

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

BELHOCINE Mohamed

Spécialité : **Chimie**

Option : **Physique et chimie des matériaux**

Intitulé

**Etude thermodynamique de l'adsorption/désorption d'eau
par des montmorillonites échangées par des cations
alcalino-terreux.**

Soutenue le : 21/06/2018

Devant le jury composé de :

Président : M. Mouffok Benali

Pr. Université Djillali Liabès Sidi Bel-Abbès

Examineurs :

- M. Belarbi El-Habib
- M. Debdab Mansour

Pr. Université Ibn Khaldoun Tiaret
MCA. Université Ibn Khaldoun Tiaret

Directeur de thèse : M. HAOUZI Ahmed

Pr. Université Ibn Khaldoun Tiaret

Co-Directeur de thèse : M. BASSOU Ghaouti

Pr. U. Djillali Liabès Sidi Bel-Abbès

Année universitaire : 2017-2018

REMERCIEMENTS

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

Ce travail à été réalisé en collaboration entre laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'université IBN Khaldoun-Tiaret, laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la matière et Spectroscopie Moléculaire de l'université de Sidi Bel Abbès et laboratoire de Charles Coulomb de l'Université de Montpellier.

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.

Je tiens à remercier monsieur Ghaouti Bassou Professeur de l'université de Sidi Bel Abbès d'avoir accepté le co-encadrement de cette thèse.

Un remerciement tout particulier à l'homme idéal pour moi, 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 leur patience, 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 Mouffok Benali, Professeur l'université de Sidi Bel Abbés, 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 TIARET et Monsieur Debda Mansour Maître de Conférence de l'Université IBN KHALDOUN TIARET, d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

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

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

DEDICACE

A mon père

A ma mère

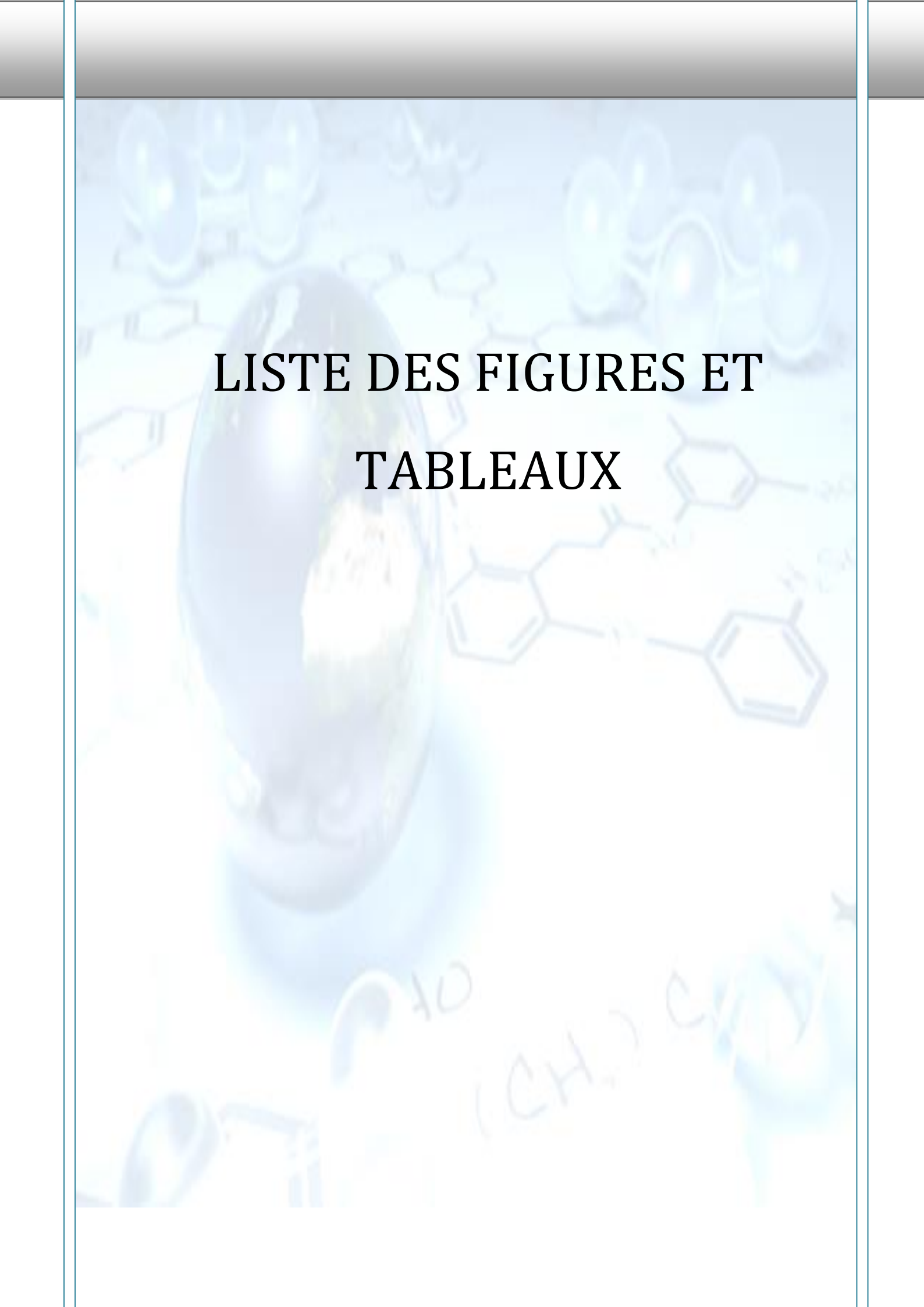
A ma femme

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A tous les amis

*A tous ceux qui me
sont chers*



LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

LA LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES

<u>Figure I-1 :</u> Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes.....	12
<u>Figure I-2 :</u> (a) Tétraèdre $[TO_4]$; (b) couche tétraédrique. O_a et O_b se réfèrent à apicale et basale des atomes d'oxygène, respectivement. a et b indiquent les paramètres de maille....	13
<u>Figure I-3:</u> Structure de la couche octaédrique [10].....	13
<u>Figure I-4.</u> Représentation d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique.....	14
<u>Figure I-5:</u> Classification des types d'argile par leur structure [15].....	15
<u>Figure I-6 :</u> Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite) [17].....	17
<u>Figure I-7 :</u> Microscope électronique à balayage de la kaolinite [10].....	18
<u>Figure I-8 :</u> Représentation schématique de la structure de la smectite [18].....	19
<u>Figure I-9 :</u> Microscope électronique à balayage de la montmorillonite-Na [10].....	19
<u>Figure I-10 :</u> Représentation de la structure du feuillet de chlorite [10].....	20
<u>Figure I-11 :</u> Microscopie électronique à balayage de chlorite [10].....	21
<u>Figure I-12 :</u> Phyllosilicates interstratifiés régulièrement et au hasard. A et B sont des couches avec périodicité différente le long de la direction c [9].....	22
<u>Figure I-13 :</u> (a) : représente double couche (Gouy-Chapmann). (b) : Transport des éléments colloïdes.....	24
<u>Figure I-14 :</u> structure de la montmorillonite [34].....	28
<u>Figure I-15 :</u> Structure multi-échelle de la montmorillonite. e représente l'épaisseur du feuillet, Φ le diamètre moyen de l'agrégat [35, 36].....	29
<u>Figure I.16 :</u> Présentation des principaux états d'hydratation : Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'interfoliaire et l'état déshydraté (0W) [6].	31
<u>Figure I-17 :</u> Représentation de la séquence proposée dans la littérature [44].....	34

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure I-18 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau de montmorillonite –Na ; illustrant le phénomène d'hystérésis.....39

Figure I-19 : La variation de $\ln (P/P^0)$ en fonction de $1/T$ à quantité d'eau adsorbée constante.....41

CHAPITRE II: MATERIEL ET METHODE

Figure II.1 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.....52

Figure II.2:Schéma de principe de la production des rayons X.....52

Figure II.3 : Diffractomètre INEL CPS120.....53

Figure II.4: La configuration du diffractomètre de poudre.....54

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.....55

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.....55

Figure II.7: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.....57

Figure II.8 : Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert.....59

Figure II.9 : Schéma de montage ATR60

Figure II.10 : (a) Photographie de montage infrarouge BRUKER IFS 66V (b) photographie de logiciel de traitement des donnés.....63

Figure II.11 : Photographie d'un accessoire ATR diamant (Crystal de diamant).....64

Figure II.12: (a) : photographie d'un microscope électronique à balayage Hitachi S4800 ; (b) : photographie de logiciel PCSEM.65

Figure II.13: Photographie de l'étape de carbonisation des argiles.....66

Figure II.14: Photographie de l'IGAsorp.....68

Figure II.15 : Photographie de microbalance de l'IGAsorp.....69

CHAPITRE III: CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Figure III.1.a: Protocole de sédimentation.....78

Figure III.1.b : Protocole à suivre pour l'échange d'une Montmorillonite Wyoming avec les métaux alcalino-terreux.....79

<u>Figure III.2</u> : Diffractogrammes X d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino - terreux à sec. (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz.....	84
<u>Figure III.3</u> : Evolution de l'espacement basal (d_{001}) à l'état sec d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalino-terreux en fonction du rayon de cation.....	84
<u>Figure III.4</u> : Vue d'ensemble des particules floculées de montmorillonite brute.....	85
<u>Figure III.5</u> : Vue en détail d'une particule floclée de la montmorillonite brute.....	85
<u>Figure III.6</u> : Vue en détail d'une particule floclée de la montmorillonite-Mg.....	86
<u>Figure III.7</u> : Vue en détail d'une particule floclée de la montmorillonite-Ca.....	87
<u>Figure III.8</u> : Vue en détail d'une particule floclée de la montmorillonite-Ba.....	88

CHAPITRE IV: CHALEUR ISOSTERIQUE NETTE D'ADSORPTION/DESORPTION
D'EAU DANS DES MONTMORILLONITES ECHANGEES AVEC DES CATIONS
ALCALINO-TERREUX.

<u>Figure. IV. 1</u> : Evolution de la distance basal (d_{001}) en fonction de pression de vapeur d'eau d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalino-terreux [2], [3]: (a)Mg, (b) Ca et (c) Ba.....	95
<u>Figure. IV.2</u> : Evolution de nombre molécules d'eau par cation alcalino-terreux en fonction de pression de vapeur d'eau à différents températures. Mg en adsorption (a) et désorption (b); Ca en adsorption (c) et désorption (d); Ba en adsorption (e) et désorption (f).....	100
<u>Figure. IV.3</u> : Evolution de nombre molécules d'eau par cation alcalino-terreux en fonction de pression de vapeur d'eau (A), en adsorption, (B) en désorption.....	101
<u>Figure. IV.4</u> : Evolution de nombre molécules d'eau par cation alcalino-terreux en fonction de pression de vapeur d'eau, notre étude (A) ; P.Vieillard et al (B)	101
<u>Figure IV.5</u> : Les droites de Clausius-Clapeyron pour chaque montmorillonite échangée avec les métaux alcalino-terreux à nombre constant d'eau par cation adsorbé. L'ajustement linéaire est aussi représenté (voir Eq. (1)).....	102
<u>Figure IV.6</u> : Comparaison des chaleurs isostérique nettes d'adsorption-désorption d'eau pour nos trois montmorillonites échangées avec des cations alcalino-terreux; (a) Lors de l'adsorption et (b) Lors de la désorption.....	104

<u>Figure IV.7</u> : Comparaison entre les chaleurs isostérique nettes d'adsorption et de désorption pour nos trois montmorillonites échangées avec des cations alcalino-terreux; (a) montmorillonite-Mg; (b) montmorillonite- Ca; (c) montmorillonite- Ba.....	109
---	-----

CHAPITRE V: ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE LES MONTMORILLONITES ECHANGEES AVEC DES CATIONS ALCALINO-TERREUX

<u>Figure V.1</u> : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).....	116
<u>Figure V.2</u> : Spectres IR en condition d'air ambiante des montmorillonites étudiées en mode ATR.....	118
<u>Figure. V.3</u> . L'élongation des bandes OH d'eau adsorbées dans la montmorillonite échangée avec Ba ($r^2 = 0,9987$, stderr = 0.00073, Merit = 0,00033).....	120

LA LISTE DES TABLEAUX:

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES

<u>Tableau I-1</u> : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (d'après Decarreau, 1990).....	16
<u>Tableau I-2</u> : Capacité d'Echange Cationique des principales familles argileuses.....	23
<u>Tableau I-3</u> : Surface spécifique de quelques particules argileuses (Eslinger et Pevear, 1988).....	23

CHAPITRE III: CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

<u>Tableau III.1</u> : Résultats du dosage (% atomique).....	80
<u>Tableau III.2</u> : Détermination de la formule chimique de la montmorillonite Wyoming-Ba..	81
<u>Tableau III.3</u> : Formules chimique pour la montmorillonite Wyoming échangée Par les métaux alcalino-terreux.....	82
<u>Tableau III.4</u> : Distances interfoliaires des montmorillonites déshydratée.....	83

CHAPITRE IV: CHALEUR ISOSTERIQUE NETTE D'ADSORPTION/DESORPTION
D'EAU DANS DES MONTMORILLONITES ECHANGEES AVEC DES CATIONS
ALCALINO-TERREUX.

Tableau IV. 1 : Les valeurs de la quantité adsorbée et désorbée de la montmorillonite-Ca en fonction des pressions relatives à différentes températures.....96

Tableau IV. 2 : Les valeurs de la quantité adsorbée et désorbée de la montmorillonite-Mg en fonction des pressions relatives à différentes températures.....96

Tableau IV. 3 : Les valeurs de la quantité adsorbée et désorbée de la montmorillonite-Ba en fonction des pressions relatives à différentes températures.....97

CHAPITRE V: ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE LES
MONTMORILLONITES ECHANGEES AVEC DES CATIONS ALCALINO-TERREUX

Tableau V.1: Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite échangée par les métaux alcalino- terreux. ν : élongation. δ : déformation.....117

Abréviations et symboles utilisés

CEC	Capacité d'échange cationique
σ	Densité de charge spécifique
PCN	Point de charge zéro
ATG	Analyse thermogravimétrique
DRX	Diffraction de rayons X
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
d_{001}	La distance interfoliaire
MIR	Moyen infrarouge
NIR	Proche infrarouge
FIR	Lointain infrarouge
ATR	Attenuated Total réflexion
DRIFT	Spectroscopie infrarouge à Réflexion diffuse
DTGS	Deutérium Telluride Gallium Sélénium
MWy	Montmorillonite wyoming
λ	Longueur d'onde
θ	Angle
v	Elongation
δ	Déformation
T%	Transmittance
A	Absorbance
θ_c	Angle critique
m ads	Quantité adsorbée

Liste des abréviations utilisées

m des	Quantité désorbée
n_{H2O/cation}	Nombre de molécules d'eau par cation
IC	Cation interfoliaire
q_{st,ads}[*]	Chaleur isostérique nette d'adsorption
q_{st,des}[*]	Chaleur isostérique nette de désorption
D_p	Profondeur de pénétration
P/P°	Pression relative
RH	Humidité relative
q_{st}	Chaleur isostérique de sorption
Λ	Chaleur de vaporisation
q_{st}[*]	Chaleur isostérique nette d'adsorption
R	Constante de gaz parfait
T	Température
q_d	Chaleur différentielle d'adsorption

Sommaire général

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES.....	7
CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	48
CHAPITRE III: CARACTÉRISATION DES ÉCHANTIONS.....	74
CHAPITRE IV : CHALEUR ISOSTÉRIQUE NETTE D'ADSORPTION/DESORPTION D'EAU DANS DES MONTMORILLONITES ÉCHANGÉES AVEC DES CATIONS ALCALINO- TERREUX.....	91
CHAPITRE V : ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IRTF) DE L'ÉTAT AMBIANT DES MONTMORILLONITES ÉCHANGÉES AVEC DES CATIONS ALCALINO TERREUX.....	113
CONCLUSION GENERALE.....	124

Introduction générale

Les minéraux argileux sont parmi les minéraux naturels les plus étudiés. Leur importance est liée à leur abondance, puisqu'ils constituent 40% des minéraux dans les roches sédimentaires [1]. Les propriétés rhéologiques, colloïdales, de rétention d'eau, de gonflement et d'échange ionique des argiles jouent un rôle important dans de nombreuses applications: hydrogéologie, génie civil, génie pétrolier, chimie, sciences de l'environnement et santé [2, 3]. A titre d'exemple, l'argile bentonite a longtemps été utilisée comme matériau tampon pour les barrières ouvragées des sites nucléaires pour les déchets nucléaires en raison de sa faible perméabilité à l'eau lorsqu'elle est compactée et de sa capacité à retenir les cations et à réduire ou retarder la migration potentielle des radionucléides [4, 5, 6]. Une autre application importante des argiles, naturelles ou modifiées, est leur capacité à adsorber les polluants comme les métaux lourds ou de nombreux autres types de contaminants organiques dans l'eau [7, 8]. L'étude des mécanismes d'hydratation est donc essentielle à la compréhension des propriétés physiques et chimiques des argiles. De plus, on sait depuis de nombreuses années que l'adsorption d'eau dans les smectites dépend beaucoup de leur composition chimique et plus particulièrement de la nature de leurs cations interfoliaires métalliques. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont ensuite été menées sur les phénomènes d'hydratation ainsi que sur la dynamique des molécules d'eau adsorbées à l'intérieur de la structure cristalline de la montmorillonite [9-17]. Cependant, en raison de sa complexité et de l'incertitude sur le mécanisme exact qui se déroule au niveau moléculaire, ce sujet reste un sujet d'intérêt fondamental et pratique.

L'équipe de recherche au sein de laquelle j'ai mené mes travaux de recherche, s'est intéressée depuis de nombreuses années à ce sujet [12, 18-21]. On cherche à mieux comprendre le rôle que jouent les cations de surfaces présents dans des matériaux comme les zéolites ou les argiles sur leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis des composés volatiles (l'eau en particulier). Nos objectifs sont de fournir des méthodes d'analyses et des modèles qui permettent d'approfondir nos connaissances d'une part sur les propriétés physico chimiques des argiles et d'autre part sur l'influence des cations échangeables sur l'interaction que l'argile peut établir, en présence d'eau, ou avec d'autres molécules tels que les sucres, les protéines, les

liquides ioniques, les polymères..... Notre travail de thèse s'inscrit pleinement dans ce contexte scientifique.

Le but de ce manuscrit est d'étudier le rôle joué par le cation intercalaire alcalino-terreux, c'est-à-dire Mg^{+2} , Ca^{+2} et Ba^{+2} , sur l'adsorption d'eau par des montmorillonites. Le composé que nous avons choisi d'étudier est une montmorillonite provenant du gisement de Wyoming qui est naturellement sodique et dont les caractéristiques chimiques et structurales sont référencées. La préparation des montmorillonites homoioniques passe par deux étapes : la sédimentation et l'échange. Les isothermes d'adsorption-désorption ont été mesurées à différentes températures : 25, 40, 60° C ; la chaleur isostérique nette d'adsorption / désorption d'eau a été calculée à partir de l'équation de Clapeyron [9]. Nos données thermodynamiques sont ensuite comparées à l'évolution de l'espacement basal [10, 11] obtenu à différentes pressions de vapeur d'eau. Les mesures infrarouges ont été enregistrées à température ambiante et sous vide primaire.

Notons pour terminer cette introduction, que ce travail est le fruit d'une étroite collaboration entre le laboratoire Synthèse et Catalyse de l'université de Tiaret et le laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la matière et Spectroscopie Moléculaire de l'Université de Sidi Bel Abbès d'une part et le laboratoire Charles Coulomb de l'Université de Montpellier d'autre part.

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 s'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, à savoir la DRX, la spectroscopie infrarouge et l'IGasorp.
- Le troisième chapitre est consacré aux modes opératoires relatifs à la purification et l'échange homoionique de la montmorillonite étudiée. Nous rapportons les résultats des différentes caractérisations utilisées (analyse chimique, diffraction des rayons X à sec).

- Dans le quatrième chapitre, nous présentons tout d'abord l'évolution structurale ainsi les isothermes d'adsorption-désorption d'eau à différentes températures de la montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux. Ensuite, on termine ce chapitre par une étude thermodynamique du processus d'adsorption et désorption par le biais des isothermes dans le but de déterminer la chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption.
- Dans le cinquième chapitre, nous présentons les différents spectres infrarouges de nos échantillons obtenus à l'état ambiant et nous en tirons des informations.
- Enfin, pour clore notre travail, nous présentons une conclusion générale où nous soulignons les différents résultats tirés de cette étude et dressons certaines perspectives de ce sujet de recherche.

Les références bibliographiques

- [1] C.E. Weaver, L.D. Pollard, the Chemistry of Clay Minerals, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1973.
- [2] F. Bergaya, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, second ed, volume 5, Series Volume Editors:, Elsevier, 2013.
- [3] B.Velde, Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance, Chapman and Hall Ltd, London, 1992.
- [4] J.J.W.Higgo, Progress in Nuclear Energy . 19(1987) 173-207.
- [5] J. Bors,S. Dultz, B. Riebe, App. Clay. Sci. 16(2000) 1-13.
- [6] Abdel-AalM.Abdel-Karim, Ahmed A.Zaki, Waheed Elwan, Mohamed R.El-Naggar, Mahmoud M.Gouda, App.Clay. Sci.132–133(2016) 391-401.
- [7] R. Zhu, Q.Chen, Q.Zhou, Y.Xi, J.Zhu, H.He, App. Clay. Sci.123(2016) 239-258.
- [8] M. Kashif Uddin, Chem. Engine. J. 308(2017) 438-462.
- [9] G. D. Cancela, F. J. Huertas, E. R. Taboada, F. S. Rasero, A. H. Laguna, Colloid Interf. Sci. 185(1997) 343–354.
- [10] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, V. A. Drits, Am Mineralogist. 90(2005)1358-1374.
- [11] J. M. Cases, I. Bérend, M. Francois, J. P. Uriot, L. J. Michot, F. Thomas, Clays Clay Miner.45(1997) 8–22.
- [12] M. Kharroubi, S. Balme, A. Haouzi, H. Belarbi, D. Sekou, F. Henn, J. Phys. Chem .C 116(2012)14970–14978.
- [13] L. Sun, J. T. Tanskanen, J. T. Hirvi, S. Kasa, T. Schatz, T. A. Pakkanen, Chem. Phys. 455(2015) 23-31.

- [14] L.J. Michot, E.Ferrage, Delville, M.Jiménez-Ruiz, App. Clay. Sci. 119(2016) 375-384.
- [15] L. Tajeddine, H. Gailhanou, P. Blanc, A. Lassin, S. Gaboreau, P. Vieillard, Thermochimica Acta. 604(2015)83-93.
- [16] F.R. Chou Chang, N. T. Skipper, G. Sposito, Langmuir. 11(1995)2734-2741.
- [17] R. Rotenberg, A. Cadéne, J.-F. Dufrêche, S. Durand-Vidal, J.-C. Badot, P. Turq, J. Phys.Chem. B 109 (2005) 15548-15557.
- [18] A.Haouzi, F.Salles, M.Henry, J.-M.Douillard, J. Colloid . Interface. Sci. 307(2007) 531-542.
- [19] H.Belarbi, A.Haouzi, J.M.Douillard, J.C.Giuntini, F.Henn, J.Colloid.Interface. Sci.308(2007) 216-221.
- [20] H.Belarbi, A.Haouzi, J.C.Giuntini, S.Devautour-Vinot, M.Kharroubi, F.Henn, J. Non-Crystalline Solids, 356(2010) 664-668.
- [21] S. Balme, M. Kharroubi, A. Haouzi, J.C Giuntini, F. Henn, J. Physic. Chemis. C, 114(2010) 9431-9438.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique sur les argiles

SOMMAIRE

I.1 Préambule	10
I.2 Les argiles	10
a) Généralités.....	10
b) Définition.....	10
I-3. Structure des argiles.....	11
I-4. Classification des minéraux argileux.....	14
I-4.1. Minéraux de type 1/1:.....	17
I-4. 2. Minéraux de type 2/1.....	18
I-4. 3. Minéraux de type 2/1/1.....	20
I-4.4. Les minéraux interstratifiées.....	21
I.5. Propriétés des argiles	22
I.5.1. Capacité d'échange cationique CEC.....	22
I.5.2. La surface spécifique.....	23
I.5.3. La densité de charge spécifique.....	24
I.5.4. Propriétés colloïdales.....	24
I-5.5. Charge des surfaces argileuses	24
I-6. Intérêt des argiles.....	25
I-7. La montmorillonite.....	26
I-7.1. Structure de la montmorillonite	27
I-7.2. Niveaux d'organisation.....	28
I.7.2.1 Le feuillet	29
I.7.2.2 La particule primaire	29
I.7.2.3 L'agrégat	29

I.8. Mécanismes du gonflement.....	29
I.9. Les différents états d'hydratation.....	31
I.9.1. L'état déshydraté	32
I.9.2.Mécanisme de l'hydratation proposé dans la littérature.....	32
I.9.2.1. Hydratation des cations.....	34
I.9.2.2 Facteurs influençant l'hydratation.....	35
I.10. Le phénomène de surface	36
I.11. Le phénomène d'adsorption.....	36
I.11.1 Historique.....	36
I.11.2 Définition.....	37
I.11.3 Différents types d'interfaces	38
I.11.4 L'importance de l'adsorption	38
I.12.Isothermes de sorption.....	38
I.13. Etude thermodynamique du phénomène d'adsorption : chaleur isostérique.....	39
I.14 Conclusion.....	42
I.15 Références bibliographiques	43

I.1 Préambule

Dans ce chapitre, nous détaillons la nomenclature et les différentes structures des argiles au sens large pour accéder ensuite aux propriétés des argiles gonflantes (montmorillonites). Nous allons présenter le matériau étudié et ses interactions avec l'eau ainsi que la séquence d'hydratation des argiles généralement proposée dans la littérature. On conclura cette partie par l'aspect thermodynamique du phénomène d'adsorption-désorption, on citera en particulier comment déterminer la chaleur isostérique. Ce paramètre permettra de mieux comprendre et suivre la cinétique du processus d'adsorption-désorption.

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, leur bas coût, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, et de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [1]. 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 longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes ; argiles et minéraux argileux (en anglais Clay and Clay Minéral) et qui sont utilisés dans des contextes très différents. Le terme "argile" se réfère maintenant à tout matériau qui présente un comportement plastique lorsqu'il est mélangé avec de l'eau, tandis que les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [2].

Le terme Argile trouve son origine dans le mot grec Argilos dont la racine Argos signifie blanc. L'argile est une matière première depuis la plus haute antiquité dans toutes les civilisations ; c'est ainsi que les plus anciennes céramiques du monde ont été découvertes sur les berges du fleuve Amour en Russie orientale. Il y a une certaine ambiguïté dans la définition du terme argile. Georgius Agricola (1494-1555), le fondateur de la géologie, était apparemment le premier avoir formalisé une définition de l'argile. Le dernier effort dans cette direction a été fait après cinq siècles plus tard par la nomenclature commune comités (JNCs) de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA)

et la Société des Minéraux des argiles (CMS). Les JNCs ont défini les argiles comme étant des minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés [3,4, 5]. 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 [3, 4, 6].

Du point de vue chimique, ce sont des silicates d'alumine hydratés, comprenant le plus souvent en outre, des alcalins, des alcalino-terreux et du fer.

Autant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines tel que carbonates, feldspars et quartz [4].

I-3. Structure des argiles :

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [4, 6]. Les termes : plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante :

- une couche est une combinaison de plans
- un feuillet est une combinaison de couches, comme représenté sur la Figure I-1.
- La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers....

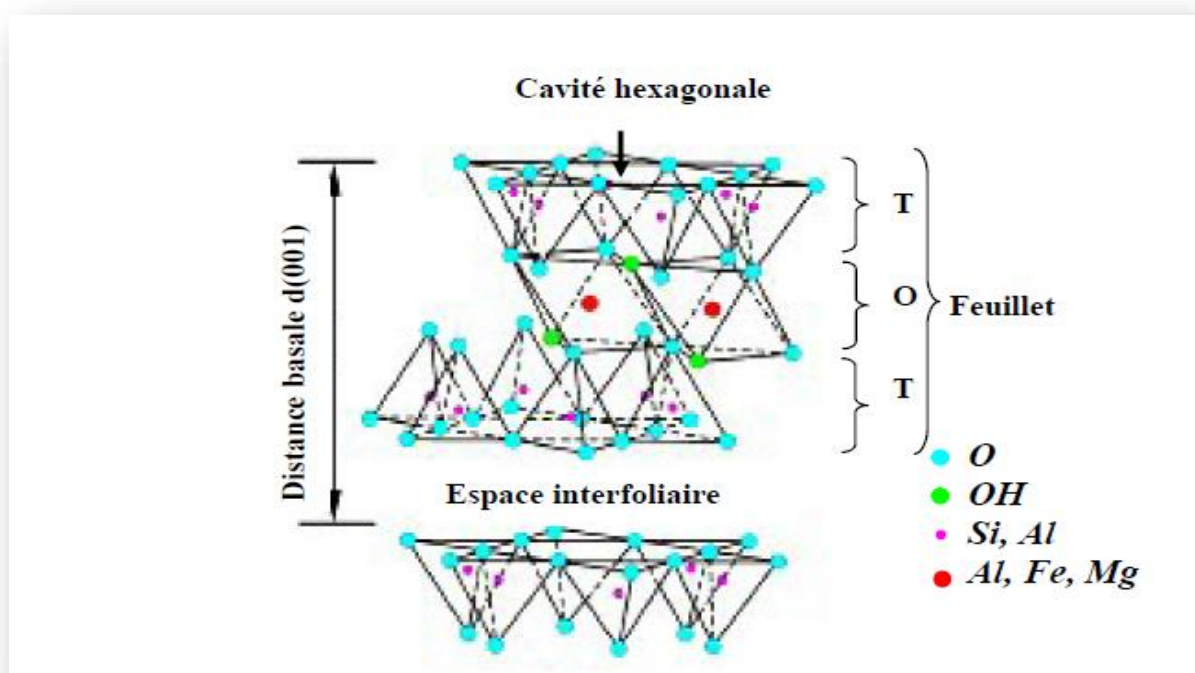


Figure I-1 : Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes.

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Ces minéraux ont une morphologie lamellaire en raison de l'agencement des atomes dans la structure [7]. Ils 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.

La couche tétraédrique

L'atome dominant dans le tétraèdre est le cation Si^{+4} , mais le cation Al^{+3} peut se placer également sur ce site [7]. Les tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{-4}$ sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygène basaux, le quatrième étant l'oxygène apical). Grâce au partage d'atomes d'oxygènes, les tétraèdres sont liés l'un à l'autre pour former une maille hexagonale et forment une couche composée de 6 tétraèdres comme le montre la figure. I-2. La distance oxygène-oxygène est égal à 2,55 Å; l'espace disponible pour l'ion de silicium est de 0,55 Å, et l'épaisseur de la couche dans les structures de minéraux argileux est 4,63 Å [8].

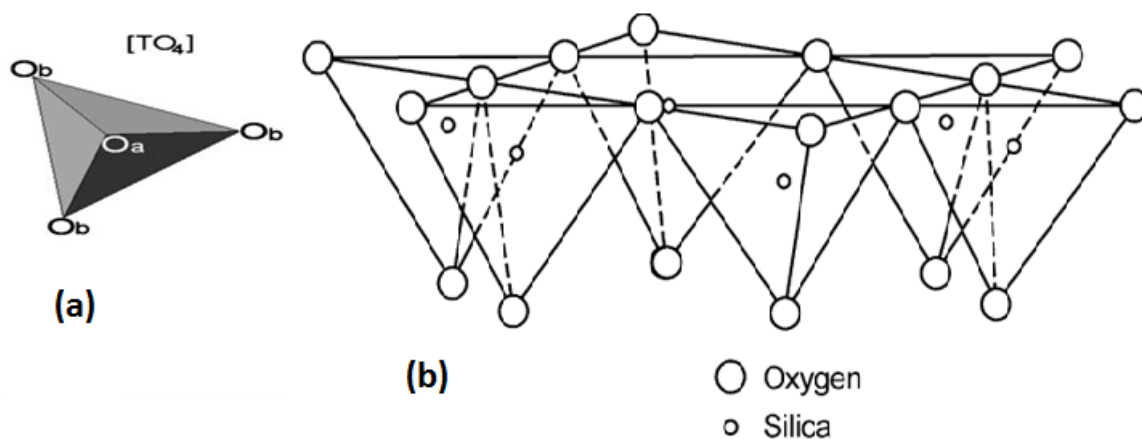


Figure I-2 : (a) Tétrahédre $[TO_4]$; (b) couche tétraédrique. O_a et O_b se réfèrent à apicale et basale des atomes d'oxygène, respectivement. a et b indiquent les paramètres de maille.

La couche octaédrique

Elle est composée d'aluminium ou de magnésium coordonné avec des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle en formant l'octaèdre [8, 9]. Dans certains cas, d'autres cations sont présents au lieu de Al^{+3} et Mg^{+2} , tel que Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2}

Les octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs et forment une couche plane (figure. I-3). La distance oxygène-oxygène est de 2,60 Å, et l'espace disponible pour le cation coordonné octaédrique est 0,61 Å. L'épaisseur de la couche est de 5,05 Å dans les argiles [8].

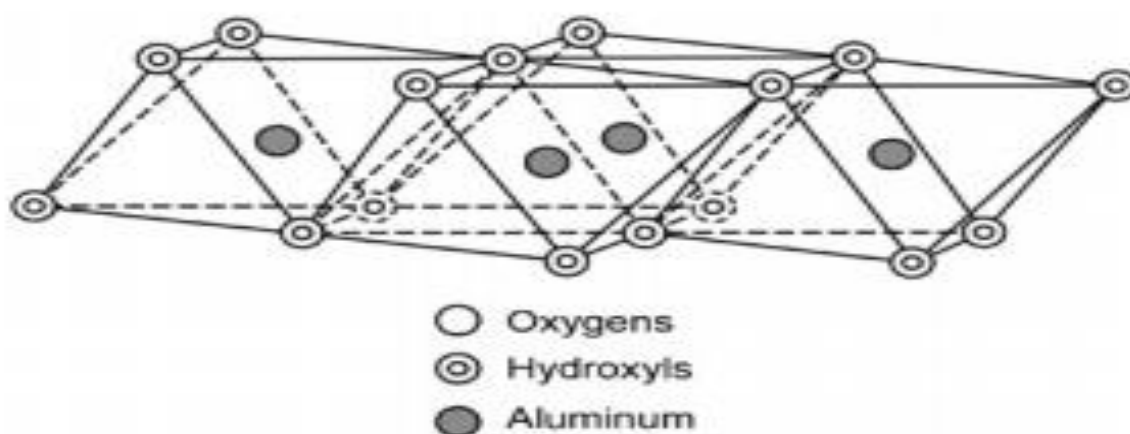


Figure I-3: Structure de la couche octaédrique [10].

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) [9]. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique ($\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Al}^{+3}, \text{Fe}^{+3}$) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}$) [11]. La substitution est dite isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées. Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé par des cations compensateurs [12, 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 des argiles.

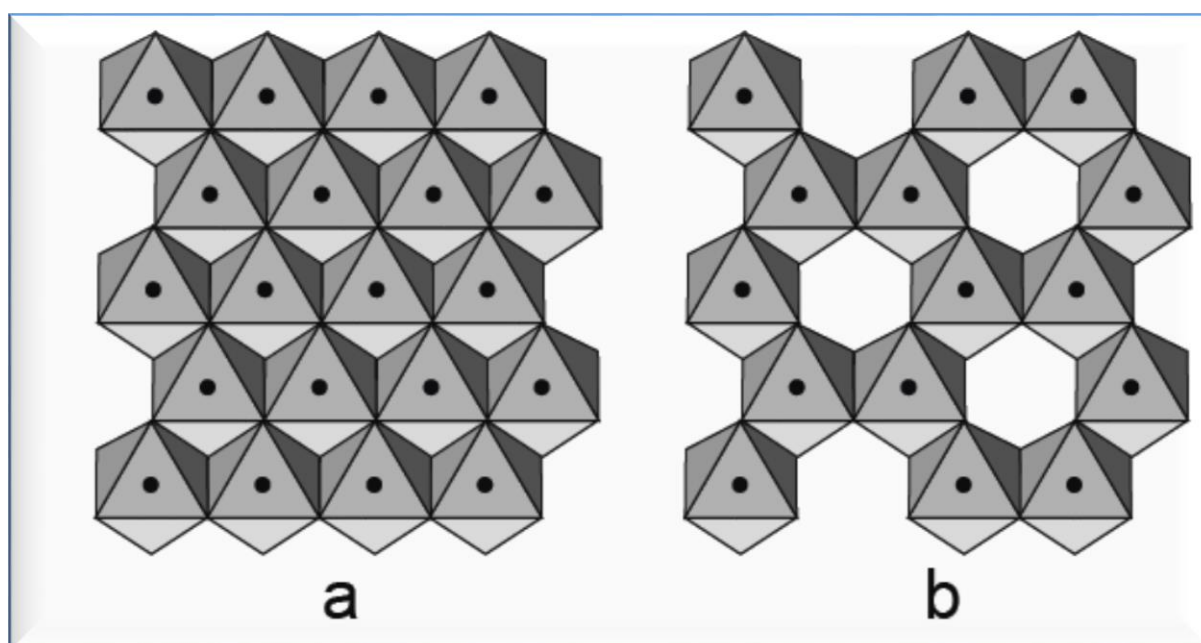


Figure I-4. Représentation d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique.

I-4. Classification des minéraux argileux:

Les principaux critères de classification des minéraux argileux sont basés sur les paramètres suivants:

- -Type de feuillet (T/O ou 1 :1, T/O/T ou 2 :1 , T/O/T/O ou 2 :1 :1) ; (figure I-5)
- -La charge de la couche (tableau I-1)
- -Le caractère dioctaédrique ou trioctaédrique ;
- -Le type de l'espèce dans l'espace interfoliaire [14].

