



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de physique

Mémoire

Présenté par

Boudjenane Saida

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
DE L'ADSORPTION D'EAU PAR DES
MONTMORILLONITES HOMOIONIQUES**

Soutenu le 02 Juin 2016

Devant le jury :

MrH. Belarbi	Professeur	Président	U. Tiaret
Mr M. Bouadi	M.C.A	Examineur	U. Tiaret
MrA. Haouzi	Professeur	Directeur de mémoire	U. Tiaret

Année universitaire : 2015/2016

Remerciements

Je tiens à remercier vivement le professeur A.HAOUZI pour avoir accepté de diriger ce travail de mémoire de master, pour son aide, sa patience, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement le professeur H.BELARBI, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés Monsieur M.BOUADI maître de conférences, qui m'a fait honneur d'être jury pour ce travail.

Je tiens remercier vivement M .BELHOSINE pour ses conseils et son aide précieuse

Je remercie également A.BENMEDJADI.

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

A mes chers parents

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

A S.Y

Ainsi que mes professeurs

Introduction

générale

Introduction générale :

Les argiles sont des silicates lamellaires représentant une part importante des composants des sols. Ces minéraux ont la propriété de se disperser et de gonfler, lors de leur hydratation, pour former des suspensions plus ou moins stables.

La composition chimique de ces phyllosilicates gonflants résulte de la présence de substitutions isomorphes qui confèrent aux feuillets une charge structurale globale faible et négative compensée par des cations interfoliaires échangeables. C'est évidemment à cette structure que sont dues les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion des smectites. Le comportement colloïdal de ces argiles en suspension varie alors selon la valence et les propriétés d'hydratation des cations compensateurs, la teneur et l'activité de l'eau et la force ionique de la solution.

Du fait de ces propriétés de gonflement, les smectites jouent un rôle important sur la formation et la consolidation des terrains sédimentaires, sur la stabilité mécanique des sols et sur la nutrition des plantes. Par ailleurs, en raison de leur grande surface spécifique elles déterminent la fixation par le sol de polluants (métaux lourds, matières radioactives, pesticides, etc.).

Ainsi, ces propriétés particulières de gonflement, l'adsorption des smectites, et notamment des montmorillonites, sont largement exploitées pour des applications technologiques dans un vaste domaine industriel : alimentaire, cosmétique, chimie et biochimie pharmaceutique, génie chimique, génie civil, pétrolier, etc...

Dans ce manuscrit, le matériau étudié est une montmorillonite. Il contient à l'état brut des impuretés cristallines composées essentiellement de quartz et de cristobalite. L'étude que nous abordons consiste à caractériser tout d'abord ce matériau par des techniques connues, comme la diffraction des rayons X, analyse élémentaire, Infrarouge.

Le travail présenté propose principalement sur les interactions entre les montmorillonites échangées par (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+}) et l'eau mettant en œuvre la spectroscopie infrarouge.

L'objectif de cette étude était d'obtenir des informations sur l'organisation des molécules d'eau adsorbées lors des tous premiers stades de l'hydratation. On voulait chercher en particulier à distinguer des populations de molécules d'eau au sein de l'espace interlamellaire, à définir leur statut et à déterminer leur évolution en fonction de la teneur en eau des échantillons. Les mesures par spectroscopie infrarouge en fonction des pressions de vapeur n'ont pu être faites, nous avons exploité seulement les mesures obtenues à l'état ambiant.

Introduction générale

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre rappelle les notions essentielles des caractères structuraux des argiles ainsi que les processus d'adsorption.

Nous présentons ensuite, dans un deuxième chapitre, la technique utilisée dans ce travail à savoir la Spectroscopie Infrarouge et certains travaux antérieurs pour expliquer les mécanismes d'hydratation.

La préparation des échantillons, leurs caractérisations physicochimiques ont fait l'objet du troisième chapitre. Les mesures obtenues par spectroscopie infrarouge nous ont permis de voir l'effet des cations compensateurs sur l'adsorption d'eau par nos échantillons.

CHAPITRE I :

synthèse

Bibliographique :

argiles et phénomène

d'adsorption

1 Préambule :

Notre travail vise à mieux comprendre le phénomène d'adsorption d'eau dans des argiles montmorillonites. Il vise plus particulièrement à étudier le rôle des cations qui se trouvent sur les surfaces internes, i.e. interfoliaires, de ces matériaux. Pour ce faire, il s'appuie sur des mesures d'adsorption. Ce premier chapitre est donc consacré à une synthèse bibliographique dont les objectifs sont de rappeler les grandes caractéristiques des argiles ainsi que les principes des processus d'adsorption d'eau

I.2 Définition des argiles :

La première définition « scientifique » connue de l'argile date de 1546 [1]. Ce sont succédées ensuite des définitions, qui avaient toutes en commun des critères fondés sur la *plasticité* ainsi que sur la *taille* des particules. Les argiles étaient présentées comme des *matériaux réfractaires capables d'être mise en forme puis d'être cuits* [2].

L'association Internationale pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A.) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [3]. Malheureusement, cette nomenclature n'est toujours pas totalement satisfaisante. En général, le terme argile se réfère à des composés minéraux naturels, constitués de grains de faibles tailles ($\approx \mu\text{m}$) possédant, lorsqu'ils sont suffisamment imprégnés d'eau, des propriétés de malléabilité remarquable. Quand ces matériaux contiennent suffisamment de silicates dont la structure cristalline se présente sous forme de feuillets, ils peuvent être assimilés à la famille des phyllosilicates [4]. Toutefois une définition, plus minéralogique, considère les argiles comme une sous famille des phyllosilicates.

I.3 Structure des argiles :

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques (figure I.1).

Dans le cas des phyllosilicates, l'organisation structurale est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- qui occupent les sommets octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Ces éléments s'organisent de manière à constituer une succession de couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles est appelé « espace interfoliaire ». Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédriques sont occupées par des ions métalliques

Chapitre I : Synthèse Bibliographique : argiles et phénomène d'adsorption

trivalents, la structure est dite *trioctaédrique*. Lorsque la totalité des cavités octaédriques est occupées par des ions métalliques bivalents, la structure dite *dioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} Al^{3+} , Fe^{3+}) et / ou octaédrique (Al^{3+} Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Li^+). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé par des cations dit compensateurs, situés dans l'espace interfoliaire.

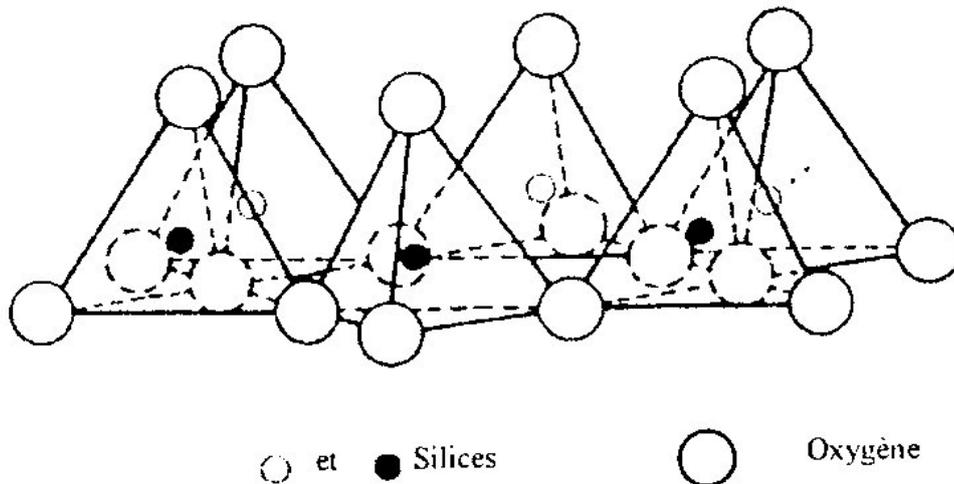


Figure I. a) couche tétraédrique (T)

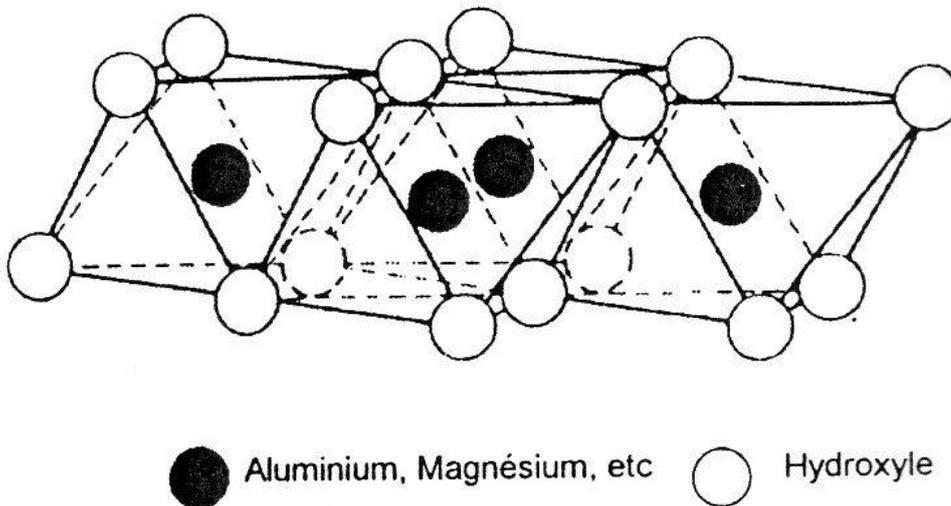


Figure I. b) couche octaédrique (O)

I.4 Classification des argiles :

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par l'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux. Les feuillets ainsi formés sont séparés par l'espace interfoliaire. Les substitutions métalliques des couches octaédriques et tétraédriques suffisent parfois à rendre le feuillet électriquement neutre. Plus souvent, elles ne le permettent pas et, dans ces cas, l'électroneutralité de l'ensemble est assurée par des cations de compensation à l'extérieur des feuillets et généralement localisés entre ceux-ci. Les argiles phylliteuses ([Tableau I.1](#)) sont de loin les plus répandues. Elles se distinguent entre elles par : le type de structure des feuillets élémentaires, la nature et le mode de répartition des cations à l'intérieur du feuillet et l'empilement des feuillets qui forme les cristallites.

On distingue ainsi en fonction de l'empilement des feuillets élémentaires trois groupes de composés. Le premier groupe de composés possède un feuillet de type 1 : 1 ; c'est-à-dire ayant une structure obtenue par assemblage d'une couche octaédrique (O) et d'une couche tétraédrique (T). Dans ce cas, la structure porte idéalement une charge proche de 0 par feuillet et une distance interfeuillet de 7Å. Ce groupe de structure, dite TO, correspond aux **kaolinites et serpentites**. Le second groupe de composés présente lui aussi un type structural formé par l'empilement de couches de tétraédriques et des couches octaédriques. Il diffère néanmoins du premier groupe car la structure élémentaire est de type **TOT**. Dans ce cas, il existe plusieurs groupes d'argile. Ceux-ci sont différenciés en fonction de la charge du feuillet. Par exemple, le groupe des **pyrophyllite-talc** présentent une charge de feuillet par demi-maille nulle. Ce groupe est dissocié en deux sous groupes en fonction de la géométrie de la couche octaédrique (dioctaédrique ou trioctaédrique). Le groupe des **smectites** est caractérisée par des feuillets **TOT** dans lesquels un cation métallique vient se substituer à un Si ou un Al. Par conséquent, une charge est introduite variant de 0,2 à 0,6 e⁻/maille environ. On distingue plusieurs sous groupes de smectites en fonction de la couche octaédrique : la montmorillonite et la beidellite (couche dioctaédrique) ou la saponite (couches trioctaédrique).

Le dernier groupe de phyllosilicates est de géométrie **TOTO** et porte une charge variable. Ce groupe comprend trois sous-groupes.

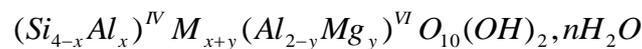
Groupe	Nature du feuillet	Nature de la couche octaédrique	Charge du feuillet par ½ maille (c) et localisation	Exemples
1-Kaolin Serpentine	1 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue	$c \approx 0$	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Chrysotile, Antigorite, Lizardite
2-Pyrophyllite Talc	2 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue	$c \approx 0$	Pyrophyllite, Ferripyrophyllite Talc, Willemseite
3-Mica Mica dur	2 : 1 2 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue Diocatédrigue Triocatédrigue	$c \approx 1/IV$ $c \approx 2/IV$	Muscovite, Paragonite Phlogopite, Biotite, Lepidolite Margarite, Clintonite, Anandite
4- Chlorite	2 : 1 : 1 Feuillet hydroxyde	Diocatédrigue Di-Triocatédrigue Triocatédrigue	C variable/IV et feuillet hydrox	Donbassite, Cookeite, Sudoite, Clinichlore, Chamoisite, Nimite
5- Smectite Vermiculite	2 : 1 2 : 1	Diocatédrigue triocatédrigue Diocatédrigue triocatédrigue	$c \approx 0,2-0,6/IV$ ou VI $c \approx 0,2-0,9/IV$ ou VI	Montmorillonite, Beidellite Saponite, Hectorite, Sauconite. Vermiculite diocatédrigue Vermiculite triocatédrigue
6-Palygorskite Séiolite	2 : 1 Rubans		c variable	Palygorskite Sépiote

Tableau I.1 Classification des phyllosilicates (d'après Decarreau, 1990) [5]

I.5 La montmorillonite :

L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "*Bentonite*". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites). La montmorillonite, décrite pour la première fois par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la vienne en France) [6], fait partie de la classe des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets par remplacement des atomes d'aluminiums par des atomes de charge inférieure. De ce fait, un déficit de charge du feuillet apparaît. Il est comblé par des cations interfoliaires, dit compensateurs, dont la présence neutralise la charge électrique globale du matériau (figure I.4). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium et le calcium. Ils sont situés dans l'espace interfoliaire et sont par conséquent, potentiellement échangeables.

Les premières descriptions de la structure de la Montmorillonite ont été données par Hofmann et al. [7], puis Marshal [8] et Hendricks [9]. Actuellement la structure communément adoptée est celle proposé par Edelman et al. [10] dont la formule générale de la demi-maille est la suivante.



Où, M est le cation échangeable. La somme $x + y$ donne la valeur moyenne de la charge négative due aux substitutions compensées par des cations échangeables.

