriétés d'adsorption dont découlent de nombreuses applications, en particulier pour l'extraction et la séparation. Ce travail de thèse en modélisation propose de s'intéresser aux propriétés d'interface, d'équilibre et de transport qui pilotent l'échange ou l'adsorption ionique. Il s'agit de décrire la physico-chimie du processus d'adsorption de cations alcalins à la surface de silices chargée par une approche multi-échelle ayant une base moléculaire. Pour cela une étude de la série des alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ et Cs^+) a été menée. Le cadre théorique est la théorie de McMillan Mayer. Celle-ci, fondamentale pour les solutions libres s'est révélée également être une méthode de choix pour les milieux confinés. Le potentiel de force moyenne de McMillan Mayer entre les ions et des sites de surface a pu être calculé par la méthode d'Umbrella Sampling associé à l'algorithme WHAM. Le phénomène qui s'est révélé le plus pertinent correspond à la présence de paires au contact (Contact Ion Pairs – CIP) entre les oxygènes de la surface et les cations, sans molécule d'eau qui les sépare. Ces CIP se traduisent dans les courbes de potentiel par un premier minimum d'intensité supérieure à l'agitation thermique. Pour les petits ions (lithium), ce complexe de surface est particulièrement stable, les constantes d'adsorption et les temps de résidence étant particulièrement élevés, ce qui rend délicat la simulation moléculaire directe de ces phénomènes. Il a été observé une inversion de sélectivité entre les sites silanolates et siloxanes. L'adsorption est différente pour un ion cosmotrope comme Li^+ qui doit se déshydrater pour s'adsorber et un ion chaotrope comme Cs^+ qui est moins lié au solvant. Les constantes d'adsorption de chaque site de même type ne sont pas toutes égales. L'étude des phénomènes électrocinétiques (électro-osmose et conductivité de surface) a également été menée en comparant les descriptions classiques (modèles de Poisson-Boltzmann, de Smoluchowski, et de Bikerman) aux résultats de dynamique moléculaire. Il est apparu que l'image traditionnelle en plusieurs couches des interfaces (couches de Helmholtz internes et externes, de Stern, de Gouy-Chapman, plan de cisaillement) devait être remplacée par un modèle beaucoup plus simple mais plus efficace. Du point de vue des ions, deux domaines apparaissent : les CIP, globalement fixés à la surface transmettant la force électrique au solide et pas au fluide, et les autres ions, globalement libres, transmettant la force électrique au fluide. Aucune viscosité ou constante diélectrique dépendant de la distance n'a été mise en évidence. Une diminution de la mobilité des ions à proximité de la surface a en revanche été observée. Ce phénomène peut être quantitativement compris comme un effet hydrodynamique dû à la présence des surfaces qui gênent le flux en retour du solvant. Ce travail permet ainsi de mieux caractériser l'interface verre chargé-solution pour les applications en science de la séparation. Il a pu montrer comment les simulations moléculaires pouvaient non seulement prédire les paramètres des modèles macroscopiques (constantes d'adsorption, coefficients de transport, etc.) mais surtout modifier ceux-ci pour les rendre en accord avec la description moléculaire. Une telle stratégie pourra par la suite être mise en œuvre sur des systèmes plus complexes, comme des modèles de surfaces greffées.

Mots clés : Modélisation; Milieux confinés; Forces d'hydratation.