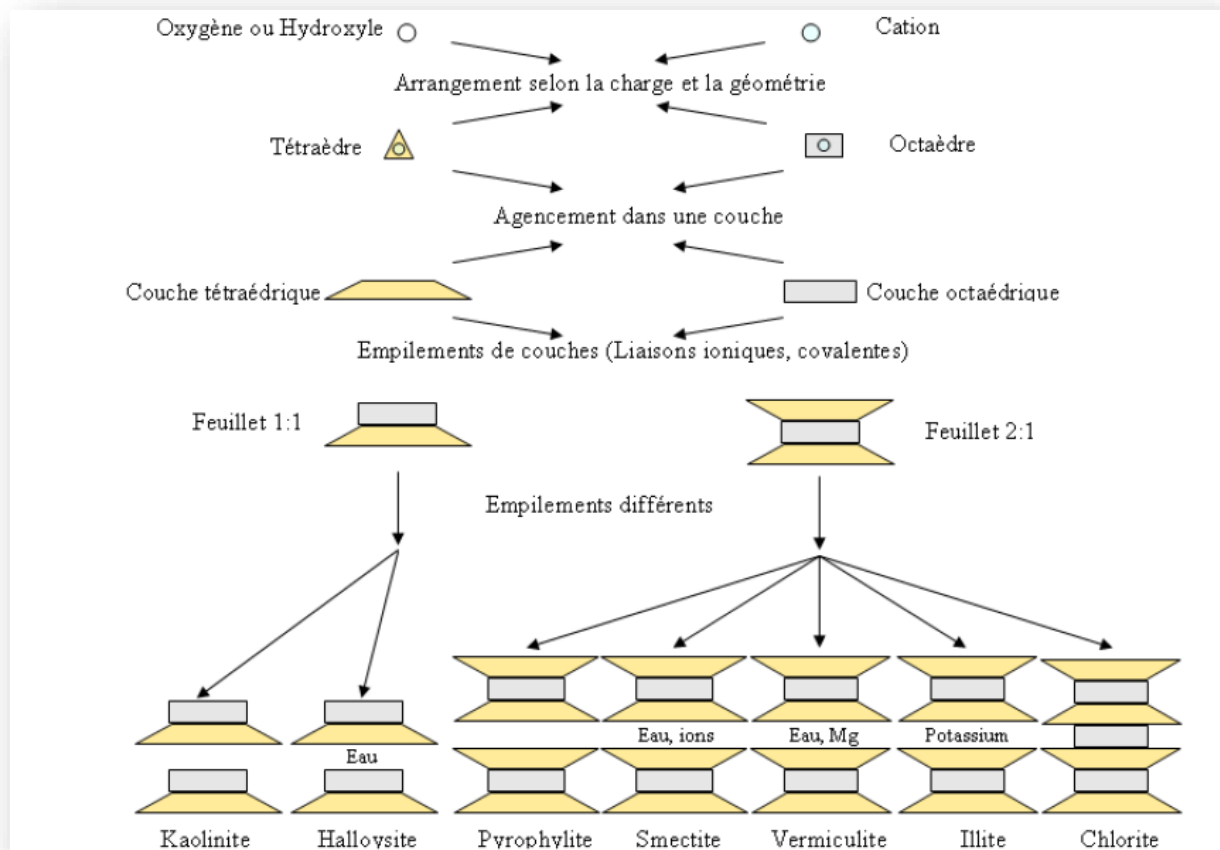


Figure I-5: Classification des types d'argile par leur structure [15].

Type de feuillet	Elément dans la couche interfoliaire-charge	groupe	Caractère de la couche octaédrique	Espèce
1 :1 TO	Aucun ou H ₂ O (x~0)	Serpentine-kaolin	Trioctaédrique	Lizardite, berthierine, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite, fraipontite, brindleyite
			Diocataédrique	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
			Di- triocataédrique	Odinite
2 :1 TOT	Aucun (x~0)	Talc-pyrophyllite	Triocataédrique	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
			Diocataédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
	Cations échangeables hydratés (x~0,2-0,6)	Smectite	Triocataédrique	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, swinefordite
			Diocataédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonskoite
	Cations échangeables hydratés (x~0,6-0,9)	Vermiculite	Triocataédrique	vermiculite triocataédrique
			Diocataédrique	Vermiculite diocataédrique
	Cations monovalents non hydratés (x~0,6-1)	Mica vrai	Triocataédrique	Annite, phlogopite, lepidolite, aspidolite
			Diocataédrique	Muscovite, celadonite, paragonite
	Cations divalents non hydratés (x~0,8-2)	Mica fragile	Triocataédrique	Clintonite, kinoshitalite, bityite, anandite
			Diocataédrique	Margarite, chernykhite
2 :1 TOT O	Couche hydroxyde (x=variable)	Chlorite	Triocataédrique	Clinochlore, chamosite, pennantite, nimite, baileychlore
			Diocataédrique	Donbassite
			Di- Triocataédrique	Cookeite, sudoite

Tableau I-1. Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par unité structurale [14].

Il existe d'autre classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) qui s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, et l'épaisseur on distingue 4 groupes :

- Les minéraux de type 1/1,
- Les minéraux de type 2/1,
- Les minéraux de type 2/1/1
- Les minéraux interstratifiés.

I-4.1. Minéraux de type 1/1:

Les minéraux de type 1: 1 sont constitués par l'empilement des feuillets formés par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique dans leur structure [16] (figure I-6). Ils ont une épaisseur égale à 7 Å. 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. La kaolinite est le minéral le plus connue dans ce groupe. Elle possède un caractère dioctaédrique de formule générale $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La forme de la kaolinite est constituée de plaques et d'empilements pseudo-hexagonaux (figure I-7).

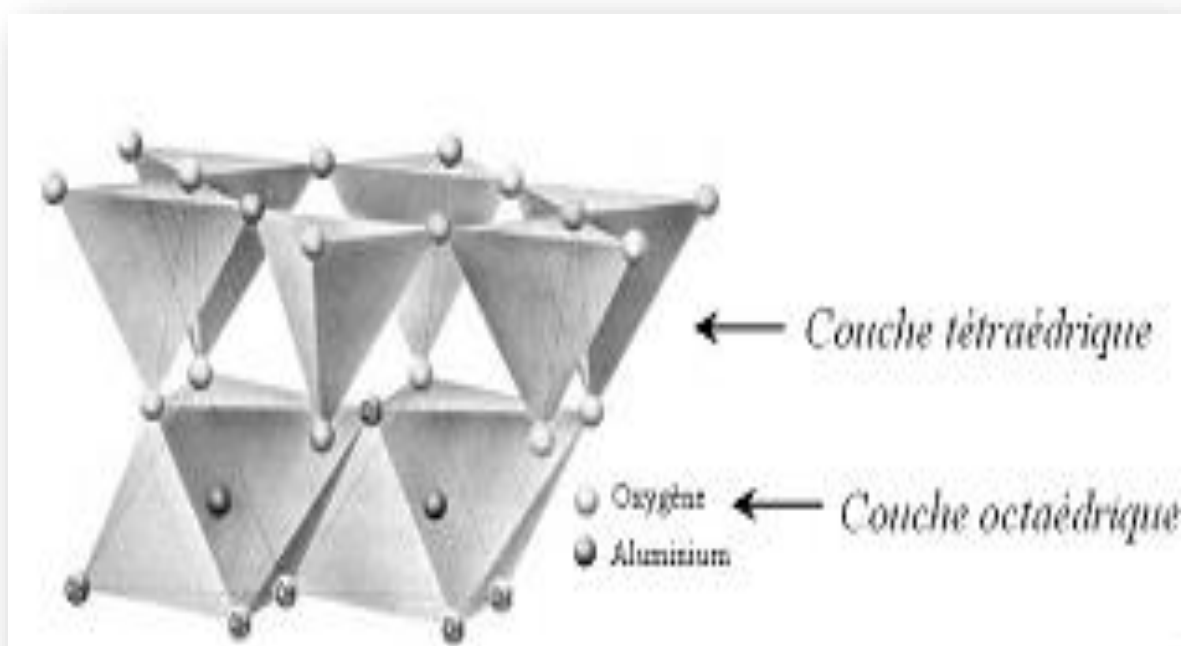


Figure I-6 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite) [17].

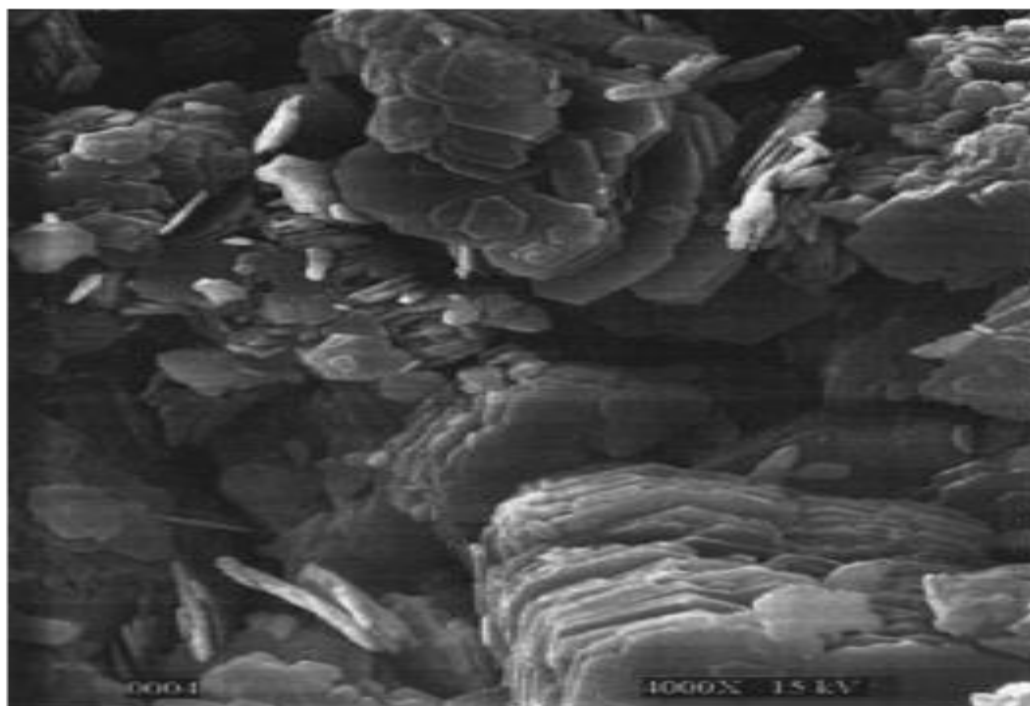


Figure I-7 : Microscope électronique à balayage de la kaolinite [10].

I-4. 2. Minéraux de type 2/1:

Les unités de cristal (couches) de ces minéraux sont caractérisées par une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (Te-Oc-Te) (figure I-8). Ils ont une épaisseur égale à 10 Å. A ce type correspond les groupes du talc, les smectites, les saponites, les vermiculites et les micas. Les exemples les plus connus sont les smectites, parmi eux la montmorillonite et la beidellite. Elles sont connues par leur expansion intercalaire et leurs gonflements lorsqu'elles sont hydratées. L'eau pénètre dans l'espace intercalaire et force les feuillets à s'écarter [16]. La figure I-9 illustre la structure lamellaire d'une montmorillonite sodique.

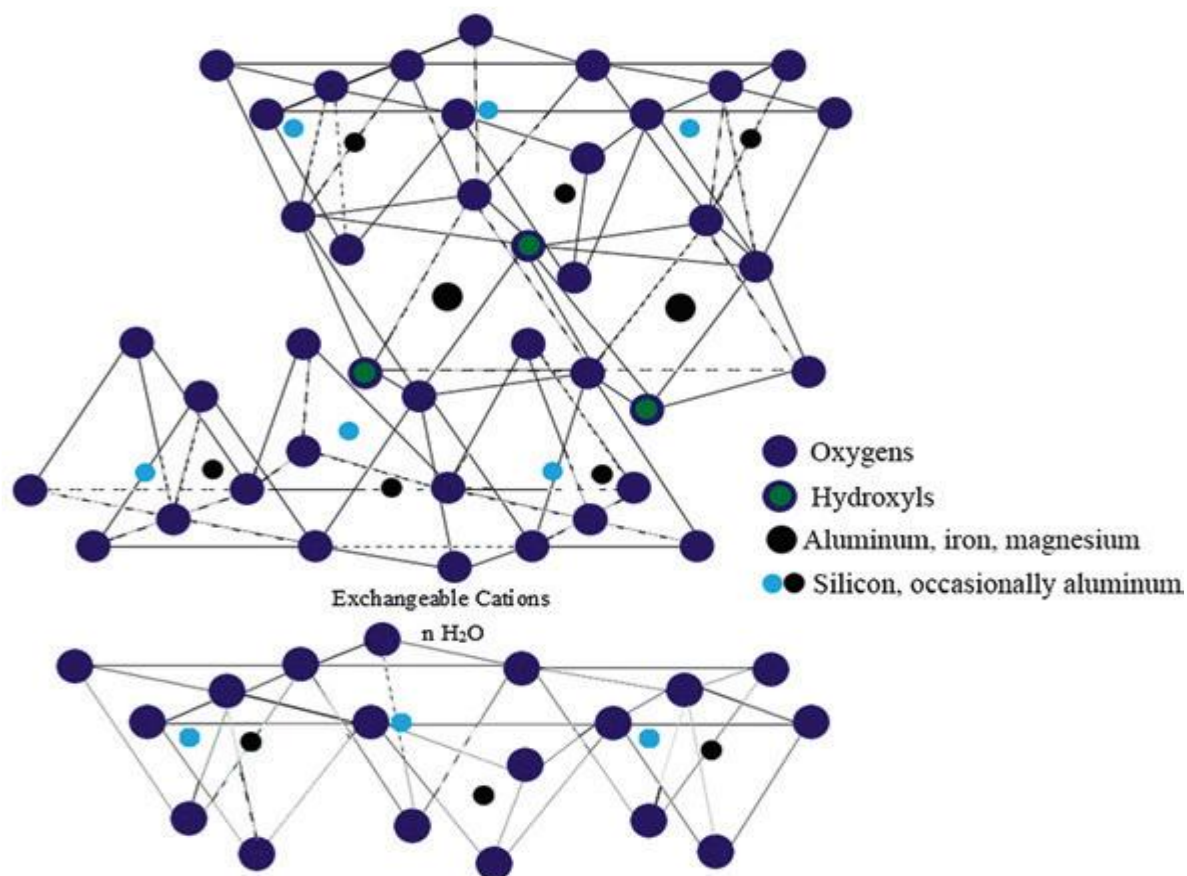


Figure I-8 : Représentation schématique de la structure de la smectite [18].

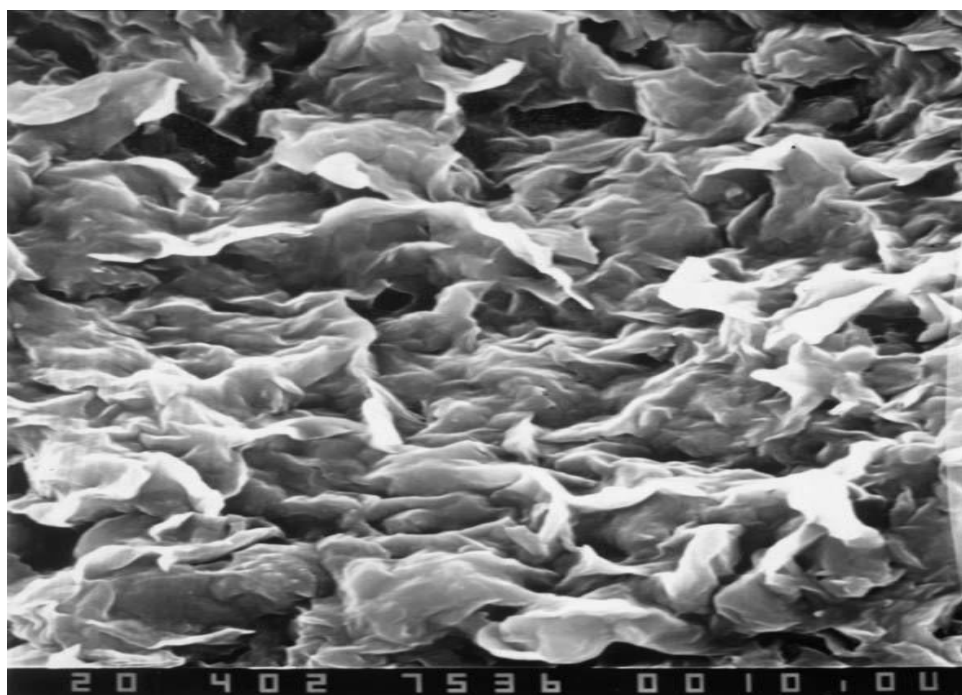


Figure I-9 : Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de la montmorillonite-Na [10].

I-4.3. Minéraux de type 2/1/1:

Ce type correspond au groupe de chlorite. Chaque feuillet de type 2/1 est lié à une couche octaédrique supplémentaire (Te-Oc-Te-Oc), isolée dans l'espace interfoliaire. L'épaisseur caractéristique est environ de 14 Å (Figure I-10) [10, 16]. Le chlorite possède des grains qui apparaissent comme des rosettes (Figure I-11).

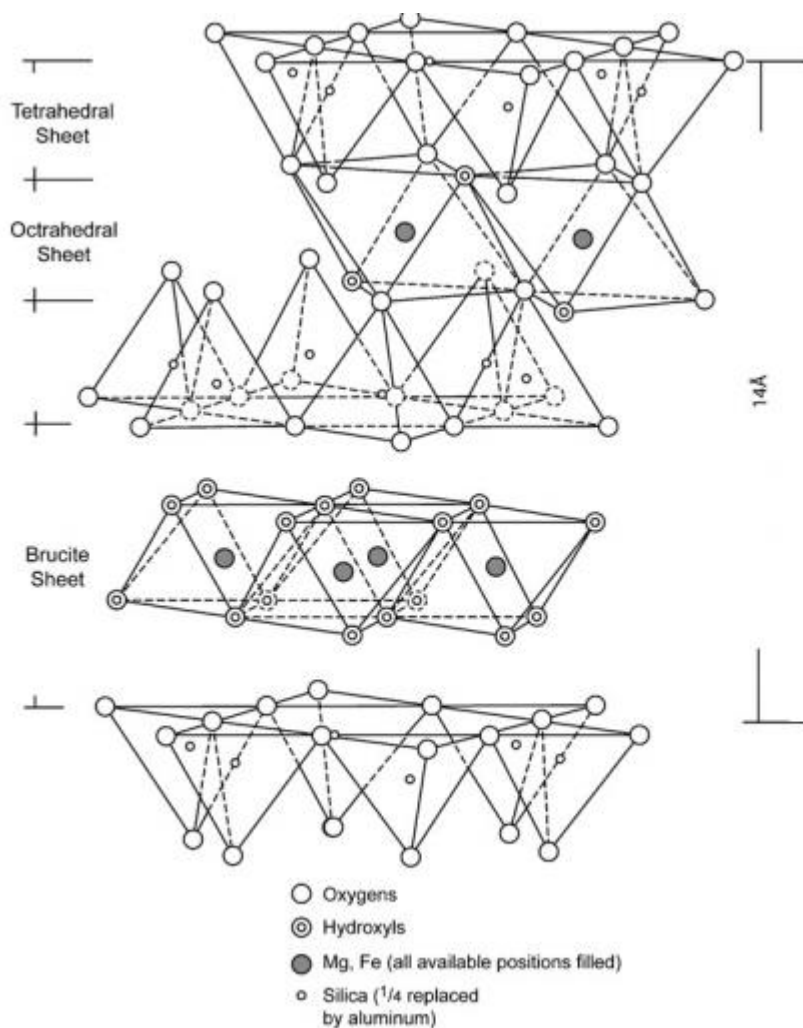


Figure I-10 : Représentation de la structure du feuillet de chlorite [10].

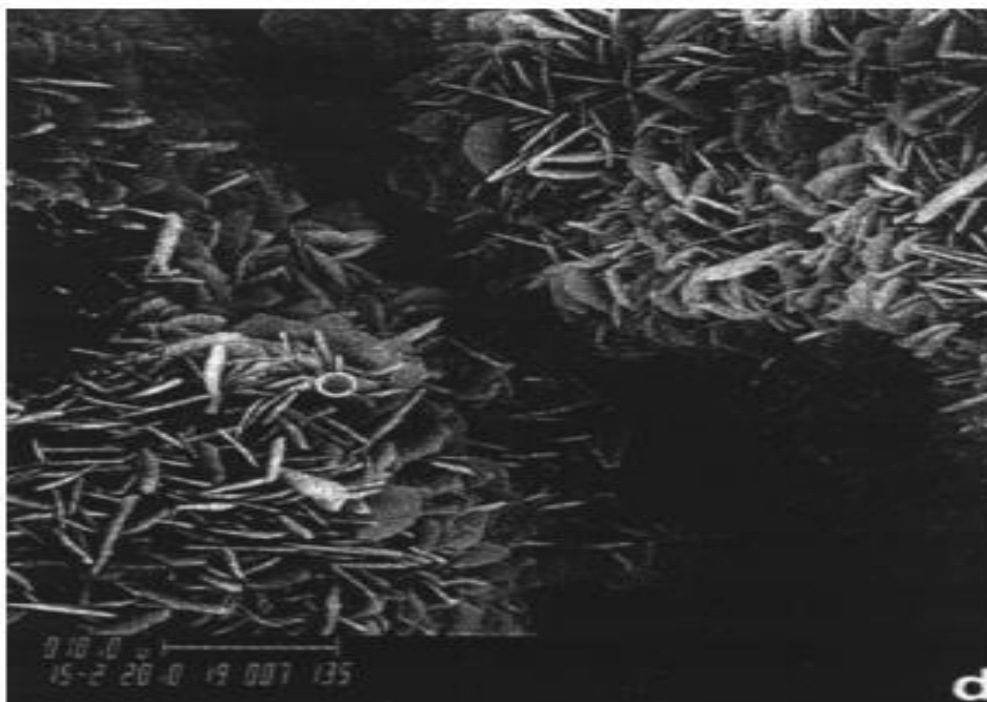


Figure I-11 : Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de chlorite [10].

I-4.4. Les minéraux interstratifiées:

Les phyllosilicates à couches mixtes ou les phyllosilicates interstratifiés peuvent être formés par deux ou plus de composants différents. Les structures avec plus de deux composants sont moins courantes, probablement parce qu'il est difficile de reconnaître toutes les différentes couches. Les minéraux argileux interstratifiés peuvent avoir (Figure I-12) :

- (i) des structures à couches mixtes ordonnées ou régulières si les différentes couches alternent le long de la direction c dans un modèle périodique (par exemple, l'empilement de deux types de couches A et B peuvent être structurés de la forme ABABAB ou AABAABAA ou AAAABAAAABAAAAB etc.). Dans ce type on peut citer le rectorite (est une interstratification régulière du mica dioctaédrique et de la smectite dioctaédrique) ; 'Tosudite' est une interstratification régulière du chlorite dioctaédrique et de la smectite dioctaédrique.
- (ii) des structures en couches mixtes désordonnées ou irrégulières, si l'empilement le long de l'axe c des couches de type A et B est aléatoire (par exemple, ABBABAA ou AAABABBAAAAABABA) [9].

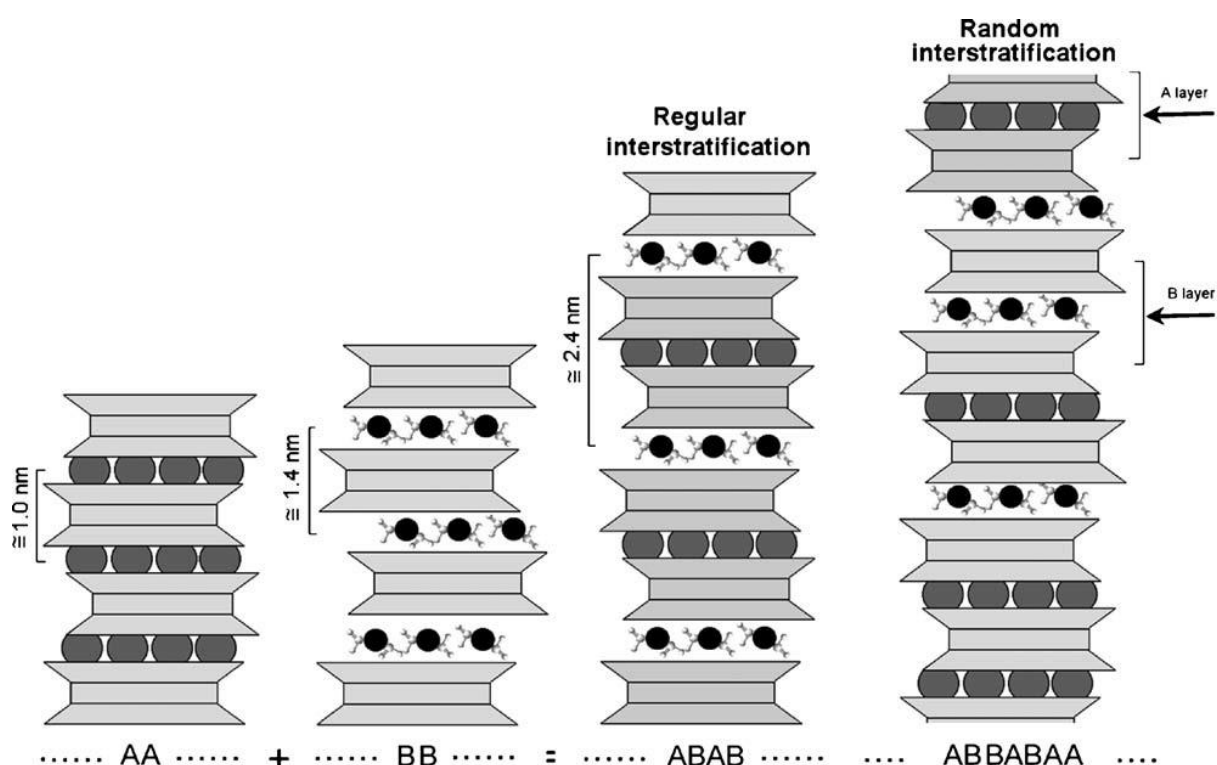


Figure I-12 : Phyllosilicates interstratifiés régulièrement et au hasard. A et B sont des couches avec périodicité différente le long de la direction c [9].

I.5. Propriétés des argiles

I.5.1. Capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échange cationique (CEC) est l'une des propriétés importantes des minéraux argileux [18]. Elle correspond au nombre de cations qui peuvent être échangés. Elle est donc directement liée au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations. Elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100g.

Voici quelques ordres de grandeur de la CEC pour des minéraux argileux (tableau I-2).

Capacité d'Echange Cationique des minéraux argileux (meq/100g)	
Montmorillonite sodique	80-130
Vermiculites	100-150
Illites	10-40
Kaolinite	3-15
Hectorite	80-130

Tableau I-2 : Capacité d'Echange Cationique des principales familles argileuses [18].

I.5.2.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 [19, 20]. 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.

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

argile	Surface spécifique (m ² /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 [20].

I.5.3. La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique σ est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse S .

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

I.5.4. Propriétés colloïdales

Cette propriété est liée à la présence de 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'ions hydrosoluble de charges opposées [1] (Figure I-13). Cette propriété est très importante dans les procédés de purification des argiles, car elle permet d'éliminer des impuretés non argileuses par sédimentation [21].

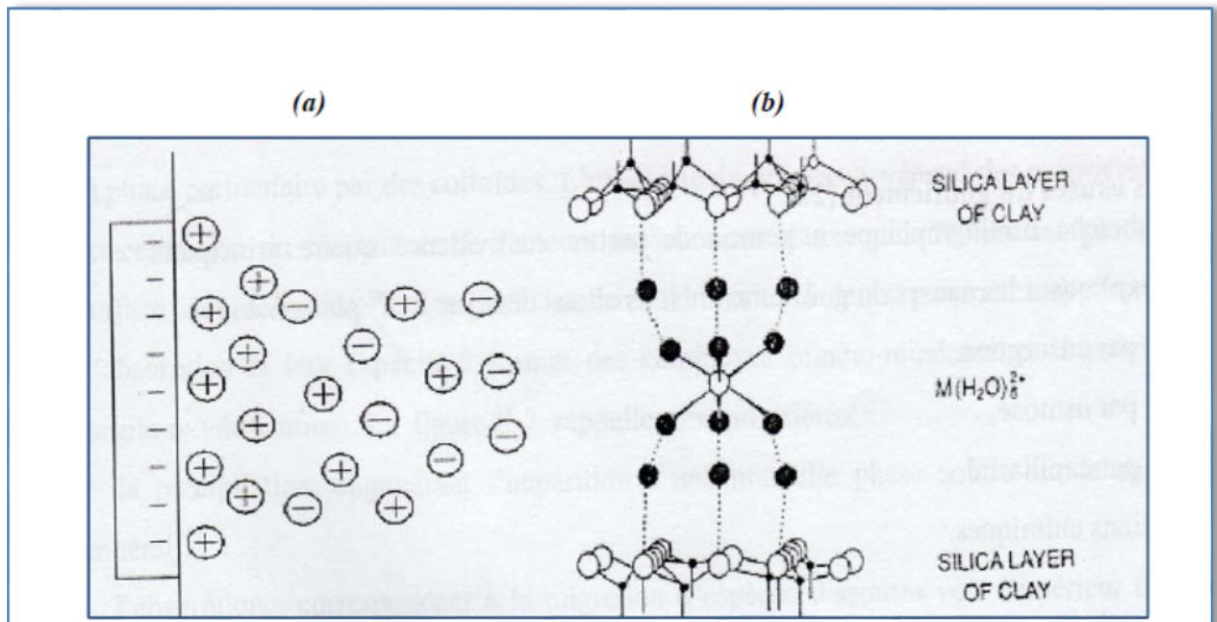


Figure I-13 : (a) : représente double couche (Gouy-Chapmann). (b) : Transport des éléments colloïdaux [22].

I-5.5. Charge des surfaces argileuses :

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites (Figure I-7), se caractérisent principalement par une surface électriquement non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes [23].

➤ **La charge permanente :**

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

➤ **La charge variable :**

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution.

En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I-6. Intérêt des argiles:

L'homme a trouvé diverses applications des argiles depuis la civilisation préhistorique en raison de leur répartition et de leur grande diversité dans la nature [24]. En fonction de la structure de la couche et des propriétés spécifiques, telles que la surface spécifique élevée, la capacité d'échange d'ions ou la propriété d'hydratation, les argiles ont été largement utilisées [10] :

- Comme matière première par les potiers.
- Comme boues de forage.
- Dans l'industrie de foundries
- Comme Catalyseurs : Les montmorillonites de calcium sont utilisées comme catalyseurs dans certains processus impliquant le craquage de pétrole.
- Dans le domaine de construction, l'ajout de bentonite sodique à 1-2% au ciment portland dans le béton améliore la maniabilité, réduit la ségrégation des agrégats, et améliore l'imperméabilité.
- Les smectites interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques [10, 25].
- Comme détergent, la bentonite sodique est utilisée comme détergent dans le nettoyage à sec les tissus très sales. La bentonite adsorbe la saleté et d'autres matières de coloration et les retire du tissu.

- Dans le domaine d'agriculture, les argiles forment une barrière entre les insectes nuisibles et les fruits vulnérables aux attaques. Elles permettent de retenir l'eau dans la terre et sert ainsi tout naturellement de réservoir d'eau et d'engrais aux plantes.
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile montmorillonite est prise pour adsorber les poisons, contrôler l'acidité et les maux de l'estomac.
- Dans le domaine de l'environnement, 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 [26]. Ainsi, les argiles sont utilisées comme un adsorbant pour des différents polluants i.e. les métaux lourds [27].

Dernièrement, le développement de la nanoscience et de la nanotechnologie a déclenché un nouveau cycle d'intérêt pour les argiles [23]. Sur la base de leurs couches de taille nanométrique ainsi que de l'espace intercalaire de taille nanométrique, les argiles peuvent être des nanomatériaux [28, 29, 30]. Diverses espèces ont été incorporées dans l'espace interfoliaire, ce qui a donné lieu à un grand nombre de nouveaux matériaux fonctionnels. Ces matériaux nanocomposites à base d'argile présentent une grande variété d'applications en catalyse, en adsorption, en assainissement de l'environnement.

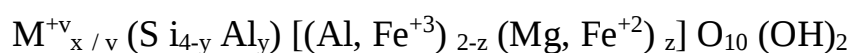
I-7. La montmorillonite:

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. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 par Damour et Salvétat près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) et elle a été identifiée par Knight en 1986[31]. Les montmorillonites sont des smectites dioctaédrique 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.

I-7.1. Structure de la montmorillonite :

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-14). Elle est utilisée dans une large gamme d'applications industrielles et environnementales [31, 32]. Les tétraèdres contiennent les atomes centraux dominants Si (IV) avec quelques substitutions de Al (III). Les sites octaédriques sont principalement occupés par Al (III) qui sont partiellement substitué par Fe (III) et Mg (II). En raison de ces substitutions isomorphes non équivalentes, les couches portent une charge négative, qui est équilibrée par des cations échangeables situés dans l'espace intercalaire (IC). La charge de la couche est un critère important dans le contrôle de la capacité de minérale de conserver les cations et donc d'adsorber de l'eau ou de diverses molécules organiques polaires [32].

La formule générale de demi-maille de la montmorillonite est la suivante:



Avec $x = 0,2$ à $0,6$; $x = y + z$, y et $z \ll$.

$M^{+v}_{x/v}$ représente les cations compensateurs tels que Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} [33].

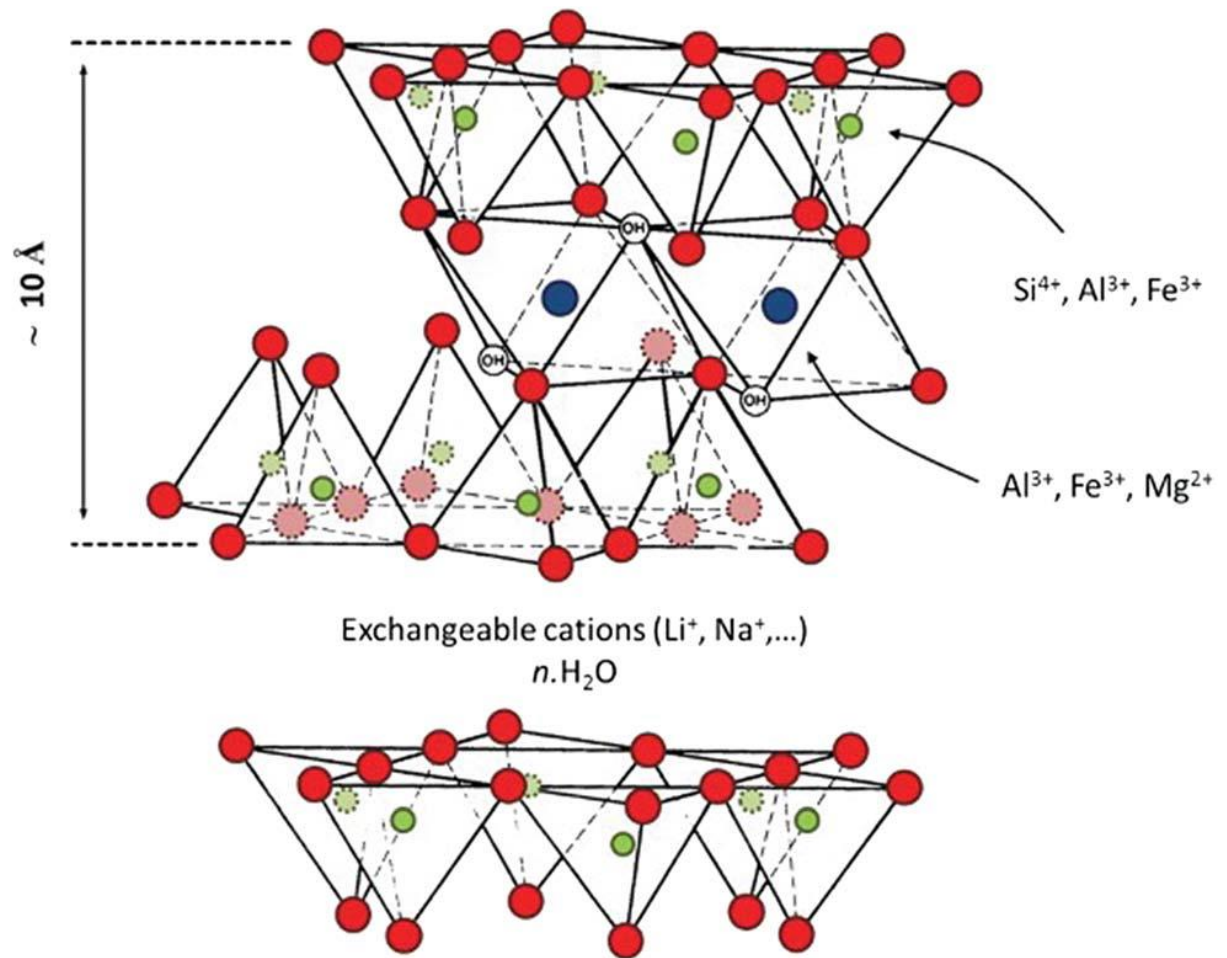


Figure I-14 : structure de la montmorillonite [34].

I-7.2. Niveaux d'organisation:

Suite à la description de la structure de maille cristalline (figure I-11). Une notion d'organisation multi-échelle est présentée sur la figure I-15 [35].

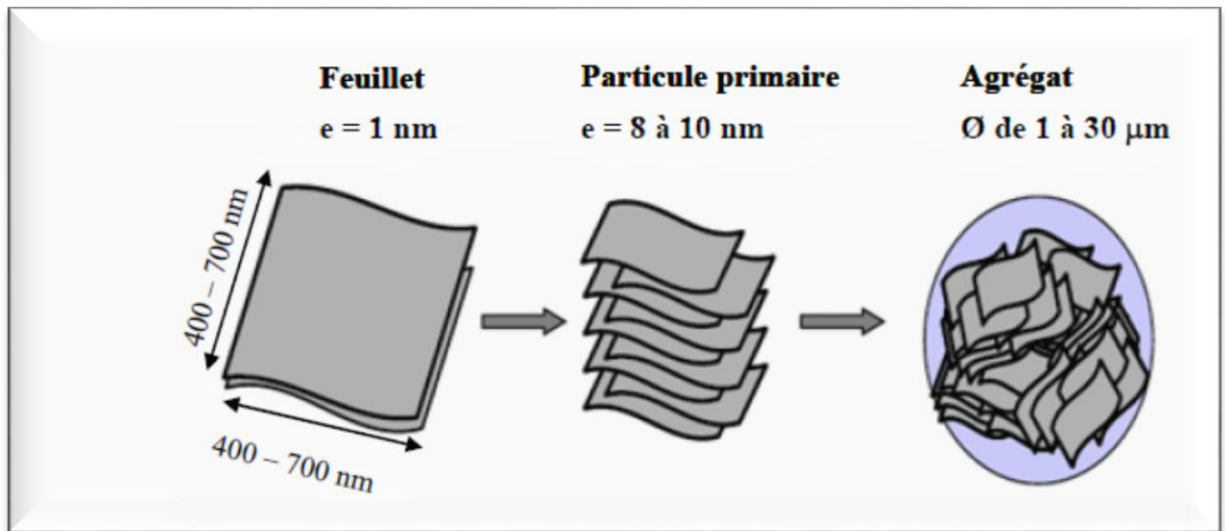


Figure I-15 : Structure multi-échelle de la montmorillonite. e représente l'épaisseur du feuillet, Φ le diamètre moyen de l'agrégat [35, 36].

I.7.2.1. 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 une surface spécifique de l'ordre de 600 à 800 m²/g. Les plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables [35].

I.7.2.2 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.

I.7.2.3 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).

I.8. Mécanismes du gonflement

Dans la structure de montmorillonite représentée sur la figure I-14, le déficit de charge est compensé par des cations échangeables tels que Na⁺, Li⁺, Ca²⁺,..... Les cations interfoliaires s'hydratent lorsque l'eau entre dans l'espace interfoliaire et provoque un gonflement de l'argile [40]. Le gonflement des argiles a été traité en détail par divers auteurs [37-41] en particulier la montmorillonite en raison de sa grande capacité de gonflement et de sa capacité

à former des suspensions aqueuses stables. Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par entrée d'eau dans l'espace interfoliaire. L'augmentation de la distance interfoliaire (d_{001}) ou le gonflement de l'argile dépend de type des cations inorganiques présents dans l'espace interfoliaire et sera plus important avec les cations interfoliaires monovalents et qui sont fortement hydratés (i.e. Na^+ , Li^+) [42]. Ces derniers diminuent les forces attractives entre les feuillets et par conséquent leur permettre de s'écarter facilement. A partir de l'évolution de l'espacement basal en fonction de la quantité d'eau adsorbée de la montmorillonite, on distingue deux types de mécanismes de gonflement:

Le gonflement cristallin et osmotique.

