



*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la*

*Recherche Scientifique*

*Université Ibn Khaldoun – Tiaret –*

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie

**MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER  
EN CHIMIE**

**OPTION : Physico-chimie des Matériaux**

**Présenté par :**

M. Mohamed Belhocine

**SUJET DU MEMOIRE :**

**Etude thermodynamique de l'adsorption et de la désorption d'eau par une montmorillonite échangée avec des cations alcalins et alcalino-terreux.**

SOUTENU LE .....2013 Devant Le Jury Composé de :

M. M. RAHMOUNI	Professeur–Université IBN KHALDOUN–Tiaret	Président
M. A.HAOUZI	Professeur–Université IBN KHALDOUN–Tiaret	Rapporteur
M. H. BELARBI	Professeur–Université IBN KHALDOUN–Tiaret	Examineur
M. M. KHAROUBI	Maître Conférences classe A–Université de Djelfa	Examineur

*Année universitaire*

**2012-2013**

## Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études de l'interaction argile/eau/cation. L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des cations interfoliaires sur le mécanisme d'adsorption-désorption de l'eau dans le cas d'une montmorillonite Wyoming échangée par les métaux alcalin et alcalino-terreux. Ce travail est réalisé par le biais de mesures thermodynamiques, i.e. isothermes de l'adsorption et la désorption d'eau. Nous avons fait subir au matériau brut un traitement de purification en utilisant la sédimentation suivi par des échanges cationiques. Les analyses DRX à sec et IR affirment que le traitement utilisé pour l'obtention des argiles homoioniques ne détériore pas leur structure. La valeur de  $d_{001}$  à l'état sec dépend directement du rayon du cation. Pour l'infrarouge à l'ambiante, nous avons calculé le rapport de surface  $S_{V_{OH}}/S_{V_{SiO}}$  qui nous donne une information relative de la quantité d'eau adsorbée.

L'évolution de ce rapport en fonction du rayon du cation suit la séquence :

$Mg > Ca > Ba > K > Rb > Cs > Li > Na$

Cette dernière correspond exactement à ce qui avait été obtenu auparavant pour les enthalpies de désorption obtenu par thermogravimétrie<sup>1</sup> pour les métaux alcalin et dans le sens inverse pour les alcalino-terreux.

Les profils des isothermes d'adsorption et désorption des montmorillonites échangées avec les métaux alcalins et alcalino-terreux montrent que la nature du cation compensateur modifie considérablement la quantité adsorbée/désorbée pour une pression relative donnée. La quantité totale d'eau adsorbée à RH=50% suit la séquence :

$Ca > Mg > Ba > K > Rb > Cs > Li > Na$

Il est remarquable de constater que cette séquence est quasiment identique à la précédente.

Nous avons calculé la chaleur isostérique nette d'adsorption/désorption à partir de ces isothermes en dérivant l'équation de Clausius-Clapeyron. L'évolution de la chaleur isostérique nette d'adsorption en fonction du cation suit une séquence une fois encore identique avec la quantité totale d'eau adsorbée, presque identique (inversion Ca/Mg) avec le rapport de surface et à ce qui avait été obtenu auparavant pour les enthalpies de désorption (exception du cas de Ba) obtenu par thermogravimétrie<sup>1</sup>:

$Ca > Mg > Ba ; K > Rb > Cs > Na$

Nous montrons aussi que pour les cations bivalents, la chaleur isostérique nette d'adsorption correspondant à la monocouche varie proportionnellement avec le potentiel ionique du cation compensateur.

<sup>1</sup> M. Kharroubi et al, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 14970–14978

**Mots clés :** Montmorillonite, adsorption et désorption d'eau, chaleur isostérique, Diffraction des Rayons X

## ملخص

هذا العمل هو جزء من دراسات لتفاعل طين /ماء/ الأيونات الموجبة. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الأيونات الموجبة البيئية على آلية الامصاص/المج الماء في حالة مونتوريونيت وايومينغ متبادلة مع المعادن القلوية والقلوية الأرضية. يتم ذلك من خلال القياسات الحرارية، أي من الأيسوثرم الامصاص والمج الماء. فمن إخضاع المواد الخام لعلاج التنقية تليها تبادل الأيونات الموجبة. تحليل انحراف الأشعة السينية في الحالة الجافة والأشعة تحت الحمراء تؤكد على أن العملية المستخدمة للحصول على الطين أحادي الشارد لا تدهور بنيتها. قيمة  $d_{001}$  في الحالة الجافة متعلقة مباشرة بقطر الأيونات الموجبة. فيما يخص الأشعة تحت الحمراء في درجة حرارة معتدلة، حسبنا نسبة المساحة  $\frac{S_{VOH}}{S_{SiO}}$  مما يعطينا معلومة نسبية عن كمية الماء المدمصة. تطور هذه النسبة بدلالة قطر الأيونات الموجبة يلي التسلسل:



هذا الأخير يتوافق تماما مع ما تم الحصول عليه مسبقا مع المحتوى الحراري للمج المتحصل عليها بواسطة قياس الجاذبية الحرارية<sup>1</sup> للمعادن القلوية وفي الاتجاه المعاكس بالنسبة للمعادن القلوية الترابية. لمحات من الأيسوثرم الامصاص والمج لمونتوريونيت متبادلة مع المعادن القلوية و القلوية الأرضية تبين أن طبيعة الأيونات الموجبة المعوضة تغير بشكل كبير من كمية الماء المدمصة /الممجة عند ضغط نسبي معين. كمية الماء الإجمالية المدمصة عند نسبة رطوبة تساوي 50 بالمائة تالي التسلسل:



ومن الجدير بالذكر أن هذا التسلسل هو مطابق تقريبا لسابقته. حسبنا حرارة isostérique الصافية للامصاص/المج من خلال الأيسوثرم و اشتقاق معادلة Clausius-Clapeyron. تطور هذه الحرارة بدلالة الأيونات الموجبة يلي تسلسل مطابق مرة أخرى مع كمية الماء الإجمالية المدمصة و مطابقة تقريبا (انقلاب Ca/Mg) مع نسبة المساحة و ما تم الحصول عليه مسبقا مع المحتوى الحراري للمج (ما عدا في حالة Ba) المتحصل عليها بواسطة قياس الجاذبية الحرارية<sup>1</sup>:



ونبين أيضا فيما يخص الأيونات الموجبة ثنائية التكافؤ، فإن حرارة isostérique الصافية للامصاص المتعلقة بأحادي الطبقة تتغير نسبيا مع القدرة الأيونية للأيونات الموجبة المعوضة.

الكلمات الجوهرية: مونتوريونيت، ادمصاص و مج الماء، حرارة isostérique، انحراف الأشعة السينية.

14970-14978، 116، 2012 C، فيز<sup>1</sup> خروبي محمد وآخرون، ج.

# DEDICACES

[www.oxpot.com](http://www.oxpot.com)

**A mon père**

**A ma mère**

**A mes frères et sœurs**

***A toute ma famille***

**A tous les amis**

**A tous ceux qui me sont chers**



# REMERCIEMENTS

[www.oxpoot.com](http://www.oxpoot.com)

Tout d'abord, mes remerciements s'adressent au tout puissant ALLAH de m'avoir offert tout ce que je possède et de toujours guider mes pas vers le chemin du savoir.

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'université Ibn Khaldoun-Tiaret et le laboratoire de Charles Coulomb de l'Université de Montpellier 2.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse Monsieur Haouzi Ahmed qui m'a témoigné son soutien et sa confiance et qui m'a prodigué un enseignement toujours judicieux et rigoureux durant toutes les phases de la thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Un remerciement tout particulier à Monsieur François Henn, Professeur à l'Université de Montpellier 2, d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et m'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail.

J'ai particulièrement apprécié la pertinence de ses conseils, de ses corrections, de ses encouragements pour mener à bien cette recherche.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Jean Louis Bantignies, Directeur de l'équipe Nanostructure du Laboratoire de laboratoire Charles

Coulomb (L2C) pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant aussi au sein de son laboratoire et accepter de co-diriger cette étude.

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur M. RAMOUNA, Professeur en Chimie Organique de l'université IBN KHALDOUN TARET, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.*

*Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur H. BELARBI Professeur en Sciences Physiques de l'Université IBN KHALDOUN TARET, Monsieur M. KHAROUBI Maître de Conférence à l'université du DJELFA d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Je remercie tout le personnel du Laboratoire de Synthèse et Catalyse (LSC7).*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser le travail d'analyse et de caractérisation en particulier Ty Phoo, Philippe Dieudonné George et David Maurin. Je ne saurais oublier de remercier tous ceux qui m'ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel.*

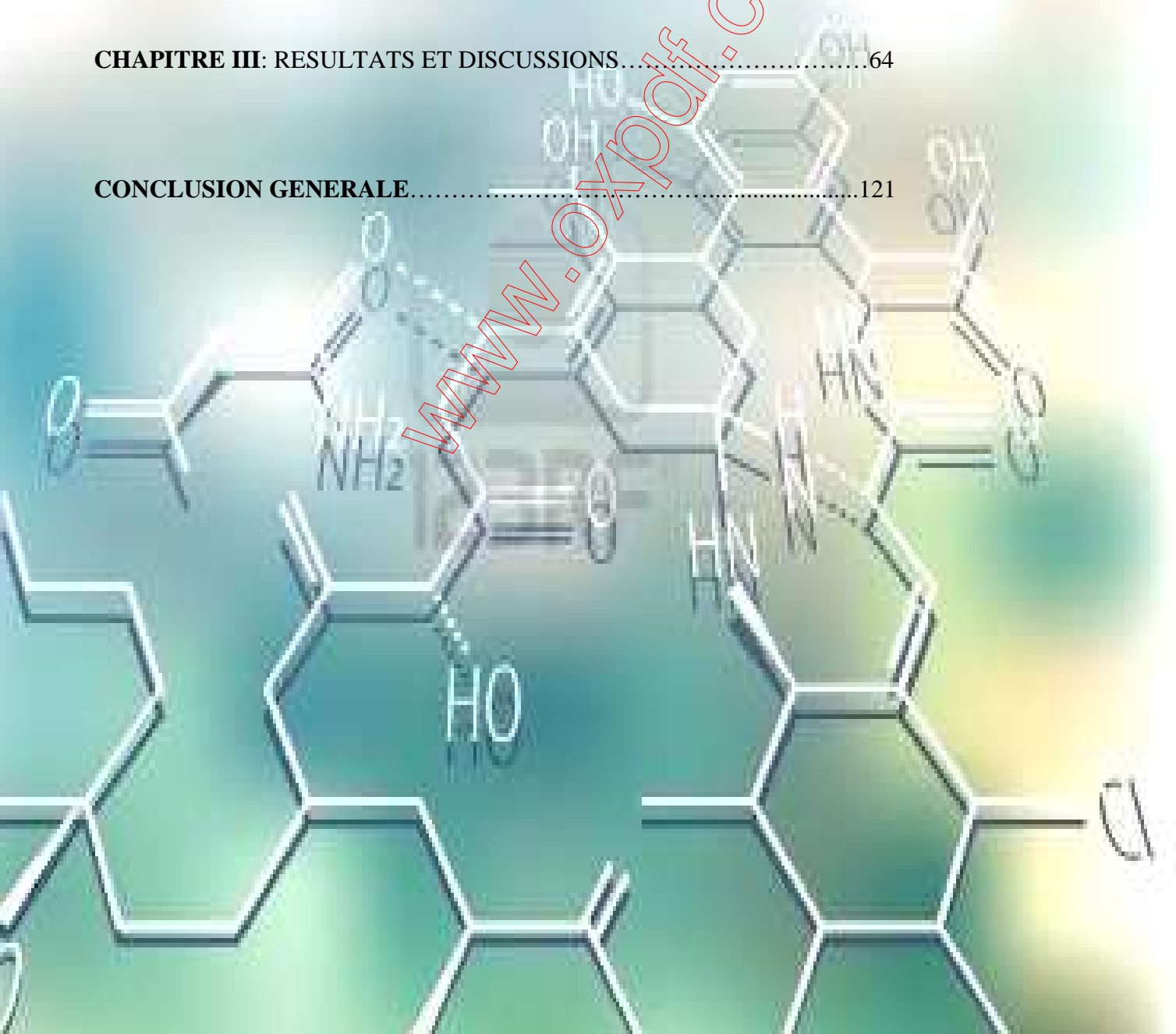
*Pour finir, j'adresse mes remerciements à ma famille, mes parents et mes amis.*

*Merci pour votre soutien.*



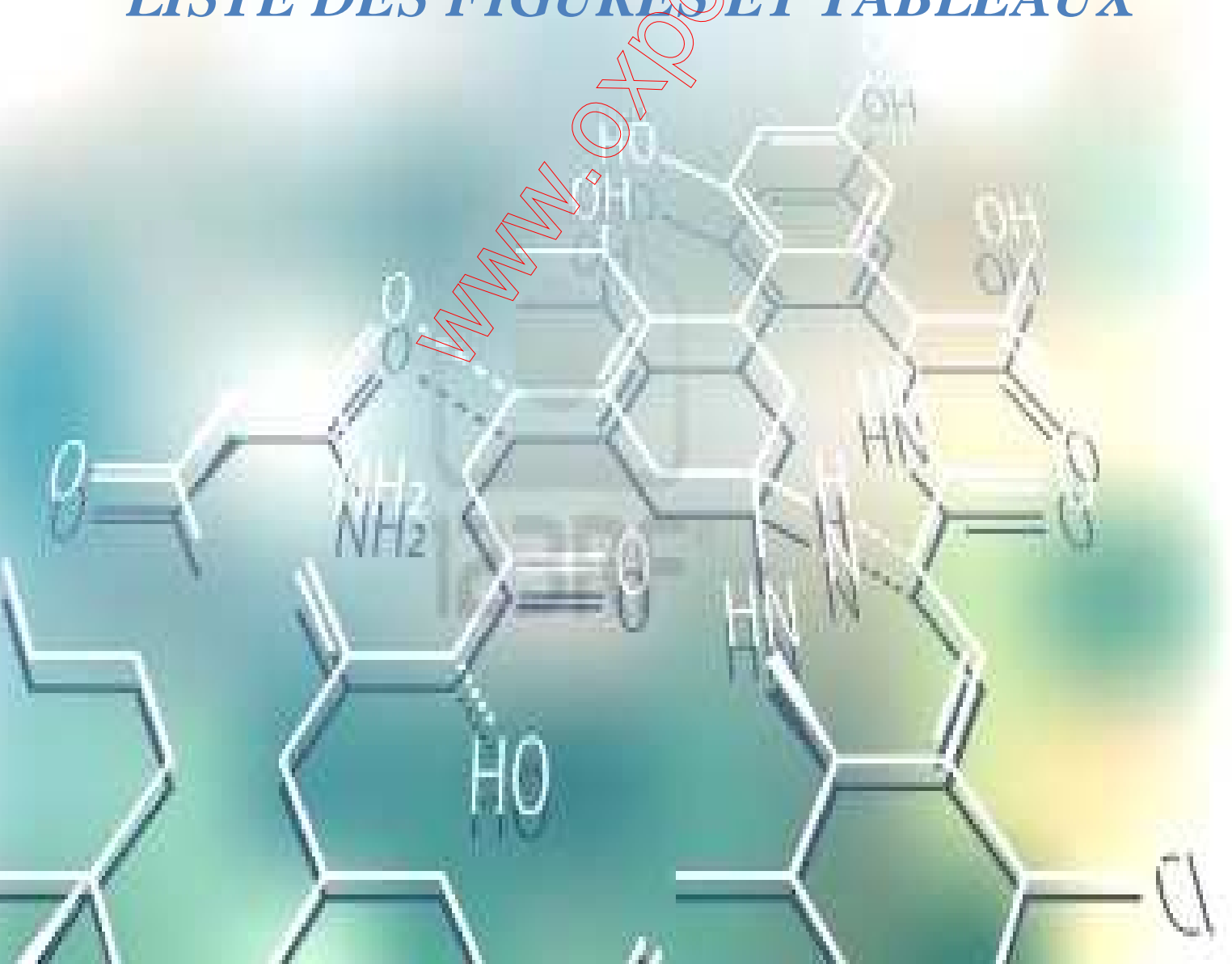
# Sommaire général

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES.....</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODE.....</b>	<b>40</b>
<b>CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>64</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>121</b>



# *LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX*

[www.oxpdtf.com](http://www.oxpdtf.com)



## LA LISTE DES FIGURES :

### CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES

<b>Figure I-1 :</b> Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite).....	10
<b>Figure I-2.</b> Schématisme (A) d'un tétraèdre et (B) de la couche tétraédrique.1.o <sup>-2</sup> apical ; 2.cavité tétraédrique ; 3.o <sup>-2</sup> basal.....	11
<b>Figure I-3.</b> Eléments structuraux : les octaèdres (Eslinger et peaver, 1988).....	11
<b>Figure I-4.</b> Représentation polyédrique d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b)..	12
<b>Figure I-5:</b> Classification des types d'argile par leur structure.....	13
<b>Figure I-6 :</b> Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 :1.....	15
<b>Figure I-7 :</b> Structure 3D d'une kaolinite, feuillet à 7 Å, motif dit TO.....	16
<b>Figure I-8 :</b> Structure de montmorillonite, feuillet à 10Å.....	17
<b>Figure I-9 :</b> Structure 3D d'une smectite potassique, feuillet à 10 Å, motif dit TOT.....	17
<b>Figure I-10 :</b> Structure de chlorites, feuillet à 14Å.....	18
<b>Figure I-11 :</b> Structure 3D d'une chlorite, feuillet à 14 Å, motif dit TOT O.....	19
<b>Figure I-12 :</b> Structures des minéraux interstratifiés (Dion P, 1998).....	19
<b>Figure I-13 :</b> Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968).....	21
<b>Figure I-14 :</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite. e représente l'épaisseur du feuillet, Φ le diamètre moyen de l'agrégat.....	22
<b>Figure I-15 :</b> (a) : Représentation de la double couche (Gouy-Chapmann). (b) : Transport des éléments colloïdes.....	25
<b>Figure I-16 :</b> Représentation de la séquence proposée dans la littérature.....	29
<b>Figure I-17 :</b> Isothermes de sorption illustrant le phénomène d'hystérésis.....	32
<b>Figure I-18 :</b> La variation de ln (p/po) en fonction de 1/T à quantité d'eau adsorbée constante.....	33

### CHAPITRE II: MATERIEL ET METHODE

<b>Figure II.1 :</b> Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.....	44
<b>Figure II.2:</b> Schéma de principe de la production des rayons X.....	44
<b>Figure II.3 :</b> Diffractomètre INEL CPS120.....	45
<b>Figure II.4:</b> La configuration du diffractomètre de poudre.....	46
<b>Figure II.5 :</b> Représentation de l'étape de traitement thermique.....	47
<b>Figure II.6 :</b> Photographie de l'étape de mesure.....	48

<b>Figure II-7:</b> Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	50
<b>Figure II.8 :</b> Schéma de montage ATR.....	51
<b>Figure II.9 :</b> Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert.....	51
<b>Figure II.10 :</b> (a) Photographie de montage infrarouge BRUKER IFS 66V, (b) photographie de logiciel de traitement des donnés.....	53
<b>Figure II.11 :</b> Photographie d'un accessoire ATR diamant (Crystal de diamant).....	54
<b>Figure II.12:</b> (a) : photographie d'un microscope électronique à balayage <b>Hitachi S4800</b> , (b) : photographie de logiciel <b>PCSEM</b> .....	55
<b>Figure II.13 :</b> Photographie de l'étape de carbonisation des argiles.....	56
<b>Figure II.14:</b> Photographie de l'IGAsorp.....	59
<b>Figure II.15 :</b> Photographie de microbalance de l'IGAsorp.....	60

### **CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<b>Figure III.1.a:</b> Protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite Wyoming à son état brute.....	67
<b>Figure III.1.b :</b> Protocole à suivre pour l'échange d'une Montmorillonite Wyoming avec les métaux alcalins et alcalino-terreux.....	69
<b>Figure III.2 :</b> Spectre de dispersion en énergie (EDX) pour des différents d'échantillon d'argile.....	72
<b>Figure III.3 :</b> Diffractogrammes X d'une montmorillonite échangée pour les métaux alcalins et alcalino -terreux à sec. (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz.....	78
<b>Figure III.4 :</b> Vue d'ensemble des particules floclé de montmorillonite brute.....	78
<b>Figure III.5 :</b> Vue en détail d'une particule floclé de la bentonite brute.....	79
<b>Figure III.6 :</b> Vue en détail d'une particule floclé de la montmorillonite-Na.....	79
<b>Figure III.7 :</b> Vue en détail d'une particule floclé de la montmorillonite-Li.....	80
<b>Figure III.8 :</b> Vue en détail d'une particule floclé de la montmorillonite-k.....	80
<b>Figure III.9:</b> Vue en détail d'une particule floclé de la montmorillonite-Rb.....	81
<b>Figure III.10:</b> Vue en détail d'une particule floclé de la montmorillonite-Cs.....	81
<b>Figure III.11:</b> Vue en détail d'une particule floclé de la montmorillonite-Mg.....	82
<b>Figure III.12:</b> Vue en détail d'une particule floclé de la montmorillonite-Ca.....	83
<b>Figure III.13:</b> Vue en détail d'une particule floclé de la montmorillonite-Ba.....	83
<b>Figure III.14-a :</b> Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino -terreux en mode ATR.....	85

<b>Figure III.14-b :</b> Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino -terreux en mode ATR dans différentes intervalles.....	86
<b>Figure III.14-c :</b> Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino -terreux en mode ATR normé.....	87
<b>Figure III.15 :</b> l'étape de calcul d'intégral de deux bandes respectivement OH et SiO....	87
<b>Figure</b>	
<b>III.16 :</b> L'évolution de rapport $\frac{S_{\nu OH}}{S_{\nu SiO}}$ en fonction de rayon de cation en mode ATR.....	88
<b>Figure III.17 :</b> Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino -terreux en mode transmission dans différentes intervalles.....	90
<b>Figure III.18 :</b> L'évolution de rapport moyen $\frac{S_{\nu OH}}{S_{\nu SiO}}$ avec les barres d'erreur ( $\pm \Delta X$ ) en fonction de rayon de cation en mode transmission.....	91
<b>Figure III 19 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite -Li à différente température.....	92
<b>Figure III 20 :</b> L'évolution des valeurs de $d_{001}$ pour la montmorillonite saturée par le cation Li lors de l'adsorption et la désorption.....	93
<b>Figure III. 21 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite -Na à différente température.....	94
<b>Figure III.22 :</b> L'évolution des valeurs de $d_{001}$ pour la montmorillonite saturée par le cation Na lors de l'adsorption et la désorption.....	94
<b>Figure III. 23 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite -k à différente température.....	95
<b>Figure III. 24 :</b> L'évolution des valeurs de $d_{001}$ pour la montmorillonite saturée par le cation k lors de l'adsorption.....	96
<b>Figure III.25 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite -Rb à différente température.....	97
<b>Figure III.26 :</b> L'évolution des valeurs de $d_{001}$ pour la montmorillonite saturée par le cation Rb lors de l'adsorption et la désorption.....	97
<b>Figure III.27 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite -Cs à différente température.....	98
<b>Figure III.28:</b> L'évolution des valeurs de $d_{001}$ pour la montmorillonite saturée par le cation Cs lors de l'adsorption et la désorption.....	99
<b>Figure III.29 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite -Mg à différente température.....	100

<b>Figure III.30</b> : L'évolution des valeurs de $d_{001}$ pour la montmorillonite saturée par le cation Cs lors de l'adsorption et la désorption.....	100
<b>Figure III.31</b> : Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite –Ca à différente température.....	101
<b>Figure III.32</b> : L'évolution des valeurs de $d_{001}$ pour la montmorillonite saturée par le cation Ca lors de l'adsorption et la désorption.....	102
<b>Figure III.33</b> : Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite –Ba à différente température.....	103
<b>Figure III.34</b> : L'évolution des valeurs de $d_{001}$ pour la montmorillonite saturée par le cation Ca lors de l'adsorption et la désorption.....	103
<b>Figure III.35</b> : La variation de $\ln (p/p_0)$ en fonction de $1/T$ à quantité d'eau adsorbée constante.....	104
<b>Figure III.36</b> : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption des métaux alcalin.....	106
<b>Figure III.37</b> : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Na.....	107
<b>Figure III.38-a</b> : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-K.....	108
<b>Figure III.38-b</b> : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Rb.....	108
<b>Figure III.38-C</b> : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Cs.....	109
<b>Figure III.39</b> : Chaleur isostérique d'adsorption-désorption pour les alcalino-terreux.....	110
<b>Figure III.40</b> : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Mg...111	
<b>Figure III.41</b> : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Ca...112	
<b>Figure III.42</b> : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Ba...113	
<b>Figure III.43</b> : L'évolution de chaleur isostérique nette d'adsorption de la monocouche en fonction de potentiel ionique de cation pour les métaux alcalino-terreux.....	113
<b>Figure III.44</b> : L'évolution de rapport d'air $\frac{v_{OH}}{v_{SiO}}$ et $q_{st}^*$ ads en fonction de potentiel ionique ( $z/R$ ) du cation alcalin et alcalino-terreux.....	114
<b>Figure III.45</b> : L'évolution de $q_{st}^*$ ads et des enthalpies de désorption [9] en fonction de potentiel ionique ( $z/R$ ) du cation alcalin et alcalino-terreux.....	115
<b>Figure III.46</b> : L'évolution de la quantité d'eau adsorbée maximale à RH=50% en fonction de potentiel ionique ( $z/R$ ) du cation alcalin et alcalino-terreux.....	116

**LA LISTE DES TABLEAUX:**

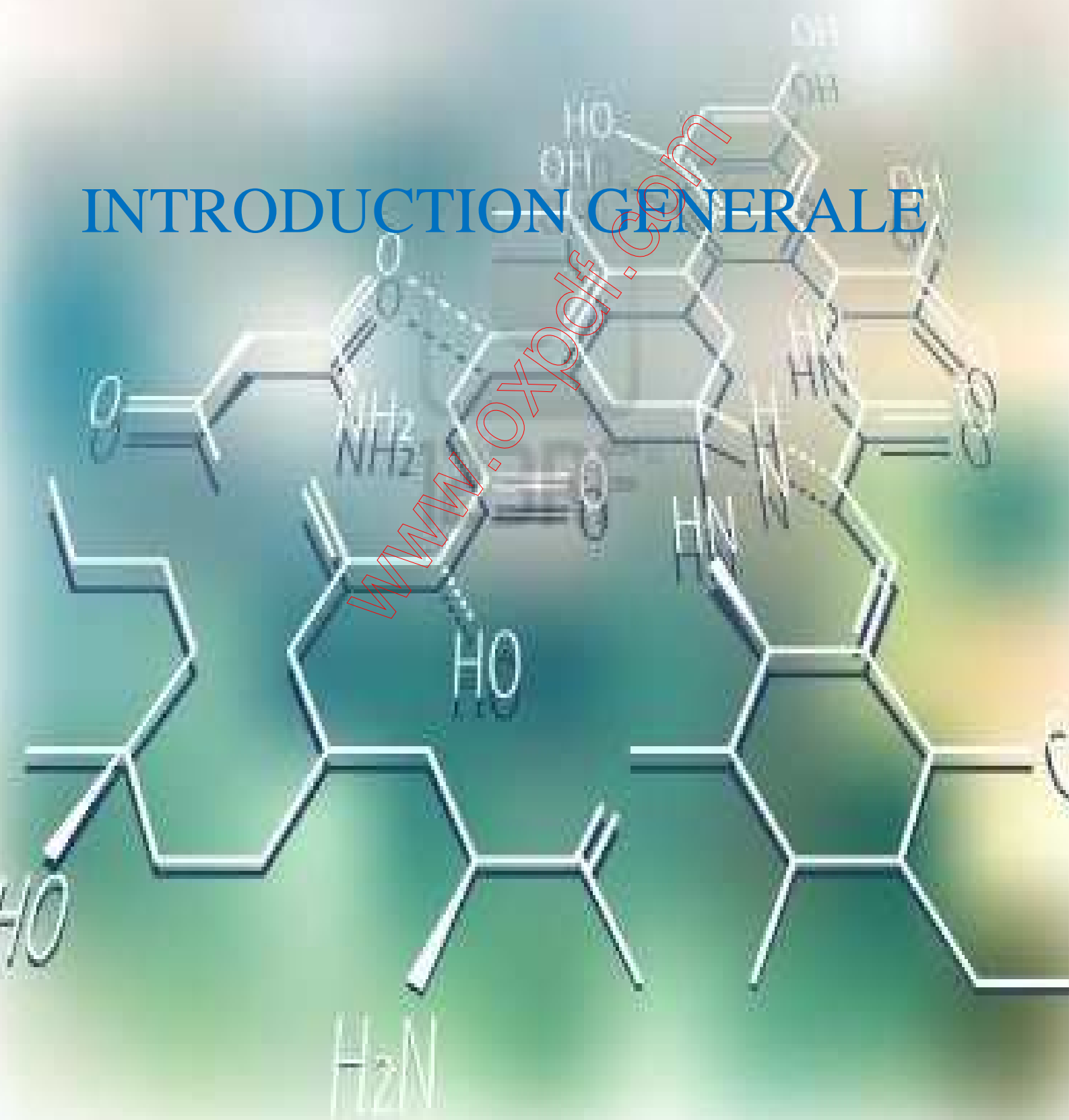
## CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES

<b>Tableau I-1.</b> Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par unité structurale, d'après (Guggenheim et al, 2006).....	14
<b>Tableau I-2 :</b> Valeurs de CEC pour quelques minéraux argileux (en meq par 100 g).....	23
<b>Tableau I-3 :</b> Surface spécifique de quelques particules argileuses (Eslinger et Pevear, 1988).....	24

## CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>Tableau III.1 :</b> Résultats du dosage (% atomique).....	70
<b>Tableau III.2 :</b> Caractéristique de la montmorillonite échangée par des métaux alcalins et alcalino-terreux selon l'axe c à sec.....	73
<b>Tableau III.3:</b> Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino- terreux.....	84
<b>Tableau III.4:</b> Les valeurs rapport d'air $\frac{V_{OH}}{V_{SiO}}$ pour les Montmorillonites échangées par les métaux alcalins et alcalino- terreux en mode ATR.....	88
<b>Tableau III.5:</b> Les valeurs de rapport d'air moyen pour les Montmorillonites échangées par les métaux alcalins et alcalino- terreux en mode transmission.....	90

# INTRODUCTION GENERALE



[www.oxpdf.com](http://www.oxpdf.com)



Les minéraux argileux sont parmi les minéraux les plus étudiés. Leur importance est liée à leur abondance, car ils constituent 40% des minéraux dans les roches sédimentaires [1]. Parmi les minéraux argileux, les smectites, et plus particulièrement les montmorillonites présentent des caractéristiques particulières dues d'une part à leurs structures lamellaires et, d'autre part à la présence de cations dans leurs espaces interfoliaires. Par conséquent, dans certaines conditions expérimentales, et particulièrement présents dans la solution, les smectites gonflent et peuvent échanger leurs cations natifs avec les autres. Ces caractéristiques sont d'une importance fondamentale pour de nombreuses applications et il est généralement bien admis que les propriétés structurales et d'hydratation des smectites sont liées à ces cations dits échangeables [2]. La rhéologie, les propriétés colloïdales, propriétés de rétention d'eau, de gonflement et d'échange ionique des argiles jouent un rôle important dans de nombreuses applications scientifiques et industrielles, telles que la science de la terre, l'hydrogéologie, le génie civil et l'ingénierie pétrolière [3,4]. Dans le cas du stockage des déchets radioactifs, les argiles constituent, grâce à leurs propriétés, une barrière efficace qui limite les mouvements d'eau et de cations radioactifs comme le Cs [3]. La Bentonite a été longtemps utilisée comme matériau tampon pour les barrières ouvragées en sites d'élimination des déchets municipaux en raison de sa faible perméabilité quand elle est compactée et en raison de sa capacité de rétention des cations. La capacité de bentonite à adsorber les cations, aidera à limiter et / ou retarder la possible migration des radionucléides [5]. La connaissance des mécanismes et des moteurs de l'hydratation est essentielle pour la compréhension de la réactivité des argiles [3].

L'adsorption des molécules d'eau sur les argiles sous pression de vapeur contrôlée a été étudiée par de nombreux chercheurs. Les montmorillonites en équilibre avec la vapeur d'eau, peuvent admettre jusqu'à quatre monocouches de l'eau entre les couches unitaires des cristallites. Les étapes d'adsorption des couches d'eau successives avec augmentation de la pression de vapeur sont suggérées par la forme de l'isotherme et par les changements de certaines caractéristiques des diagrammes de diffraction des rayons X relatifs à l'espacement basal. Afin d'étudier le mécanisme de la d'adsorption d'eau par les argiles, d'autres auteurs ont réalisé des études sur les paramètres thermodynamiques qui commandent ce processus, en particulier la détermination de la chaleur isostérique nette d'adsorption/désorption des molécules d'eau. La méthode la plus largement utilisée repose sur l'utilisation de l'équation de Clausius-Clapeyron [4].

Le travail présenté dans ce manuscrit, consiste à étudier l'influence des cations interfoliaires sur le mécanisme d'adsorption-désorption de l'eau dans le cas d'une montmorillonite Wyoming échangée par les métaux alcalin et alcalino-terreux. Il est basé sur les mesures de diffraction des rayons X et sur des isothermes d'adsorption/désorption d'eau. Le composé que nous avons choisi d'étudier est une montmorillonite provenant du gisement de Wyoming qui est naturellement sodique-calcique, et contient à l'état brut des impuretés cristallines composées essentiellement de quartz. Elle a été caractérisée avant et après l'échange avec les métaux alcalins et alcalino-terreux par des techniques

connues, comme la diffraction des rayons X (DRX) à sec, qui a permis d'identifier leurs différentes phases minéralogiques et de calculer la distance basale ( $d_{001}$ ) à sec qui est liée au rayon de cation compensateur, l'analyse EDX qui permet d'avoir le pourcentage de chaque élément pour les différents échantillons et la spectroscopie infrarouge (IR), qui est basée sur l'identification des bandes d'absorption. Nous avons étudié l'adsorption et la désorption de la monocouche de la montmorillonite échangée avec les métaux alcalin et alcalino-terreux pour des humidités relatives comprises entre 0% et 50% à différentes températures. Nous avons calculé la chaleur isostérique nette d'adsorption/désorption à partir des isothermes d'adsorption-désorption des différents échantillons par la méthode de Clausius-Clapeyron.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

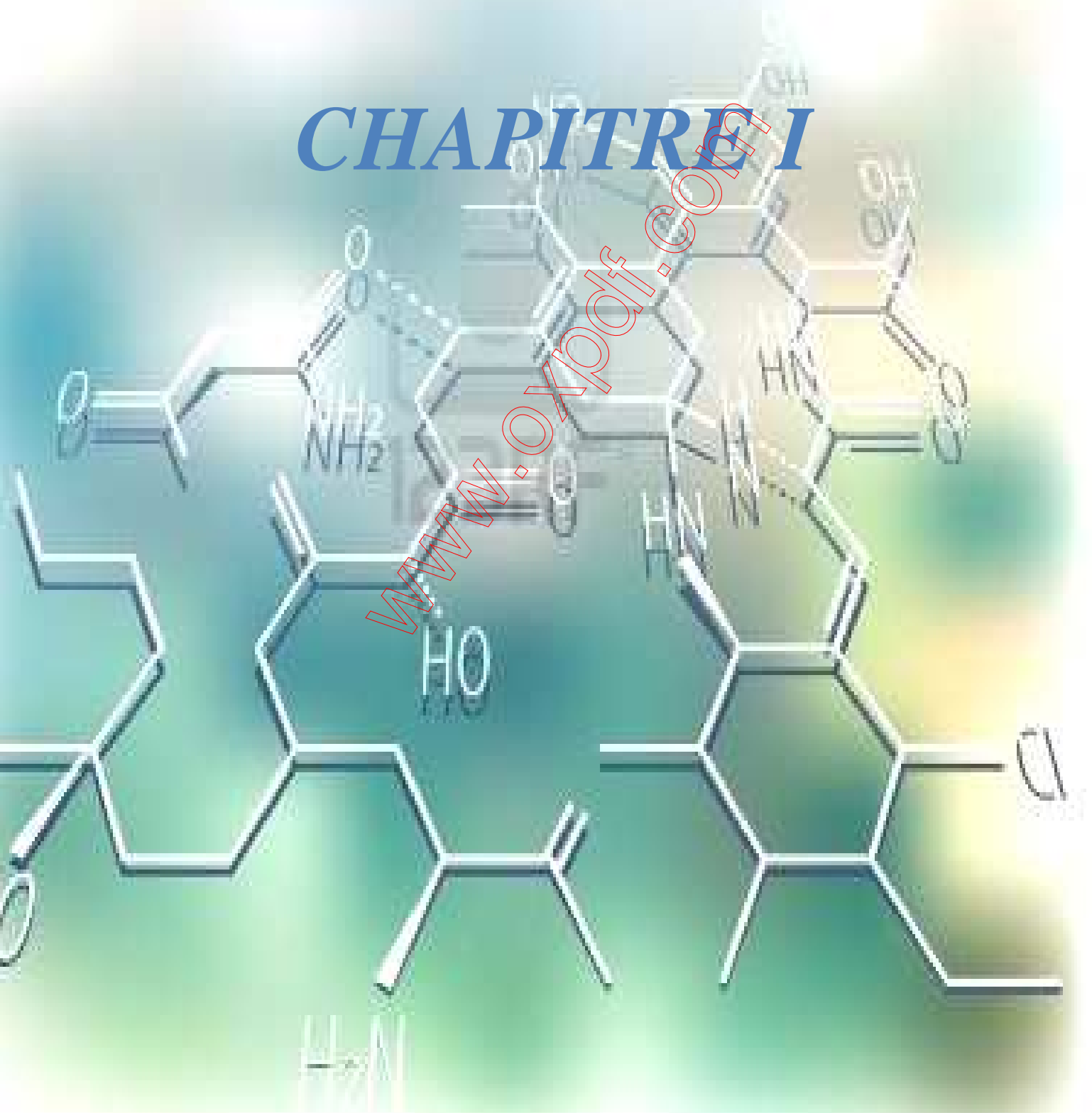
- Le premier chapitre à caractère bibliographique, présente une approche générale des argiles et en particulier de la montmorillonite qui nous intéresse, la description de la séquence d'hydratation et une étude thermodynamique sur le phénomène d'adsorption et désorption.
- Nous présentons dans le deuxième chapitre, les différentes techniques utilisées dans ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré pour la première partie aux modes opératoires relatifs à la purification et l'échange homoionique de la montmorillonite Wyoming étudiée. Nous rapportons les résultats des différentes caractérisations utilisées (analyse EDX, diffraction des rayons X, Infrarouge). Dans la deuxième partie, nous avons étudié thermodynamiquement le processus d'adsorption et désorption par le biais des isothermes.
- Les différents résultats tirés de cette étude seront rassemblés dans une conclusion générale.

## *Les références bibliographiques*

- [1] J. T. Kloprogge, E. Mahmutagic, et R. L. Frost, « Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged montmorillonite », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 296, n° 2, p. 640-646, avr. 2006.
- [2] M. Kharroubi, S. Balme, F. Henn, J.-C. Giuntini, H. Belarbi, et A. Haouzi, « Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis », *Journal of colloid and interface science*, vol. 329, n° 2, p. 339–345, 2009.
- [3] Fabrice Salles ; Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques, thèse de doctorat l'université Paris VI, 2006.
- [4] G. Dios Cancela, F. J. Huertas, E. Romero Taboada, F. Sánchez-Rasero, et A. Hernández Laguna, « Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of adsorption and desorption », *Journal of colloid and interface science*, vol. 185, n° 2, p. 343–354, 1997.
- [5] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, et V. A. Drits, « Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties », *American Mineralogist*, vol. 90, n° 8-9, p. 1358-1374, janv. 2005.

WWW.OXPOL.COM

# CHAPITRE I



# SOMMAIRE

I.1.Préambule.....	8
I.2.Les argiles.....	8
a)Généralités.....	8
b) Définition.....	8
I.3.Structure des argiles.....	10
I.3.1.La couche tétraédrique.....	10
I.3.2.La couche octaédrique.....	11
I.4.Classification des argiles.....	12
I.4.1.Les minéraux à 7A°.....	15
I.4.2.Les minéraux à 10A°.....	16
I.4.3.Les minéraux à 14A°.....	18
I.4.4.Les minéraux interstratifiés.....	19
I.5.La montmorillonite.....	20
I.5.1.Structure de montmorillonite.....	20
I.5.1.1.Niveau d'organisation.....	21
I.5.1.1.1. Le feuillet.....	22
I.5.1.1.2.La particule primaire.....	22
I.5.1.1.3.L'agrégat.....	22
I.6.propriétés des argiles montmorillonites.....	23
I.6.1.Capacité d'échangé cationique.....	23
I.6.2.La surface spécifique.....	23
I.6.3.La densité de charge spécifique.....	24
I.6.4.Propriétés colloïdales.....	24
I.6.5.Le gonflement.....	25
I.6.5.1.Le gonflement cristallin.....	25
I.6.5.2.Le gonflement osmotique.....	25
I.7.Description de la séquence d'hydratation.....	26
I.7.1.L'état déshydraté.....	26
I.7.2.Mécanisme de l'hydratation proposé dans la littérature.....	27
I.7.2.1.Hydratation des cations.....	30
I.8. Etude thermodynamique du phénomène d'adsorption.....	30
I.8.1.Description de phénomène d'adsorption.....	30
I.8.1.1.La physisorption.....	31

I.8.1.2.La chimisorption.....	31
I.8.2.Isotherme d'adsorption.....	31
I.8.3.La chaleur isostérique.....	32
I.9. Conclusion.....	34
I.10. Références bibliographiques.....	35

[www.oxpdf.com](http://www.oxpdf.com)

## I.1 Préambule

Notre objectif consiste à étudier l'influence des cations interfoliaires sur le mécanisme d'adsorption-désorption de l'eau dans le cas d'une montmorillonite Wyoming échangée par les métaux alcalin et alcalino-terreux. Ce travail est réalisé à partir des mesures thermodynamiques, i.e. isothermes de l'adsorption et la désorption d'eau. Ce premier chapitre est donc consacré à une synthèse bibliographique dont les objectifs sont de rappeler les grandes caractéristiques des argiles ainsi que leur mécanisme d'hydratation.

