

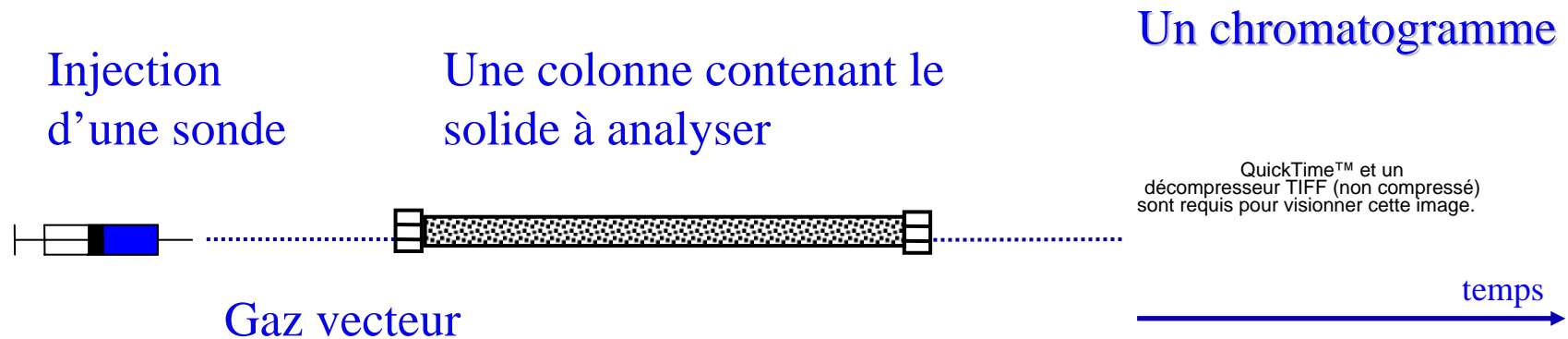
La Chromatographie Gazeuse Inverse : un outil d'étude des propriétés de surface des poudres

R. Calvet, A. De Ryck,
M. P. Comard, S. Comte, C. Tisserand, L. Boudriche

Collaborations :

- Dr. H. Balard, laboratoire de Chimie Physique ENSISA, Mulhouse.
- Pr. B. Hamdi, laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Environnement de l'USTHB, Alger.

Principe de la Chromatographie Gazeuse Inverse ou CGI

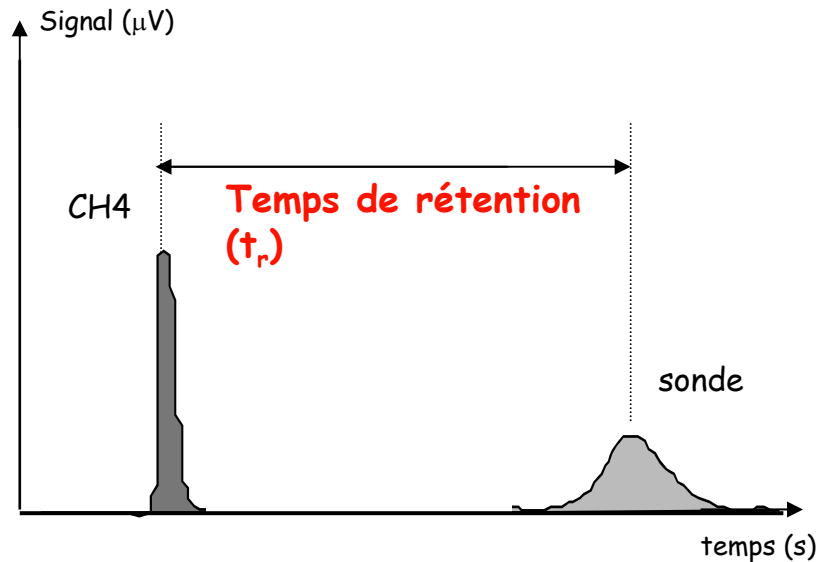


But ➡ Détermination des propriétés de surface du solide

- Simplicité de la préparation de l'échantillon
- Equipement = chromatographe classique
- Différents types de sondes utilisées
- Large gamme de température (60-350°C)
- De nombreux paramètres de surface déterminés

Deux techniques d'analyse en CGI

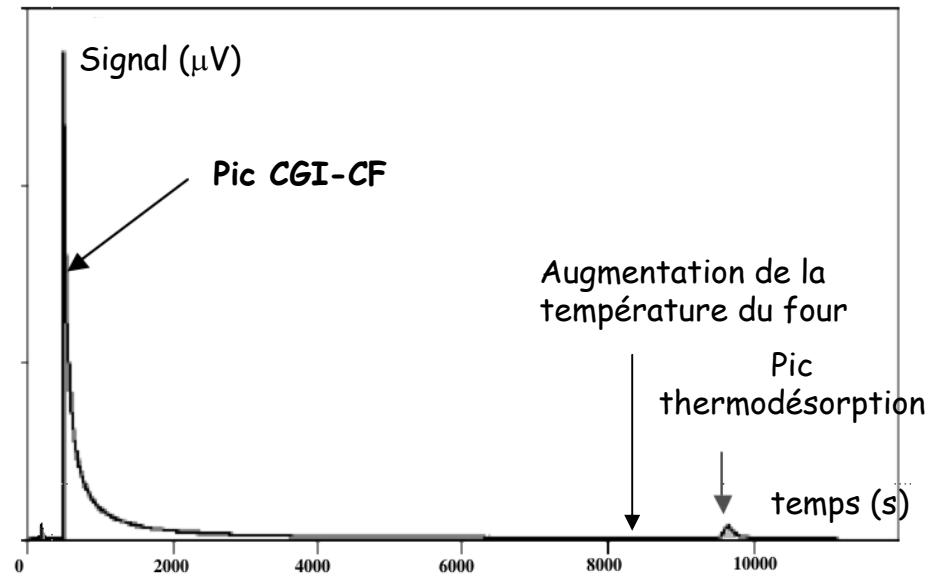
Dilution infinie (CGI-DI)



Injection de faibles quantités de sondes gazeuses.