Le gonflement cristallin

Le gonflement cristallin résulte de l'adsorption de la première couche d'eau sur les surfaces cristallines basales (sur les surfaces externes et inter-couches). La première couche d'eau est maintenue en surface par une liaison hydrogène au réseau hexagonal d'atomes d'oxygène [42]. Des études expérimentales ont montré qu'avec l'augmentation de l'humidité relative, les argiles smectites adsorbent l'eau et forment des états hydratés par étape : état sec, état hydraté à 1, 2 ou 3 couches d'eau selon le type de cation interfoliaire (figure I-16). Dans le gonflement cristallin, l'espacement basal augmente d'environ 10 Å à l'état déshydraté jusqu'à environ 19 Å [39, 40]. Ainsi, on définit classiquement, sur un diffractogramme de rayons X, que pour des états dans lesquels des feuillets déshydratés (feuillets 0W) prédominent, la distance basale est comprise entre ~0,96 et 1,01 nm, voisine de 1,23-1,27 nm pour les feuillets monohydratés ou « monocouches » (1W), proche de ~1,51-1,58 nm pour les feuillets bi-hydratés ou « bicouches » (2W), autour de ~1,80-1,85 nm pour les feuillets ayant trois couches de molécules d'eau (3W) et jusqu'à ~2,16 nm pour les feuillets ayant quatre couches de molécules d'eau (4W) [43].

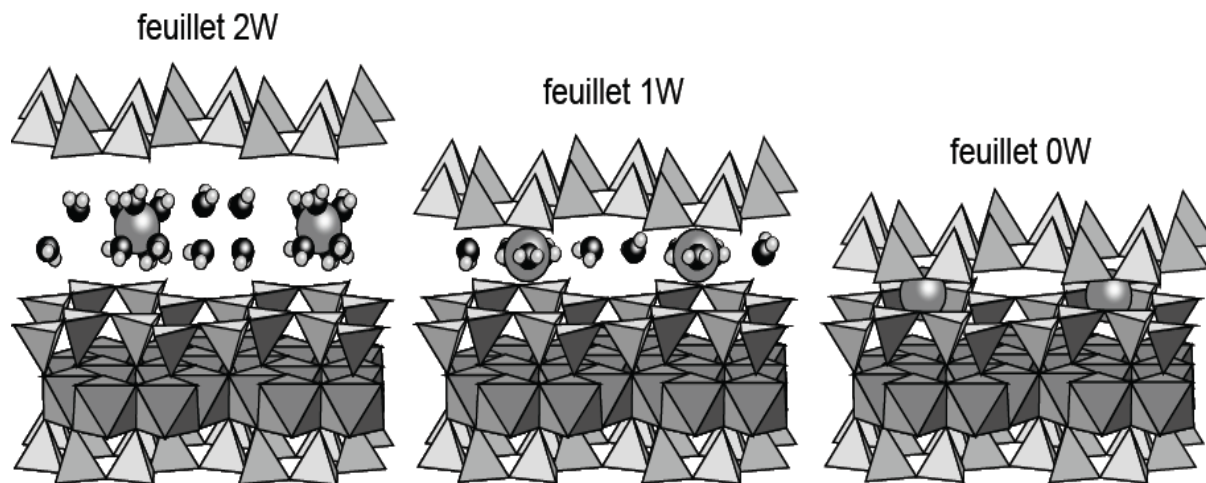


Figure I.16 : Présentation des principaux états d'hydratation.

Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'interfoliaire et l'état déshydraté (0W) [6].

Le gonflement osmotique

Le gonflement osmotique est limité à certains minéraux argileux qui contiennent des cations échangeables dans la région intercalaire telle que la montmorillonite-Na. Si la concentration des cations dans l'espace interfoliaire est plus élevée que celle de l'eau environnante, des molécules d'eau peuvent être aspirées dans l'espace interfoliaire pour rétablir l'équilibre des cations. 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 l'eau libre.

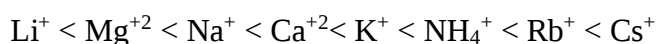
Ce type de gonflement peut entraîner des augmentations de volume significativement plus importantes (typiquement des espacements basal de > 20 à ~ 130 Å) que celles qui résultent du gonflement cristallin [39].

1.9. Les différents états d'hydratation

Les processus d'adsorption 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, 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, [44].

I.9.1. L'état déshydraté :

L'état déshydraté 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 $P/P_0=0$), l'argile est dans un état tel qu'il est impossible de revenir facilement à un état hydraté sans modifier fortement sa structure. A cet état correspond un espacement interfoliaire minimum, puisque presque toute l'eau interfoliaire est partie. Pour la localisation des cations à l'état déshydraté une distinction peut être faite entre les argiles homoioniques et les argiles contenant plusieurs cations [43, 44]. Pour les argiles homoioniques, à l'état déshydraté, le cation monovalent se place dans ou proche du site hexagonal, en fonction de la taille du cation considéré [45]. 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 interfoliaire 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 :



Ce classement nous conduit à penser que les cations divalents, de taille plus petite que le potassium, peuvent s'insérer dans les cavités hexagonales [43, 44]. C'est apparemment ce qui se produit si on étudie les résultats de DRX (voir chapitre III).

I.9.2. 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 et les résultats de diffraction des rayons X réalisées à humidité contrôlée [44, 46, 47]. La séquence proposée est admise pour tous les cations (Figure I-17). L'ordre de l'hydratation retenu par Berend est :

1. Hydratation des surfaces externes :

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 quantité d'eau adsorbée 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 interfoliaire [44, 47].

2. Hydratation des surfaces internes ou interfoliaires :

L'espace interfoliaire s'hydrate avec 1 couche d'eau, puis à 2 couches d'eau selon le type de cation interfoliaire. Cela traduit par une forte évolution de la quantité d'eau et une augmentation de la distance interfoliaire mettent en évidence le remplissage de l'espace interfoliaire à une, puis deux couches d'eau. Berend [47] propose que les espaces interfoliaires se remplissent totalement en premier, avec jusqu'à trois couches d'eau en suivant deux étapes 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 a été montré par Ferrage et al [48].

3. Le remplissage des autres porosités par condensation capillaire.

L'ensemble de la séquence est regroupé sur la Figure I-17.

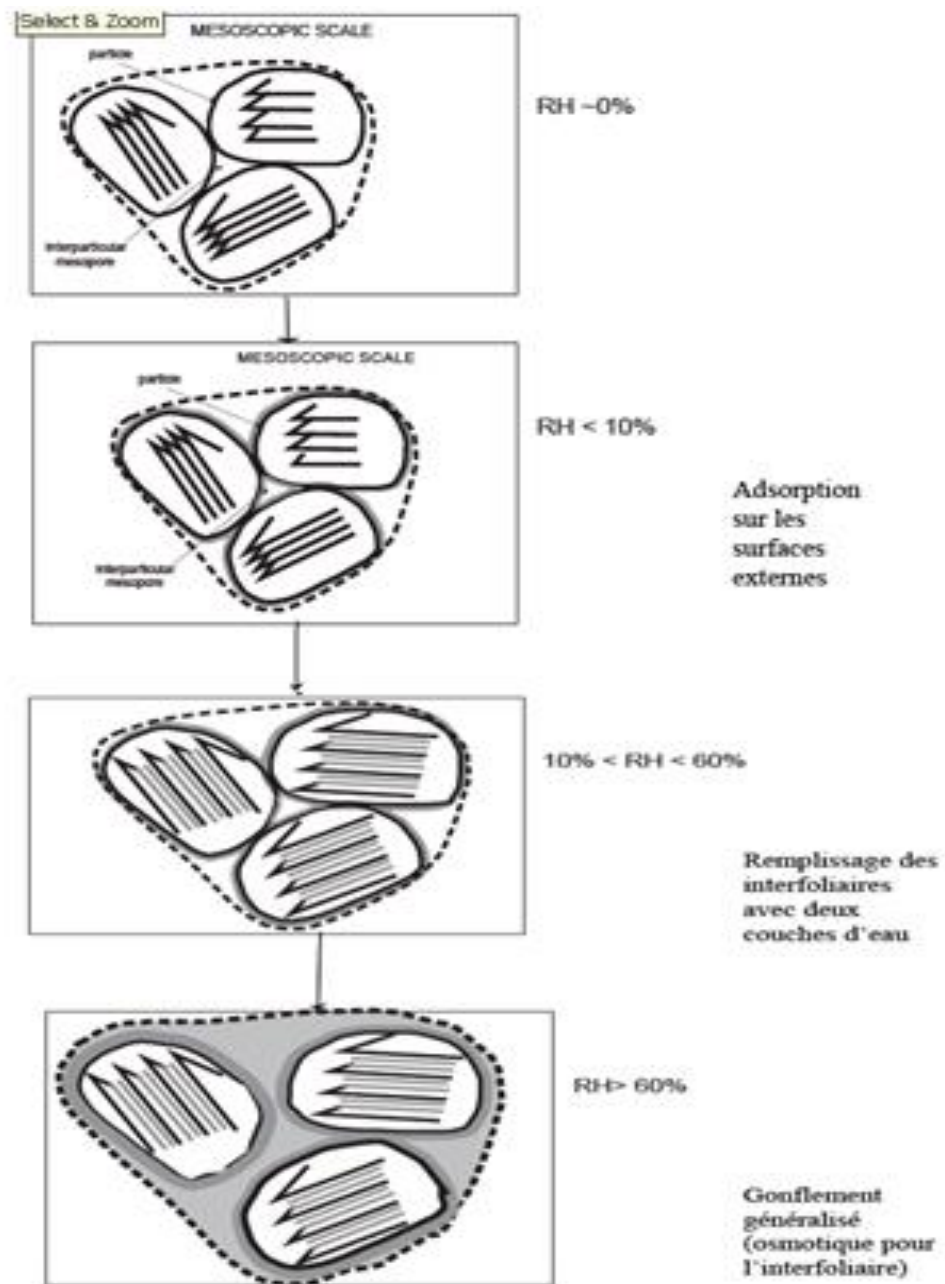


Figure I-17 : Représentation de la séquence proposée dans la littérature [44].

I.9.2.1. Hydratation des cations

Le type, la taille et la charge des cations échangeables présents dans l'espace interfoliaire ont longtemps été connus par leurs influences sur l'hydratation des argiles.

Berend [47] a montré que :

- 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 (Ca, Mg), stabilisent les hydrates à deux couches dans le même domaine.
- Durant le processus de l'hydratation, les cations sont mobiles dans l'espace interfoliaire.
- La migration des cations au sein de l'espace interfoliaire pour Ca^{2+} dès les faibles pressions relatives, mais les ions Na^+ , eux, restent engagés dans leur cavité hexagonale du feuillet, pour l'état hydraté à une couche.
- Le taux de remplissage de l'espace interfoliaire avec une couche d'eau augmente avec la RH (humidité relative), mais diminue avec la taille des cations.
- Les argiles saturées par les alcalins sont classées 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 [44, 47].

I.9.2.2 Facteurs influençant l'hydratation

Les facteurs influençant le processus d'hydratation des argiles sont :

- la nature et la structure de l'argile :

La kaolinite et la chlorite s'hydratent assez peu, contrairement aux smectites qui peuvent s'hydrater de manière conséquente,

- la nature et la charge du cation compensateur :

La nature, la taille et la charge des cations échangeables présents dans l'espace interfoliaire sont les principaux facteurs qui influent sur l'hydratation des argiles [39]. Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour l'étude de l'influence du cation interfoliaire sur l'hydratation des argiles en particulier les montmorillonites, comme DRX sous pression vapeur contrôlée et les isothermes d'adsorption/désorption d'eau [26, 46]. La mesure des isothermes d'adsorption/désorption d'eau et DRX de montmorillonite intercalée avec différents cations échangeables monovalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+) [46, 47] ont révélé que pour les plus gros cations, peu d'eau est adsorbée. Ainsi, cette étude a montré une corrélation entre la quantité adsorbée et les énergies d'hydratation des cations monovalents. Les argiles contenant des cations monovalents avec des énergies d'hydratation plus élevées s'hydratent plus que celles contenant des cations avec des énergies d'hydratation plus faibles.

Les résultats de DRX ont montré la formation d'hydrates jusqu'à quatre couches pour la montmorillonite-Na tandis que la montmorillonite-K présente un espacement basal correspondant à un hydrate monocouche, même à RH=98%. On note aussi que l'effet des cations compensateurs est aussi remarqué dans le cas des montmorillonites échangées avec les cations bivalent (Mg, Ca et Ba) [49, 50]. Les montmorillonites saturées par des cations Ca^{+2} et Mg^{+2} s'hydratent à deux couches d'eau dès les faibles pressions relatives et l'hydratation à une couche d'eau a été observée pour la montmorillonite-Ba (voir chap. IV).

➤ La nature et la position de la substitution :

L'influence électrique de la substitution entre en jeu car elle influe sur la densité et la localisation des charges. Si la charge est tétraédrique (charge localisée à la surface), l'argile gonfle peu, si la charge est octaédrique (charge délocalisée), l'argile gonfle plus [44].

I.10. Le phénomène de surface

La dénomination de phénomène de surface ou d'interface est généralement utilisée pour désigner les phénomènes physiques qui apparaissent à la surface limite d'un fluide avec un gaz, un autre liquide ou un solide. Ces phénomènes sont dus aux forces intermoléculaires qui ne sont plus également réparties autour des molécules de surface comme elles le sont autour des molécules situées au sein du liquide. Il en résulte, lorsque l'étendue de l'interface varie, des phénomènes mécaniques (tension superficielle) et thermiques (chaleur latente de surface, entropie de surface) apparaissent. Les phénomènes d'interface se rencontrent dans les domaines les plus divers de la chimie ou de la physico-chimie : catalyse, électrochimie, échange d'ions et l'industrie pétrolière [51].

I.11. Le phénomène d'adsorption :

I.11.1 Historique

Le phénomène d'adsorption a été mis en évidence en 1777 par Fontana qui observa qu'un charbon calciné puis refroidi était capable de stocker de grandes quantités de gaz [52, 53]. Les premières études systématiques du phénomène furent engagées en 1814 par les travaux de Saussure qui a montré que tout gaz pouvait être stocké dans des matériaux poreux (charbon, liège ...) et que le processus d'adsorption s'accompagnait d'une variation de température. Il émit également l'hypothèse que la capacité de stockage du solide dépendait de la surface spécifique de l'échantillon.

En 1843, Mitscherlich mis en valeur le rôle des pores et introduit ainsi la notion de volume poreux, de surface spécifique, qui sont des facteurs qui jouent un rôle déterminant dans le processus d'adsorption. Mais ce n'est qu'en 1881 que le terme "adsorption" fut utilisé pour la première fois par Kayser pour rendre compte de la « fixation » des molécules d'un gaz ou d'un liquide à la surface d'un solide. Il a introduit aussi le terme isotherme et la courbe des isothermes qui ont été appliqués aux résultats des mesures d'adsorption effectués à température constante au cours des années après.

I.11.2 Définition:

L'adsorption se réfère à l'accumulation d'une substance à une interface entre deux phases. L'inverse processus, c'est la désorption qui se réfère à la perte de matière à partir de l'interface, typiquement par diffusion dans la masse de l'une des phases adjacentes [54, 55].

Une distinction peut cependant être faite entre l'adsorption qui est un phénomène physique d'interface, et l'absorption qui se réfère aux cas dans lesquels une phase pénètre ou imprègne l'autre [55]. Il est souvent impossible de séparer distinctement le phénomène de l'adsorption de celui de l'absorption, en particulier dans le cas de systèmes très poreux. Le terme de sorption est alors fréquemment employé.

La matière qui s'accumule à l'interface au cours du processus d'adsorption est appelée **adsorbat**, alors que la surface où il s'accumule s'appelle **l'adsorbant**.

L'adsorption est un phénomène exothermique qui met en jeu deux types d'interaction que sont les interactions adsorbant/adsorbat et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées) et qui se traduit aussi par une libération d'une certaine quantité de chaleur. Selon la nature des forces de liaisons mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption :

L'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption).

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 [56]. L'énergie dégagée est $< 40 \text{ kJ/mol}$ [54].

La chimisorption

La chimisorption implique la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et la surface. Elle est hautement directionnelle, comme toutes les liaisons chimiques. Par conséquent, les adsorbats qui sont chimisorbés adhèrent à des sites spécifiques et présentent une liaison d'interaction qui dépend fortement de leur position exacte et de leur orientation par rapport au substrat [57]. Les énergies mise en jeu sont plus importantes et sont > 40 kJ/mole [54]. Ce processus est irréversible.

I.11.3 Différents types d'interfaces :

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

Gaz-solide/ gaz-liquide/ liquide-solide/ liquide-liquide/solide-solide. L'interface gaz-gaz est la sixième possibilité qui n'est pas évoquée car on ne parle pas habituellement de la surface d'un gaz. Dans notre travail nous nous sommes intéressés uniquement à l'interface gaz-solide.

I.11.4 L'importance de l'adsorption :

L'adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus efficaces et largement utilisée dans les zones mondiales de protection de l'environnement. Souvent, certains adsorbants sont utilisés sur une grande échelle comme des catalyseurs ou supports de catalyseur; d'autres sont utilisés pour la séparation de gaz ou de stockage, la purification de liquides, le contrôle de la pollution ou de protection respiratoire. Une autre raison de l'utilisation généralisée des techniques d'adsorption est l'importance attachée à la caractérisation des propriétés de surface et la texture de poudres fines comme des pigments, des fillers et des ciments. De même, les mesures d'adsorption sont effectuées dans de nombreux laboratoires académiques et industriels sur des matériaux poreux tels que les argiles, les céramiques et les membranes. En particulier, l'adsorption de gaz est devenue l'un des procédés les plus largement utilisés pour la détermination de la surface spécifique, la distribution de tailles de pores d'une gamme variée de poudres et les matériaux poreux [55].

I.12.Isothermes de sorption

En général, une isotherme d'adsorption est une courbe précieuse qui décrit le phénomène gouvernant la rétention (ou libération) ou la mobilité d'une substance à partir des milieux poreux à une température, pression et pH constante [58].

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Elle est déterminée expérimentalement en partant d'un produit sec.

L'isotherme de désorption est déterminée en partant d'un produit saturé en adsorbat.

Les isothermes d'adsorption-désorption présentent souvent le phénomène d'hystérésis (figure I-18), c'est-à-dire, la courbe d'isotherme d'adsorption est décalée par rapport à celle de désorption car l'adsorption et la désorption d'un produit entraîne des modifications de structure et de porosité irréversibles.

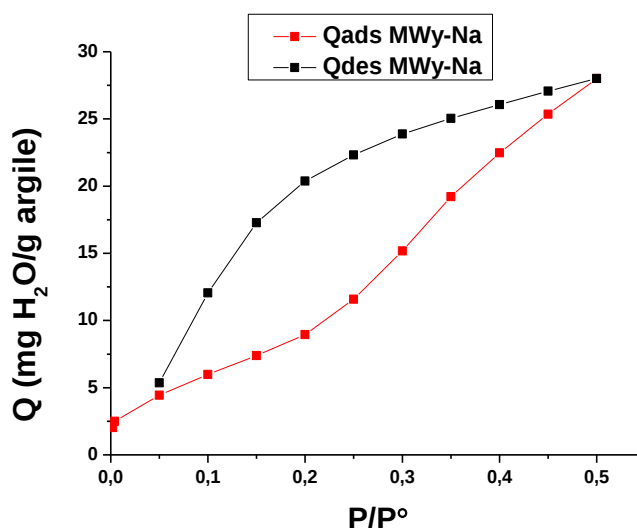


Figure I-18 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau de montmorillonite -Na ; illustrant le phénomène d'hystérésis.

I.14. Etude thermodynamique du phénomène d'adsorption

À l'heure actuelle, le champ d'adsorption a été enrichi par une grande quantité d'études publiées dans différentes revues [59]. Une recherche approfondie a été consacrée pour avoir une bonne compréhension de l'isotherme d'adsorption et la cinétique. Toutefois, une étude sur l'adsorption ne peut être significative et utile si elle ne comprend pas la structure ainsi que la dynamique de ses différents composants, séparément et en interaction les uns avec les autres. À cet égard, il faut se rendre compte qu'une vaste étude sur la thermodynamique d'adsorption est souhaitable. Dans la conception de système d'adsorption,

deux types de propriétés thermodynamiques sont obligatoires à savoir ; les propriétés directement mesurables tels que la température, constante d'équilibre et les propriétés qui ne peuvent pas être mesurés directement tels que l'énergie d'activation, variation de l'énergie libre de Gibbs, enthalpie, entropie et chaleur isostérique d'adsorption. Ces paramètres sont des conceptions variables critiques dans l'estimation et la prévision des performances du mécanisme d'un procédé par l'adsorption et sont également l'une des exigences de base pour la caractérisation et l'optimisation d'un processus d'adsorption.

1.14.1. Chaleur isostérique

La variable thermodynamique la plus pertinente pour décrire les effets de la chaleur au cours du procédé d'adsorption-désorption est la chaleur isostérique d'adsorption [59]. D'autre part, 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. C'est une propriété thermodynamique spécifique pour un couple adsorbant-adsorbat. L'information sur la chaleur dégagée au cours de l'adsorption ou de la désorption est très importante dans l'étude et la compréhension de la cinétique de cette dernière [60]. Elle donne aussi une indication sur l'hétérogénéité de la surface. 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°) du gaz en fonction de la température; la quantité de gaz fixée à la surface restant constante [61].

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 la mesure des 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 [62].

La loi de CLAUSIUS-CLAPEYRON permet d'écrire :

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)\right]}{dT} = \frac{q_{st} - \Lambda}{RT^2} = \frac{q_{st}^*}{RT^2} \quad (\text{eq3})$$

Λ c'est la chaleur de vaporisation égale à 43,53 kJ / mol [62].

q_{st}^* est appelée chaleur isostérique nette d'adsorption [61]. Elle représente l'énergie de fixation de l'eau au substrat, c'est-à-dire la chaleur supplémentaire à la chaleur de vaporisation (Λ) de l'eau pure qu'il faudrait fournir au produit pour le déshydrater dans le cas de la désorption et c'est l'inverse pour le cas de l'adsorption [62]. On peut la déterminer à partir de la pente des isostères [$\ln (P/P^0)$ en fonction de $1/T$] (figure I-19).

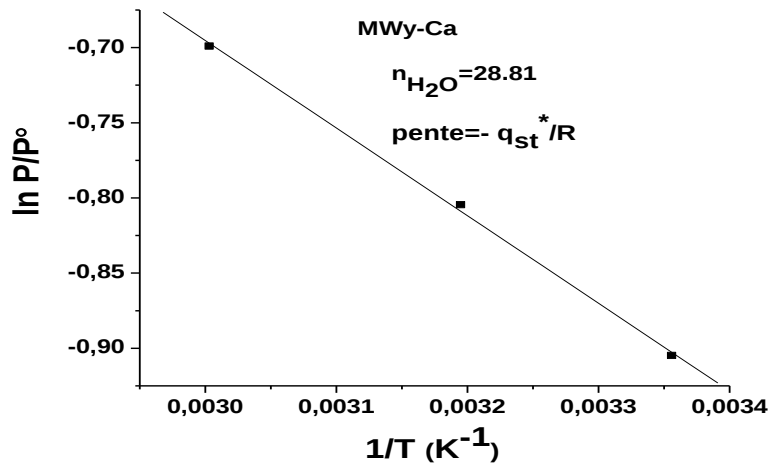


Figure I-19 : La variation de $\ln (P/P^0)$ en fonction de $1/T$ à quantité d'eau adsorbée constante.

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

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

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 [61] par la relation :

$$q_{st} = q_d + RT \quad (\text{eq5})$$

Au cours de l'adsorption, q_{st}^* est généralement élevé à très faible quantité adsorbée et diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité adsorbée (Q_{ads}). Les valeurs élevées de chaleurs de sorption étaient dus à l'existence des interactions fortes sur la surface de l'adsorbant [59].

I.14 Conclusion

La structure des argiles peut s'envisager comme un empilement de couches tétraédriques et d'octaédriques séparées par la zone interfoliaire. Suivant la nature chimique des argiles, les feuillets peuvent être électriquement chargés. L'électroneutralité impose donc que des charges opposées viennent se placer dans l'espace interfoliaire. La répartition des charges électriques au sein du matériau est une caractéristique importante qui permet entre autres, à la smectite de s'hydrater puis de gonfler.

A travers cette synthèse bibliographique, il apparaît que la nature des argiles ainsi que le type de cations compensateurs qui sont les principaux facteurs qui influencent le phénomène d'hydratation.

Les mécanismes d'hydratation des argiles saturées par des cations alcalins et alcalinoterreux cités dans les travaux de recherche ont été rappelés.

Dans une seconde partie, nous avons donné un aspect thermodynamique du phénomène d'adsorption. Il apparaît que la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption est nécessaire. Cette dernière est une propriété thermodynamique très importante pour l'étude cinétique d'adsorption –désorption des argiles.

I.15 Références bibliographiques

- [1] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhiri , Physico-chemical characterization of a morrocan clay, *Materials and Environmental Science*, vol. 7, p.1741-1750, 2016.
- [2] R. F. Giese, C. J. van Oss, *Colloid and surface properties of clays and related minerals*, ISBN: 0-8247-9527-X, 2002.
- [3] S. Guggenheim, R.T. Martin. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, vol.43, p.255–256 and *Clay Minerals*, vol.30, p.257–259, 1995.
- [4] F. Bergaya , G. Lagaly, General introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, *Handbook of Clay Science: chap1*, vol. 1, 2006.
- [5] J-M.Douillard, F. Salles, Phenomenology of water adsorption at clay surfaces, in “Clay Surfaces: Fundamentals and Applications”, F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Eds., Academic Press 2004.
- [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] Stephen Guggenheim, introduction to the properties of clay minerals, www.minsocam.org/msa/...03/MG003_371-388.pdf.
- [8] Yuanyuan Zheng, modélisation et simulation à l’échelle nanométrique de l’effet de température, de pression et des polluants sur l’argile hydratée de type montmorillonite, thèse de l’université Lille1, 2009.
- [9] M.F. Brigatti, E.Galan and B.K.G.Theng, Structures and Mineralogy of Clay Minerals, *Handbook of Clay Science: chap2*, vol.1, 2006.
- [10] H. H. Murray, *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, 1st Edition, Volume 2, 2007.
- [11] L. Sun, J. T. Tanskanen, J.T. Hirvi, S.Kasa, T. Schatz, T.A. Pakkanen, Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content, *Chemical Physics*, vol. 455, p.23–31, 2015.
- [12] Emna Errais ; Réactivité de surface argile naturelle, étude l’adsorption de colorant anionique, thèse de doctorat de l’université de Strasbourg, 2011.

- [13] A. Brtanova, J.Madejova, V.Bizovska, P.Komadel, Utilization of near infrared spectroscopy for studying salvation properties of Cu-montmorillonites, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectro.* Vol, 123, p.385–391, 2014.
- [14] S.Guggenheim, J.M.Adams, D.C.Bain, F.Bergaya, M.F.Brigatti, V.A.Drits, M.L.L.Formoso, E.Gala´N, T.Kogure, H.Stanjek, Summary of recommendation of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the association international pour l’etude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 6, p. 761–772, 2006.
- [15] 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.
- [16] C.D. Barton, Clay minerals, In: Rattan Lal, comp., ed. *Encyclopedia of Soil Science*. New York, New York: Marcel Dekker, p.187-192, 2002.
- [17] D.M. Moore, R.C. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd edition, Oxford University Press, 1997.
- [18] S.Ismadji, Suryadi, Soetaredjo, Felycia Edi, Ayucitra, Aning, *Clay Materials for Environmental Remediation*, Chp2: Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents, springer edition, p-5-35, 2015.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] G. LAGALY, *Colloid clay science*, Handbook of Clay Science: chap5, vol.1, 2006.
- [22] M. Ibn Ghazala, synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux charges en métaux lourds, thèse de doctorat de l’université de Mohammed V – Agdal, Rabat, Maroc, 2009.
- [23] M. W. Lertwimolnum, Réalisation des nanocomposites polypropylène/ argile par extrusions bivis, thèse de doctorat de l’école de mines paris, 2006.
- [24] D. Zhang, C-H. Zhou, C-X. Lin, D-S. Tong, W-H.Yu. *Synthesis of clay minerals*, Applied Clay Science, vol.50, p. 1–11, 2010.

- [25] K. Chena, B. Guoa, J. Luoa, Quaternized carboxymethyl chitosan/organic montmorillonite nanocomposite as a novel cosmetic ingredient against skin aging, *Carbohydrate Polymers*, vol.173 , p. 100–106, 2017.
- [26] 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, 2005.
- [27] W. Oueslati, H. Ben Rhaïem, A. Ben Haj Amara, XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations, *Desalination*, vol. 271, p.139–149, 2011.
- [28] L. Wu, L.Liao, G.Lv, Influence of interlayer cations on organic intercalation of Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 454, p.1–7, 2015.
- [29] Ch. Hu, Y. Deng, H. Hu, Y.Duan, K. Zhai, Adsorption and intercalation of low and medium molar mass chitosans on/in the sodium montmorillonite, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 92 , p. 1191–1196, 2016.
- [30] Y-L. Chung, S.Ansari, L. Estevez, S. Hayrapetyan, E. P. Giannelis, H-M. Lai, Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, vol.79, p. 391–396, 2010.
- [31] J. Theo Klopogge, Emir Mahmutagic, Ray L. Frost. Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged Montmorillonite, *Colloid and Interface Science*, vol. 296 , p. 640–646, 2006.
- [32] A. Brtančova, J.Madejova, V.Bizovska, P.Komadel. Utilization of near infrared spectroscopy for studying salvation properties of Cu-montmorillonites, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 123, p. 385–391, 2014.
- [33] K. Emmerich, F. Wolters, G.r Kahr, Gerhard Lagaly. Clay profiling: The Classification of Montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, vol.57, no 1, p. 104–114, 2009.
- [34] L. Bailey, H. N. W. Lekkerkerker, G. C. Maitland, Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology, *Soft Matter*, vol.11, p.222–236, 2015.
- [35] 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.

- [36] 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.
- [37] Y. Zheng, A. Zaoui, How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite, *Solid State Ionics*, vol.203, p.80–85, 2011.
- [38] Y. Zheng, A. Zaoui, I. Shahrou, A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite, *Applied Clay Science*, vol.51, p.177–181, 2011.
- [39] R.L. Anderson, I. Ratcliffe, H.C. Greenwell, P.A. Williams, S. Cliffe, P.V. Coveney, Clay swelling - A challenge in the oilfield, *Earth-Science Reviews*, vol.98, p.201–216, 2010.
- [40] L. Sun, J. T. Tanskanen, J.T. Hirvi, S. Kasa, T. Schatz, T. A. Pakkanen, Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content, *Chemical Physics*, vol.455, p.23–31, 2015.
- [41] X. Zhang, H. Yi, Y.Zhao, F. Min, Sh. Song, Study on the differences of Na- and Ca-montmorillonites in crystalline swelling regime through molecular dynamics simulation, *Advanced Powder Technology*, vol.27, p.779–785, 2016.
- [42] P. F. Luckham", Sy. Rossi, the colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol.82, p.43-92, 1999.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] M. Belhocine, A. Haouzi, G. Bassou, T. Phou, D. Maurin, J.L. Bantignies, F. Henn, Isosteric heat of water adsorption and desorption in homoionic alkaline-earth montmorillonites, *Chemical Physics*, vol.501, p.26–34, 2018.
- [46] I.Berend, Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot L., Masion A., Thomas F., Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites: Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺-exchanged forms, *Clays and Clay Minerals*, 43(3), 324-336, 1995.
- [47] I.Bérend, Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991.

- [48] F. Salles, J-M.Douillard, O. Bildstein, C. Gaudin, Be. Prelot, J. Zajac, H. Van Dammec. Driving force for the hydration of the swelling clays: Case of montmorillonites saturated with alkaline-earth cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.395, p.269–276, 2013.
- [49] 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^{2+} , Ca^{2+} , and Ba^{2+} exchanged forms , *Clays and Clay Minerals*, vol. 45, n° 1, p. 8–22, 1997.
- [50] 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.
- [51] J. Briant, Phénomènes d'interface, agents de surface: principes et modes d'action, édition technip, paris, ISBN : 9782710805786 ; 1989.
- [52] S.T. Gregg, K.W.Sing, Adsorption, Surface area and porosity, 2ème edition, academic press, 1982.
- [53] Ghomari Kamel, adsorption des CO_2 sur montmorillonite et matériaux mésoporeux de type MCM-48 modifiés par dendrimers, thèse de doctorat de l'université Oran1, 2015.
- [54] S. L. Brantley, J. D. Kubicki, A. F. White, Kinetics of Water-Rock Interaction, ISBN 978-0-387-73562-7, p.109, 2008.
- [55] F.Rouquerol, J.Rouquerol, K.S.W.Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and applications, ISBN 0-12-598920-2, 1999.
- [56] 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.
- [57] K. W. Kolasinski, Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience, Second Edition, ISBN 978-0-470-03304-3, 2008.
- [58] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, vol.156, p. 2–10, 2010.
- [59] Mizutani tadashi, Thermodynamics, Chap16: insight into adsorption thermodynamics, ISBN 978-953-307-544-0, 2011.
- [60] 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.
- [61] M. Hemati ; INP, ENSIACET A7, l'adsorption industrielle.

[62] 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, p.1 – 6,2008.

CHAPITRE II

Matériels et méthodes

SOMMAIRE

II.1 Introduction.....	51
II.2 Diffraction des rayons X	51
II.2.1 Principe de la Diffraction de Rayons X.....	51
II.2.2 Production des rayons X	52
II.2.3 Description de l'appareil.....	53
II.2.3.1 DRX à sec.....	53
II.2.3.1.1 Le diffractomètre.....	53
II.2.3.1.2 La spécificité de cet équipement.....	54
II.2.3.1.3Préparation des échantillons	54
II.2.3.1.4 Traitement des spectres et identifications des minéraux argileux	56
II. 2.4 Intérêt de la technique (DRX) pour l'étude des minéraux argileux.....	56
II.3 Spectroscopie Infrarouge sur les argiles.....	56
II.3.1 Le rayonnement infrarouge.....	57
II.3.2 Principe et méthodes.....	58
II.3.2.1 La spectroscopie infrarouge en mode transmission.....	58
II.3.2.2 La spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated Total réflexion).....	59
II.3.3 Applications de la spectroscopie infrarouge sur les argiles.....	60
II.3.3.1 Applications minéralogiques.....	60
II.3.3.2 Applications cristallographiques.....	61
II.3.3.3 Applications sur le cation interfoliaire.....	61
II.3.4 Etude de l'interaction eau-argile par la spectroscopie infrarouge	62

II.3.5 Mode d'opérateur.....	63
II.3.5.1 Préparation des échantillons en mode ATR.....	64
II.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	64
II.4.1 Description	64
II.4.2 Conditions expérimentales.....	65
II.4.2.1 Préparation de l'échantillon.....	66
II.5. La sorption dynamique de vapeur.....	66
II.5.1 Mode d'opérateur.....	67
II.5.1.1 Description de l'IGAsorp.....	67
II.5.1.2 Préparation de l'échantillon.....	68
II.6 Conclusion	70
II.7 Références bibliographiques.....	71

II.1 Introduction

Ce deuxième chapitre a pour but de présenter les différentes techniques d'analyse utilisées au cours de cette thèse et qui ont été mises à notre disposition à savoir: la sorption dynamique de vapeur, la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ensuite, nous montrons comment elles permettent, dans certaines conditions simplifiées, de mesurer les paramètres physico chimiques d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux.

II.2 Diffraction des rayons X

Les rayons X (RX) ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1Å (limite des rayons γ) à 100Å (limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV [1].

Cette 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. Par conséquent, Elle a permis le développement des méthodes d'analyse très performantes [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 sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle Θ 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 :

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

Où λ 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 Θ est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (figure II.1) [3].

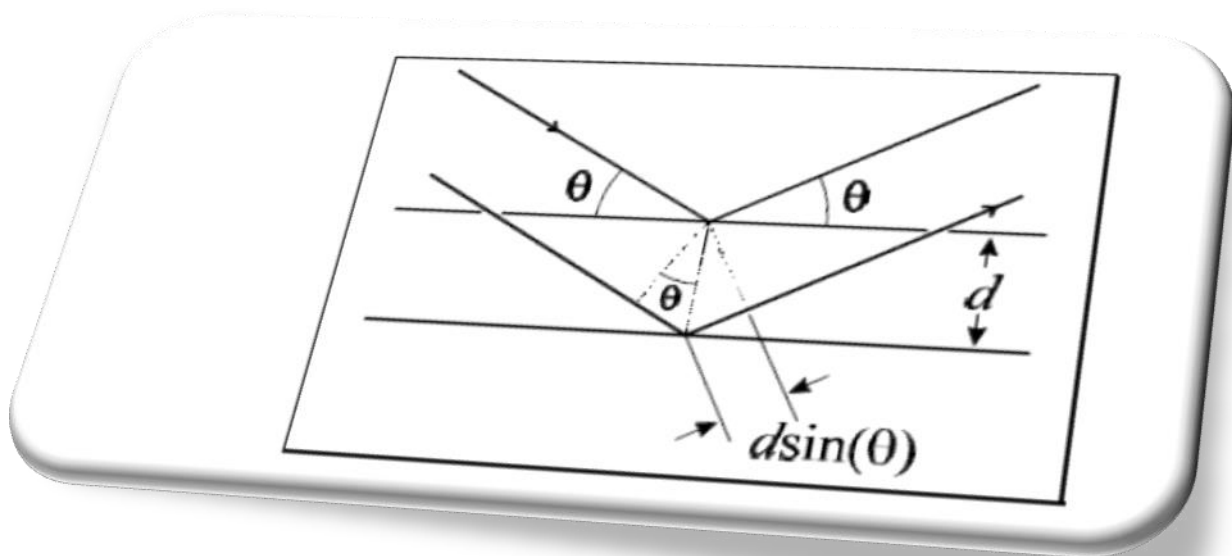


Figure II.1 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg. .

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].

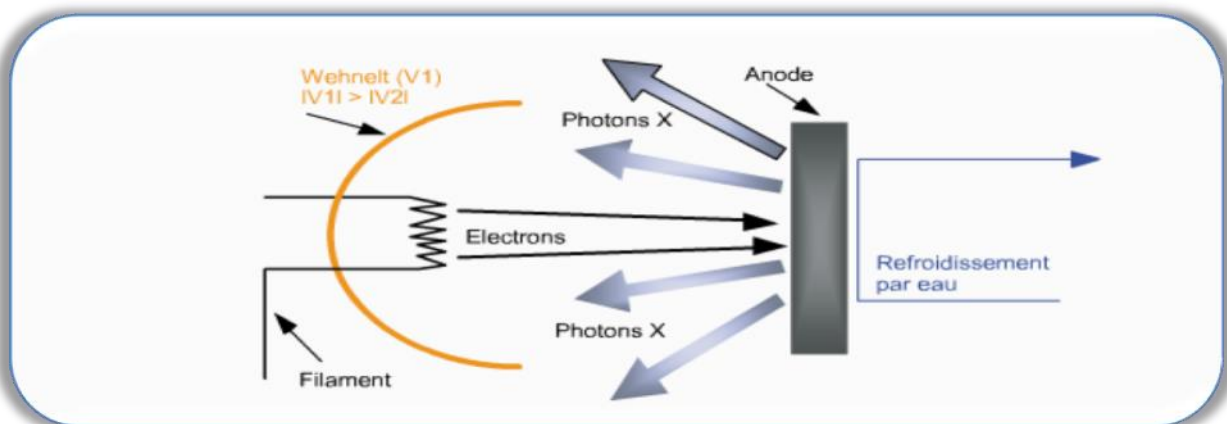


Figure II.2: Schéma de principe de la production des rayons X [4].