## I.2 Les argiles

### a) Généralités

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance de leur surface d'adsorption, la présence des charges électriques sur cette surface et en conséquence l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [1,2]. Les argiles gonflantes sont aussi très connues par leur capacité à retenir un ensemble de molécules organiques et elles sont donc utilisées dans le processus de filtration.

### b) Définition

L'argile est une matière première utilisée depuis long temps dans les différentes activités de la vie humaine [3]. Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais *Clay* and *Clay Mineral*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [4]. Le mot argile provient du mot grec «Argos» ou de latin «argilo» qui veut dire blanc [3]. C'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [5]. La première définition scientifique de l'argile date de 1546 (Agricola, 1546). Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de **plasticité**, de **taille de particules** et présentaient les argiles comme des **matériaux réfractaires** [4]. 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. Malheureusement, encore aujourd'hui, cette nomenclature n'est pas totalement satisfaisante et il est nécessaire d'y faire des choix [6,4].

En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), des poudres essentiellement, possédantes des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés [4]. 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. Toutefois

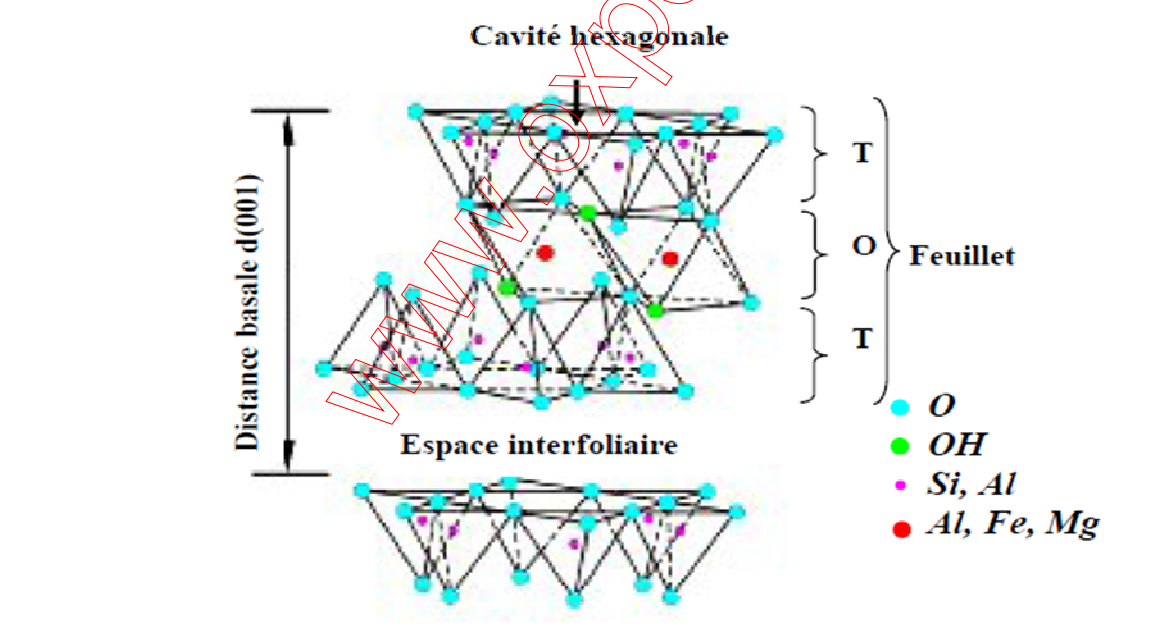
une définition, plus minéralogique, considère les argiles comme une sous famille des phyllosilicates [6].

### I.3 Structure des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés [7]. Ces phyllosilicates sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) à base de silice, et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium [8].

Une terminologie est nécessaire pour la définition de la structure des argiles, pour cela on définit certains termes (figure I-1).

- Les **plans** : sont constitués par les atomes ;
- Les **couches** : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couche de tétraèdre ou des couche d'octaèdre ;
- Les **feuillets** correspondent à des combinaisons de couches ;
- L'**espace interfoliaire** : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure cristallographie, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés) ;
- Le **crystal** résulte de l'empilement de plusieurs couches [9].

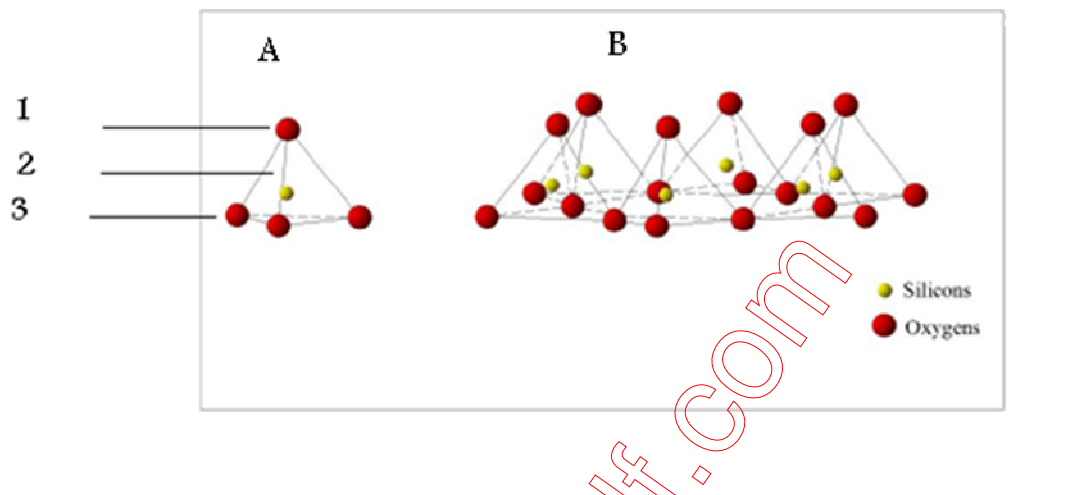


**Figure I-1** : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite) [9].



### I.3.1 La couche tétraédrique

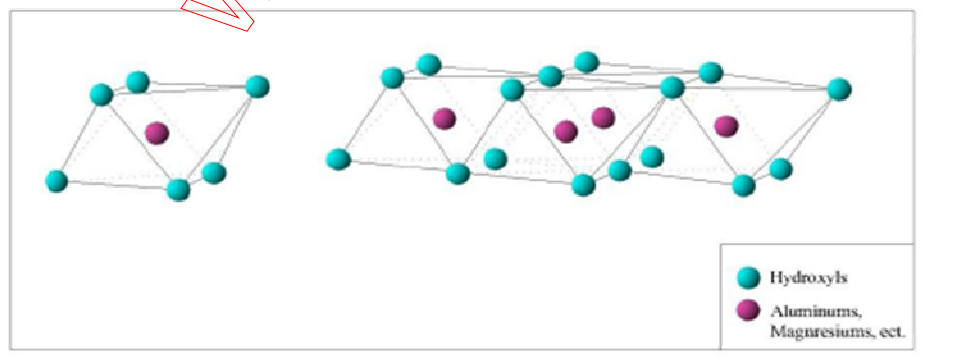
Elle est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central  $\text{Si}^{+4}$  ( $\text{SiO}_4^{-4}$ , dominant) et/ou  $\text{Al}^{+3}$  ( $\text{AlO}_4^{-5}$ , fréquent) et/ou  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeO}_4^{-5}$ , occasionnel) (figure I-2A) . Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygène basaux, le quatrième étant l'oxygène apical) [10]. Grace au partage d'atome d'oxygène, les tétraèdres sont liés l'un à l'autre pour former une maille hexagonale et forment une couche composée de 6 tétraèdres (figure I-2B) [11].



**Figure I-2.** Schématisation (A) d'un tétraèdre et (B) de la couche tétraédrique. 1.  $\text{o}^{-2}$  apical ; 2. cavité tétraédrique ; 3.  $\text{o}^{-2}$  basal [12,13].

### I.3.2 La couche octaédrique

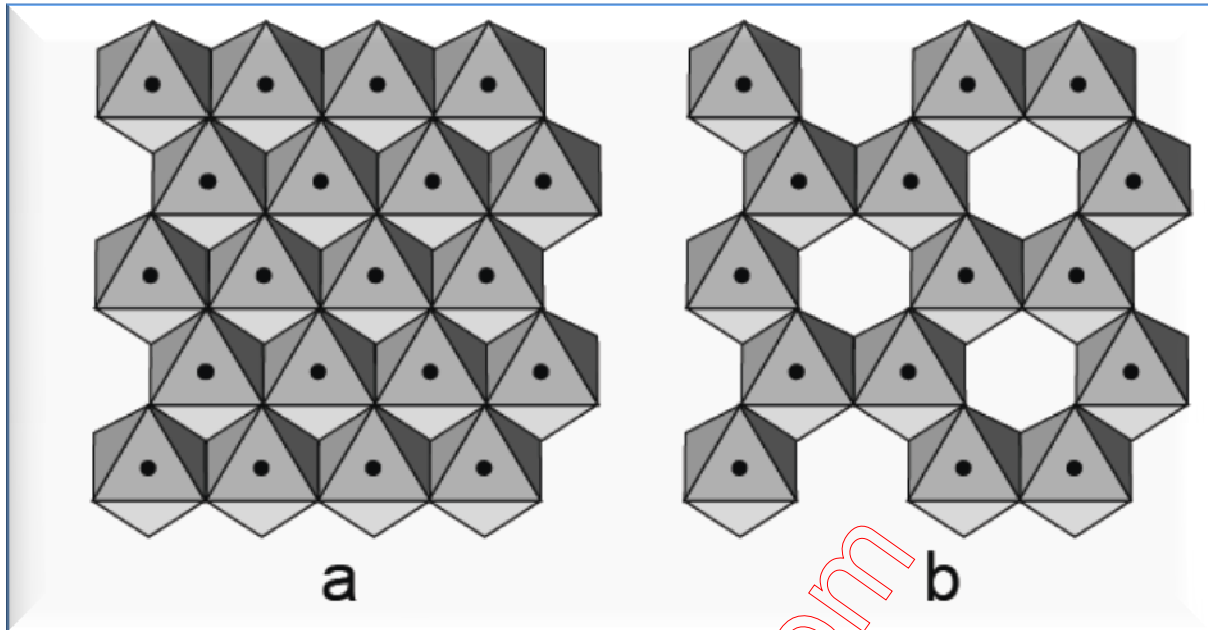
Elle est formée par d'un cation métallique (aluminium  $\text{Al}^{+3}$  ou magnésium  $\text{Mg}^{+2}$ ) entouré de six groupements hydroxyles OH. Les octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs et forment une couche plane (figure I-3) [14].



**Figure I-3.** Eléments structuraux : les octaèdres (Eslinger et peaver, 1988) [13].

Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins. La couche est dite trioctaédrique (figure I-4a). Si les cations des

octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins. La couche est dite dioctaédrique (figure I-4b). [10].



**Figure I-4.** Représentation polyédrale d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b). [15].

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans la couches tétraédrique ( $\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ) et /ou octaédrique ( $\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ) [13]. On parle de substitution isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées [8]. Ces substitutions entraînent pendant un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [13]. Il peut arriver aussi que les substitutions entraînent une charge globalement positive de la couche et ainsi la présence d'anions compensateurs. Cette caractéristique est un élément essentiel qui explique une partie des propriétés argileux [8].

#### **I.4 Classification des argiles**

Les principaux critères de classification des minéraux argileux sont basés sur les paramètres suivants (figure I-5, tableau I-1):

- -Le motif (T/O ou 1 :1, T/O/T ou 2 :1 , T/O/T/O ou 2 :1 :1) ;
- -La charge de la couche ;
- -L'occupation de la couche octaédrique (dioctaédrique ou trioctaédrique) ;
- -Le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cation, molécules d'eau,...) [11].

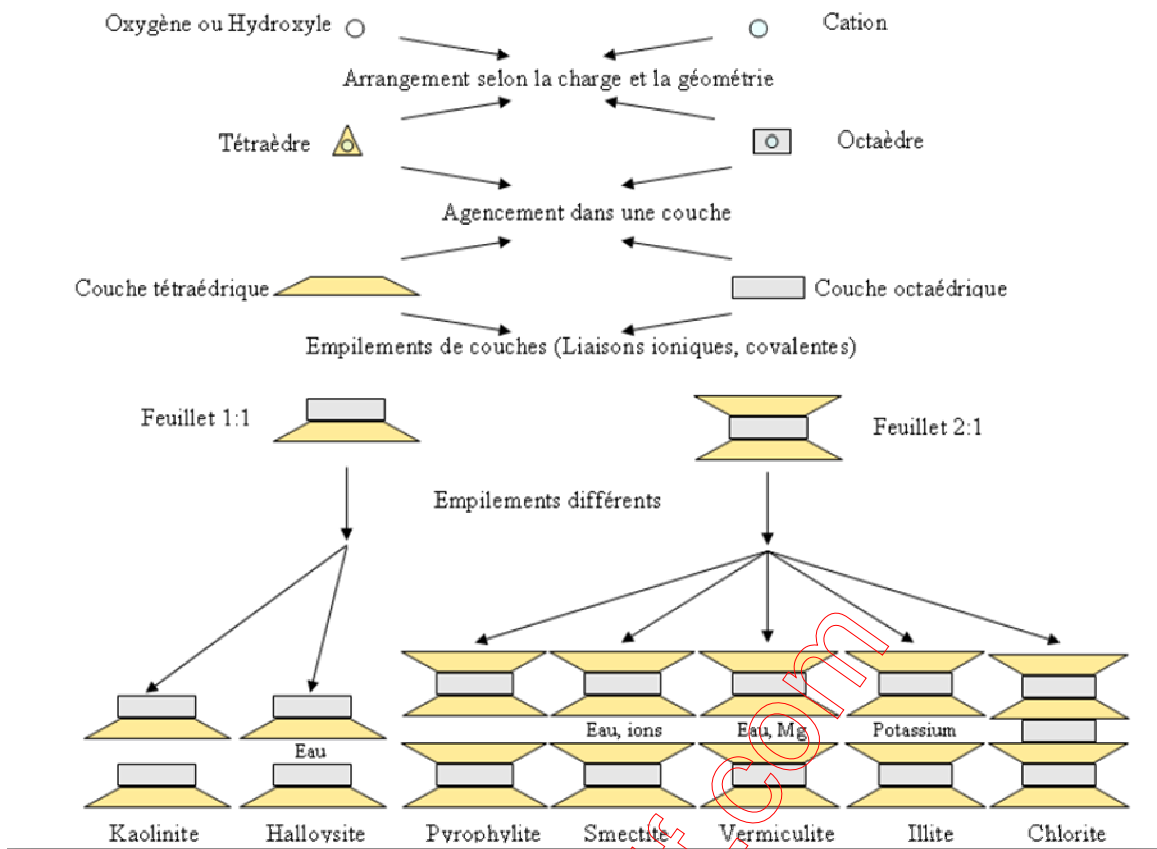


Figure I-5: Classification des types d'argile par leur structure [11].

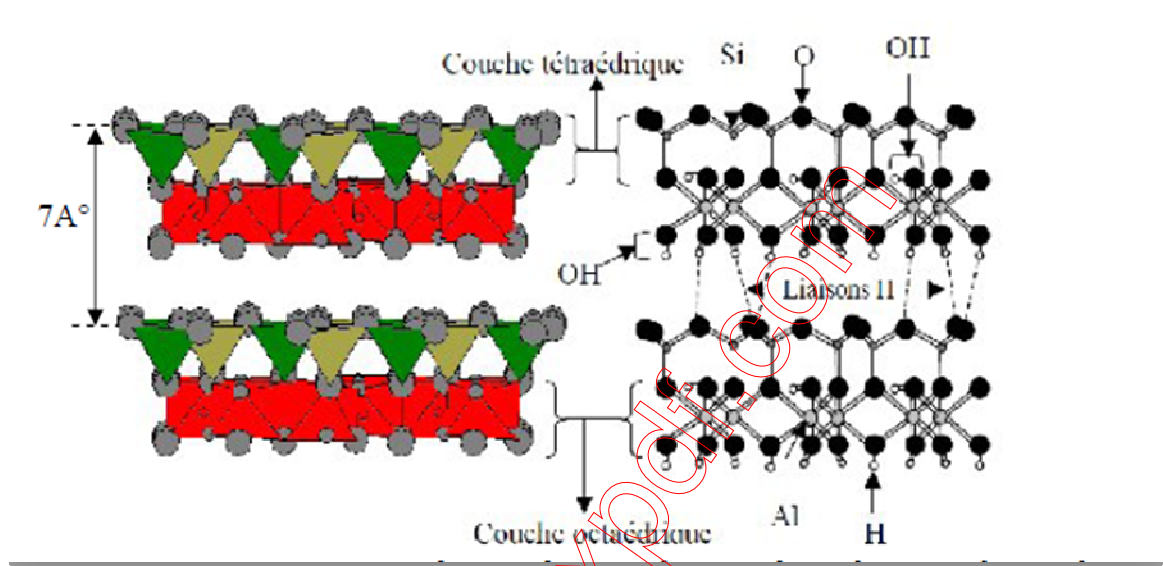
Type de feuillet	Éléments dans la couche interfoliaire - charge	Groupe	Caractère de la couche octaédrique	Espèce
1:1 TO	Aucun ou H <sub>2</sub> O (x ~ 0)	Serpentine - Kaolin	Trioctaédrique	Lizardite, berthierite, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite, fraipontite, brindleyite
			Dioctaédrique	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (plan)
			Di-trioctaédrique	Odinite
2:1 TOT	Aucun (x ~ 0)	Talc- pyrophyllite	Trioctaédrique	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
			Dioctaédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
	Cations échangeables hydratés (x ~ 0,2 - 0,6)	Smectite	Trioctaédrique	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, swinefordite
			Dioctaédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonskoite
	Cations échangeables hydratés (x ~ 0,6 - 0,9) Cations monovalents non hydratés (x ~ 0,6-1,0)	Vermiculite	Trioctaédrique	Vermiculite trioctaédrique
			Dioctaédrique Trioctaédrique	Vermiculite dioctaédrique Biotite, phlogopite, lepidolite, etc.
		Mica vrai	Dioctaédrique	Muscovite, illite, glauconite, celadonite, paargonite, etc.
			Mica fragile	Trioctaédrique
	Cations divalents non hydratés (x ~ 1,8 - 2,0)			Dioctaédrique
	2:1 TOT O	Couche hydroxyde (x = variable)	Chlorite	Trioctaédrique
Dioctaédrique				Donbassite
Di-trioctaédrique				Cookeite, sudoite

**Tableau I-1.** Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par unité structurale, d'après (Guggenheim et al, 2006) [16,11].

Il existe une autre classification qui est plus classique .Elle est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [Jozja (2003)] [16,17].

### I.4.1. Les minéraux à 7A°

Ils sont appelés aussi minéraux 1 :1 ou TO. Ces minéraux sont constitués par l'empilement suivant la normale des feuillets formés par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la kaolinite et l'halloysite (figure I-6, figure I-7) [18].



**Figure I-6 :** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 1 :1 [19].

Kaolinite  
référence Wyckoff

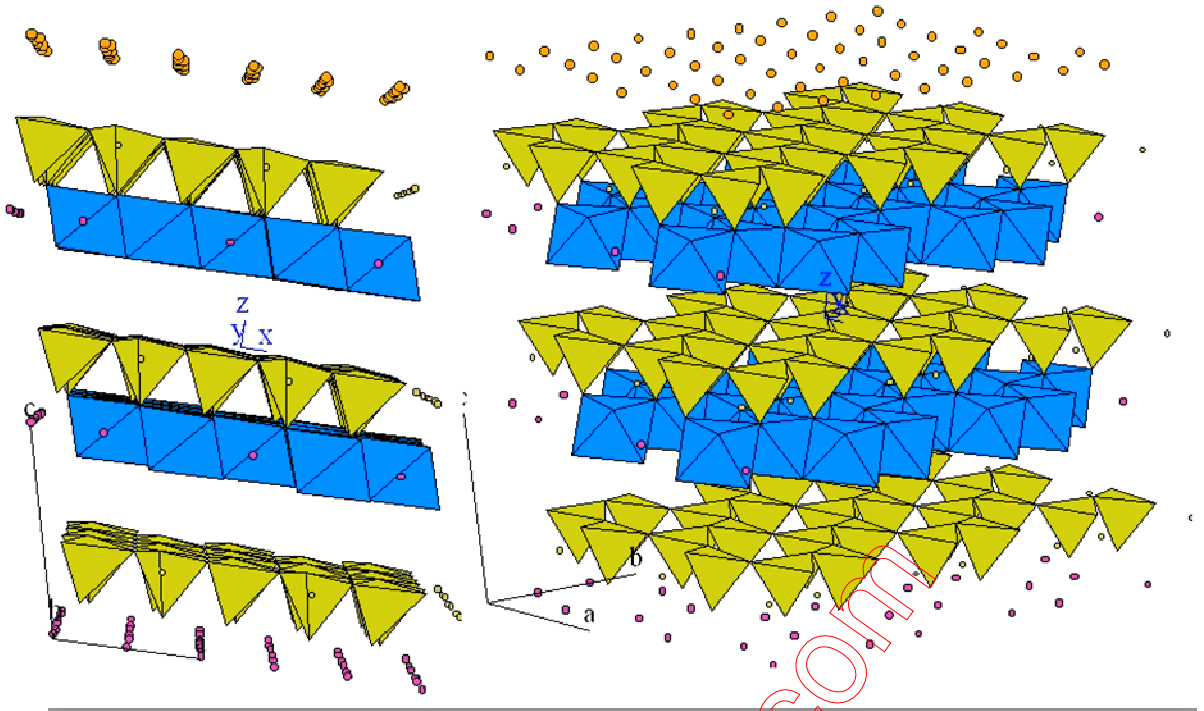


Figure I-7 : Structure 3D d'une kaolinite, feuillet à 7 Å, motif dit TO [20].

#### **I.4.2. Les minéraux à 10Å**

Ils sont appelés aussi minéraux 2:1 ou TOT. Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas (figure I-8, figure I-9) [17].

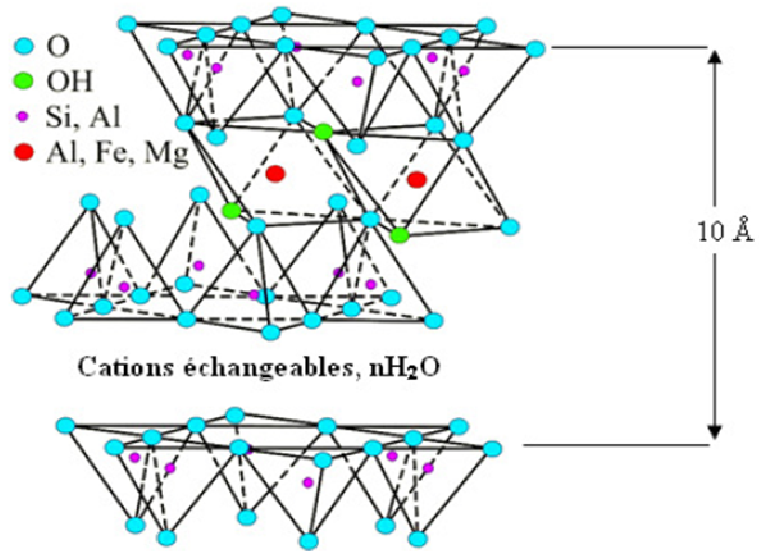


Figure I-8 : Structure de montmorillonite, feuillet à 10Å [11].

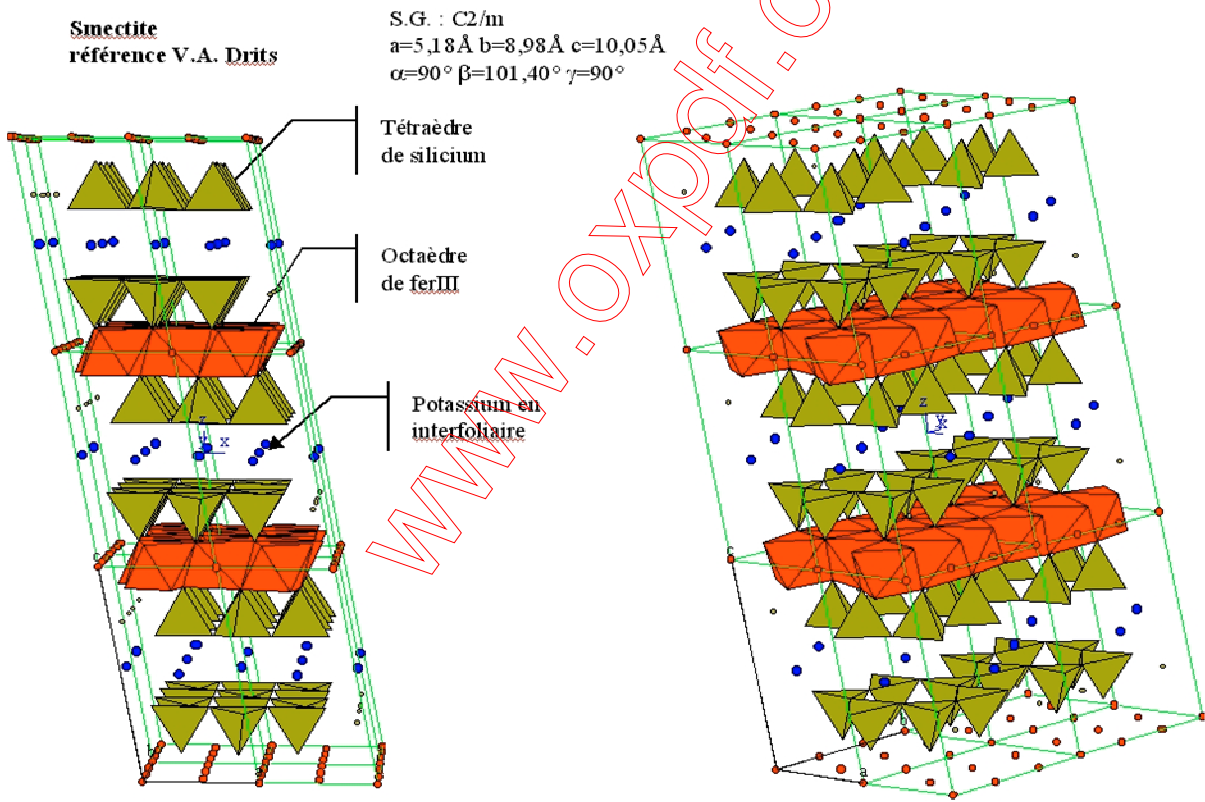


Figure I-9 : Structure 3D d'une smectite potassique, feuillet à 10 Å, motif dit TOT [21].

### I.4.3. Les minéraux à 14Å

Ils sont appelés aussi minéraux 2:1:1 ou TOTO. Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure I-10, figure I-11) [19]. Ce type correspond au groupe de chlorite [17].

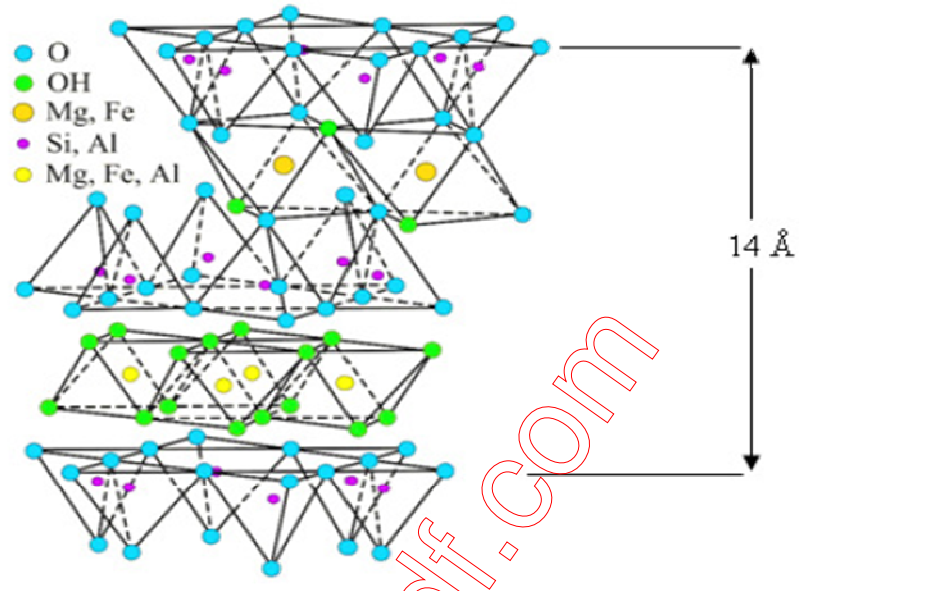


Figure I-10 : Structure de chlorites, feuillet à 14Å [19].

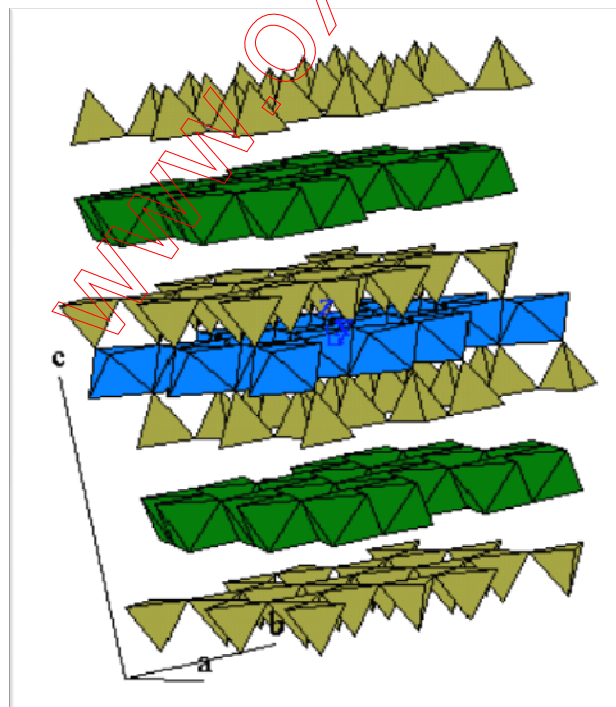


Figure I-11 : Structure 3D d'une chlorite, feuillet à 14 Å, motif dit TOT O [20].



### I.4.3. Les minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus (figure I-12) [13]. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica et l'illite-montmorillonite [21].

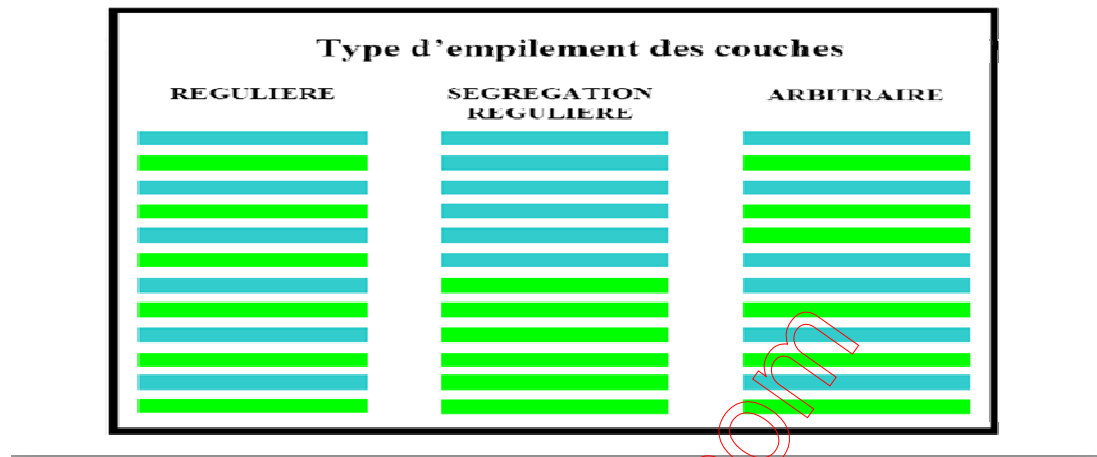


Figure I-12 : Structures des minéraux interstratifiés (Dion P, 1998) [21].

### I.5 La montmorillonite

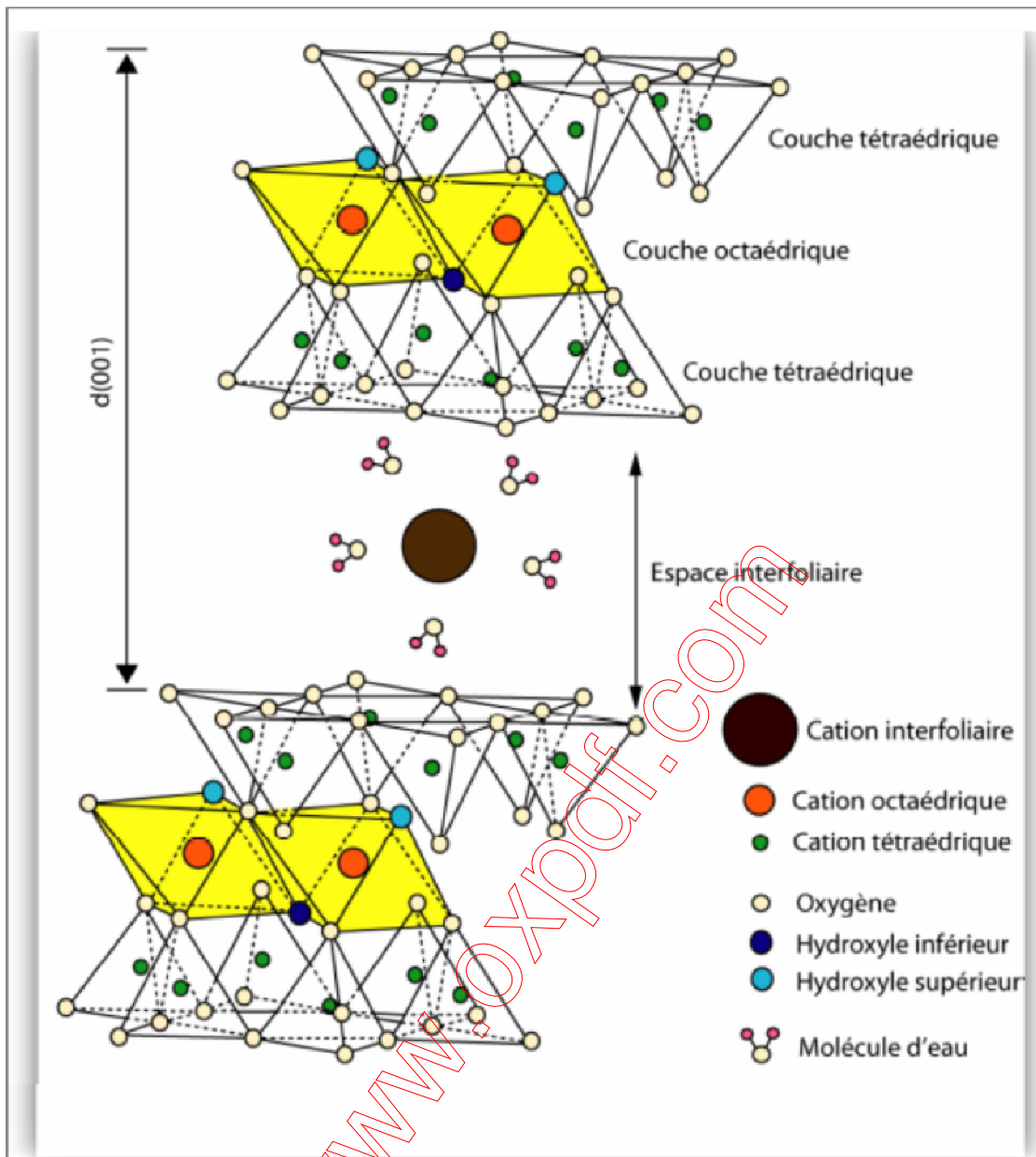
L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "Bentonite". Le nom "bentonite" provient de fort Benton (Wyoming, les Etats-Unis), le lieu où elle a été trouvée pour la première fois [22]. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [23]. Les montmorillonites sont des smectites dioctaédriques dont les substitutions isomorphiques sont localisées principalement en couche octaédrique et minoritairement en couche tétraédrique. Ces substitutions créent un déficit de charges négatives compensé par l'addition d'une couche cationique ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ...) en position interfoliaire [24].

#### I.5.1. Structure de montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définie par U. Hoffman, K. Endel et D. Wilm. Ils ont déduit la structure des feuillets de la montmorillonite sur la base de sa similarité avec le pyrophyllite (Theng, 1979) [25]. La montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2 :1) dont une couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (Figure I-13) contenant essentiellement les éléments silicium, aluminium et magnésium. Elle fait partie du groupe des smectites et du sous groupe dioctaédrique [26,27]. La formule générale structurale d'une maille de montmorillonite s'écrit :



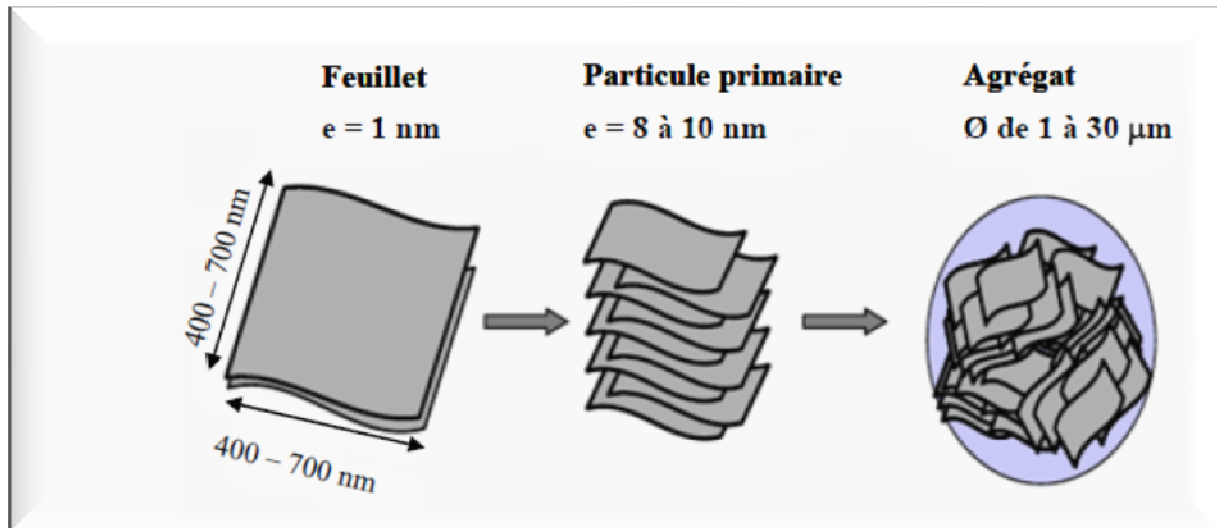
Où  $M^+$  représente le ou les cations interfoliaires [24].



**Figure I-13** : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968) [28].

### **I.5.1.1. Niveaux d'organisation**

Suite à la description de la structure de maille cristalline (figure I-14). Une notion d'organisation multi-échelle est présentée sur la figure I-12[29].



**Figure I-14** : Structure multi-échelle de la montmorillonite.  $e$  représente l'épaisseur du feuillet,  $\Phi$  le diamètre moyen de l'agrégat [29, 30, 31,32].

#### **I.5.1.1.1 Le feuillet :**

Le feuillet consiste en la répétition de la maille cristalline dans les directions  $x$  et  $y$ . Sa forme est assimilable à une plaquette ou à un disque, il possède des dimensions latérales variables entre 400 et 700 nm et son épaisseur est proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent aux feuillets un facteur de forme de 10 – 1000 et une surface spécifique de l'ordre de 600 à 800 m<sup>2</sup>/g. Les plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables [29,30].

#### **I.5.1.1.2 La particule primaire :**

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions échangeables et les feuillets. La taille de cette particule primaire est généralement comprise entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfoliaire [29,30].

#### **I.5.1.1.3 L'agrégat :**

L'ensemble de particules primaires constitue un agrégat. C'est le niveau supérieur d'organisation. Le diamètre moyen de l'agrégat est de l'ordre du micromètre (de 1 à 30 μm) [29,30].

### **I.6. Propriétés des argiles montmorillonites**

#### **I.6.1. Capacité d'échange cationique CEC**

La capacité d'échange cationique correspond au nombre de cations qui peuvent être échangés. Elle est donc directement liée au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations (Meunier, 2003). Elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100g [28]. Voici quelques ordres de grandeur de la CEC pour des minéraux argileux (tableau I-2):

<b>Kaolinite</b>	3-15
<b>Halloysite 2H<sub>2</sub>O</b>	5-10
<b>Halloysite 4H<sub>2</sub>O</b>	10-40
<b>Montmorillonite</b>	80-150
<b>Illite</b>	10-40
<b>Vermiculite</b>	100-150
<b>Chlorite</b>	10-40
<b>Sépiolite-Attapulgite</b>	20-30

**Tableau I-2** : Valeurs de CEC pour quelques minéraux argileux (en meq par 100 g) [28].

### **I.6.2. La surface spécifique**

La surface spécifique d'une argile est composée de la surface externe des grains et agglomérats et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire [33,34]. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important. Les smectites ont les surfaces totales maximales :

Surface : Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites ≠ Chlorites [34].

Le Tableau I-3 donne des valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses.