Interactions entre les sondes et les sites de **haute énergie**.

Concentration Finie (CGI-CF)



Injection de quelques μl de sonde liquide

Interactions entre la sonde et la totalité de la surface du solide.

CGI à dilution infinie (CGI-DI)

- Faibles quantités de sondes injectées (limite de sensibilité du détecteur) :
interactions entre les sondes et les sites de haute énergie
- En fonction de la nature de la sonde,
différents paramètres sont calculés :

Alcanes linéaires



Composante dispersive de
l'énergie de surface γ_s^d

=

Interactions non spécifiques
(London interactions)

**Alcanes cycliques
ou ramifiés**



Indice de
nanomorphologie I_m

=

Rugosité de surface

Sondes polaires



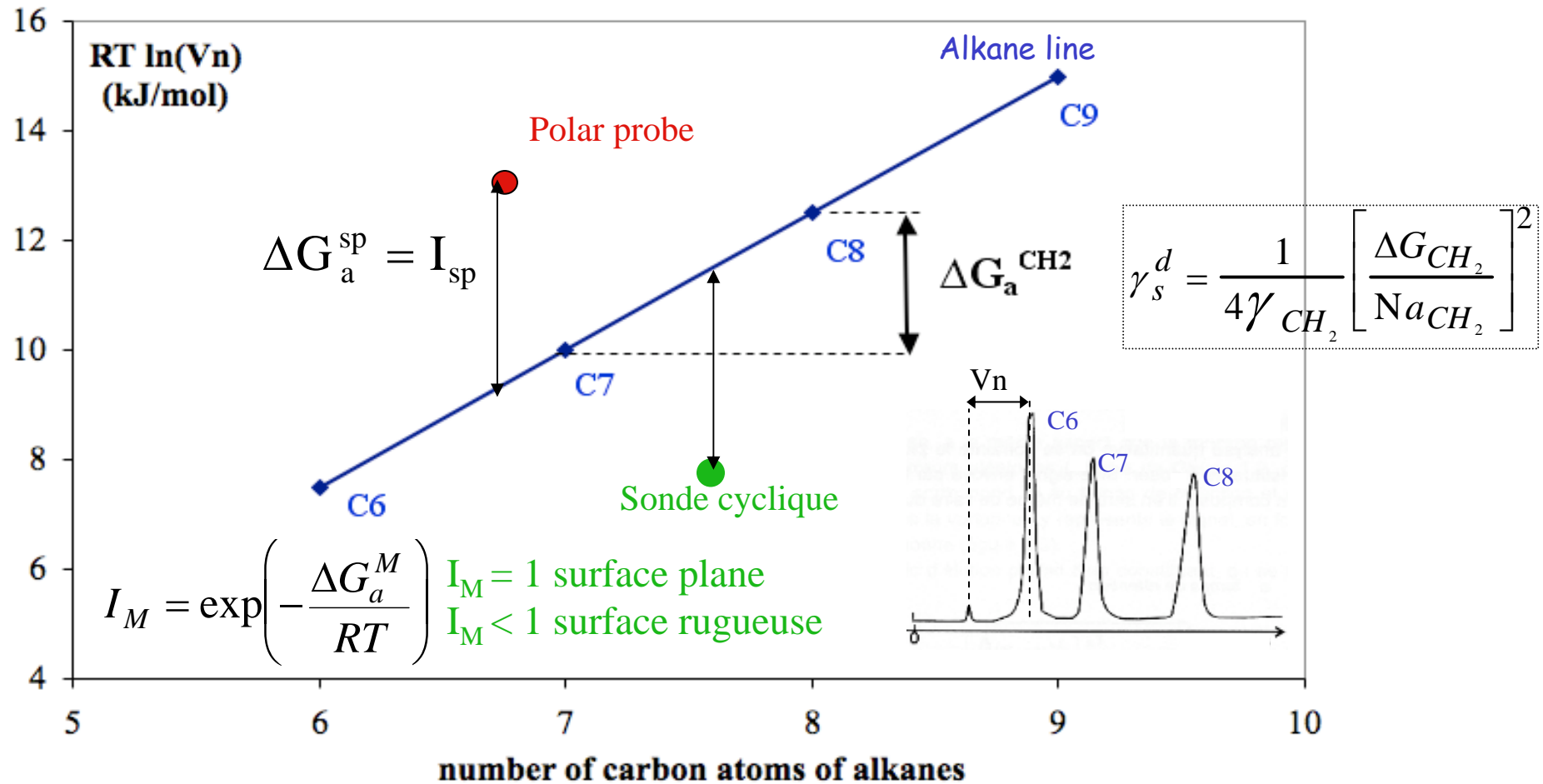
Composante spécifique de
l'énergie de surface ΔG_{sp}