II.2.3 Description de l'appareil

II.2.3.1 DRX à sec

Nous avons utilisés le diffractomètre à rayons X à grand angle équipé d'une source conventionnelle de rayons X (Cu K α) et d'un détecteur de 120 ° incurvée (figure II.3). Il est conçu pour toutes les acquisitions de données: 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.

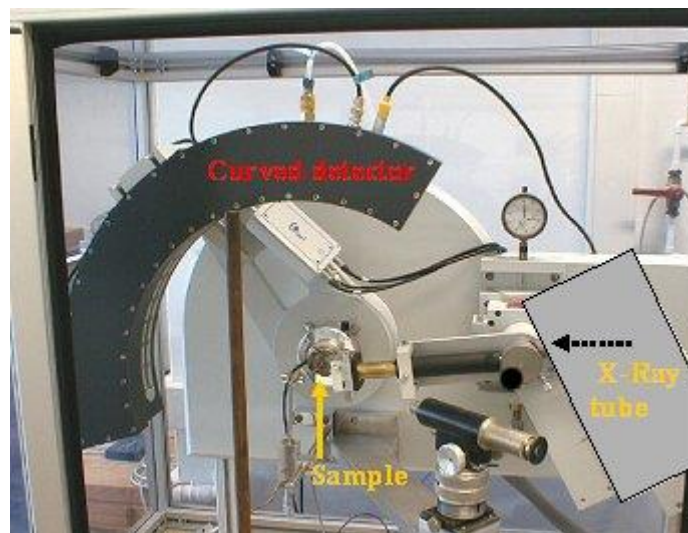


Figure II.3 : Diffractomètre INEL CPS120.

II.2.3.1.1 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].

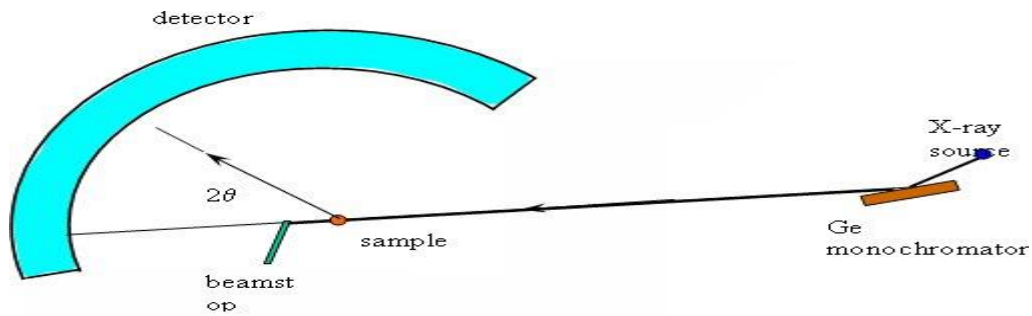


Figure II.4: La configuration du diffractomètre de poudre.

II.2.3.1.2 La spécificité de cet équipement

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

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

La plage 2θ est de 2° à 115° [5].

II.2.3.1.3 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 à la tête qui porte l'échantillon (figure II.6-A, B).
- 4-Nous avons placé la tête sur le diffractomètre (figure II.6-C).

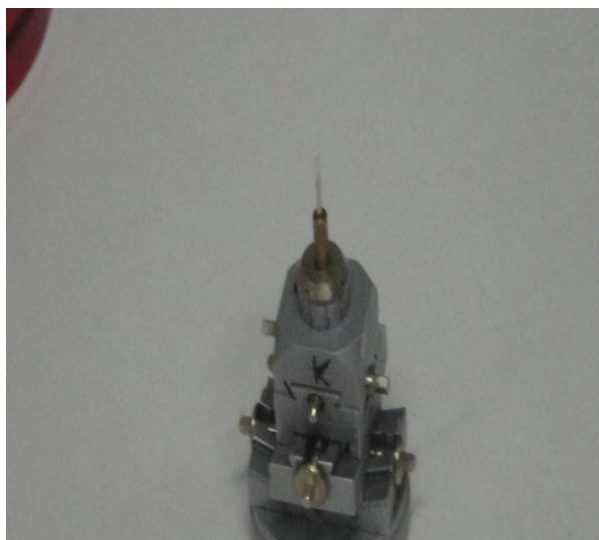


(a)



(b)

Figure II.5 : Représentation de l'étape de traitement thermique. (a) représente le four Mettler FP52. (b) représente la plaque chauffante dans laquelle 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.2.3.1.4 Traitement des spectres et identifications des minéraux argileux :

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

Le temps d'acquisition d'un diffractogramme est d'environ 12h/échantillon. Dans ces diffractogrammes, nous pouvons extraire la distance d_{001} à partir de la position des pics, en utilisant la loi de Bragg : $n \cdot \lambda = 2d \sin\Theta$ 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. 2.4 Intérêt de la technique (DRX) pour l'étude des minéraux argileux

La DRX est une technique très importante pour l'étude structurale des argiles. Elle permet d'évaluer la cristallinité des argiles et l'écartement des feuillettes, avant et après l'échange cationique. En effet, la position de la distance basale d_{001} permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la d_{001} qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de celle de l'espace interfoliaire. Connaissant l'épaisseur du feuillet (1 nm), il est aisé d'évaluer l'écartement des feuillettes.

Dans le cas des nanocomposites, le processus d'intercalation ou d'exfoliation peut être vérifié par DRX, en observant le décalage du pic de diffraction (d_{001}) de l'argile pour des valeurs inférieures à 2θ (intercalation) ou l'absence de ce pic (pour l'exfoliation), implique une perte de la régularité structurale des couches d'argile [6].

II.3 Spectroscopie Infrarouge sur les argiles

Aujourd'hui, la spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse la plus importante disponible pour les scientifiques. L'un des grands avantages de la spectroscopie infrarouge est que pratiquement tout type d'échantillon quel que soit leur état peut être étudié, solutions, pâtes, poudres, films, fibres, gaz et les surfaces peuvent toutes être examinées avec un choix judicieux de la technique d'échantillonnage. C'est la conséquence d'une variété et des nouvelles techniques sensibles qui ont été développées [7]. Cette technique est basée sur les vibrations des atomes dans une molécule ou dans un minéral. Le spectre IR d'une argile est sensible à sa composition chimique, à sa substitution isomorphe, à son ordre d'empilement de couche ou à des modifications structurales. Cela rend la spectroscopie à infrarouge transformée de Fourier (FTIR) la technique unique la plus informative, non seulement pour sa composition minérale et sa chimie cristalline, mais aussi pour les interactions d'un minéral argileux avec des substances inorganiques ou organiques [8].

II.3.1 Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (figure II.7). Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- la région de moyen infrarouge (MIR, 300-4000 cm^{-1}), où l'élongation (ν) et la déformation (δ) des vibrations de groupes caractéristiques de minéraux d'argile apparaissent.
- La région du proche infrarouge (NIR, 4000 -11 000 cm^{-1}) montre les premières vibrations (2ν) et combinaison ($\nu+\delta$) des groupes XH (X=O, C, N). La technique DRIFT (spectroscopie infrarouge à Réflexion diffuse) est particulièrement appropriée dans cette région car aucune dilution de l'échantillon n'est nécessaire. Ainsi, l'analyse IR peut être effectuée très rapidement et de façon non destructive.
- Dans la région de l'infrarouge lointain (FIR, 10-400 cm^{-1}), les vibrations liées aux cations intercalaires dans les vermiculites, les micas et / ou les illites / smectites à couches mixtes sont les plus étudiées en raison de leur spectre FTIR caractéristique [8].

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

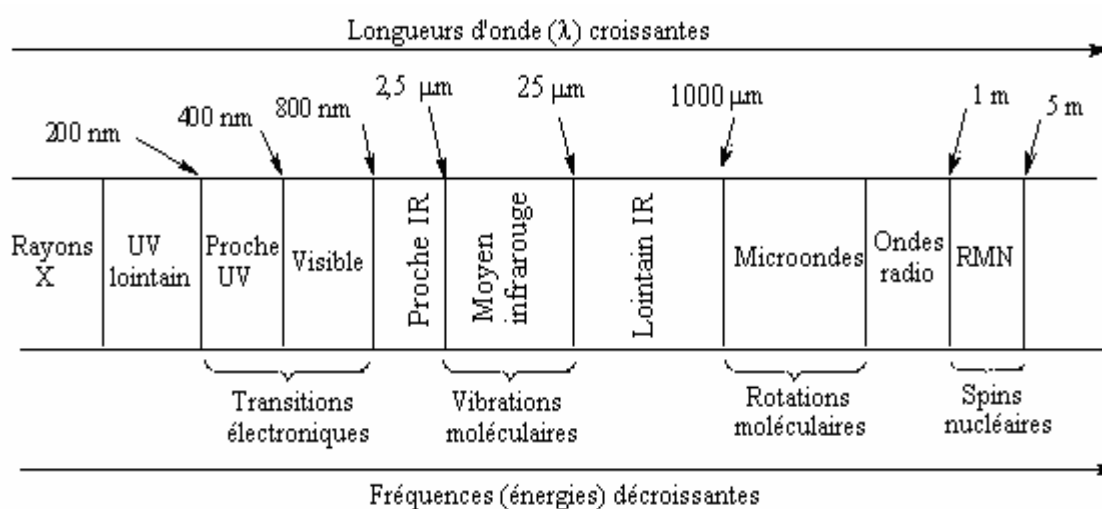


Figure II.7: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

II.3.2 Principe et méthodes

L'absorption du rayonnement IR par les argiles dépend de manière critique de la masse atomique ainsi que de la longueur, de la force et des constantes de force des liaisons interatomiques dans les structures de ces minéraux. L'absorption est également influencée par la symétrie du site local de chaque atome dans la structure. L'interprétation des spectres IR est généralement effectuée en attribuant empiriquement les signaux observés aux modes vibratoires. Les études structurales des familles bien caractérisées des minéraux argileux naturels et synthétiques ont joué un rôle essentiel dans la relation entre les caractéristiques spectrales et les structures minérales. L'application de la spectroscopie infrarouge a considérablement augmenté dans de nombreuses sphères de recherche minière en argile en raison de l'amélioration des performances des spectromètres IR et des accessoires avancés de traitement des échantillons, offrant des nouveaux niveaux de compréhension [8, 9]. Les composants de base d'un spectromètre FTIR sont la source IR, l'interféromètre, le détecteur, le laser et l'ordinateur. Le faisceau polychromatique du rayonnement IR émergeant de la source entre dans l'interféromètre où l'interférogramme est produit. Le faisceau résultant traverse le compartiment d'échantillon où il est transmis ou réfléchi sur la surface de l'échantillon, en fonction du type d'analyse accompli. Les fréquences spécifiques de l'énergie dépendant de l'échantillon sont absorbées. Le rayonnement passe enfin au détecteur, qui surveille en permanence la gamme complète de rayon infrarouge. Un ordinateur est nécessaire pour convertir l'interférogramme en un spectre d'absorption par la technique mathématique appelée transformation de Fourier. Les spectromètres FTIR produisent un spectre de transmission ou de d'absorbance. La plupart des systèmes multiplient la valeur de transmission par 100, pour donner une transmittance en pourcentage (T%). Cependant, l'échelle d'absorbance (A), où $A = -\log(T/100)$ est de plus en plus utilisée pour l'analyse quantitative. Il existe plusieurs techniques utilisées pour l'étude des minéraux argileux, parmi lesquelles on cite :

II.3.2.1 La spectroscopie infrarouge en mode transmission

La spectroscopie de transmission est la méthode infrarouge la plus ancienne et la plus directe. Elle est utilisée pour les études de routine dans le moyen infrarouge. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde spécifiques lorsqu'il traverse un échantillon. Il est possible d'analyser des échantillons dans des formes liquides, solides ou gazeuses lors de l'utilisation de cette approche [7]. L'échantillon est dispersé dans KBr à un rapport échantillon / KBr d'environ 1% et pressé dans une pastille. Les disques peuvent être chauffés pendant une nuit à 120°C pour éliminer l'eau adsorbée, dont les bandes IR peuvent se chevaucher avec celles de

l'échantillon [8]. Lorsqu'un rayonnement incident d'intensité $I_0(\lambda)$, monochromatique traverse un échantillon absorbant dans l'IR et contenant i molécules différentes, de concentration c , de coefficient d'extinction $\varepsilon(\lambda)$, d'épaisseur l , (Figure II.8), le rayonnement transmis obéit à la loi de Beer-Lambert (eqII.4) [10].

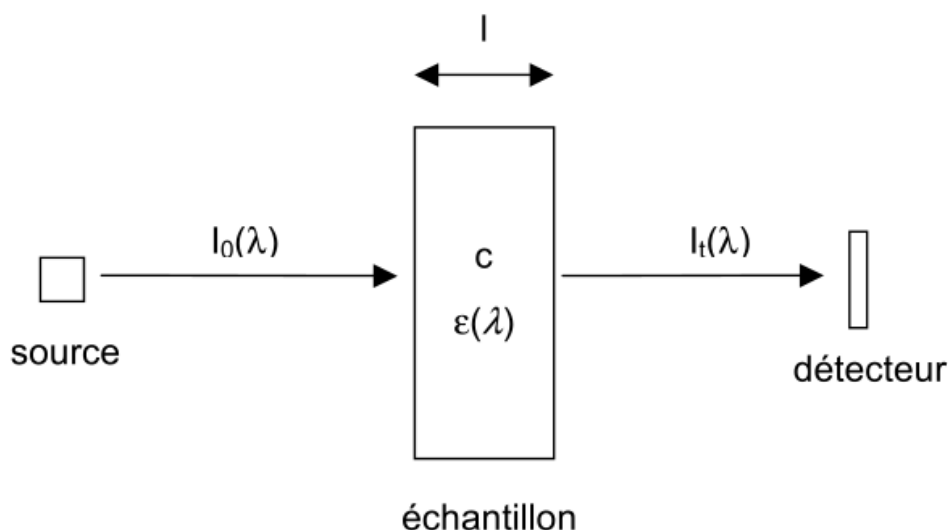


Figure II.8 : Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert.

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 :

$$A(\lambda) = -\log \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} = -\log T(\lambda) \quad (\text{eqII.4})$$

II.3.2.2 La spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated Total réflexion)

Les Techniques de réflectance peuvent être utilisées pour les échantillons qui sont difficiles à analyser par les procédés classiques de transmission. Elles peuvent être divisées en deux catégories :

- 1) Mesures de réflexion interne peuvent être réalisées en utilisant une cellule de réflexion totale atténuée (ATR) en contact avec l'échantillon
- 2) Mesures de réflexion externes qui impliquent un faisceau infrarouge réfléchi directement à partir de la surface de l'échantillon i.e. spectroscopie infrarouge à Réflexion diffuse (DRIFT) [7].

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.9). Pour des angles d'incidence supérieurs à un angle critique, Θ_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'ondes progressives transversales appelées 'onde évanescentes' [10].

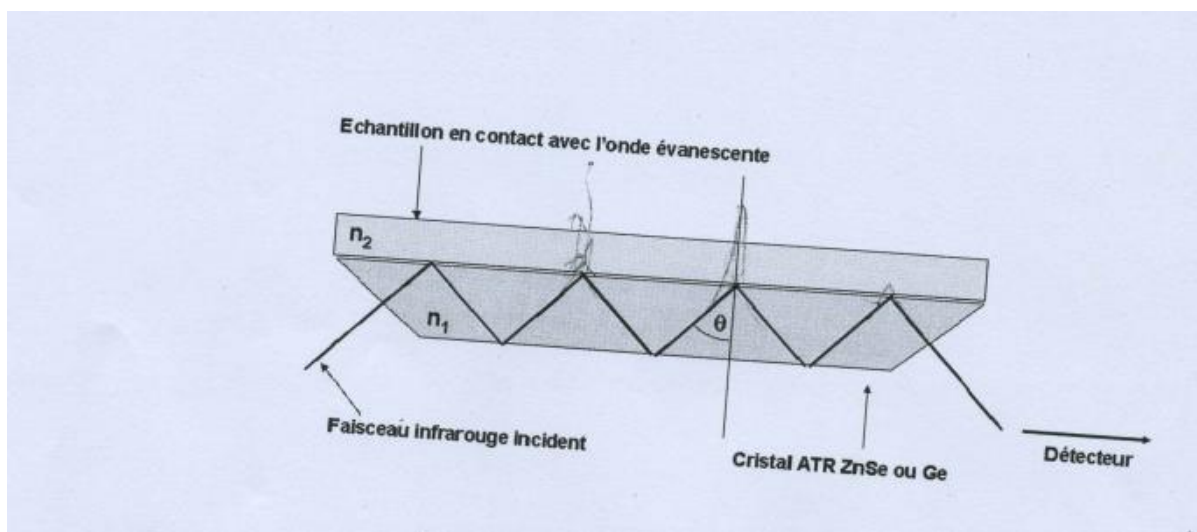


Figure II.9 : Schéma de montage ATR [11].

A chaque réflexion, une onde évanescente (eq II.3) est générée au niveau du milieu rare au contact du milieu dense. Elle pénètre faiblement dans l'échantillon à une profondeur qui dépend de la longueur d'onde, des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon et de l'angle d'incidence (voir chapitre V)

II.3.3. Applications de la spectroscopie infrarouge sur les argiles

II.3.3.1 Applications minéralogiques

L'application de la spectroscopie IR à l'identification des minéraux argileux a été examinée par Russell et Fraser (1994) [12], qui ont présenté les spectres de nombreux types d'argile et de minéraux associés. Ils comprenaient également des argiles de sol représentatives, indiquant comment les spectres IR peuvent être utilisés pour évaluer les minéraux constitutifs dans un échantillon donné. La spectroscopie infrarouge est un complément utile à la diffraction des rayons

X (DRX) pour détecter les impuretés minérales, notamment la présence de kaolinite, de calcite et de quartz dans la bentonite [13] et pour distinguer les minéraux argileux-amorphes et les cristaux d'argile mal cristallisés. Johnston et al (2008) ont démontré la sensibilité élevée de la spectroscopie FTIR pour détecter la présence de kaolinite, de dickite et de nacrite dans les kaolins [14].

II.3.3.2 Applications cristallographiques

Les vibrations des couches silicates sont différentes de celles des unités constitutives: les groupes OH, les cations octaédriques et les cations intercalaires [8]. Les vibrations d'élongation et de déformation des groupes OH absorbent respectivement dans les régions 3500-3700 et 650- 950 cm^{-1} . Les modes d'élongation $\nu\text{Si-O}$ se produisent dans la région 980-1050 cm^{-1} , tandis que les bandes de déformation les plus intenses apparaissent dans la région 400- 550 cm^{-1} [15, 16].

Les vibrations des groupes OH ne dépendent que légèrement des vibrations du reste de la structure. Cependant, ils sont fortement influencés par les ions auxquels les groupes OH sont coordonnés. Les vibrations des groupes OH sont les mieux comprises et étudiées car elles sont des indicateurs très sensibles de leur environnement. Lorsque toutes les bandes de vibration OH se apparaissent dans les spectres FTIR et qui sont correctement attribuées, les spectres peuvent être utilisés quantitativement. Xu et al et d'autres auteurs [17,18] ont constaté que l'absorption molaire des vibrations de déformation OH (δOH) varie avec la teneur en H_2O .

II.3.3.3 Applications sur le cation interfoliaire :

Les modes vibrationnels des cations compensateurs sont généralement à très faibles fréquence et se produisent dans la région infrarouge lointaine (FIR). Cette région est appropriée pour étudier l'environnement intercalaire des minéraux argileux, où les cations interfoliaires peuvent être utilisés comme sondes. L'infrarouge lointain (entre 50 et 400 cm^{-1}) donne des informations différentes de celles obtenues dans le moyen infrarouge. En effet, il est possible de suivre des vibrations attribuées aux cations compensateurs [8]. La spectroscopie 'infrarouge lointain peut fournir des renseignements sur la localisation et l'environnement des cations compensateurs. Les modes de vibrations du cation compensateur sont influencés par la composition chimique du feuillet, ainsi que par l'origine de la charge et la géométrie de la cavité hexagonale. Cependant, les essais réalisés pour suivre l'évolution de ces bandes en fonction de l'état d'hydratation des argiles n'ont pas abouti [19].

II.3.4 Etude de l'interaction eau-argile par la spectroscopie infrarouge

Les molécules d'eau fortement liées à l'hydrogène présentent des propriétés vibratoires différentes de celles qui sont faiblement liées aux atomes d'oxygène des anions silicate. Cela offre une bonne opportunité pour les études infrarouge. Les interactions de l'eau avec les smectites ont été longuement étudiées [17, 18, 19, 20, 21]. Deux environnements différents de l'eau adsorbée dans les argiles gonflées peuvent être reconnus:

- (i) des molécules d'eau directement coordonnées à des cations échangeables
- (ii) des molécules d'eau qui occupent les pores.

À faible teneur en eau, les molécules H_2O sont fortement coordonnées aux cations échangeables et forment des sphères d'hydratation internes avec les cations intercalaires [8]. Les molécules d'eau (eau physisorbée) non directement associées à des cations intercalaires créent une sphère d'hydratation externe de cation échangeable. Ces molécules d'eau, similaires aux molécules d'eau adsorbées dans les pores sont liées entre elles par l'hydrogène.

Le spectre de moyen infrarouge de l'eau adsorbée sur les surfaces de smectite intérieure et extérieure montre une forte adsorption dans les régions de $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ et près de 1630 cm^{-1} , et qui correspond aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements OH des molécules d'eau respectivement. Les fréquences de ces adsorptions reflètent la force de la liaison hydrogène entre les molécules H_2O qui sont affectées par les cations intercalaires et la densité de charge de la surface de l'oxygène.

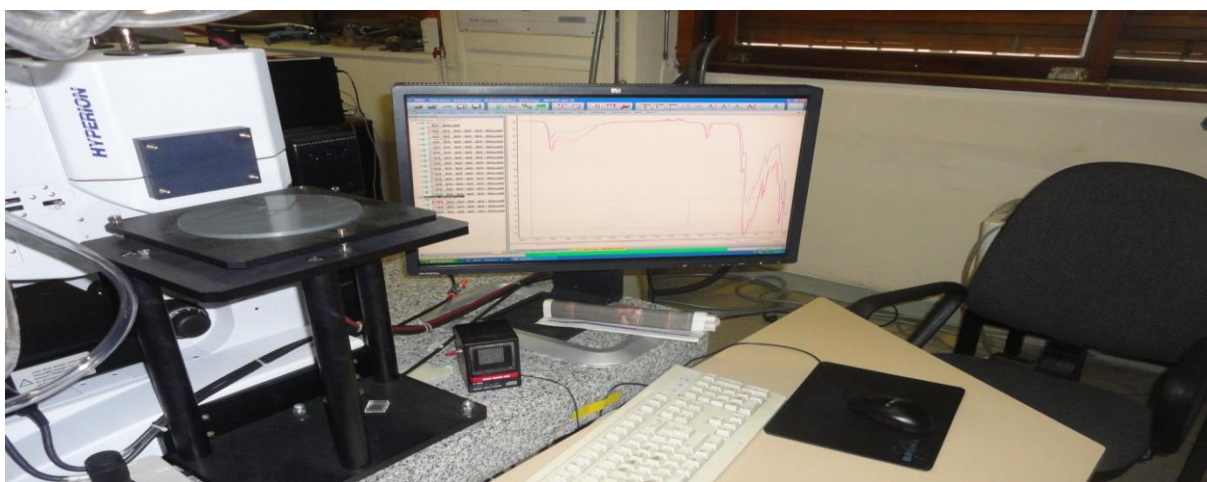
Dans la région de proche infrarouge, la bande large attribuée aux premières harmoniques des molécules H_2O se produit dans les $7300-6700\text{ cm}^{-1}$, tandis que la bande complexe impliquant différents modes de combinaison de H_2O est présente à proximité de 5250 cm^{-1} [22]. Les positions des bandes d'eau soit dans les régions d'étirage ou de flexion de H_2O sont indicatives pour la formation de fortes ou faibles liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. La force accrue de la liaison hydrogène s'accompagne d'un déplacement de la bande de νH_2O vers des nombres d'onde bas, tandis que le δH_2O est déplacé vers des nombres d'onde plus élevés. Dontsova et al [23] ont montré que la position de la bande de flexion δH_2O augmente avec l'accroissement du potentiel ionique (rapport de valence au rayon ionique) du cation échangeable, ce qui indique le renforcement des liaisons hydrogène de l'eau. Ainsi, la quantité d'eau adsorbée par l'argile a également été mesurée et elle varie proportionnellement avec le potentiel ionique du cation échangeable, ce qui était fortement corrélé à l'énergie d'hydratation des cations [18].

II.3.5 Mode d'opérateur

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge BRUKER IFS 66V (figure II.10) fonctionnant sous vide primaire (2×10^{-2} atm). La source pour l'infrarouge moyen est un globalar (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 (7500cm^{-1} - 400cm^{-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. 5.1 Préparation des échantillons 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 ne pas être aspirée lorsque on fait le vide.

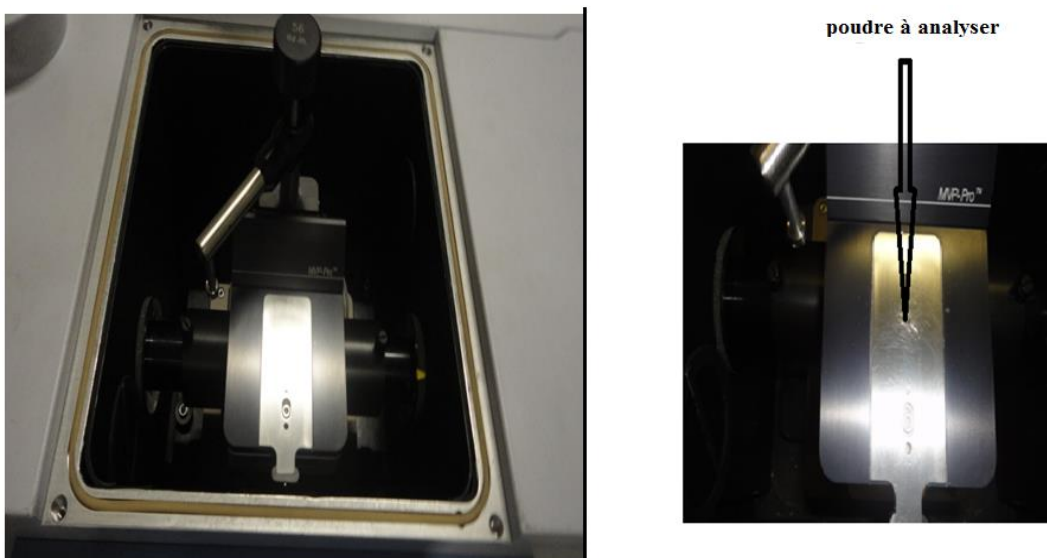


Figure II.11 : Photographie d'un accessoire ATR diamant (Crystal de diamant).

II.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

II.4.1. Description

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation 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.

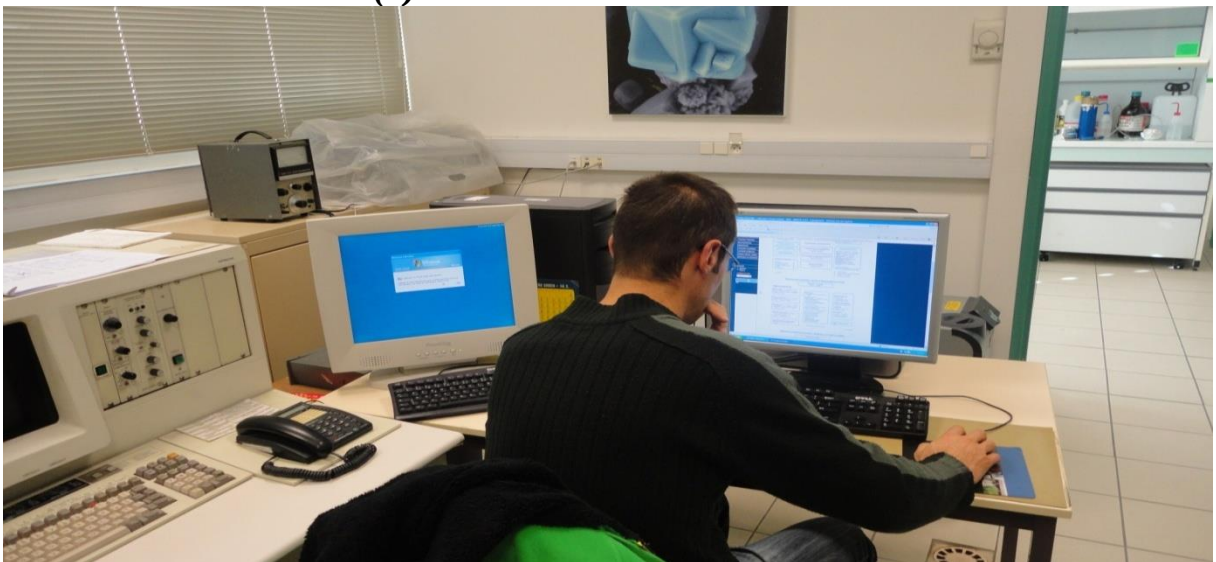
L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [24].

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.

Mesures effectuées à l'Institut Européen des Membranes (IEM de Montpellier).

II.4.2.1 Préparation de l'échantillon

Les échantillons ont été préparés sous la forme de dépôts de poudre sur un scotch de 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. 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_2 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 du 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 [25], cela permet de calculer les chaleurs isostériques par exemple.

II.5.1 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 la désorption. L'appareil de mesure utilisé est l'**IGAsorp**.

II.5.1.1 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. Elle convient à toute une gamme d'études couvrant la recherche fondamentale jusqu'à l'assurance routine de la qualité. Elle 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 des séchages jusqu'à 350 °C.



Figure II.14: Photographie de l'IGAsorp.

II.5.1.2 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°C , 40°C , 60°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 complet demande 3 à 4 jours par échantillon.



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

II.6 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.

La spectroscopie infrarouge est une technique très employée pour l'identification des composés. Le mode ATR est un outil d'échantillonnage important pour la spectroscopie infrarouge IRTF en raison de sa facilité d'utilisation et la rapidité d'analyse. Il évite généralement la préparation des échantillons, ceci mène à un gain de temps d'analyse considérable. Les progrès réalisés dans les concepteurs de spectromètres FTIR ont considérablement amélioré le champ de leurs applications. Les instruments modernes offrent une sensibilité élevée, une collecte rapide des données, une précision spectrale améliorée et une reproductibilité.

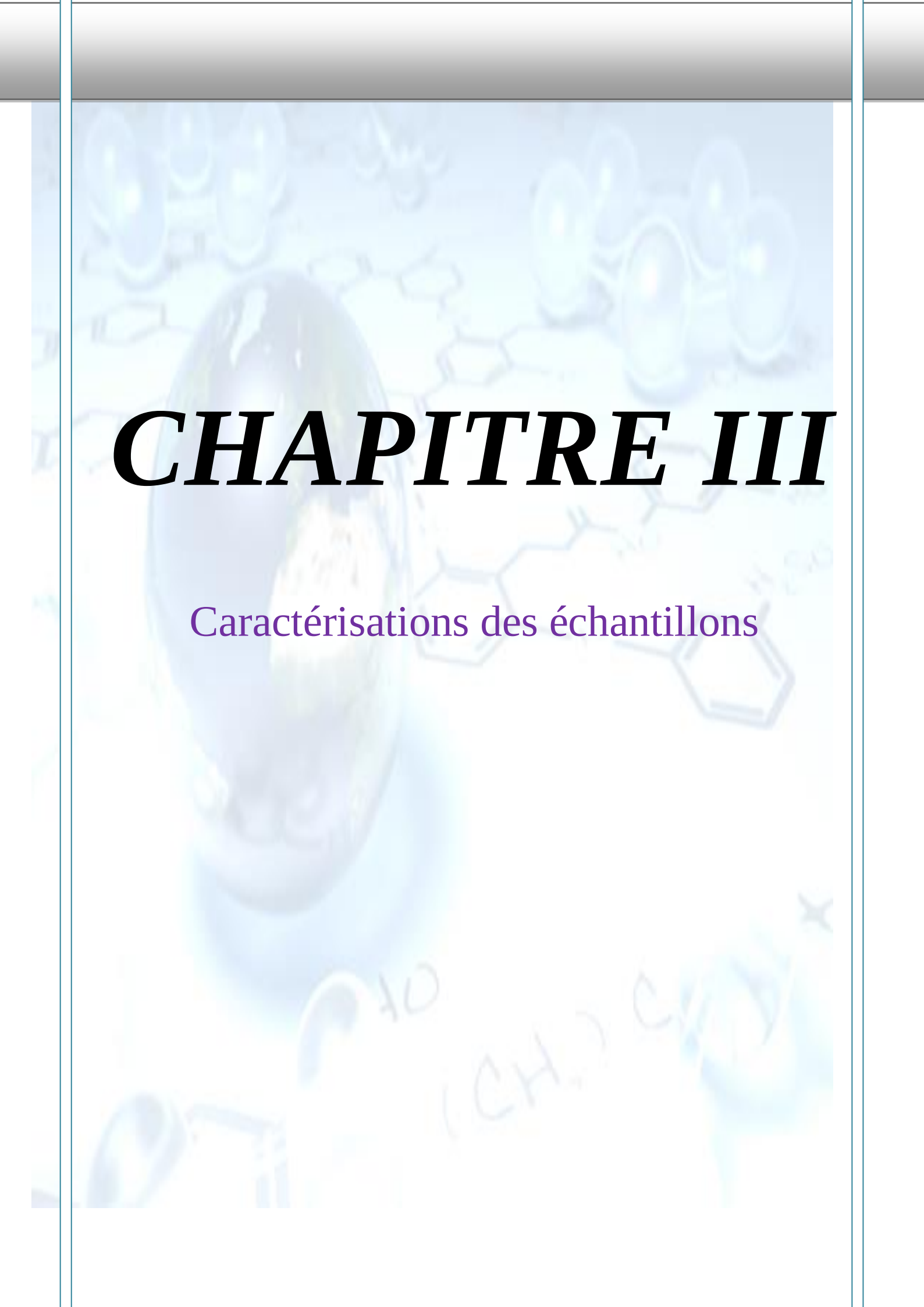
Finalement nous avons considéré que l'utilisation des méthodes de Rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge (IRTF) sont des outils indispensables aux caractérisations physico-chimiques des minéraux argileux.

II.7 Références bibliographiques

- [1] J-J. Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie Géométrique et radiocristallographie, 3^{ème} édition , 2006.
- [2] 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.
- [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/TableauRecap/index.php.
- [6] F.R. Passador, A. Ruvoilo-Filho, L.A. Pessan, Nanocomposites of Polymer Matrices and Lamellar Clays, Nanostructure, p.187-207, 2017.
- [7] B. Stualet, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, ISBN 0-470-85427-8, 2004.
- [8] S. Petit , J. Madejova, Chapter 2.7-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Developments in clay science, vol.5, p.213-231, 2013.
- [9] J.Madejova', H.,Pa'lkova', P.,Komadel, IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites. In: J.Yarwood, R.Douthwaite, S.B.Duckett, (Eds.), Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Techniques, Materials and Applications, vol. 41. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 22–71, 2010.
- [10] 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.
- [11] Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier, www.biophyresearch.com/wp.../04/Document-technique-FTIR-v01.pdf.
- [12] J.D.Russell, A.R.Fraser, Infrared methods. In: Wilson, M.J. (Ed.), Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Chapman & Hall, London, pp. 11–67, 1994.

- [13] J.Madejova, P.Komadel, Information available from infrared spectra of the fine fraction of bentonites. In: J.T.Klopproge, (Ed.), The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides. CMS Workshop Lectures, vol. 13. The Clay Mineral Society, Aurora, CO, p. 65–98, 2005.
- [14] C.T.Johnston, J.E.Kogel, D.L.Bish, T.Kogure, H.H.Murray, Low-temperature FTIR study of kaolin-group minerals, Clay and Clay Mineral, vol. 56, p.470–485, 2008.
- [15] V.C.Farmer, The layer silicates. In: V.C. Farmer, (Ed.), The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society, London, p. 331–365, 1974.
- [16] J.Madejova, M.Janek, P.Komadel, H.J Hebert, H.C.Moog, FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, Applied clay science, vol.20, p.255–271, 2002.
- [17] W.Xu, C.T. Johnston, P.Parker, S.F.Agnew, Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (Swy-1 and SAz-1) montmorillonite, Clay and Clay Mineral, vol.48, p.120–131, 2000.
- [18] J.Madejova, M.Janek, P.Komadel, H.J Hebert, H.C.Moog, FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, Applied clay science, vol.20, p.255–271, 2002.
- [19] Manuelle pelletier ; Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau à l'interface : le cas de phyllosilicates 2 :1, thèse de doctorat de l'institut national de Lorraine, 1999.
- [20] Y.O.Aochi, W.J.Farmer, Effects of surface charge and particle morphology on the sorption/desorption behavior of water on clay minerals. Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, vol.374, p.22–32, 2011.
- [21] C.E.Clarke, J.Aguilar-Carrillo, A.N.Roychoudhury, Quantification of drying induced acidity at the mineral–water interface using ATR-FTIR spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 75, p.4846–4856, 2011.
- [22] Emmanuel Rinnert, 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.
- [23] K.M.Dontsova, L.D. Norton, C.T.Johnston, J.M.Bigham, Influence of exchangeable cations on water adsorption by soil clays, Soil Science Society of America Journal, vol.68, p.1218–1227, 2004.
- [24] 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.

[25] Mercer Instruments - IGAsorp pour sorption dynamique de vapeur, <http://www.mercer-instrument.com/fr/production/IGAsorp.php>.



CHAPITRE III

Caractérisations des échantillons

SOMMAIRE

III.1 Introduction.....	76
III.2 Préparation et caractérisations des échantillons étudiés.....	76
III.2.1 Définition de l'échantillon	76
III.2.2 Purification de l'argile brute.....	76
III.2.3 Echanges des cations compensateurs.....	79
III.3 Caractéristiques physico-chimiques.....	80
III.3.1 Compositions chimiques.....	80
III.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	82
III. 3.3 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	85
III.3.3.1 Montmorillonite brute.....	85
III.3.3.2 Montmorillonite échangés avec les métaux alcalino- terreux.....	86
III.4 Conclusion.....	89
III.5 Références bibliographiques.....	90

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de caractériser les différentes argiles homoioniques utilisées au cours de cette thèse. Nous présenterons dans une première partie, la méthode de purification des argiles ainsi que l'échange des cations compensateurs. Dans une deuxième partie, nous caractériserons les argiles homoioniques obtenues par différentes techniques :

- L'analyse chimique a pour but d'obtenir les compositions chimiques et les formules chimiques de nos argiles homoioniques. Cette première analyse permettra de vérifier si après l'échange nous sommes bien en présence d'une argile homoionique, c'est-à-dire d'une argile qui ne contient qu'un seul type de cations dans l'espace interfoliaire.
- La diffraction de rayons X (DRX) qui sert à identifier les différentes phases minéralogiques de nos argiles homoioniques et de calculer leurs distance basale (d_{001}).
- la microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'avoir la morphologie de nos échantillons.