Argile	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Illite	5	25	30
Kaolinite	0	15	15
Chlorite	0	15	15

**Tableau I-3** : Surface spécifique de quelques particules argileuses (Eslinger et Pevear, 1988) [34].

### **I.6.3. La densité de charge spécifique**

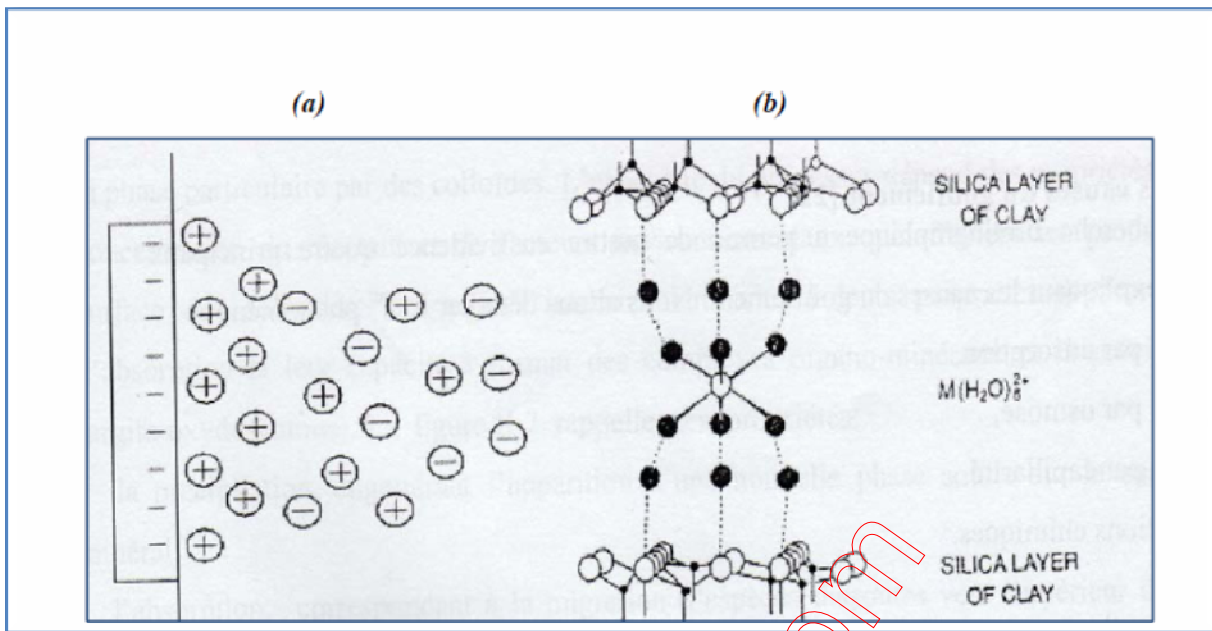
Parmi les caractéristiques les plus intéressantes nous avons la densité de charge spécifique  $\sigma$  qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifiques de la particule argileuse S [33,23].

$$\sigma \text{ (meq/m}^2\text{)} = \frac{\text{CEC}}{S} \quad (\text{eq1})$$

### **I.6.4. Propriétés colloïdales**

Cette propriété est d'une importance primordiale pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence des charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se

traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ion hydrosoluble de charges opposées (figure I-15) [17].



**Figure I-15** : (a) : Représentation de la double couche (Gouy-Chapmann). (b) : Transport des éléments colloïdes [17].

### 1.6.5. Le gonflement

Certaines argiles, dont les smectites, on la particularité de gonfler lorsqu'on les met en équilibre avec un réservoir d'eau liquide, ou atmosphère d'humidité relative (RH) contrôlée, définie par :

$$RH = 100 \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{eq2})$$

Avec P la pression partielle en eau,  $P_0$  la pression de vapeur saturante de l'eau.

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par entrée d'eau dans l'espace interfoliaire [35]. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface interne, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries [32]. Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés [23]. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets [32]. Dans la littérature, on trouve une nomenclature bien spécifique à ces deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit des gonflements "cristallin" et "osmotique" [Norrish (1954) ; Didier (1972)] [16].

### **I.6.5.1. Le gonflement cristallin (interfoliaire)**

Le gonflement cristallin correspond à la pénétration de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative [28]. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20Å°. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Il dépend donc de la nature des cations compensateurs [36].

### **I.6.5.2. Le gonflement osmotique (libre)**

Appelé aussi le gonflement **macroscopique** ou le gonflement **libre**. Macroscopique par rapport à l'eau qui est prise à une échelle macroscopique, libre parce que l'eau est libre sur les feuillets d'argile. Il disparaît facilement à la température presque de vaporisation de l'eau à 105°C° [23]. Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre [36].

## **I.7. Description de la séquence d'hydratation**

Les processus d'absorption d'eau dans la structure des argiles sont complexes et peuvent être décrits de l'état sec vers l'état hydraté ou de l'état hydraté vers l'état sec. Mais ces deux séquences ne décrivent pas le même phénomène et il résulte que les mécanismes sont différents lorsque l'on étudie l'hydratation ou la déshydratation. L'étude des isothermes d'adsorption met en évidence l'existence d'hystérésis (Laird, 1995 ; Médout-Marère, 2001), qui montrent que les mécanismes d'hydratation et de déshydratation ne sont pas totalement réversibles. Nous avons choisi de traiter l'hydratation des argiles dans le sens état sec-état hydraté, attendu pour le stockage [37].

### **I.7.1. L'état déshydraté :**

L'état déshydraté ou faiblement hydraté constitue le point de départ de l'hydratation.

Il est nécessaire de bien définir cet état, pour déterminer ensuite les propriétés de l'état hydraté. L'état déshydraté correspond à un taux d'hydratation proche de zéro (ou théoriquement à une pression relative de  $\frac{P}{P_0}=0$ ) [38].

A cet état déshydraté correspond un espacement interfoliaire minimum, puisque toute l'eau interfoliaire est partie. Pour les argiles homoioniques, à l'état déshydraté, le cation monovalent se place dans ou proche du site hexagonal, en fonction de sa taille (Calvet, 1972). Il est classique de considérer que, pour les alcalins, les seuls cations qui peuvent réellement rentrer dans le site hexagonal sont les cations Li et Na. Le cation K possède une taille qui lui permet de rentrer partiellement dans la cavité. Par contre, les autres cations (Rb et Cs pour les alcalins) sont trop gros pour pouvoir rentrer dans le site d'accueil. Il résulte de ces empilements que les feuillets peuvent se fermer totalement pour les cations Li et Na et ces cations peuvent légèrement bouger dans les sites hexagonaux. Les feuillets

sont presque totalement fermés avec le cation K et les feuillets sont alors tangents et l'ensemble est figé. Pour les cations plus gros, les feuillets ne peuvent pas se toucher. Cette description en taille de cations permet d'expliquer les mesures d'espacement interfoliaires réalisées par diffraction des rayons X. Pour les cations divalents, le positionnement est plus complexe. En effet, si on compare les cations en fonction de leur rayon, on obtient le classement suivant :

$Li < Mg < Na < Ca < K < Rb < Cs$  (Huheey *et al.*, 1998). Ce classement nous conduit à penser que les cations divalents, de taille plus petite que le potassium, peuvent s'insérer dans les cavités hexagonales. C'est apparemment ce qui se produit si on étudie les résultats de DRX (voir chapitre III) :

Les espacements interfoliaires sont plus fort que pour les cations Li et Na. Pour Ca et Mg, l'énergie d'activation de saut du cation à l'état sec est du même ordre de grandeur que celle de Cs, alors que leurs rayons sont du même ordre de grandeur que Na. Il semble que les cations compensateurs Ca et Mg ne puissent cependant pas rentrer dans la cavité hexagonale [37,38]

### **I.7.2.Mécanisme de l'hydratation proposé dans la littérature**

Le mécanisme d'hydratation qui nous a semblé le plus complet est celui proposé par Berend qui utilise les résultats des isothermes d'adsorption d'eau, les résultats de diffraction des rayons X réalisées à humidité contrôlée (Berend *et al.*, 1995 ; Berend, 1991 ; Ben Brahim, 1985 ; Ben Brahim *et al.*, 1986 ; Calvet, 1972 ; Fripiat *et al.*, 1965, 1982 ; Glaeser et Mering, 1968 ; Kamel, 1981 ; Kehres, 1983 ; Mamy, 1968 ; Mooney *et al.*, 1952 ; Norrish, 1954, Prost, 1975). La séquence proposée est admise pour tous les cations (Figure I-14). L'interprétation des résultats propose une décomposition en plusieurs étapes, car on observe expérimentalement une augmentation par paliers de la quantité d'eau lors des expériences d'adsorption d'eau. Les résultats de DRX montrent également une augmentation par paliers de la distance interfolaire ou distance  $d_{001}$  (Ben Brahim *et al.*, 1985 ; Calvet 1972 ; Kehres, 1983 ; Faisandier, 1997 ; Ferrage, 2004).

La première étape de l'hydratation des argiles est l'adsorption d'eau sur les surfaces externes des particules seulement. Cela se traduit expérimentalement par une augmentation de la teneur en eau dans l'argile (observée sur l'isotherme d'adsorption jusqu'à une humidité relative de 5%) et une évolution faible voire quasi-nulle de la distance interfolaire. Ensuite une forte évolution de la quantité d'eau et une augmentation de la distance interfolaire mettent en évidence le remplissage de l'espace interfolaire à une, puis deux couches d'eau. Par les calculs de quantité d'eau et de tailles de porosité, Berend (1991) propose que les interfoliaires se remplissent totalement en premier, avec jusqu'à trois couches d'eau. Lors de l'étude de l'hydratation, en adsorption ou en désorption, le gonflement du système à 1 couche ou 2 couches d'eau fait intervenir deux phases successives : on observe une variation rapide de la distance  $d_{001}$  en fonction de la pression partielle (qui correspond à une ouverture rapide des feuillets) puis une variation plus lente du paramètre cristallographique (qui correspond à une phase de remplissage des feuillets). Cette différence suggère l'existence d'une phase d'ouverture des feuillets, puis une organisation des molécules d'eau. Il n'y a jamais d'état d'hydratation totalement

homogène, mais seulement une majorité d'un état donné, comme cela a été montré par DRX (Ferrage, 2004). Toutes les méthodes expérimentales (DRX, adsorption, immersion) mettent en évidence une augmentation de la surface spécifique lors de l'adsorption d'eau (Berend, 1991 et 1995). Berend *et al.* (1991 et 1995) a travaillé sur des argiles saturées par des alcalins, ce qui permet de faire une comparaison en fonction du cation compensateur. L'ordre de l'hydratation retenu par Berend est : hydratation des surfaces externes, hydratation des surfaces internes ou interfoliaires (à 1 couche d'eau, puis à 2 couches d'eau le cas échéant), puis le remplissage des autres porosités par condensation capillaire. L'ensemble de la séquence est regroupé sur la Figure I-16[37].

www.oxpdf.com



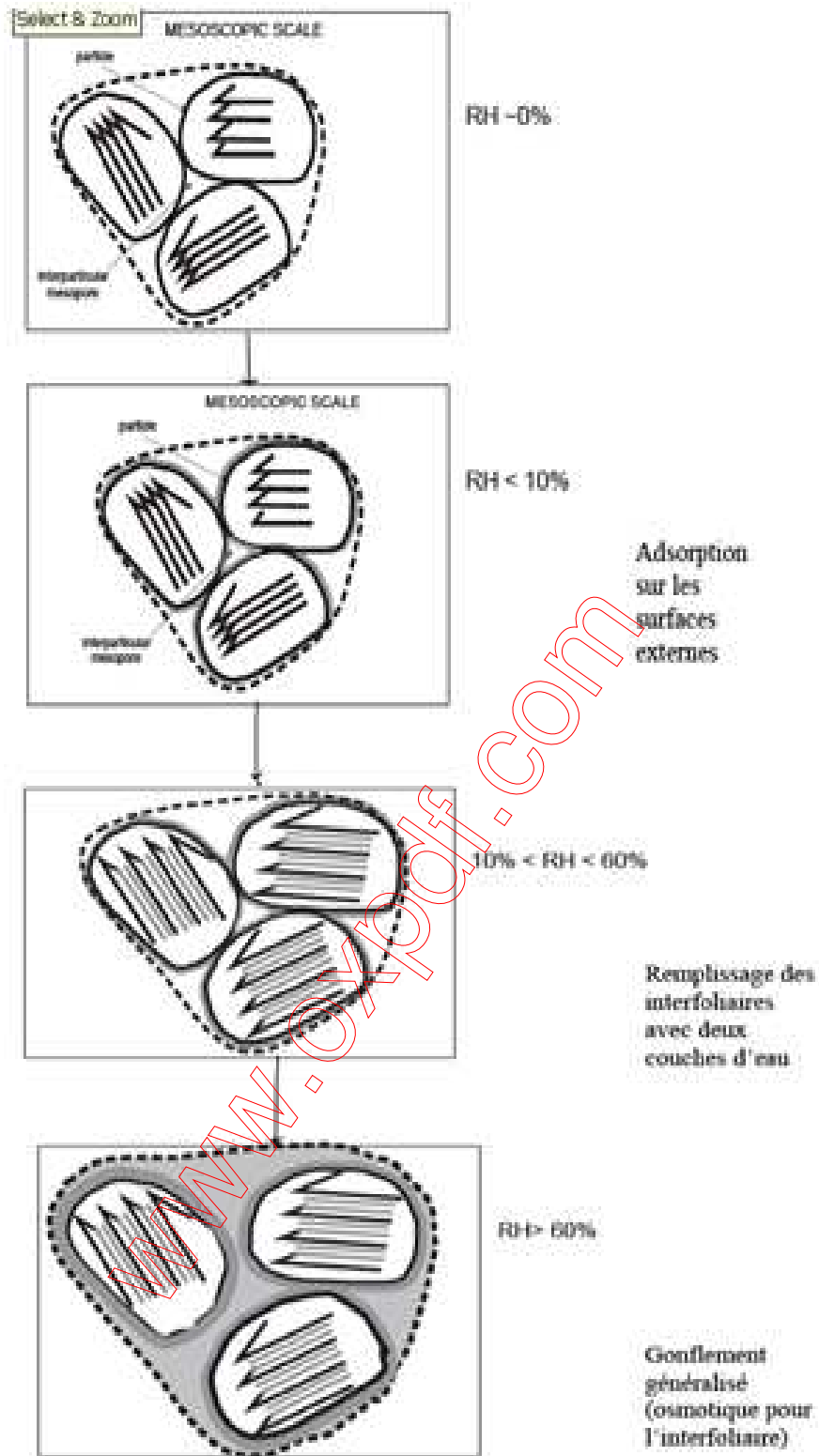


Figure I-16 : Représentation de la séquence proposée dans la littérature [37,38].

### **I.7.2.1. Hydratation des cations**

Les cations monovalents et de grande taille stabilisent les hydrates à une couche dans un large domaine d'humidité relative, alors que les cations divalents, petits, stabilisent les hydrates à deux couches dans le même domaine (Berend *et al.*, 1995). Durant le processus de l'hydratation, les cations sont mobiles dans l'espace interfoliaire. Berend (1991) décrit les mouvements des cations au fur et à mesure de l'hydratation : la migration de cations au sein de l'espace interfoliaire a été mise en évidence pour  $\text{Ca}^{2+}$  dès les faibles pressions relatives, mais les ions  $\text{Na}^+$ , eux, restent engagés dans leur cavité hexagonale du feuillet, pour l'état hydraté à une couche.

En DRX, pour les montmorillonites, on observe que les espaces interfoliaires gonflent directement à deux couches d'eau dès les basses RH pour Ca, Mg, alors que l'on observe un gonflement plus progressif à une couche d'eau puis deux couches d'eau pour Na, Li.

Le taux de remplissage de l'espace interlamellaire avec une couche d'eau augmente avec la RH, mais diminue avec la taille des cations. Calvet et d'autres auteurs (Calvet, 1972 ; Mooney *et al.*, 1952 ; Glaeser *et al.*, 1968) classent les argiles en deux catégories : les argiles saturées au sodium et lithium qui peuvent s'ouvrir ainsi successivement à une ou deux couches d'eau et les argiles saturées au potassium, rubidium et césium qui s'ouvrent seulement à une couche, du fait de leur taille, des charges électriques mises en jeu et probablement de leur pouvoir polarisant [37].

## **I.8 Etude thermodynamique du phénomène d'adsorption**

### **I.8.1. Description du phénomène d'adsorption**

Le terme générique « *adsorption* » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide ou gazeuse et des surfaces solides [39].

Les molécules du gaz ou du liquide interagissent avec le solide avec lequel elles sont en contact. Lorsqu'elles sont piégées à la surface du solide, on dit qu'elles sont adsorbées. La surface adsorbante est appelée adsorbant ou substrat et la molécule adsorbée est appelée adsorbat [40]. Dans le cas d'un solide poreux, l'adsorption se traduit ainsi comme un processus de remplissage des pores dont le facteur de contrôle est le volume des pores et la surface [41]. L'adsorption d'eau sur les surfaces solides est généralement d'une nature électrostatique et aussi est un processus exothermique, ce qui se traduit par une libération d'une certaine quantité de chaleur. Cette adsorption de l'eau est le mécanisme causant la forte rétention de l'eau par les sols argileux [34]. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent de la nature chimique des constituants mis en jeu, ce qui amène à distinguer deux types d'adsorption :

L'adsorption physique et l'adsorption chimique [41].

#### **I.8.1.1 La physisorption**

L'adsorption physique, ou physisorption, ne fait intervenir aucune réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle est exothermique et se produit sans modifications de la structure moléculaire, ce qui

la rend alors réversible : les molécules adsorbées peuvent être désorbées. Les forces mises en jeu sont des forces de type Van der Waals et électrostatiques, qui sont des forces faibles pouvant être facilement rompues d'où la possibilité de désorber les molécules. L'énergie dégagée varie généralement entre 5 et 40 kJ/mol [41].

### I.8.1.2 La chimisorption

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de nouvelles liaisons chimiques entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption sont alors plus importantes et peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole [4].

### I.8.2. Isothermes de sorption

L'activité de l'eau  $A_w$  dans un produit dépend principalement de sa teneur en eau  $X$  et de sa température. La courbe représentant pour une température donnée la teneur en eau  $X$  d'un produit en fonction de la valeur de l'activité de l'eau  $A_w$  ou de l'humidité relative de l'air en équilibre HRE est appelée :

- Isothermes d'adsorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit sec,
- Isothermes de désorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit saturé en eau.

La figure I-17 montre que les deux courbes sont en général différentes car l'adsorption et la désorption d'un produit (passage de  $A_w = 1$  à  $A_w = 0,6$ ) entraînent des modifications de structure et de porosité. Il apparaît alors un phénomène d'hystérésis [42].

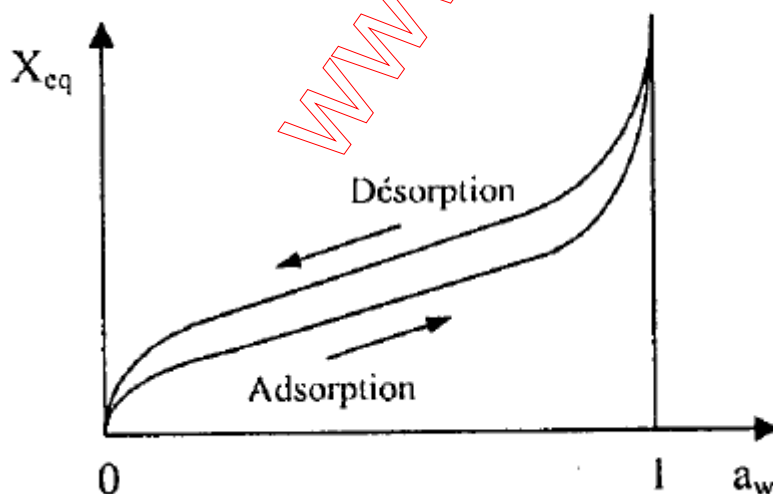


Figure I-17 : Isothermes de sorption illustrant le phénomène d'hystérésis [42].

### I.8.3. Chaleur isostérique

Pour aller plus loin dans l'étude de la thermodynamique de l'eau confinée dans nos systèmes poreux, nous calculons la chaleur isostérique d'adsorption [43]. La chaleur isostérique d'adsorption est une propriété thermodynamique spécifique pour un couple adsorbant-adsorbé. L'information sur la chaleur dégagée/fournie au cours de l'adsorption ou de la désorption est très importante dans l'étude et la compréhension de la cinétique de cette dernière [44]. Elle correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant.

L'isostère représente la variation de la pression partielle  $P$  (ou de la pression relative  $P/P_0$ ) du gaz en fonction de la température; la quantité de gaz fixée à la surface restant constante [45].

La chaleur isostérique de désorption ou d'adsorption peut être calculée à partir d'une relation dérivée de l'équation de Clausius-Clapeyron. Cette relation nécessite à déterminer les isothermes à différentes températures afin de calculer la variation logarithmique de l'humidité relative en fonction de l'inverse de la température, pour une teneur en eau d'équilibre fixée.

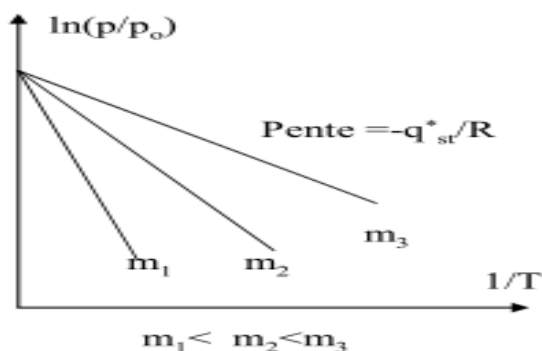
Cependant, à partir des équations modifiées, il est possible d'obtenir l'expression analytique de la chaleur de sorption  $q_{st}$ . Cette approche assume que la chaleur isostérique ne varie pas avec la température [46].

La loi de CLAUSIUS-CLAPEYRON permet d'écrire :

$$d \ln \frac{p}{p_0} = q_{st} - \frac{\Lambda}{RT^2} = \frac{q_{st}^*}{RT^2} \quad (\text{eq3})$$

$\Lambda$  est appelé chaleur de condensation

$q_{st}^*$  est appelé chaleur isostérique nette d'adsorption [45]. Elle représente l'énergie de fixation de l'eau au substrat, c'est-à-dire la chaleur supplémentaire à la chaleur de vaporisation de l'eau pure qu'il faudrait fournir au produit pour le déshydrater pour le cas de la désorption et l'inverse pour le cas de l'adsorption [46]. On peut la déterminer à partir de la pente des isostères [ $\ln(P/P_0)$  en fonction de  $1/T$ ] (figure I-18).



**Figure I-18** : La variation de  $\ln(p/p_0)$  en fonction de  $1/T$  à quantité d'eau adsorbée constante [45].

La relation de HUCKEL permet de relier la chaleur différentielle et la chaleur isostérique nette :

$$q_d = q_{st}^* + \Lambda - R T \quad (\text{eq4})$$

$q_d$  représente la chaleur différentielle d'adsorption qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée.

HUCKEL a montré que la chaleur isostérique d'adsorption qu'il a initialement appelé chaleur isothermale d'adsorption était liée à la chaleur différentielle d'adsorption  $q_d$  [45] par la relation :

$$q_{st} = q_d + R T \quad (\text{eq5}) \quad .$$

www.oxpdf.com

## **I.9.Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présentés une étude bibliographique regroupant une généralité sur les argiles essentiellement sur leur structure, leurs propriétés et leur mécanisme d'hydratation. A travers cette synthèse bibliographique que nous avons réalisée, il apparait que la nature des argiles ainsi le type de cations compensateurs sont les principaux facteurs qui influence l'hydratation des argiles.

Le mécanisme général d'hydratation se fait de manière suivant :

- Hydratation des surfaces externes
- Hydratation des surfaces basales et des cations interfoliaires avec une couche, puis deux couches d'eau pour les cations alcalins Li, Na et instantanément avec deux couches d'eau pour les cations divalents (Ca, Mg) .

Pour l'hydratation des cations, différentes étapes sont décrites :

- Sortie du cation hors de son site vers le centre de l'interfoliaire.
- Hydratation en couches du cation selon son effet de polarisation :
- une puis deux pour les cations très polarisables (Li, Na) et deux couches pour les divalents (Ca, Mg) ou une couche seulement pour les gros cations (K, Rb et Cs).

La chaleur isostérique est une propriété thermodynamique très important pour l'étude cinétique d'adsorption –désorption des argiles.

## **I.11. Références bibliographiques**

- [1] Nouzha Bouziane ; Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, thèse de magistère de l'université de Boumerdes ,2007.
- [2] Bouras Omar ; Propriétés adsorbante d'argiles pontées organophililes : synthèse et caractérisation, thèse de doctorat de l'université de limoges, 2003.
- [3] Bendou Samira ; Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, thèse de magistère de l'université Mhamed Bougara Boumerdes ,2009.
- [4] Hamza Djamel Eddine ; Synthèse et caractérisation de nanoblend polyéthylène haute densité-polystyrène/montmorillonite, thèse de magistère de l'université Mentouri Constantine, 2009.
- [5] Boulekrah Hafida ; Etude compative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, thèse de magistère de l'université du 20 août 1955 Skikda, 2008.
- [6] 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.
- [7] Karine flogéac ; Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols, thèse de doctorat de l'université Reims Champagne-Ardenne, 2004.
- [8] Jad Wakim ; Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses, thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris, 2005.
- [9] Jérôme gaombalet ; Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage, thèse de doctorat de l'école polytechnique ,2010.
- [10] Fabien HUBERT, modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère, thèse de doctorat de l'université de Poitiers ,2008.
- [11] Brahim Khalil Benazzouz ; étude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite, thèse de doctorat de l'université Lille1, 2010
- [12] Erwan-Nicolas Paineau ; Transition des phases dans les argiles, influence de la minéralogie et de morphologie, thèse de doctorat l'institut polytechnique de lorraine, 2011.
- [13] Emna Errais ; Réactivité de surface argile naturelle, étude l'adsorption de colorant anionique, thèse de doctorat de l'université de Strasbourg, 2011.
- [14] Aurèlie Noiret ; Contribution à la caractérisation du comportement géomécanique des roches couverture des réservoirs pétroliers, thèse doctorat de l'institut polytechnique de Lorraine ,2009.
- [15] Eric Ferrage ; Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00 $\ell$  de diffraction des rayons X, thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier - Grenoble I, 2004.

- [16] Kouloughli Salim ; Etude expérimentale de mélanges bentonite-sable –leurs performance comme barrières de confinement dans les CET, thèse de doctorat de l'université de Mentouri Constantine ,2007.
- [17] Amirouche Leila ; Etude de pouvoir de sorption du cuivre, du zinc et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations des micro- ondes, thèse de magistère de l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou,2011.
- [18] Khaled Charradi ; Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires, thèse de doctorat de l'université de 7 Novembre de Carthage et de l'Université de Grenoble, 2010.
- [19] Mohamed Réda Boudchicha ; étude de cristallisation et propriétés mécaniques et diélectriques de céramique préparés à partir de kaolin-dolomite, thèse de doctorat de l'université de El-Hadj Lakhdhar Batna, 2010.
- [20] Murielle Perronnet ; Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique, thèse de doctorat de Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.
- [21] Ferhat Mourad ; Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, thèse de magistère de l'université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.
- [22] Kaouther Benazouz Ahmed ; Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères, thèse de doctorat de l'université de Strasbourg, 2010.
- [23] Batouche Khaled, Intercalation de liquides ioniques par les argiles, thèse de magistère de l'université de Constantine, 2010.
- [24] Stéphanie Sorieul ; Etude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs, thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 2003.
- [25] Elias Assaad ; Etude de processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition, thèse comme exigence partielle de la maîtrise en chimie de l'université du Québec à Montréal, 2006.
- [26] Marc Reinholdt ; Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type Montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'absorption de rayons X et de résonance magnétique nucléaire, thèse de doctorat de l'université Haute Alsace, 2001.
- [27] Houda Attayebi ; Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie, thèse de doctorat de l'université Laval Québec, 2011.



- [28] Mariem Ghayaza ; Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets, thèse de doctorat de l'institut des sciences de la terre d'Orléans, 2012.
- [29] Lina Judith HENAO VALENCIA ; Etude des bases moléculaires de l'agrégation des sols par des exopolysaccharides bactériens, thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier-Grenoble1, 2008.
- [30] Boulechfar Cherifa ; Synthèse et caractérisation des nanocomposites polyéthylène haute densité-montmorillonite à différent pourcentages en montmorillonite, thèse de magistère de l'université de Mentouri Constantine, 2007.
- [31] Do Thi Vi Vi ; Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, thèse de doctorat de l'université de Grenoble et de l'université des sciences de Hochiminh Ville ,2011.
- [32] Moulehcen Née Abdelli Fathia ; Elaboration et caractérisation de nano composites cellulose/montmorillonite, thèse de magistère de l'université de Mhamed Bougara Boumerdes, 2008.
- [33] Fatima Zohra Azzouz ; Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de doctorat de l'université Abou Bakr Belkaide, 2006.
- [34] Tatiana Maison ; Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles, thèse de doctorat de l'école centrale Paris, 2011.
- [35] Benjamine Rotenberg ; Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles, thèse de doctorat de l'université de Paris 6, 2007.
- [36] Adel Benchabane ; Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles -polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur-Strasbourg1, 2006.
- [37] Fabrice Salles ; Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques, thèse de doctorat l'université Paris VI, 2006.
- [38] Mathieu Gautier ; Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, 2008.
- [39] Vincent Châtain ; Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère , thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2004.
- [40] Salah Knani ; Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique, thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007.
- [41] Adil Mouahid ; Mise au point d'un dispositif couple manométrique calorimétrique pour l'étude de l'adsorption de fluides supercritiques dans milieux microporeux et mesoporeux, thèse de doctorat de l'université de Bordeaux ,2010.

[42] Boumediene Touati ; Etude théorique et expérimentale du séchage solaire des feuilles de la menthe verte, thèse de doctorat de l'I.N.S.A. de Lyon et l'université de Tlemcen, 2008.

[43] Patrick Bonnaud ; Thermodynamique et dynamique de l'eau, d'un électrolyte, confinés dans des nanopores : application à l'hydrate cimentaire, thèse de doctorat de université de la méditerranée Aix-Marseille II, 2010.

[44] Nabil Ettlili ; procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour le capture du dioxyde de carbone en post-combustion, thèse de doctorat de l'institut polytechnique de Lorraine ,2008.

[45] M. Hemati ; Cours de l'adsorption industrielle,

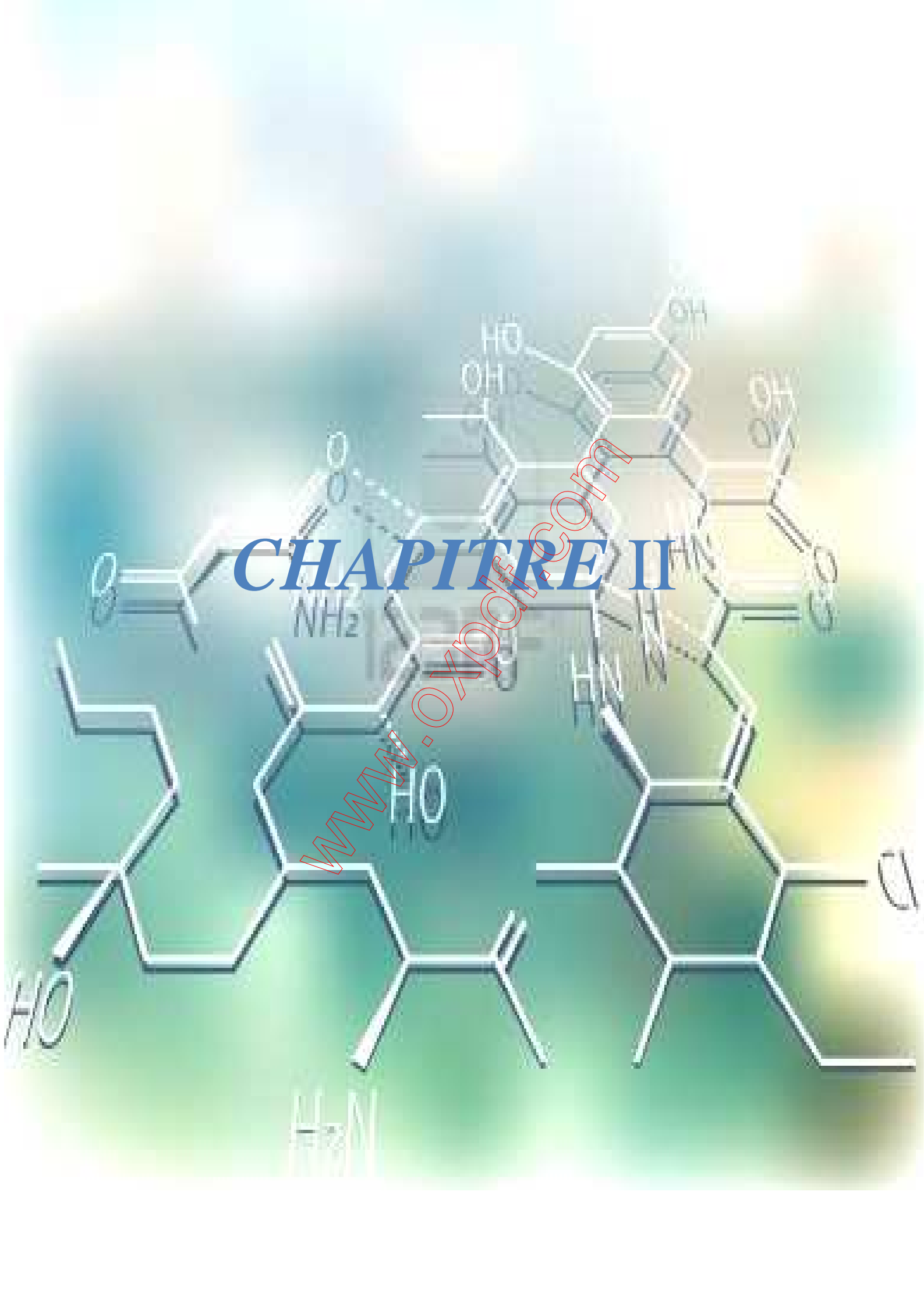
[www.inp-toulouse.fr/\\_.../TICE/.../01Extrait\\_adsorption\\_sechage.PDF](http://www.inp-toulouse.fr/_.../TICE/.../01Extrait_adsorption_sechage.PDF)

[46] S. Akkad, A. Idlimam, A. Lamharrar, M. Essaber, M. Kouhila, et J. Costa ; Evaluation des isothermes de désorption et de la chaleur isostérique de deux plantes aromatiques et médicinales par la méthode gravimétrique statique en vue de leur séchage, Revue des Energies Renouvelables SMSTS'08 Alger (2008) 1 – 6,2008.

WWW.OXPORF.COM

# CHAPITRE II

[www.oxpof.com](http://www.oxpof.com)



# SOMMAIRE

II.1 Introduction.....	43
II.2 Diffraction des rayons X(DRX).....	43
II.2.1 Principe de la Diffraction de Rayons X.....	43
II.2.2 Production des rayons X .....	44
II.2.3 Description de l'appareil.....	45
II.2.3.2 DRX à sec.....	45
II.2.3.2.1 Le diffractomètre.....	45
II.2.3.2.2La spécificité de cet équipement.....	46
II.2.3.2.3Préparation des échantillons .....	46
II.2.3.2.4 Traitement des spectres et identifications des minéraux argileux .....	48
II.3 Spectroscopie Infrarouge .....	48
II.3.1Principe.....	49
II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	49
II.3.3–La spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated Total Reflectance).....	50
II.3.4 La spectroscopie infrarouge en mode transmission.....	51
II.3.5 Mode d'opérateur.....	52
II.3.5.1 Préparation des échantillons .....	53
II.3.5.1.1En mode ATR.....	53
II.3.5.1.2En mode transmission.....	54
II.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	54
II.4.1 Description.....	54
II.4.2 Conditions expérimentales.....	55
II.4.2.1Préparation de l'échantillon.....	56
II.5. Microanalyse EDX.....	56
II.5.1. Description.....	56
II.6.La sorption dynamique de vapeur.....	57
II.6.1Mode d'opérateur.....	58
II.6.1.1Description de l'IGAsorp.....	58
II.6.1.2Préparation de l'échantillon.....	59
II.7 Conclusion.....	61
II.8 Références bibliographiques.....	62

## II.1 Introduction

Ce nouveau chapitre rappelle le principe des différentes méthodes expérimentales qui sont à notre disposition et montre comment elles permettent, dans certaines conditions simplifiées, de mesurer les paramètres physiques d'une montmorillonite échangée par les différents métaux alcalins et alcalino-terreux.

## II.2 Diffraction des rayons X

La découverte des RX était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, essentiellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour déterminer la nature des phases minérales cristallisées présentes dans les échantillons et identifier celles qui réagissent ou qui se forment au cours du traitement. Cette découverte a permis le développement des méthodes d'analyse très performantes [1.2].

### II.2.1 Principe de la Diffraction de Rayons X

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau. Nous avons étudié la diffraction s'effectuant spéculairement sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle  $\theta$  entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

Ou  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayons X incident,  $d_{hkl}$  est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices  $hkl$  désignant la direction des plans considérée dans le cristal) et  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (figure II.1) [3].

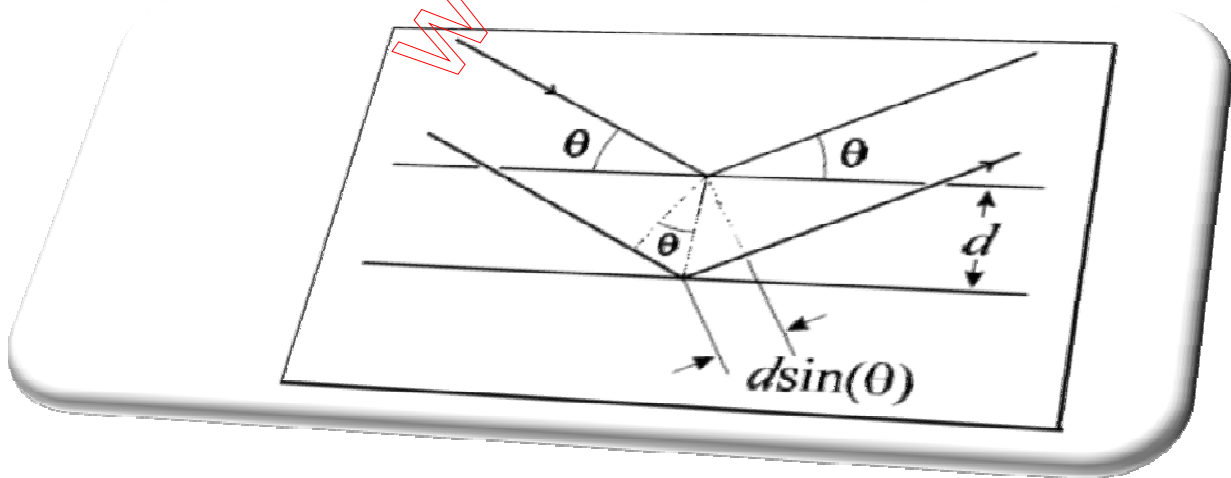
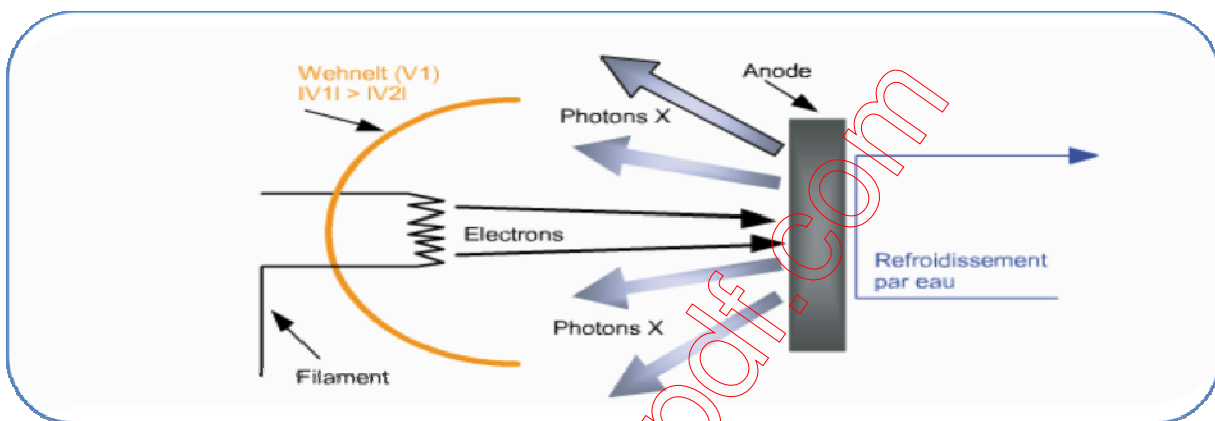


Figure II.1 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg [3].

## II.2.2 Production des rayons X

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique (figure II.2). Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cible métallique (anode ou anticathode). La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2% ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre) [4].



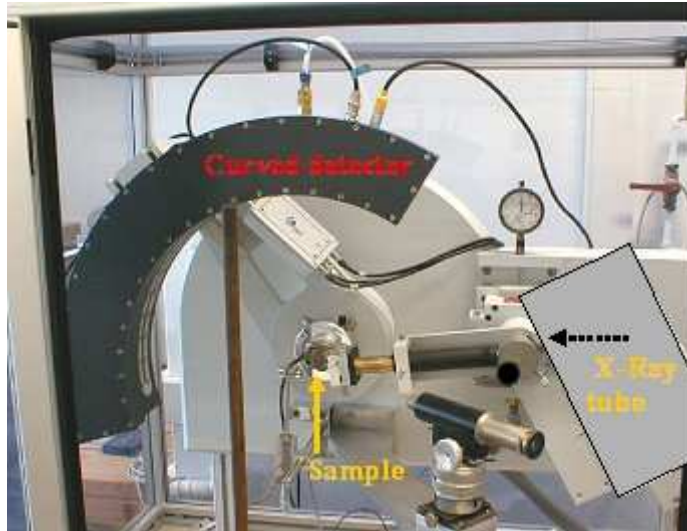
Fig

ure II.2: Schéma de principe de la production des rayons X [4].

## II.2.3 Description de l'appareil

### II.2.3.2 DRX à sec

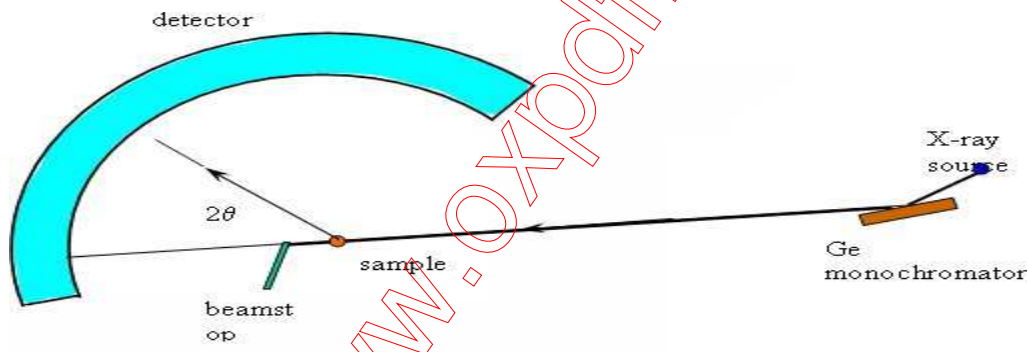
Nous avons utilisés le diffractomètre à rayons X à grand angle équipé d'une source conventionnelle de rayons X (Cu Ka) et d'un détecteur de  $120^\circ$  incurvée (figure II.3). Il est conçu pour toutes les acquisitions de données actuel: poudre cristalline, nanomatériaux, couche mince sur substrat plat, matériau amorphe et composés sensibles à l'air. Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Charles Coulomb à l'Université Montpellier2.