=

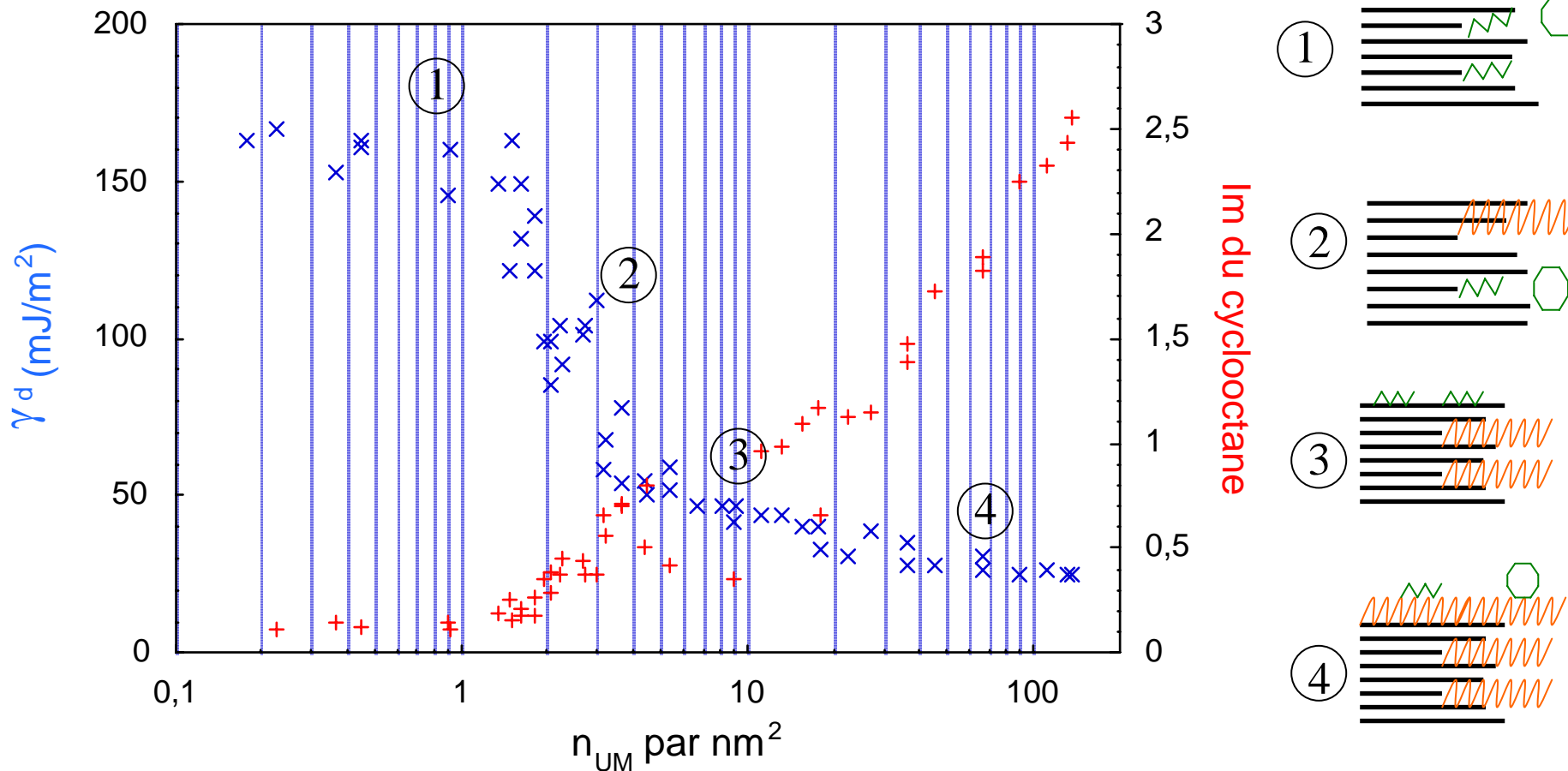
Interactions spécifiques
(interactions acide-base)