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. Les caractéristiques géologiques et physico-chimiques de cette argile avant traitement peuvent être trouvées sur le site de la société Clay Minerals [1].

La préparation de la montmorillonite homoionique a été effectuée en deux termes : sédimentation de l'argile brute puis échanges des cations.

III.2.2 Purification de l'argile brute

Nous avons mis en suspension 20 grammes d'argile dans un litre d'eau distillée (figure III.1.a). Dans le mélange ainsi formé, l'agitation est maintenue pendant 2 heures, le pH est 8. Ensuite, la suspension est versée dans une éprouvette à pied d'un litre où elle est laissée au repos pendant une nuit. Les 400 cm³ situées dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille inférieure à 2 µm. Ils sont prélevés par siphonage. De cette façon, les argiles sont débarrassées d'une grande quantité d'impuretés. Les conditions de sédimentation sont donc meilleures lorsque la suspension est laissée au repos plus longtemps.

En suivant ces conditions, 20g de produit de départ conduit environ à 3 g d'argile dont les grains ont un diamètre $\leq 2 \mu\text{m}$, (figure III.1.a). On répète, plusieurs fois le protocole afin d'obtenir la quantité d'argile qui sera suffisante pour toutes nos mesures. La méthode de décantation utilisée, n'élimine pas la totalité des impuretés.

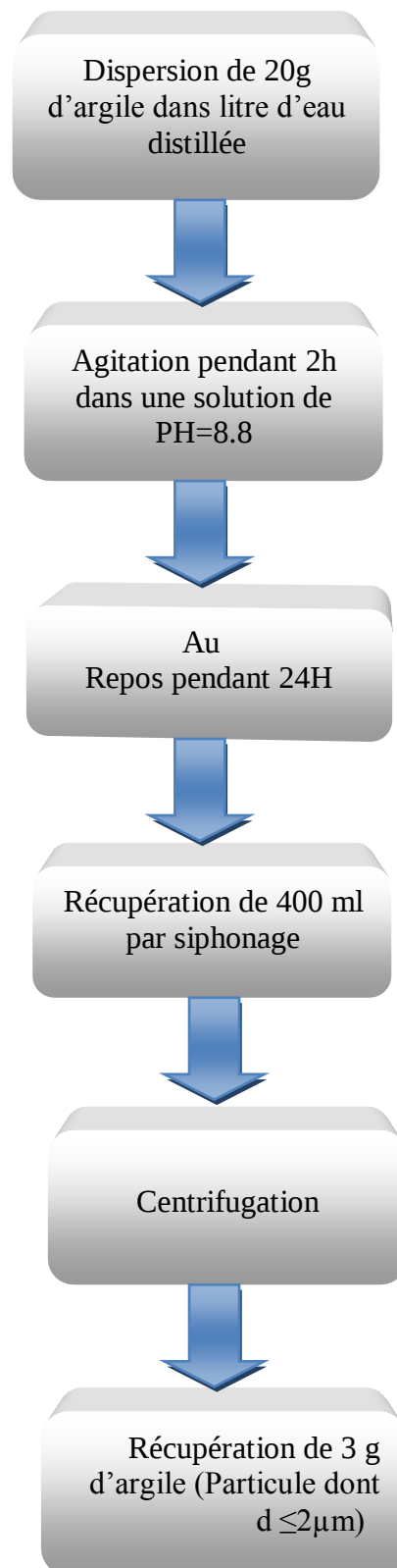


Figure III.1.a: Protocole de sédimentation.

III.2.3 Echanges des cations compensateurs

Nous voulons étudier une montmorillonite homoionique échangée par les cations Mg, Ca, et Ba. Nous avons dispersés 10 grammes d'argile prétraitée dans 1 litre d'une solution 1M, MCl_2 ($M = \text{Mg, Ca, Ba}$), (figure III.1.b). La suspension est agitée pendant 4 heures puis centrifugée durant 15 minutes à 4000 tr/min. Cette opération est répétée trois fois jusqu'à la saturation de l'argile par le cation. Un lavage à l'eau distillée est ensuite effectué par dispersion et centrifugation. Le lavage est répété jusqu'à la disparition complète du chlorure (test au nitrate d'argent $AgNO_3$). L'argile est ensuite séchée dans une étuve à 80°C , puis broyée finement dans un mortier.

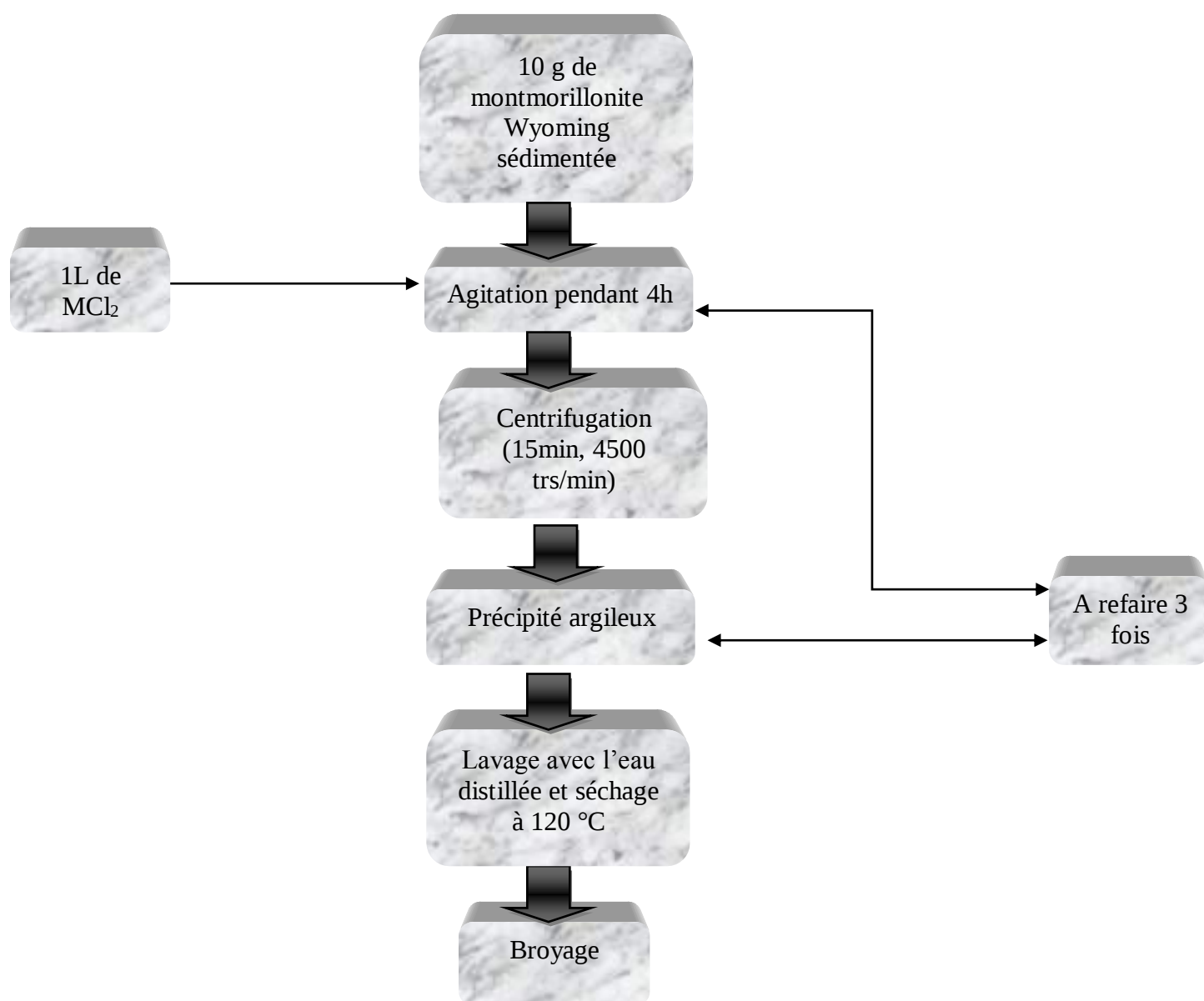


Figure III.1.b : Protocole à suivre pour l'échange d'une Montmorillonite Wyoming avec les métaux alcalino-terreux.

III.3 Caractéristiques physico-chimique

III.3.1 Composition chimique

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

	M-SWy2 [1, 2]	MWy-Mg	MWy-Ca	MWy-Ba
Na%	1,13	0,08	0,03	0,007
Mg%	1,58	2,11	1,57	1,35
Al%	9,88	8,98	9,27	9,79
Si%	27,08	26,81	26,74	25,15
K%	0,21	0,12	0,05	0,02
Ca%	0,58	0,37	1,15	0,00
Fe%	2,76	2,42	2,47	2,63
Ba%	-	-	-	6

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

La comparaison avec la composition chimique de la montmorillonite- SWY2 naturelle et des données qui ont été décrites précédemment [1, 2], montre clairement que la procédure d'échange a été faite avec succès et que tous les échantillons échangés peuvent être considérés comme homoioniques. L'analyse chimique a également confirmé l'absence de chlorure qui confirme que la procédure de lavage des échantillons est complète.

III.3.2 Formules chimiques :

A partir des résultats obtenus, nous avons pu déterminer les formules chimiques de nos argiles par application de la méthode de Mauguin [3,4] . Elle consiste à établir le rapport entre le nombre d'oxygènes contenus dans la maille et le nombre d'oxygènes donnés par l'analyse chimique (tableau III.1). Les proportions pondérales d'oxydes fournies par l'analyse chimique sont transformées en nombre de molécules puis décomposées en nombre de cations et d'oxygènes.

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

Nous avons reporté dans le (tableau III.2), le détail du calcul pour la montmorillonite échangée avec le cation Ba. Les formules chimiques calculées, en suivant la même démarche, pour l'ensemble des montmorillonites étudiées sont données dans le (tableau III.3).

1	2	3	4	5	6	7	8
Elément	Masse molaire	Masse molaire de l'oxyde	% massique de l'élément	% massique de l'oxyde	Masse en g/cm ³	Masse corrèsp à V _m	Nombre d'atomes par demi maille
Si	28,08	60,08	25,15	53,81	1,24	464	3,90
Al	26,98	101,96	9,79	37	0,80	319,6	1,57
Mg	24,31	40,31	1,35	2,19	0,05	18,93	0,24
Fe	55,84	159,69	2,63	7,54	0,17	65,20	0,20
Na	22,98	61,97	0,007	0,02	0,00046	0,17	0,001
Ca	40,08	56,08	-	-	-	-	-
K	39,1	94,2	0,02	0,05	0,0011	0,43	0,002
Ba	137,32	153,32	6	6,69	0,15	56,4	0,17

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

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

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

L'équilibre de charge est vérifié (tableau III.3), c'est-à-dire que le déficit de charges positives dû aux substitutions est bien compensé par la présence des cations échangeables.

III.3.2 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 2θ (figure III.2). De ces diffractogrammes, nous pouvons extraire la distance d_{001} à partir de la position des pics, en utilisant la loi de Bragg :

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

Les raies d_{001} correspondent à la distance interfeuille de la montmorillonite (M). Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 50° pour les différentes montmorillonites échangées avec les métaux alcalino-terreux.

A l'état déshydraté, le cation se place, en fonction de sa taille, dans ou proche du site hexagonal. Il est classique de considérer que, les seuls cations qui peuvent réellement rentrer dans le site hexagonal sont les cations Ca et Mg. Le cation Ba est trop gros pour pouvoir rentrer dans le site d'accueil. Il résulte de ces facteurs géométriques que les feuillets peuvent se fermer totalement i.e. Ca, Mg 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.

Les diagrammes de poudre, d'une montmorillonite brute et échangée, obtenus à l'état sec sont représentés sur la (figure III.2). Les pics de diffraction montrent la présence de la montmorillonite (M) et indiquent que la totalité des impuretés se composent de silice sous forme de quartz (Q).

Pour la montmorillonite-Ca, nous avons trouvé à l'état sec une valeur très proche de la valeur théorique attendue (9.6 Å) [5] (tableau III.4). Pour le cation (Ba), la valeur de d_{001} est élevée i.e. 10.15 Å, comme nous pouvions nous y attendre.

Pour Mg, l'état initial de montmorillonite-Mg n'est pas un état sec homogène, de sorte que le Mg^{+2} reste partiellement hydraté [6] en raison de la forte énergie d'hydratation du Mg^{+2} . Donc, il est bien clair que l'état complètement déshydraté de MWy-Mg ne peut pas être atteint par déshydratation à 200°C, ce qui signifie que la valeur déterminée ici ne peut être rigoureusement comparée [6,7].

Echantillon	d_{001} (Å)	d_{001} (Å)
	Notre étude	
MWy-brute	9.64	9.57[5]
MWy-Mg	10.45	10.59[6]
MWy-Ca	9.8	9.8[6]
MWy-Ba	10.15	10.21[6]

Tableau III.4 : Distances interfoliaires des montmorillonites déshydratées.

L'espacement basal à l'état sec suit la séquence:

$$Ca < Ba < Mg$$

Ce comportement est similaire à celui trouvée dans littérature [6] (figure III.3).

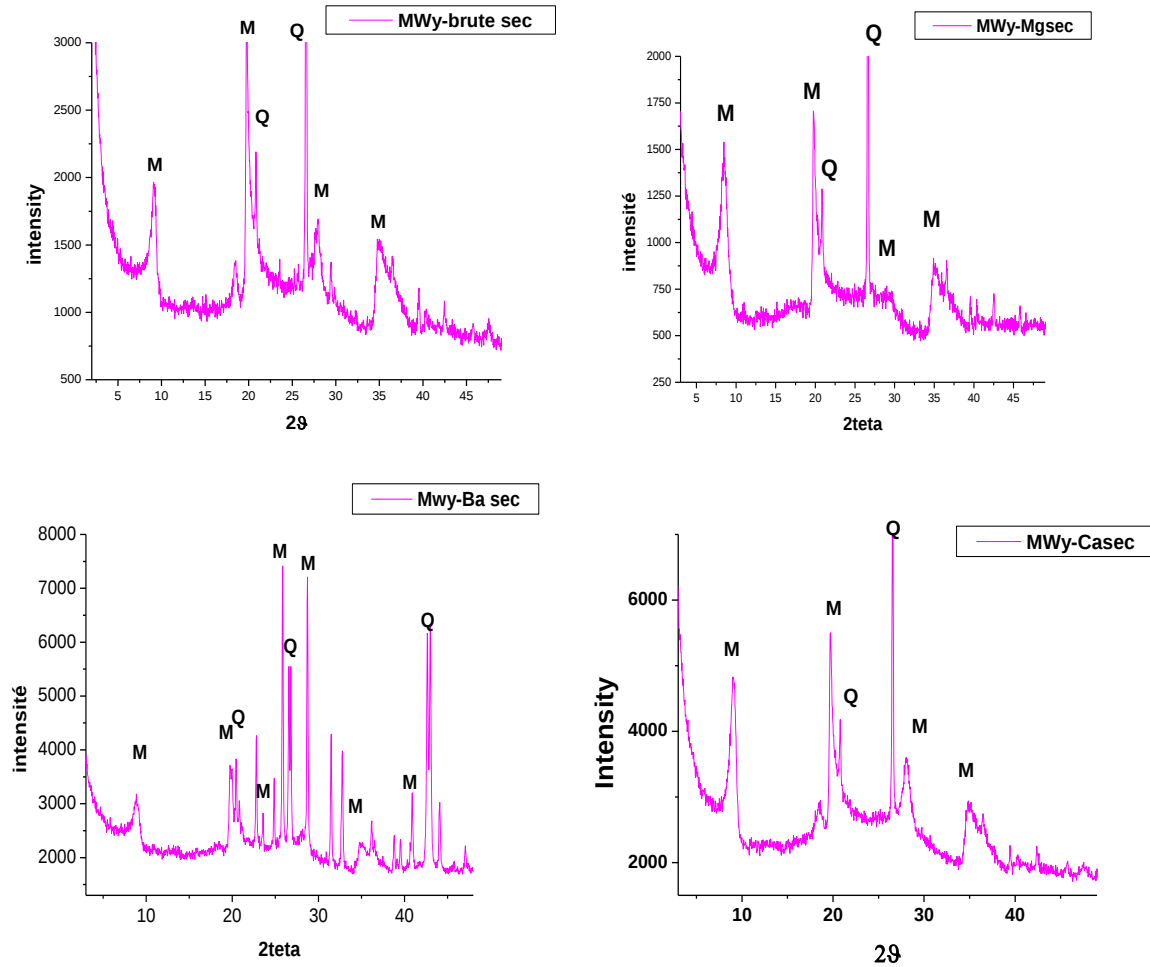


Figure III.2 : Diffractogrammes X d'une montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux à l'état sec. (M) désigne montmorillonite ; (Q) désigne le quartz.

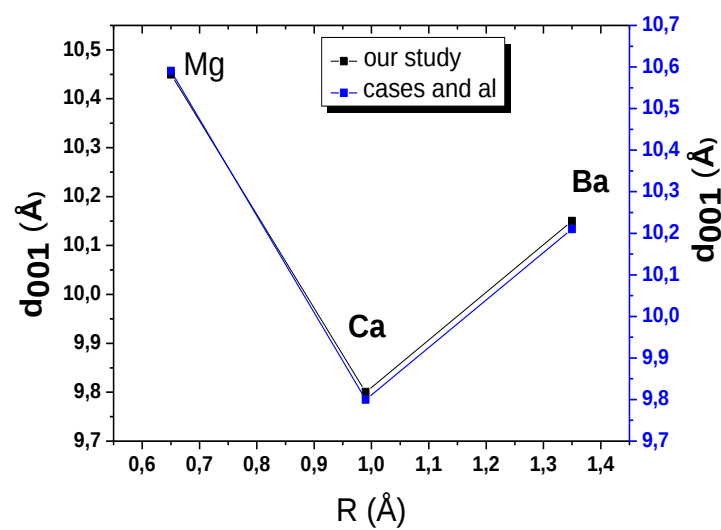


Figure III.3 : Evolution de l'espace basal (d_{001}) à l'état sec d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalino-terreux en fonction du rayon de cation.

Les valeurs des rayons des cations alcalino-terreux sont données par Berghout et al [8].

III.3.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le but d'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) dans le mode électrons secondaires est de voir la morphologie et la structure lamellaire des montmorillonites homoioniques. Celles-ci en poudre, ont été préalablement métallisées après avoir été soupoudrées sur un scotch double faces.

III.3.3.1 Montmorillonite brute

Dans un premier temps, nous avons réalisés des images obtenues par microscopie électronique à balayage de la montmorillonite brute avec des agrandissements de 150 et 500 (figures III.4), 15000 et 25000 (figures III.5).

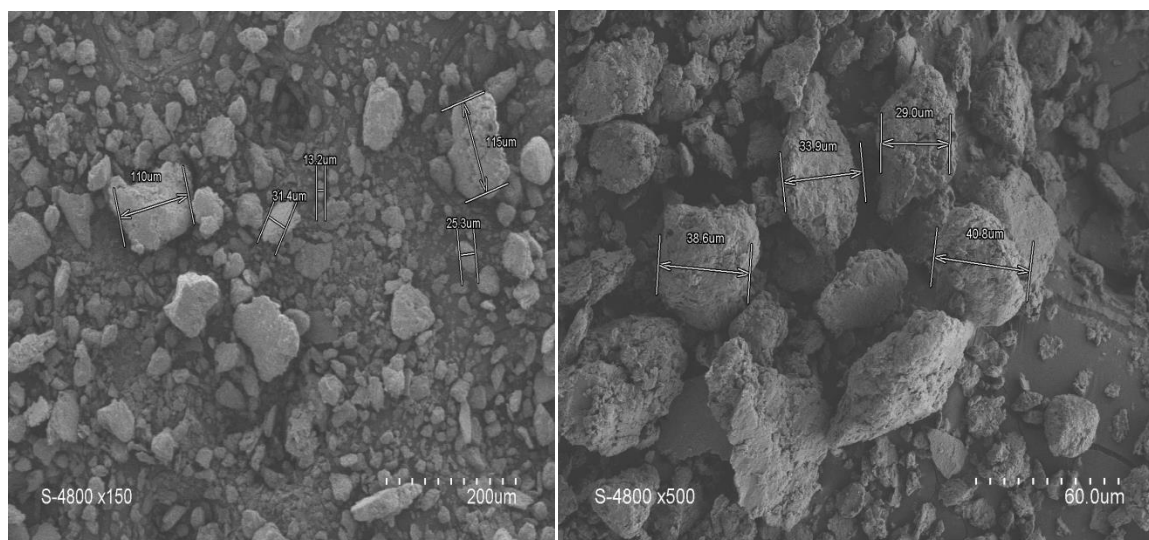


Figure III.4 : Vue d'ensemble des particules floculées de montmorillonite brute.

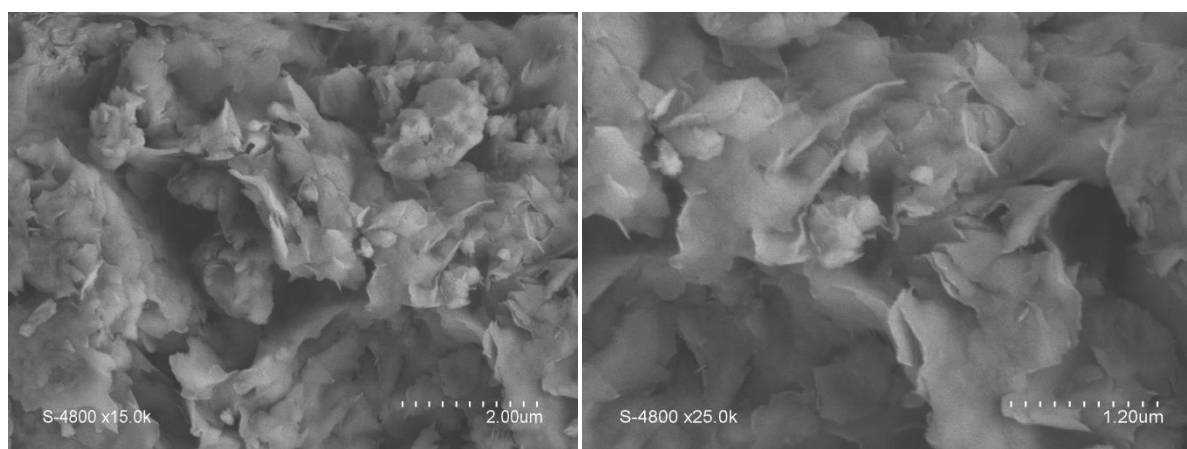


Figure III.5 : Vue en détail d'une particule floculée de la montmorillonite brute.

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 μm . Alors qu'avec les grandes résolutions (figure III.5), on remarque l'apparition de structure sous forme de lamelles caractérisant la structure lamellaire décrite dans la chap1.

III.3.3.2 Montmorillonite échangés avec les métaux alcalino- terreux

Les micrographies réalisées avec le microscope électronique à balayage des montmorillonites échangées sont présentées sur les figures III.6, 7 et 8. Ces images sont obtenues pour chaque échantillon avec trois grossissements 5000, 15000 et 25000 respectivement en a, b et c.

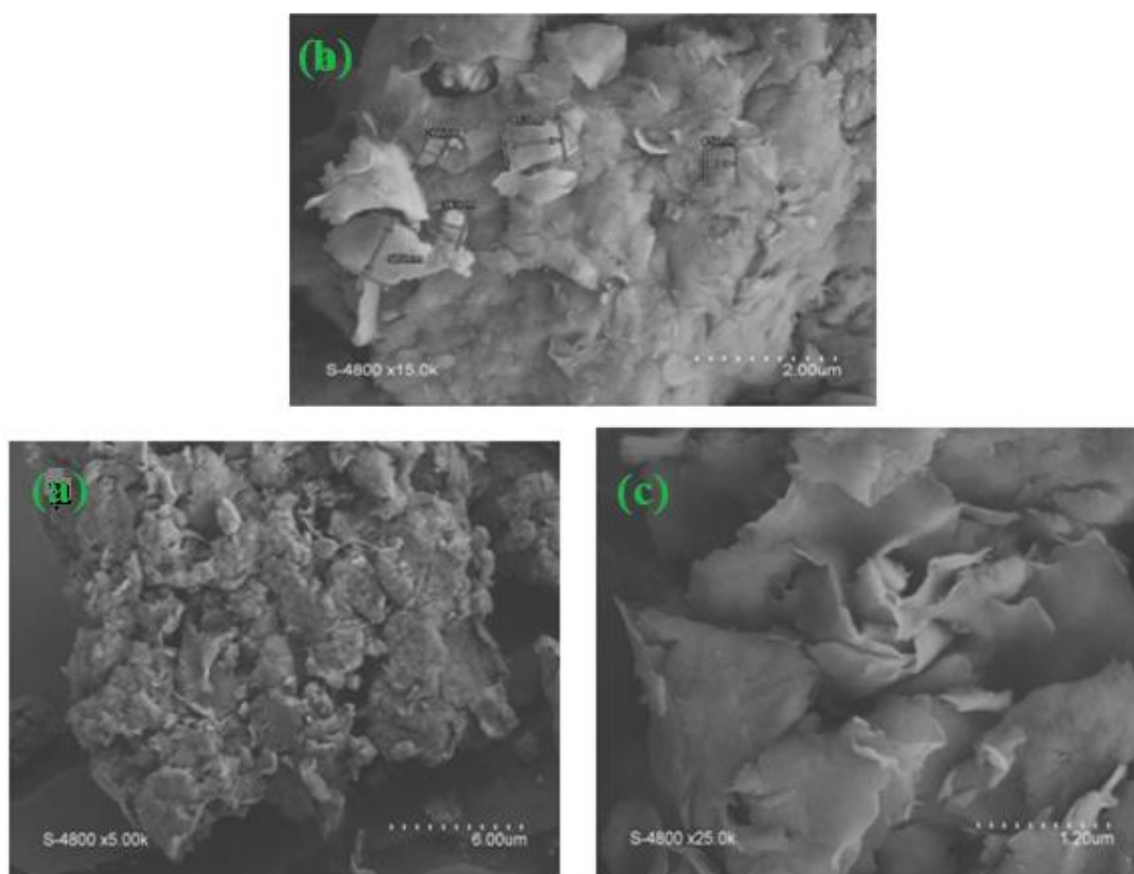


Figure III.6: Micrographies avec différentes résolutions d'une particule floculée de la montmorillonite-Mg.

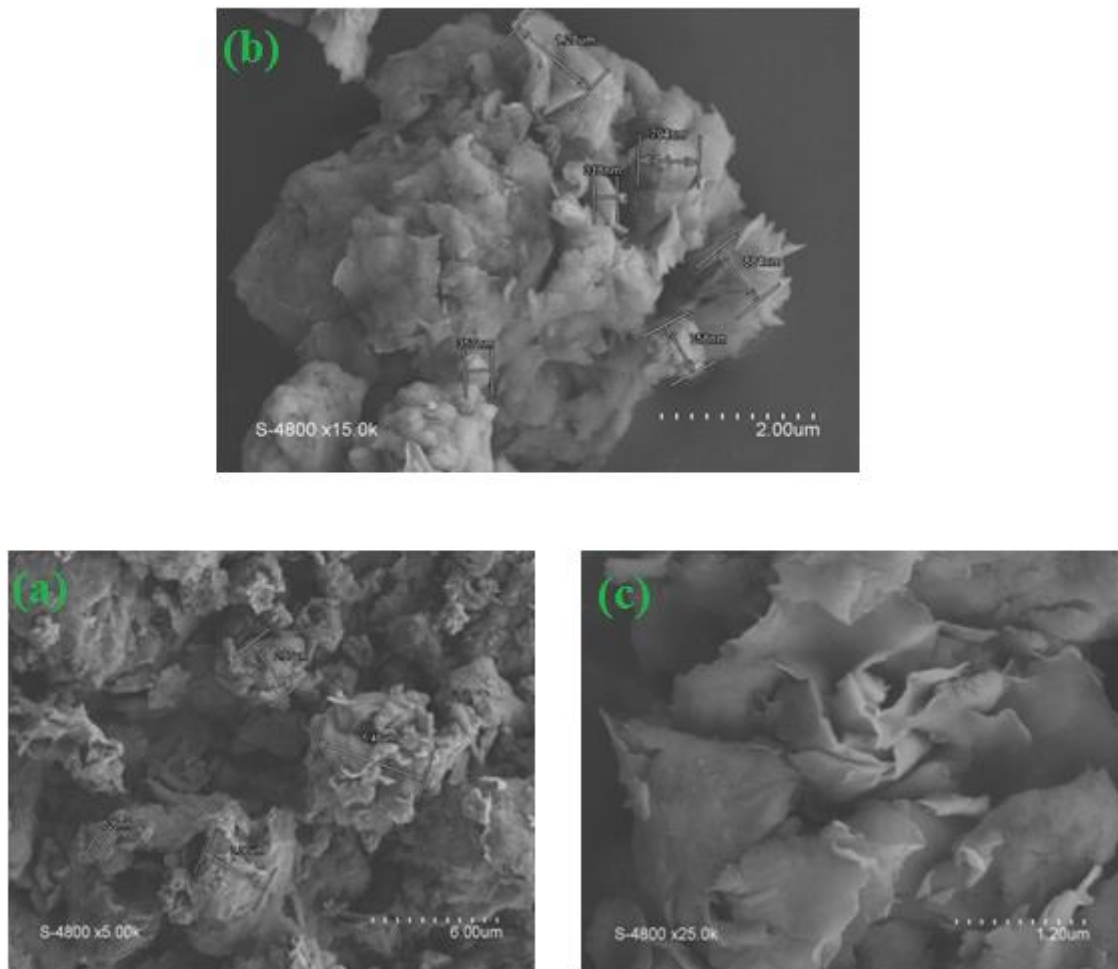


Figure III.7: Micrographies avec différentes résolutions d'une particule flocculée de la montmorillonite-Ca.

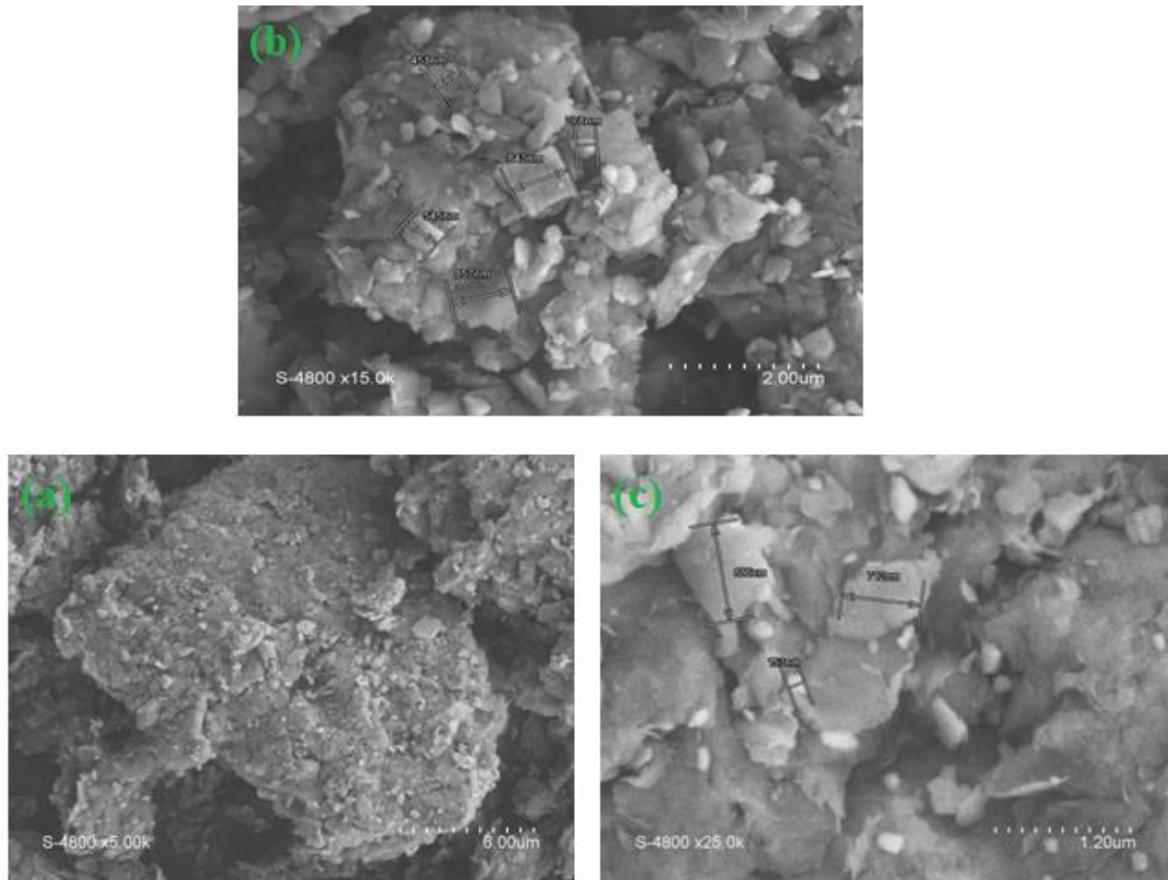


Figure III.8: Micrographies avec différentes résolutions d'une particule floculée de la montmorillonite-Ba.

On constate que les fines lamelles ont la même morphologie pour les trois types d'échantillons échangés. Ainsi, ces images obtenues en microscopie électronique à balayage ne permettent pas d'observer de différences significatives de morphologie entre l'argile brute et l'argile échangée par les métaux alcalino-terreux.

III.4. Conclusion

Notre première partie expérimentale avait pour objectif l'obtention des argiles homoioniques ainsi que leurs caractérisations. Nous avons donc procédé à la purification des argiles ainsi qu'à l'échange des cations compensateur i.e. les métaux alcalino-terreux.

Les résultats des analyses DRX et l'analyse chimique ont montré que nous pouvions estimer avoir obtenu des argiles homoioniques correctement échangées. La valeur de d_{001} à l'état sec est importante avec la montmorillonite-Ba et elle est faible avec la montmorillonite-Ca. 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 floculées des différents échantillons.

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

III.5 Références bibliographiques

- [1] <http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>.
- [2] 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, *Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 28, p. 14970–14978, 2012.
- [3] Mauguin. C.H, *Bull. Soc Franc. Min .Cris*, 51,1928.
- [4] Mauguin.C.H, *Bull. Soc Franc. Min .Cris*, 53, 1930.
- [5] J. Ben Brahim, N. Armagan, G. Besson , C.Tchoubar, Méthode Diffractometrique de Caractérisation des Etats d’hydratation des smectites stabilite relative des couches d’eau inserees, *Clay Minerals*, V. 21 , P.111-124, 1986.
- [6] J. M. Cases, I. Bérend, M. Francois, J. P. Uriot, L. J. Michot, et F. Thomas, Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite; 3, The Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Ba^{2+} exchanged forms, *Clays and Clay Minerals*, vol. 45, n° 1, p. 8–22, 1997.
- [7] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, 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, 2005.
- [8] A.Berghout, D. Tunega and A.Zaoui, Density Functional Theory (DFT) Study of $Na^+/Mg^{2+}/Ca^{2+}/Sr^{2+}/Ba^{2+}$ Montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 58, No. 2, P.174–187, 2010.

CHAPITRE IV

**Chaleur isostérique nette d'adsorption/désorption
d'eau dans des montmorillonites échangées avec des
cations alcalino-terreux**

Sommaire

IV.1 Introduction.....	93
IV.2 Evolution structurale avec l'état hydraté à partir de diffraction des rayons X	93
IV.3 Isotherme d'adsorption-désorption d'eau	95
IV.3.1.Discussion.....	98
IV.4 La Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption.....	101
IV.6 Conclusion.....	110
IV.7 Références bibliographiques.....	111

IV.1.Introduction

Les études concernant l'adsorption d'eau dans les argiles sont relativement nombreuses, et, il est important de pousser l'étude pour la compréhension des phénomènes d'adsorption et de gonflement de ces composés. Le but de ce travail est de voir le rôle joué par le cation interfoliaire (IC), .i.e. Mg^{+2} , Ca^{+2} et Ba^{+2} , sur l'interaction eau-montmorillonite à l'aide des isothermes d'adsorption et désorption d'eau.

Une partie de notre travail, s'attache à pouvoir évaluer le nombre de molécules d'eau par cation d'une argile homoionique en fonction de pression vapeur à différentes températures. Cette information nous permettra d'avoir accès aux paramètres thermodynamiques régissant l'adsorption et la désorption d'eau. La variation de ces paramètres en fonction du cation compensateur nous permettra d'expliquer le mécanisme d'adsorption et de désorption d'eau dans une argile.

Nous présenterons dans une première partie de ce chapitre, l'évolution de la distance basale (d_{001}) au cours de l'adsorption et la désorption de la montmorillonite échangée avec les métaux alcalino-terreux. Ceci permet de suivre l'évolution structurale de l'état déshydraté à l'état hydraté de chaque échantillon. Dans une deuxième partie, afin d'obtenir quelques indications sur les mécanismes qui commandent l'adsorption et la désorption d'eau, nous étudions les isothermes adsorption-désorption à différentes températures (25, 40, 60°C). Le traitement de ces isothermes par l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON nous donnera accès aux chaleurs isostériques d'adsorption et de désorption.

IV.2.Evolution structurale de l'état hydraté à partir de diffraction des rayons X

La technique la plus largement utilisée dans l'étude des minéraux argileux en particulier pour l'hydratation est la diffraction des rayons X (DRX). Ce procédé offre un moyen de commande de surveiller l'espacement basal (d_{001}) et permet de connaître les états hydratés des argiles [1].

Dans la présente étude, notre objectif était de ne pas mesurer l'évolution de l'espacement interfoliaire d_{001} en fonction de la pression vapeur d'eau P/P_0 de différentes montmorillonites homoioniques puisqu'elle a été déjà faite par d'autres [2, 3, 4, 5]. Cependant, il est important de rapporter (voir les Figures. IV.1) et examiner ces données déjà obtenues à température ambiante. Elles peuvent être mises en parallèle avec celles correspondant aux isothermes d'adsorption-désorption d'eau mesurées dans notre étude. Les principaux résultats qui peuvent être extraits à partir des données rapportées dans [2, 4] sont repris ci-dessous.

Montmorillonite-Mg (Figure. IV.1a):

En adsorption, l'évolution de la distance basale est très rapide à des pressions relativement basses ($P/P^\circ \leq 0.1$) et beaucoup plus lente au-delà [3].

En désorption, la valeur de d_{001} suit la courbe d'adsorption jusqu'à $P/P^\circ = 0,50$. Ensuite, elle diminue encore mais elle reste supérieure ($d_{001} = 14-15\text{\AA}$) que les valeurs mesurées de l'adsorption. A la fin, à $P/P^\circ = 0$, d_{001} ne revient pas à la valeur initiale de l'état sec [3]. Il est alors clair que dans les conditions utilisées dans cette étude, la déshydratation est loin d'être achevée lors du retour au $P/P^\circ = 0$.