**Figure II.3 :** Diffractomètre INEL CPS120.

### **II.2.3.2.1 Le diffractomètre**

Après réflexion sur un monochromateur Ge (figure II.4), le faisceau atteint l'échantillon (point rouge). L'intensité diffractée est enregistrée dans le détecteur de 120°. Le plan de diffraction est vertical, de façon que la poudre soit simplement déposée sur un support horizontal ou est mis en rotation dans un verre capillaire (l'axe de rotation est celui du cercle détecteur, perpendiculaire au plan) [5].



**Figure II.4:** La configuration du diffractomètre de poudre.

### **II.2.3.2.2 La spécificité de cet équipement**

La taille du faisceau est de 0,05 \* 5 mm. Deux modes de fonctionnement peuvent être utilisés:

- (1) La poudre est simplement mis sur un porte-échantillon horizontal
- (2) Ou la poudre est placée à l'intérieur d'un capillaire en verre fermé qui tourne dans le faisceau.

La plage  $2\theta$  est de 2° à 115° [5].

### **II.2.3.2.3 Préparation des échantillons**

Nous avons utilisé des tubes capillaires qui sont remplis par la poudre d'argile.

1-Le capillaire est chauffé à 200°C pendant deux heures (l'état sec de référence) par un four de type Mettler FP52 (figure II.5) afin de déshydrater nos échantillons.

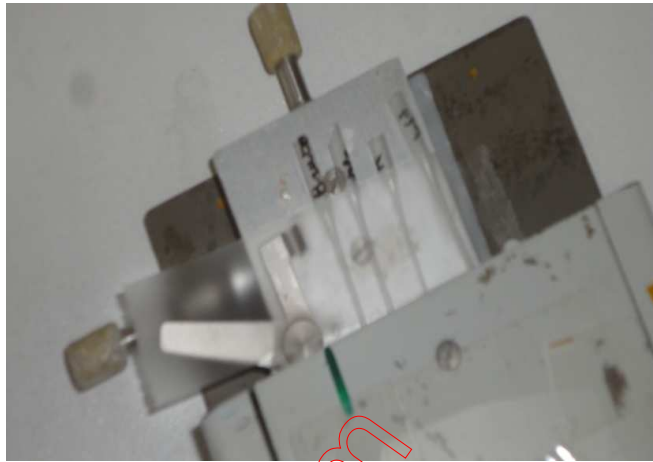
2-Nous avons scellé le capillaire sur place sans éteindre le four pour éviter que l'eau atmosphérique s'adsorbe après traitement thermique.

3-nous avons collé le capillaire avec la tête qui porte l'échantillon (figure II.6-A, B).

4-Nous avons placé la tête sur le diffractomètre (figure II.6-C).



(a)



(b)

**Figure II.5 :** Représentation de l'étape de traitement thermique.

(a) représente le four Mettler FP52.

(b) représente la plaque chauffante dans la quelle les capillaires sont chauffés.



(A)



(B)





(C)

**Figure II.6 :** Photographie de l'étape de mesure.

A, B : Le capillaire est collé sur la tête de diffractomètre.

C : La tête est placée dans le diffractomètre.

#### **II.2.3.2.4 Traitement des spectres et identifications des minéraux argileux**

Le diffractogramme nous donne directement les valeurs de l'intensité diffusée en fonction de  $2\Theta$ .

Le temps d'acquisition d'un diffractogramme est d'environ vers 12h/échantillon.

Dans ces diffractogrammes, nous pouvons extraire la distance  $d_{001}$  à partir de la position des pics, en utilisons la loi de Bragg :  $n \cdot \lambda = 2d \sin\Theta$  avec longueur d'onde  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ .

Les raies  $d_{001}$  correspondent à la distance interfeuillelet à l'état sec de la montmorillonite (M).

### **II.3 Spectroscopie Infrarouge**

Le domaine infrarouge est compris entre  $10 \text{ cm}^{-1}$  et  $12500 \text{ cm}^{-1}$  et est divisé en trois domaines :

- Le lointain infrarouge entre  $10$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$
- Le moyen infrarouge entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$
- Le proche infrarouge entre  $4000$  et  $12500 \text{ cm}^{-1}$

Les spectres présentés dans cette étude ont été collectés dans la région du moyen proche infrarouge. Cette région correspondant d'une part aux empreintes spectrales des groupes fonctionnels constituant les montmorillonites [6].

#### **II.3.1 Principe**

La spectroscopie infrarouge est une technique d'investigation courante sensible aux groupements fonctionnels des phases minérales présentes dans l'échantillon. Elle est applicable aux solides (cristallisés ou amorphes) ainsi qu'aux liquides et aux gaz. Cette méthode est basée sur les interactions d'absorption du rayonnement électromagnétique par la matière. Lorsque la fréquence du rayonnement est voisine de celle provenant du mouvement vibratoire des liaisons chimiques d'un

groupement spécifique, ces liaisons vont rentrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Ainsi pour un même groupement chimique, les variations de longueur ou d'angle de liaison induisent respectivement des vibrations caractéristiques d'élongation  $\nu$  et de déformation  $\delta$  [7].

### II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La majorité des études IR effectuées aujourd'hui fait intervenir une transformée de Fourier. La radiation de la source est 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 recombinaisonnés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur (figure II.7) donnant lieu à un interférogramme permet d'obtenir un spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon. Cette méthode permet d'améliorer la résolution à  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  et a l'avantage d'être rapide [3,7].

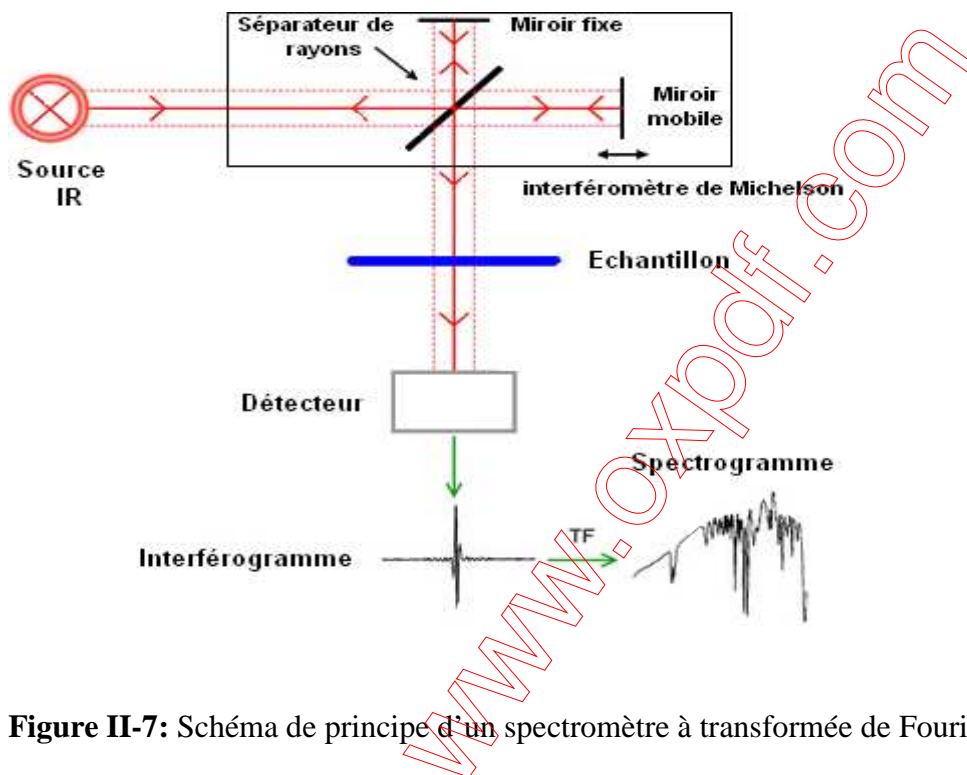


Figure II-7: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [8].

### II.3.2–La spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated Total Reflectance)

Le principe de l'ATR consiste à faire subir au faisceau IR une ou plusieurs réflexions à l'interface entre un matériau transparent dans l'IR, d'indice de réfraction élevé, et l'échantillon, en contact intime avec le cristal (figure II.8). Pour des angles d'incidence supérieurs à un angle critique,  $\Theta_c$ , dont le sinus est égal au rapport de l'indice de réfraction ( $n_2$ ) de l'échantillon (milieu rare) sur l'indice de réfraction ( $n_1$ ) du cristal (milieu dense) (eqII.2), le faisceau subit une réflexion totale à l'intérieur du milieu dense, s'il provient de celui-ci :

$$\Theta_c = \sin^{-1} \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (\text{eqII.2})$$

Le faisceau guidé est légèrement perturbé par l'existence d'onde progressive transversal appelées 'onde évanescente' [6].

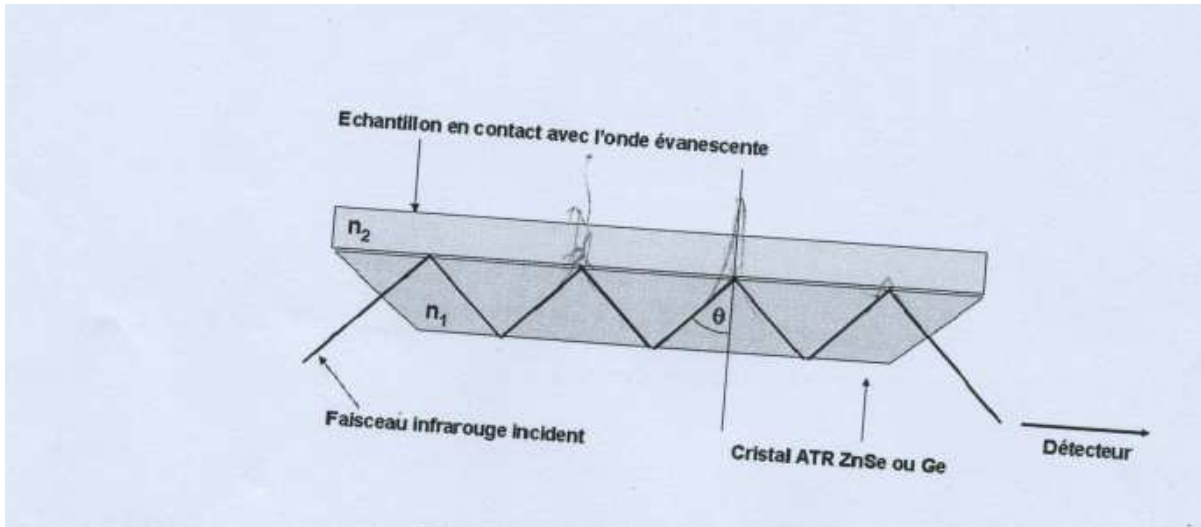


Figure II.8 : Schéma de montage ATR [6].

### II.3.3 La spectroscopie infrarouge en mode transmission

Lorsqu'un rayonnement incident d'intensité  $I_0(\lambda)$ , monochromatique pénètre dans un échantillon absorbant dans l'IR et contenant  $i$  molécules différentes, de concentration  $c$ , de coefficient d'extinction  $\epsilon(\lambda)$ , d'épaisseur  $l$ , (Figure II.9) le rayonnement transmis obéit à la loi de Beer-Lambert (eqII.3) [6].

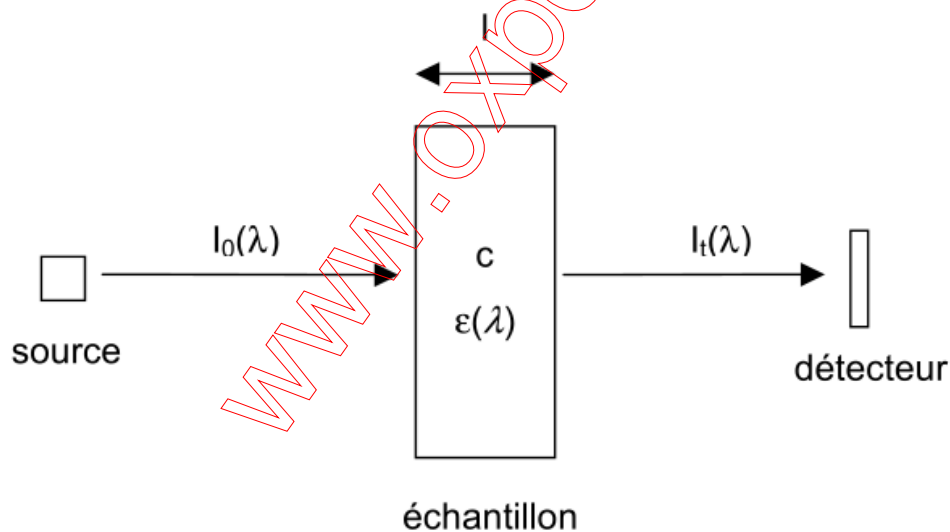


Figure II.9 : Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert.

On définit alors la transmittance  $T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)}$  souvent exprimée en %.

On emploie également l'absorbance (ou densité optique) définie par :

$$A(\lambda) = -\log \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} = -\log T(\lambda) \quad (\text{eqII.3})$$

### II.3.4 Mode d'opérateur

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge BRUKER IFS 66V (figure II.10) fonctionnant sous vide primaire ( $2 \times 10^{-2}$  mbar). La source pour l'infrarouge moyen est un globar (céramique de carbure

chauffée) et une séparatrice KBr pour le Michelson. Le cristal est du diamant. Le détecteur est un DTGS (Deutérium Telluride Gallium Sélénium) pyroélectrique, qui est linéaire sur la gamme ( $7500\text{cm}^{-1}$ - $400\text{cm}^{-1}$ ). Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Charles Coulomb à l'Université Montpellier2.



(a)



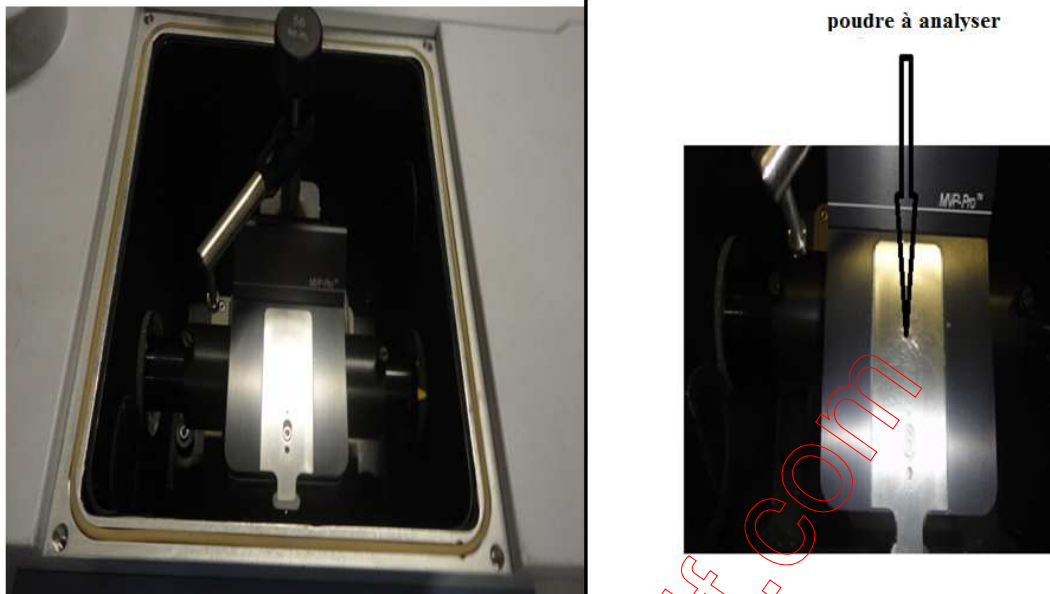
(b)

**Figure II.10 :** (a) Photographie de montage infrarouge BRUKER IFS 66V  
(b) photographie de logiciel de traitement des données.

### *II.3.4.1 Préparation des échantillons*

#### *II.3.4.1.1 En mode ATR*

Nous avons mis la poudre sur le crystal de diamant et on la maintient à l'aide de potence (figure II.11) pour qu'elle soit bien en contact avec le crystal et aussi pour pas être aspirer lorsque on fait le vide.



**Figure II.11** : Photographie d'un accessoire ATR-diamant (Crystal de diamant).

#### **II.3.4.1.2 En mode transmission**

Les poudres d'argile sont homogénéisées dans du bromure de potassium à raison de 1mg d'argile dans 300 mg de KBr, puis pastillées on appliquant une force de 8 tonnes. Nous avons mis les pastilles dans une étuve pendant une nuit pour les déshydrater.

Cette pastille est alors analysée en condition d'air ambiante entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **II.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

#### **II.4.1 Description**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique.

L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point

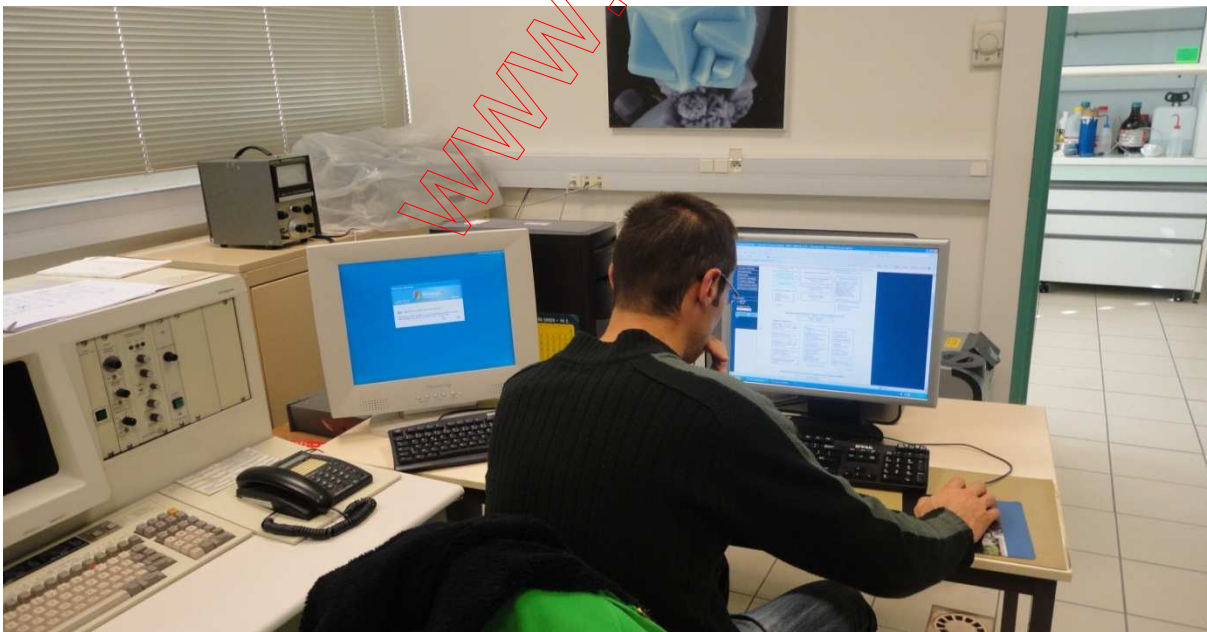
considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [9].

#### **II.4.2 Conditions expérimentales**

Les morphologies des échantillons ont été observées avec un microscope électronique à balayage **Hitachi S4800**, équipé d'un détecteur **scintilateur** et de logiciel **PCSEM** couplé à un système de microanalyse EDX (Figure II.12).



(a)



(b)

**Figure II.12:** (a) : photographie d'un microscope électronique à balayage **Hitachi S4800**.  
(b) : photographie de logiciel **PCSEM**.

### **II.4.2.1 Préparation de l'échantillon**

Les échantillons ont été préparés sous la forme de dépôts de poudre sur scotch graphite, monté sur un support en métal. Il est nécessaire de métalliser les échantillons non conducteurs, ou les poudres trop dispersées, pour lesquelles le contact électrique entre les grains est insuffisant. Une métallisation de l'échantillon, par dépôt sous vide ( $10^{-1}$  mbar) d'une fine couche de carbone, permet un meilleur écoulement des charges (figure II.13).



**Figure II.13 :** Photographie de l'étape de carbonisation des argiles.

## **II.5. Microanalyse EDX**

### **II.5.1 Description**

Divers appareils peuvent être couplés au microscope électronique pour effectuer des analyses complémentaires, basées sur d'autres types d'interaction électron-matière. Ainsi, le microscope que nous utilisons est couplé à un système de microanalyse chimique EDX. Un détecteur à fenêtre de bore capte les photons X émis par l'objet (argile). Ces photons X sont issus de l'interaction des électrons du faisceau incident avec les électrons des couches internes des atomes de l'objet. Les collisions inélastiques provoquent l'éjection d'électron des couches internes et la formation de lacune. Celles-ci sont immédiatement comblées par des électrons des couches supérieures. Ces transferts d'électrons s'opèrent avec une émission des photons X d'énergies (et donc de longueurs d'onde) caractéristiques des atomes excités. L'étude du rayonnement X émis, en énergie (ou en longueur d'onde) et en intensité, sous forme d'un spectre de raies caractéristiques des atomes, permet donc une analyse qualitative et quantitative du matériau irradié. Il faut noter cependant que tous les éléments ne peuvent être détectés : par exemple, les éléments les plus légers que le B [10].

### *Remarque :*

Nous avons préparé les échantillons pour l'analyse EDX de la même façon que celle suivie pour l'analyse MEB.

## ***II.6.La sorption dynamique de vapeur***

La sorption dynamique de vapeur est une technique gravimétrique pour l'étude des phénomènes d'interactions des vapeurs avec les solides. Les interactions les plus couramment étudiées concernent les vapeurs d'eau. La raison de cela étant la présence de l'humidité ambiante (taux d'humidité) lors de la fabrication, le stockage et l'utilisation des matériaux. Dans les conditions ambiantes, les domaines tel que l'agro-alimentaires, l'industrie pharmaceutiques, ainsi que les industries plasturgiques, papetières, chimiques ou encore en géologie sont vivement intéressés par cette problématique. La mesure des isothermes de sorption d'eau est devenue une technique de caractérisation fondamentale dans beaucoup de ces domaines. La technique consiste en :

- Un échantillon maintenu dans une chambre à température contrôlée.
- Une microbalance, pour mesurer la quantité d'eau adsorbée ou désorbée par l'échantillon.
- Un flux de gaz inerte (N<sub>2</sub> ou Ar), pour une maîtrise du taux d'humidité dans la chambre de mesure. Ce contrôle est rendu possible en jouant de manière précise sur le mélange d'un flux de gaz sec (pur) avec un flux de gaz saturé en vapeur d'eau.

Les mesures sont généralement effectuées à pression constante et avec un débit total de gaz fixe (250ml/min), afin de minimiser les variations de poids liées à la poussée d'Archimède. L'utilisation à différentes températures fixes permet d'obtenir des isothermes de sorption en faisant varier le taux d'humidité. L'acquisition d'un point se fait lorsqu'il y a un équilibre au niveau de la masse mesurée. Celle-ci est très sensible à la température, cela nécessite donc un contrôle précis de la température. Les isothermes à plusieurs températures sont utilisées pour étudier la thermodynamique des processus de sorption [11], c'est-à-dire les chaleurs isostériques par exemple.

### ***II.6.1 Mode d'opérateur***

L'enregistrement des isothermes d'adsorption-désorption d'eau est la base de ce travail. Ces dernières donnent directement la quantité totale d'eau adsorbée par l'unité de masse du produit en équilibre pour une pression relative d'eau donnée, pour l'adsorption et désorption.

L'appareil de mesure utilisé est l'**IGAsorp**.

#### ***II.6.1.1 Description de l'IGAsorp***

**IGAsorp** est un analyseur compact pour la caractérisation de sorption des matériaux sous conditions précises de température, d'humidité relative et de débit. Les études de sorption d'eau sont réalisées avec un débit de gaz humidifié sous pression atmosphérique (Figure II.14). L'évolution des processus de sorption est mesurée avec une microbalance de haute sensibilité. Il convient à toute une gamme



d'études couvrant la recherche fondamentale jusqu'à l'assurance routine de la qualité. Il permet de réaliser les études isothermes en fonction d'humidité (0-95%) sur une plage de température de 5°C à 85°C. Un dispositif de chauffage optionnel permet les études de séchage et expériences de désorption thermique, jusqu'à 350 °C.



**Figure II.14:** Photographie de l'IGAsorp.

### ***II.6.1.2 Préparation de l'échantillon***

L'échantillon est placé dans une microbalance (Figure II.15) et déshydraté à  $T=200^{\circ}\text{C}$  pendant 3h. La température de mesure est alors imposée ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ ) par le bain thermostaté durant l'enregistrement de l'isotherme. La vapeur d'eau est assurée par l'appareil en jouant sur les deux flux

de gaz (gaz sec et gaz saturé en eau). L'humidité relative et la masse de l'échantillon sont enregistrées en continu. L'enregistrement de l'isotherme complète demande 3 à 4 jours par échantillon.



**Figure II.15** : Photographie de microbalance de l'IGA-sorp.

www.oxford.com

## ***II.7 Conclusion***

Nous avons décrit dans une partie de ce chapitre le principe de la sorption dynamique de vapeur. Cette technique permet de faire une étude sur le phénomène de l'adsorption et désorption de l'échantillon sous atmosphère d'eau contrôlée et faire aussi une étude thermodynamique entre l'adsorbant et l'adsorbat par exploitation des isothermes d'adsorption-désorption de l'adsorbant.

Finalement nous avons considéré que l'utilisation des méthodes de Rayons X, EDX, MEB et IR sont des outils indispensables à la caractérisation physico-chimique des minéraux argileux.

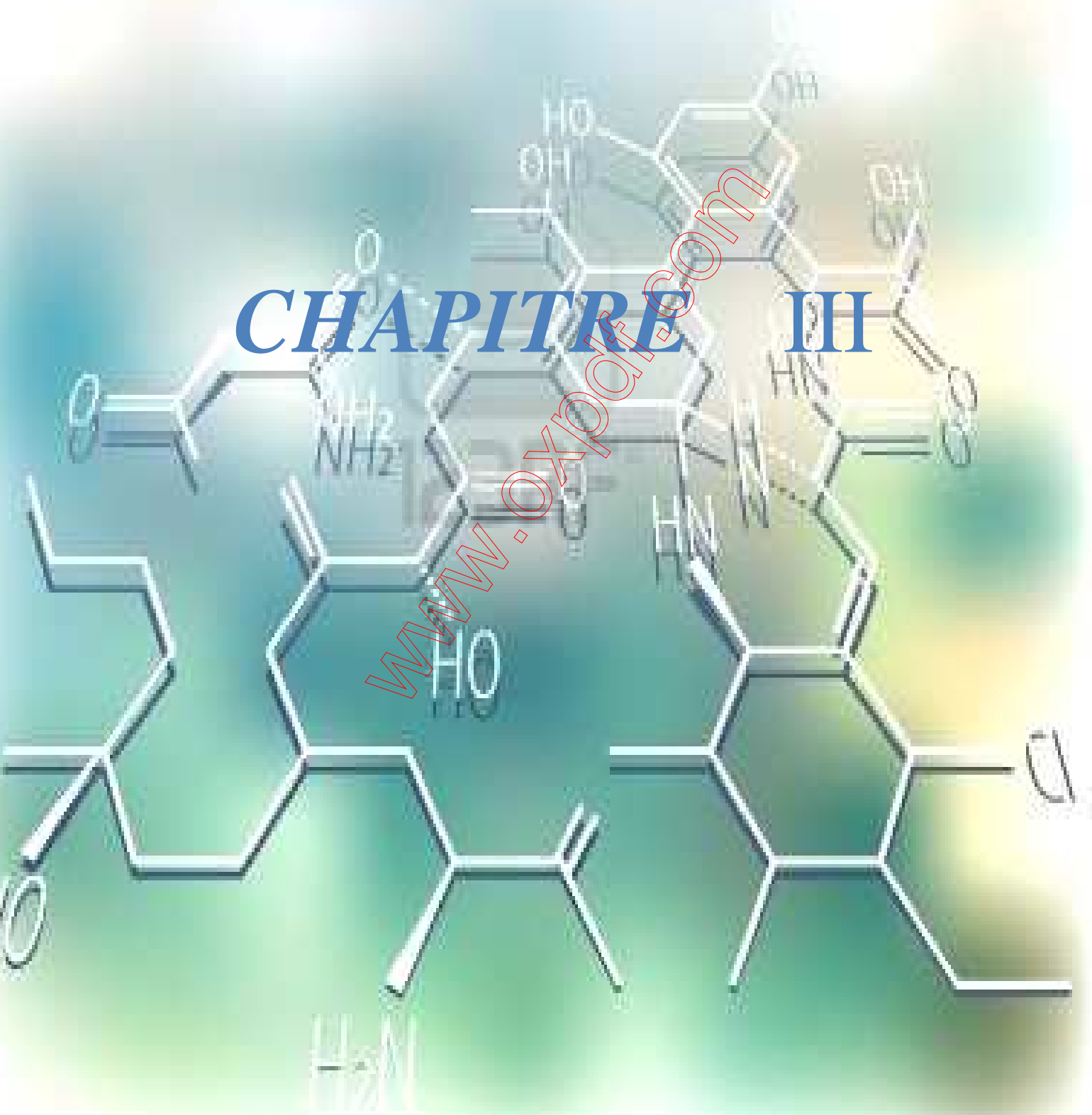
[www.oxpdf.com](http://www.oxpdf.com)

## ***II.7 Références bibliographiques***

- [1] Nicolas Maubec ; Approche multi-échelle du traitement des sols à la chaux .Etude des interactions avec les argiles, thèse de doctorat de l'université de Nantes, 2010.
- [2] Zater Mounia ; Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction desRX des Oxalates mixtes a base de cuivre, de titane et de plomb, thèse de Magistère de l'université Mentouri de Constantine, 2007.
- [3] Anthony Loiseau ; Elaboration et caractérisation de nano composites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène, thèse de doctorat de l'université de Maine, 2006.
- [4] **Science des Matériaux - Production des Rayons X**, <http://nte.enstimac.fr/SciMat/co/SM2ac2.html>
- [5] Scientific Equipments of the L2C, Dpt. CVN, X-Rays Diffraction, [http://www.lcvn.univmontp2.fr/instrumentation/Presentation\\_Appareils/Instruments/Tableau\\_Recap/index.php](http://www.lcvn.univmontp2.fr/instrumentation/Presentation_Appareils/Instruments/Tableau_Recap/index.php).
- [6] Anne Delille ; Etude in situ, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un bio film de Pseudomonas fluorescents et de sa réponse aux variations de la quantité de carbone organique dissous : application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d'une eau de distribution, thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré, Nancy I, 2007.
- [7] Erwan-Nicolas Paineau ; Transition des phases dans les argiles, influence de la minéralogie et de morphologie, thèse de doctorat l'institut polytechnique de lorraine, 2011.
- [8] Camille Truche ; Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, thèse de doctorat de l'université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2010.
- [9] Mariem Ghayaza ; Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, 2012.
- [10] Hélène Gailhanou ; Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux, thèse de doctorat de l'université de Aix-Marseille, 2005.
- [11] Mercer Instruments - IGAsorp pour sorption dynamique de vapeur, <http://www.mercer-instrument.com/fr/production/IGAsorp.php>.

# CHAPITRE III

[www.oxpote.com](http://www.oxpote.com)



# SOMMAIRE

III.1 Introduction.....	66
III.2 Préparation et caractérisations des échantillons étudiés.....	66
III.2.1 Définition de l'échantillon .....	66
III.2.2 Purification de l'argile brute.....	66
III.2.3 Echanges des cations compensateurs.....	68
III.3 Caractéristiques physico-chimique.....	70
III.3.1 Composition chimique.....	70
III.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	72
III.3.2.1 DRX à sec.....	72
III.3.3 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	78
III.3.3.1 Montmorillonite brute.....	78
III.3.3.2 Montmorillonite échangés avec les métaux alcalins et alcalino- terreux.....	79
III.3.4 Caractérisation par Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	84
III.3.4.1 IRTF en mode ATR.....	84
III.3.4.2 IRTF en mode transmission.....	88
III.4 Etude thermodynamique de l'adsorption et désorption.....	91
III.4.1 Interprétation des isothermes d'adsorption-désorption d'eau.....	91
III.4.2 Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption .....	104
III.4.2.1 Chaleur isostérique d'adsorption-désorption pour les métaux alcalins .....	105
III.4.2.2 Chaleur isostérique d'adsorption-désorption pour les métaux alcalino-terreux...	109
III.5 Conclusion.....	117
III.6 Références bibliographiques.....	118

### ***III.1 Introduction***

Nous présenterons dans une première partie de ce chapitre la méthode de purification des argiles ainsi que l'échange des cations compensateurs. Dans deuxième partie, nous caractériserons les argiles obtenues afin d'obtenir leurs compositions chimiques et leurs structures. La troisième partie de ce travail sera réservée à l'étude thermodynamique de l'adsorption et la désorption d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalin et alcalino-terreux.

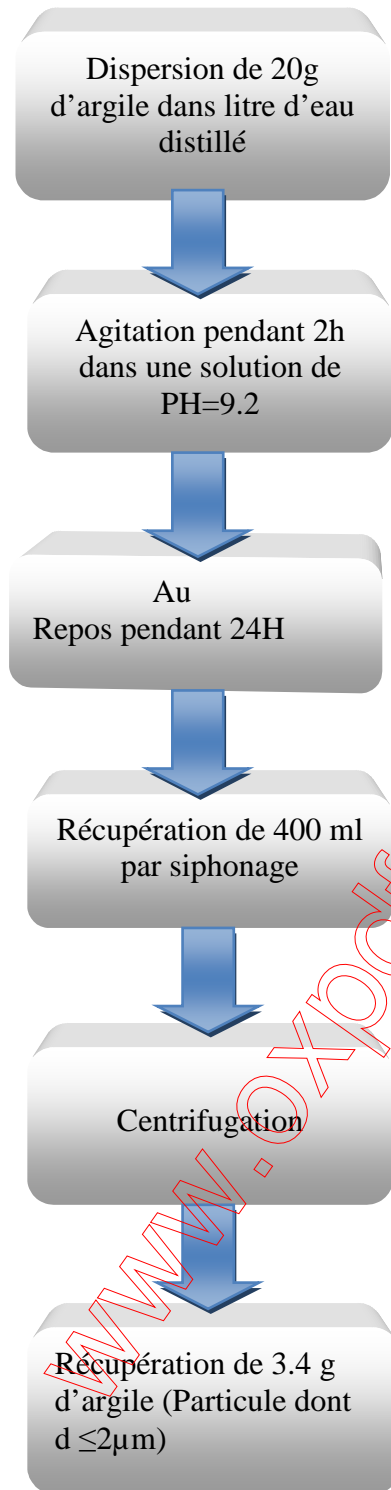
### ***III.2 Préparation et caractérisations des échantillons étudiés***

#### ***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 est souvent utilisée comme échantillon de référence dans les études se rapportant aux montmorillonites. La préparation de la montmorillonite homogène 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 9.2. En suite, la suspension est versée dans une éprouvette à pied d'un litre où elle est laissée au repos pendant une nuit. Les 400 cm<sup>3</sup> situés dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille inférieure à 2 µm. Ils sont prélevés par siphonage. Cette façon, les argiles sont débarrassées des impuretés, les conditions de sédimentation sont donc meilleures lorsque la suspension est laissée au repos plus longtemps.



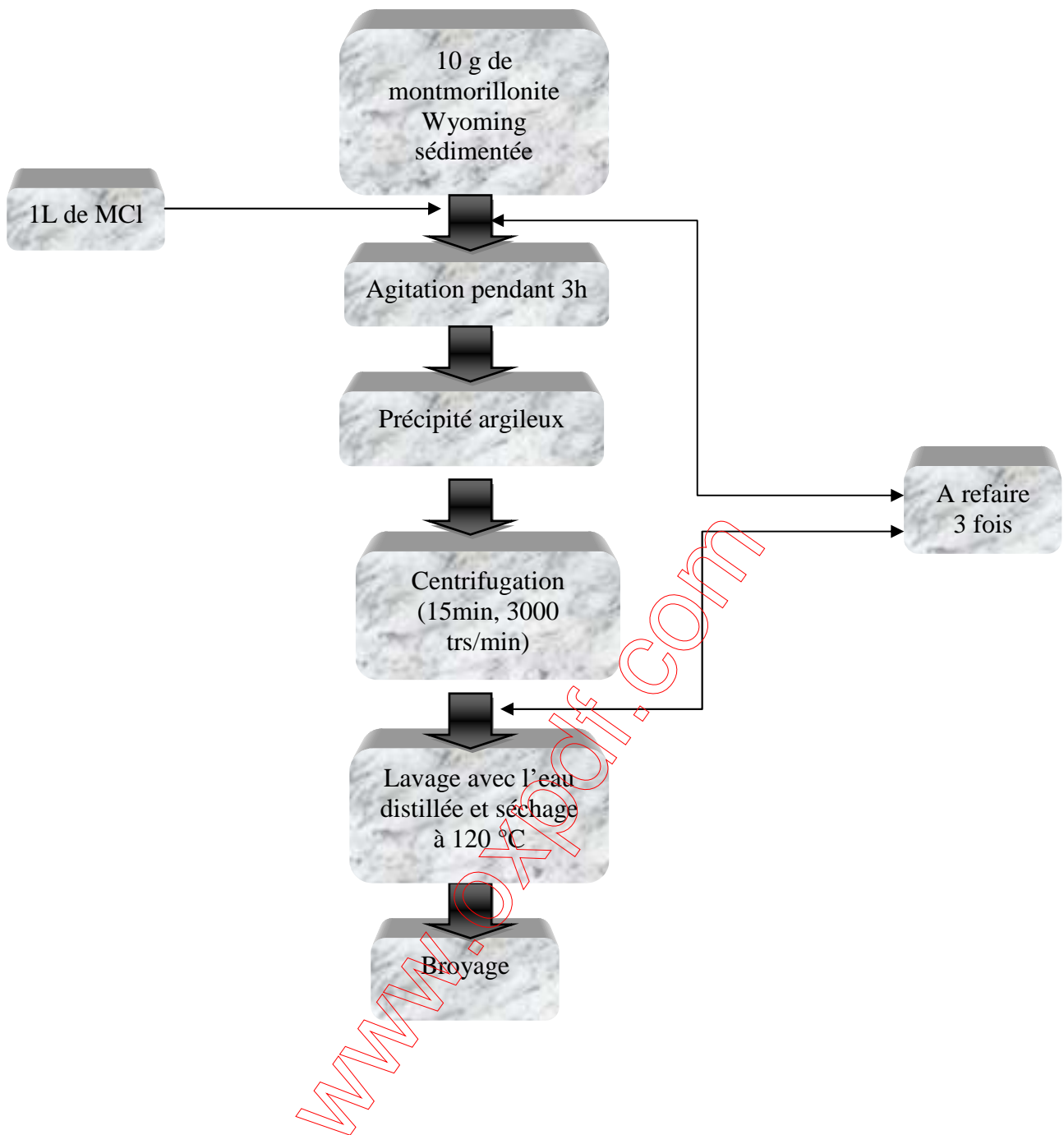
**Figure III.1.a:** Protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite Wyoming à son état brute.