Mesures expérimentales en CGI-CI

La droite des alcanes : détermination des paramètres de surface

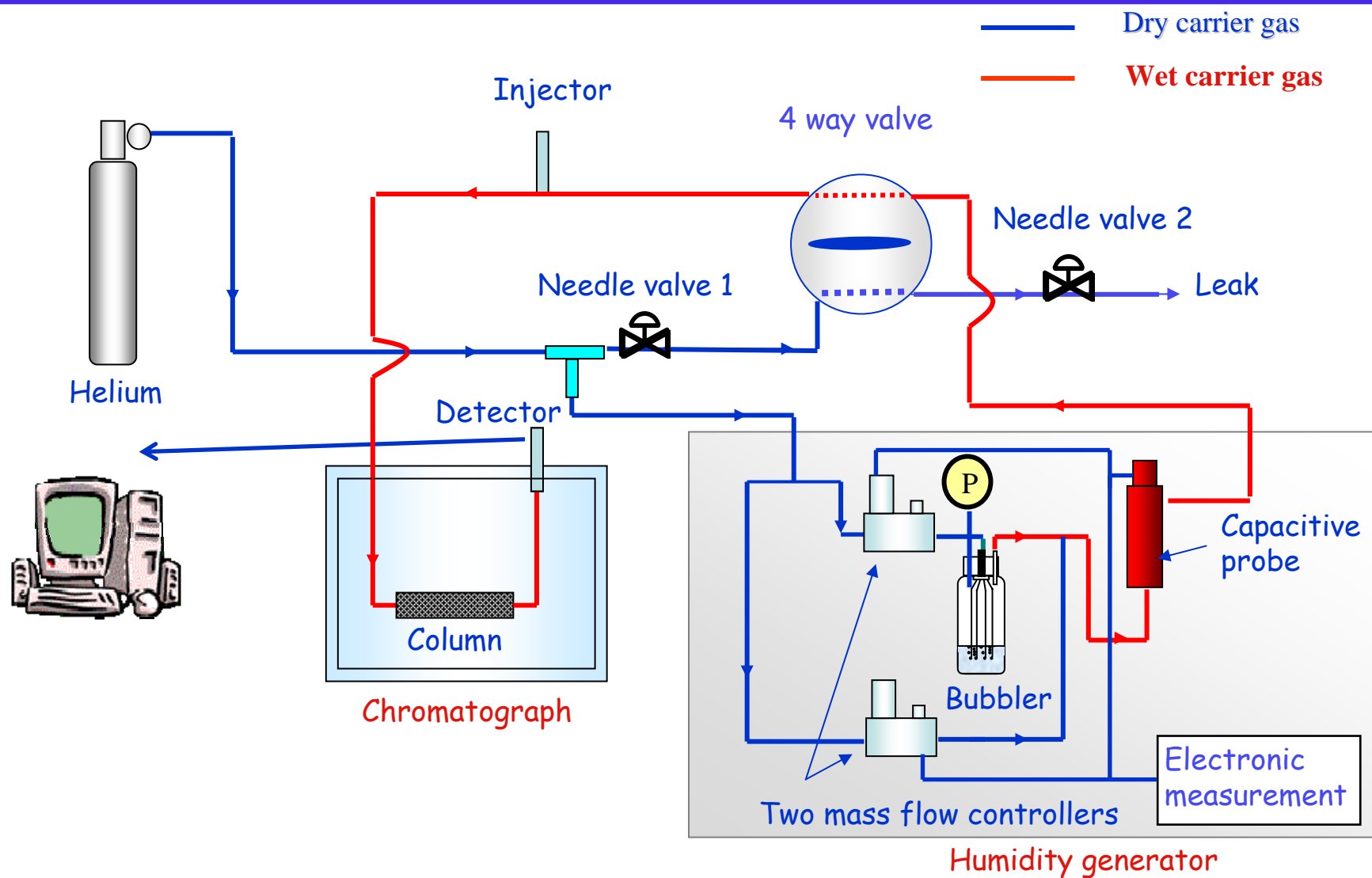


Etude de l'évolution du γ_s^d et de l'Im lors de l'enrobage de particules de talc par un polymère : le PEG.



La CGI est apte à montrer l'influence de l'adsorption du polymère sur l'énergie de surface du solide

Couplage du chromatographe avec un générateur d'humidité



Etude des propriétés de surface d'une alumine sous l'influence de l'humidité

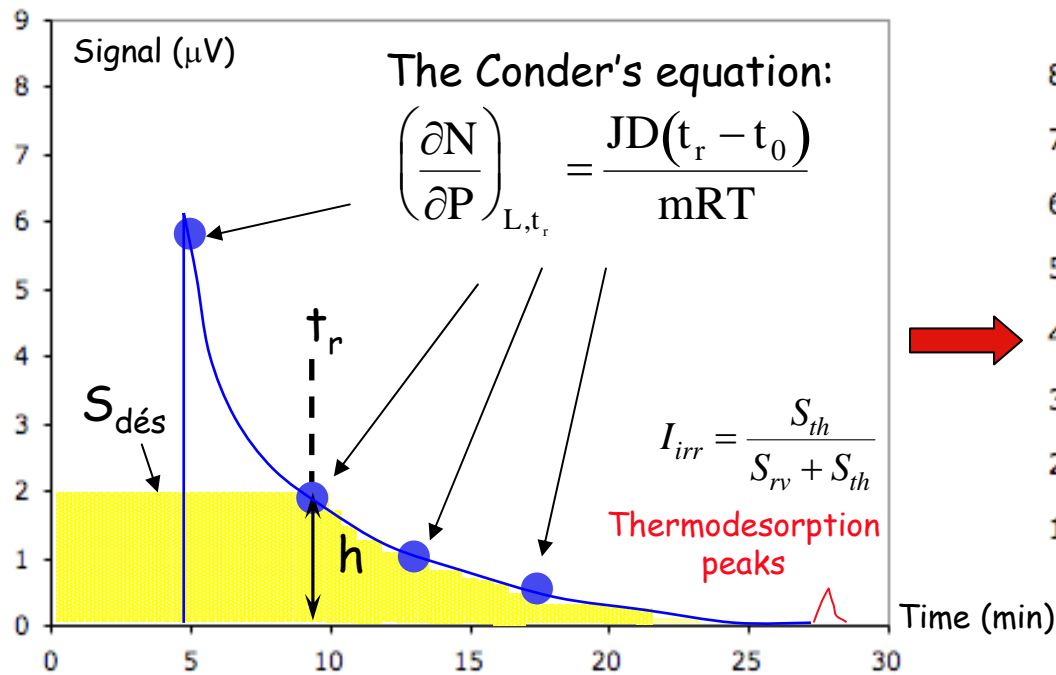
Échantillon d'alumine	Humidité relative	γ_s^d (mJ/mol)	ΔG_a^{sp} (kJ/mol)
γ -alumine	0	59	14
	11	42	12
	28	35	10
α -alumine	0	52	11
	11	45	9
	26	30	7

γ_s^d et ΔG_a^{sp} diminuent quand l'humidité relative augmente.