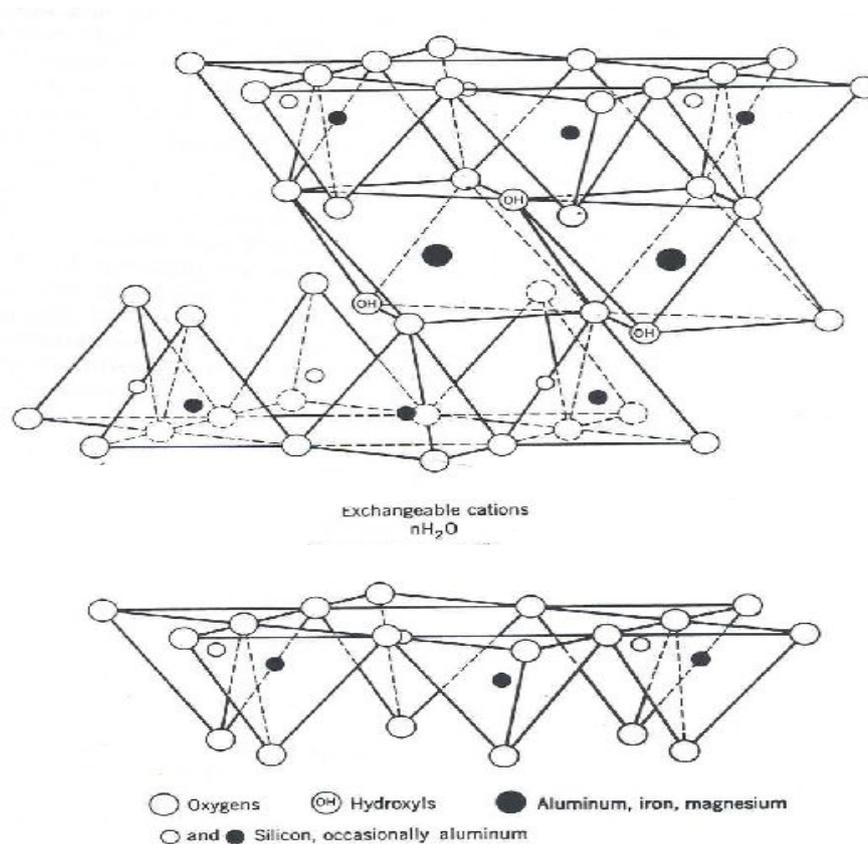


Figure I.2 Schéma structural de la montmorillonite.

Pour toutes les smectites, le paramètre "c" représente la distance entre les feuillets (interfoliaire). Il est variable en fonction de la nature des cations compensateurs et de la quantité d'eau absorbée par le minéral. De plus, il est fréquent que pour un même échantillon, la quantité d'eau présente entre les feuillets varie. Citons néanmoins deux valeurs assez caractéristiques. Si le minéral est chauffé à 400°C et maintenu à l'abri de l'eau la distance interfoliaire est comprise entre 9,4 et 10 Å. A l'air, une montmorillonite calcique a une distance interfoliaire voisine de 15 Å. Ces caractéristiques sont couramment utilisées pour la caractérisation de ces minéraux, en particulier dans les mélanges. Une méthode pour déterminer la distance interfoliaire des argiles est la spectroscopie de diffraction de rayon X. Néanmoins, les diagrammes de diffraction de rayon X des argiles sont relativement pauvres en raies. On y trouve les bandes hk et les réflexions 001. Ceci résulte de la répartition des charges et du caractère turbostratique de la structure. Cette particularité, propre à de nombreux composés lamellaires se caractérise par une rotation des feuillets autour de l'axe c. Elle facilite également la pénétration de l'eau entre les feuillets accroissant ainsi l'impossibilité d'obtenir un ordre suivant les réflexions hkl . Cependant, les réflexions 001

sont nettes et donnent accès au calcul de la distance interfoliaire ; distance qui varie avec la quantité d'eau absorbée [12].

A l'état sec, l'épaisseur du feuillet est d'environ 10Å. Cela confère à ces argiles une surface BET d'environ 800 m²/g. On définit trois types de surface : les surfaces latérales, les surfaces basales et les surfaces interfolaires (ou internes). L'étendue des surfaces latérales est pratiquement négligeable devant la somme des étendues des surfaces externes et internes. Les surfaces externes et internes sont structurellement identiques, mais les premières sont plus aisément accessibles que les secondes. Notons tout de même qu'en bordure de feuillet, les coordinances situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées et, en milieu aqueux, des molécules d'eau créent des hydroxyles amphotères dont la charge dépend des conditions du milieu (PH, fond ionique). Bérend et al [12] a montré que cette charge ne représentait pas plus de 4% de la charge totale dans le cas de la montmorillonite du Wyoming.

1.5.1 Capacité d'échange cationique de la montmorillonite :

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) est le nombre de milliéquivalents de cations compensateurs nécessaires pour compenser le déficit de charge de 100g de minéral calciné, si l'on considère que l'ensemble des cations compensateurs est échangeable. Dans le cas de la montmorillonite, la CEC est comprise entre 80 et 150 meq/100g.

Du fait de leur grande extension longitudinale (jusqu'à 1 µm pour 1 nm d'épaisseur), l'essentiel de la charge des feuillets provient des substitutions isomorphes dans la structure par des cations de moindre valence. En position tétraédrique le Si⁴⁺ est remplacé par du Al³⁺, en position octaédrique le Al³⁺ est remplacé par du Mg²⁺ ou Fe²⁺. La CEC ne dépend pas du milieu ionique mais de l'argile elle-même. En ce qui concerne la montmorillonite, le déficit de charge se situe en position octaédrique. De ce fait, la distance entre les sites négatifs et les cations échangeables est grande. Ainsi, les forces d'attraction sont plus faibles et finalement les cations plus facilement accessibles à l'eau. Cette singularité explique que le milieu interfoliaire tend facilement à s'hydrater.

1.5.2 Etude de l'hydratation de la montmorillonite :

Les états hydratation de l'argile se traduisent par une variation de l'espace interfoliaire. Il est donc possible d'obtenir une information sur l'état d'hydratation par une mesure de la distance d₀₀₁ obtenue en diffraction des rayons X [12]. Des travaux ultérieurs effectués en diffraction X ont montré que la distance interfoliaire est caractérisée par des paliers [13, 14, 15, 16,17], (figure I.5).

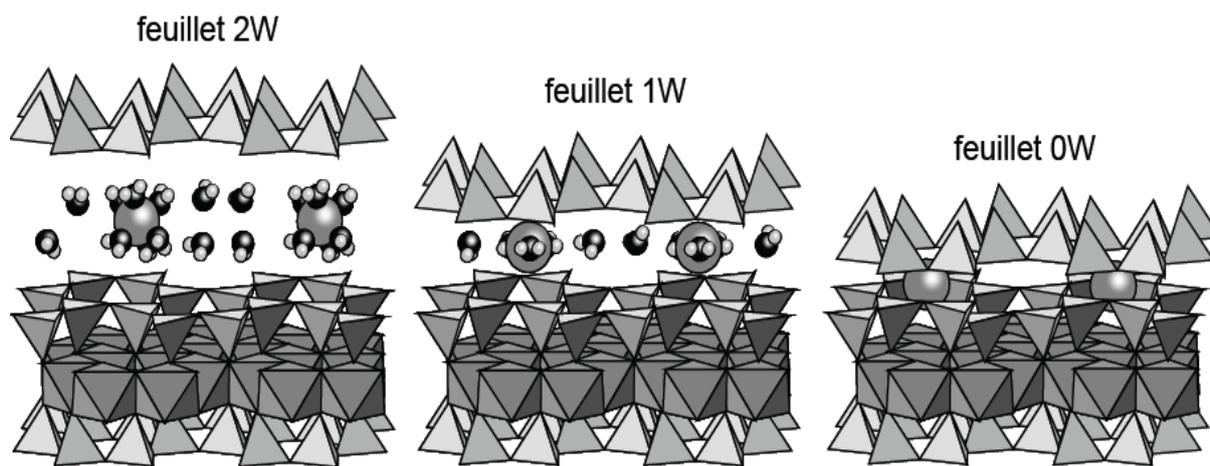


Figure I.3 Présentation des principaux états d'hydratation rencontrés dans cette étude. Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'interfoliaire et état déshydraté (0W).

Les auteurs ont donc suggéré que le processus d'hydratation des argiles s'effectue en plusieurs étapes. La première étape de l'hydratation des argiles correspond uniquement à l'adsorption d'eau sur les surfaces externes des particules, tel que cela avait été déjà envisagé par Calvet, Kehres et Barshad [14, 15,18]. Des travaux effectués par spectroscopie infrarouge, sur des saponites, montrent l'intensification des bandes correspondant aux sites de surfaces latérales des particules [19]. Cette première étape est constatée jusqu'à une humidité relative de 5%. Elle n'entraîne qu'une évolution faible, voire quasi-nulle, de la distance interfoliaire. Dans un second temps (entre 25 à 60 % RH), au fur et à mesure que l'argile s'hydrate, on observe une augmentation discontinue de la distance interfoliaire. Ce phénomène met en évidence le remplissage de l'espace interfoliaire par une, puis deux couches d'eau. Finalement, au-delà de 72% RH, les espaces poreux autres qu'interfoliaires se remplissent bien qu'aucune information claire ne puisse être donnée. Bérend et al [12] proposent que les espaces interfoliaires se remplissent même à des RH inférieures à 5% et que le taux maximum d'intercalation des molécules d'eau peut aller jusqu'à trois couches d'eau.

Ces auteurs [12,20] ont aussi travaillé sur des argiles saturées par différents ions alcalins, et ont ainsi pu proposer une comparaison du processus d'adsorption en fonction du cation compensateur.

I.5.3 Influence du cation dans la structure :

Dans la structure des argiles, la position des cations échangeables n'est pas définie avec précision. En effet, ils peuvent passer d'un site hexagonal l'autre, selon, en particulier, les conditions d'humidité relative auxquelles ils sont soumis. La notion de sites d'accueil n'a de

sens que si le cation reste lié à la surface argileuse. Pour de nombreux auteurs, les cations compensateurs semblent jouer un rôle prépondérant d'une part dans la structure à cause de la force des interactions électrostatiques cations/réseau argileux mises en jeu et d'autre part dans le processus d'hydratation du fait des différentes énergies d'hydratation qui les caractérisent. Pezerat et Mering [21,22] ont déterminé une cote « z » traduisant la position du cation échangeable par rapport au feuillet d'une montmorillonite anhydre. Dans le cas du sodium cette cote « z » est de 0,85 Å. Cela signifie que le cation se trouve proche de la cavité hexagonale du feuillet. Les petits cations tel que le lithium Li^+ et le sodium Na^+ ne peuvent pas être distingués, car ils se trouvent totalement piégés dans les cavités dont la taille est supérieure à leur rayon ionique. Leurs positions sont donc entièrement déterminées par les attractions dues aux feuillets [14]. Les positions des cations plus volumineux (K^+ , Rb^+ et Cs^+) sont également fixées par des contraintes stériques. Ces cations sont tangents aux atomes d'oxygène du réseau et ne peuvent totalement rentrer dans les cavités du fait de leur taille trop importante. Ainsi, dans le cas des gros cations, les feuillets sont déjà partiellement « ouverts » à l'état sec. Cette configuration, laisse à penser que l'hydratation de ces argiles devrait être moins difficile, que celle des montmorillonites contenant des ions lithium et sodium. Cette hypothèse est en partie confirmée par des travaux qui ont montré en mesurant les espacements interfoliaires par DRX [23, 12,17] que, pour les montmorillonites sodiques et lithiques, l'eau ne rentrait pas immédiatement dans l'espace interfoliaire afin d'hydrater le cation, contrairement autres montmorillonites K^+ , Rb^+ et Cs^+ . Ceci met donc en évidence une véritable différence de comportement en fonction du cation compensateur. De plus, l'attraction exercée par les ions lithium et sodium est plus forte que celle exercée par les autres ions alcalins, du fait de leur petite taille et de leur pouvoir polarisant qui dépend par définition de leur charge et de leur rayon. Le pouvoir polarisant des cations échangeables a, de ce fait, une influence directe sur le phénomène d'hydratation de l'argile. Ainsi, la capacité d'une argile à s'hydrater résulte d'un compromis entre les forces de cohésion de l'argile, et notamment les interactions cation/surface, et la capacité des ions à fixer les molécules d'eau. Si le cation possède une tendance à être facilement échangé (i.e. Li^+ et Na^+), c'est que les énergies d'hydratation seront plus importantes que celles du réseau argileux [24]. Ensuite, lorsque les cations sont déjà partiellement hydratés, les feuillets sont suffisamment écartés pour permettre aux cations de passer d'un site de surface à l'autre. La diffusion, c'est-à-dire, la conductivité ionique de l'argile s'en trouve ainsi fortement accélérée [21, 22,23].

I.6 Etude thermodynamique du phénomène d'adsorption :

I.6.1 Introduction :

La dénomination de " phénomène de surface " est généralement utilisée pour désigner les phénomènes physiques qui apparaissent à la surface limite d'un fluide avec un gaz, un autre liquide ou un solide. Ces phénomènes sont dus aux forces intermoléculaires qui ne sont plus également réparties autour des molécules de surface comme elles le sont autour des molécules situées au sein du liquide.

I.6.2 Différents types d'interfaces :

Dans les phénomènes d'adsorption, le rôle principal est joué par l'interface, l'existence de la matière en trois phases possibles permet d'imaginer les cinq types d'interfaces suivants :

Gaz-solide/ gaz-liquide/ liquide-solide/ liquide-liquide/solide-solide. Dans notre travail nous sommes uniquement intéressés à l'interface gaz-solide.

I.6.3 Le phénomène d'adsorption :

Le terme adsorption a été proposé par la première fois par KAYSER [25], en 1881 pour différencier une condensation à la surface et l'adsorption d'un gaz.

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases différentes. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires dont la nature et l'intensité varie (figure I.6). Une molécule attirée de façon inégale par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus, celle-ci sera appelée *l'adsorbant*. Les molécules ainsi adsorbées constituent *l'adsorbat*. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a alors *absorption*. Ce processus est toujours exothermique [26].

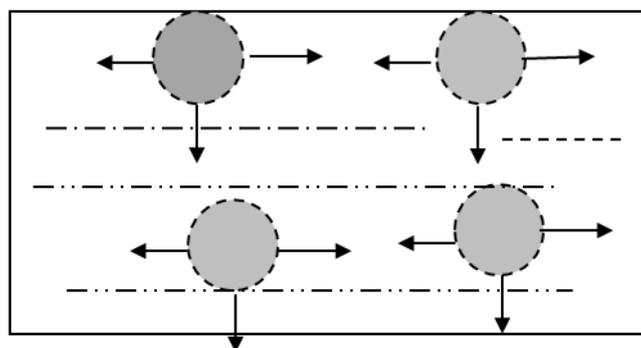


Figure I.4 Schéma des forces s'exerçant sur les molécules d'un liquide près de la surface et à l'intérieur.