### *III.2.3 Echanges des cations compensateurs*

Nous avons étudié une montmorillonite homoionique Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, et Ba. Nous avons dispersés 10 grammes d'argile prétraitée dans 1 litre d'une solution 1M, MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba), (figure III.1.b). Puis, la suspension est agitée pendant 3 heures, puis centrifugés durant 15 minutes à 3000 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  $\text{AgNO}_3$ ). L'argile est ensuite séchée dans étuve à 80°C, puis broyée finement avec un mortier.

www.oxpdf.com



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

### III.3 Caractéristiques physico-chimique

#### III.3.1 Composition chimique

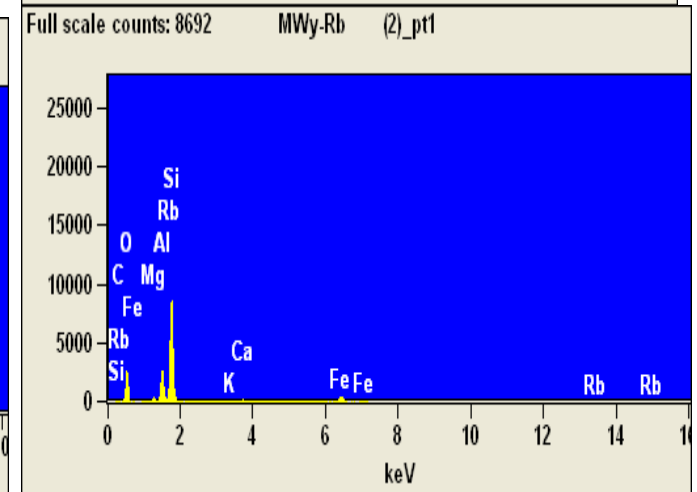
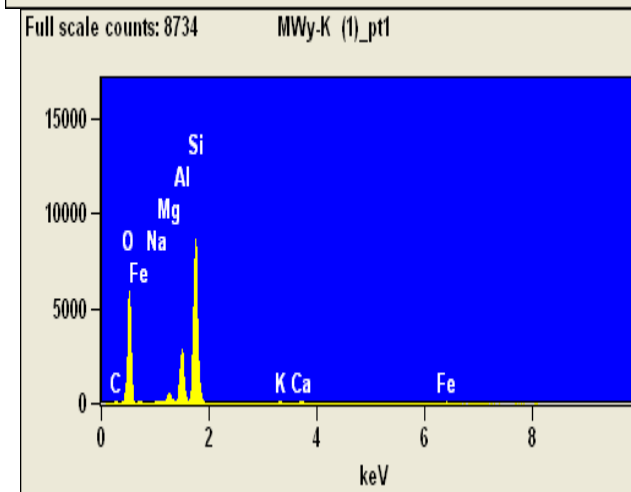
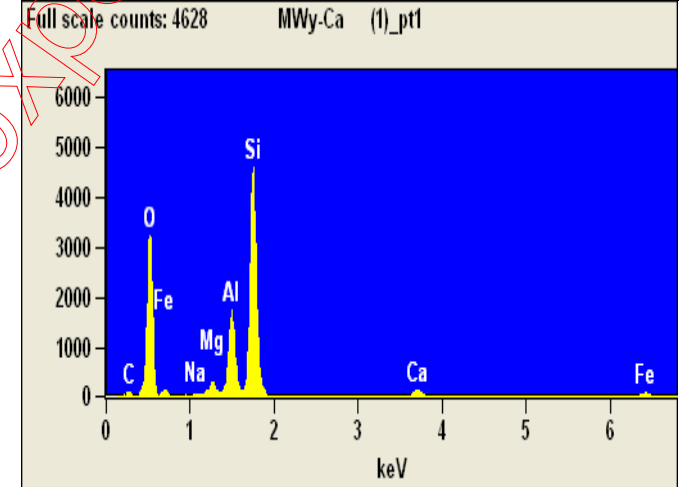
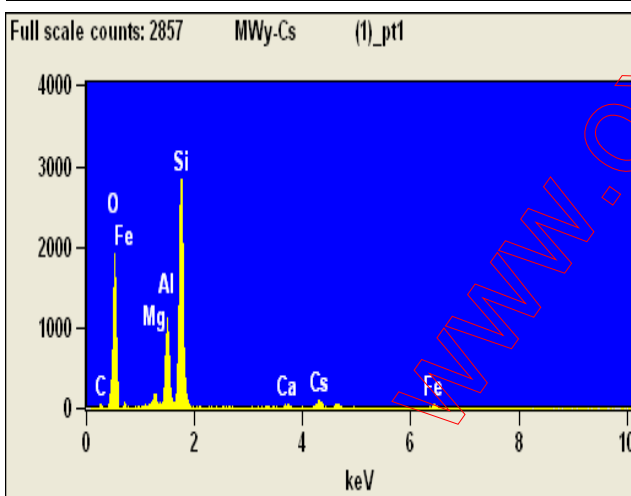
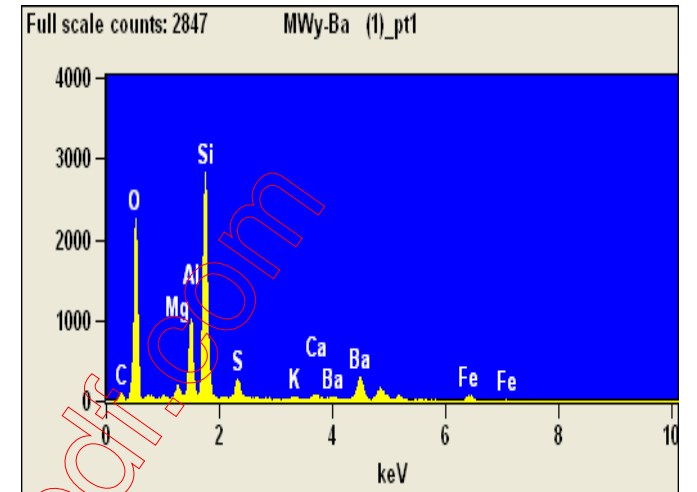
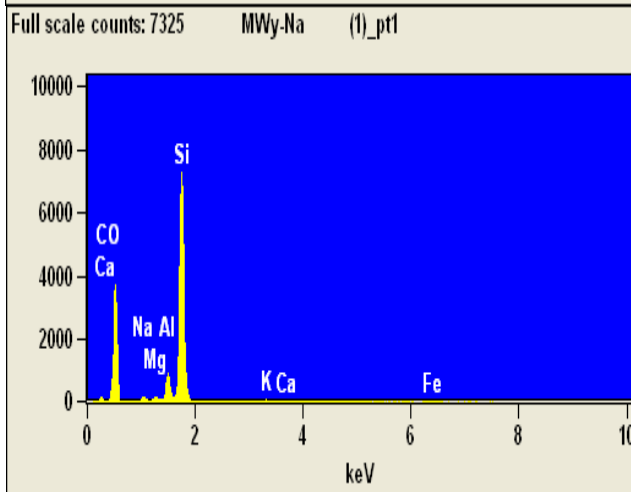
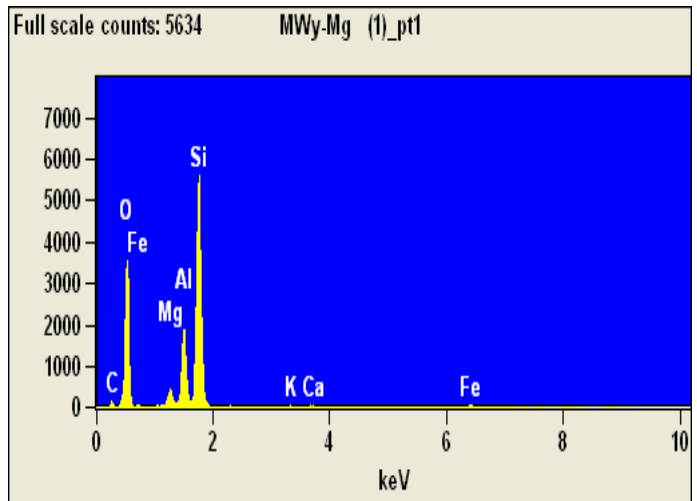
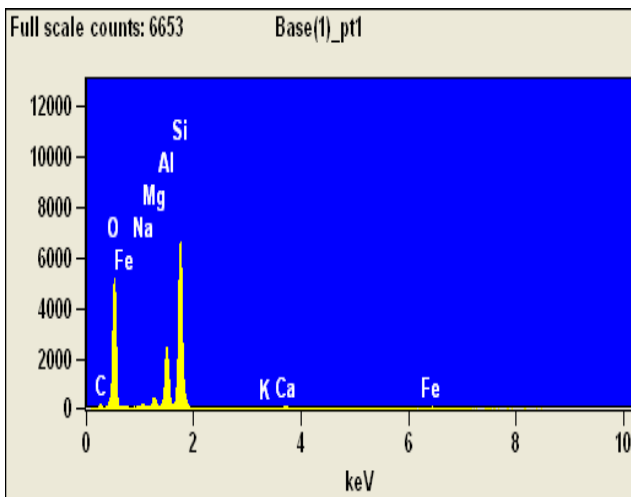
Nous avons dans un premier temps caractérisé les argiles homoionique par l'analyse EDX (tableau III.1).

	MWy-sédiment	MWy-Na	MWy-K	MWy-Rb	MWy-Cs	MWy-Mg	MWy-Ca	MWy-Ba
O%	74,04	77,83	71,32	73,68	79,03	70,41	71,42	70,97
Na%	0,65	0,89	0,18	-	-	-	0,05	-
Mg%	1,2	0,36	1,18	1,01	1,09	1,57	1,23	1,23
Al%	6,15	2,51	5,83	5,44	5,36	6,52	6,71	6,19
Si%	16,71	17,81	19,48	17,15	13,82	19,43	18,71	17,35
K%	0,08	0,19	0,26	0,17	-	0,09	-	0,12
Ca%	0,32	0,04	0,37	0,25	0,09	0,23	0,65	0,41
Fe%	0,84	0,33	1,35	1,28	0,29	1,72	1,21	1,06
Rb%	-	-	-	1	-	-	-	-
Cs%	-	-	-	-	0,29	-	-	-
Ba%	-	-	-	-	-	-	-	2,64

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

L'analyse par EDX des échantillons montre la présence des éléments suivants : Al, Si, Fe, Mg, Ba, Ca, Na, K, Rb, Cs (figure III.2) [1]. Les résultats obtenus montrent que le processus d'échange est quasiment complet [2].

Ces résultats confirment ceux trouvés par l'analyse chimique qui a révélé aussi la présence de ces éléments [1].



**Figure III.2 :** Spectre de dispersion en énergie (EDX) pour des différents d'échantillon d'argile.

### **III.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X**

#### **III.3.2.1 DRX à sec**

Une donnée importante pour notre étude est de connaître les distances interfoliaires. Les mesures sont effectuées à l'état sec après que l'échantillon ait été déshydraté pendant 2h à 200°C. On obtient l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  (figure III.3). De ces diffractogrammes, nous pouvons extraire la distance  $d_{001}$  à partir de la position des pics, en utilisant la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta \quad \text{avec longueur d'onde } \lambda = 1.5418 \text{ \AA}.$$

Les raies  $d_{001}$  correspondent à la distance interfeuille de la montmorillonite (M).

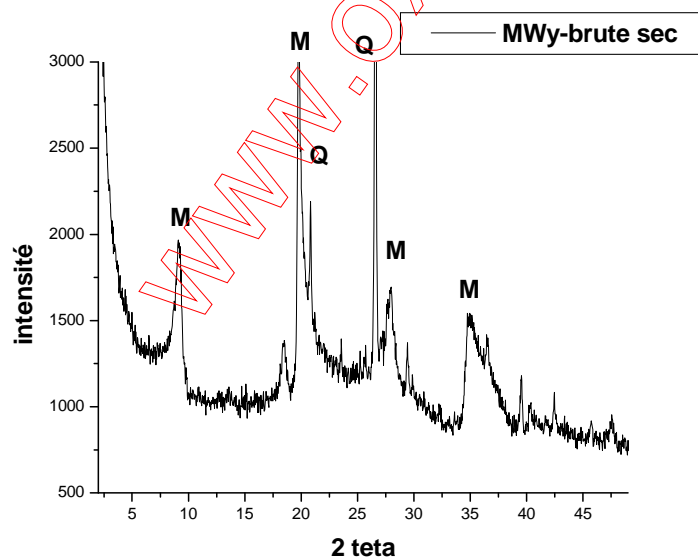
Pour les argiles homoioniques, à l'état déshydraté, le cation monovalent se place dans ou proche du site hexagonal, en fonction de sa taille du cation considéré. Il est classique de considérer que, pour les alcalins, les seuls cations qui peuvent réellement rentrer dans le site hexagonal sont les cations Li et Na. Le cation K possède une taille qui lui permet de rentrer partiellement dans la cavité. Par contre, les autres cations, i.e (Rb et Cs), sont trop gros pour pouvoir rentrer dans le site d'accueil. Il résulte de ces facteurs géométriques que les feuillets peuvent se fermer totalement pour les cations Li et Na et que ces derniers peuvent légèrement bouger dans les sites hexagonaux. Pour les cations plus gros, les feuillets doivent s'écarter. Cette description en taille de cations permet d'expliquer les mesures d'espacement interfoliaires réalisées par diffraction des rayons X [3].

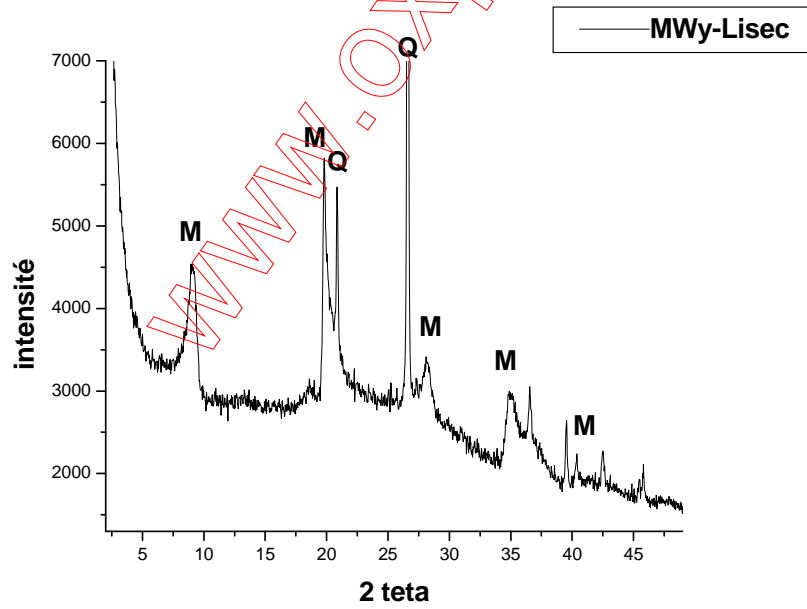
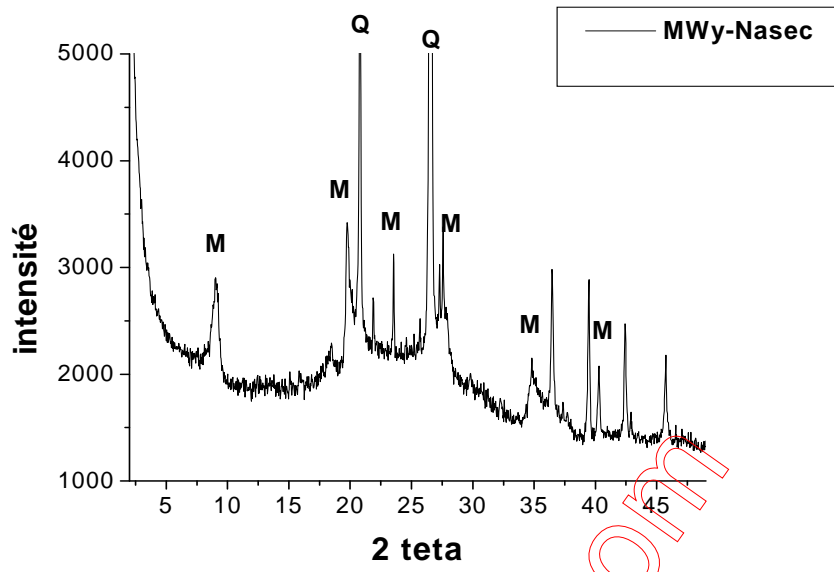
Dans notre cas les diagrammes de poudre d'une montmorillonite brute et échangée à l'état sec sont représentés sur la (figure III.3). L'examen des diffractogrammes des échantillons traités indique que la totalité des impuretés se composent de silice sous forme de quartz (Q).

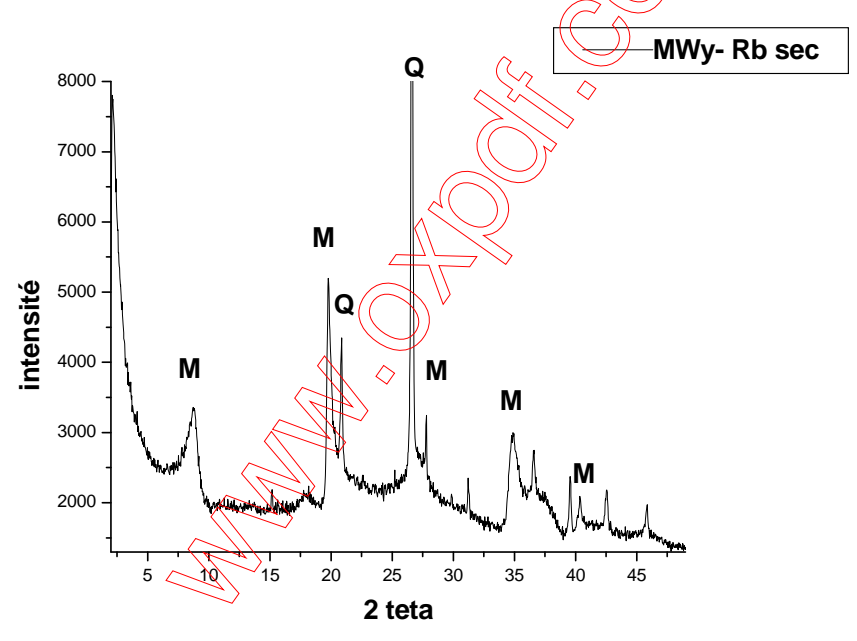
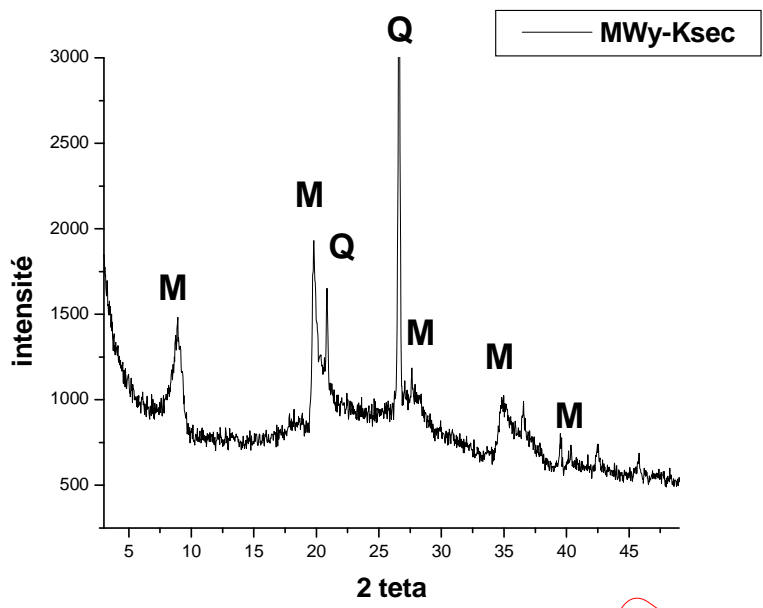
Pour Li, Na et Ca, nous avons trouvé à l'état sec des valeurs très proches de la valeur théorique attendue (9.6Å). Pour les cations (K, Rb, Cs, Mg et Ba), les valeurs de  $d_{001}$  sont plus élevées comme nous pouvions nous y attendre.

montmorillonite	d <sub>001</sub> expérimental notre étude	d <sub>001</sub> selon [4]	d <sub>001</sub> selon [3]	d <sub>001</sub> selon [5]	d <sub>001</sub> selon [6]
MWy-brute	9.64	9.57	9.6		
MWy-Na	9.69	9.7	9.6		9,76
MWy-Li	9.75	9.86	9.6		
MWy-K	10.03	10.10	10.6		10,15
MWy-Rb	10.38	10.51			
MWy-Cs	10.67-11.03-11.6	10.7-11.08-11.6	11.6		
MWy-Mg	10.45	10.59		10.59	
MWy-Ca	9.8	9.79		9.8	11,34
MWy-Ba	10.15	10.21		10.21	

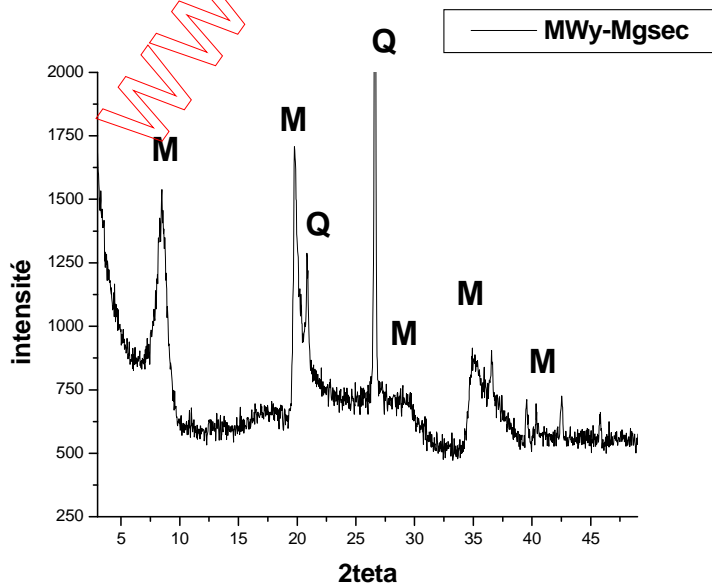
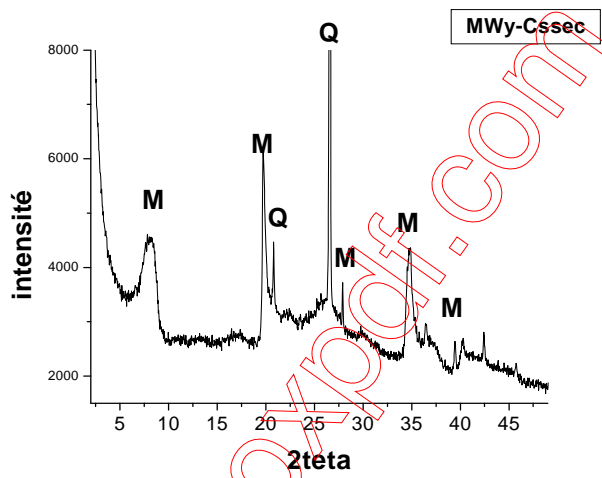
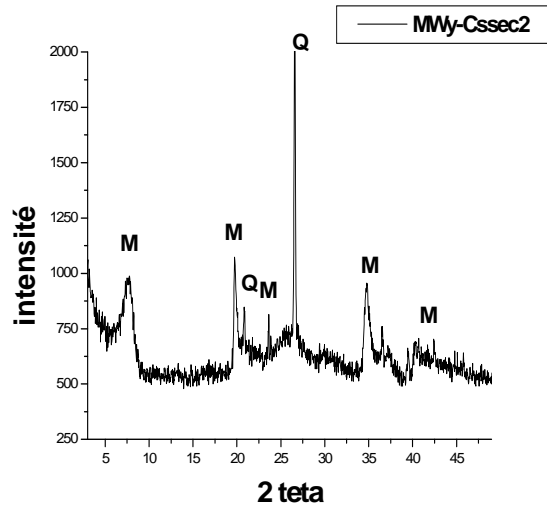
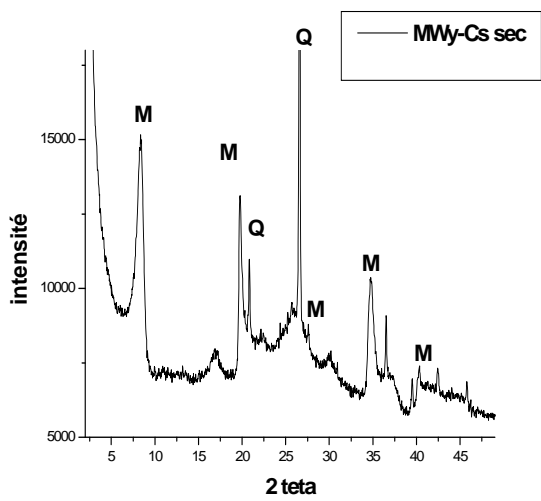
**Tableau III.2 :** Caractéristique de la montmorillonite échangée par des métaux alcalins et alcalino-terreux selon l'axe c à sec.

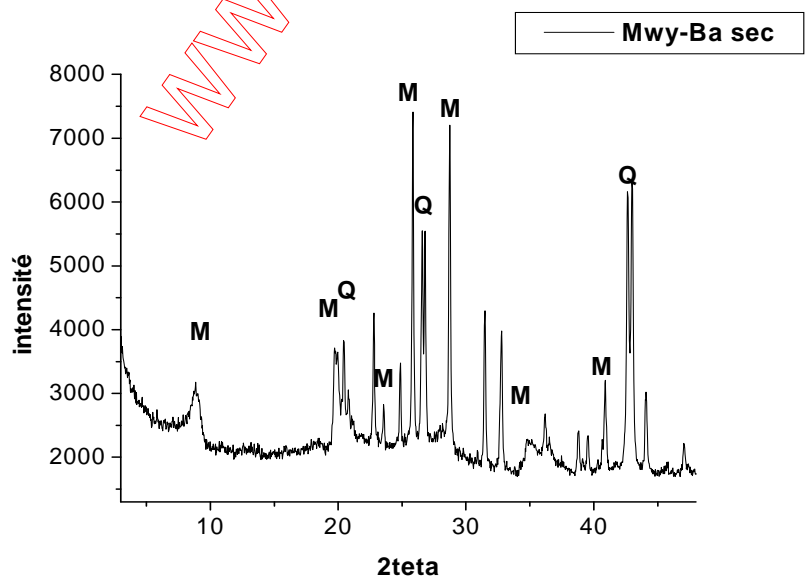
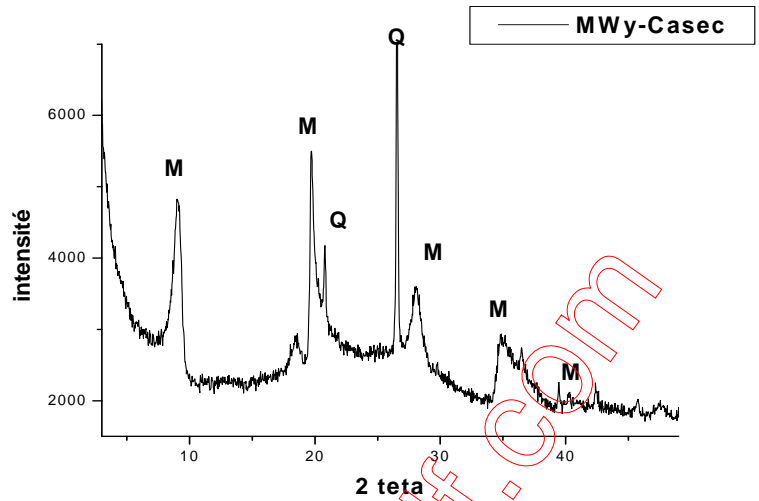










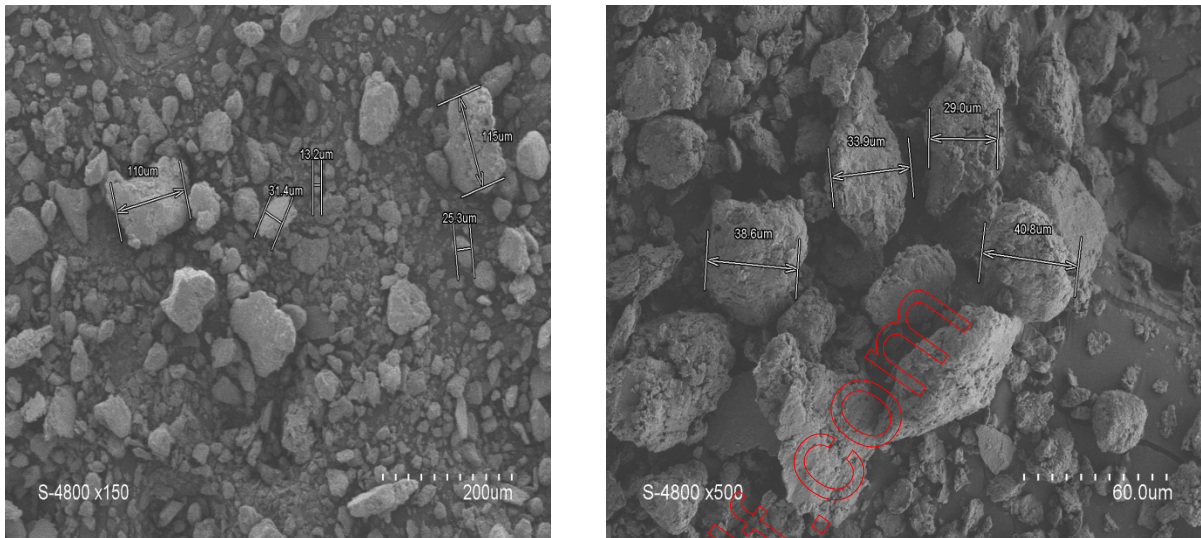


**Figure III.3 :** Diffractogrammes X d'une montmorillonite échangée pour les métaux alcalins et alcalino-terreux à sec. (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz.

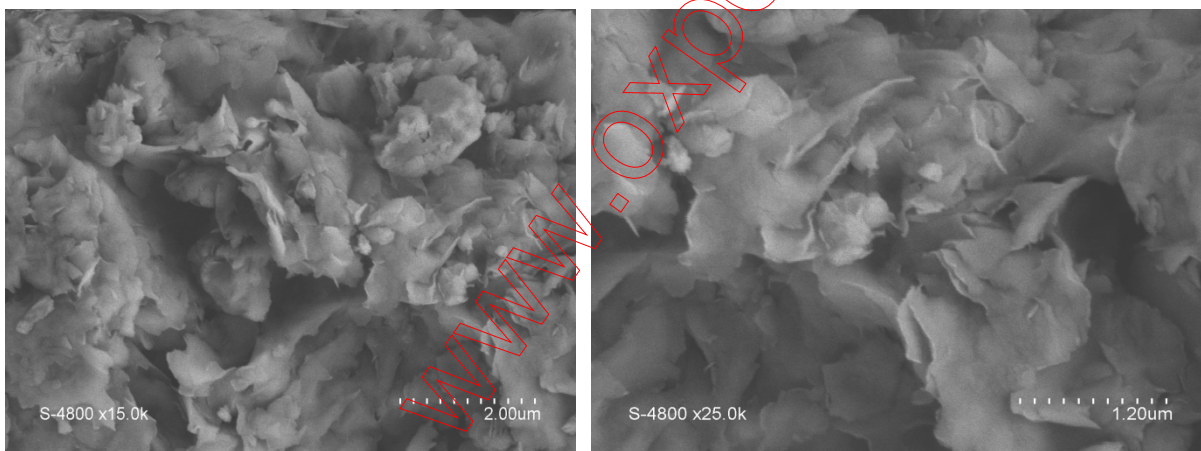
### **III.3.3 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

#### **III.3.3.1 Montmorillonite brute**

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de montmorillonite brute avec des agrandissements différents, sont représentées dans les figures III.4 et III.5.



**Figure III.4 :** Vue d'ensemble des particules floculées de la montmorillonite brute.

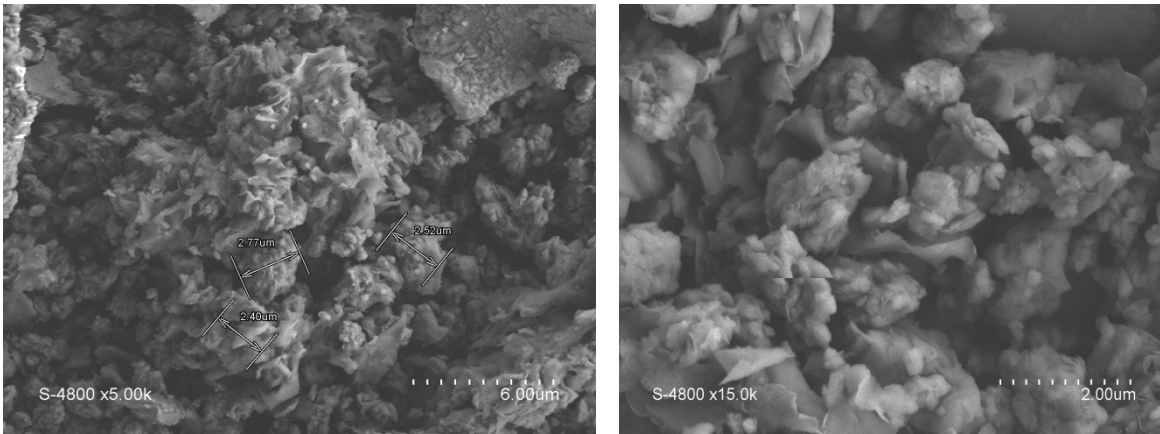


**Figure III.5 :** Vue en détail d'une particule floculée de la montmorillonite brute.

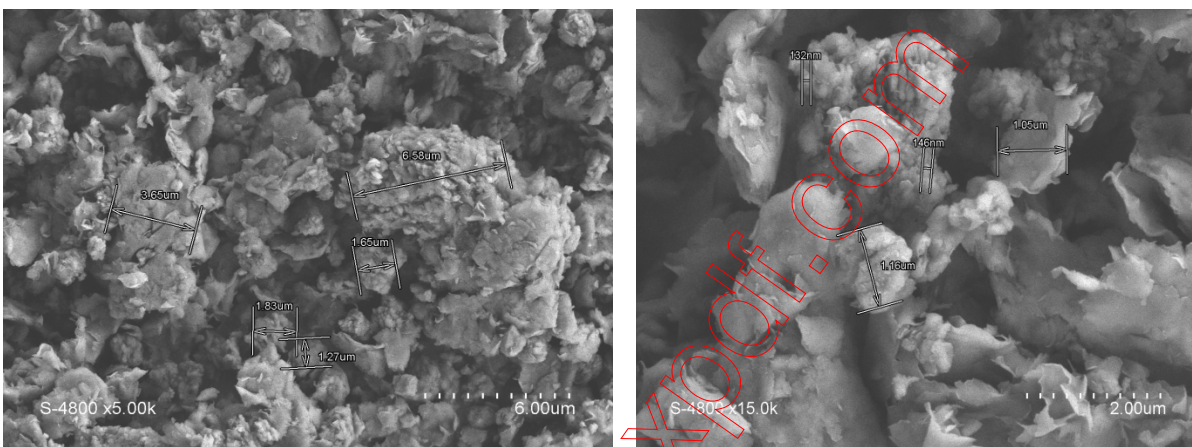
La figure III.4 montre que la montmorillonite brute présente une large distribution des tailles des grains floculés allant approximativement d'un diamètre de 10 à 115  $\mu\text{m}$ . On remarque l'apparition de structure sous forme de lamelles (figure III.5) [1].

#### **III.3.3.2 Montmorillonite échangés avec les métaux alcalins et alcalino-terreux**

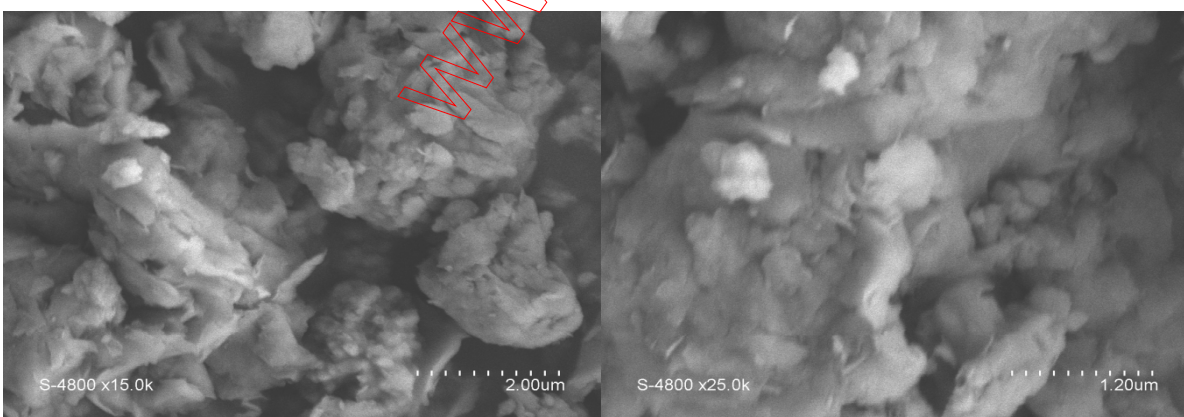
Les images du microscope électronique à balayage des montmorillonites échangées sont présentées sur les figures III.6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,13.



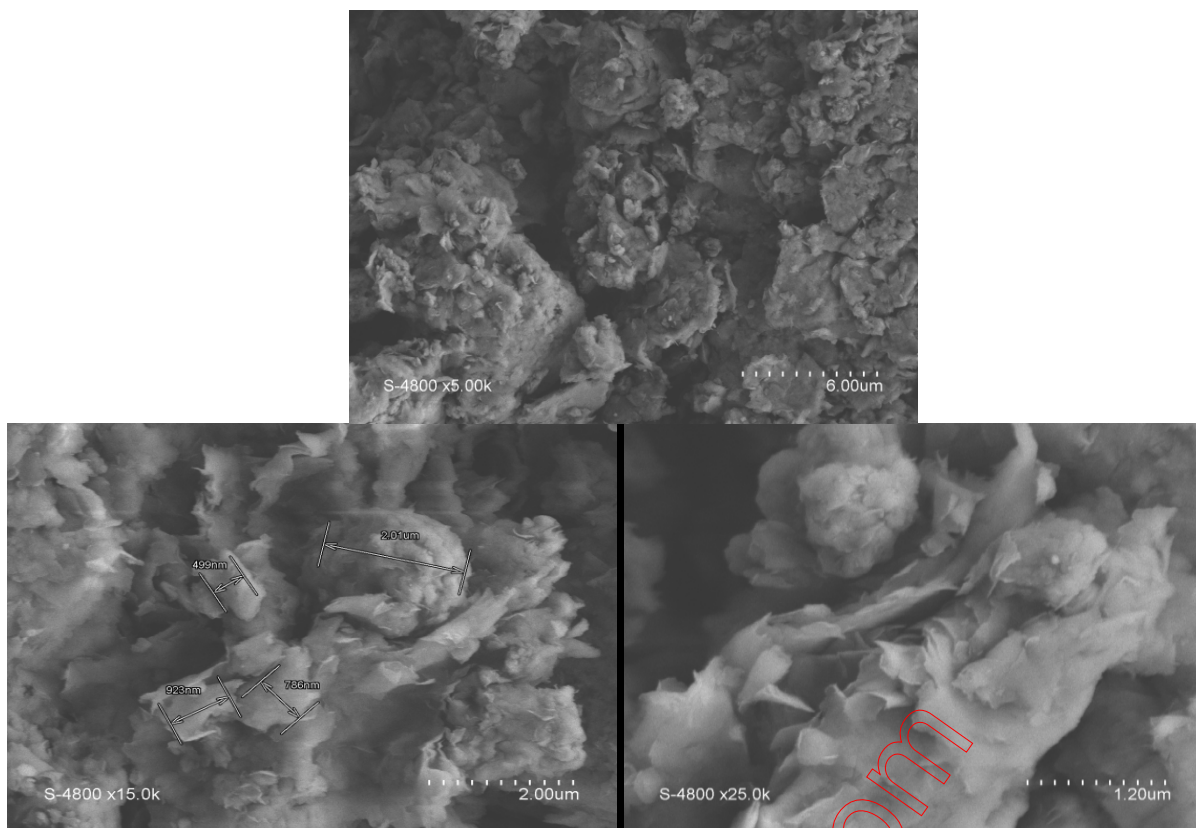
**Figure III.6 :** Vue en détail d'une particule floculée de la montmorillonite-Na.



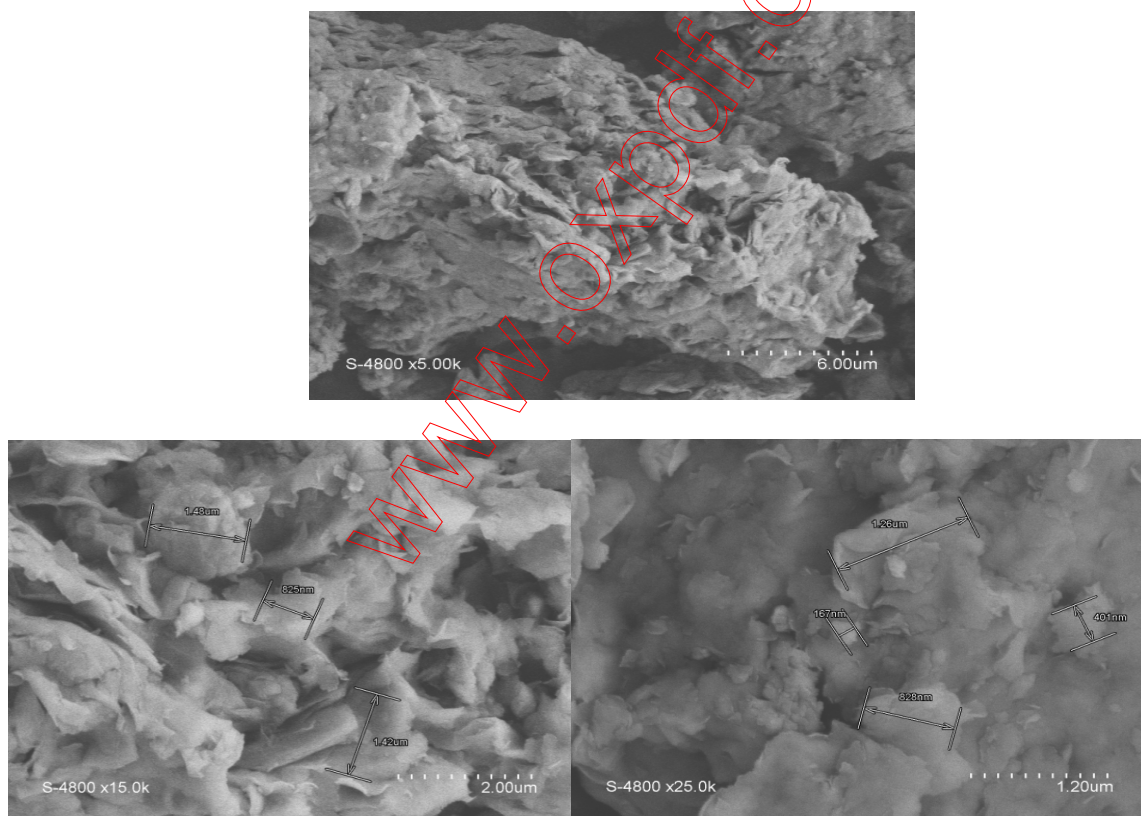
**Figure III.7 :** Vue en détail d'une particule floculée de la montmorillonite-Li.



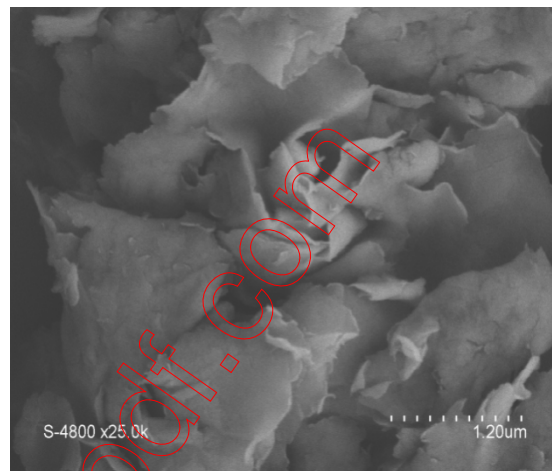
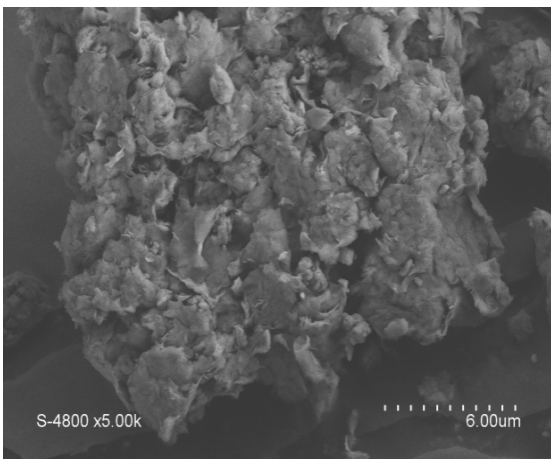
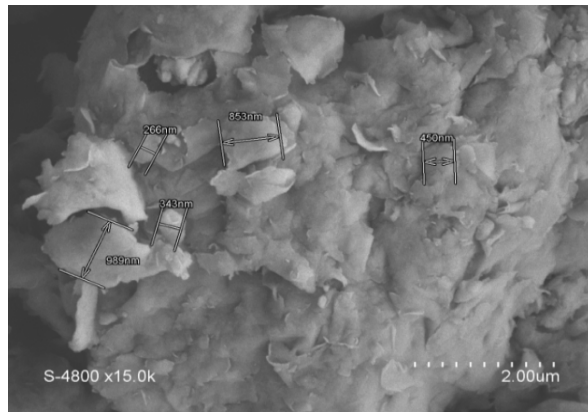
**Figure III.8 :** Vue en détail d'une particule floculée de la montmorillonite-K.