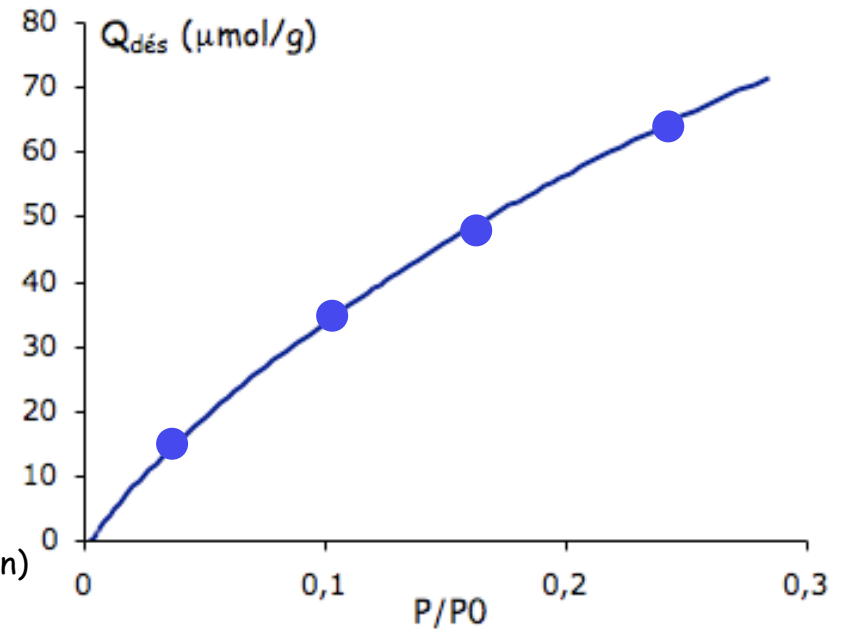
➡ Les molécules d'eau du gaz vecteur s'adsorbent sur les sites de haute énergie qui deviennent inaccessibles aux sondes chromatographiques.

CGI à concentration finie : La méthode d'éluion au point caractéristique

Le chromatogramme



L'isotherme de désorption



$N_{dés}$ ➡ quantité de sonde désorbée $S_{dés}$ au temps t_r

h ➡ pression partielle P de la sonde à t_r

➤ Calcul de la surface spécifique, constante BET, constante de Henry pour différentes sondes organiques.

➤ Calcul d'un indice d'irréversibilité I_{irr} : mesure de l'affinité de la sonde pour la surface.

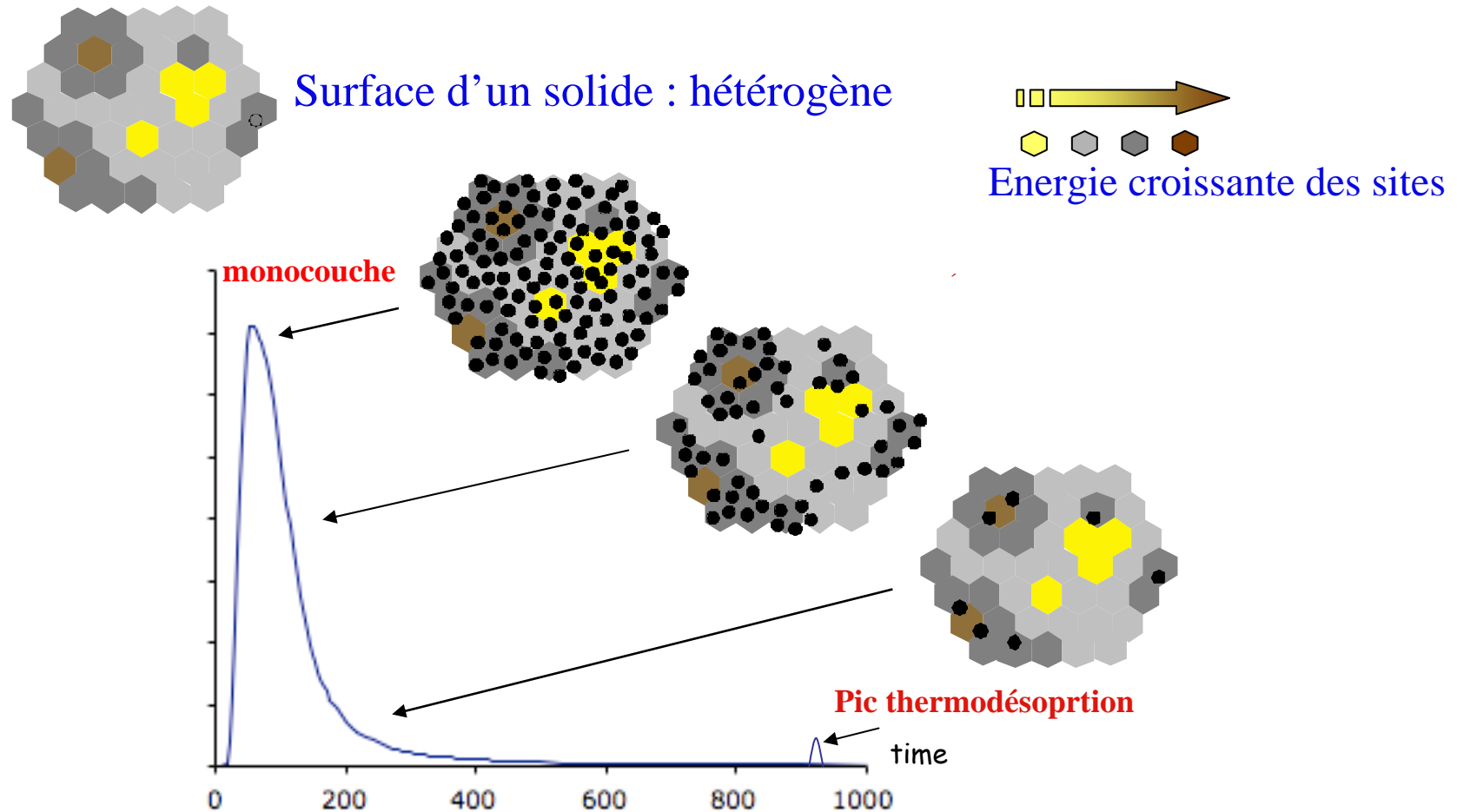
Influence d'un traitement de surface sur l'hydrophilie de surface de silices pyrogéniques