Le temps de séjour τ_s de la particule adsorbée est donné par la relation :

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta_{ad}H}{R.T}\right) \quad \text{I.1}$$

où, τ_0 est lié au temps caractéristique de vibration de la particule sur la surface, T est la température en Kelvin et R la constante des gaz parfaits. Pour donner une évaluation de cette grandeur, le temps de séjour peut être de l'ordre de la 1 seconde à 300 K pour une énergie d'adsorption $\Delta_{ad}H > 63 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'adsorption d'un gaz par un solide constitue un exemple de processus spontané qui tend à minimiser la « *tension superficielle* » résultante du système. Suivant la valeur des énergies mises en jeu, ce processus peut être qualifié d'adsorption physique, tant que les énergies impliquées restent suffisamment faibles, ou d'adsorption chimique quand on assiste à une modification de la nature chimique des espèces, adsorbat et adsorbant, prises dans leur état initial.

L'adsorption physique est caractérisée par des mécanismes qui ne mobilisent que des énergies de l'ordre d'une à deux, tout au plus trois, dizaines de kilojoules par mole. Il s'agit donc essentiellement d'observer la condensation de quelques molécules sur la surface du solide. Un tel processus est toujours favorisé par un abaissement de la température du système. Brunauer [27] fut l'un des premiers à proposer une description quantitative de ce phénomène. Il a élaboré en collaboration d'Emmett et de Teller, la théorie appelée B.E.T. [28]. Les équations qu'ils ont obtenues, sont encore utilisées parce qu'elles permettent un traitement mathématique commode des mesures obtenues au cours des expériences réalisées dans des conditions isothermes.

I.7 Conclusion

La structure des argiles peut s'envisager comme un empilement de couches tétraédriques et d'octaédriques séparées par la zone interfoliaire. Suivant la nature chimique des argiles, les feuillets peuvent être électriquement chargés. L'électroneutralité impose donc que des charges opposées viennent se placer dans l'espace interfoliaire. L'un des critères fondamentaux de la structure microscopique des argiles est donc essentiellement relié aux paramètres qui caractérisent la répartition des charges électriques au sein du matériau : la position, la nature et le degré de la substitution, la position et la nature de la charge interfoliaire et la délocalisation de la charge sur l'ensemble du feuillet. C'est ces caractéristiques qui permettent, entre autres, à la smectite de s'hydrater puis de gonfler.

Dans une seconde partie, nous avons donné quelques aspects thermodynamiques du phénomène d'adsorption d'une surface solide liquide.

I.8 Références bibliographiques :

- [1] Mackenzie R.C., *De Natural Lutorum, Proceedings of the Eleventh National Conference on Clays and Clays Minerals*, Pergamon Press, 11-28, 1963.
- [2] Agricola G., *De Natural Fossilium*, 1546.
- [3] Guggenheim S., Martin R.T., *Definition of clay and Clay mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees*, Clay and Clay Minerals, 43 (2), 255-256, 1995.
- [4] Bailey S.W., *Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee*, Clay and Clay Minerals, 28, 73-78, 1980.
- [5] Bailey S.W. Editor, *Review in Mineralogy, Hydrous Phyllosilicates, 19, chapter 13*, Series Editor. Paul H. Ribbes, Mineralogical Society of America, 1991
- [6] Deer W.A., Howie R.A, Zussman J., *Rock forming Minerals*, Volume 3, Longmans, New York, 1965.
- [7] Hofmann.U, Endel.K and D.Wilm, *Zeit. Krist. F* .102, 1940.
- [8] Marshal.C.E, *Krist.Z.F.*, 91A , 1935.
- [9] Hendricks. S.B, *Geol.*, 50, 1942.
- [10] Edelmann.C.H and Favejee.J , *Krist. Z.F* , 102, 1940.
- [11] Caillere S., Henin S. & Rautureau M. *Minéralogie des argiles*. Masson, Paris. T2. 1982.
- [12] Tsipurski S., Drits V.A., *The distribution of octahedral cations in the 2/1 layers of Dioctahedral smectites studied by oblique texture electron diffraction*, Clay Minerals, 19.177-193, 1984.
- [13] Yan L., Roth C.B., P.F. Low, *Changes in the Si-O Vibrations of Smectites Layers Accompanying the Sorption of Interlayer Water*, Langmuir, 12, 4421-4429, 1996.
- [12] Bérend. I ; *Les mécanismes d'hydratation de montmorillonite homologiques pour des pressions relatives inférieurs à 0,95*, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991.
- [13] Ben Brahim J., *Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une ou deux couches, de la beidellite Na*, thèse de l'Université d'Orléans.
- [14] Calvet R., *Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs*, Thèse de L'Université Pris VI, 1982.
- [15]Kehres R., *Isothermes de déshydratation des argiles : énergies d'hydratation – diagramme de pores-surfaces internes et externes*, thèse de l'Université Paul Sabatier (Toulouse), 1983.
- [16] Faisandier K., Pons .C.H., Tchoubar D., Thomas F., *structural and textural organisation of Na and K-montmorillonite suspensions in response to osmotic and thermal stresses*, Clays and Clay Minerals, 1997.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique : argiles et phénomène d'adsorption

- [17] Ferrage E., *Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 001 de diffraction des rayons X. implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argillite du site Meuse-Haute Marne*, Thèse de Grenoble I, 2004
- [18] Barshad I., "Clays and Clay Minerals: proceeding of the 8 Th National Conference on Clays and Clay Minerals: Norman Oklahoma; Smineforde A.Ed, Int. Monographs on earth, Pergamon Press, London 1960.
- [19] Rinnert E., *Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des Hydroxyles dans le proche infrarouge : applications aux systèmes saponite et bentonite*, thèse De l'Université Nancy 1, 2004
- [20] Bérend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot.L., Masion A., Thomas .F., *Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite :2- the Li^+ , Na^+ , Rb^+ and Cs^+ exchanged forms*, Clays and Clay Minerals, 43(3), 324-336,1995
- [21] Henn. F, Durand.C, Cerepi.A , Brosse.E & Giuntini.J.C Dc conductivity, cationic exchange capacity, and specific surface area related to chemical composition of pore lining chlorites ” J. Colloid and Interfaces Sciences 311. 2007.
- [22] Mering J., *Gonflement, dispersion et hydratation des argiles*, Bulletin du Groupe Français des Argiles, 13. 1962.
- [23] Glaeser R., Mering J., *Domaines d'hydratation homogène des smectites*, Compte rendu de l'Académie des Sciences, Série D, Paris, 267. 1968.
- [24] Bigorre F., Tessier D., Pedro G., *Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations*, Compte rendu académie des Sciences de la Terre et de la Planète, 330. 2000.
- [25] Kayser. H, Wied, Ann 14, 451 1881
- [26] Gabor A. Somorjai & Delplancke M.P, Chimie des surfaces et catalyse. Ed sciences International. 1995.
- [27] Brunauer S. The adsorption of gaz and vapors, Princeton University Press, 1945
- [28] Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1938

CHAPITRE II :

La Spectroscopie

Infrarouge : théorie et

quelques applications

La Spectroscopie Infrarouge

Le principe de base de la spectrométrie repose sur la mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière à différentes fréquences. Elle permet d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement incident.

Selon la fréquence de ce rayonnement (ultraviolet, visible, infrarouge...), l'interaction matière rayonnement concerne divers types de niveaux d'énergie de la matière. Dans cette étude nous nous intéressons plus spécifiquement à la gamme de longueurs d'ondes de l'infrarouge. Un bref rappel des notions générales est fait, avant de présenter les approches utilisées pour l'enregistrement des spectres infrarouges. Sont ensuite présentées les applications de ces techniques à la caractérisation des argiles.

II.1. Théorie du rayonnement électromagnétique

Le principe de la spectrométrie infrarouge a été souvent détaillé [1,2]. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre 12800 cm^{-1} et 10 cm^{-1} (0.78 à $1000\text{ }\mu\text{m}$). La figure II-1 présente la partie du spectre électromagnétique correspondant à l'infrarouge. La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose habituellement en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Les régions du proche (PIR) et du moyen infrarouge (MIR) s'étendent respectivement de 12800 à 4000 cm^{-1} (0.78 à $2.5\text{ }\mu\text{m}$) et de 4000 à 400 cm^{-1} ($2.5\text{ }\mu\text{m}$ à $25\text{ }\mu\text{m}$). Pour caractériser les ondes, on utilise la **périodicité spatiale** (longueur d'onde λ) ou la **périodicité temporelle** (fréquence ν).

Les différents instruments généralement utilisés en spectrométrie de laboratoire couvrent les²

domaines du PIR (0.78 à $2.5\text{ }\mu\text{m}$) et du MIR ($2.5\text{ }\mu\text{m}$ à $25\text{ }\mu\text{m}$), tandis que la spectrométrie spatiale (spectrométrie de terrain et télédétection) couvre le visible et le proche infrarouge (VNIR = $25\ 000$ à 7000 cm^{-1} soit 0.4 à $1.4\text{ }\mu\text{m}$), l'infrarouge à courte longueur d'onde (SWIR = 7000 à 4000 cm^{-1} soit 1.4 à $2.5\text{ }\mu\text{m}$) et pour certains capteurs, l'infrarouge thermique (TIR = 1000 à 700 cm^{-1} soit 10 à $14\text{ }\mu\text{m}$).

L'unité spectrale diffère suivant ces champs de recherche. Généralement, la minéralogie utilise les nombres d'onde (cm^{-1}) alors que la télédétection utilise les longueurs d'ondes (μm ou nm).

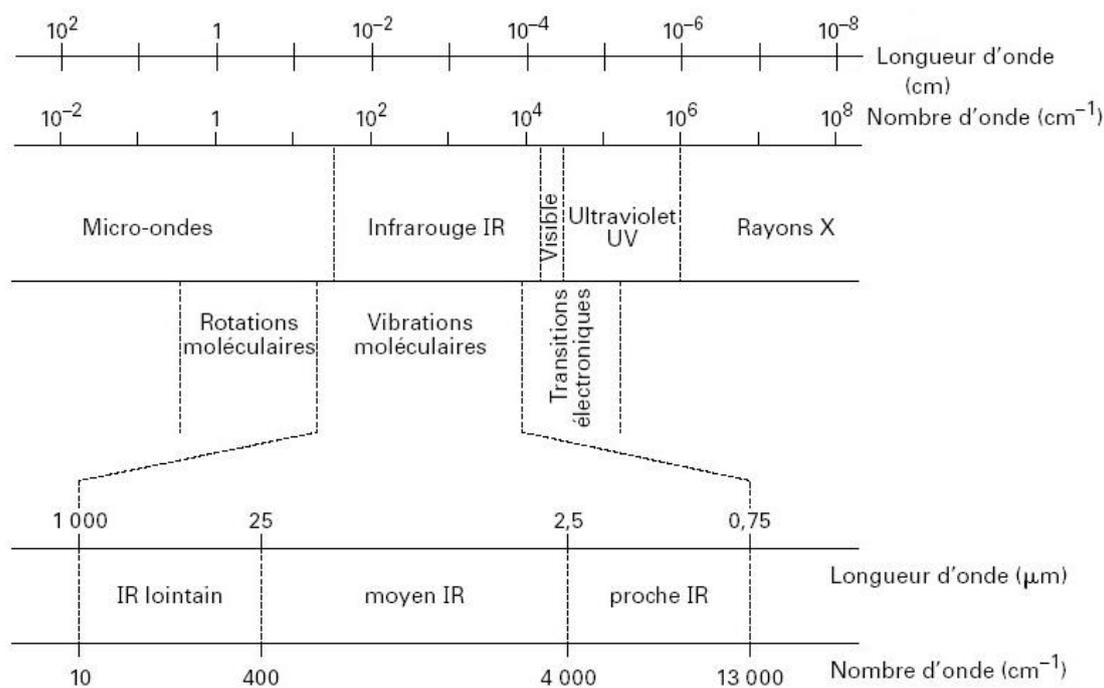


Figure II-1 : Les grands domaines spectraux du rayonnement électromagnétique.

L'examen de cette vaste gamme de longueurs d'ondes permet l'accès à une multitude de propriétés physiques et chimiques des matériaux observés. En effet, l'intensité du rayonnement incident étant connue, la mesure de l'intensité du rayonnement transmis, diffusé ou réfléchi, chargé d'information sur la matière exposée au rayonnement est possible. Une application de la spectrométrie est l'analyse de la cristallographie des matériaux. Elle passe par la compréhension des bandes d'absorptions attribuables aux différentes propriétés physiques et chimiques de la matière. Elles peuvent donc être utilisées pour aider à l'identification des différents minéraux qui constituent ces matériaux.

II.1.1 Origines des bandes d'absorption

Le principe de base de la spectrométrie repose sur la mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière à différentes fréquences. L'objet de ce paragraphe est d'explicitier cette relation entre la matière et le rayonnement, qui véhicule une énergie liée à sa fréquence, de manière à permettre une meilleure compréhension des traitements et des analyses réalisés dans cette étude. Une description complète des processus synthétisés dans cette partie et appliqués à des domaines similaires à ceux de notre étude (géochimie et télédétection) existe dans l'ouvrage de King [1] ainsi que dans l'article de Hunt 1977 [3].

Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement et ainsi passer d'un état d'énergie E_1 vers l'état d'énergie supérieur E_2 .

Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, le rayonnement incident entraîne une modification de l'énergie vibrationnelle et rotationnelle de la molécule. Comme les liaisons des molécules ne sont pas parfaitement élastiques, les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques (figure II-2). En effet, l'excitation des harmoniques supérieures demande, progressivement, de moins en moins d'énergie supplémentaire et conduit à la dissociation de la molécule. On observe donc un rapprochement des niveaux vibrationnels quand l'énergie augmente. Ils ne sont donc plus équidistants comme dans le cas de l'oscillateur harmonique et la première harmonique a une fréquence qui est légèrement inférieure à deux fois la fondamentale.