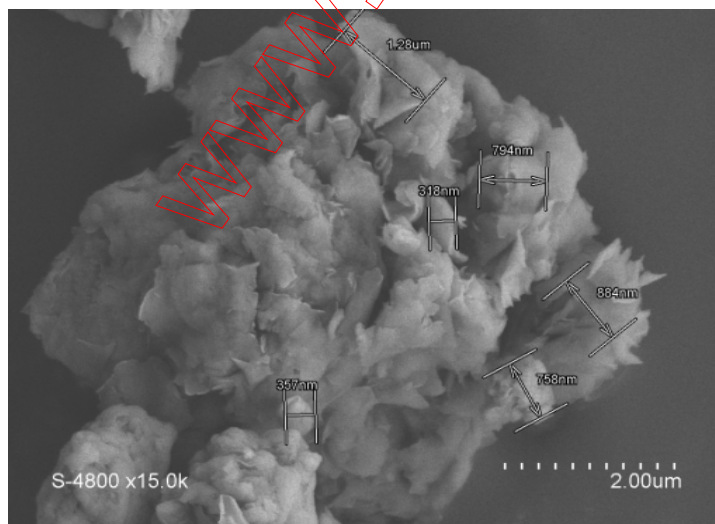
**Figure III.9:** Vue en détail d'une particule floculée de la montmorillonite-Rb.

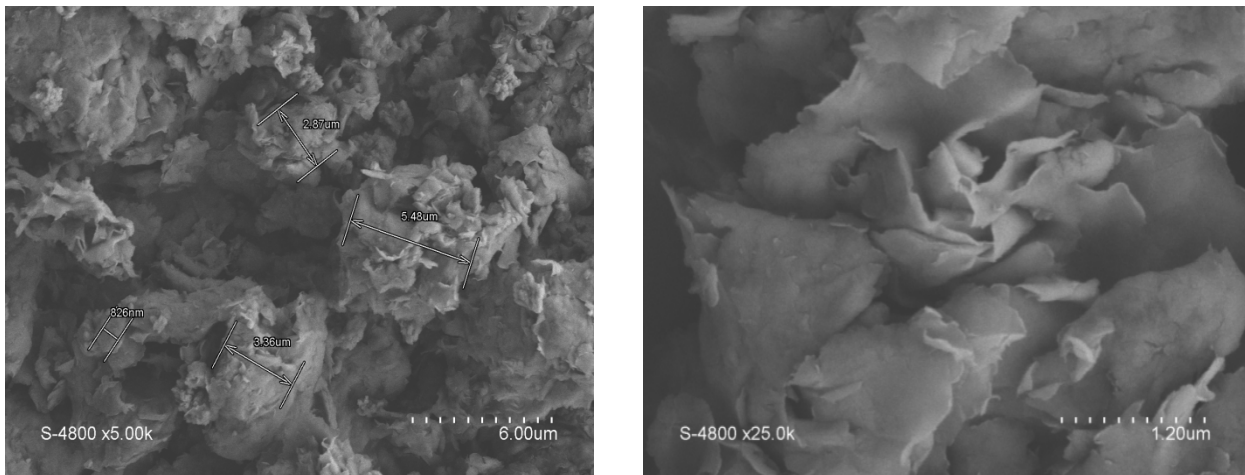


**Figure III.10:** Vue en détail d'une particule floculée de la montmorillonite-Cs.

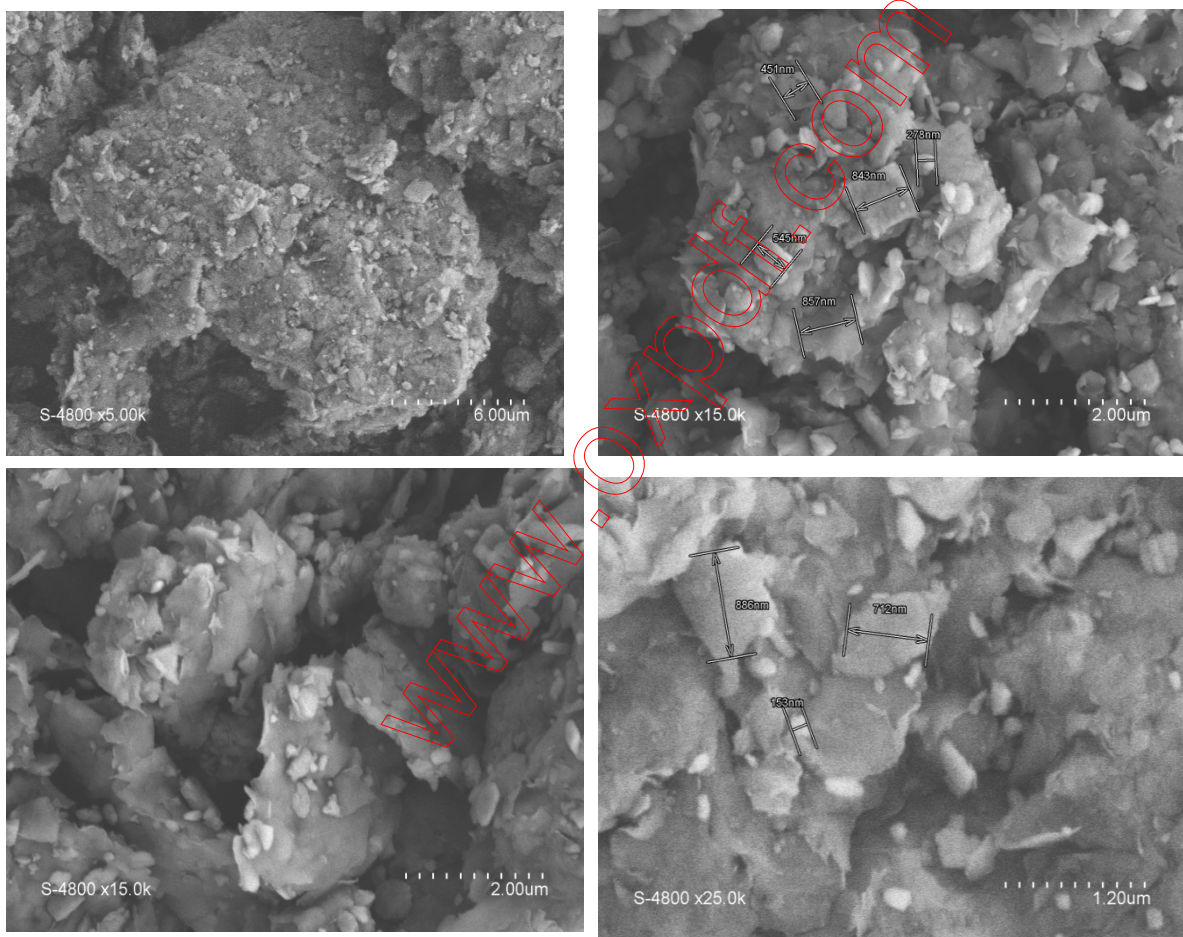


**Figure III.11:** Vue en détail d'une particule floculée de la montmorillonite-Mg.





**Figure III.12:** Vue en détail d'une particule flocculée de la montmorillonite-Ca.



**Figure III.13:** Vue en détail d'une particule flocculée de la montmorillonite-Ba.

Les fine lamelles sont observées dans tous les échantillons [1].

### III.3.4 Caractérisation par Spectroscopie infrarouge (IRTF)

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.14a et b représentent les 8 spectres de montmorillonites échangés avec les métaux alcalins et alcalino-terreux. Les principales bandes de vibration observées en absorption par ATR et transmission, caractéristiques de la montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino-terreux sont rapportées dans le tableau III.3.

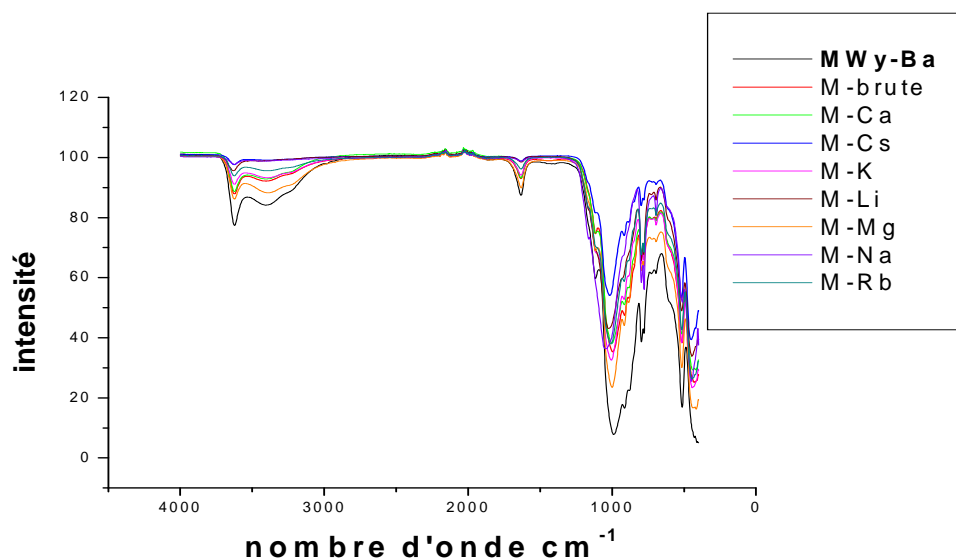
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) 1)	Attribution
3609	$\nu_{OH}$ du réseau, principalement AlAlOH [2,7]
3409	$\nu_{OH}$ de l'eau, groupement hydroxyles des liaisons hydrogène [2, 7,8]
1631	$\delta_{OH}$ de l'eau adsorbé [2, 7,8]
1041	$\nu_{SiO}$ [2, 7,9]
912	$\delta_{AlAlOH}$ [2, 7,9]
878	$\delta_{AlFeOH}$ [7,9]
460et518	$\delta_{Si-O-Si}$ et $\delta_{Al-O-Si}$ respectivement [7,9]

$\nu$  : élongation.  $\delta$  : déformation.

**Tableau III.3:** Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino- terreux.

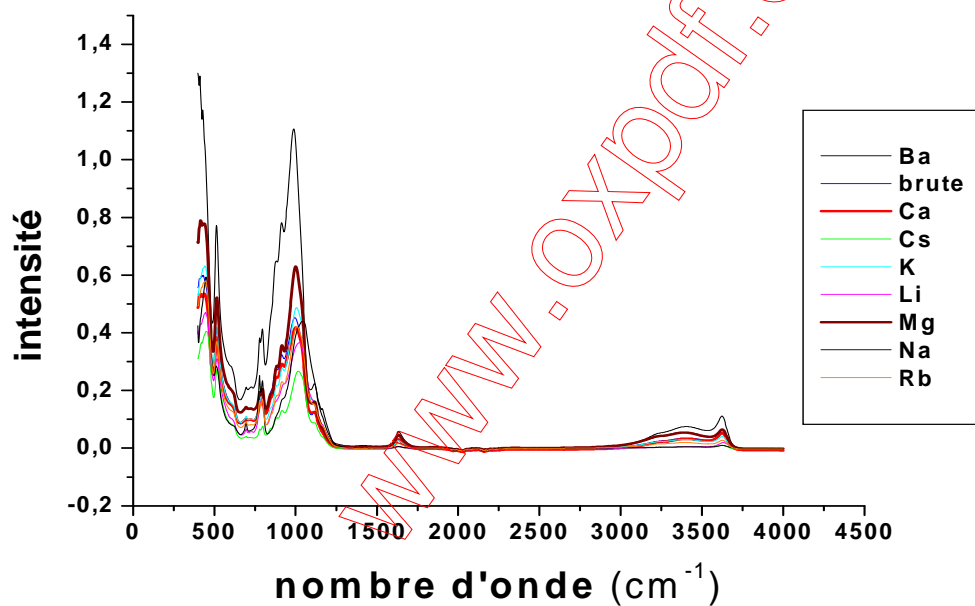
Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al, Si-O- Si, Al-Al-OH, et Al-Fe-OH.

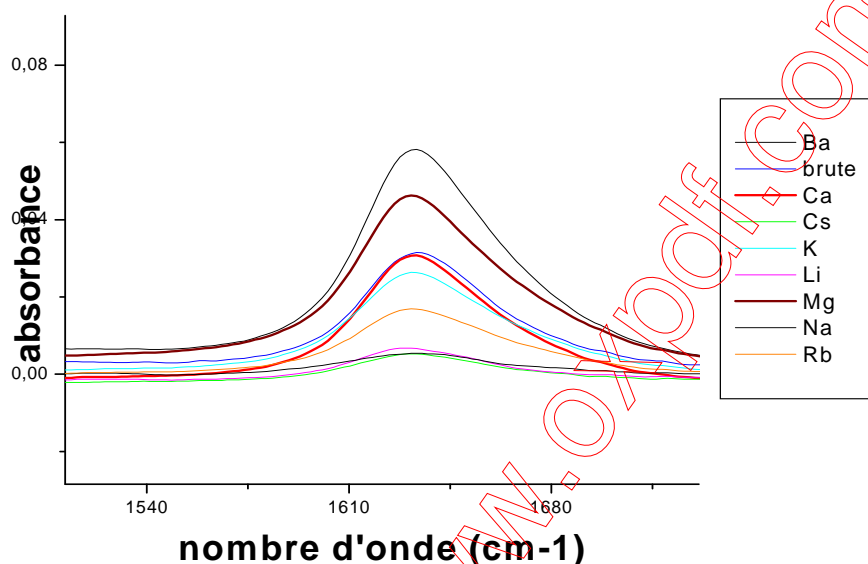
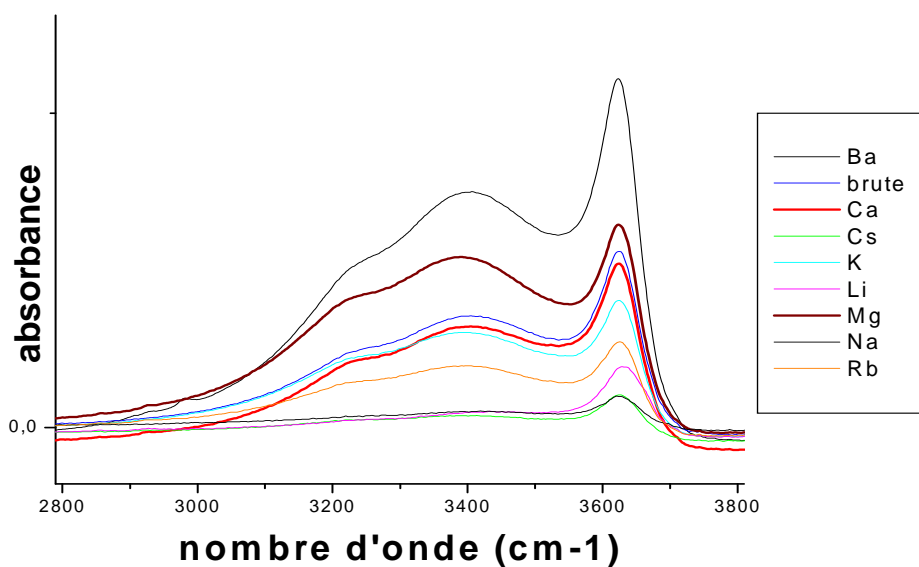




**Figure III.14-a :** Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino-terreux en mode ATR.

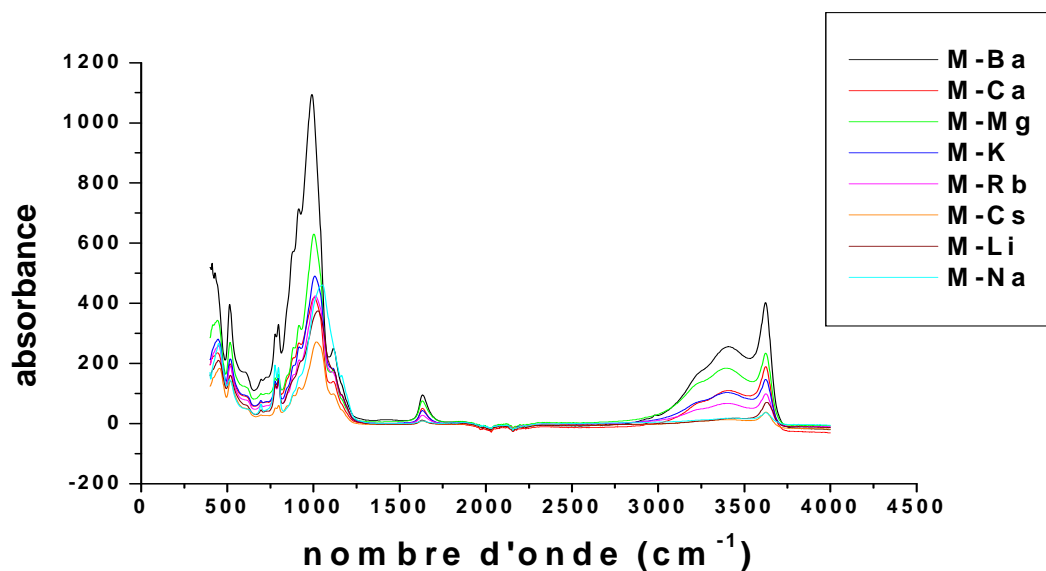
(b)



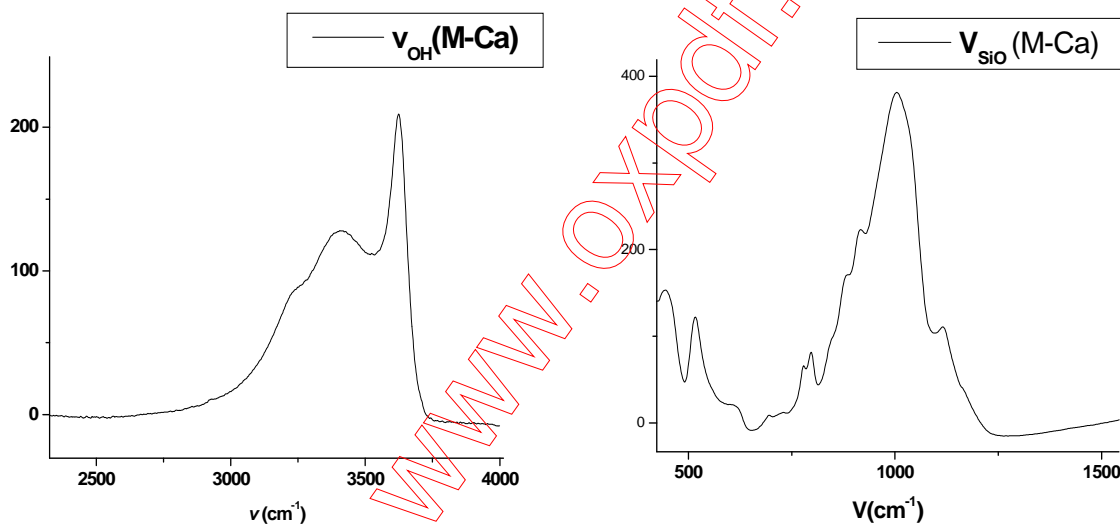


**Figure III.14-b :** Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino -terreux en mode ATR dans différents intervalles.

Nous avons normalisé les spectres IR (figure III.14-c) par rapport à longueur d'onde absorbée et nous avons calculé la surface de la bande  $\nu_{OH}$  qui se situe entre  $2705,6$  et  $3546,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{SiO}$  (entre  $750,2$  et  $2003,7 \text{ cm}^{-1}$ ) (figure III.15).



**Figure III.14-c :** Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino-terreux en mode ATR normé.

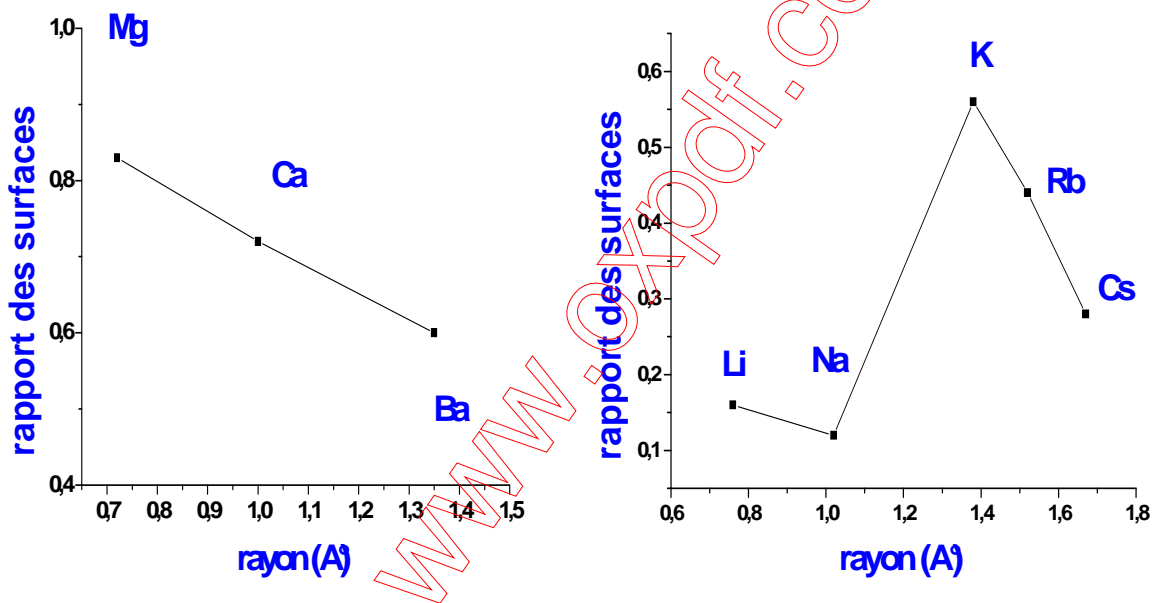


**Figure III.15 :** l'étape de calcul d'intégral de deux bandes respectivement  $\nu_{OH}$  et  $\nu_{SiO}$ .

Le rapport de surface  $\frac{S_{\nu_{OH}}}{S_{\nu_{SiO}}}$  (tableau III.4) est ainsi susceptible de nous donner une information relative de la quantité d'eau adsorbée.

échantillon	rapport $\frac{S_{VOH}}{S_{SiO}}$
MWy-Ba	0.60
MWy-Ca	0.72
MWy-Mg	0,83
MWy-K	0,56
MWy-Rb	0,44
MWy-Cs	0,28
MWy-Li	0,16
MWy-Na	0,12

**Tableau III.4:** Les valeurs du rapport  $\frac{S_{VOH}}{S_{SiO}}$  pour les Montmorillonites échangées par les métaux alcalins et alcalino- terreux en mode ATR.

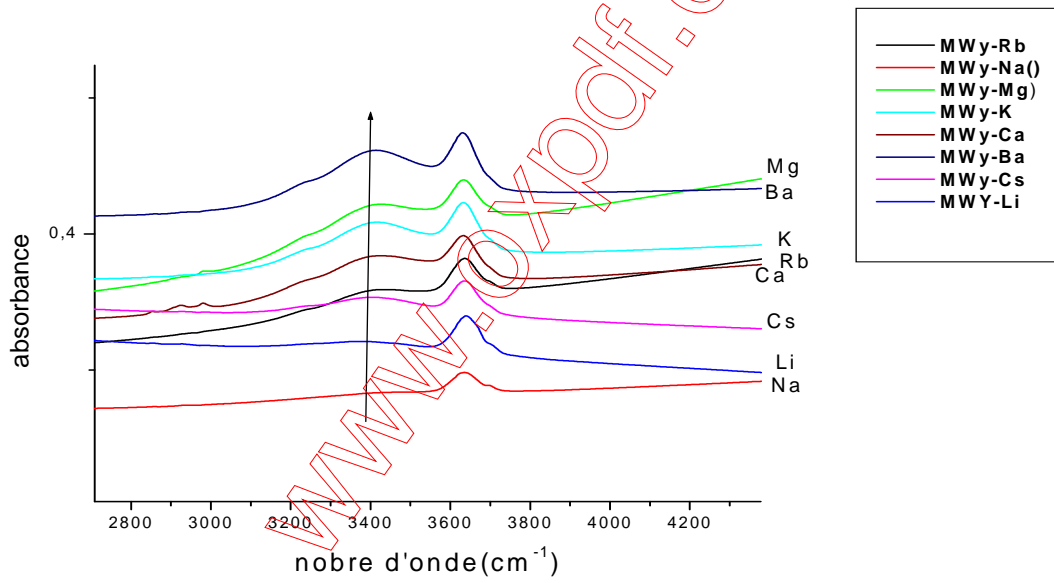
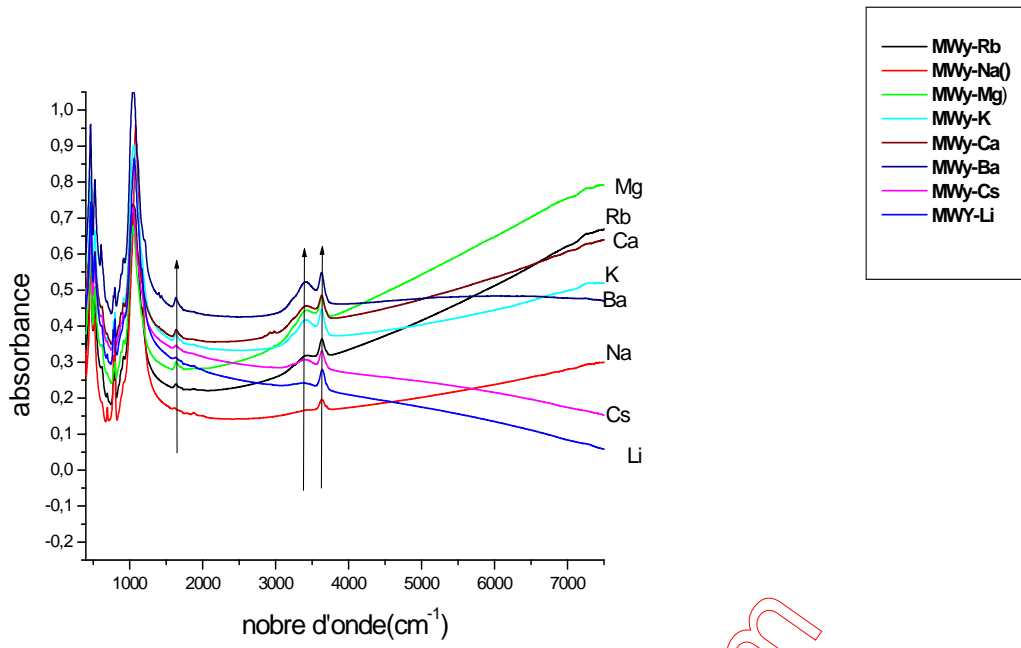


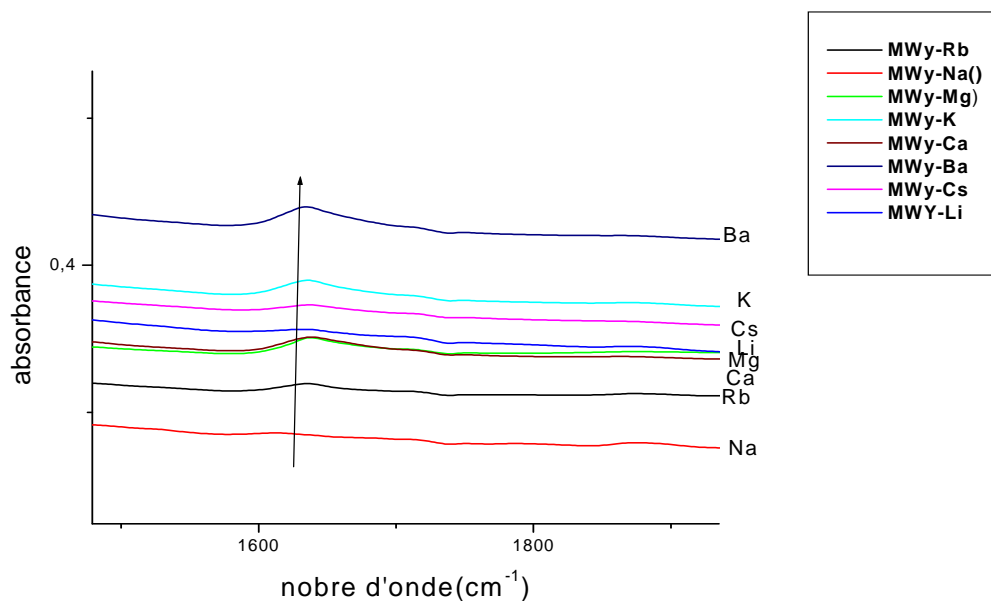
**Figure III.16 :** L'évolution de rapport  $\frac{S_{VOH}}{S_{SiO}}$  en fonction de rayon de cation en mode ATR.

### III.3.4.2 IRTF en mode transmission

Nous avons fait les mêmes mesures avec le mode transmission.

La figure III.17 représente les 8 spectres de montmorillonites échangées avec les métaux alcalins et alcalino-terreux.





**Figure III.17 :** Spectres IR en condition d'air ambiante d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalins et alcalino -terreux en mode transmission dans différentes intervalles.

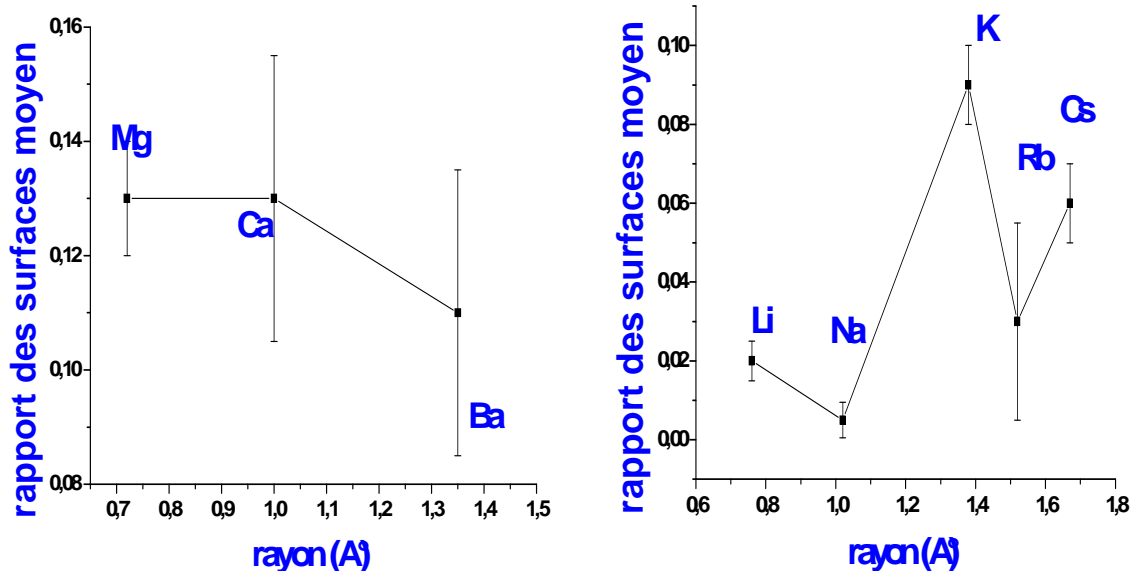
Nous avons préparé 3 pastilles pour chaque échantillon et nous avons calculé l'intégral de deux bandes  $\nu_{OH}$  qui sont situées entre 2705,6 et 3546,5  $cm^{-1}$  et  $\nu_{SiO}$  entre 750,2 et 2003,7  $cm^{-1}$  pour chacune d'elle.

Nous avons pris la moyenne de rapport  $\frac{S_{\nu OH}}{S_{\nu SiO}}$  (X) avec l'incertitude d'erreur  $\Delta X$  (tableau III.5).

Le tableau III.5 représente les valeurs des rapports de surface des pics IR obtenus sur toutes les montmorillonites échangées avec les métaux alcalins et les métaux alcalino- terreux.

échantillon	rapport moyen $\frac{S_{\nu OH}}{S_{\nu SiO}}$ (X)	$\pm \Delta X$
MWy-Ba	0,11	0,025
MWy-Ca	0,13	0,025
MWy-Mg	0,13	0,01
MWy-K	0,09	0,01
MWy-Rb	0,03	0,025
MWy-Cs	0,06	0,01
MWy-Li	0,02	0,0050
MWy-Na	0,005	0,0045

**Tableau III.5:** Les valeurs de rapport de surface moyen pour les Montmorillonites échangées par les métaux alcalins et alcalino- terreux en mode transmission.



**Figure III.18 :** L'évolution de rapport moyen  $\frac{S_{VOH}}{S_{VSIO}}$  avec les barres d'erreur ( $\pm\Delta X$ ) en fonction de rayon de cation en mode transmission.

L'évolution de rapport  $\frac{S_{VOH}}{S_{VSIO}}$  suit une séquence presque identique (inversion Ca/Mg) avec l'évolution de  $q_{st}^{*ads}$  de première molécule d'eau adsorbée (voir figure III.44). Nous pouvons aussi favorablement comparer ce rapport avec les enthalpies de désorption obtenu par de thermogravimétrie [10] dans l'étude précédente menée au laboratoire.

### **III.4 Etude thermodynamique de l'adsorption et désorption**

#### **III.4.1 Interprétation des isothermes d'adsorption-désorption d'eau**

L'adsorption et la désorption de l'eau par la montmorillonite échangée par les métaux alcalin et alcalino-terreux ne se fait pas de manière homogène. Cette hétérogénéité de l'état d'hydratation/déshydratation conduit à l'interstratification de différents types de couches d'eau [4,11]. Pour toutes les isothermes d'adsorption-désorption d'eau étudiée, la quantité d'eau adsorbée/désorbée diminue avec l'augmentation de température sauf le cas de la montmorillonite-Li, qui est un cas particulier. A température  $T=60^{\circ}C$ , la montmorillonite-Li a réadsorbée l'eau à l'humidité relative  $RH=35\%$ . Cela serait dû à l'activation thermique de migration des petits cations  $Li^{+}$  qui sortiraient de leur cavité vers l'espace interfoliaire et qui ainsi créeraient de nouveaux sites d'adsorption. Puisque l'allure des isothermes est la même aux 3 températures étudiées, nous avons reposé notre analyse uniquement sur l'observation de l'isotherme à  $25^{\circ}C$  dans la mesure où nous possédons l'évolution de  $d_{001}$  en fonction de RH.

### Montmorillonite-Li :

La  $d_{001}$  augmente dès  $P/P_0=0,05$ , puis le système évolue régulièrement avec l'augmentation de pression de vapeur d'eau (figure III.19) [4]. Les résultats de DRX (figure III.20) montrent qu'à une humidité proche de 60%, l'espace interfoliaire n'est rempli que par une couche d'eau. Il ne se remplit d'une deuxième couche d'eau qu'entre 60 et 80% d'humidité relative.

En désorption, le passage classique de l'état monocouche s'effectue de  $P/P_0=0,48$  vers l'état sec à  $P/P_0$  nulle [4] en suivant un chemin opposé de même forme. Le processus est quasiment réversible.

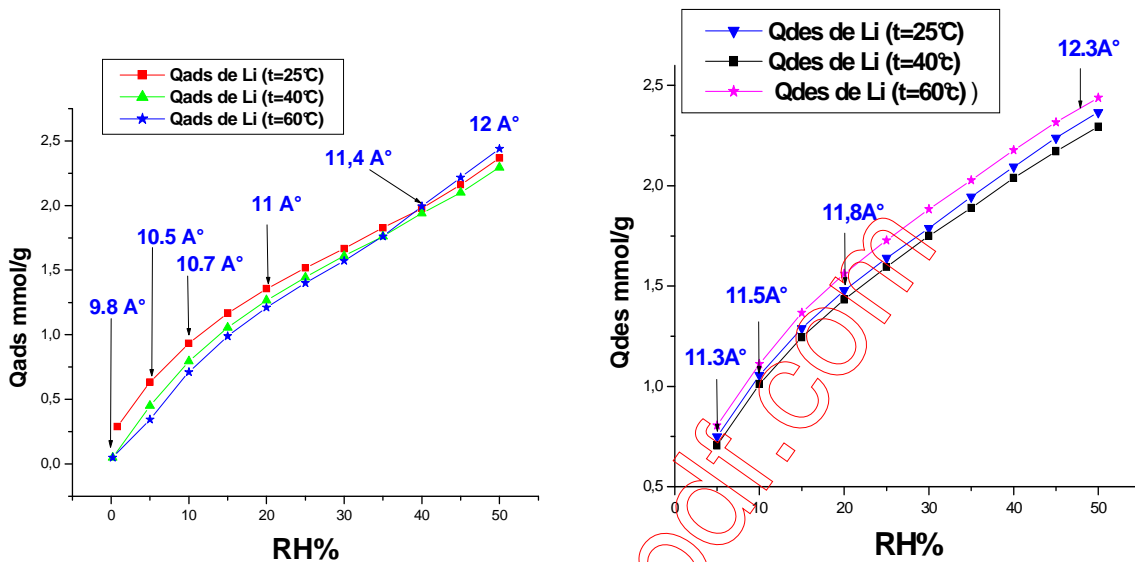


Figure III 19 : Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite -Li à différentes températures.

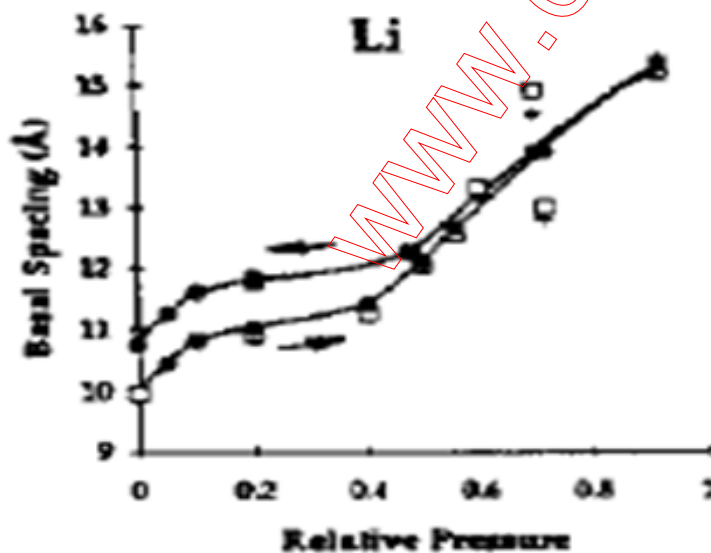


Figure III 20 : L'évolution des valeurs de  $d_{001}$  pour la montmorillonite saturée par le cation Li lors de l'adsorption et la désorption [12].



**Montmorillonite-Na :**

En adsorption, la  $d_{001}$  est constante ( $d_{001}=9,7\text{\AA}$ ) jusqu'à  $P/P_0=0,20$  (figure III 21). Cela correspondant à une adsorption d'eau sur la surface externe des grains d'argiles [4,13]. A partir de  $P/P_0=0,20$  et jusqu'à  $P/P_0=0,60$ , nous pouvons observer le passage de 0 couche à un couche d'eau [4,14].

En désorption, le passage classique de l'état une couche de  $P/P_0=0,5$  jusqu'à 0,15 . A partir de  $P/P_0=0,05$ , la valeur  $d_{001}=9,7\text{\AA}$ , indique que le système est fermé [4].

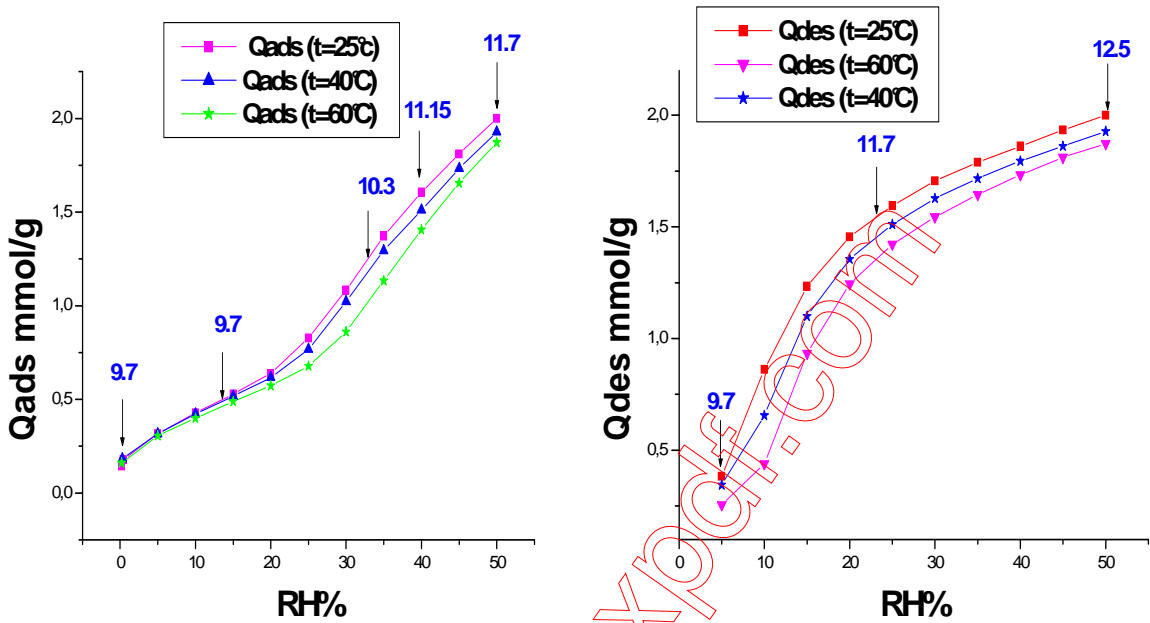
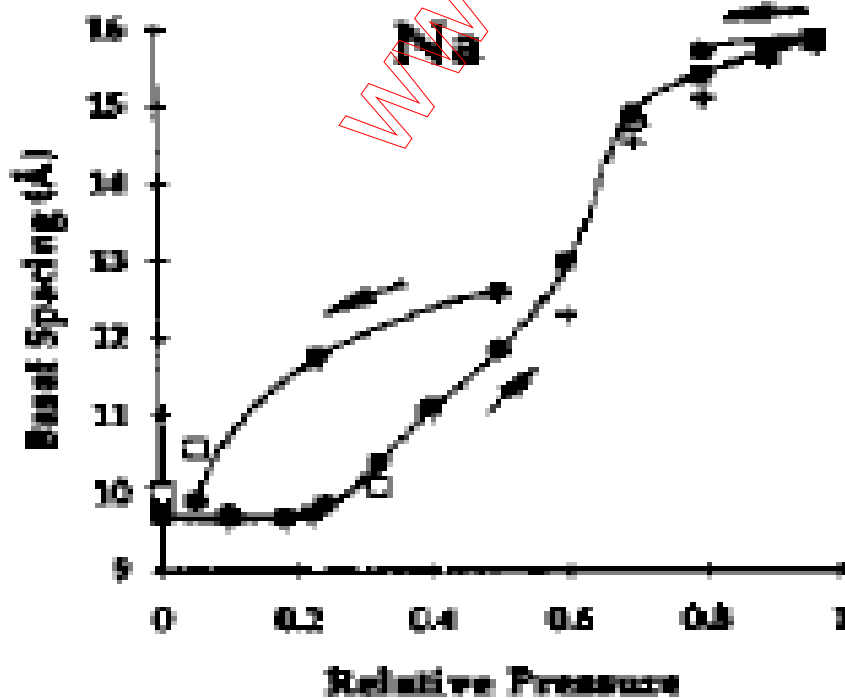


Figure III. 21 : Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite -Na à différente temperature.