Exploitation des isothermes d'adsorption d'eau en vue d'étudier l'influence du taux de greffage hydrophobe τ sur une silice pyrogénique

Silice	τ (%)	$S_{SP} N_2$ (m ² /g)	$S_{SP} H_2O$ (m ² /g)	$C_{BET} H_2O$
S13	0	126,6	45,9	13,7
TMS90	12	139,4	31,4	12,9
TMS44	47	125,1	23,6	11,4
TMS32	68	135,9	22,0	11,2

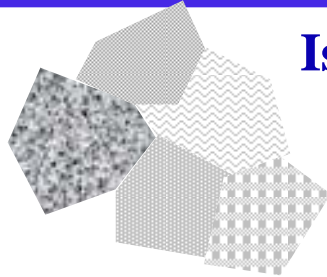
- $S_{Spé} N_2 > S_{Spé} H_2O$: Accessibilité à l'eau limitée : présence de zones hydrophobes
- $S_{Spé} H_2O$ d'autant plus faible que taux de greffage est élevé : Augmentation de zones hydrophobes avec le greffage de TMS

Forme du chromatogramme et hétérogénéité des sites d'adsorption de la surface



Désorption progressive de la sonde de la surface du solide
chromatogramme = signal de relaxation = mesure de l'hétérogénéité de surface

L'hétérogénéité de surface décrite par les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption (1)



Isotherme globale = Σ Isothermes locales * fonction de distribution

$$N(P_m, T_m) = N_0 \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \theta(\varepsilon, P_m, T_m) \chi(\varepsilon) d\varepsilon$$

Calcul de l'isotherme locale :

- correction de l'adsorption multicouche
- application de l'approximation de la condensation (FDCA) = Isotherme à marche réduite à une constante selon l'énergie et la pression caractéristique du site.

$$\chi_{CA}(\varepsilon) = \frac{1}{N_0} \left(\frac{\partial N(P, T)}{\partial \text{Log}(P)} \right) = \frac{1}{N_0 \cdot R \cdot T} \frac{J.D.tr}{m}$$

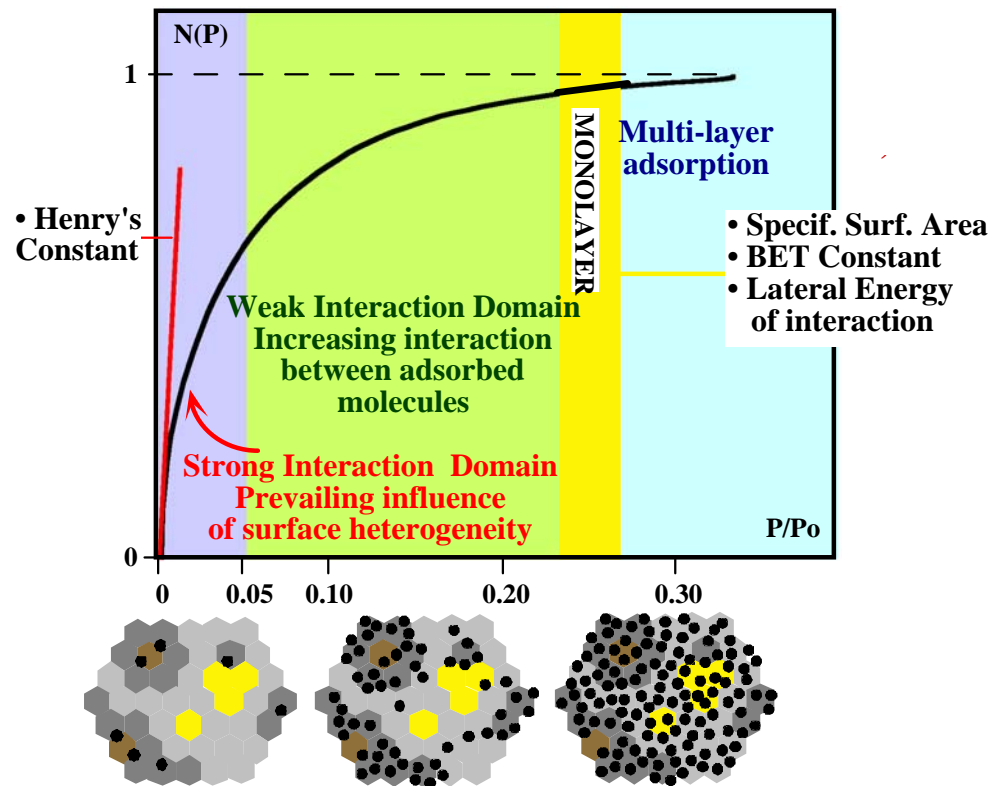
La FDCA : correcte à 0K.