Ainsi, lorsqu'une liaison oscille à la même fréquence que la composante électrique de l'onde IR, celle-ci transmet son énergie à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée étant absorbé il conduit à l'état excité, caractérisé par une amplitude de vibration plus élevée. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée ($h\nu$) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé. Notons que s'il n'y a pas de dipôle permanent, c'est-à-dire si les charges électriques sont parfaitement symétriques, il n'y aura pas de couplage possible avec l'onde électromagnétique. Il n'y aura donc aucune absorption d'énergie (c'est le cas par exemple pour la molécule de KBr, généralement utilisée pour diluer les échantillons dans les méthodes de transmission). Les molécules non polaires sont « transparentes » dans l'IR, on parle de transition inactive. Une transition active possède donc nécessairement un dipôle dont le module fluctue avec la distance interatomique.

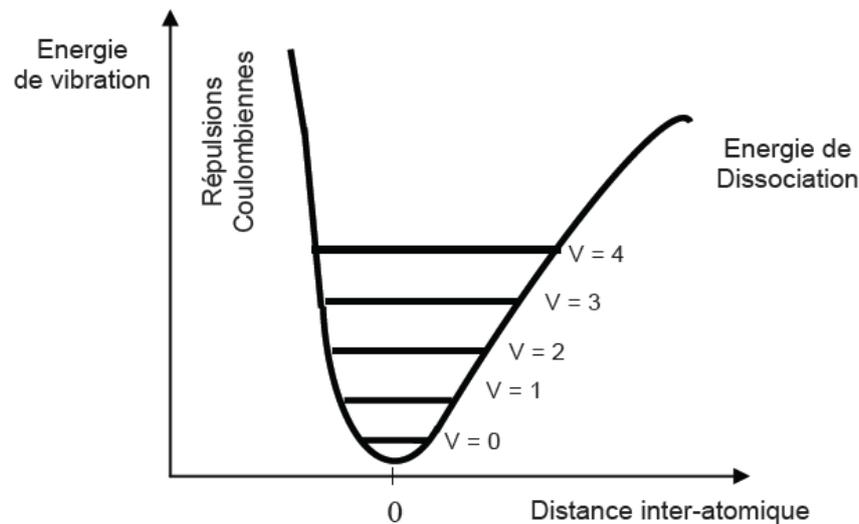


Figure II-2: Courbe de potentiel anharmonique d'une molécule diatomique: évolution de l'énergie potentielle de vibration ν en fonction de la distance inter-atomique.

Le spectre IR est ainsi constitué de nombreuses bandes d'absorption. Il représente pour chaque longueur d'onde λ , le rapport des intensités transmises avec ($I_{éch}$) et sans (I_0) échantillon. On peut ainsi calculer la transmittance T :

$$T(\lambda) = I_{éch}/I_0$$

Ainsi que l'absorbance A :

$$A(\lambda) = \log(1/T(\lambda))$$

Par conséquent, **tout minéral possède une signature qui lui est propre**. C'est pourquoi cette technique est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols. L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

Des informations qualitatives : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale (celle-ci dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le rayonnement), par attribution des absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence.

Des informations quantitatives : l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption. Dans des conditions idéales, c'est-à-dire dans le cas où un seul composé est responsable de l'absorption, en utilisant une gamme de longueurs d'onde appropriée et en maîtrisant le chemin optique, elle peut être modélisée par **la loi de Beer-Lambert** (éq. 3) qui fournit une relation entre l'absorbance $A(\lambda)$ d'un échantillon et sa concentration molaire C :

$$A(\lambda) = \log 1/T(\lambda) = \varepsilon(\lambda) * C * d \quad \text{équation 3}$$

Avec $\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire, fonction de la longueur d'onde λ

d : longueur du chemin optique

Cependant, cette relation se complique dès que plusieurs composés sont présents dans un mélange car les absorbances des différents composés se combinent. En première approximation, l'absorbance mesurée est considérée comme étant la somme des absorbances dues à chaque composé.

Cette hypothèse suppose que chaque absorption du spectre de mélange n'est due qu'à un seul composé du mélange. De plus, des phénomènes physiques tels que la diffusion dans le milieu influencent également les absorptions. Ainsi, le modèle de Beer-Lambert traduit bien le lien qui existe entre la grandeur mesurée (le spectre) et la grandeur cherchée (la ou les concentrations des composés du mélange).

II.1.2 Interprétation des spectres

II.1.2.1 Dans le moyen infrarouge

Les spectres IR contiennent des informations sur les caractéristiques physiques et chimiques des échantillons analysés. Ils sont composés de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption dans le MIR ($800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux. L'interprétation des spectres consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie. Une étude complète des spectres d'absorbance des phyllosilicates a été réalisée par Farmer [4] et de nombreux auteurs ont largement par la suite, enrichie cette bibliographie notamment pour l'étude des phyllosilicates [5–11].

La position d'une bande dépend à la fois de la nature du vibreur (et donc de la liaison) mais aussi de son environnement. Les liaisons entre atomes légers vibrent à plus haute fréquence que les liaisons entre les atomes plus lourds. Lorsque la masse diminue, la fréquence ν aussi et μ augmente, selon la loi de Hooke :

$$N = (1/2\pi) (k/\mu)^{1/2} \quad \text{équation 4}$$

Avec : $\mu = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)$

k : constante de la force de liaison

m_1 et m_2 : masse des atomes liés

L'intensité d'une bande dépend de la concentration, mais aussi de la nature et de la polarité de la liaison. De même, de nombreux facteurs externes ou internes à la molécule ont une influence sur la fréquence de vibration : taille et électronégativité des atomes environnants, liaison hydrogène, etc....

II.1.2.2 Dans le proche infrarouge

On nomme harmoniques les fréquences $n\nu_0$ multiples de la fréquence fondamentale ν_0 d'un oscillateur. Nous avons vu précédemment que l'anharmonicité des vibrations modifie l'expression de la fréquence d'une transition. Elle provoque aussi l'apparition de **bandes dites harmoniques** correspondant à des transitions, de fréquences 2ν , 3ν ,... d'intensité faible par rapport à la bande de fréquence ν

Une autre conséquence de cette anharmonicité est le couplage de deux vibrations de fréquence ν_1 et ν_2 en une vibration de fréquence somme : $\nu_1 + \nu_2$ ou différence : $|\nu_1 - \nu_2|$. On parle alors de **combinaisons** respectivement additive ou soustractive des bandes de fréquence ν_1 ou ν_2 .

Le spectre d'absorption enregistré dans ce domaine est donc complexe, les bandes d'absorption de toutes les liaisons chimiques se chevauchent. L'interprétation du spectre est difficile.

II.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

II.2.1 Principe

Pour notre étude, nous allons utiliser un spectromètre à transformée de Fourier, dont le schéma général de principe est décrit en figure II-4

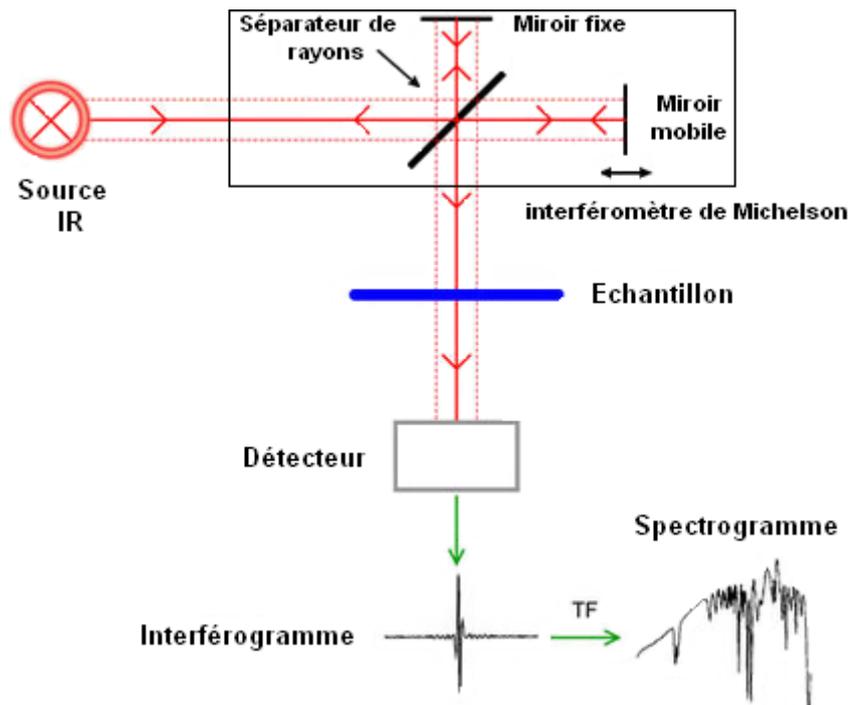


Figure II-3: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

Dans ce type d'appareillage, le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau arrive sur la séparatrice. La radiation de la source est alors divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'ondes d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde.

L'ensemble de ces interférences positives et négatives transmises à travers un signal complexe produit un interférogramme à partir duquel le spectre est calculé par transformée de Fourier. L'avantage de ce dispositif est d'avoir accès instantanément à la densité optique pour toute une gamme de longueurs d'ondes (Avantage de Fellgett). D'autre part ce type d'appareil permet d'avoir une résolution spectrale et une

précision spectrale élevées, de travailler avec des signaux faibles et d'obtenir le spectre rapidement et avec un bon rapport signal sur bruit.

En regard des différentes réponses de la matière à l'excitation par un rayonnement IR, nous allons utiliser dans cette étude deux modes de spectrométrie IR.

II.2.2 Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FTIR

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques. On ne citera que les deux procédés suivants dont on se servira dans nos mesures expérimentales

II.2.2.1 Procédés par transmission (absorption) : domaine de l'infrarouge moyen (4000 – 400cm⁻¹)

Suite à la mesure enregistrée par le détecteur et après conversion de l'intensité par transformée de Fourier inverse, on définit le spectre soit en transmittance % T, soit en absorbance A. Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge :

- nombreux sels de métaux alcalins tels que le bromure de potassium (KBr)
- séléniure de zinc (ZnSe)
- fluorure de calcium (CaF₂)
- fluorure de baryum (BaF₂)
- germanium (Ge)

Contrairement au KBr, les supports ZnSe, CaF₂ et BaF₂, possèdent des qualités de résistance à l'hygrométrie qui les qualifient pour l'étude des matériaux biologiques et en général de tous les échantillons en solution.

La radiation infrarouge est produite par chauffage d'une source qui est souvent un filament de Nernst (alliage d'oxyde de Zr, Th et Ce).

II.2.2.2 procédés par réflexion: domaine du proche infrarouge (9000 – 4000 cm⁻¹)

Lorsqu'un faisceau lumineux arrive à l'interface d'un second milieu dont l'indice de réfraction est plus grand, il subit suivant l'angle d'incidence, soit une réflexion totale comme un miroir, soit une réflexion atténuée après avoir, en partie, pénétré dans ce milieu d'environ une demi-longueur d'onde (soit entre 2 et 10 micromètres pour le moyen infrarouge). L'échantillon absorbe une partie de ces radiations. Plusieurs techniques exploitent ce principe et permettent d'observer toutes sortes d'échantillons.

On distingue la réflexion spéculaire, la réflexion totale atténuée et la réflexion diffuse. Chaque dispositif est conçu pour privilégier une seule composante de réflexion. Le spectre obtenu doit faire l'objet de corrections au moyen de logiciels.

Réflexion totale atténuée (ATR)

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'ATR est détaillé sur la figure II-4.

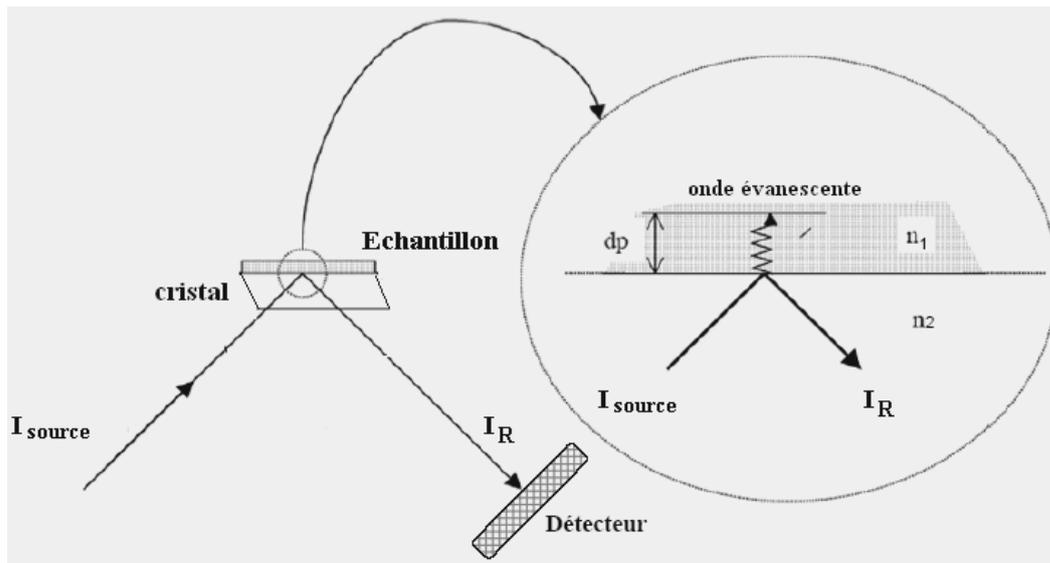


Figure II-4: Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1).

En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée **évanescence**. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée.

L'intensité de la lumière réfléchi I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchi par un matériau non absorbant pris comme référence.

La réflectance R est $R=I_R/I_0$. % R : Pourcentage de réflexion.

En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (Figure II-5).

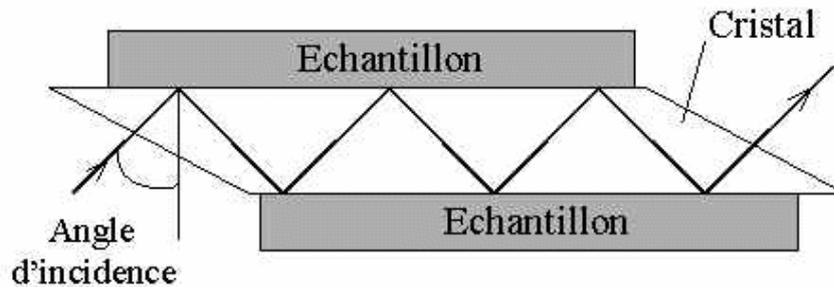


Figure II-5 : Cristal multi-réflexions

La technique ATR est idéal pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

II.3 Spectrométrie infrarouge et certaines applications sur les minéraux argileux

La spectroscopie infrarouge est extrêmement sensible aux variations de la structure cristallographique et de la composition chimique des minéraux. Ainsi les compositions chimiques variables des minéraux argileux vont avoir un impact important sur la forme générale des spectres.