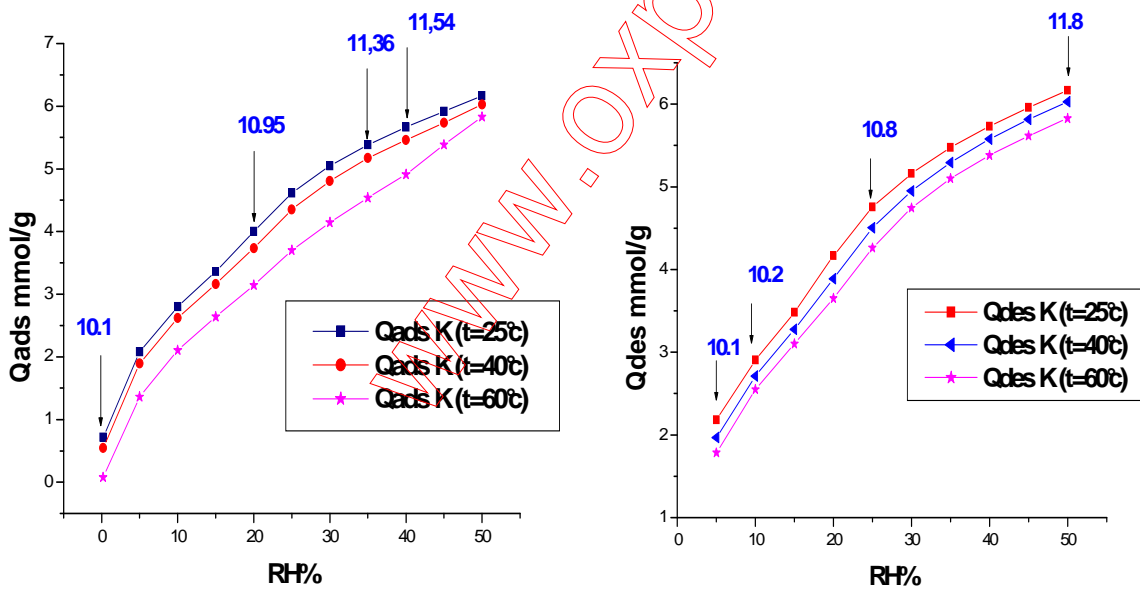
**Figure III.22 :** L'évolution des valeurs de  $d_{001}$  pour la montmorillonite saturée par le cation Na lors de l'adsorption et la désorption [12].

Le comportement de la montmorillonite-Na se distingue donc très- différent de celui de la montmorillonite-Li .L'isotherme adsorption/désorption indique une irréversibilité beaucoup plus marquée des processus mise en jeu.

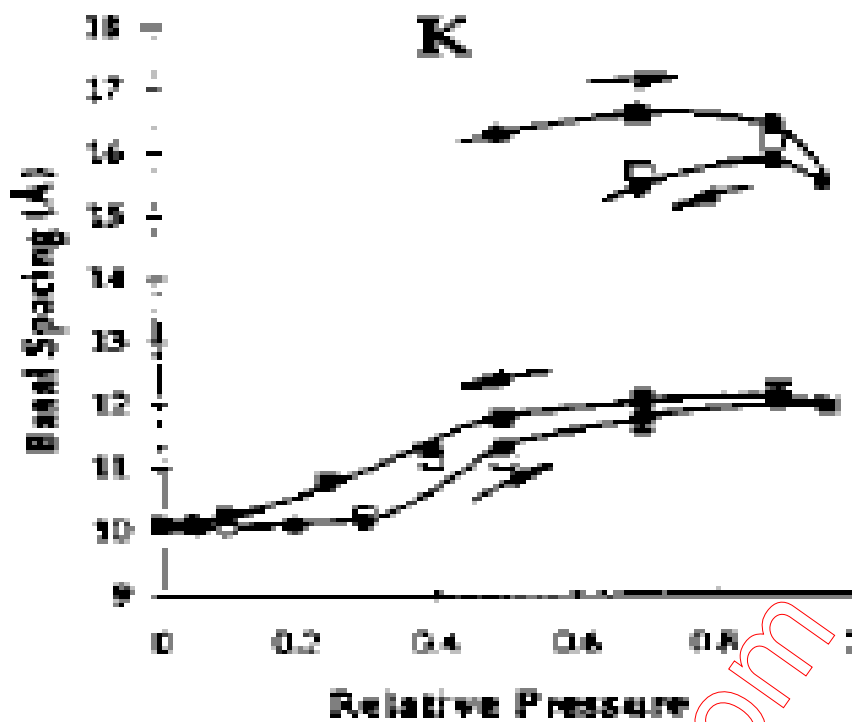
### Montmorillonite-K :

Le  $K^+$  pose un problème, tantôt il se comporte comme  $Na^+$  et tantôt comme  $Ca^{+2}$ [15].

En adsorption, l'examen de la distance interfoliaire (Figure III 24) mesurée par DRX est progressif et passe de 0 à une couche d'eau entre 0% et 60% HR. Puis elle augmente à deux couches d'eau après 60% jusqu'aux humidités relatives plus élevées [3,16].L'adsorption d'eau concerne seulement la surface externe jusqu'à  $P/P_0=0,22$ (Figure III.23) [4].Qualitativement, cette évolution est très comparable à celle observée dans le cas du Na. La différence notable est que, dans le cas du K, l'état d'hydratation des mésopores est nettement moins avancé, puisque ces pores ne sont saturés que pour HR approchant 97%. En résumé, on peut donc dire que dans le cas du potassium, l'espace interfoliaire est l'espace qui s'hydrate préférentiellement par rapport à l'espace mésoscopique [3]. En désorption, le système évolue de façon continue et on retrouve l'état sec initial pour  $p/p_0=0.1$  [4].



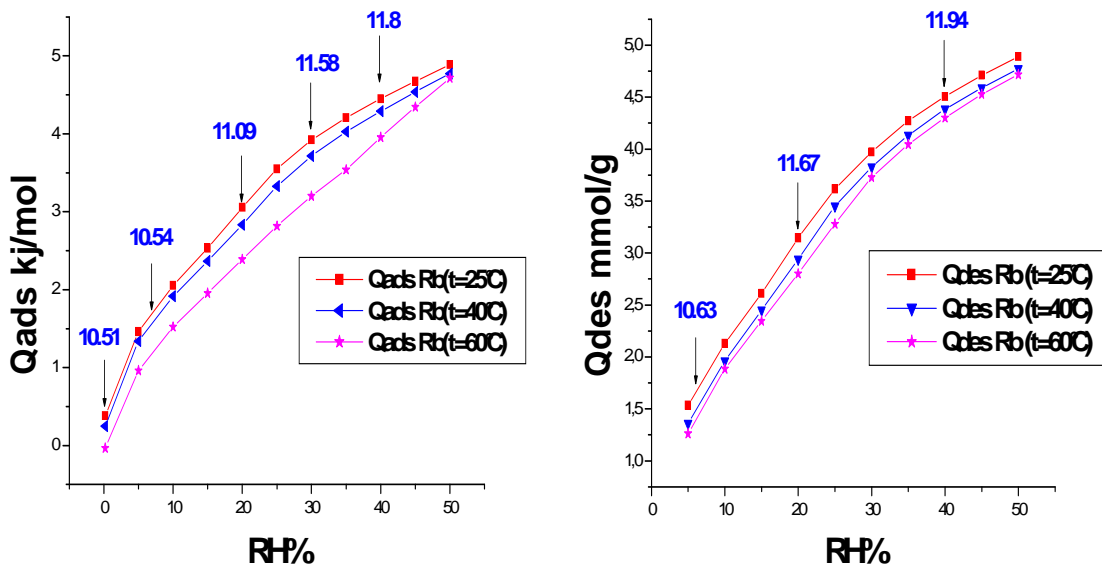
**Figure III. 23 :** Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite-K à différentes températures.



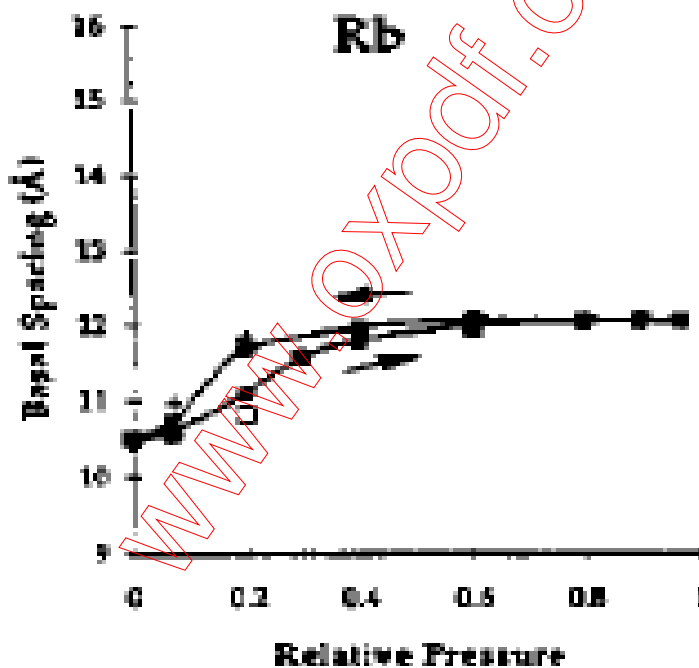
**Figure III. 24 :** L'évolution des valeurs de  $d_{001}$  pour la montmorillonite saturée par le cation K lors de l'adsorption [11].

#### **Montmorillonite-Rb**

En adsorption, la variation des distances interfoliaires en fonction de la pression de vapeur d'eau (Figure III. 25) montre que l'ouverture des feuillets se produit dès l'adsorption de la première couche d'eau ( $P/P_0=0,2$  à  $0,3$ ) par rapport aux montmorillonites sodiques ou potassique. L'adsorption d'eau concerne la surface externe seulement jusqu'à  $p/p_0=0,08$ . On ne dépasse pas le stade l'hydratation monocouche dans les conditions expérimentales étudiées. La désorption des feuillets qui demeurent ouverts et qui contiennent une monocouche quasi-complète s'effectue de  $P/P_0=0,5$  à  $0,2$  puis vers l'état sec à  $P/P_0=0,07$  [4].



**Figure III.25 :** Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite -Rb à différentes températures.



**Figure III.26 :** L'évolution des valeurs de  $d_{001}$  pour la montmorillonite saturée par le cation Rb lors de l'adsorption et la désorption [11].

**Montmorillonite-Cs :**

Elle a le même comportement que les cations K et Rb. L'évolution au cours de l'adsorption et la désorption est illustrée par la figure III.27. En adsorption, le passage de l'état 0 couche à l'état

monocouche d'eau se fait à partir de  $P/P_0=0,05$ . Au delà, le système évolue régulièrement jusqu'à  $P/P_0=0,50$ .

En désorption, l'état majoritaire hydraté à une couche d'eau persiste jusqu'à  $P/P_0=0,08$  puis à l'état sec au-delà de cette valeur [4].

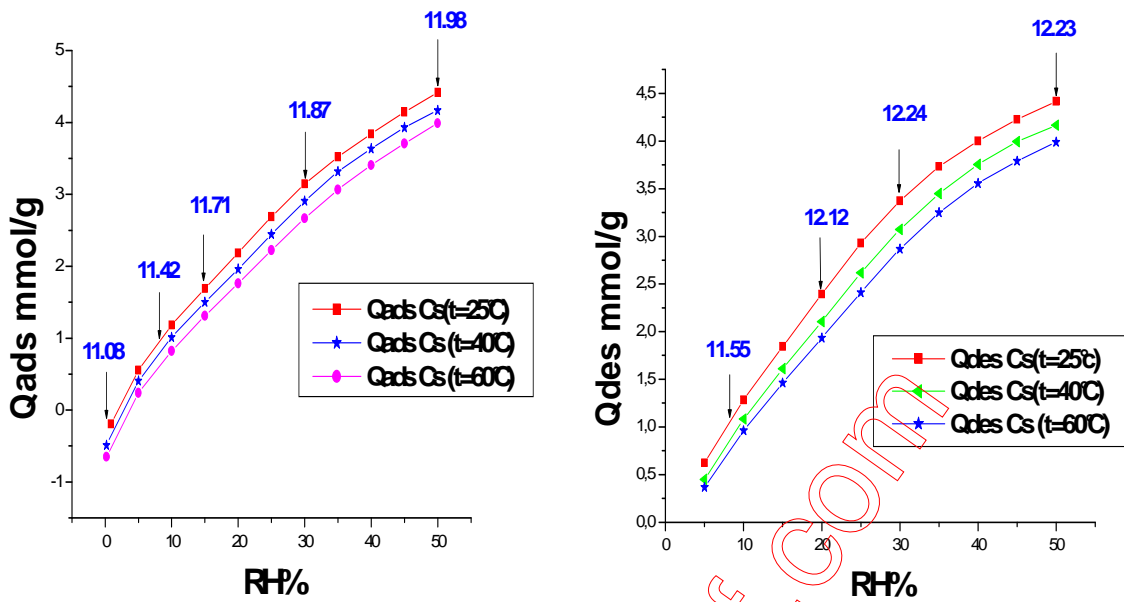


Figure III.27 : Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite -Cs à différentes températures.

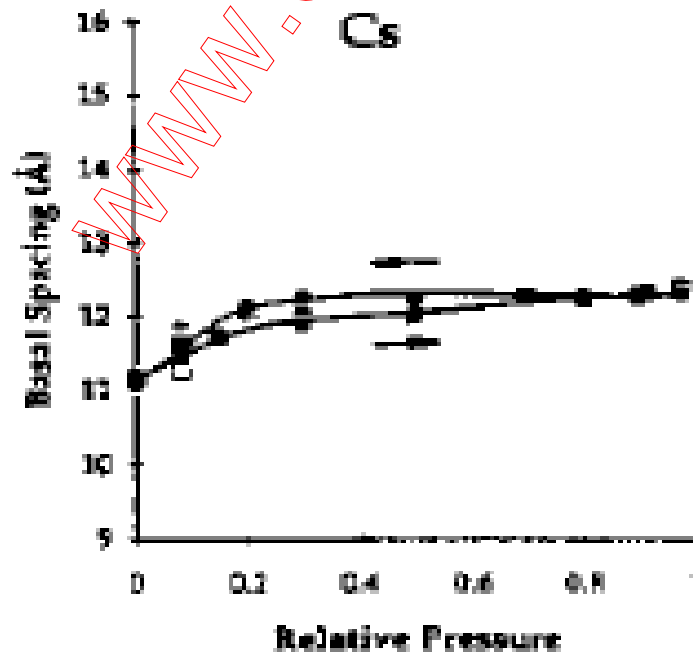


Figure III.28: L'évolution des valeurs de  $d_{001}$  pour la montmorillonite saturée par le cation Cs lors de l'adsorption et la désorption [11].

### Montmorillonite-Mg:

L'évolution de la distance basale, (figure III.30) est très importante dès les basses pressions relatives, puis plus lente et régulière au-delà [4]. En adsorption, un gonflement très rapide depuis l'état initial jusqu'à l'état monocouche à  $p/p_0=0,05$  puis à l'état bicouche au-delà de cette pression relative (figure III.29). On constate ensuite une expansion régulière de la phase bicouche jusqu'à des pressions relatives très élevées ( $p/p_0=0,92$ ) [4].

En désorption, la contraction de l'état bicouche se poursuit jusqu'à des pressions relatives plus basses [4].

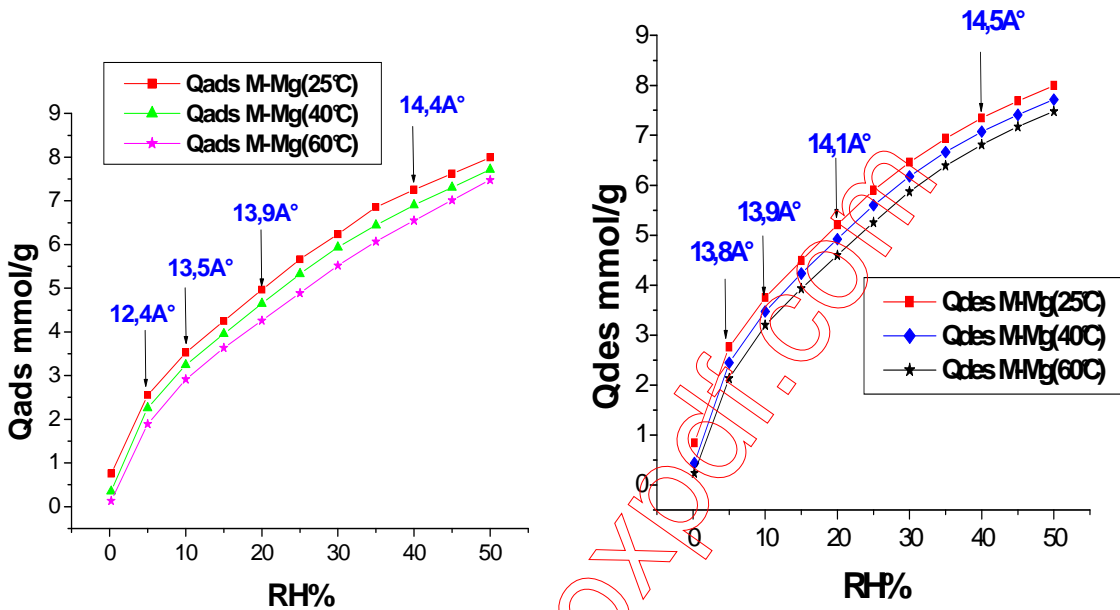
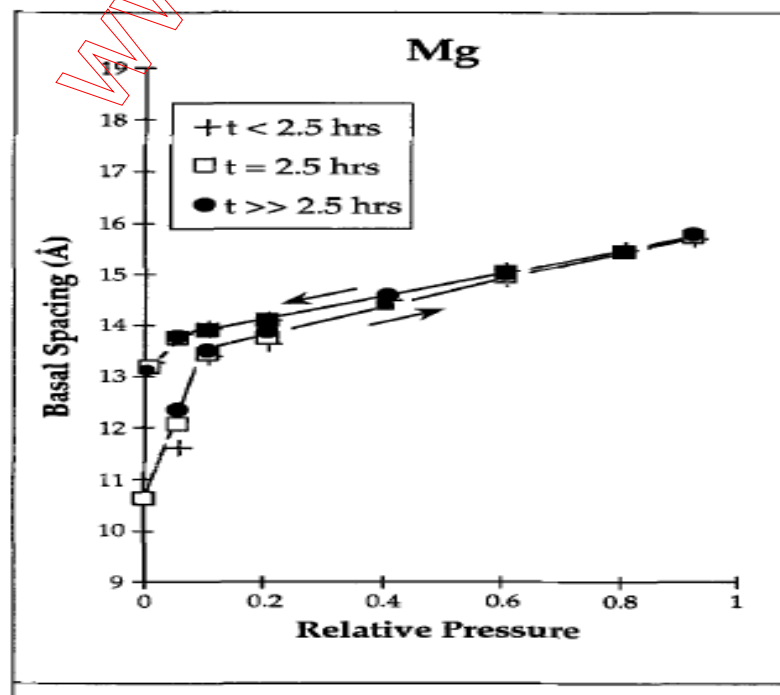


Figure III.29 : Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite -Mg à différentes températures.

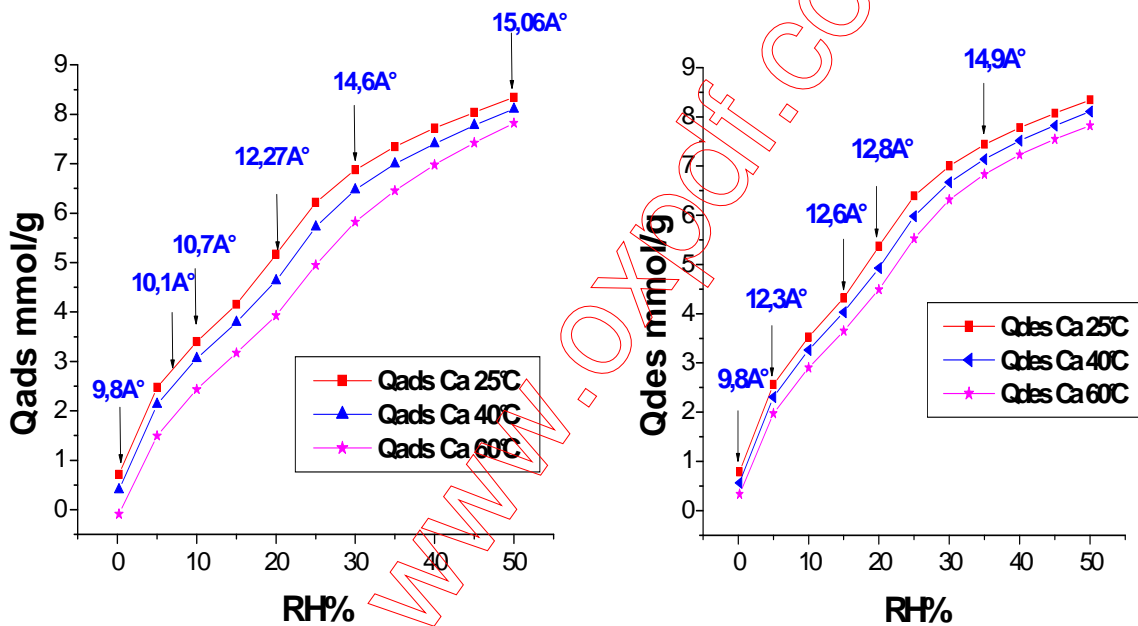


**Figure III.30 :** L'évolution des valeurs de  $d_{001}$  pour la montmorillonite saturée par le cation Mg lors de l'adsorption et la désorption [5].

### Montmorillonite-Ca:

L'évolution de la distance basale avec la pression relative est illustrée par la figure III.32. L'ouverture des feuillets s'amorce lentement pour  $P/P_0 \leq 0,07$  (figure III.31), puis le phénomène s'intensifie et l'ouverture à deux couches est pratiquement terminée dès  $P/P_0 = 0,3$  ( $d_{001} = 14,6\text{\AA}$ ). Le début du gonflement de la montmorillonite calcique ( $P/P_0 \leq 0,1$ ) est lent. Ensuite, il est moyennement rapide lorsque la phase d'hydratation majoritaire est la monocouche ( $P/P_0 \leq 0,2$ ), puis rapide au-delà, dans le domaine de bicouche.

En désorption, pour  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,2$ , la  $d_{001}$  marque un palier légèrement incliné à  $12,5\text{\AA}$ , correspondant à un état d'hydratation monocouche. A pression nulle, on retrouve un état proche de l'état initial [4].



**Figure III.31 :** Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite -Ca à différentes températures.

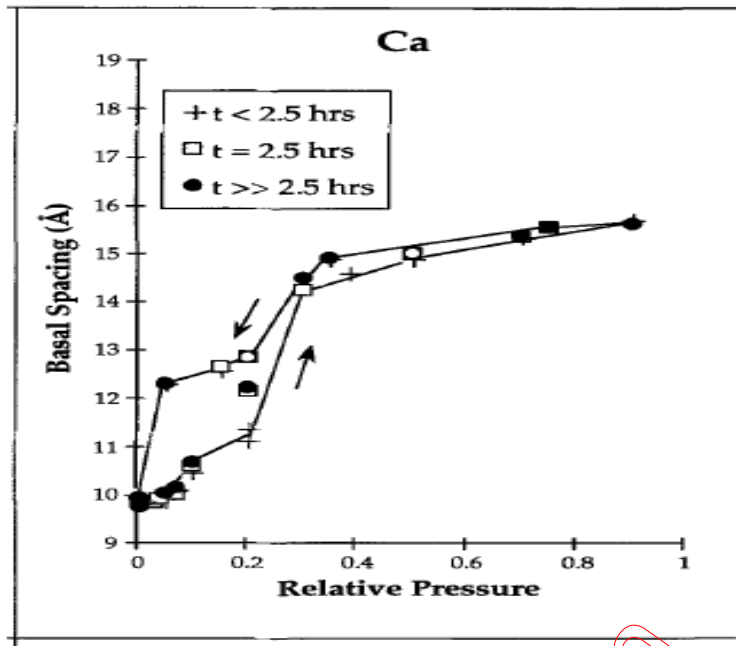


Figure III.32 : L'évolution des valeurs de  $d_{001}$  pour la montmorillonite saturée par le cation Ca lors de l'adsorption et la désorption [5].

#### Montmorillonite-Ba:

La variation de la distance basale (figure III.34) donne un premier aperçu du gonflement du système. Par rapport aux autres montmorillonites d'alcalino-terreux, on note un net passage par l'état monocouche en adsorption ( $0,08 \leq P/P_0 \leq 0,42$ ) et surtout en désorption ( $0,04 \leq p/p \leq 0,58$ ) (figure III.33).

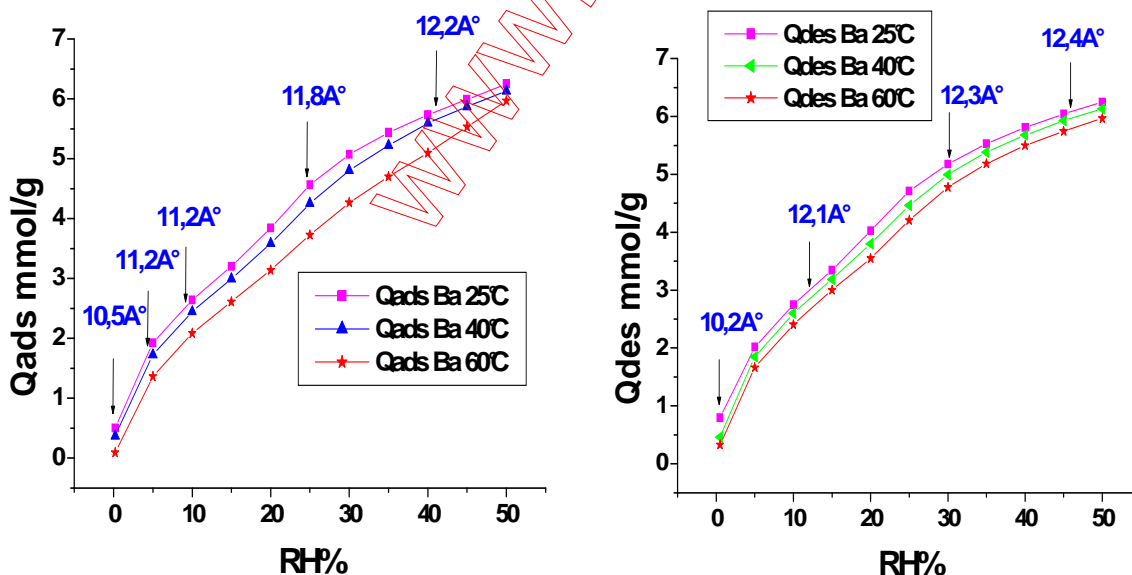
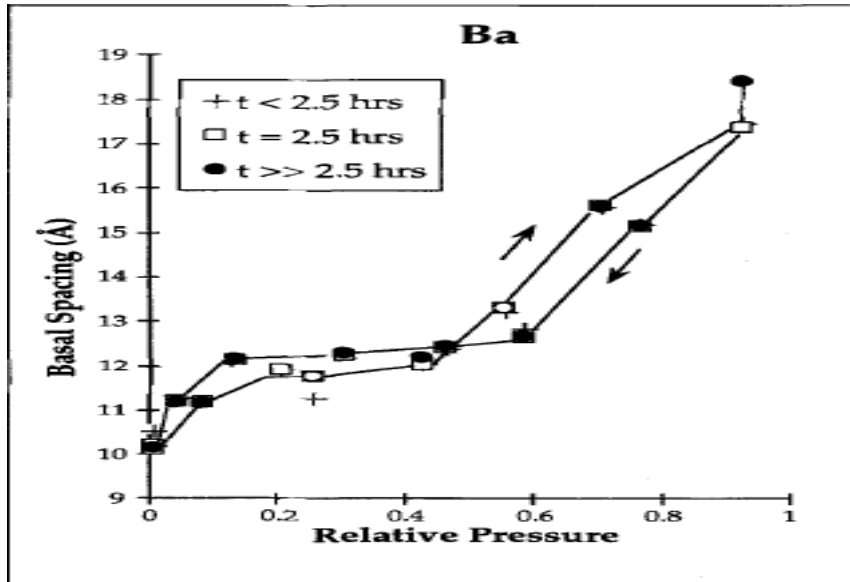


Figure III.33 : Isotherme d'adsorption-désorption de montmorillonite –Ba à différente température.





**Figure III.34:** L'évolution des valeurs de  $d_{001}$  pour la montmorillonite saturée par le cation Ca lors de l'adsorption et la désorption [5].

De toutes ces isothermes, nous pouvons relever la séquence correspondant à la quantité d'eau adsorbée à RH=50% :

Ca>Mg>Ba>K>Rb>Cs>Li>Na

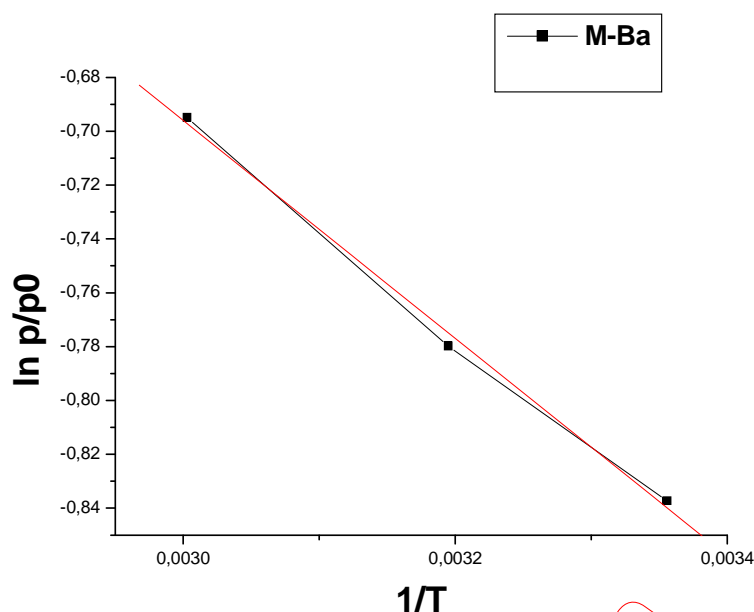
### III.4.2 Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption

Grace aux mesures isothermes réalisées à 3 températures différents, nous avons pu calculer la chaleur isostérique nette d'adsorption ( $q_{st\ ads}$ ) et la chaleur isostérique nette désorption ( $q_{st\ des}$ ) à partir de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON :

$$d \ln \frac{P}{P_0} = q_{st} - \frac{\Delta}{RT^2} = \frac{q_{st}^*}{RT^2} \quad (eq1)$$

$\Delta$  est appelé chaleur de condensation

Nous avons déterminé la  $q_{st}^*$  adsorption et  $q_{st}^*$  désorption des différents échantillons à partir de la pente des isostères [ $\ln (P/P_0)$  en fonction de  $1/T$ ] à quantité d'eau adsorbée constante (figure III.35). La pente représente le rapport  $-q_{st}^*/R$  pour l'adsorption ou désorption.



**Figure III.35:** La variation de  $\ln(p/p_0)$  en fonction de  $1/T$  à quantité d'eau adsorbée constante de la montmorillonite-Ba.

### III.4.2.1 Chaleur isostérique d'adsorption-désorption pour les métaux alcalin

La figure III.36 montre les chaleurs isostérique d'adsorption-désorption ( $q_{st}^*$ ) en fonction de la quantité de molécules d'eau adsorbée/désorbée. Pour des surfaces énergétiquement hétérogènes, les chaleurs isostériques d'adsorption pour les différents systèmes décroissent continument avec l'augmentation de la quantité adsorbée [17]. Il ressort de cette figure que  $q_{st}^*$  adsorption/désorption suit des courbes différentes selon le cation échangé [18]. Pour la montmorillonite-Li, nous n'avons pas calculé la chaleur isostérique nette adsorption/désorption puisque cette dernière a réadsorbée l'eau à 60°C. Alors nous avons un changement de phase. Dans ce cas, nous ne pouvons pas utiliser la méthode de CLAUSIUS-CLAPEYRON.

Dans les montmorillonites échangées avec Na, K, Rb, Cs, il ya une diminution continue de la chaleur isostérique nette d'adsorption/désorption avec l'augmentation de quantité de l'eau adsorbé/désorbée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par différents auteurs [18,19]. Sur la Figure III.37, la  $q_{st}^*$  adsorption suit la séquence :

$K > Rb > Cs > Na$ . Cette dernière correspond exactement à ce qui avait été obtenu auparavant pour les enthalpies de désorption obtenu par thermogravimétrie [9] (figure III.45).

Cette séquence peut être aussi comparée à l'adsorption de  $CO_2$  sur les zéolithes [19].

La chaleur isostérique d'adsorption atteint des valeurs les plus élevées avec la montmorillonite potassique ( $q_{st}^*=55,5$  kJ/mol) et des valeurs plus basses avec la montmorillonite sodique ( $q_{st}^*=3,85$  kJ/mol).

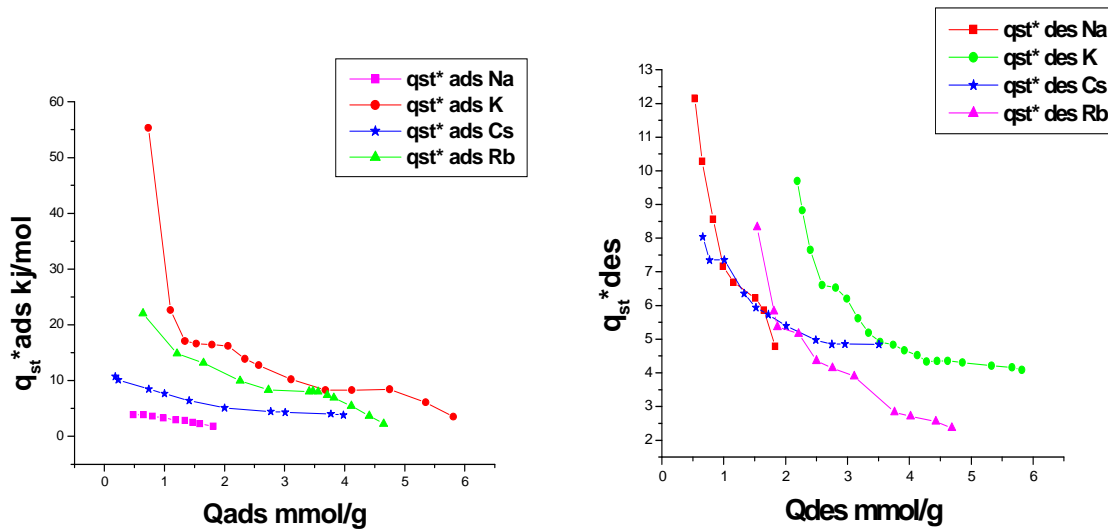
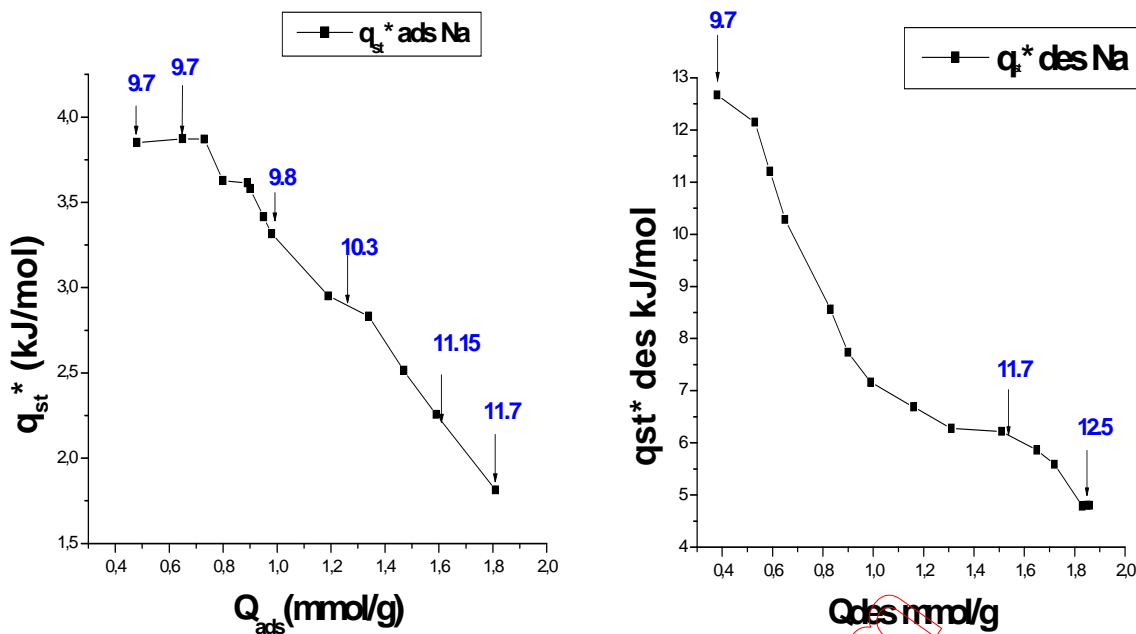


Figure III.36 : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption des métaux alcalin.

### Montmorillonite-Na

La chaleur isostérique nette d'adsorption décroît continuellement avec l'augmentation de la quantité adsorbée [18]. Dans la figure III.37, la  $q_{st}$  adsorption a une valeur constante = 3,85 kJ/mol entre  $Q_m = 0,47$  et  $Q_m = 0,73$  mmol/g qui correspond à  $d_{001}$  constante = 9,7 Å. Ce domaine correspond à l'adsorption sur la surface externe. Dans l'intervalle de  $Q_m$  ( $0,73 < Q_m \leq 1,81$  mmol/g),  $q_{st}$  diminue continuellement avec l'augmentation de la distance basale  $d_{001}$ . Cela est dû au passage de 0 couche à une couche d'eau. D'après Keren et I. Shainberg [14], la chaleur d'adsorption n'est pas constante au cours de formation de la monocouche.

Pour la désorption (figure III.37),  $q_{st}^*$  diminue continuellement avec l'augmentation de quantité désorbée. Nous avons le passage de l'état une couche d'eau qui a une valeur de  $q_{st}^*des = 4,77$  kJ/mol qui correspond à  $d_{001} = 12,5$  Å vers la surface externe ( $q_{st}^* = 12,6$  kJ/mol) qui correspond à  $d_{001} = 9,7$  Å.



**Figure III.37 :** Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Na.

### Montmorillonite-K,Rb,Cs

Pour la montmorillonite potassique, rubidique et césique, la chaleur isostérique nette d'adsorption diminue brutalement avec les premiers molécules adsorbées avant de décroître continument avec l'augmentation de la quantité adsorbée (figure III.38-a, b, c). En désorption, la chaleur isostérique de désorption décroît continument avec l'augmentation de quantité désorbée. C'est le passage d'une monocouche quasi-complète pour la montmorillonite potassique et rubidique ( $q_{st}^* \text{ des} = 4,09$  kJ/mol, 2,35 kJ/mol) vers la surface externe qui a une valeur très importante ( $q_{st}^* \text{ des} = 9,67$  kJ/mol, 8,37 kJ/mol respectivement).

Pour la montmorillonite césique, la chaleur isostérique de désorption égal 4,85 kJ/mol dans la zone comprise entre 2,7 et 3,5 mmol/g. Dans cet intervalle,  $d_{001}$  marque un palier à  $12,24\text{\AA}$ , correspondant à un état d'hydratation monocouche.

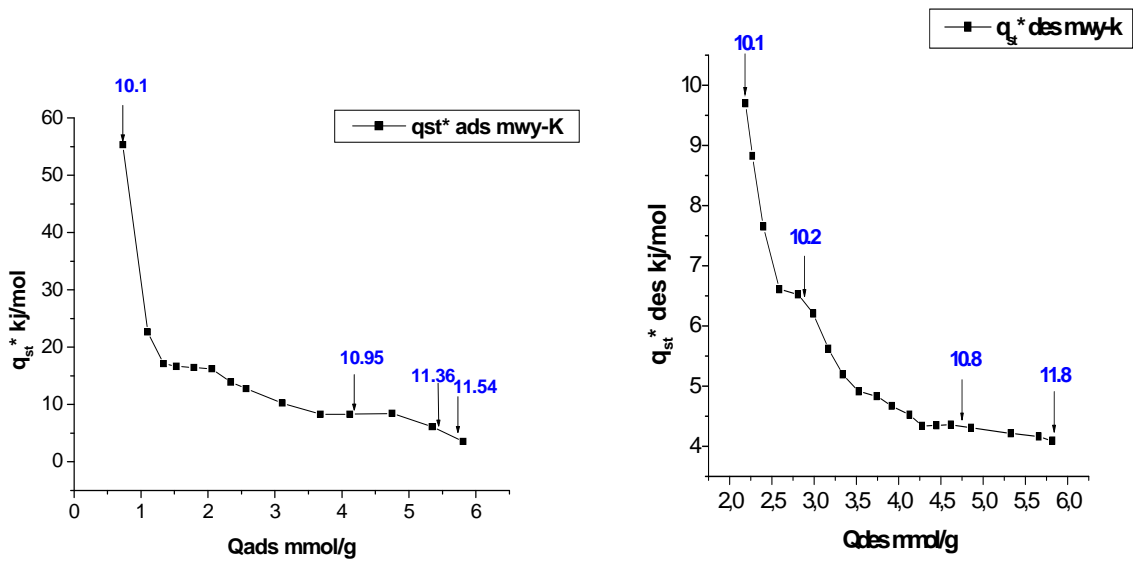


Figure III.38-a : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-K.