At $T > 0 \text{ K}$: Calcul des fonctions de distribution selon la méthode de **Rudzinski-Jagiello = FDRJ** : lissage de la FDCA par une série de FOURIER permettant d'accéder aux dérivés multiples de la FDCA (modèle Balard).

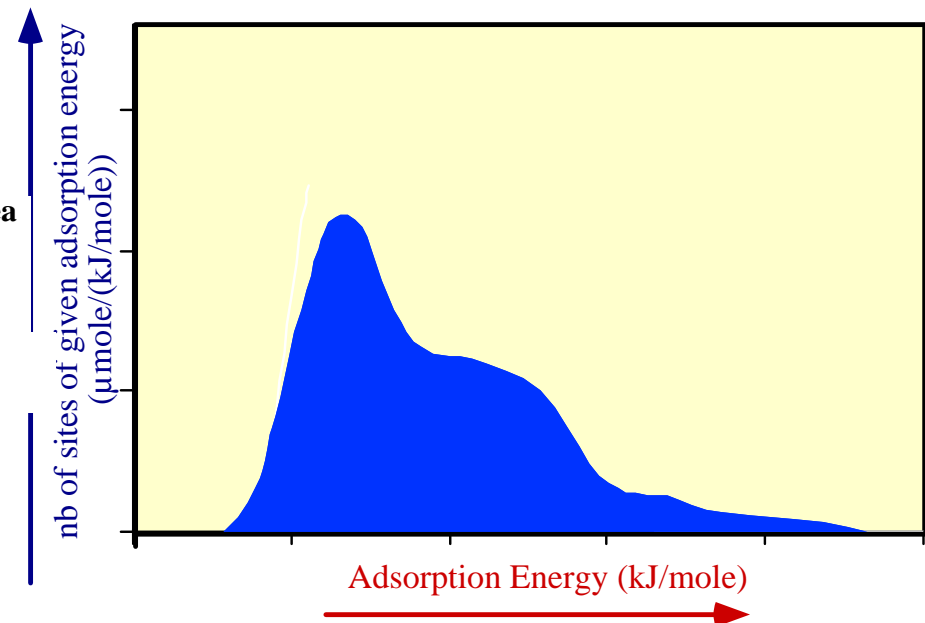
$$\chi(\varepsilon) = \sum_{j=0}^{-\infty} RT^{2j} \cdot b_{2j} \cdot \chi_{CA}^{(2j)}(\varepsilon) \text{ with } b_0 = 1 \text{ and } b_1 = (-1)^j \frac{\pi^{2j}}{(2j+1)!}$$

L'hétérogénéité de surface décrite par les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption (2)