Montmorillonite-Ca (Figure. IV.1b):

Après la déshydratation, la montmorillonite-Ca est caractérisée par une valeur d'espacement basal, $d_{001} = 9,8\text{\AA}$, ce qui indique que l'état sec est prédominant [2]. En adsorption, l'évolution de la d_{001} est lente entre $0 \leq P/P^\circ \leq 0.1$, rapide entre $0,1 \leq P/P^\circ \leq 0,2$ et plus lente au-delà. La courbe de désorption suit à peu près celle de l'adsorption sauf entre $0,05 \leq P/P^\circ \leq 0,2$ où d_{001} reste constante, $d_{001} = 12,5\text{\AA}$, avant qu'elle revienne à la valeur de l'état initial correspondant à l'état sec [3]. Ce comportement indique que l'étape de dégonflement se produit plus brutalement que celle de gonflement.

Montmorillonite-Ba (Figure. IV.1c):

En adsorption, la variation de la distance basale présente clairement le gonflement du système avec une évolution un peu lente entre $P/P^\circ = 0$ et $0,4$. Ensuite, l'évolution de d_{001} devient plus rapide. En désorption, on observe également une variation rapide entre $P/P^\circ = 1$ et $0,6$, une valeur à peu près constante de d_{001} , i.e. $12,2\text{\AA}$, entre $P/P^\circ = 0,6$ et $0,05$. A la fin, à $P/P^\circ = 0$, on trouve l'état initial sec [3].

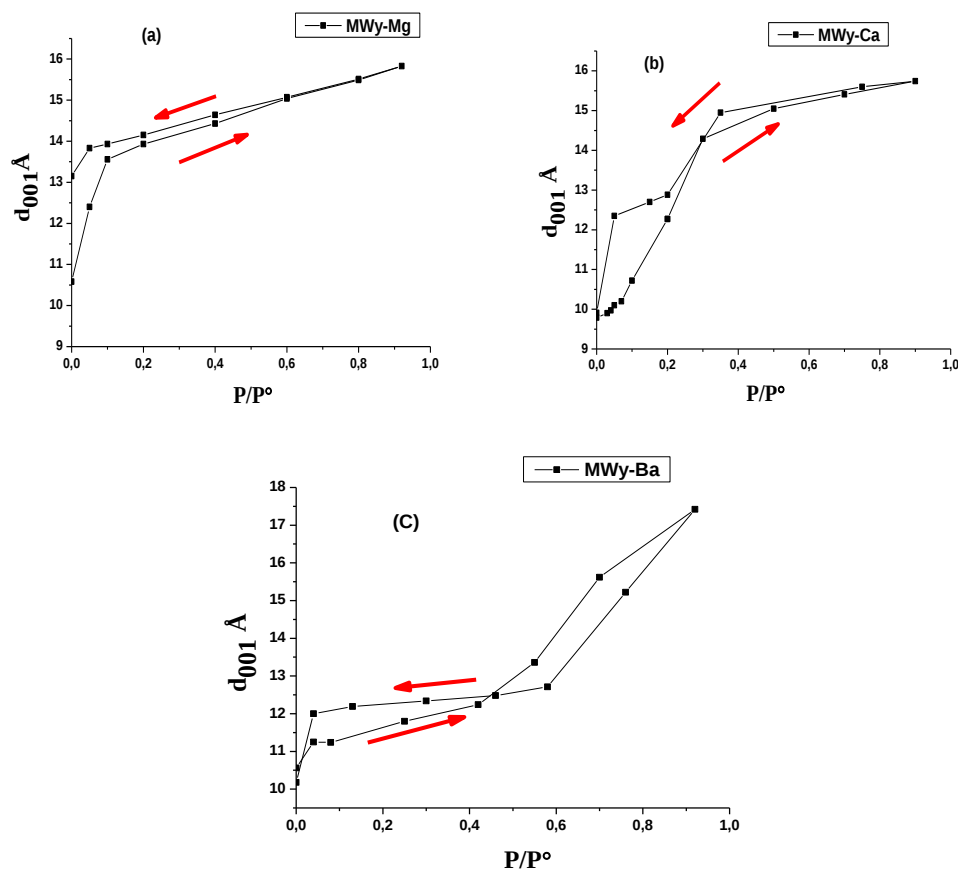


Figure. IV. 1 : Evolution de la distance basal (d_{001}) en fonction de pression de vapeur d'eau d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalino-terreux [2], [3]: (a)Mg, (b) Ca et (c) Ba.

IV.3. Isotherme d'adsorption-désorption d'eau

L'enregistrement des isothermes d'adsorption-désorption d'eau a été réalisé à l'aide de l'appareil IGasorp et qui est la base des mesures de ce travail. Ce dernier donne directement la quantité d'eau adsorbée-désorbée par unité de masse du produit en équilibre avec une pression relative d'eau donnée pour l'adsorption et la désorption (tableau IV.1, 2, 3).

	adsorption			MWy-Ca	désorption		
	T ₁ =25°C	T ₂ =40°C	T ₃ =60°C		T ₁ =25°C	T ₂ =40°C	T ₃ =60°C
P/P ^o	m _{1ads} (mg)	m _{2ads} (mg)	m _{3ads} (mg)	P/P ^o	m _{1des} (mg)	m _{2des} (mg)	m _{3des} (mg)
0,002	9,95554	5,67784	1,24446	0,50	116,82216	113,47784	109,51108
0.05	34,61108	29,86662	20,92216	0,45	113,01108	109,51108	105,62216
0.1	47,6	42,85554	34,06662	0,40	108,88892	105,23338	101,18892
0.15	58,17784	53,04446	44,41108	0,35	104,14446	99,94446	95,66662
0.20	72,33338	64,86662	54,98892	0,30	98	93,41108	88,43338
0.25	87,03338	80,11108	69,3	0,25	89,52216	83,68892	77,38892
0.30	96,28892	90,61108	81,51108	0,20	75,21108	68,98892	62,84446
0.35	102,82216	97,92216	90,37784	0,15	60,43338	56,38892	51,1
0.40	108,11108	103,67784	97,68892	0,10	49,31108	45,65554	40,6
0.45	112,54446	108,88892	103,91108	0,05	35,85554	32,27784	27,61108
0.50	116,82216	113,47784	109,51108	0,02	10,96662	7,85554	4,66662

Tableau IV. 1 : Les valeurs des quantités d'eau adsorbées et désorbées de la montmorillonite-Ca en fonction des pressions relatives et à différentes températures.

	adsorption			MWy-Mg	désorption		
	T ₁ =25°C	T ₂ =40°C	T ₃ =60°C		T ₁ =25°C	T ₂ =40°C	T ₃ =60°C
P/P ^o	m _{1ads} (mg)	m _{2ads} (mg)	m _{3ads} (mg)	P/P ^o	m _{1des} (mg)	m _{2des} (mg)	m _{3des} (mg)
0,02	10,57784	4,9	1,86662	0,5	111,92216	108,03338	104,68892
0,05	35,77784	31,65554	26,52216	0,45	107,64446	103,75554	100,41108
0,1	49,38892	45,42216	40,83338	0,4	102,82216	99,01108	95,35554
0,15	59,5	55,37784	50,86662	0,35	97,14446	93,33338	89,52216
0,2	69,53338	65,1	59,65554	0,3	90,45554	86,48892	82,21108
0,25	79,25554	74,58892	68,44446	0,25	82,6	78,4	73,57784
0,3	87,34446	83,14446	77,31108	0,2	72,95554	68,91108	64,4
0,35	95,97784	90,22216	84,93338	0,15	62,84446	59,26662	55,06662
0,4	101,57784	96,67784	91,7	0,1	52,5	48,61108	44,8
0,45	106,71108	102,27784	98,23338	0,05	38,65554	34,3	29,86662
0,5	111,92216	108,03338	104,68892	0,002	11,82216	6,14446	3,34446

Tableau IV. 2 : Les valeurs des quantités d'eau adsorbées et désorbées de la montmorillonite-Mg en fonction des pressions relatives et à différentes températures.

	adsorption			MWy-Ba	désorption		
	T ₁ =25°C	T ₂ =40°C	T ₃ =60°C		T ₁ =25°C	T ₂ =40°C	T ₃ =60°C
P/P°	m _{1ads} (mg)	m _{2ads} (mg)	m _{3ads} (mg)	P/P°	m _{1des} (mg)	m _{2des} (mg)	m _{3des} (mg)
0,002	7	5,13338	1,24446	0,50	87,5	85,86662	83,53338
0,05	26,91108	24,11108	19,05554	0,45	84,62216	82,98892	80,42216
0,10	36,94446	34,22216	29,16662	0,40	81,35554	79,48892	77
0,15	44,8	41,92216	36,55554	0,35	77,38892	75,36662	72,56662
0,20	53,82216	50,16662	43,94446	0,30	72,48892	69,92216	66,88892
0,25	63,93338	59,57784	52,18892	0,25	65,95554	62,53338	58,87784
0,30	71,01108	67,27784	59,73338	0,20	56,38892	53,2	49,7
0,35	76,14446	73,11108	65,8	0,15	46,82216	44,64446	42
0,40	80,26662	78,32216	71,32216	0,10	38,5	36,4	33,67784
0,45	83,84446	82,21108	77,46662	0,05	28,23338	25,82216	23,25554
0,50	87,5	85,86662	83,53338	0,005	11,12216	6,45554	4,58892

Tableau IV. 3 : Les valeurs des quantités d'eau adsorbées et désorbées de la montmorillonite-Ba en fonction des pressions relatives et à différentes températures.

A partir de ces résultats, nous avons calculé le nombre de molécules d'eau par cation (n_{H_2O}/cation) en utilisant les relations suivantes :

Nombre de molécule d'eau :

$$n_{H_2O} = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} \quad (\text{eq1})$$

$$m_{eau} = m_{\text{toat}} - m_{\text{sec}} \quad (\text{eq2})$$

$$m_{\text{sec}} = 14 \text{ mg}$$

Les valeurs de m_{eau} sont données dans les tableaux 1, 2, 3.

Nombre de moles d'argile :

$$n_{argile} = \frac{m_{argile}(\text{sec})}{M_{argile}} \quad (\text{eq3})$$

M_{argile} est calculée à partir de la formule chimique.

Nombre de molécule d'eau par mole d'argile :

$$N = n_{H_2O} / n_{argile} \quad (\text{eq4})$$

Le nombre de molécules d'eau par cation ($n_{H_2O}/cation$) :

A la fin, on divise le rapport N par le nombre de mole de cation qui est donné par la formule chimique pour obtenir $n_{H_2O}/cation$.

$$n_{H_2O}/cation = N/n_{cation} \quad (eq5)$$

IV.3.1.Discussion

En raison des durées très longues pour entreprendre ces expériences et parce que les phénomènes les plus intéressants se présentent à de faibles pressions de vapeur d'eau, nous limitons nos mesures dans la gamme P/P° [0- 0,5]. Les isothermes enregistrées sur l'adsorption et la désorption d'eau sont rapportés dans la figure. IV.2. L'adsorption et la désorption d'eau par la montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux ne se fait pas de manière homogène. Cette hétérogénéité de l'état d'hydratation/déshydratation conduit à l'inter-stratification de différents types de couches d'eau [2, 3, 4]. On peut donc voir que la forme des isothermes n'est pas influencée par la nature du cation interfoliaire (IC) comme la distance basale.

A première vue, tous les isothermes présentent une forme simple de type Langmuir qui est à peu près la même pour toutes les montmorillonites homoioniques et toutes les températures. La différence la plus pertinente correspond à la valeur du nombre de molécules d'eau adsorbées par IC, n_{H_2O} , ce qui est nettement inférieur pour la montmorillonite-Ba (Figure. IV.3). On peut également voir que n_{H_2O} diminue toujours lorsque la température augmente (Figure. IV.2). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés auparavant. Si nous comparons maintenant les isothermes obtenues à 25°C pour nos trois échantillons (Figure. IV.3), il peut être conclu que, dans le domaine de pression de vapeur d'eau correspondant aux conditions ambiantes usuelles et en tenant compte des erreurs expérimentales, n_{H_2O} suit la séquence selon le type de cation interfoliaire (IC): $Ca \sim Mg > Ba$. Encore une fois nos résultats sont relativement en bon accord avec ceux rapportés par Cases et al [2] et Vieillard et al [6] (Figure. IV.4).

IV.3.1.1.Mécanisme de l'adsorption-désorption d'eau de la montmorillonite échangée par les métaux alcalino-terreux

Montmorillonite-Mg:

En adsorption, un gonflement très rapide, depuis l'état initial jusqu'à l'état monocouche à $P/P^\circ=0,1$; qui se continue à l'état bicouche au-delà de cette pression relative (figure IV.2a). On constate ensuite une expansion régulière de la phase bicouche jusqu'à des pressions relatives très élevées ($P/P^\circ=0,92$). En désorption, la contraction de l'état bicouche se poursuit jusqu'à des pressions relatives plus basses (figure IV.2b) [3].

Montmorillonite-Ca:

L'ouverture des feuillets s'amorce lentement pour $P/P_0 \leq 0,07$ (figure IV.2c), 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 $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,2$, un état d'hydratation monocouche est bien marqué. A pression nulle, on retrouve un état proche de l'état initial [2] (figure IV.2d).

Montmorillonite-Ba:

La variation de la distance basale (figure IV.1c) 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 ($0,08 \leq P/P_0 \leq 0,42$) (figure IV.2e) et surtout en désorption ($0,04 \leq P/P_0 \leq 0,58$) (figure IV.2f).

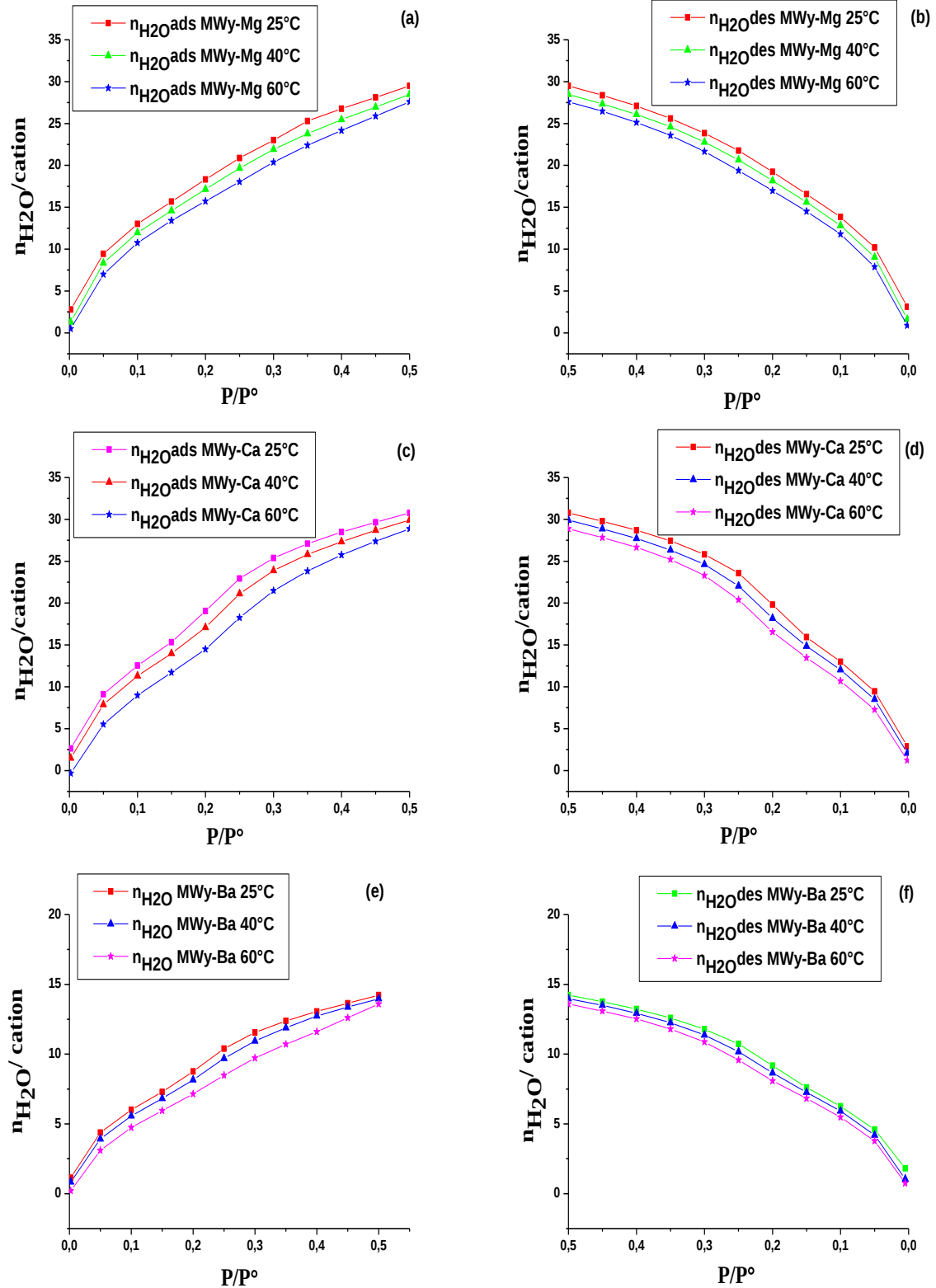


Figure. IV.2: Evolution de nombre molécules d'eau par cation alcalino-terreux en fonction de la pression de vapeur d'eau à différentes températures. Mg en adsorption (a) et désorption (b); Ca en adsorption (c) et désorption (d); Ba en adsorption (e) et désorption (f).

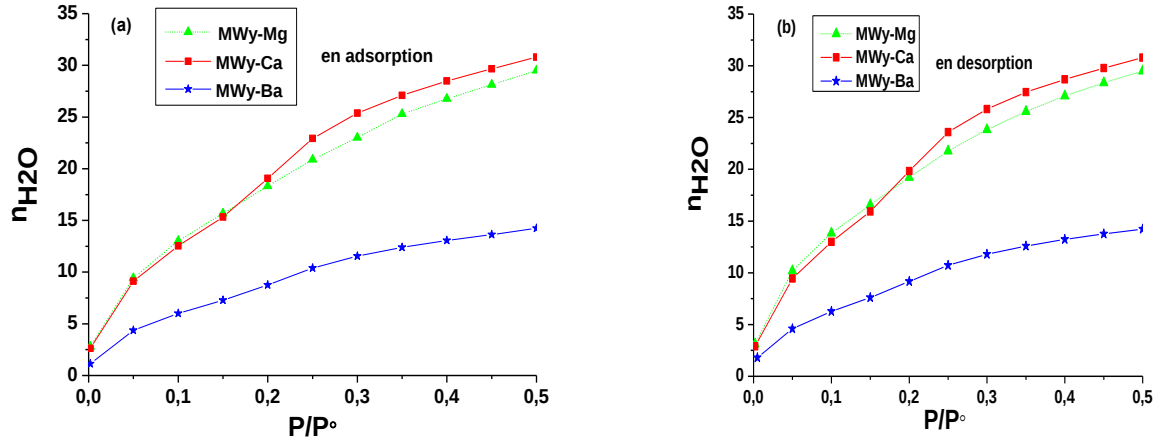


Figure. IV.3: Evolution de nombre molécules d'eau par cation alcalino-terreux en fonction de la pression de vapeur d'eau (A), en adsorption, (B) en désorption.

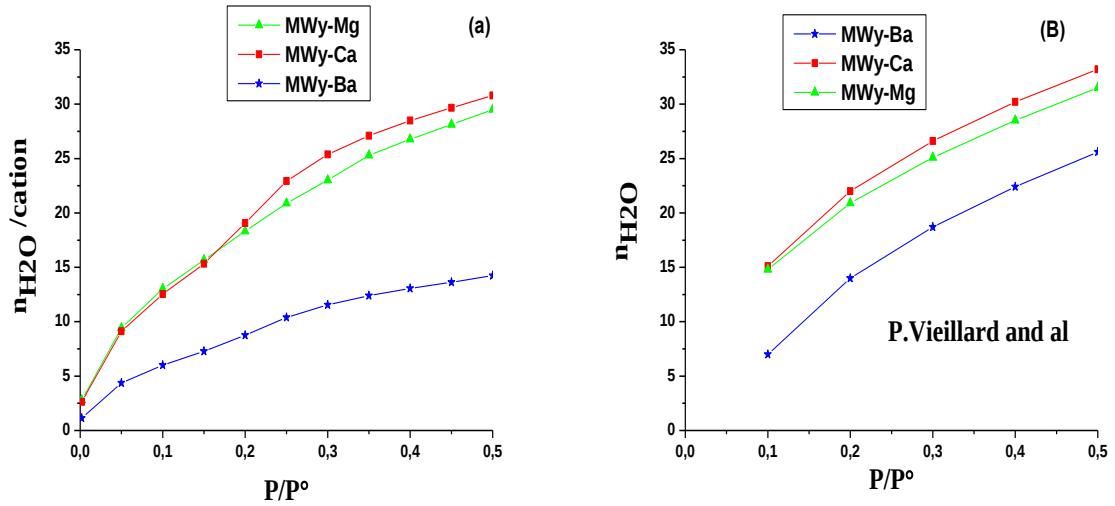


Figure. IV.4: Evolution de nombre molécules d'eau (en adsorption et à température ambiante) par cation alcalino-terreux en fonction de la pression de vapeur d'eau, notre étude (A), P.Vieillard et al (B) [6].

IV.4. La Chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption

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

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]}{dT} = \frac{q_{st} - \Lambda}{RT^2} = \frac{q_{st}^*}{RT^2} \quad (eq1)$$

Λ est appelée chaleur de condensation.

Nous avons déterminé la chaleur isostérique nette d'adsorption ($q_{st,ads}^*$) et la chaleur isostérique nette de désorption ($q_{st,des}^*$) des différents échantillons à partir de la pente des isostères [$\ln(P/P^0)$ en fonction de $1/T$] à $n_{H_2O}/$ cation adsorbée ou désorbée constant. La pente représente le rapport $-q_{st}^*/R$ pour l'adsorption ou désorption. Des exemples typiques sont présentés dans la figure. IV.5 où il peut être constaté que l'équation 1 est bien obéie et que la pente de la ligne droite nous permet le calcul de q_{st}^* . Ensuite, les valeurs de $q_{st,ads}^*$ et $q_{st,des}^*$ peuvent être tracées en fonction de $n_{H_2O}/$ cation.

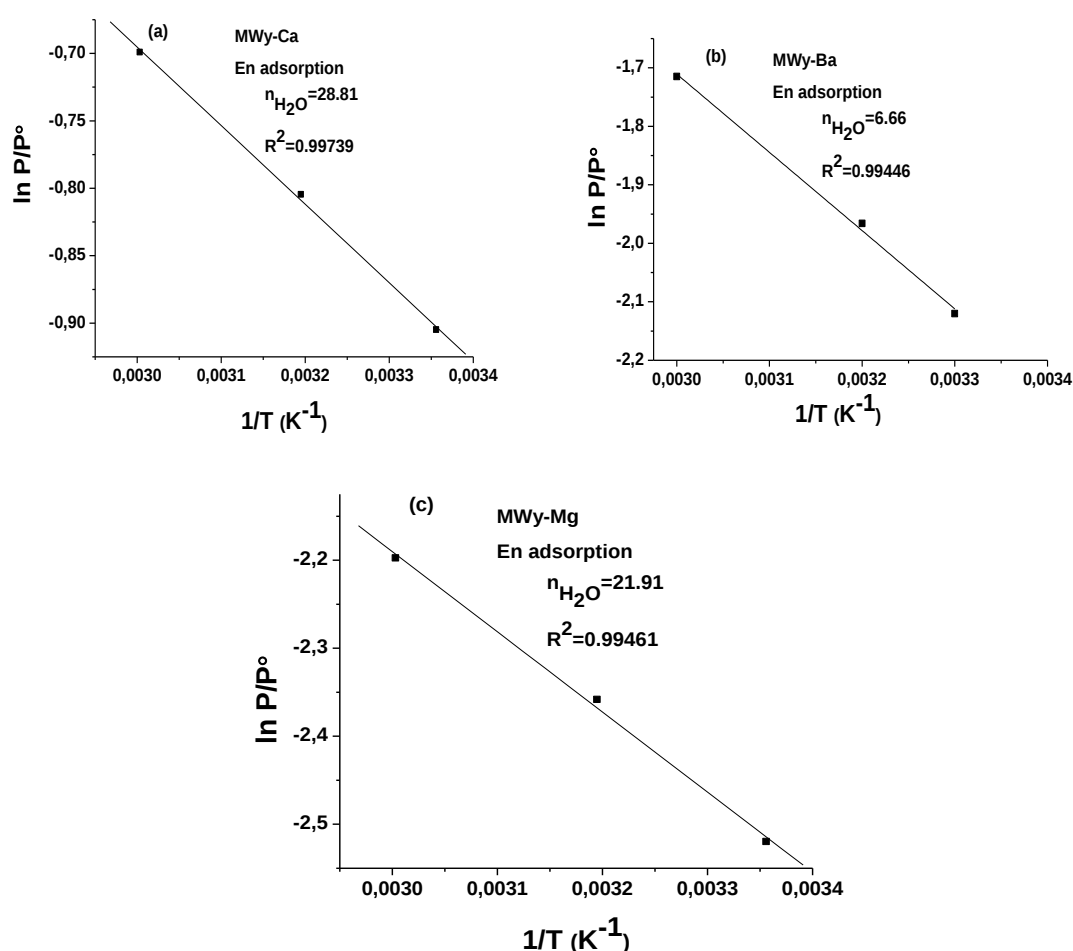


Figure IV.5: Les droites de Clausius-Clapeyron pour chaque montmorillonite échangée avec les métaux alcalino-terreux à nombre constant d'eau par cation adsorbé. L'ajustement linéaire est aussi représenté (voir Eq. (1)).

La connaissance de q_{st}^* en fonction de la quantité d'eau est importante pour plusieurs raisons :

- Tout d'abord, il donne accès à l'énergie du processus de sorption sur la base d'une valeur de recouvrement donnée, c'est-à-dire la quantité d'eau adsorbée, et permet donc une comparaison entre échantillons.
- Deuxièmement, l'évolution de q_{st}^* en fonction de la quantité d'eau indique le mécanisme de sorption.
- Dernier point, la comparaison entre les courbes d'adsorption et de désorption donne un aperçu de la réversibilité du phénomène, i.e. si les isothermes d'adsorption et de désorption se confondent ou non.

IV.4.1. Discussion

Tout d'abord, on peut voir si l'évolution des $q_{st,ads}^*$ et $q_{st,des}^*$ avec la quantité d'eau a des similarités ou des différences par rapport aux mesures des rayons X (figures IV.1). L'évolution structurale cristalline pourrait ne pas être strictement similaire lors de l'adsorption et de la désorption à celle de la thermodynamique de la sorption. En outre, on peut également observer à première vue que la forme des courbes de chaleur isostérique est plus sensible à la teneur en eau que celle des isothermes (figures IV.2 et 3). Plus particulièrement, on peut remarquer que:

- i) La valeur de $q_{st,ads}^*$ et $q_{st,des}^*$ en fonction du nombre de molécule d'eau par cation (n_{H_2O}/cation) diminue quand n_{H_2O} augmente.
- ii) Leurs évolutions présentent un comportement plus complexe que celui de n_{H_2O} avec P/P° (figures IV.2 et 3), c'est-à-dire qu'en l'occurrence de plateaux à un état d'hydratation intermédiaire est beaucoup plus évidente.
- iii) Ces plateaux correspondent bien à ceux observés à partir des mesures DRX (figure IV.1). Dans le cas de l'échantillon de Mg (figure IV.1a), le plateau apparaît beaucoup plus clairement que dans les isothermes (figures IV.2a, b et 3) et les données DRX (figure IV.1a).
- iv) Les valeurs de q_{st}^* , i.e. adsorption et désorption, à faibles états hydratés dépendent significativement de la montmorillonite homoionique et suivent la séquence: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Ba}$; en accord avec les valeurs de l'énergie d'activation (voir Fig. 6b dans réf [7]).
- v) Les valeurs de $q_{st,ads}^*$ et $q_{st,des}^*$, i.e. 25-40 kJ/mol et 5-10 kJ/mol respectivement à faible et fort état hydraté, correspondent bien à celles rapportées dans de nombreux autres matériaux à surfaces polaires élevées [8].

vi) la comparaison entre le processus d'adsorption et de désorption montre que l'irréversibilité, i.e. les écarts entre la chaleur d'adsorption et de désorption, augmentent avec le rayon du cation : $Ba > Ca > Mg$. Ainsi, on peut voir dans la figure IV.6a, que les isothermes d'adsorption et de désorption pour la montmorillonite-Mg sont presque superposables, sauf dans le domaine de plateau qui correspond à la gamme [6/7 - 12/13] de n_{H_2O} où il diffère légèrement (figure IV.7a).

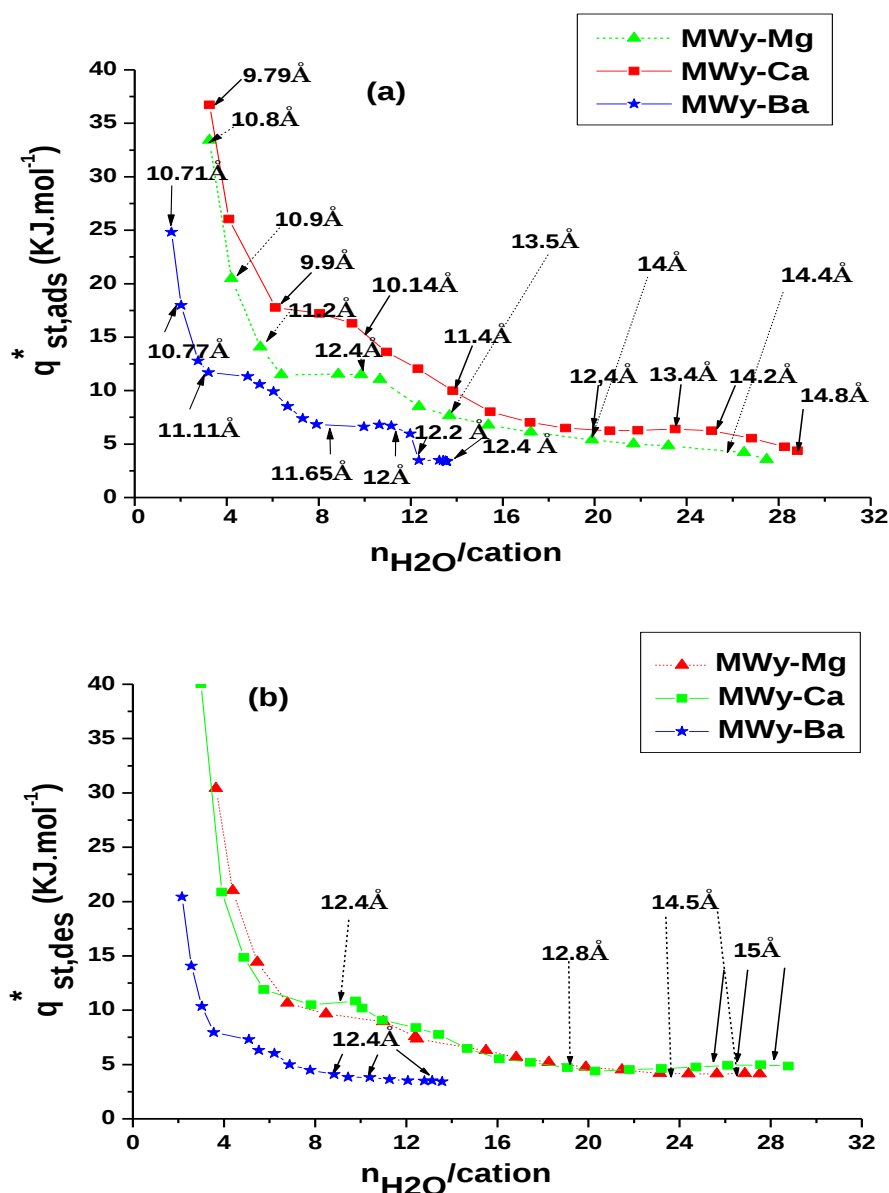


Figure IV.6 : Comparaison des chaleurs isostériques nettes d'adsorption-désorption d'eau pour nos trois montmorillonites échangées avec des cations alcalino-terreux; (a) Lors de l'adsorption et (b) Lors de la désorption.

Une analyse plus détaillée de ces données peut maintenant être donnée pour chaque montmorillonite homoionique.

Montmorillonite- Mg:

Dans la figure IV.6 a, on peut observer que, $q_{st,ads}^*$ est égale à 33.3 kJ/mole pour l'adsorption des trois premières molécules d'eau par cation. Ce domaine correspond à la distance basale d_{001} égale à 10,8 Å obtenue après déshydratation à 200°C. D'autre part, il a été montré que ces molécules d'eau ne produisent pas une augmentation significative de la conductivité ionique du matériau [7], soulignant ainsi que leur impact sur la mobilité des cations Mg est limitée. On peut alors supposer que ces premières molécules d'eau adsorbées sont piégées dans des sites fortement en interaction avec Mg^{+2} ne pouvant ainsi pas les déplacer vers le haut de leur emplacement aussi bien qu'ils ne conduisent pas à un gonflement structural significatif. Ensuite, $q_{st,ads}^*$ diminue rapidement vers le bas vers un plateau à environ 11,4 kJ/mol lorsque n_{H_2O} est compris entre 6 à 10. Dans cet intervalle, d_{001} augmente jusqu'à 12,4 Å tandis que la conductivité ionique augmente rapidement [7]. Ces cohérents comportements signifieront que ces 6 à 10 molécules d'eau adsorbées modifient l'interaction du cation compensateur avec la surface alors qu'elles ne sont pas en contact direct avec le cation du fait de l'effet d'écran créé par les molécules d'eau adsorbées précédemment, c'est-à-dire 3 à 5. L'augmentation de la conductivité serait alors davantage induite par l'agrandissement de l'espace interfoliaire plutôt que par une forte interaction eau-cation. Cependant, lorsque $q_{st,ads}^*$ est constante dans ce domaine, les mesures DRX ne présentent pas clairement une valeur constante de d_{001} . Cela signifierait que ces 6-10 molécules d'eau ont même énergie autour de la première couche d'eau formée par les premières molécules d'eau tout en écartant continuellement les feuillets d'argile. Ensuite, les molécules d'eau adsorbées supplémentaires, allant de ~ 10 à ~ 25, modifient plus facilement $q_{st,ads}^*$ (jusqu'à 4,43 kJ/mol) ainsi que d_{001} (jusqu'à 14,5Å). Dans cet état d'hydratation relativement élevé, la conductivité ionique continue à augmenter bien que l'énergie d'activation tend lentement vers des valeurs très faibles, c'est-à-dire 0,1-0,2 eV, indiquant que le cation compensateur (Mg) a été totalement solvate par l'eau et se déplace donc dans un état liquide [7]. Cette interprétation qui est

basée sur le comportement de $q_{st,ads}^*$ en fonction de n_{H_2O} est validée par celle de $q_{st,des}^*$ qui suit presque l'inverse, soulignant ainsi une réversibilité relativement élevée du processus d'adsorption / désorption. Ceci est en accord avec la conclusion tirée par d'autres auteurs [7, 9, 10], expliquant pourquoi la montmorillonite homoionique Mg gonfle constamment sans passer par un état structural stable correspondant à une monocouche uniforme de molécules d'eau adsorbées. Ce comportement particulier pourrait être lié à la force ionique élevée du cation Mg et à sa capacité, en tant que cation kosmotrope, à attirer et organiser les molécules d'eau dans son environnement.

Montmorillonite- Ca:

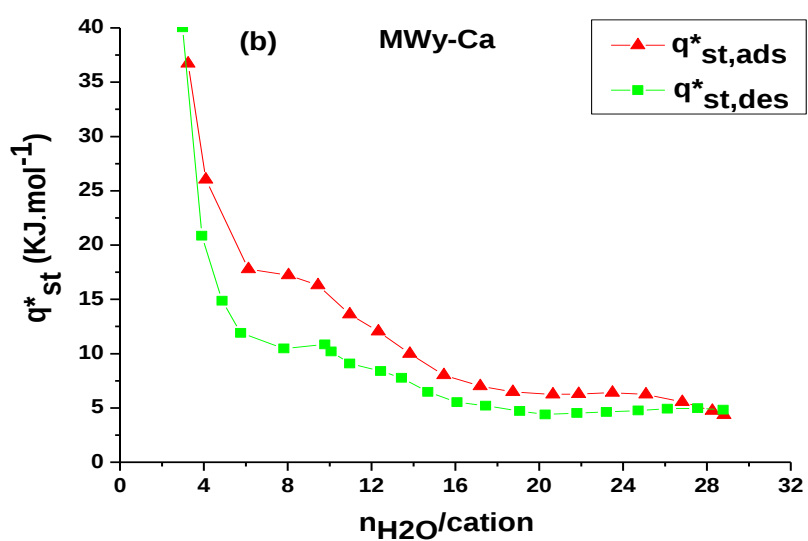
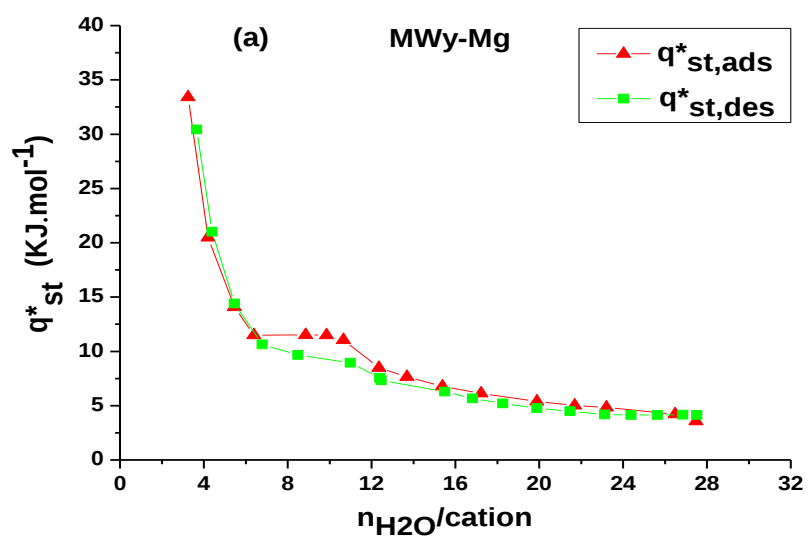
Lors de l'adsorption, la chaleur d'adsorption de la montmorillonite-Ca présente un comportement similaire à celui de la montmorillonite-Mg, c'est-à-dire une diminution marquée jusqu'à 5-6 molécules d'eau et ensuite un plateau jusqu'à environ 10, alors que la distance basale (d_{001}) varie légèrement de 9,74 à 10,14 Å, ce qui signifie que ces 10 premières molécules ne produisent pas un gonflement important. Ensuite, les molécules adsorbées suivantes conduisent à une augmentation rapide de d_{001} jusqu'à 14,8 Å, en concomitance à une diminution de la chaleur d'adsorption jusqu'à environ 5 kJ/mol. A des valeurs de n_{H_2O} très faibles, les courbes d'adsorption de Mg et Ca semblent se confondre, la chaleur d'adsorption pour la montmorillonite-Ca est toujours supérieure à celle du Mg (figure IV.6a). Conformément à la différence dans l'évolution de la d_{001} , cette divergence peut être interprétée par la force ionique de ces deux cations qui rend le cation Ca^{+2} faible de structurer les molécules d'eau dans son voisinage, que Mg^{+2} . Ces résultats sont en accord avec les travaux précédents [2, 4] qui ont montré que l'évolution structurale de la montmorillonite-Ca avec P/P_0 est plus hétérogène que celle de montmorillonite-Mg. La différence d'énergie pourrait alors être davantage liée aux facteurs d'entropie en raison de la capacité du cation interfoliaire à structurer/organiser les molécules d'eau dans son environnement et donc à influencer le gonflement de l'argile plutôt qu'à la valeur de l'énergie de liaison chimique entre ces cations et les molécules d'eau. Cette hypothèse est en accord avec l'irréversibilité thermodynamique et structurale du processus de sorption, et qu'elle est significativement plus grande, comme cela est clairement indiqué sur la figure. IV.1b et figure IV.7b. Lors de la désorption, d_{001} présente un plateau à environ 12,5 Å (non observé lors de l'adsorption) tandis que le plateau sur $q_{st,des}^*$ est moins marqué que sur $q_{st,ads}^*$. Ces résultats sont également cohérents avec les données récentes obtenues de L.J. Michot et al. [11] qui ont étudié la

dynamique de l'eau dans un minéral argileux saponite- Ca^{+2} par spectroscopie à diffusion neutronique et par simulation moléculaire.