II.3.1 Quelques résultats de la littérature

Le **moyen IR** est constitué des bandes de vibrations fondamentales et une importante documentation facilite la lecture des spectres soit de manière générale [4], soit par des études ponctuelles [5-14]. La figure II-6 illustre les caractéristiques des différentes familles d'argile et les différents minéraux au sein d'une même famille à partir de leurs spectres infrarouge.

Le domaine d'élongation des liaisons hydroxyles (νOH) entre 3800 et 3600 cm^{-1} . Le domaine de déformation et d'élongation des liaisons Si-O et de déformation des liaisons hydroxyles (δOH) entre 1300 et 400 cm^{-1} est également sensible à ces paramètres. Les différences dans l'arrangement des feuillets se traduisent par des changements de forme et de position des pics d'absorption. Enfin, différentes substitutions dans les sites octaédriques peuvent expliquer la présence de pics supplémentaires entre les minéraux d'une même famille.

Chapitre II : La Spectroscopie Infrarouge : théorie et quelques applications

Les spectres présentés ci-dessous ont été collectés dans la région du moyen et proche infrarouge [15,16]. Cette région correspondant aux empreintes spectrales des groupes fonctionnels constituant les montmorillonites.

Les figures II-6 représentent les 5 spectres de montmorillonites échangés avec les métaux alcalins. Les principales bandes de vibration observées en absorption, caractéristiques de la montmorillonite échangée par les métaux alcalins sont présentés dans le tableau II.1.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Source
3640	OH du réseau, principalement AlAlOH	[4,17]
3450	OH de l'eau, groupement hydroxyles des liaisons hydrogène	[18]
1640	OH de l'eau	[18]
1050	SiO	[19,20]
796	OH de FeMgOH ou SiO du quartz	[20,21]

Tableau II.1 : Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite échangée par les métaux alcalins. APPLICATION

La (figure II.6) représente les spectres IR des cinq montmorillonites échangées par les métaux alcalins. Ce dernier présente les bandes de vibrations caractéristiques suivantes :

Groupement OH :

- L'eau hydratation résiduelle est l'origine de deux épaulements, l'un à 3450 cm^{-1} et l'autre à 1640 cm^{-1} .

Liaison Si-O :

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes suivantes :

- Une bande 1050 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de valence de Si-O.
- Une bande située aux environs de 796 cm^{-1} elle est due au SiO du quartz.

Liaison M-OH : (M \equiv Al, Fe, Mg)

- La bande 796 cm^{-1} correspond à la déformation M-OH, c'est l'élongation des groupements hydroxyles de FeMgOH du réseau.

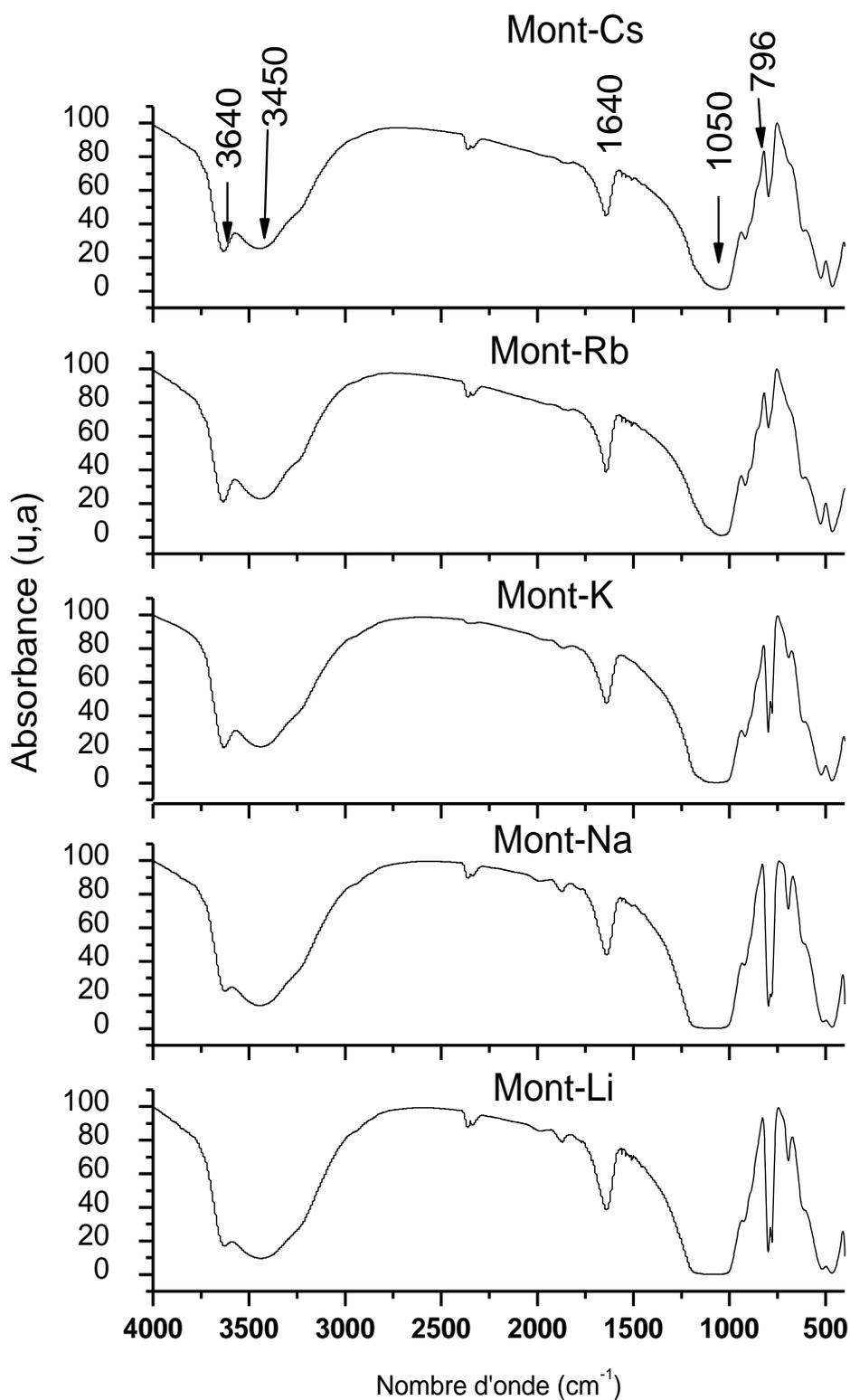


Figure II.6 : Spectres IR d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins [16]

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la spectroscopie infrarouge. Un bref rappel des notions générales a été fait, avant de présenter les approches utilisées pour l'enregistrement des spectres infrarouges. Nous avons insisté surtout sur les domaines qui intéressent notre étude à savoir le proche et le moyen infrarouge. La spectroscopie IRTF avec ses deux procédés (ATR et transmission) ont pris une bonne partie de ce chapitre. Les caractérisations des argiles par ces techniques donnent accès à des informations intéressantes.

II.5 Références bibliographiques

- [1] King P.L., R. M. S., Swayze G.A. (EDITORS) (2004). Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry, and Remote Sensing., Mineralogical Association of Canada
- [2] Roy, R. (2007). Influence des altérations de surface naturelle sur la reconnaissance des roches par télédétection V-IR: application à la cartographie de l'ophiolite d'Oman et au programme d'étude des nouvelles AOC des Muscadet de la région nataise. sciences de la terre, télédétection. Nantes, Université de Nantes _ faculté des sciences et des techniques: 480.
- [3] Hunt, G. R. (1977). "Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared." *Geophysics* **42**(3): 501 -513.
- [4] Farmer, V. C. (1974). *The Infrared Spectra of Minerals*. London, Monograph 4. Mineralogical Society.
- [5] Petit, S., Robert, J-L., Decreau, A., Besson, G., Grauby, O. and Martin, F. (1995). "apport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2 : 1. [contribution of spectroscopic methods to 2 : 1 clay characterization]." *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. elf Aquitaine* **19**(1): 119-147.
- [6] Janik, L. J., Skjemstad, J. O., Merry, R. H. (1998). "Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions?" *Australian Journal of Experimental Agriculture* **38**(7): 681-696.
- [7] Joussein, E., Petit, S., Decarreau A. (2001). " A new method to determine the ratio of clay minerals in mixtures by IR spectroscopy." *C.R. Acad. Paris, Sciences de la Terre et des Planètes / Earth and Planetary Sciences* **332**: 83 - 89.
- [8] Madéjova, J., Komadel, P. (2001). "Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods." *Clays and Clay Minerals* **49**(5): 410 - 432.
- [9] Madejova, J., Keckés, J. , Palkova, H., Komadel, P. (2002). "Identification of components in smectite /kaolinite mixtures." *Clay Minerals* **37**: 377 _ 388.
- [10] Madéjova, J. (2003). "FTIR techniques in clay mineral studies." *Vibrational Spectroscopy* **31**: 1 - 10.

- [11]Pironon, J., Pelletier, M., De Donato, P., Mosser-Ruck, R. (2003). "Characterization of smectite and illite by FTIR spectroscopy of interlayer NH_4^+ cations." *Clay Minerals* **38**: 201-211.
- [12]Petit, S., Righi, D., Madejova, J., Decareau, A., (1998). "Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy." *Clay Minerals* **33**: 579 - 591.
- [13]Viscarra rossel, R. A., McGlynn, R.N., McBratney, A.b. (2006). "determining the composition of mineralorganic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy." *Geoderma* **137**: 70-82.
- [14]Janik, L. J., Merry, R.H., Forrester, S.T., Lanyon, D.M., Rawson, A. (mars-avril 2007). "Rapid prediction of soil water retention using mid infrared spectroscopy." *Soil Science Society of America* **71**(2): 507 -514.
- [15]M. Belhocine " Etude thermodynamique de l'adsorption et de la désorption d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalins et alcalino-terreux", Magister en physicochimie des Matériaux de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, 2013.
- [16]kharoubi Mohamed ; Etude par l'analyse thermogravimétrique et spectroscopique d'impédance complexe du système montmorillonite-eau, thèse de doctorat de l'université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf ,2009.
- [17] Komadel. P; Madejova. J; Stucki J.W. Partial stabilization of Fe (II) in reduce ferrous smectites by Li fixation. *Clays clay miner*; 47. 1999.
- [18]Madejova.J ,Janek.M, Komadel.P , Hebert.H.J, Moog.H.C, *Applied Clay Science* 20. 2002
- [19]Madejova.J, Bujda'k, Janek.M, Komadel.P. *Spectrochimica Acta Part A* 54 Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral Smectites and hectorite 1998.
- [20]Rinnert E., *Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des Hydroxyles dans le proche infrarouge : applications aux systèmes saponite et bentonite*, thèse de doctorat de l'Université Nancy 1, 2004.
- [21]M. Pentrák, V. Bizovská, and J. Madejová, « Near-IR study of water adsorption on acid-treated montmorillonite », *Vibrational Spectroscopy*, vol.63, p.360-366, 2012.

CHAPITRE III :

**Préparations,
caractérisations,
discussion des
résultats**

III.1 Introduction

La première étape de nos travaux expérimentaux consiste à obtenir par purification et échange de cation une argile débarrassée de ses impuretés et ne présentant dans la mesure du possible qu'un seul cation échangeable. Dans notre étude, il s'agit plus particulièrement des cations issus de métaux alcalinoterreux. Une fois ces argiles dites « homoioniques » obtenues, nous les caractériserons afin de déterminer leur composition chimique et leur formule brute. Cette première analyse devrait nous dire si après l'échange nous sommes bien en présence d'une argile homoionique. Ensuite une caractérisation par DRX et IRTF sera effectuée afin de montrer si le traitement des argiles ne détruit pas leurs structures.

III.2 Préparation et caractérisations des échantillons étudiés

III.2.1 Définition de l'échantillon

Nous avons utilisé une montmorillonite de Wyoming provenant du gisement de Crook Country, Wyoming, USA (University, 915 West State Street, West Lafayette, source Clay Minerals Repository, SWy-2). Celle-ci souvent utilisée comme échantillon de référence dans les études se rapportant aux montmorillonites. La préparation de la montmorillonite homoionique a été effectuée en deux termes : sédimentation de l'argile brute puis échanges des cations.

III.2.2 Purification de l'argile brute

Nous avons mis en suspension 20 grammes d'argile dans un litre d'eau distillée (figure III.1.a). Dans le mélange ainsi formé, l'agitation est maintenue pendant 2 heures. Le pH est 8.8. Ensuite, la suspension est versée dans une éprouvette à pied d'un litre où elle est laissée au repos pendant une nuit. Les 400 cm³ situés dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille inférieure à 2 µm. Ils sont prélevés par siphonage. De cette façon, les argiles sont débarrassées des impuretés, les conditions de sédimentation sont donc meilleures lorsque la suspension est laissée au repos plus longtemps.

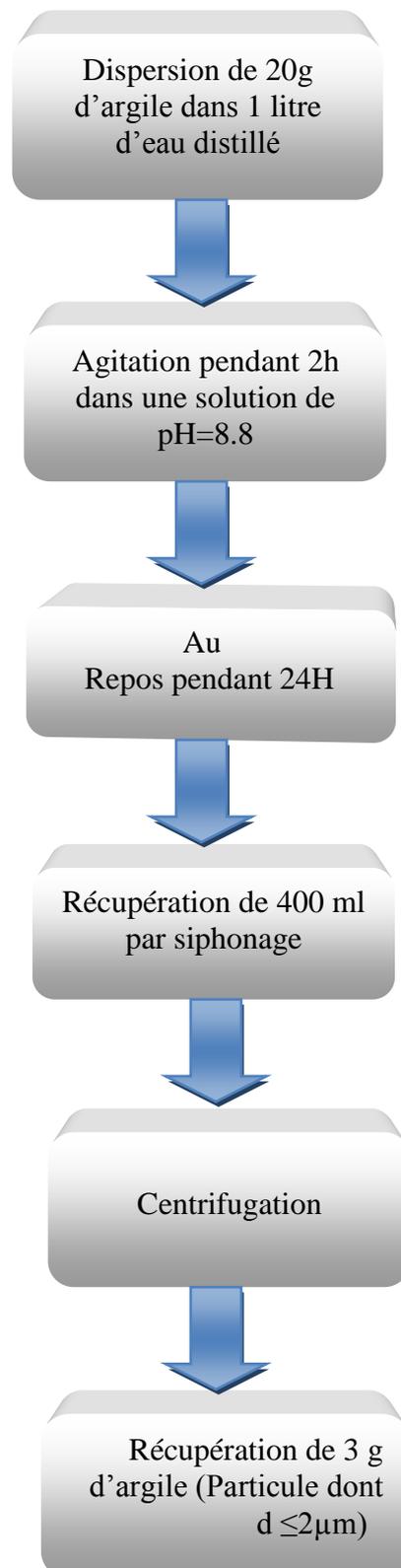


Figure III.1.a : Protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite à son état brute.