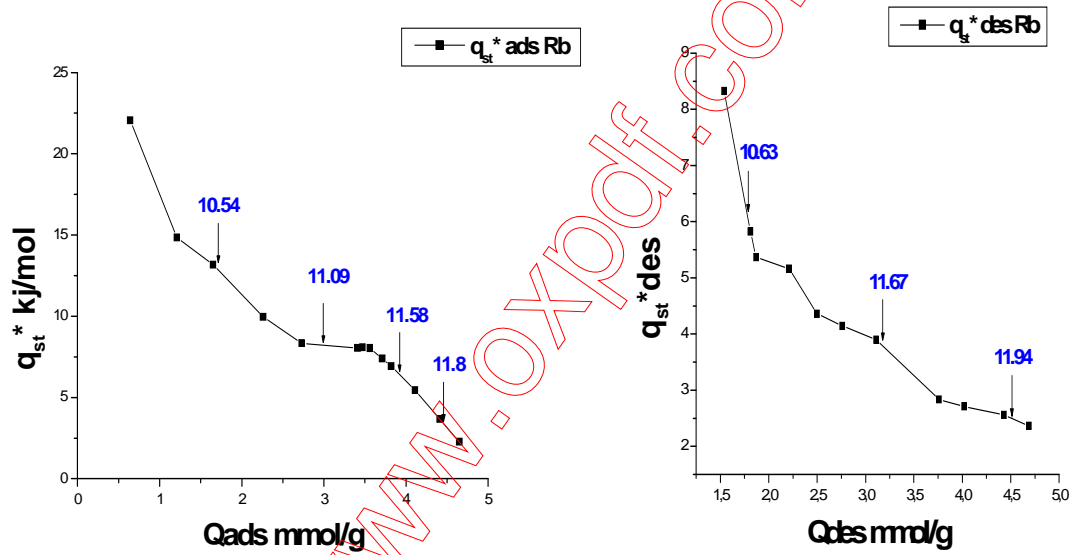


Figure III.38-b : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Rb.

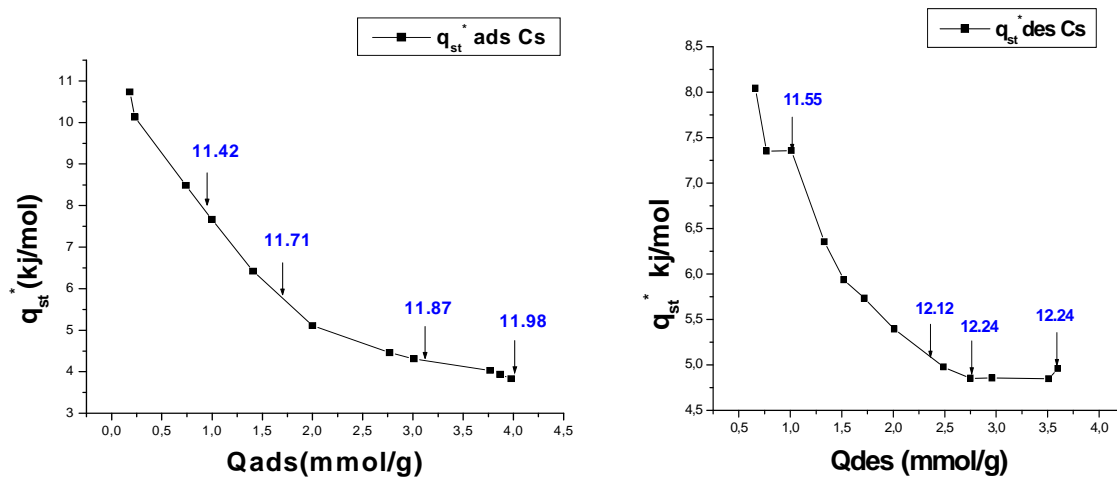


Figure III.38-C : Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Cs.

### III.4.2.2 Chaleur isostérique d'adsorption-désorption pour les métaux alcalino-terreux

Pour les métaux alcalino-terreux (figure III.39), la chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption diminue par étape [18]. La chaleur isostérique nette d'adsorption suit la séquence :

Ca > Mg > Ba. Cette dernière suit une séquence identique à l'exception du cas de Ba à ce qui avait été obtenu auparavant pour les enthalpies de désorption obtenu par thermogravimétrie [10] (voir figure III.45).

Cette séquence peut être aussi comparée à l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur les zéolithes [20,21].

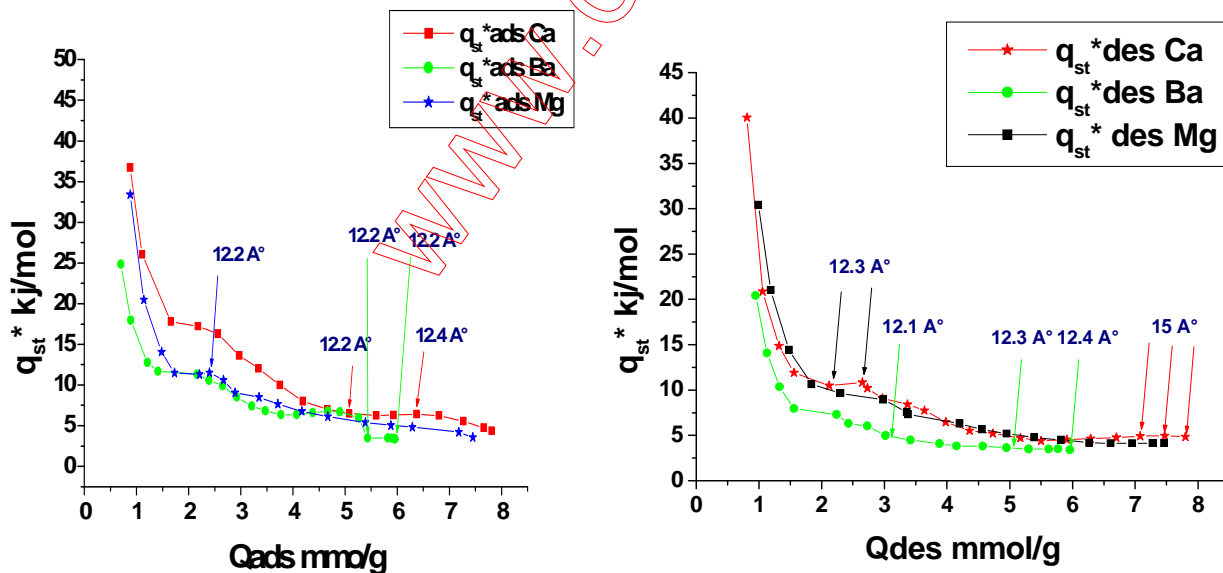
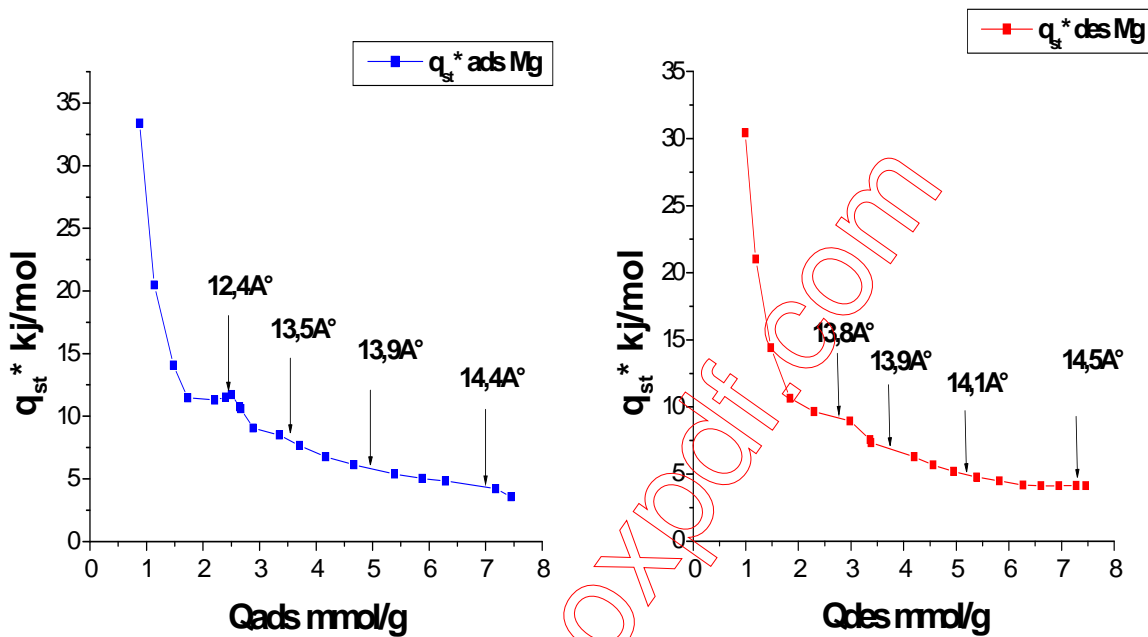


Figure III.39 : Chaleur isostérique d'adsorption-désorption pour les alcalino-terreux.

#### Montmorillonite-Mg

Pour la montmorillonite-Mg, la chaleur isostérique d'adsorption  $q_{st}^{*ads}$  (figure III.40) diminue par étape [18]. La valeur de  $q_{st}^{*ads}$  est constante = 11.33 kJ/mol dans le domaine compris entre 1,73 et 2,4

mmol/g d'eau adsorbée. Cet intervalle correspond à  $d_{001}=12,4\text{\AA}$  c'est à dire à l'hydratation d'une monocouche d'eau. Cette valeur est comparable à celle trouvée par G.Dios Concela [18] ( $q_a=15,2\text{kJ/mol}$ ). Puis,  $q_{st}^*$  diminue avec l'augmentation de quantité adsorbée. Cela est dû au passage de l'état monocouche à l'état bicouche. Pour la désorption, la chaleur isostérique nette de désorption diminue aussi par étape. Elle est constante ( $q_{st}^*_{des}=4,12\text{ kJ/mol}$ ) entre  $Q_{des}=6,27\text{ mmol/g}$  et  $7,46\text{ mmol/g}$  lorsque  $d_{001}=14,5\text{\AA}$  pour l'état bicouche.

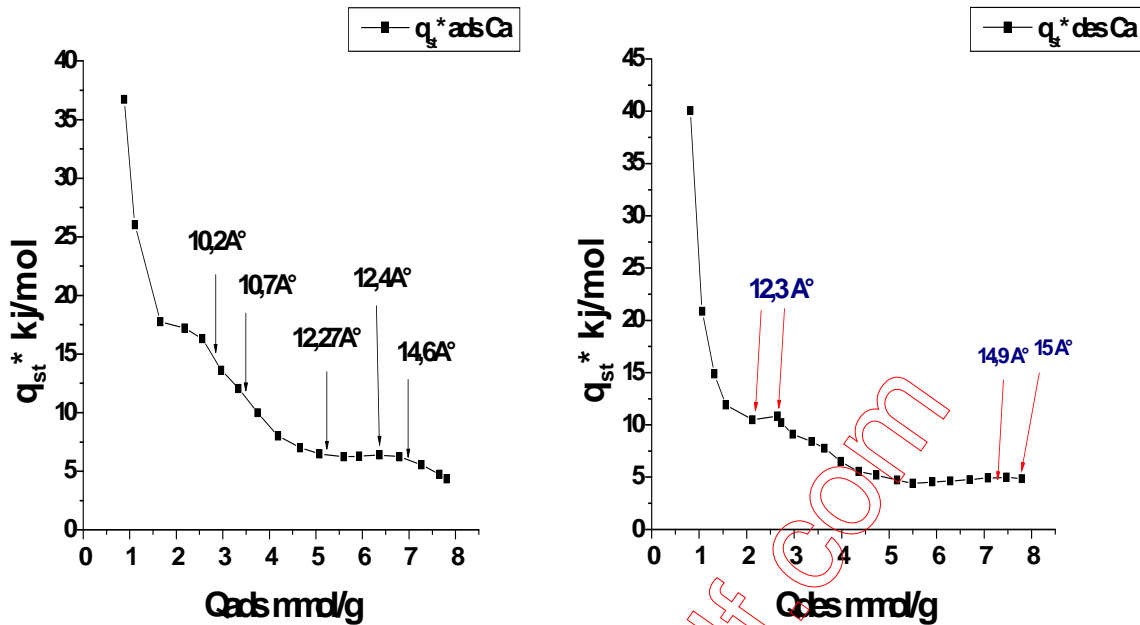


**Figure III.40:** Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Mg.

### Montmorillonite-Ca

Pour la montmorillonite-Ca, la chaleur isostérique nette d'adsorption diminue aussi bien par étape en d'adsorption et en désorption (figure III.41). En adsorption, La montmorillonite-Ca présente la valeur  $q_{st}^*$  d'adsorption la plus élevée ( $q_{st}^*=36,7\text{ kJ/mol}$ ), ce qui indique que une interaction est forte entre les premières molécules d'eau et la surface externe [20]. La chaleur isostérique nette d'adsorption ( $q_{st}^*_{ads}$ ) est constante entre  $5,17\text{ mmol/g}$  et  $6,37\text{ mmol/g}$  ( $q_{st}^*_{ads}\approx 6,4\text{ kJ/mol}$ ). Les données de rayons X (figure III. 32) montrent que la  $d_{001}$  est dans cette zone, comprise entre  $12,27\text{\AA}$  et  $12,4\text{\AA}$  et que cela correspond à une mono couche d'eau adsorbée. Cette valeur est comparable à celle trouvée par G.Dios Concela [18] ( $q_a=8,6\text{kJ/mol}$ ). Au-delà de cette valeur, la  $q_{st}^*$  diminue continument avec l'augmentation de quantité adsorbée lorsque la distance basale  $d_{001}$  correspond au passage de l'état une couche à l'état bicouche. En désorption, la chaleur isostérique nette désorption est constante ( $q_{st}^*_{des}=10,61\text{kJ/mol}$ ) entre  $2$  et  $2,64\text{ mmol/g}$ . D'après les résultats de DRX, cet intervalle correspond à  $d_{001}=12,3\text{\AA}$ . C'est la monocouche. Au-delà de cette valeur,  $q_{st}^*_{désorption}$  diminue jusqu'à  $4,86$

kJ/mol puis reste constante dans l'intervalle de quantité désorbée entre 6,33 mmol/g et 7,79 mmol/g. Les données de rayons X (figure III. 32) montrent que pour cet intervalle, une bicouche est formée avec un espacement interfoliaire compris entre 14,4-15 Å°.

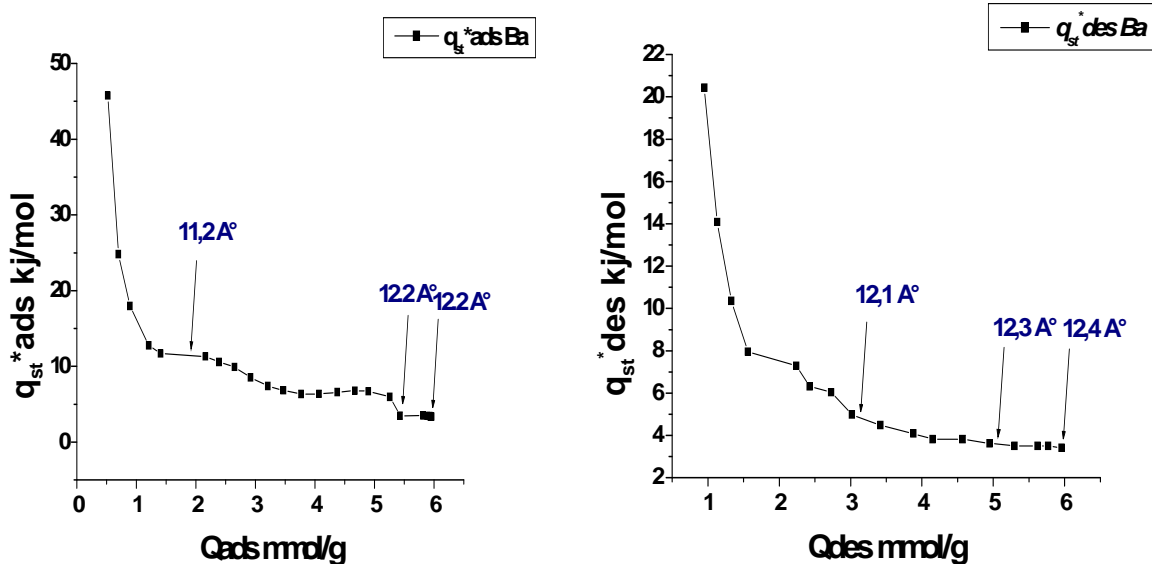


**Figure III.41:** Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Ca.

### Montmorillonite-Ba

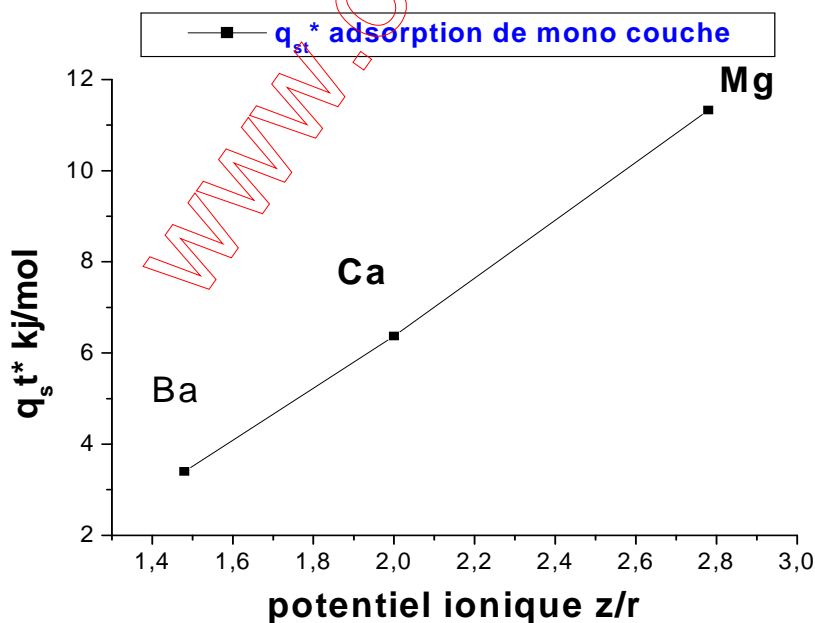
En adsorption et désorption, la chaleur isostérique nette d'adsorption/désorption diminue de façon plus continue avec l'augmentation de la quantité adsorbée qui se fait ainsi sur des sites d'énergie de moins en moins énergétique (figure III.42). Cela est dû à une progression plus régulière de l'état sec à l'état monocouche. On observe le même phénomène pour la désorption. En adsorption, la chaleur isostérique nette d'adsorption atteint une valeur constante ( $q_{st}^* = 3,4$  kJ/mol) dans l'intervalle de quantité adsorbée entre 5,42 et 5,96 mmol/g. L'isotherme et les données de rayons X (figure III.33, 34) montrent que, pour cet intervalle, un hydrate de monocouche est formé avec un c-espacement de  $12,2\text{Å}^\circ$ . En désorption, nous avons remarqué aussi un net passage par l'état monocouche. La chaleur isostérique de désorption diminue jusqu'à 4,98 kJ/mol qui correspond à une quantité d'eau désorbée égale à 3 mmol d'eau/g. D'après les résultats de DRX (figure III.34), cette quantité correspond à  $d_{001} = 12,1\text{Å}^\circ$ , c'est-à-dire à l'état monocouche. Au-delà de cette valeur,  $q_{st}^*$  diminue progressivement jusqu'à 3,5 kJ/mol. L'espacement interfoliaire ( $d_{001}$ ) pour cet intervalle est compris entre 12,3-12,4 Å°. L'état majoritaire hydraté à une monocouche d'eau persiste.





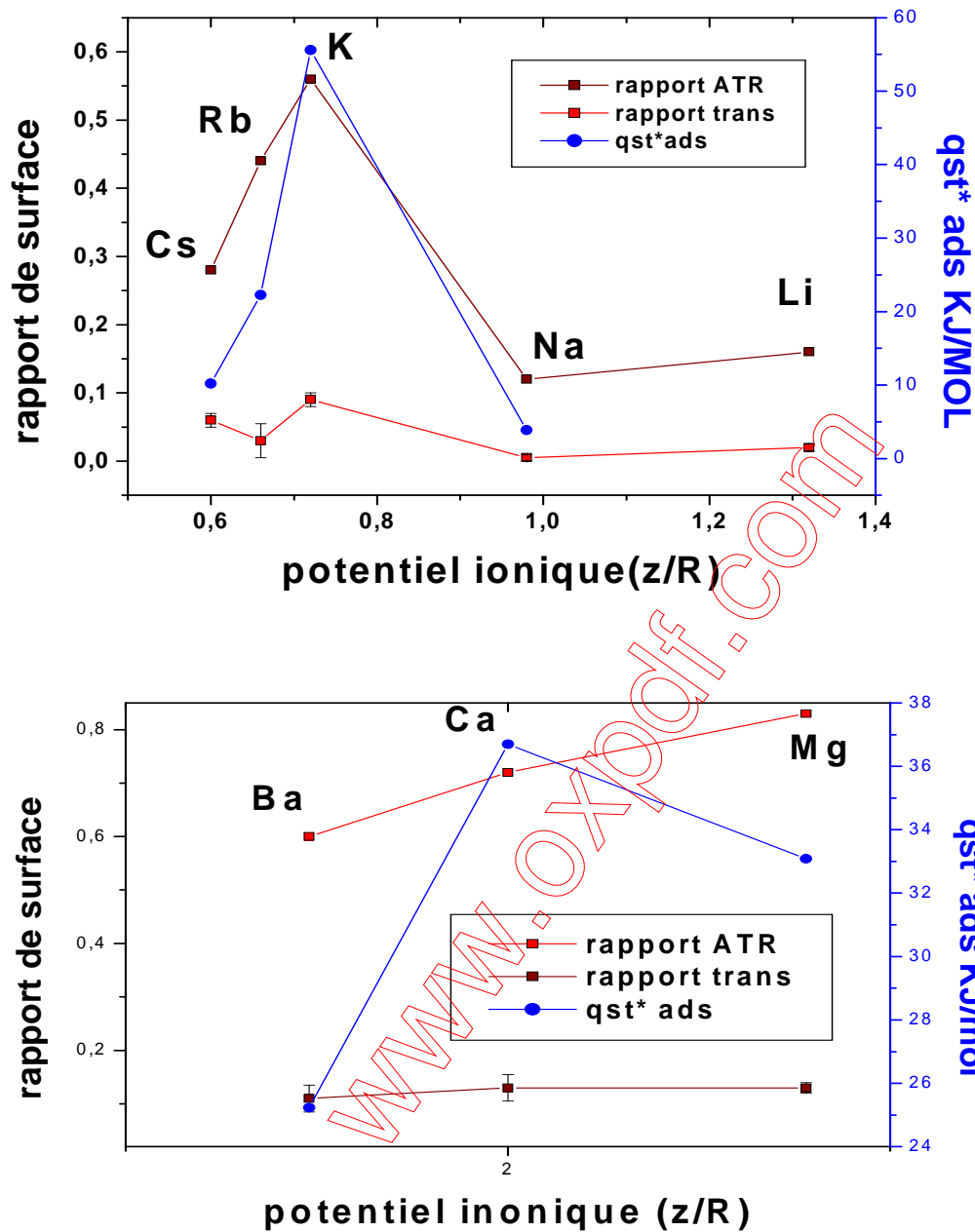
**Figure III.42:** Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption de montmorillonite-Ba.

L'interaction entre les molécules d'eau et les cations échangeables est essentiellement de nature électrostatique. Il doit donc exister une relation entre  $q_{st}^*$  d'adsorption de monocouche et le potentiel ionique ( $z / r$ ) des cations échangeables. Sur la figure III.43, nous trouvons que les valeurs de  $q_{st}^* \text{ ads}$  pour les métaux alcalino-terreux augmentent linéairement avec le potentiel ionique ( $z / r$ ) du cation échangeable, ce qui confirme que l'interaction eau-cations est bien de nature essentiellement électrostatique [18].



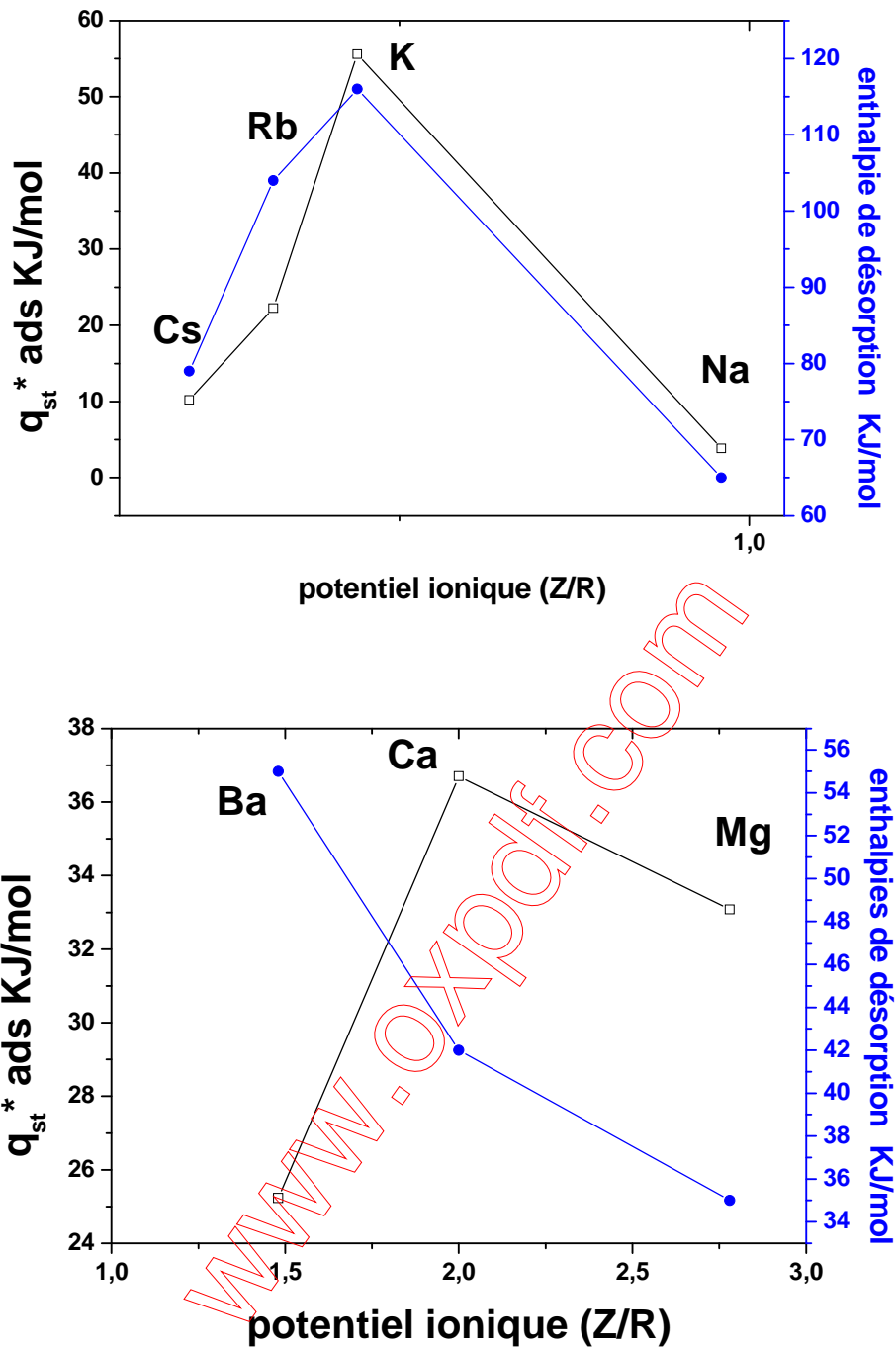
**Figure III.43 :** L'évolution de chaleur isostérique nette d'adsorption de la monocouche en fonction de potentiel ionique de cation pour les métaux alcalino-terreux.

La figure III.44 représente l'évolution de rapport des surfaces obtenues par IR et les valeurs de  $q_{st}^*$  pour les premières molécules d'eau adsorbée en fonction de potentiel ionique de cation ( $z/R$ ) pour les métaux alcalin et alcalino-terreux.



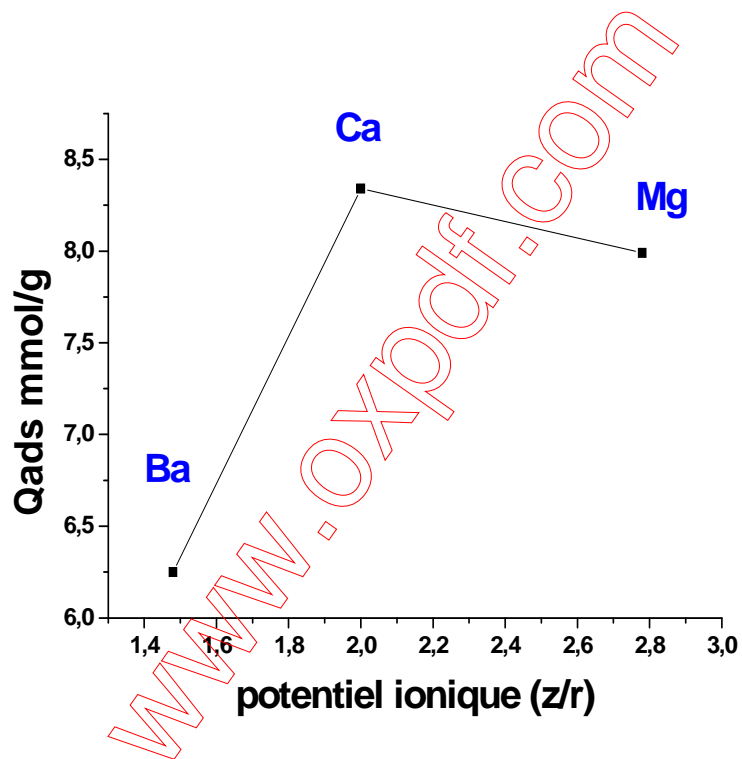
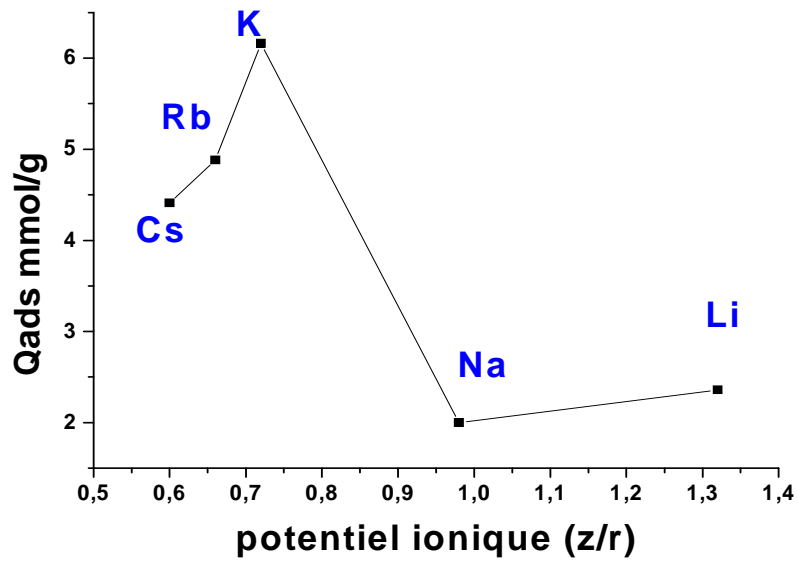
**Figure III.44 :** L'évolution de rapport de surface  $\frac{\gamma_{OH}}{\gamma_{SiO}}$  et  $q_{st}^*$  ads en fonction de potentiel ionique ( $z/R$ ) du cation alcalin et alcalino-terreux.

La figure III.45 représente les valeurs de  $q_{st}^*$  pour les premières molécules d'eau adsorbée et les enthalpies de désorption obtenu par thermogravimétrie [10] en fonction de potentiel ionique ( $z/R$ ) du cation alcalin et alcalino-terreux.



**Figure III.45 :** L'évolution de  $q_{st}^* \text{ ads}$  et les enthalpies de désorption [10] en fonction de potentiel ionique ( $z/R$ ) du cation alcalin et alcalino-terreux.

La figure III.46 représente les valeurs de la quantité d'eau adsorbée maximale à  $RH=50\%$  en fonction de potentiel ionique ( $z/r$ ) du cation alcalin et alcalino-terreux.



**Figure III.46 :** L'évolution de la quantité d'eau adsorbée maximale à RH=50% en fonction de potentiel ionique (z/R) du cation alcalin et alcalino-terreux.

### **III.6 Conclusion**

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

Les résultats des analyses DRX et EDX ont montré que nous pouvions estimer avoir obtenu des argiles homoioniques correctement échangées. La valeur de  $d_{001}$  à l'état sec est importante avec les gros cations et elle est plus faible avec la montmorillonite Li et Na. Nous retrouvons ici ce qui a déjà été rapporté dans la littérature.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet de voir des agglomérats de feuillets et les tailles des particules flocculées des différents échantillons.

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 homoionique ne détruit pas leurs structures.

Les isothermes d'adsorption-désorption permettent de décrire le processus d'adsorption et désorption dans des montmorillonites échangées avec les métaux alcalin et alcalino-terreux.

La chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption permet de suivre le mécanisme de ce processus. On a pu ainsi retrouver des comportements adéquats avec les résultats de diffraction de rayon X. On observe que la nature du cation compensateur modifie l'énergie d'adsorption ou désorption d'eau d'une part et d'autre part le mécanisme ; ce dernier procédant soit de façon continue soit par étapes bien marquées entre les états sec, monocouche ou bicouche. Ce qui aussi remarquable, c'est que les chaleurs isostériques que nous avons obtenues pour la monocouche dépendant du cation compensateur de la même façon que les quantités adsorbées suivies par IR.

### III.6 Références bibliographiques

- [1] Amirouche Leila ; Etude de pouvoir de sorption du cuivre, du zinc et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations des micro- ondes, thèse de magistère de l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.
- [2] 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.
- [3] Fabrice Salles ; Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques, thèse de doctorat l'université Paris VI, 2006.
- [4] Bérend. I ; Les mécanismes d'hydratation de montmorillonite homologues pour des pressions relatives inférieures à 0,95, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991.
- [5] J. M. Cases, I. Bérend, M. François, J. P. Uriot, L. J. Michot, et F. Thomas, « Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite; 3, The Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Ba<sup>2+</sup> exchanged forms », *Clays and Clay Minerals*, vol. 45, n° 1, p. 8–22, 1997.
- [6] T. Sato, T. Watanabe, and R. Otsuka, « Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites », *Clays and Clay Minerals*, vol. 40, n° 1, p. 103–113, 1992.
- [7] 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.
- [8] C. D. Hatch, J. S. Wiese, C. C. Crane, K. J. Harris, H. G. Kloss, et J. Baltrusaitis, « 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, 2012.
- [9] 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.
- [10] M. Kharroubi, S. Balme, A. Haouzi, H. Belarbi, D. Sekou, et F. Henn, « Interlayer Cation–Water Thermodynamics and Dynamics in Homoionic Alkali and Alkaline-Earth Exchanged Montmorillonites with Low Water Loadings », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 28, p. 14970–14978, 2012.

- [11] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, et V. A. Drits, « Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties », *American Mineralogist*, vol. 90, n° 8-9, p. 1358-1374, janv. 2005.
- [12] 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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$  exchanged forms, *Clays and Clay Minerals*, 43(3), 324-336,1995.
- [13] P. Vieillard, P. Blanc, C. I. Fialips, H. Gailhanou, et S. Gaboreau, « 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, 2011.
- [14] R.Keren, I.Shainberg, «Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca montmorillonite systems-I: homoionic clay», *Clay and Clay Minerals*, vol 23, pp.193-200, 1975.
- [15] Adel Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles -polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse de doctorat de l'université de Louis Pasteur - Strasbourg I, 2006.
- [16] X.-D. Liu and X.-C. Lu, « A Thermodynamic Understanding of Clay-Swelling Inhibition by Potassium Ions », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, n° 38, p. 6300–6303, 2006.
- [17] Patrick Bonnaud, Thermodynamique et dynamique de l'eau, d'un électrolyte, confinés dans des nano- pores : application à l'hydrate cimentaire, thèse de doctorat de l'université de la méditerranée Aix-Marseille II, 2010.
- [18] G. Dios Cancela, F. J. Huertas, E. Romero Taboada, F. Sánchez-Rasero, et A. Hernández Laguna, « Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of adsorption and desorption », *Journal of colloid and interface science*, vol. 185, n° 2, p. 343–354, 1997.
- [19] A. Zokal, J. Pawlesa, and J. \vCejka, « Isosteric heats of adsorption of carbon dioxide on zeolite MCM-22 modified by alkali metal cations », *Adsorption*, vol. 15, n° 3, p. 264–270, 2009.
- [20] T.-H. Bae, M. R. Hudson, J. A. Mason, W. L. Queen, J. J. Dutton, K. Sumida, K. J. Micklash, S. S. Kaye, C. M. Brown, et J. R. Long, « Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture », *Energy & Environmental Science*, vol. 6, n° 1, p. 128, 2013.
- [21] J. Zhang, R. Singh, and P. A. Webley, « Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based  $\text{CO}_2$  capture », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, n° 1, p. 478–487, 2008.

CONCLUSION

GENERALE

[www.gyaan.com](http://www.gyaan.com)





L'objectif de ce travail était d'étudier le phénomène d'adsorption d'eau dans une montmorillonite. Il s'agissait plus particulièrement de comprendre à la lumière des isothermes d'adsorption et désorption, enregistrés à 3 températures différentes entre 0 et 50% RH, de mieux comprendre le rôle joué par les cations interfoliaires. Pour ce faire nous avons étudié la montmorillonite référencée du Wyoming que nous avons échangé avec les cations alcalins Li, Na, K, Rb et Cs, et alcalino-terreux Mg, Ca et Ba. Les résultats que nous avons ainsi obtenus sont favorablement comparés à ceux qu'une étude précédente réalisée au laboratoire de Montpellier avait pu déterminer par le biais de la thermogravimétrie. En amont de cette étude thermodynamique, nous avons vérifié les caractéristiques physicochimiques de nos échantillons par analyses élémentaires (EDX) et structurale (DRX). Les résultats de ces analyses montrent que l'échange cationique est correct d'une part et confirme d'autre part que la valeur de la distance interfoliaire  $d_{001}$  à l'état sec dépend directement du rayon du cation.

- Les isothermes d'adsorption-désorption de l'eau permettent de décrire le mécanisme d'adsorption et désorption des montmorillonites échangées avec les métaux alcalin et alcalino-terreux. On peut ainsi facilement observer que la nature du cation compensateur modifie considérablement aussi bien la quantité d'eau adsorbée ou désorbée pour une pression relative donnée que le mécanisme d'adsorption. On trouve ainsi que la quantité adsorbée maximale à RH=50% suit la séquence suivante :

$Ca > Mg > Ba > K > Rb > Cs > Li > Na$

- Le calcul des chaleurs isostérique d'adsorption/désorption qui est rendu possible par la mesure des isothermes à plusieurs températures permet aussi de comparer l'influence du cation. Nous ne pouvons pas dans ce cas confronter l'influence des cations alcalins et alcalino-terreux puisque les mécanismes d'adsorption/désorption très différents d'une montmorillonite échangée à l'autre entraînent des gonflements, c'est à dire des recouvrements, qui ne peuvent pas être directement comparés. Or, l'intérêt de la chaleur spécifique isostérique est justement de pouvoir comparer des énergies d'adsorption dans des conditions de recouvrement identique. Pour les alcalins, la séquence obtenue par ordre décroissant de chaleur isostérique d'adsorption est la suivante :  $K > Rb > Cs > Li > Na$  ; pour les alcalino-terreux :  $Ca > Mg > Ba$ . Pour les cations bivalents, la chaleur isostérique nette d'adsorption pour la monocouche varie proportionnelle avec le potentiel ionique de cation compensateur.

Les mesures thermodynamiques que nous avons réalisées sont essentielles car elles permettent d'émettre les premières hypothèses sur les mécanismes d'adsorption d'une part et d'autre part de caractériser ce phénomène par des grandeurs quantitatives : quantité d'eau adsorbée et chaleur isostérique par exemple. Ces mesures ne permettent cependant pas de déterminer de façon très précise les mécanismes mis en jeu, leur cinétique et la dynamique moléculaire et ionique qui résultent de l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire. Notre étude constitue donc une première étape vers des mesures par spectroscopie Infrarouge qui en sondant les dynamiques moléculaires pourront nous

apporter des informations complémentaires. Nous avons donc terminé notre travail de recherche par la mesure des spectres IR de toutes nos montmorillonites échangées maintenues dans les conditions ambiantes. Nous avons pu ainsi constater que l'évolution de l'aire d'un des pics caractéristiques de l'eau, i.e.  $\delta_{OH}$  variait en fonction du rayon du cation de la même façon comme les chaleurs isostérique (inversion entre les cations Ca et Mg) déterminées par les isothermes d'adsorption-désorption : Mg > Ca > Ba > K > Rb > Cs > Li > Na. Nous constatons ici une inversion entre les cations Ca et Mg que nous ne pouvons expliquer sur la base de nos données. Ce résultat nous encourage à poursuivre notre étude par spectroscopie IR en suivant de façon précise l'évolution des spectres en fonction du taux d'humidité.

www.oxpdf.com