Montmorillonite-Ba:

Les courbes d'adsorption et de désorption de la montmorillonite-Ba (figure IV.6a et figure IV.7 c) sont très différentes à celle de la montmorillonite-Mg et Ca. Tout d'abord, elles sont considérablement déplacées vers des valeurs de $n_{\text{H}_2\text{O}}$ plus faibles. Deuxièmement, deux plateaux, au lieu d'un, se produisent; à environ 12 kJ/mol et 6,7 kJ/mol entre 3 à 5 et 8 à 12 molécules d'eau respectivement. Ces deux plateaux sont beaucoup moins observables lors de la désorption, mettant ainsi en évidence un processus d'adsorption plutôt irréversible. De manière remarquable, l'évolution de d_{001} (figure IV.1c) est moins marquée avec une augmentation rapide concomitante à l'adsorption des premières molécules d'eau et ensuite on obtient seulement un plateau. Pour l'adsorption de 12 molécules d'eau par cation, la chaleur d'adsorption a chuté progressivement jusqu'à 3,4 kJ/mol ($d_{001} = 12,4 \text{ \AA}$). Cet état a été expliqué comme correspondant à une couche d'eau [2]. Cet état de monocouche semble beaucoup plus stable lors de la désorption [2] (figure IV.6b et figure IV.7 c).

Les données obtenues dans notre étude montrent des similarités, i.e. la forme des isothermes, la comparaison entre les courbes d'adsorption et de désorption et des différences, i.e. le comportement de l'échantillon Mg vs Ca en termes d'énergie et de nombre de molécules d'eau adsorbées donnée par Cases et al [2]. Notre hypothèse est que ces différences sont dues à des états initiaux très différents dus à une procédure de déshydratation différente. Dans notre travail, la déshydratation à 200°C rend les états initiaux des échantillons de Mg et de Ca très différents, c'est-à-dire que l'échantillon de Ca est probablement beaucoup plus sec que le Mg.



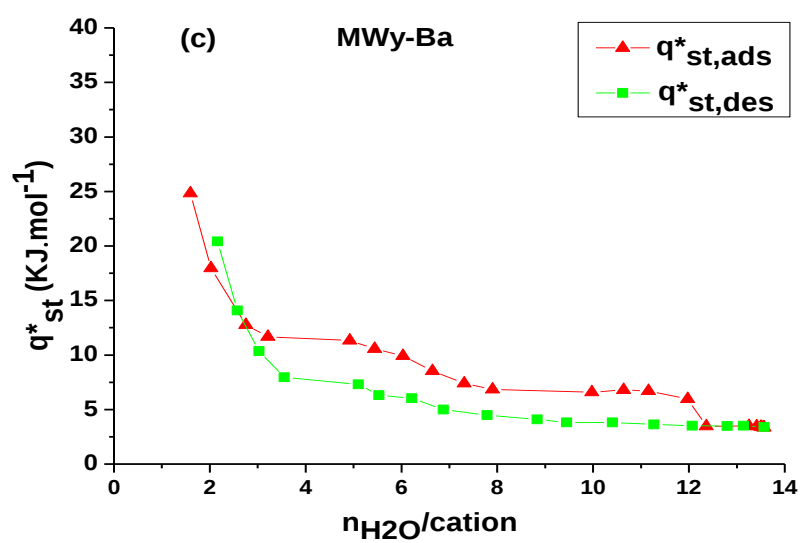


Figure IV.7 : Comparaison entre les chaleurs isostérique nettes d'adsorption et de désorption pour nos trois montmorillonites échangées avec des cations alcalino-terreux; (a) montmorillonite-Mg; (b) montmorillonite- Ca; (c) montmorillonite- Ba.

IV.6. Conclusion

L'objectif de cette partie du travail est de faire une étude thermodynamique de l'adsorption et de la désorption d'eau sur les montmorillonites échangées avec des cations alcalino-terreux (Mg^{+2} , Ca^{+2} et Ba^{+2}) et comparer les résultats avec ceux obtenus auparavant i.e. la conductivité ionique.

Les résultats de DRX, notamment l'évolution de la distance interfoliaire en fonction de la quantité d'eau en adsorption et en désorption, ont été tirés par la littérature. Ceci nous a été intéressant pour mener à bien nos interprétations.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau montrent que la nature du cation compensateur modifie considérablement la quantité adsorbée / désorbée d'eau pour une pression relative d'eau donnée et elle suit la séquence : $Ca \sim Mg \gg Ba$. Le calcul de la chaleur isostérique nette d'adsorption-désorption par le biais de ces isothermes permet de suivre la cinétique de ce processus. La nature du cation compensateur modifie l'énergie d'adsorption ou désorption d'eau d'une part et d'autre part elle influe sur le mécanisme d'adsorption et de désorption. Ce dernier suit des étapes bien marquées entre les états secs, monocouche ou bicouche. Ce qui est aussi remarquable, c'est que les chaleurs isostériques que nous avons obtenues dépendent du cation compensateur et suivent la même séquence que la précédente. Ainsi, une corrélation est observée entre la chaleur isostérique et la mobilité des cations.

IV.7. Références bibliographiques

- [1] R.L. Anderson, I. Ratcliffe, H.C. Greenwell, P.A. Williams, S. Cliffe, P.V. Coveney. Clay swelling - A challenge in the oilfield, *Earth-Science Reviews*, Vol. 98, P. 201–216, 2010.
- [2] 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^{2+} , Ca^{2+} , and Ba^{2+} exchanged forms, *Clays and Clay Minerals*, vol. 45, n° 1, p. 8–22, 1997.
- [3] I. Bérend ; Les mécanismes d'hydratation de montmorillonite homologues pour des pressions relatives inférieures à 0,95, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991.
- [4] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, 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, 2005.
- [5] E. Ferrage, B. Lanson, B.A. Sakharov, N. Geoffroy, E. Jacquot, V.A. Drits, Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location, *American mineralogist*, vol.92, p.1731-1743, 2007.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] J. Zhang, R. Singh, and P. A. Webley. Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO_2 capture, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, n° 1, p. 478–487, 2008.
- [9] 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.
- [10] F. Salles, J-M. Douillard, O. Bildstein, C. Gaudin, Be. Prelot, J. Zajac, H. Van Damme. Driving force for the hydration of the swelling clays: Case of montmorillonites saturated with alkaline-earth cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.395, p.269–276, 2013.

[11] L.J. Michot, E.Ferrage, Delville, M.Jiménez-Ruiz, Influence of layer charge, hydration state and cation nature on the collective dynamics of interlayer water in synthetic swelling clay minerals, *Applied Clay Science*, vol.119, p.375-384, 2016.

The background of the slide features a light blue gradient with faint, semi-transparent images of a globe and various chemical structures, including hexagonal rings and molecular models, suggesting a scientific or chemical theme.

CHAPITRE V

*Etude par Spectroscopie infrarouge (IRTF)
de l'état ambiant des montmorillonites
échangées par les métaux alcalino-terreux.*

Sommaire

V.1. Introduction.....	115
V.2. IRTF en mode ATR.....	115
V.2.1.Résultats est discussion.....	117
V.3. Conclusion.....	121
V.4. Références bibliographiques.....	122

V.1. Introduction

La spectroscopie infrarouge (IR) a une longue histoire et succès comme étant une technique d'analyse et elle est largement utilisée [1]. Elle est principalement un procédé complémentaire à la diffraction des rayons X (DRX) et à d'autres méthodes utilisées pour l'étude des minéraux argileux. C'est une technique économique et rapide, car un spectre peut être obtenu en quelques minutes et les instruments sont suffisamment disponibles dans des nombreux laboratoires. Un Spectre IR peut servir comme une empreinte digitale pour :

- 1) identifier les minéraux,
- 2) donner des informations sur la structure minérale et connaître par conséquent la famille des minéraux à laquelle appartiennent les échantillons étudiés,
- 3) connaître la nature de substituant isomorphe,
- 4) de faire la distinction entre l'hydroxyle constitutionnel des molécules d'eau et l'hydroxyle de structure,
- 5) voir la présence des impuretés.

Le but de ce travail est d'étudier le rôle joué par le cation interfoliaire (IC), .i.e. Mg^{+2} , Ca^{+2} et Ba^{+2} , sur les interactions eau-montmorillonite par spectroscopie IR.

V.2 IRTF en mode ATR

ATR (Attenuated Total Reflectance) est aujourd'hui la plus largement utilisée pour analyser des échantillons en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Elle permet généralement de faire une analyse qualitative et quantitative en se servant directement des échantillons (sans préparation). Ceci est en contraste avec le mode traditionnel de transmission où l'échantillon doit être dilué avec un sel transparent dans IR, pressé dans une pastille ou pressé sous forme d'un film mince [2]. Les spectres mesurés par IRTF en mode ATR sont similaires à ceux recueillis par des mesures en mode transmission. Cependant, des différences subtiles existent pour le phénomène physique qui suit :

En mode ATR (figure. V.1), la profondeur de pénétration (D_p) de l'échantillon dépend de longueur d'onde par la relation :

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

Après correction de l'intensité relative de la bande, le résultat obtenu se ressemble plus étroitement avec celui du spectre de transmission [3].

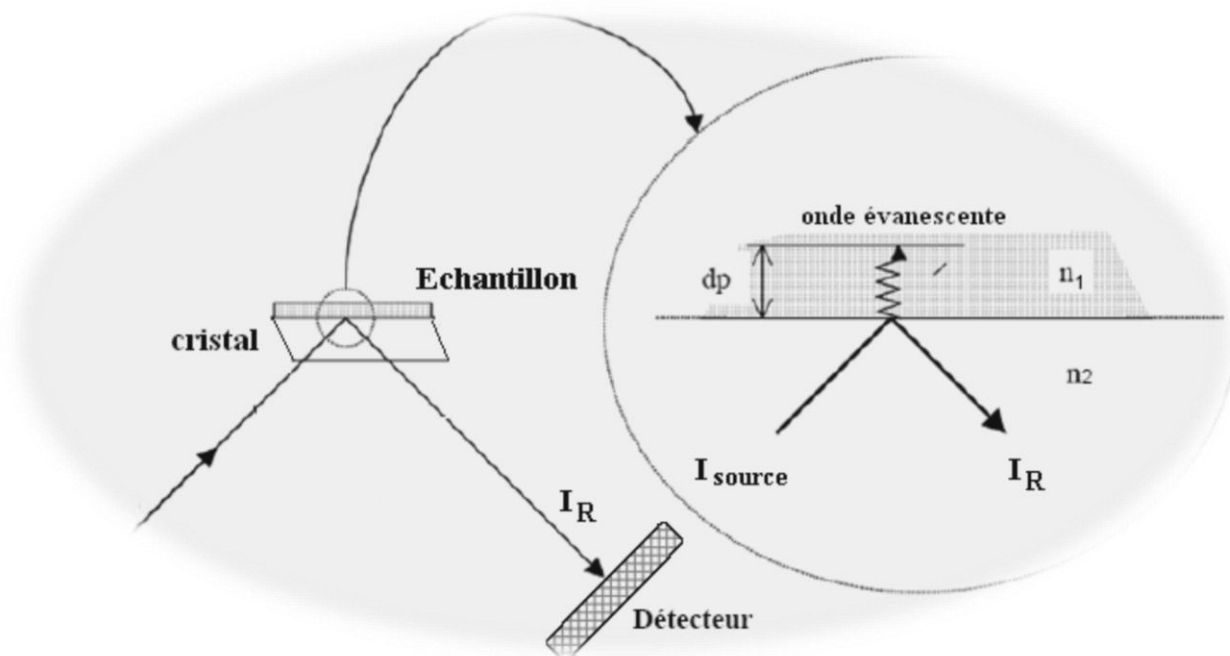


Figure. V.1 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

- Les expériences moyen infrarouge ($450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) sont effectuées en utilisant un spectromètre infrarouge de transformée de Fourier (Bruker IFS66V) équipé d'une source de corps noir, un diviseur de faisceau KBr et un DLaTGS détecteur pyroélectrique (Deuterated lanthane a Alanine dopé TriGlycineSulphate). La résolution spectrale est de 2 cm^{-1} et 128 scans sont enregistrés en moyenne pour chaque spectre. Les mesures sont effectuées avec un accessoire à réflectance totale atténuée (ATR) utilisant un cristal de diamant monoréflexion. La poudre d'argile non déshydratée est déposée, elle est légèrement compressée sur le cristal ATR afin d'optimiser le contact optique. Les spectres sont enregistrés à la température ambiante sous vide primaire (2.10^{-2} atm). Dans ces conditions, on peut supposer que seules les molécules d'eau adsorbées à la surface du grain sont retirées et les molécules confinées dans la couche intermédiaire subsistent. La ligne de base est soustraite à partir des spectres qui sont normalisés sur le maximum de l'intensité de la bande νSiO à 1006 cm^{-1} . Cette procédure est indépendante de la quantité d'eau adsorbée.

V.2.1.Résultats est discussion

Les spectres présentés dans cette étude ont été collectés dans la région du moyen infrarouge (450 – 4000 cm^{-1}) ; cette région correspondant aux empreintes spectrales des groupes fonctionnels constituant les montmorillonites.

La figure. V.2 représente les spectres de montmorillonites échangées avec les métaux alcalino-terreux comparés à la montmorillonite brute. Les principales bandes de vibration observées en absorption par ATR sont rapportés dans le tableau V.1.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3625	Vibration d'élongation des OH structuraux du réseau argileux, AlAlOH [4, 5, 6, 7]
3401	Elongation des vibrations d'OH de l'eau liquide [5, 6, 7, 8, 9,10]
3242	Elongation des vibrations d'OH de l'eau glacée [10]
1631	Déformation des hydroxyles (δOH) de l'eau adsorbée [6, 7,8]
1006	Elongation des vibrations Si-O-Si (νSiO) [6, 7, 8, 9,11]
920	Déformation des vibrations Al-Al-OH (δAlAlOH) [6, 7, 8, 9,11]
871	Déformation des vibrations Al-Fe-OH (δAlFeOH) [8, 11]
449et516	Déformation des vibrations $\delta\text{Si-O-Si}$ et $\delta\text{Al-O-Si}$ respectivement [8, 11,12]

Tableau V.1: Nombre d'onde et attribution des bandes IR des Montmorillonites échangées par les métaux alcalino- terreux. ν : élongation. δ : déformation.

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

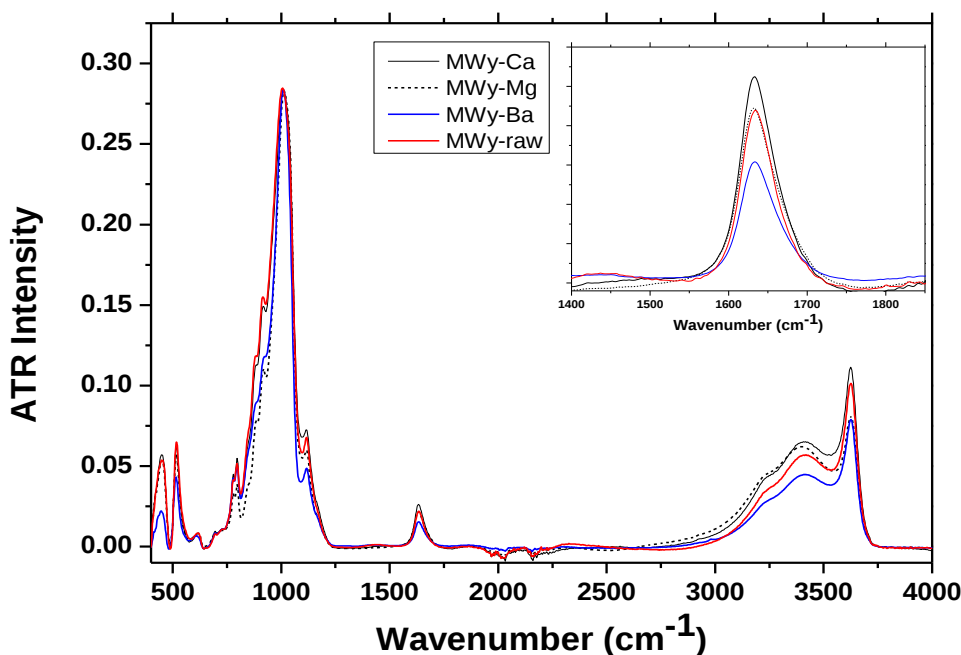


Figure. V.2 : Spectres IR en condition d'air ambiante des montmorillonites étudiées en mode ATR.

Le domaine de vibration de l'élongation des hydroxyles (ν_{OH}) ($2850-3750\text{ cm}^{-1}$), fournit des informations sur l'eau adsorbée [13] et OH structuré de l'argile. Le pic pointu autour 3626 cm^{-1} vient de ν_{OH} de l'argile. Dans cette gamme vibratoire, le spectre est déconvolué (figure. V.3) pour faire la distinction entre les différents types d'eau et les interactions qui en résultent. En effet, les nombres d'ondes vibratoires, et ainsi les forces d'oscillateur diminuent lorsque le nombre de coordination de la liaison augmente [14]. Dans la figure V.3, la déconvolution des bandes de vibrations d'élongation ν_{OH} du spectre infrarouge montre trois composantes principales:

- La composante de l'énergie la plus faible (a) à 3253 cm^{-1} est due à des molécules d'eau ayant le nombre le plus élevé de coordination (quatre liaisons hydrogène) typiquement comme la contribution de la glace [10].
- Les composantes de l'énergie moyenne et haute (b, c) centrées respectivement à 3433 cm^{-1} et 3584 cm^{-1} sont représentatives à des molécules d'eau ayant près de trois liaisons hydrogène, typiquement comme la contribution de l'eau liquide [10].

Ici le spectre de la bande ν_{OH} indique à la fois la présence :

- 1) des molécules d'eau fortement liées typiques des espèces confinées (l'eau solide),
- 2) et des molécules d'eau ayant la même configuration que celle de l'eau liquide.

Sur la base des données obtenues à partir de nos isothermes de sorption, ces différents types d'eau peuvent être distingués par la manière dont ils interagissent avec le cation interfoliaire, c'est-à-dire s'ils appartiennent ou non à la première solvatation de cation interfoliaire. On peut remarquer que le pic marqué (a) sur la figure. V.2 qui correspond à un état de l'eau solide engagé dans 4 liaisons hydrogène est plus intense pour MWy-Mg tandis que le pic (b) lié à une eau de type liquide est plus intense pour MWy-Ca. Ce résultat est en accord avec notre analyse comparative de la thermodynamique et des données structurales qui montre la forte caractéristique kosmotrope du cation Mg. Une étude beaucoup plus complète de la réponse IR dans les domaines lointain, moyen et proche, en fonction de la quantité d'eau apparaît donc essentielle pour avoir une image plus précise du phénomène d'adsorption / désorption dans ces matériaux et du rôle joué par le cation interfoliaire.

A la fin, une simple comparaison des intensités d'absorbance pour les différents spectres montre également que l'intensité des pics de δOH [1634cm^{-1}] (figure. V.2) affectés à la molécule d'eau suit la même séquence, i.e. $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Ba}$, comme celui de la quantité d'eau adsorbée (figure. IV.3a) ou de la chaleur d'adsorption / désorption (figure. IV.6).

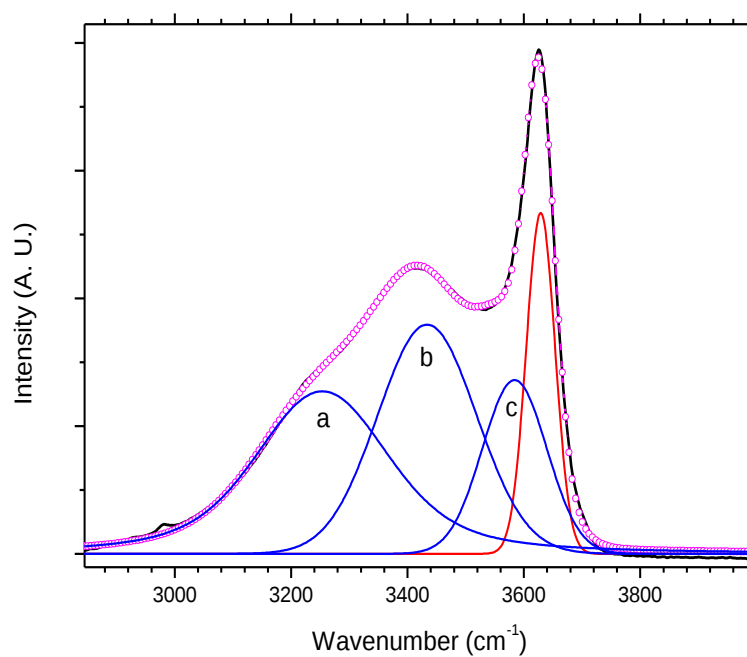


Figure. V.3. L'élongation des bandes OH d'eau adsorbées dans la montmorillonite échangée avec Ba ($r^2 = 0,9987$, $stderr = 0.00073$, $Merit = 0,00033$).

V.3. Conclusion

L'objectif de cette partie du travail est l'étude par spectroscopie infrarouge à l'air ambiant d'une montmorillonite échangée avec les métaux alcalino-terreux.

Les différents types de molécules d'eau adsorbées sont identifiés.

Nos résultats révèlent que le comportement des molécules d'eau confinées suit les tendances thermodynamiques.

L'analyse des spectres IR obtenus en conditions ambiantes permet aussi d'affirmer que le traitement utilisé pour l'obtention des argiles homoioniques ne détruit pas leurs structures d'une part et d'autre part, elle permet de voir l'influence de cation compensateur.

A la fin, nous concluons que les spectres infrarouges (IR) nous donnent des informations très importantes sur nos échantillons.

V.4. Références bibliographiques

- [1] J.Madejova, P.Komadel, Baseline studies of the clay minerals society source clays; Infrared methods, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, P.410–432, 2001.
- [2] ATR Theory and Applications, mmrc.caltech.edu/FTIR/Harrick/GATR/ATR.pdf.
- [3] Comparison of FTIR Spectra Collected by Transmission and ATR Sampling, www.piketech.com/.../application.../Trans-vs-ATR-Sp.
- [4] P. S nayak, B. K.Singh, Instrumental characterisation of clay by XRF, XRD and FTR, *Bulletin of Materials Science*, vol.30, p.235–238, 2007.
- [5] J.Madejova, P.Komadel, Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods, *Clay and Clay Minerals*, vol. 49, p.410–432, 2001.
- [6] E.G. Krukowski, A.Goodman, G.Rother, E.S. Ilton, G. Guthrie, R.J. Bodnar, FT-IR study of CO₂ interaction with Na⁺ exchanged montmorillonite, *Applied clay science*, vol. 114, p.61–68, 2015.
- [7] M.L. Cháveza, L. de Pablo, T.A. García, Adsorption of Ba²⁺ by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay, *Hazardous Materials*, vol.175, p.216–223, 2010.
- [8] J.Madejova, M.Janek, P.Komadel, H.J Hebert, H.C.Moog, FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, *Applied clay science*, vol.20, p.255–271, 2002.
- [9] C. D. Hatch, J. S. Wiese, C. C. Crane, K. J. Harris, H. G. Kloss, J. Baltrusaitis, Water Adsorption on Clay Minerals as a Function of Relative Humidity: Application of BET and Freundlich Adsorption Models, *Langmuir*, vol.28, p.1790–1803, 2012.
- [10] S. Dalla Bernardina, E.Paineau, J-Bl.Brubach, P.Judeinstein, S. Rouzière, P. Launois, P. Roy, Clay Water in carbon nanotubes: the peculiar hydrogen bond network revealed by infrared spectroscopy, *American Chemical Society*, vol.138, p.10437–1044, 2016.
- [11] M. Pentrák, V. Bizovská, J. Madejová, Near-IR study of water adsorption on acid-treated montmorillonite, *Vibrational Spectroscopy*, vol.63, p.360-366, 2012.
- [12] J.Madejova, k .Bujda', M .Janek, P.Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochimica Acta Part A*, vol.54, p.1397-1406, 1998.
- [13] M.Sharma, D.Donadio, E.Schwegler, G.Galli, Probing Properties of Water under Confinement: Infrared Spectra. *Nano Letters*, vol.8, p.2959–2962, 2008.

[14] S. Le Caër, S. Pin, S. Esnouf, Q. Raffy, J. Ph. Renault, J.-B. Brubach, G. Creff, P. Roy, A trapped water network in nanoporous material: the role of interfaces, Physical Chemistry Chemical Physics, vol.13, p.17658-17666, 2011.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était d'étudier l'adsorption et la désorption de l'eau par une série de montmorillonites homoioniques échangées avec trois cations alcalino-terreux, i.e. Mg, Ca et Ba. La partie la plus importante du travail était la préparation des échantillons homoioniques aussi purs que possible. Ceci a été réalisé à l'aide d'un protocole expérimental en passant par deux étapes : la sédimentation et les échanges. Les caractéristiques physicochimiques de nos échantillons ont été effectuées par analyses élémentaires (analyse chimique) et structurales (DRX). L'analyse élémentaire a donné accès aux formules chimiques de nos échantillons montrant ainsi que l'échange cationique a été bien effectué. Les spectres de DRX montrent bien les pics de diffraction relatifs à la phase montmorillonitique, la distance interfoliaire d_{001} a été un facteur déterminant pour savoir les différents états d'hydratation.

L'objectif était plus particulièrement de déterminer la chaleur isostérique de l'adsorption et de la désorption en fonction de la quantité d'eau adsorbée / désorbée et donc de mieux comprendre le rôle joué par le cation interfoliaire (IC) sur le processus d'adsorption / désorption d'eau. Les résultats que nous avons ainsi obtenus sont en accord avec ceux d'une étude précédente réalisée au sein de l'équipe en utilisant les mesures électriques.

D'autre part, pour atteindre cet objectif, les isothermes d'adsorption et de désorption ont été enregistrées à 3 températures différentes, c'est-à-dire 20, 40 et 60°C, entre 0 et 0,5 de P / P° . On peut ainsi facilement observer que la nature du cation compensateur modifie considérablement la quantité d'eau adsorbée ou désorbée. On trouve ainsi que la quantité adsorbée maximale à $P/P^\circ = 0,5$ suit la séquence suivante :



Le calcul des chaleurs isostériques nettes d'adsorption/désorption qui est rendu possible par la mesure des isothermes à plusieurs températures permet aussi de voir l'influence du cation. La séquence obtenue par ordre décroissant de la chaleur isostérique d'adsorption nette est la suivante :



CONCLUSION GENERALE

Une comparaison avec les données obtenues à partir de la littérature sur l'évolution de l'espace interfoliaire, c'est-à-dire d_{001} en fonction de P/P_0 , permet ainsi une liaison entre la signature structurale et la thermodynamique du processus d'adsorption-désorption.

L'évolution des chaleurs isostériques d'adsorption / désorption en fonction de la quantité d'eau ne suit pas l'évolution structurale observée à partir de DRX. On peut donc supposer que cet écart provient de plusieurs phénomènes et que l'énergie de l'adsorption / désorption de l'eau ne dépend pas simplement du cation interfoliaire (IC).

Premièrement, l'adsorption de l'eau peut être directement liée au cation interfoliaire et donc liée à sa force ionique.

Deuxièmement, les molécules d'eau peuvent également être adsorbées dans des sites qui ne sont pas directement liés à la présence du cation compensateur dans l'espace interfoliaire ou à la surface externe des particules d'argile. Dans ce cas, la chaleur d'adsorption / désorption ne dépend pas nécessairement de la force ionique du IC. La capacité du cation interfoliaire de structurer les molécules d'eau dans son environnement et d'interagir avec les feuilles aluminosilicate, c'est-à-dire T-O-T, sont assez complexes.

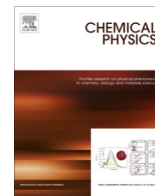
- Les interactions cation interfoliaire- H_2O ,
- les interactions cation interfoliaire-réseau,
- la capacité du cation interfoliaire à organiser les molécules d'eau,
- la localisation des cations interfoliaires dans le réseau montmorillonitique

sont des facteurs interconnectés qui influent sur les énergies et le mécanisme de sorption.

Cette étude souligne donc clairement qu'une étude couplée de thermodynamique et structurale (DRX) n'est pas suffisante pour caractériser complètement le rôle des phénomènes d'adsorption et de gonflement dans l'eau. Comme nous l'avons souligné lorsque des données sont disponibles, des informations complémentaires peuvent être obtenues en étudiant la conductivité ionique et son évolution avec les quantités d'eau. Encore une fois ceci n'est pas suffisant pour résoudre complètement ce problème. Par conséquent, nous pensons que d'autres perspectives pourraient être obtenues en ciblant le comportement du cation interfoliaire et en se concentrant sur son interaction avec le réseau TOT de l'aluminosilicate et les molécules d'eau grâce à la spectroscopie infrarouge dans les domaines lointain, moyen et

CONCLUSION GENERALE

proche: le signal IR lointain qui mesure la dynamique cationique est supposé intéressant pour révéler l'évolution de l'interaction cation-réseau-eau avec la quantité d'eau tandis que les signaux IR moyen et proche peuvent être utilisés pour analyser l'évolution de la dynamique des OH.



Isosteric heat of water adsorption and desorption in homoionic alkaline-earth montmorillonites

M. Belhocine^a, A. Haouzi^a, G. Bassou^b, T. Phou^c, D. Maurin^c, J.L. Bantignies^c, F. Henn^{c,*}

^a Laboratoire Synthèse et Catalyse, Université IBN KHALDOUN Tiaret, BP 78, 14000 Tiaret, Algeria

^b Laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la matière et Spectroscopie Moléculaire, Faculté des Sciences Exactes, Université Djilali Liabès, BP 89, 22000 Sidi Bel Abbès, Algeria

^c Equipe Nanostructure et Spectroscopie, Laboratoire Charles Coulomb, UMR5221 UM-CNRS, Université de Montpellier, 163 rue Auguste Broussonnet, 34090 Montpellier, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 March 2017

In final form 20 November 2017

Available online 21 November 2017

Keywords:

Clay minerals

Montmorillonite

Adsorption and desorption of water

Isosteric heat

Alkaline-earth cation

ABSTRACT

The aim of the present work is to study by means of thermodynamic measurements and Infrared spectroscopy, the effect of the interlayer cations on the adsorption–desorption of water in the case of a montmorillonite exchanged with alkaline-earth metals. For the first time, the net isosteric heat of water adsorption and desorption is determined from isotherms recorded at three temperatures. The net isosteric heat is a very useful parameter for getting more insights into the sorption mechanism since it provides information about the sorption energy evolution which can be complementary to that obtained from structural or gravimetric measurements. The homoionic montmorillonite samples are prepared from purification and cationic exchanged in aqueous solution of the raw material, i.e. the reference SWy-2 Wyoming material. XRD at the dry state and elemental chemical analysis confirm that the treatment does not deteriorate the clay structure and yield the expected homoionic composition. The sorption isotherms measured at various temperatures show that the nature of the interlayer, i.e. exchangeable, cation changes the adsorbed/desorbed amount of water molecules for a given water relative pressure. The total amount of water adsorbed at $\frac{p}{p^*} = 0.5$ follows the cation sequence $\text{Ca} \sim \text{Mg} > \text{Ba}$ while the sorption isosteric heats follow a slightly different sequence, i.e. $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Ba}$. This discrepancy between the adsorption and desorption heat is due to the higher irreversibility of water sorption process in the Ca exchanged montmorillonite. Finally, analysis of the IR spectra recorded at room temperature and under a primary vacuum reveals that the amount of adsorbed water follows the same sequence as that of the isosteric heat of adsorption and shows the coexistence of liquid-like and solid-like water confined in the interlayer space.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Clay minerals are among the most studied natural minerals. Their importance is related to their abundance, since they constitute 40% of the minerals in sedimentary rocks [1]. The rheology, colloidal, water retention, swelling and ion exchange properties of clays play an important role in many applications, i.e. hydrogeology, civil engineering, petroleum engineering, chemistry, environmental sciences and health [2,3]. As a typical example, the bentonite clay has long been used as a buffer material for the

Abbreviations: $q_{\text{st,ads}}^*$, net isosteric heat of adsorption; $q_{\text{st,des}}^*$, net isosteric heat of desorption; R , perfect gas constant; Λ , heat of vaporisation of pure water; $n_{\text{H}_2\text{O}}$, number of water molecules per interlayer cation (IC); γ , wavenumber; λ , wavelength.

* Corresponding author.

E-mail address: francois.henn@umontpellier.fr (F. Henn).

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.11.012>

0301-0104/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

engineered barriers in disposal sites for nuclear waste due to its low water permeability when it is compacted and because of its ability to retain cations and to reduce or to delay the potential migration of radionuclides [4–6]. Another important application of clays, either natural or modified, is their ability to adsorb pollutants as heavy metal cations or many other kinds of organic compound contaminants in water [7,8]. Investigating the mechanisms of hydration is thus essential for the understanding of the physical and chemical properties of clays. Furthermore, it has been known for many decades that the water adsorption in smectites is much dependent on their chemical composition and more particularly on the nature of their metallic interlayer cations (IC). Many theoretical and experimental studies have then been carried out on the hydration phenomena as well as on the dynamics of the adsorbed water molecules inside the crystalline structure of the montmorillonite clay mineral [9–17]. However, due to its complexity and the uncertainty about the exact mechanism taking place at the

molecular level, this topic remains a matter of fundamental and practical interest.

The purpose of the present study is to investigate the role played by the alkaline earth IC, i.e. Mg^{2+} , Ca^{2+} and Ba^{2+} , on the montmorillonite–water interactions using adsorption–desorption isotherms and middle range infrared (mid-IR) spectroscopy. The main novelty is that, for the first time, the adsorption–desorption isotherms at different temperatures, i.e. 25, 40, 60 °C, are measured and thus, the net isosteric heat of adsorption/desorption of water can be calculated from the Clausius–Clapeyron equation [9,18]:

$$\frac{d[\ln(\frac{P}{P^\circ})]}{dT} = \frac{q_{st} - \Lambda}{RT^2} = \frac{q_{st}^*}{RT^2} \quad (1)$$

where P is the water partial pressure, P° the atmospheric pressure, T the temperature, R the perfect gas constant. The net isosteric heat q_{st}^* which must be provided in addition to the heat of vaporization of pure water Λ , i.e. about 43.5 kJ.mol^{−1} [19].

Our thermodynamics data are then compared to the evolution of the basal spacing obtained at various relative water pressures for the same three homoionic montmorillonite materials as it was previously reported by others [10,11]. Finally, these thermodynamics and structural outcomes are compared to mid-IR measurements recorded at room temperature and under a primary vacuum. It is then clearly shown that the intensity of the IR signals assigned to the adsorbed water molecules follows the same trend as that of our thermodynamics data as well as that of reported for the dc conductivity [12] and hence confirms that IR spectroscopy is a useful tool for investigating water adsorption in this clay material.

2. Materials and methods

2.1. Montmorillonite starting material

Montmorillonite is a clay mineral commonly used in a wide range of industrial and environmental applications. It is a well-studied smectite, a 2:1 layered aluminosilicate [2]. The structure consists of a central octahedral sheet sandwiched between two tetrahedral ones. The tetrahedra contain dominantly Si(IV) central atoms with some Al(III) substitutions. The octahedral sites are mainly occupied by Al(III) partly substituted with Fe(III) and Mg(II). Because of these nonequivalent isomorphous substitutions, the layers bear a negative charge, which is balanced by exchangeable cations located in the interlayer space, i.e. the so-called interlayer cations (IC). The layer charge is an important criterion controlling the mineral's ability to retain cations and hence to adsorb water and/or various polar organic molecules [20]. The general formula of montmorillonite is: $X_{x/y}^{v+}(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)[(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{2-z}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_z]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ with $x = 0.2\text{--}0.6$; $x = y + z$, and $y \ll z$. $X_{x/y}^{v+}$ is the IC, e.g. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , or Mg^{2+} [21].

2.2. Homoionic clay preparation

The homoionic alkaline-earth montmorillonites investigated in this work originate from a montmorillonite extracted in Crook County (Wyoming) and purchased from the Source Clays Repository (Clay Mineral Society Ref.: Srce_Clay_SWy-2; for more information see [22]). This clay has the chemical formula ($\text{Si}_{7.98}\text{Al}_{0.02}$) ($\text{Al}_{3.01}\text{Fe}_{0.41}^{3+}\text{Mg}_{0.54}$) $\text{Na}_{0.32}\text{K}_{0.05}\text{Ca}_{0.12}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Its cation-exchange capacity (CEC) was reported to be about 76.4 meq/100 g [22]. The samples investigated here are composed of the $\leq 2\text{ }\mu\text{m}$ fraction of various alkaline-earth exchanged Wyoming montmorillonites. The fine fraction is obtained by dispersing 20 g of the original clay in one liter of distilled water. A 0.1 M NaOH solution is added to adjust the pH at 8 using a pH-meter. After 24 h of sedi-

mentation, the supernatant is centrifuged to yield a powder with an average grain size of 2 μm or less. The exchange with the different alkaline-earth metal cations is then obtained by dispersing and stirring this fine fraction in a 1 M XCl_2 solution (where $\text{X} = \text{Mg}$, Ca , and Ba) for 24 h, followed by centrifugation. This operation is repeated three times and finally the powder is washed until no trace of chloride ions is detected by testing with AgNO_3 [12,23]. Finally, the powder is separated from the liquid phase by centrifugation and air drying. The so obtained samples are here after referred to as MWy-X.

2.3. X-ray diffraction

XRD measurements are performed in the dry state using a X-ray diffractometer wide angle INEL CPS120 equipped with a conventional X-ray source (Cu $\text{K}\alpha$) and a 120° curved detector. First, the clay powder is poured into a capillary and heated at 200 °C for two hours (the reference dry state) in a Mettler FP52 type furnace. The capillary tube is then sealed without switching the oven off in order to avoid atmospheric water contamination. The interlayer distance is calculated, for each sample, from the position of the d_{001} peak.