III.2.3 Echanges des cations compensateurs

Nous avons étudié une montmorillonite homoionique échangée par les cations Mg, Ca, et Ba. Nous avons dispersés 10 grammes d'argile prétraitée dans 1 litre d'une solution 1M, MCl_2 ($M = Mg, Ca, Ba$), (figure III.1.b). Puis, la suspension est agitée pendant 4 heures, puis centrifugés durant 15 minutes à 4500 tr/min. Cette opération est répétée trois fois jusqu'à la saturation de l'argile par le cation. Un lavage à l'eau distillée est ensuite effectué par dispersion et centrifugation. Le lavage est répété jusqu'à la disparition complète du chlorure (test au nitrate d'argent $AgNO_3$). L'argile est ensuite séchée dans étuve à $80^\circ C$, puis broyée finement avec un mortier.

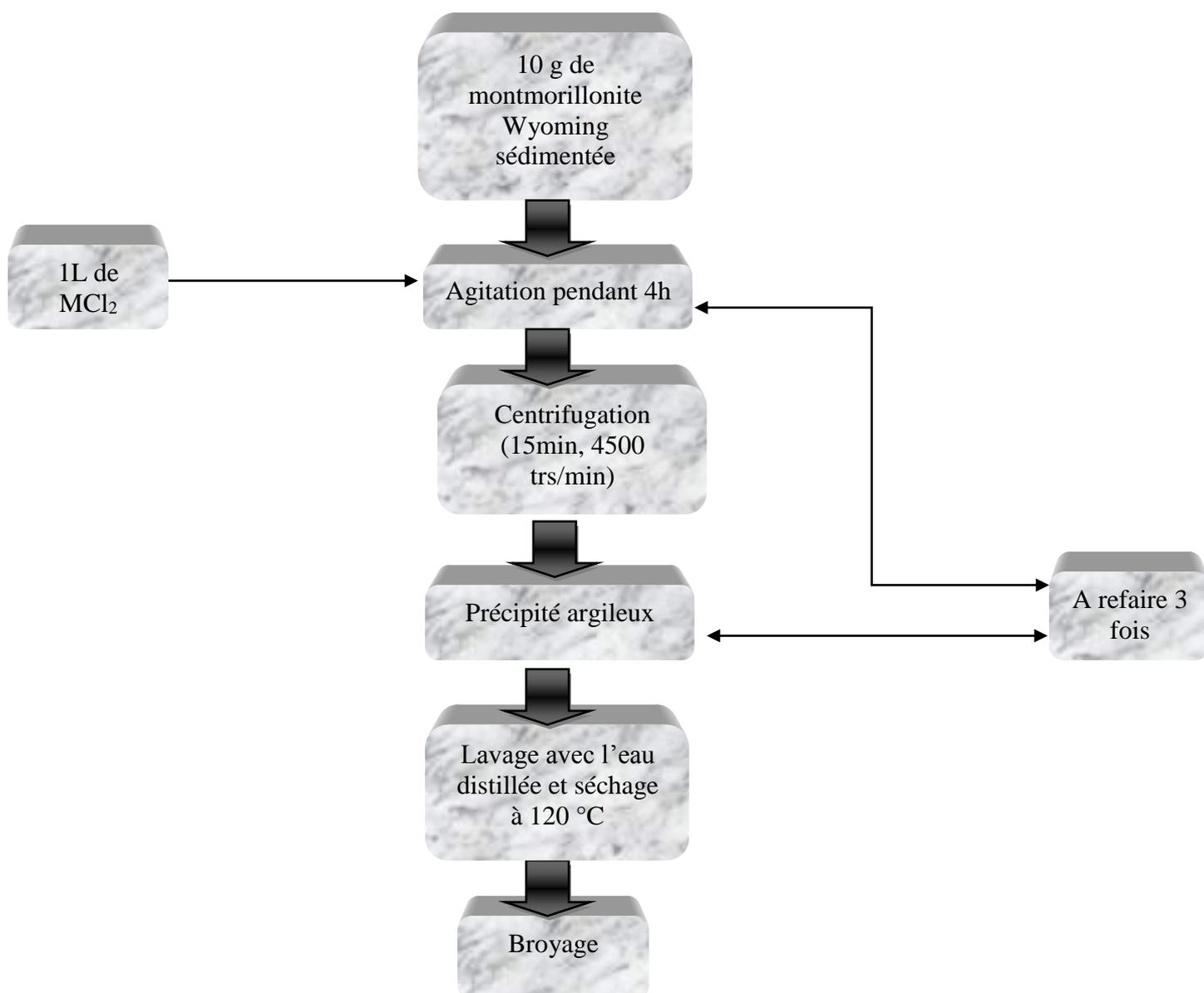


Figure III.1.b : Protocole à suivre pour l'échange d'une Montmorillonite Wyoming avec les métaux alcalino-terreux.

III.3 Caractéristiques physico-chimiques

III.3.1 Composition chimique

Nous avons dans un premier temps caractérisé les argiles homoioniques par l'analyse chimique (tableau III.1). L'analyse élémentaire de montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux a été déterminée au Service d'analyse des roches et des minéraux du CNRS (Nancy, France) et reportée dans le tableau III.1.

	M-SWy2 [1, 2]	MWy-Mg	MWy-Ca	MWy-Ba
Na%	1.13	0.08	0.03	0.007
Mg%	1.58	2.11	1.57	1.35
Al%	9.88	8.98	9.27	9.79
Si%	27.08	26.81	26.74	25.15
K%	0.21	0.12	0.05	0.02
Ca%	0.58	0.37	1.15	0.00
Fe%	2.76	2.42	2.47	2.63
Ba%	-	-	-	6

Tableau III.1 : Résultats du dosage (% atomique).

La comparaison avec la composition chimique de la montmorillonite- SWy2 naturelle et des données qui ont été décrites précédemment [1, 2], montre clairement que la procédure d'échange s'est faite avec succès et que tous les échantillons échangés peuvent être considérés comme homoioniques. L'analyse chimique a également confirmé l'absence de chlorure qui pourrait venir de la procédure échantillon de ricing.

III.3.2 Formule chimique :

A partir des résultats obtenus, nous avons pu déterminer la formule chimique de nos argiles par application de la méthode de Mauguin [3,4] décrite dans la « minéralogie des argiles ». Elle

CHAPITRE III: Préparations, Caractérisations, discussion des résultats

consiste à établir le rapport entre le nombre d'oxygènes contenus dans la maille et le nombre d'oxygènes donnés par l'analyse chimique (tableau III.1). Les proportions pondérales d'oxydes fournies par l'analyse chimique sont transformées en nombre de molécules puis décomposées en nombre de cations et d'oxygènes.

Il est possible d'écrire une formule représentative de la maille, mettant en évidence les liaisons entre les différents constituants, connaissant le volume molaire, la masse volumique et la composition chimique, on peut alors calculer par unité de volume la teneur en différents constituants.

Nous avons reporté dans le (tableau III.2), les résultats obtenus pour la montmorillonite échagée au baryum et dans le (tableau III.3) les formules chimiques pour la montmorillonite échangée par Ca et Mg.

1	2	3	4	5	6	7	8
Elément	Masse molaire	Masse molaire de l'oxyde	% massique de l'élément	% massique de l'oxyde	Masse en g/cm ³	Masse corrèsp à V _m	Nombre d'atomes par demi maille
Si	28,08	60,08	25.15	53,81	1,24	464	3,90
Al	26,98	101,96	9.79	37	0,80	319,6	1,57
Mg	24,31	40,31	1.35	2,19	0,05	18,93	0,24
Fe	55,84	159,69	2.63	7,54	0,17	65,20	0,20
Na	22,98	61,97	0.007	0,02	0,00046	0,17	0,001
Ca	40,08	56,08	-	-	-	-	-
K	39,1	94,2	0.02	0,05	0,0011	0,43	0,002
Ba	137,32	153,32	6	6,69	0,15	56,4	0,17

Tableau III.2 : Détermination de la formule chimique de la montmorillonite Wyoming-Ba.

On obtient pour demi-maille les formules chimiques suivantes :

Echantillon	Formule chimique
MWy-Mg	$(\text{Si}_{4,07}^{\text{IV}} (\text{Al}_{1,43}^{\text{3+}}, \text{Fe}_{0,18}^{\text{3+}}, \text{Mg}_{0,26}^{\text{VI}}) \text{Mg}_{0,11} \text{Na}_{0,006} \text{Ca}_{0,04} \text{K}_{0,01} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
MWy-Ca	$(\text{Si}_{4,07}^{\text{IV}} (\text{Al}_{1,47}^{\text{3+}}, \text{Fe}_{0,18}^{\text{3+}}, \text{Mg}_{0,26}^{\text{VI}}) \text{Na}_{0,003} \text{Ca}_{0,12} \text{K}_{0,006} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
MWy-Ba	$(\text{Si}_{3,90}^{\text{IV}}, \text{Al}_{0,1}^{\text{IV}}) (\text{Al}_{1,47}^{\text{3+}}, \text{Fe}_{0,2}^{\text{3+}}, \text{Mg}_{0,24}^{\text{VI}}) \text{Na}_{0,001} \text{K}_{0,002} \text{Ba}_{0,17} \text{O}_{10} (\text{OH})_2$

Tableau III.3 : Formules chimiques pour la montmorillonite Wyoming échangée Par les métaux alcalino-terreux.

III.3.3 Diffraction des rayons X

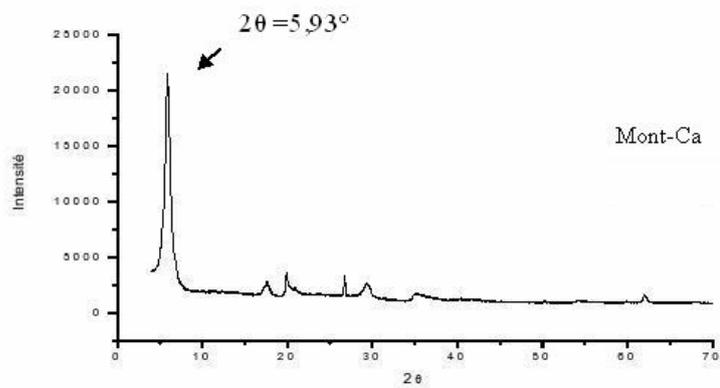
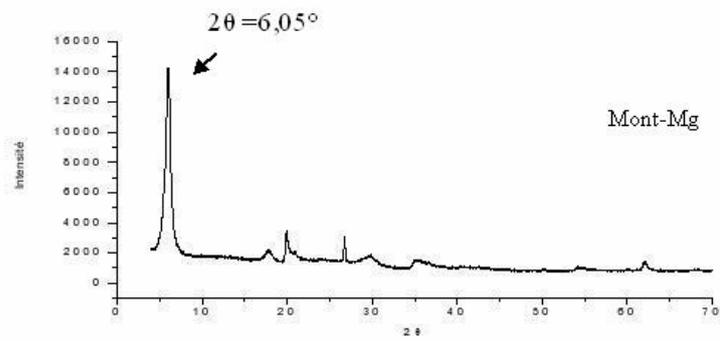
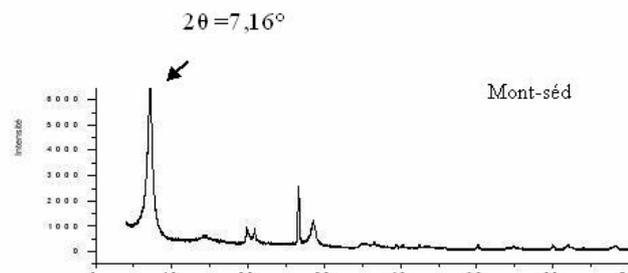
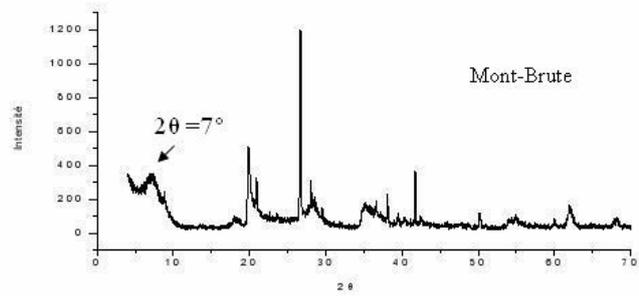
Une donnée importante pour notre étude est de connaître les distances interfoliaires. Dans notre cas, les diagrammes de poudre réalisés en conditions atmosphériques, c'est-à-dire à la température ambiante et sous une pression partielle d'eau imposée par l'humidité de l'air, sont représentés sur la (figure III.2). La radiation utilisée est la $K\alpha$ de cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). On voit apparaître les raies d_{001} correspondant au minéral de la montmorillonite (M). L'examen des diffractogrammes d'échantillons traités indique dans un premier temps que la totalité des impuretés qui demeurent dans l'échantillon traité se composent de silice sous forme de quartz.. La position de la raie (001) (tableau III.4) donne la distance basale en utilisant la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\Theta$$

Echantillon	MWy-Mg	MWy-Ca	MWy-Ba
$d_{001}(\text{\AA})$	14,6	14,9	12,2

Tableau III.4 : Caractéristique de la montmorillonite échangée par des métaux alcalino- terreux selon l'axe c.

Dans les cas observés ici, ces valeurs correspondent à un état d'hydratation moyen constitué d'environ une monocouche d'eau [5] dans le cas des montmorillonites échangées avec Ba, et d'une bicouche d'eau dans le cas des échantillons Mg et Ca. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature [6,7].



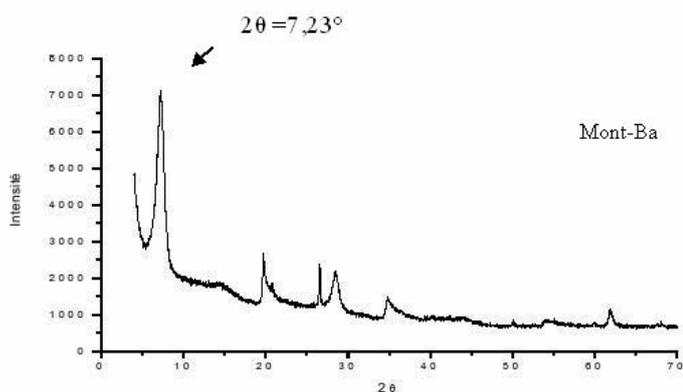


Figure III.2 : Diffractogrammes X d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux. (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz.