L'isotherme



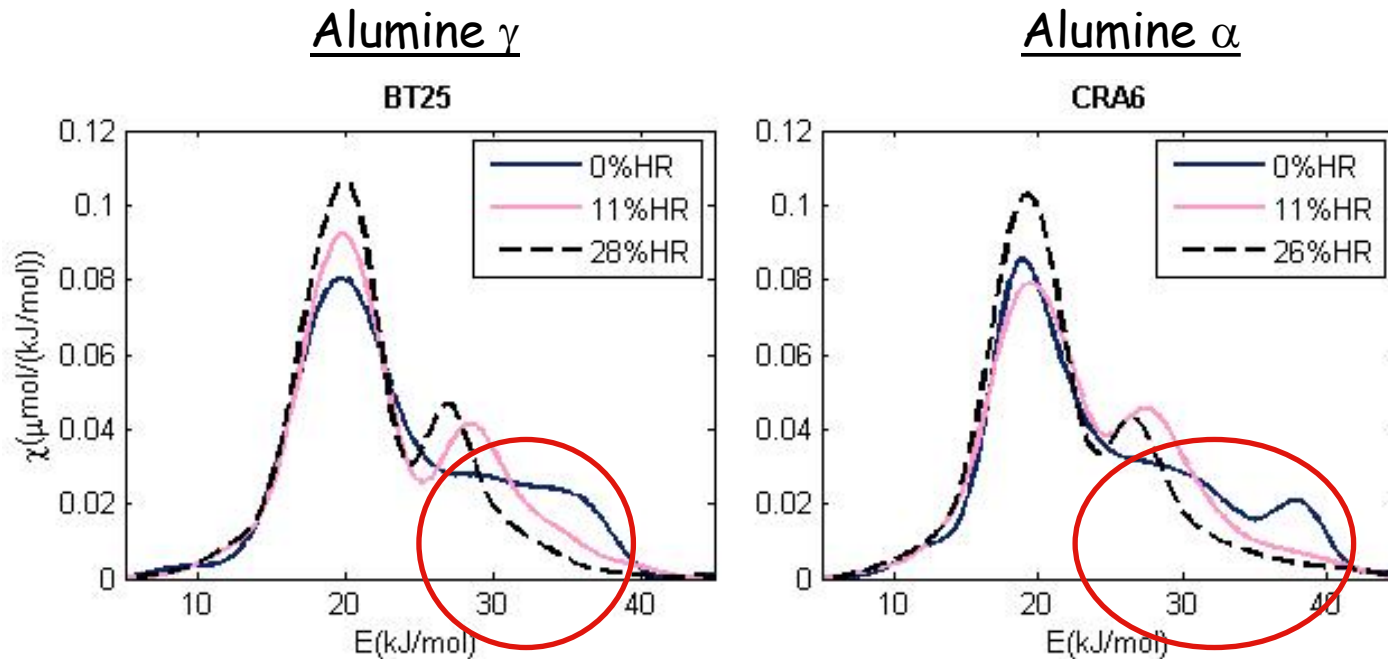
Un exemple de fonction de distribution



² Balard, H. (1997) Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography. *Langmuir*, **13**, 1260-1269.

Evolution des FDRJ obtenues sur des alumines en fonction de l'humidité relative

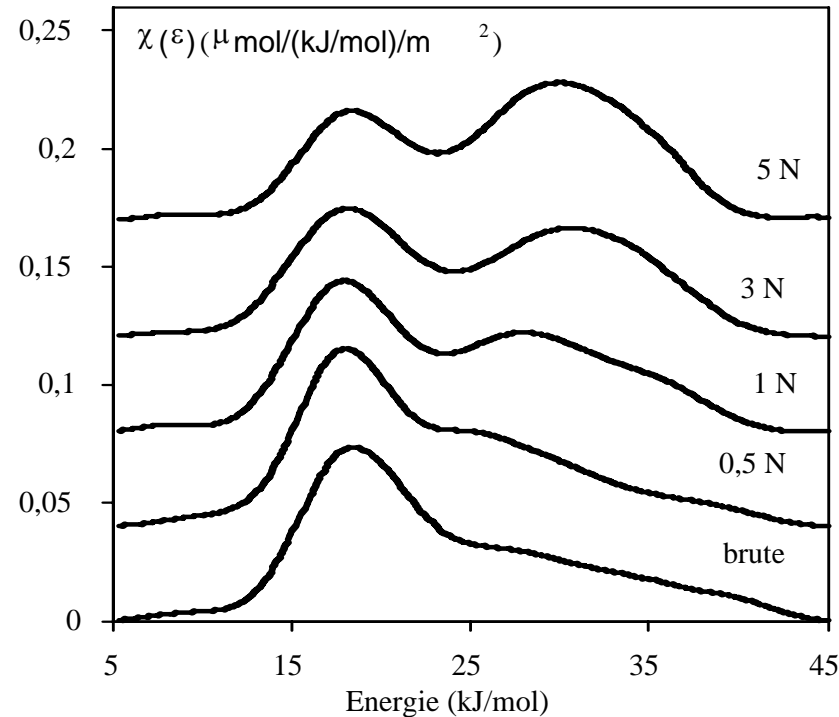
Sonde : dioxane: une sonde basique sensible aux sites acides de la surface de l'alumine



- A 0 % HR: fonctions asymétriques avec large épaulement vers les hautes énergies.
- En présence d'humidité, disparition des sites acides masqués par l'eau.

Evolution des FDRJ obtenues sur une argile en fonction d'un traitement acide

Sonde : isopropanol



Evolution de la structure argile vers une structure silice.

- le pic vers 18 kJ/mole = les interactions hydrogène entre l'isopropanol et les siloxanes Si-O-Si
- le pic vers 28 kJ/mole = les interactions hydrogène plus fortes avec les groupements silanols Si-O-H

Conclusion

La CGI est une technique de caractérisation des propriétés de surface des poudres

Avantages :

- autorise une large gamme de molécules sondes.
- donne une vision de la surface à l'échelle de la molécule sonde.
- permet d'étudier soit les sites de haute énergie (DI) soit la totalité de la surface (CF).
- permet d'étudier l'influence de différents traitements, thermique, chimique (traitement acide), mécanique (broyage).

Inconvénients :

- c'est une technique comparative. Une seule mesure n'a pas de sens.

Détermination de la monocouche par CGI-CF

Injection de volumes croissants de sonde

c1 : $V_a \mu\text{L} < \text{monocouche}$

c2 : $V_b \mu\text{L} < \text{monocouche}$

c3: $V_c \mu\text{L} < \text{monocouche}$

c4 : $V_d \mu\text{L} = \text{monocouche}$

c5: $V_e \mu\text{L} > \text{monocouche}$

QuickTime™ et un
décompresseur TIFF (non compressé)
sont requis pour visionner cette image:

 tracé de l'isotherme à partir du chromatogramme c4