III.3.4 Etude par Spectroscopie infrarouge (IRTF) sur les montmorillonites homoioniques.

La spectroscopie infrarouge (IR) a une longue histoire et succès comme étant une technique d'analyse et elle est largement utilisée (McKelvy et al, 1996 ; Stuart, 1996). Elle est principalement un procédé complémentaire de diffraction des rayons X (XRD) et autres méthodes utilisées pour l'étude des minéraux argileux. C'est une technique économique et rapide, car un spectre peut être obtenu en quelques minutes et les instruments sont suffisamment disponibles dans de nombreux laboratoires. Un Spectre IR peut servir comme une empreinte digitale pour l'identification des minéraux, mais il peut aussi donner des informations sur la structure minérale, notamment de la famille des minéraux à laquelle appartient, la nature de substituant isomorphe, la distinction de l'hydroxyle constitutionnelle des moléculaire d'eau, et la présence des deux impuretés cristallines et non cristallines (Farmel; 1979) [8].

Les spectres présentés dans cette étude ont été collectés dans la région du moyen infrarouge ; cette région correspondant aux empreintes spectrales des groupes fonctionnels constituant les montmorillonites.

III.3.4.1 IRTF en mode ATR

Les figures III.3a et b représentent les spectres de montmorillonites échangés avec les métaux alcalino-terreux. Les principales bandes de vibration observées en absorption par ATR et transmission, caractéristiques de la montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux sont rapportées dans le tableau III.6.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3609	ν_{OH} du réseau, principalement AlAlOH [9, 10, 11, 12]
3409	ν_{OH} de l'eau, groupement hydroxyles des liaisons hydrogène [11,12,13,14]
1631	δ_{OH} de l'eau adsorbé [11,12,15,16]
1041	ν_{SiO} [11,12,15,16]
912	δ_{AlAlOH} [11, 12, 16]
460et518	$\delta_{Si-O-Si}$ et $\delta_{Al-O-Si}$ respectivement [16]

Tableau III.5 : Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite échangée par les métaux alcalino- terreux. ν : élongation. δ : déformation.

Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al, Si-O- Si, Al-Al-OH, et Al-Fe-OH.

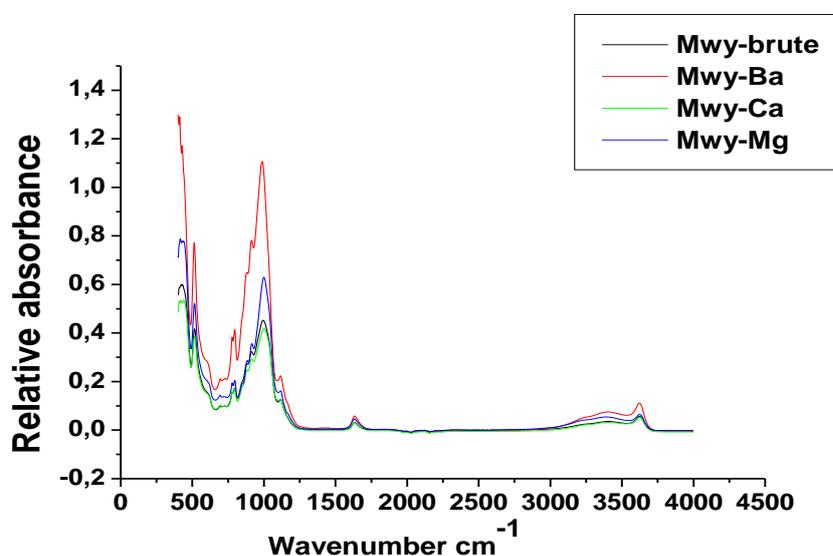


Figure III.3-a : Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino -terreux en mode ATR.

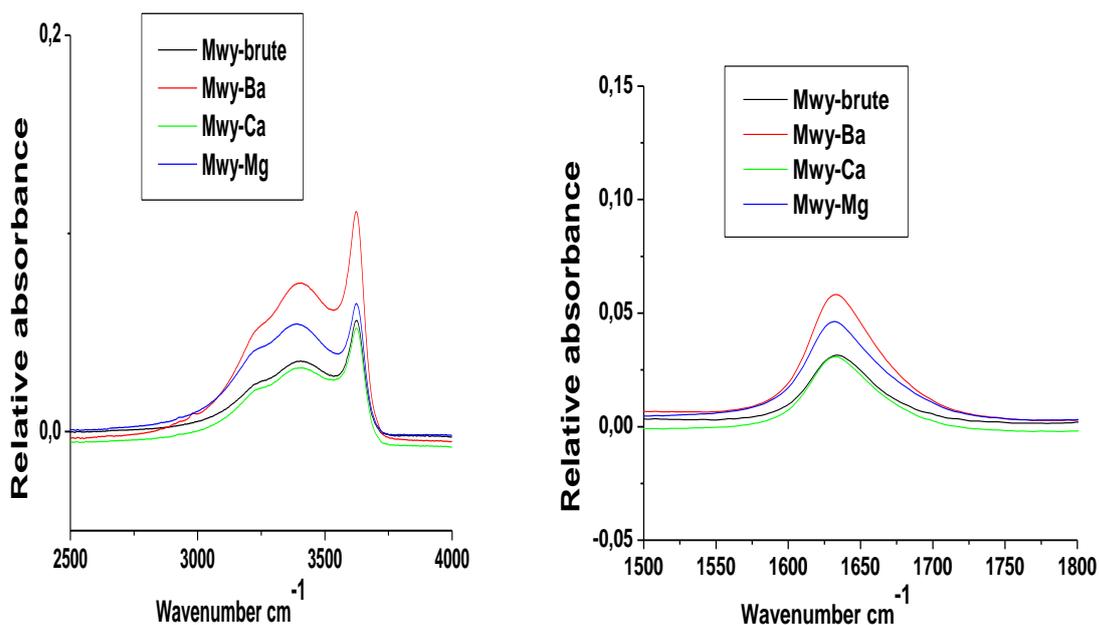


Figure III.3-b : Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino -terreux en mode ATR dans différents intervalles.

Nous avons normalisé les spectres IR (figure III.3-c) par rapport à longueur d'onde absorbée et nous avons calculé la surface de la bande ν_{OH} qui se situe entre 2703 et 3528 cm⁻¹ et ν_{SiO} (entre 663 et 1372cm⁻¹) (figure III.4).

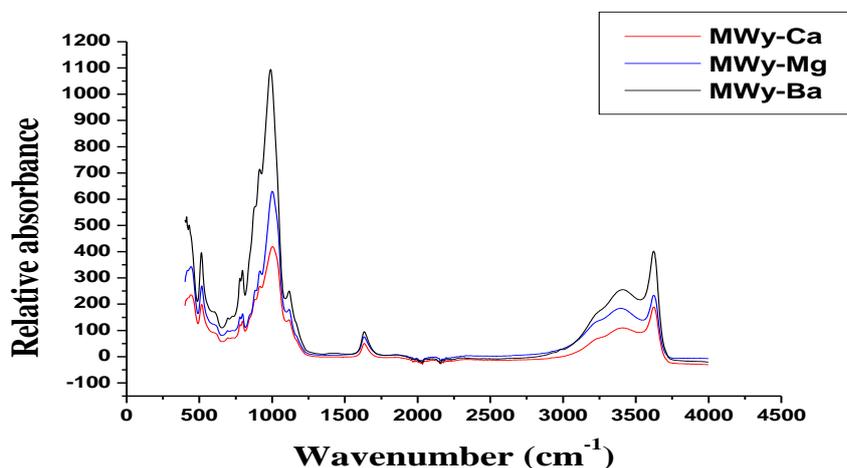


Figure III.3-c : Spectres IR normé en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino -terreux en mode ATR .

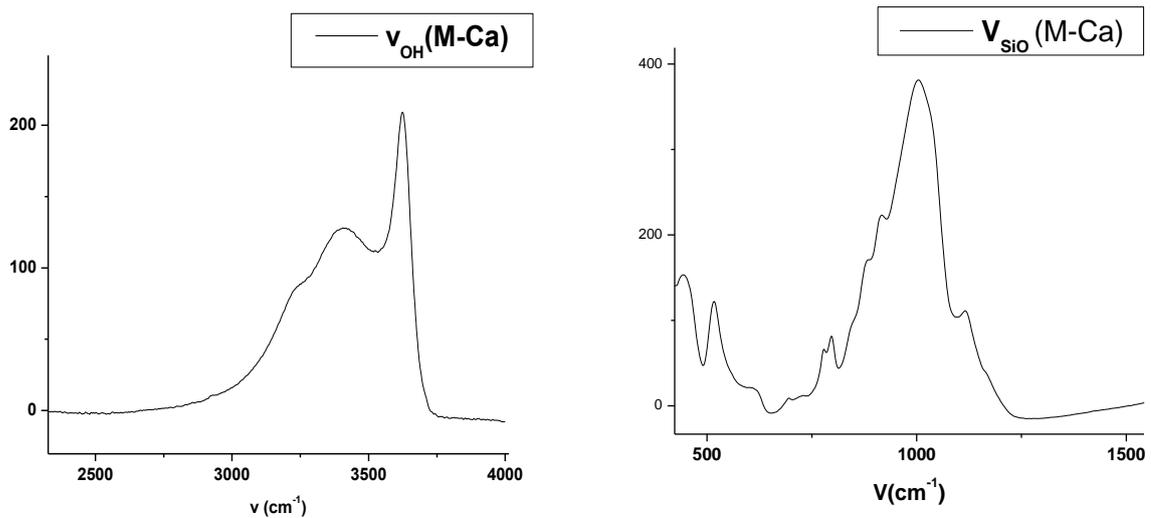


Figure III.4 : l'étape de calcul d'intégral de deux bandes respectivement ν_{OH} et ν_{SiO} .

Le rapport de surface ν_{OH}/ν_{SiO} (tableau III.6) est ainsi susceptible de nous donner une information relative de la quantité d'eau adsorbée et suit la séquence : $Mg > Ca > Ba$

L'évolution de ces rapports et les enthalpies d'hydratation standards (ΔH°_{Hyd}) [17] en fonction du rayon du cation est tracée sur la figure III.4. Il est alors clairement démontré que ces deux paramètres obéissent exactement la même tendance.

<i>échantillon</i>	<i>Rapport ν_{OH}/ν_{SiO}</i>
MWy-Ba	0,65
MWy-Ca	0,80
MWy-Mg	0,92

Tableau III.6 : Les valeurs du rapport ν_{OH}/ν_{SiO} pour les Montmorillonites échangées par les métaux alcalino- terreux en mode ATR.

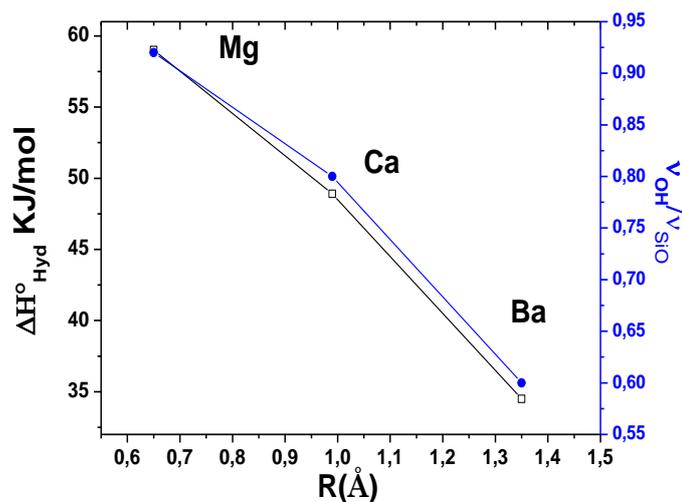


Figure III.5 : Evolution du rapport ν_{OH} / ν_{SiO} et les enthalpies standard d'hydratation (ΔH°_{Hyd}) [17] pour Mg, Ca et Ba-montmorillonites en fonction du rayon de cation.

III.3.4.2 Comparaison entre le mode transmission et le mode ATR

ATR (Attenuated Total Reflectance) est aujourd'hui la plus largement utilisé pour analyser des échantillons en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Elle permet généralement de faire une analyse qualitative et quantitative sur les échantillons avec peu ou pas de préparation des échantillons qui accélère considérablement l'analyse de ces échantillons. Ceci est différent du mode traditionnel de transmission où l'échantillon doit être dilué avec un sel transparent dans IR, pressé dans une pastille ou pressé sous forme d'un film mince, avant l'analyse [18].

Les spectres mesurés par IRTF en mode ATR sont similaires à ceux recueillis par des mesures en mode transmission. Cependant, des différences subtiles existent pour le phénomène physique qui suit; En mode ATR, la profondeur de pénétration (D_p) de l'échantillon dépend de longueur d'onde par la relation :

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}}$$

La correction de mode ATR fera une correction pour l'intensité relative de la bande et son résultat se ressemble plus étroitement le spectre de transmission [19].

Nous avons fait les mêmes mesures avec le mode transmission.

La figure III.6.a et figure III.6.b représentent les spectres de montmorillonites échangés avec les métaux alcalino-terreux en mode transmission.

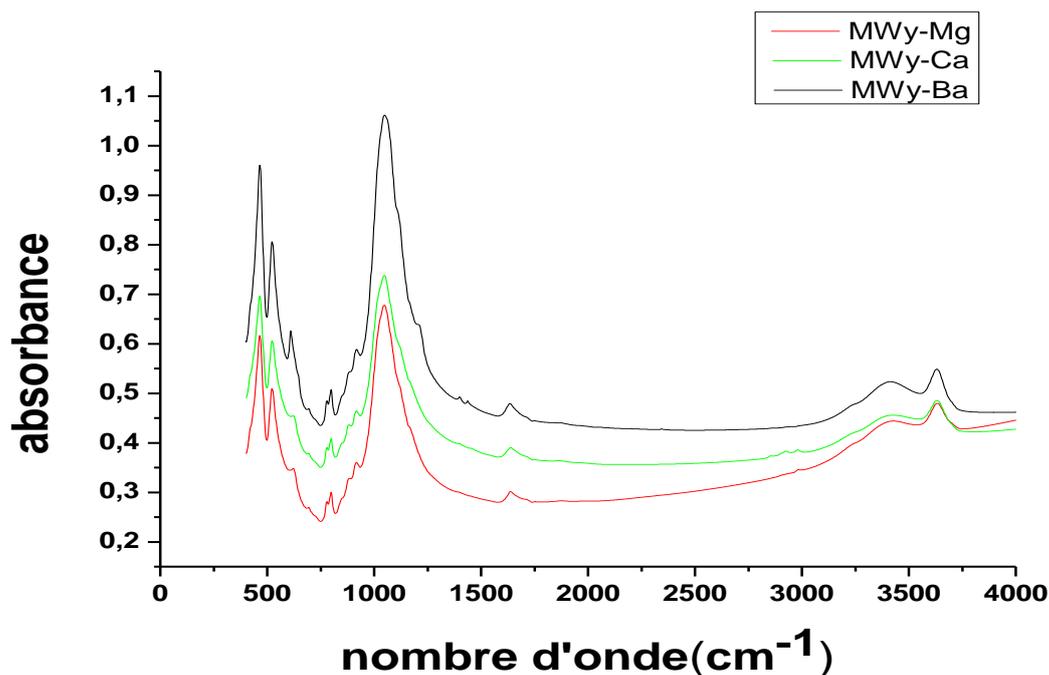


Figure III.6.a : Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux en mode transmission.

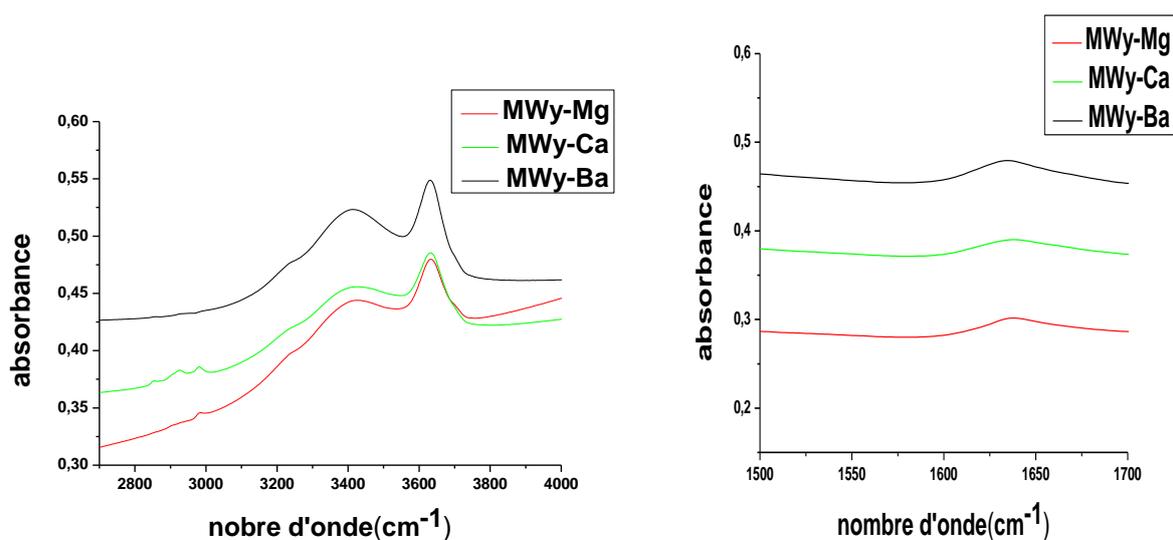


Figure III.6.b : Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux en mode transmission dans différents intervalles.

Les résultats obtenus par les deux techniques IR sur les mêmes échantillons en évidence ont une qualité similaire dans les spectres. Néanmoins, certaines différences ont été remarquées. En général, le mode de transmission a montré un manque de sensibilité dans la région 1640 et 3400 cm^{-1} , par rapport à la technique ATR. Une des raisons de cette différence pourrait être que l'humidité présente dans la poudre KBr peut masquer la contribution spectrale de certains extraits d'argile [20].

III.5. Conclusion

Notre première partie expérimentale avait pour objectif l'obtention des argiles homoioniques ainsi que leur caractérisation. Nous avons donc procédé à la purification des argiles ainsi qu'à l'échange des cations compensateurs par la série des métaux alcalino-terreux.

Les résultats des analyses DRX et l'analyse chimique ont montré que nous pouvions estimer avoir obtenu des argiles homoioniques correctement échangées. Les valeurs de d_{001} obtenues sont comparables avec ce que nous retrouvons dans la littérature.

Ces résultats corrélés avec les analyses des spectres IR obtenus en conditions ambiantes permettent d'affirmer que le traitement utilisé pour l'obtention des argiles homoioniques ne détruit pas leurs structures.

Le rapport de surface v_{OH}/v_{SiO} nous a donné une information sur la séquence suivie par la quantité d'eau adsorbée : $Mg > Ca > Ba$

On constate aussi une même évolution, de ces rapports et des enthalpies d'hydratation standards (ΔH_{Hyd}°), en fonction du rayon du cation.

III.6 Références bibliographiques

- [1] M. Kharroubi, S. Balme, A. Haouzi, H. Belarbi, D. Sekou, et F. Henn, 2012. Interlayer Cation–Water Thermodynamics and Dynamics in Homoionic Alkali and Alkaline-Earth Exchanged Montmorillonites with Low Water Loadings, *Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 28, p. 14970–14978.
- [2] <http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>.
- [3] Mauguin. C.H, Bull. Soc Franc. Min .Cris, 51,1928.
- [4] Mauguin.C.H, Bull. Soc Franc. Min .Cris, 53, 1930.
- [5] Bérend. I. Les mécanismes d’hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse INPL, Nancy, 1991.
- [6] Eva Abramova, I. Lapidés and S. Yariv. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 90 .2007
- [7] Cases, J.M.; Berend, I.; Francois, M.; Uriot, J.P.; Michot, A.; Thomas, F. *Clays Clay Minerals*. 45, 8.1997
- [8] J.Madejova, P.KOmadel, 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays; Infrared methods, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, P.410–432.
- [9] P. S NAYAK, B. K .SINGH, 2007. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *Bull. Mater. Sci*, Vol. 30, No. 3, P. 235–238.
- [10] J.Madejova, P.Komadel, 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods, *Clay and Clay Minerals*, Vol.49, P. 410–432.
- [11] E. Rinnert ,2004. Etats d’hydratation d’argiles suivis par analyses vibrationnelles de l’eau et des Hydroxyles dans le proche infrarouge : applications aux systèmes saponite et bentonite, thèse de doctorat de l’Université Nancy 1.
- [12] M.L. Cháveza, L. de Pablob, T.A. Garcíaa, 2010. Adsorption of Ba^{2+} by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay, *Hazardous Materials*, Vol.175, P. 216–223.
- [13] J.Madejova, M.Janek, P.Komadel, H.J Hebert, H.C.Moog, 2002, FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems , *Applied Clay Science* Vol.20, P. 255–271.
- [14] C. D. Hatch, J. S. Wiese, C. C. Crane, K. J. Harris, H. G. Kloss, et J. Baltrusaitis, 2012. Water adsorption on clay minerals as a function of relative humidity: application of BET and Freundlich adsorption models, *Langmuir*, vol. 28, n° 3, p. 1790–1803.
- [15] J.Madejova, k .Bujda’, M .Janek, P.Komadel, 1998. *Spectrochimica Acta Part A* 54 Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral. Smectites and hectorite.

[16] M. Pentrák, V. Bizovská, J. Madejová, 2012. Near-IR study of water adsorption on acid-treated montmorillonite, *Vibrational Spectroscopy*, vol.63, p.360-366.

[17] P. Vieillard, P. Blanc, C. I. Fialips, H. Gailhanou, et S. Gaboreau, 2011. Hydration thermodynamics of the SWy-1 montmorillonite saturated with alkali and alkaline-earth cations: A predictive model, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, n° 19, p. 5664–5685.

[18] ATR Theory and Applications, mmrc.caltech.edu/FTIR/Harrick/GATR/ATR.pdf.

[19] Comparison of FTIR Spectra Collected by Transmission and ATR Sampling, www.piketech.com/.../application.../Trans-vs-ATR-Sp.

[20] M. Picollo, E. Cavallo, N. Macchioni, O.a Pignatelli, B. Pizzo, I. Santoni, 2011. Spectral characterisation of ancient wooden artefacts with the use of traditional IR techniques and ATR device: A Methodological Approach, *e-preservation Science (morana RTD)*, vol.8, p.23-28.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Ce travail nous a permis d'étudier l'adsorption d'eau à l'état ambiant, sur une montmorillonite du Wyoming échangée avec les différents métaux alcalino-terreux, à partir des spectres infrarouge. Cette méthode permet de voir l'influence des cations compensateurs dans les argiles :

- La préparation des échantillons s'est faite selon deux étapes à savoir la sédimentation et les échanges.
- Les caractérisations par DRX et spectroscopie infrarouge confirment que les phases obtenues sont des montmorillonites et que l'échange cationique a été bien réalisé.
- Les formules chimiques des différents échantillons ont été obtenues à partir de l'analyse élémentaire des différents éléments.
- Les valeurs de d_{001} ont donné accès à l'état d'hydratation dans lequel se trouve notre échantillon.
- Le rapport d'aires des bandes OH et SiO permet de calculer la quantité d'eau adsorbée.
- L'évolution de ce rapport en fonction du rayon du cation suit la séquence : $Mg > Ca > Ba$ et confirme les résultats obtenus à partir des isothermes d'adsorption-désorption .

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : synthèse Bibliographique : argiles et phénomène d'adsorption

I.1 Préambule	3
I.2 Définition des argiles.....	3
I.3 Structure des argiles.....	3
I.4 Classification des argiles.....	5
I.5 La montmorillonite.....	7
I.5.1 Capacité d'échange cationique de la montmorillonite.....	9
I.5.2 Etude de l'hydratation de la montmorillonite.....	9
I.5.3 Influence du cation dans la structure.....	10
I.6 Etude thermodynamique du phénomène d'adsorption.....	12
I.6.1 Introduction.....	12
I.6.2 Différents types d'interfaces.....	12
I.6.3 Le phénomène d'adsorption.....	12
I.7 Conclusion.....	14
I.8 Références bibliographiques de chapitre I	15

Chapitre II : La Spectroscopie Infrarouge : théorie et quelques applications

La Spectroscopie Infrarouge.....	17
II.1. éorie du rayonnement électromagnétique.....	17
II.1.1 rigines des bandes d'absorption.....	18
II.1.2 Interprétation des spectres.....	21
II.1.2.1 ans le moyen infrarouge.....	21
II.1.2.2 ans le proche infrarouge.....	22
II.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	22
II.2.1 Principe.....	22
II.2.2 Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR.....	24
II.2.2.1 Procédés par transmission (absorption) : domaine de l'infrarouge moyen (4000–400cm ¹).....	24
II.2.2.2 rocédés par réflexion: domaine du proche infrarouge (9000–4000 cm ⁻¹) ..	24
II.3 Spectrométrie infrarouge et certaines applications sur les minéraux argileux.....	26
II.3.1 uelques résultats de la littérature.....	26

II.4 nclusion.....	30
II.5 éférences bibliographiques de chapitre II.....	31

Chapitre III : Préparations, caractérisations, discussion des résultats

III.1 Introduction.....	33
III.2 Préparation et caractérisations des échantillons étudiés.....	33
III.2.1 Définition de l'échantillon	33
III.2.2 Purification de l'argile brute.....	33
III.2.3 changes des cations compensateurs.....	35
III.3 aractéristiques physico-chimiques.....	36
III.3.1 Composition chimique.....	36
III.3.2 Formule chimique	36
III.3.3 iffraction des rayons X.....	38
III.3.3.4 Etude par Spectroscopie infrarouge (IRTF) les montmorillonite homoioniques.....	40
III.3.4.1 IRTF en mode ATR.....	40
III.3.4.2 mparaison entre le mode transmission et le mode ATR.....	44
III.4 Conclusion.....	46
III.5 éférences bibliographiques de chapitre III	47
Conclusion générale	50

Liste des figures

Figure I.1 : a) couche tétraédrique (T).

Figure I.1 : b) couche octaédrique (O).

Figure I.2 : Schéma structural de la montmorillonite.

Figure I.3 : Présentation des principaux états d'hydratation rencontrés dans cette étude.

Figure I.4 : Schéma des forces s'exerçant sur les molécules d'un liquide près de la surface et à l'intérieur.

Figure II.1 : Les grands domaines spectraux du rayonnement électromagnétique.

Figure II.2 : Courbe de potentiel anharmonique d'une molécule diatomique: évolution de l'énergie potentielle de vibration ν en fonction de la distance inter-atomique.

Figure II.3 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Figure II.4 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

Figure II.5 : Cristal multi-réflexions.

Figure II.6 : Spectres IR d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins.

Figure III.1.a : Protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite à son état brute.

Figure III.1.b : Protocole à suivre pour l'échange d'une Montmorillonite Wyoming avec les métaux alcalino-terreux.

Figure III.2 : Diffractogrammes X d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux. (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz.

Figure III.3.a : Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux en mode ATR.

Figure III.3.b : Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux en mode ATR dans différentes intervalles.

Figure III.3.c : Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino-terreux en mode ATR normé.

Figure III.4 : l'étape de calcul d'intégral de deux bandes respectivement ν_{OH} et ν_{SiO} .

Figure III.5 : Evolution du rapport ν_{OH} / ν_{SiO} et les enthalpies standard d'hydratation (ΔH°_{Hyd}) pour Mg, Ca et Ba-montmorillonites en fonction du rayon de cation.

Figure III.6.a : Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux en mode transmission.

Figure III.6.b : Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux en mode transmission dans différentes intervalles.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates (d'après Decarreau, 1990)

Tableau II.1 : Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite échangée par les métaux alcalins.

Tableau III.1 : Résultats du dosage (% atomique).

Tableau III.2 : Détermination de la formule chimique de la montmorillonite Wyoming-Ba.

Tableau III.3 : Formules chimiques pour la montmorillonite Wyoming échangée
Par les métaux alcalino-terreux.

Tableau III.4 : Caractéristique de la montmorillonite échangée par des métaux alcalino-terreux selon l'axe c.

Tableau III.5 : Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite échangée par les métaux alcalino- terreux. ν : élongation. δ : déformation.

Tableau III.6 : Les valeurs du rapport $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{SiO}}$ pour les Montmorillonites échangées par les métaux alcalino- terreux en mode ATR.