2.4. Dynamic vapor sorption

Water adsorption–desorption isotherms are recorded on all the samples using an IGA sorp instrument from Hiden Isochema Ltd, U. K. It directly measures the sample mass for a given relative water pressure at a given temperature. About 15 mg of the studied montmorillonite is placed in the IGA sorp microbalance and dried at $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ under a dry N_2 flow during 3 h before the sample mass variation is measured at various relative partial water pressures P/P° . Overall, the total weight variation is in the order of 1 mg. The partial water pressure is adjusted by mixing a dry N_2 and a water saturated N_2 gas flow. The total gas flow is 250 ml.min^{−1}. The relative humidity and the mass of the sample are continuously recorded. Adsorption and desorption isotherms are recorded at 3 different temperatures, i.e. 25 °C, 40 °C, 60 °C. For each partial water pressure, the water uptake (adsorption) or loss (desorption) is measured after 6 h. If after this period the equilibrium state is not reached, the sample mass at equilibrium is estimated by extrapolation of the decay or growth curve at infinite time.

2.5. Isosteric heat

In order to get further insights into the sorption thermodynamics of our samples, we calculate the isosteric heat of adsorption and desorption from the isotherms obtained at the different temperatures. The isosteric heat of sorption q_{st}^* which gives by definition the heat of sorption considering a constant layer of the adsorbent surface can be calculated from the Clausius–Clapeyron (Eq. (1)). It shows that the value of q_{st}^* can be extracted from the experimental data obtained from the evolution of the partial water pressure corresponding to a given number of adsorbed molecules at different temperatures. The knowledge of q_{st}^* as a function of the loading is important for several reasons. First, it gives access to the energetics of sorption based on a given value of coverage, i.e. the quantity of adsorbed molecules, and therefore allows us to compare sample to sample. Second, the evolution of q_{st}^* with the loading tells us about the sorption mechanism, i.e. whether it follows a single or complex multi-steps route. Last but not least, the comparison between the adsorption and desorption curves gives insights into the reversibility of the phenomenon, i.e. whether adsorption and desorption phenomena follow a reverse route.

2.6. Infrared spectroscopy (FTIR)

The mid-IR experiments carried out between 450 and 4000 cm^{-1} are performed using a Fourier transform infrared spectrometer (Bruker IFS66V) equipped with a black body source, a KBr beam-splitter and a pyroelectric DLaTGS detector (Deuterated Lanthanum α Alanine doped TriGlycineSulphate). The spectral resolution is 2 cm^{-1} and 128 scans are recorded and averaged for each spectrum. Measurements are carried out with an Attenuated Total Reflectance (ATR) accessory using a monoreflexion diamond crystal. The non-dehydrated clay powder is deposited and slightly compressed on the ATR crystal in order to optimize the optical contact. Spectra are recorded at room temperature under a primary vacuum, i.e. $2 \cdot 10^{-3}$ Pa, when in these conditions it can be assumed at first that only the water molecules adsorbed at the grain surface (and not that confined in the interlayer space) are desorbed. The spectra are normalized from the intensity maximum of the ν_{SiO} band at 1006 cm^{-1} which is assumed to be independent on the quantity of adsorbed water.

3. Results and discussion

3.1. Chemical composition

The elemental analysis of each alkaline-earth exchanged montmorillonite was determined at the Analysis Center for Rocks and Minerals of CNRS (Nancy, France) and is reported in Table 1.

Comparison with the elemental chemical composition of the natural SWy-2-montmorillonite and with data that were previously reported [12], clearly emphasizes that the cationic exchange procedure is successful and that all our exchanged samples can be considered homoionic. Chemical analysis also confirmed the absence of chloride that could come from the sample washing procedure. From this result, the chemical formula of our clay (half crystallographic cell) was determined by applying the Mauguin's method (Table 2).

3.2. X-ray diffraction at the dehydrated state

The powder patterns of the dehydrated raw and alkaline-earth exchanged montmorillonites are shown in Fig. 1. Examination of the diffractograms indicates that the remaining impurities consist

Table 1

Elemental chemical composition in weight% of the raw Wyoming montmorillonite (Clay Mineral Society ref: SWy-2) and of our three homoionic alkaline-earth metals exchanged samples.

	MWy-raw [10]	MWy-Mg	MWy-Ca	MWy-Ba
Na%	1.13	0.007	0.03	0.007
Mg%	1.58	2.11	1.57	1.35
Al%	9.88	9.93	9.27	9.79
Si%	27.08	25.54	26.74	25.15
K%	0.21	0.12	0.05	0.02
Ca%	0.58	0.00	1.15	0.00
Fe%	2.76	2.65	2.47	2.63
Ba%	–	–	–	6

Table 2

Chemical formulas of the half unit cell of our three homoionic alkaline-earth metals exchanged samples.

Sample	Chemical formula
MWy-Mg	$(\text{Si}_{3.93}, \text{Al}_0.1)^{\text{IV}}(\text{Al}_{1.49}, \text{Fe}_{0.2}^{3+}, \text{Mg}_{0.26})^{\text{VI}}\text{Mg}_{0.11}\text{Na}_{0.001}\text{K}_{0.01}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MWy-Ca	$(\text{Si}_{4.07})^{\text{IV}}(\text{Al}_{1.47}, \text{Fe}_{0.18}, \text{Mg}_{0.26})^{\text{VI}}\text{Na}_{0.005}\text{Ca}_{0.12}\text{K}_{0.006}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MWy-Ba	$(\text{Si}_{3.90}, \text{Al}_0.1)^{\text{IV}}(\text{Al}_{1.47}, \text{Fe}_{0.2}, \text{Mg}_{0.24})^{\text{VI}}\text{Na}_{0.001}\text{K}_{0.002}\text{Ba}_{0.17}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

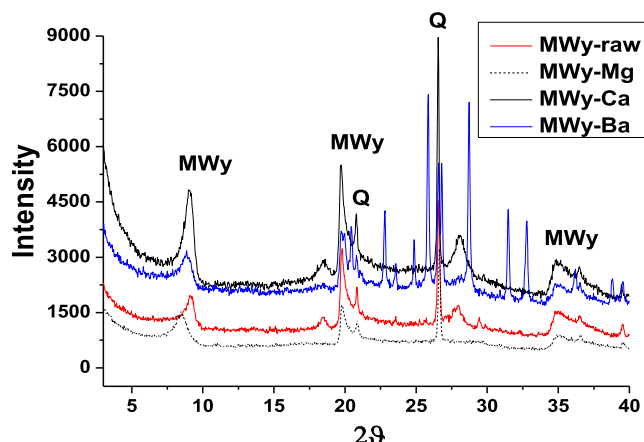


Fig. 1. X ray diffractograms of montmorillonite exchanged with alkaline-earth metals in the dry state. (MWy) and (Q) marks correspond to montmorillonite and quartz peaks respectively.

Table 3

Values of the reticular distance d_{001} of our three alkaline-earth montmorillonites dehydrated at 200 °C for 2 h in air and as reported for the dehydrated state in other studies.

Sample	d_{001} (Å) [our study]	d_{001} (Å) [others]
MWy-raw	9.64	9.57 [24]
MWy-Mg	10.45	10.6 [11]
MWy-Ca	9.8	9.8 [11]
MWy-Ba	10.15	10.2 [11]

of quartz (Q). The d_{001} distance is calculated from the peak position using Bragg's law. In the dehydrated homoionic montmorillonite, the IC is located in or close to the hexagonal site of the tetrahedral layer, depending on its size. As a consequence, d_{001} is known to significantly depend on the considered IC. As far as MWy-Ca and MWy-Ba are concerned, we found d_{001} values, i.e. 9.80 Å and 10.15 Å, very close to those reported elsewhere [11,24] (see Table 3). Because of the strong hydration energy of Mg^{2+} , it is well known that the fully dehydrated state of MWy-Mg cannot be reached using dehydration at 200 °C in air, meaning that the value determined here cannot be rigorously compared with those reported elsewhere [10,11].

3.3. Structural evolution with the hydrated state from X-ray diffraction

In the present study, we did not measure the evolution of the d_{001} spacing as a function of P/P^0 . However, it is important to report (Fig. 2) and to scrutinize the data already obtained at room temperature by others and reported in [10,11,25] since they can be paralleled to those corresponding to the water adsorption-desorption isotherms measured in our investigation. The main outcomes which can be extracted from these studies are resumed here below.

3.3.1. MWy-Mg

Upon adsorption, the evolution of the basal distance is very rapid at low relative pressures ($P/P^0 \leq 0.1$) and much slower beyond (Fig. 2a). Upon desorption, the value of d_{001} follows the adsorption curve until $P/P^0 = 0.5$. Then, it decreases though it remains higher ($d_{001} = 13\text{--}14$ Å) than the values measured upon adsorption ($d_{001} = 10\text{--}11$ Å). Finally at $P/P^0 = 0$, d_{001} does not recover the initial state value. It is then clear that under the conditions used here, dehydration is far from being completed when going back to $P/P^0 = 0$ at room temperature.

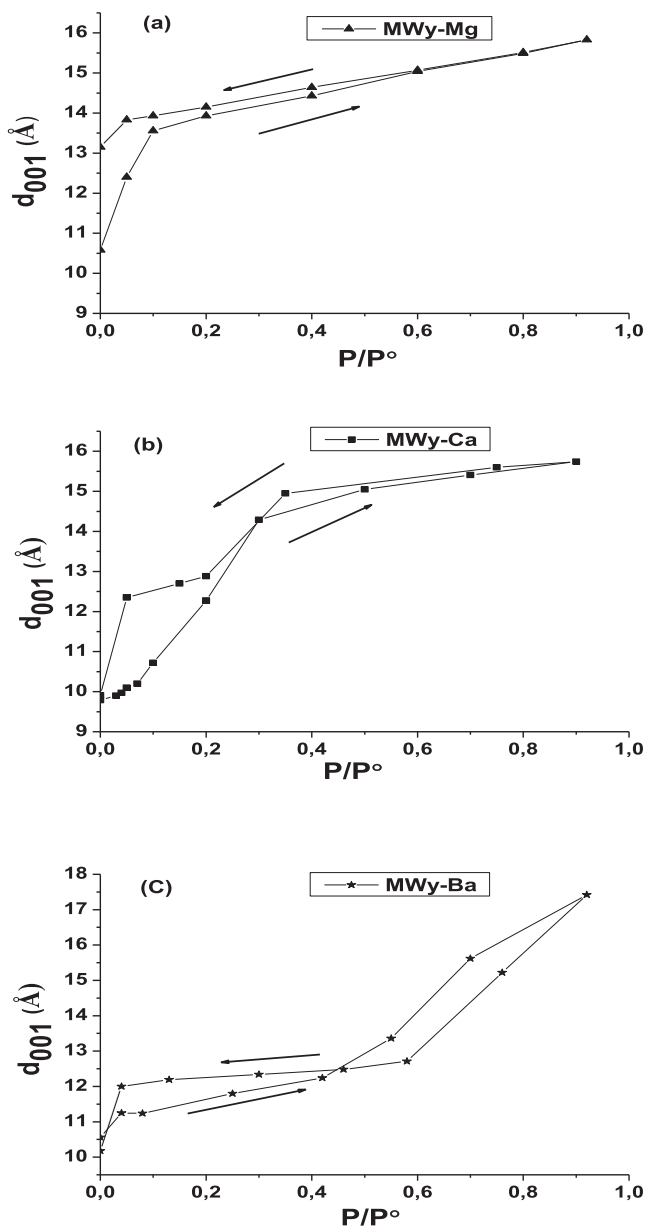


Fig. 2. Evolution of the d_{001} spacing distance with the relative water pressure for alkaline-earth montmorillonites from [5,6]: MWy-Mg (a), -Ca (b) and -Ba (c).

3.3.2. MWy-Ca

Upon adsorption, the evolution of d_{001} with P/P° is slow in the [0–0.1] range, fast between 0.1 and 0.2 and slower beyond (Fig. 2b). The desorption curve roughly follows the adsorption curve except between 0.05 and 0.2 where d_{001} remains constant, i.e. 12.5 Å, before it recovers the initial dry state value. This behavior points out that, differently from the swelling upon adsorption, the de-swelling passes through a well-defined steady step before a rather sharp decrease toward the dehydrated state.

3.3.3. MWy-Ba

Upon adsorption, the basal distance rapidly increases and then clearly exhibits an almost constant value of d_{001} , i.e. 12.2 Å, until about $P/P^\circ = 0.6$. Then the evolution of d_{001} becomes faster. Upon desorption, we can observe that, after a less abrupt decrease of d_{001} , the plateau is shorter and is not as flat as it is upon adsorption. Finally, at $P/P^\circ = 0$, the initial dry state is recovered.

3.4. Water adsorption-desorption isotherms

Because of the extremely long time required to undertake these experiments, i.e. 6 h for a given temperature and P/P° couple of values, and since the most interesting phenomena which can be observed from the evolution of the basal distance (see Fig. 2) occur at low partial water pressure, we limit our investigation in the [0–0.5] P/P° range. The isotherms recorded upon adsorption and then upon desorption are reported in Figs. 3 and 4.

At first sight, it can be seen that the shape of the isotherms is not as much as influenced by the nature of the IC as that of d_{001} [11]. All the isotherms exhibit a simple Langmuir type shape which is roughly the same for all the homoionic montmorillonites and all the temperatures. The most relevant difference corresponds to the value of the number of adsorbed water molecules per IC, i.e. n_{H_2O} , which is significantly much lower for MWy-Ba. It can also be clearly seen that n_{H_2O} always decreases when the temperature increases (Fig. 3). If we compare the isotherms obtained at 25 °C for the three samples (Fig. 4), it can be concluded that, in the higher water pressure domain corresponding to usual room conditions and taking into account experimental errors, n_{H_2O} follows the IC sequence: Ca $\sim$ Mg > Ba. This finding is in relatively good agreement with that already reported by Cases et al. [11] as well as by Vieillard et al. [26]. It also matches with the IC dependence of the dehydration energy reported in Ref. [12].

3.5. Isosteric heat of water adsorption-desorption

From the isothermal measurements performed at three different temperatures (Fig. 3), it is possible to calculate the net isosteric heat of adsorption $q_{st,ads}^*$ and of desorption $q_{st,des}^*$ from the Clausius-Clapeyron equation (Eq. (1)). The values of $q_{st,ads}^*$ and $q_{st,des}^*$ of our three samples are thus determined from the slope of the $[\ln(P/P^\circ)]$ vs $1/T$ plot for various given values of n_{H_2O} . Typical examples are reported in Fig. 5 where it can be seen that Eq. (1) is well obeyed such that the slope of the straight line allows us to calculate q_{st}^* . Then, the values of $q_{st,ads}^*$ and $q_{st,des}^*$ can be plotted as a function of n_{H_2O} for each IC (Fig. 6).

First of all, it can be seen that the evolution of the $q_{st,ads}^*$ and $q_{st,des}^*$ with the water loading shows similarities and also dissimilarities compared to X-Rays (Fig. 2) measurements. It means that the crystalline structural evolution might not be strictly similar upon adsorption and desorption to that of the sorption thermodynamics. Furthermore, it can also be observed at first sight that the shape of the isosteric heat curves is more sensitive to the water content than that of the isotherms (Figs. 3 and 4). More particularly, it can be noticed:

- i) the value of $q_{st,ads}^*$ and $q_{st,des}^*$ decreases when n_{H_2O} increases,
- ii) their evolution exhibits a more complex behavior than that of n_{H_2O} with P/P° (Figs. 3 & 4), i.e. the occurrence of plateaus at intermediate hydration state is much more evident,
- iii) these plateaus correspond to those observed from XRD measurements (Fig. 2). Noteworthy, in the case of MWy-Mg (Fig. 6c), the plateau appears much more clearly than from the isotherms (Figs. 3 a, b and 4) and XRD data (Fig. 2a)
- iv) the values of $q_{st,ads}^*$ and $q_{st,des}^*$, i.e. 25–40 kJ.mol^{−1} and 5–10 kJ.mol^{−1} at low and high hydration respectively, match well with those reported in many other materials with high polar surfaces [27]
- v) the values of q_{st}^* , i.e. adsorption and desorption, at low water loadings significantly depends on the homoionic sample, following the IC sequence: Ca > Mg > Ba in close accordance

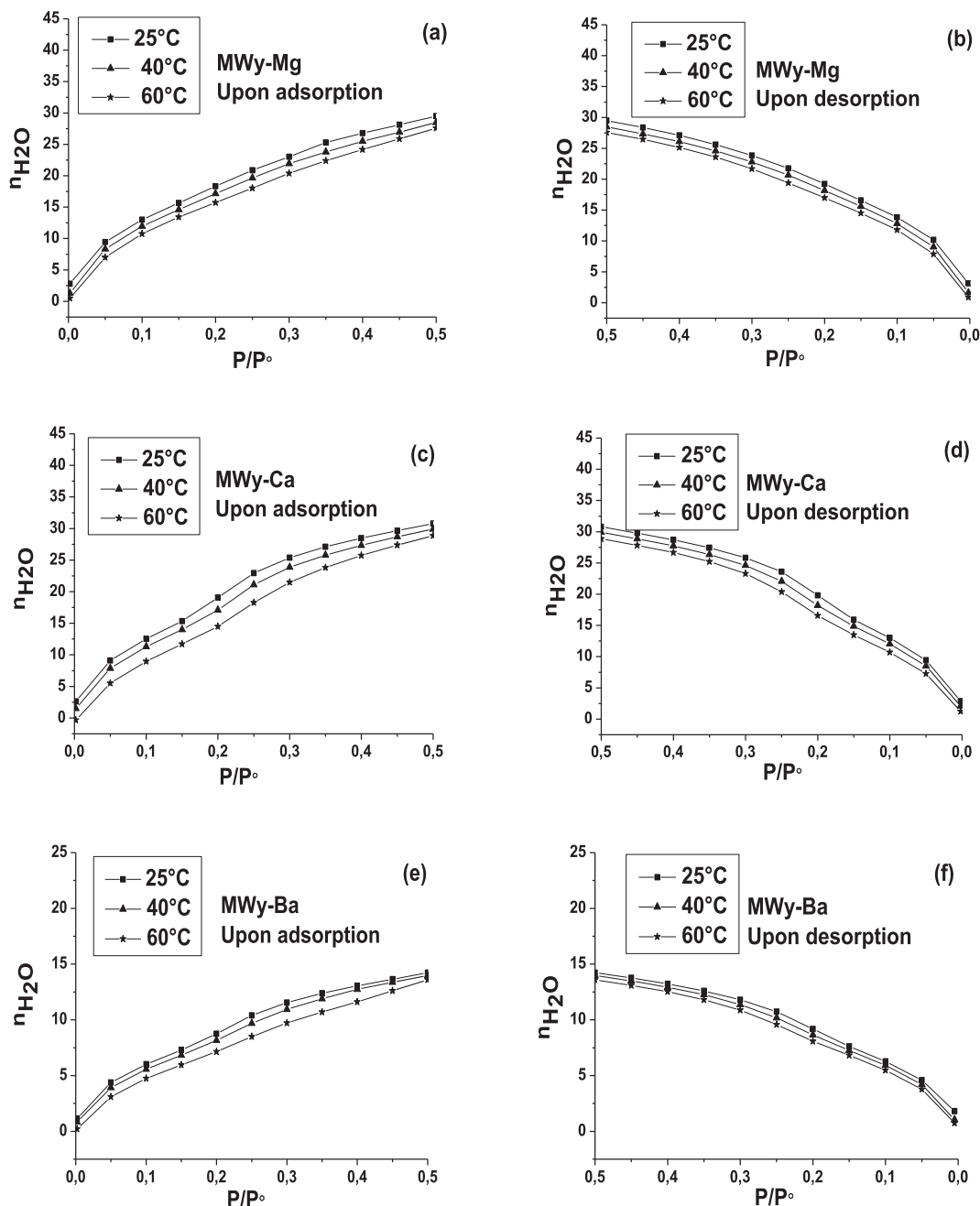


Fig. 3. Evolution of the number of adsorbed water molecules per alkaline-earth cation as a function of the water pressure at various temperatures. MWy-Mg upon adsorption (a) and desorption (b); MWy-Ca upon adsorption (c) and desorption (d); MWy-Ba upon adsorption (e) and desorption (f).

with the values of the dc conductivity activation energy (see Fig. 6b in [12]).

- vi) The comparison between the adsorption and desorption plots shows that the irreversibility, i.e. the discrepancies between the adsorption and desorption heat, is more pronounced for MWy-Ca and MWy-Ba than for MWy-Mg (Fig. 6). In the latter, the isotherms are almost superimposable, except in the plateau domain corresponding to the $[4/6 - 12/13]$ n_{H_2O} range where it slightly differs.

3.5.1. MWy-Mg

In Fig. 6a, it can be observed that $q_{st,ads}^*$ is comprised between 30 and 35 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the adsorption of the three first water molecules. This domain corresponds to the interlayer distance d_{001} equal to 10.8 Å determined after dehydration at 200 °C. On the

other hand, it was shown that these water molecules do not yield a significant increase of the material ionic conductivity [12] thus emphasizing their impact on the Mg cation mobility is limited. It can then be assumed that these first adsorbed water molecules are strongly trapped in sites interacting with Mg^{2+} . However, the Mg^{2+} - H_2O interactions are not strong enough to extract the cation from its crystallographic site and hence to yield a significant swelling. Then $q_{st,ads}^*$ decreases rapidly down a plateau at about 11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ when n_{H_2O} is comprised between 3 and 5. In this interval d_{001} increases up to about 11–12 Å while it has been shown the ionic conductivity rapidly increases [12]. This observation would mean these additional 2 or 3 adsorbed water molecules, though they interact less and less with the cation due to the screening induced by the previously adsorbed molecules, remain compacted in the vicinity of Mg^{2+} and allows it to be detrapped from its site

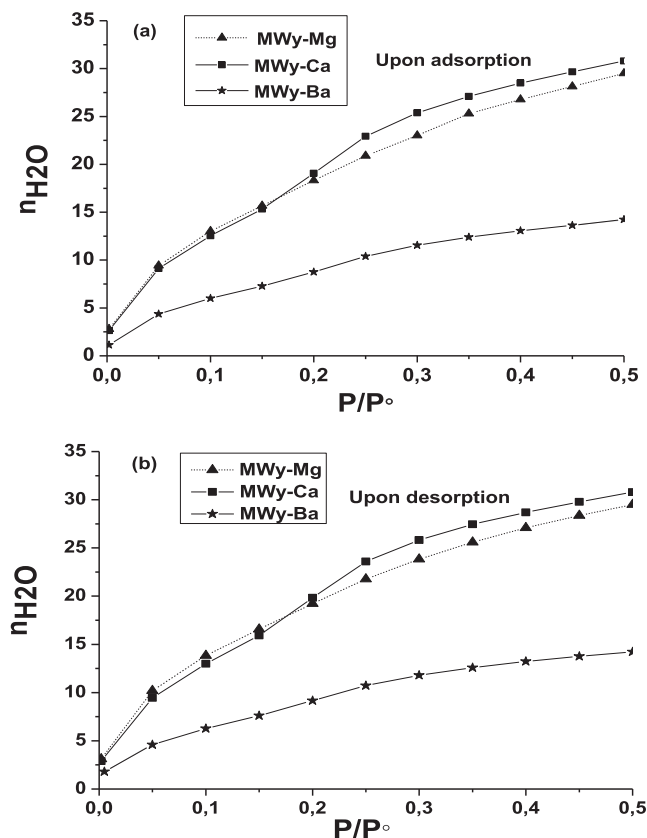


Fig. 4. Evolution of the number of water molecules per alkaline-earth cation as a function of water relative pressure for our three samples; upon adsorption (a) and desorption (b).

whilst the interlayer space expands slightly. The isosteric heat associated to the next adsorbed molecules, i.e. $n_{H_2O} = 7$ –8 to 10–11, is almost constant whereas the interlayer space swells up to 12.4 Å. One can assume that due to the strong power of Mg^{2+} to attract water molecules and to structure its coordination shell, these 10–11 adsorbed water molecules form of voluminous cluster which pushes apart the clay layers. Then, the additional adsorbed water molecules, i.e. from ~ 10 to ~ 25 , modifies more smoothly $q_{st,ads}^*$ down to 4.43 kJ.mol $^{-1}$ while d_{001} increases significantly up to 14.5 Å. In this relatively high hydration state, the ionic conductivity continues to increase though its activation energy slowly decreases to very low values, i.e. 0.1–0.2 eV, indicating that the IC has been fully solvated by water and hence moves in a liquid-like, though confined, state of water [12].

This interpretation based on the behavior of $q_{st,ads}^*$ as a function of n_{H_2O} is validated by that of $q_{st,des}^*$ which almost follows the reverse route, thus emphasizing a relatively high reversibility of the adsorption/desorption process.

Our interpretation is in agreement with the conclusion drawn by others [9,12,28], explaining why the Mg homoionic montmorillonite swells constantly without passing through a steady structural state corresponding to a uniform monolayer of adsorbed water molecules. This peculiar behavior could be related to the high ionic strength, i.e. electrical charge over the radius, of the Mg cation and its capability, as a kosmotrope cation, to attract and organize the water molecules in its surrounding.

3.5.2. MWy-Ca

Upon adsorption, the adsorption heat exhibits a sharp decrease from 40 to about 17 kJ.mol $^{-1}$ up to $n_{H_2O} = 5$ –6 and then a plateau

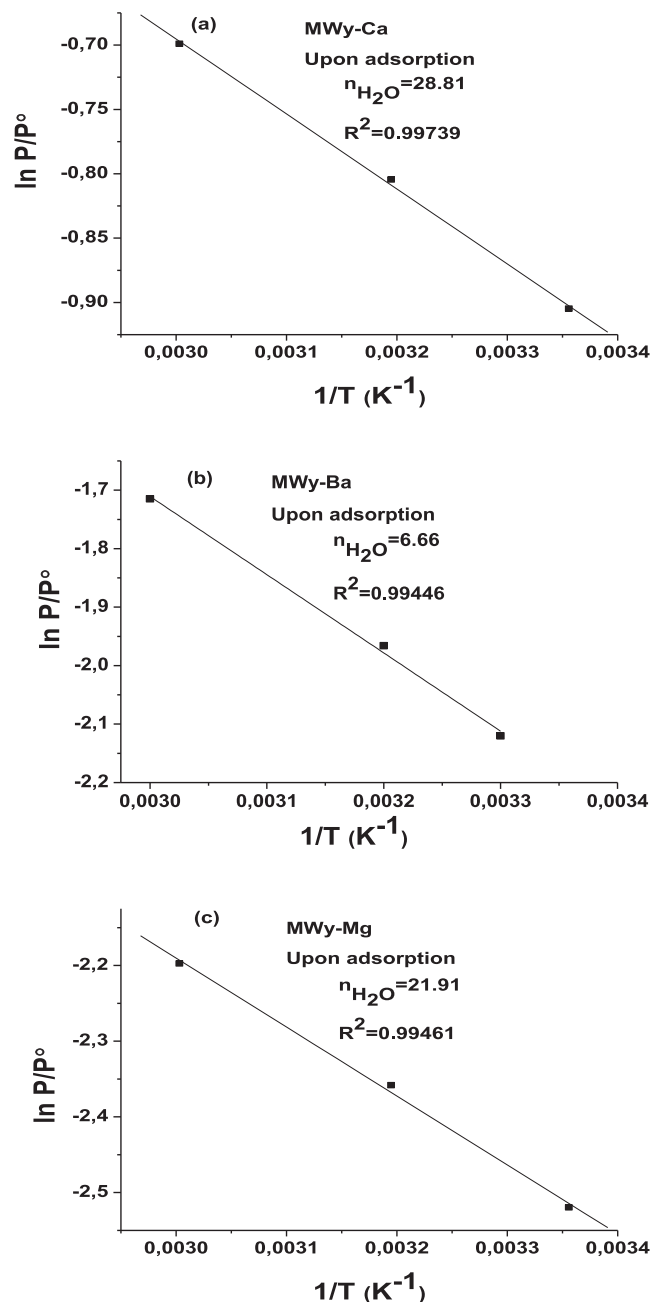


Fig. 5. Three typical Clausius-Clapeyron plots. Full squares are our experimental data and full straight lines represent the linear fit from Eq. (1).

up to about $n_{H_2O} = 10$, while the interlayer distance only varies slightly from 9.74 to 10.14 Å, meaning that these first 10 water molecules do not yield an important swelling (Fig. 6b). Then, the following adsorbed molecules leads to a rapid increase of d_{001} up to 14.8 Å, concomitant to an exponential-like decrease of the adsorption heat down to about 5 kJ.mol $^{-1}$. Except at the lower and higher water loading where MWy-Mg and -Ca adsorption curves seems to merge, the heat of adsorption for the MWy-Ca is always higher than that MWy-Mg (compared Fig. 6a & b). In accordance with the difference in the d_{001} evolution and with the dc conductivity activation energy measured at low loading which turned out to be higher than that of MWy-Mg [12], this discrepancy is likely to arise from the ionic strength of these two cations which makes the Ca^{2+} cation less kosmotrope, i.e. less powerful to attract and to organize the water molecules in its neighboring, than Mg^{2+} . This

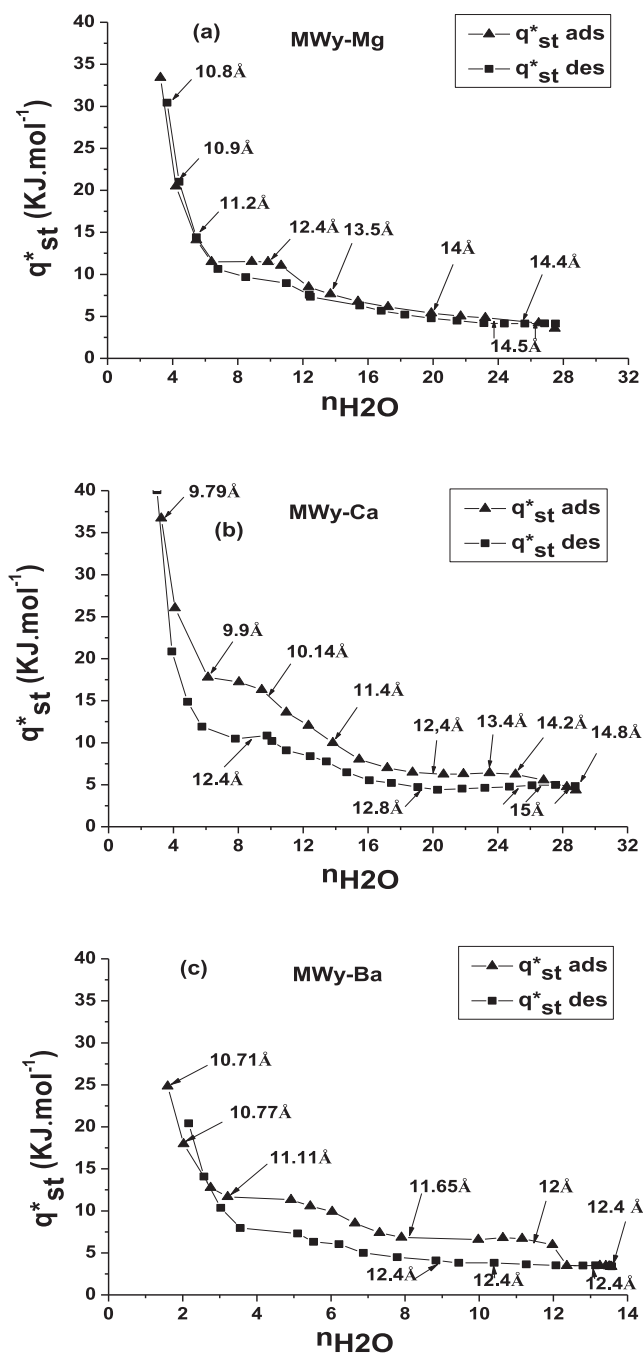


Fig. 6. Comparison between the adsorption and desorption net isosteric heats for our three alkaline-earth montmorillonites; MWy-Mg (a); -Ca (b) and -Ba (c).

outcomes is in accordance with the previous reported work [10,11] which shows that the MWy-Ca structural evolution with P/P^0 is more heterogeneous than that of MWy-Mg. The energy difference could then be more related to entropy factors due to the IC's ability to structure/organize water molecules in its surrounding and hence to impact the clay swelling, rather than to the value of the chemical bonding energy between IC and the water molecules. This assumption is in line with the significantly larger thermodynamical and structural irreversibility of the sorption process as clearly pointed out on Figs. 6b and 2b. These outcomes are also consistent with the recent data obtained from L.J. Michot et al. [14] who investigated the water dynamics in a Ca^{2+} saponite clay mineral by means of neutron scattering spectroscopy and molecular simulation.

3.5.3. MWy-Ba

The adsorption and desorption curves (Fig. 6c) are quite dissimilar to those of the Mg and Ca samples. First, they are significantly shifted to lower water loadings. Second, two plateaus, instead of one, occur at about 12 kJ.mol^{-1} and 6.7 kJ.mol^{-1} between 3 to 5 and 8 to 12 adsorbed water molecules respectively. These two plateaus are much less observable upon desorption thus highlighting a rather irreversible sorption process in that domain of water loading. Remarkably, the d_{001} evolution (Fig. 2c) is less marked with a rapid increase concomitant with the adsorption of the first water molecules and then with only one plateau. For $n_{\text{H}_2\text{O}} > 12$, the adsorption heat dropped sharply to about 3.5 kJ.mol^{-1} corresponding to $d_{001} = 12.4 \text{ Å}$, i.e. to a monolayer of adsorbed water [11]. Furthermore, it can be observed that this monolayer state appears much more stable upon desorption (Fig. 6c).

The data obtained in our study shows similarities, i.e. shape of the isotherms, comparison between adsorption and desorption curves, and dissimilarities, i.e. behavior of the Mg vs Ca sample in terms of energetics and number of adsorbed water molecules, with the extensive investigation led by Cases et al. [11]. Our assumption is that these dissimilarities are due to the very different initial states due to different dehydration procedures. In our work, the dehydration at 200°C makes the initial state of Mg and Ca samples quite different, i.e. the Ca sample being likely much more dry than the Mg one.

3.6. Infrared spectra

Fig. 7 compares the middle infrared spectra obtained on our three samples with that of the reference raw montmorillonite. The main vibrational bands observed are reported in Table 4 and correspond well to those already reported for montmorillonites (see Table 4). Lastly, the large band observed in the $[2850\text{--}3750] \text{ cm}^{-1}$ range is decomposed in order to properly subtract the ν_{OH} peak centered at 3625 cm^{-1} which is ascribed to the clay structural OH bonds. The remaining signal in that frequency domain can therefore be assigned to the adsorbed water only (see Fig. 8).

Data analysis shows that the intensity of both ν_{OH} [$3200\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$] and δ_{OH} [centered at 1634 cm^{-1}] peaks assigned to water molecule follows the same sequence, i.e. $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Ba}$, as that of the sorption heats (Fig. 6). A more detailed analysis of the complex ν_{OH} peaks shape emphasizes that there are more than one type of adsorbed water molecules, some of them being engaged with 3 or 4 hydrogen bonds as in a liquid or solid-like state respectively. Based on the data obtained from our sorption isotherms, these

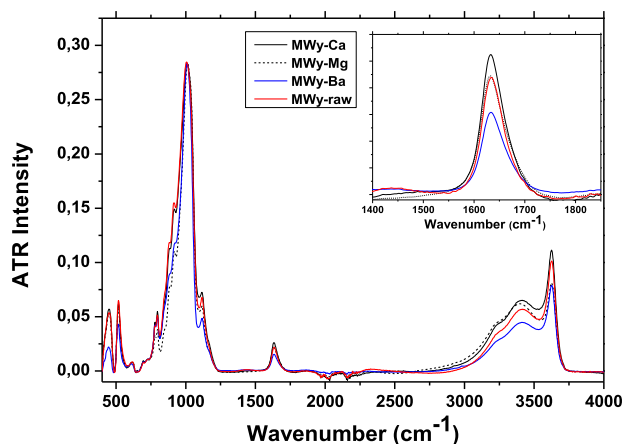


Fig. 7. Mid-Infrared spectra of the raw montmorillonite and of our three samples. Spectra are normalized on the intensity of the ν_{SiO} peak at 1006 cm^{-1} . Insert is a zoom of the δ_{OH} peak centered at 1634 cm^{-1} .

Table 4

Wave number and assignment of the IR bands (ν : stretching and δ : deformation) of our three homoionic alkaline-earth metals samples.

Wave number (cm^{-1})	Assignment
3625	Stretching vibration the structural OH of the clay network, mainly AlAlOH[29–32]
3401(broad band)	Stretching vibrations of OH of liquid-like water [30–35]
3242	Stretching vibrations of OH of solid-like water [35]
1634	Deformation of hydroxyls of the adsorbed water[31–33]
1006	Stretching vibration Si–O–Si [31–34,36]
920	Deformation vibration Al–Al–OH [31–34,37]
871	Deformation vibration Al–Fe–OH [33,36]
449&516	Deformation vibration of Si–O–Si and Al–O–Si respectively[33,36,37]

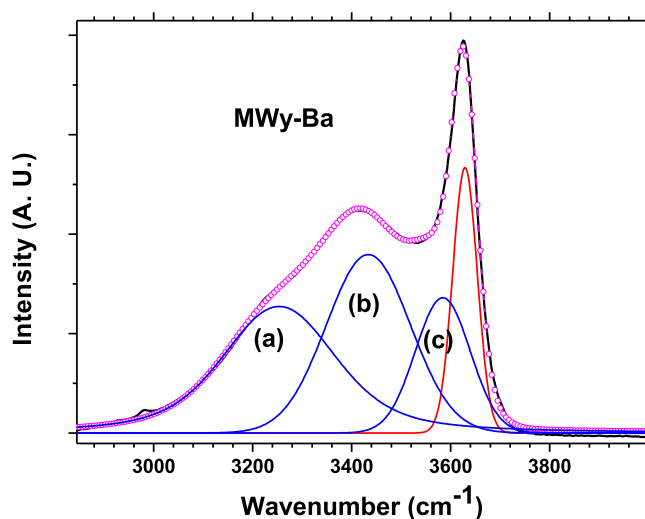


Fig. 8. Decomposition of the ν_{OH} stretching bands of water adsorbed in MWy-Ba. The ν_{OH} peak centered at 3253 cm^{-1} is due to water molecules with the highest coordination number (four H bonds) typical of ice-like contribution (a); the intermediate and high energy components centered at 3433 cm^{-1} and 3584 cm^{-1} respectively are representative of water molecules engaged in three H bonds, typical of liquid like water contribution (b and c). The ν_{OH} peak centered at 3650 cm^{-1} is due the structural OH of the clay network. Voigt Area functions were used for the fit ($r^2 = 0.9987$, $\text{SdErr} = 0.00073$, $\text{Merit} = 0.00033$).

different types of water could be distinguished by the way they interact with the IC, i.e. if they belong either to the IC first solvation shell or not. We can notice that peak marked (a) on Fig. 8 which corresponds to a solid-like state of water engaged in 4 hydrogen bonds is higher for Mg-MWy while peak (b) related to a liquid-like water is more intense for Ca-MWy (Fig. 7). This outcome is in agreement with our discussion drawn from our comparative analysis of the thermodynamics and structural data and with the stronger kosmotropic feature of the Mg cation. A much more comprehensive investigation on the IR response in the far, mid and near domains, as a function of the water loading appears thus essential in order to gain a more accurate image of the adsorption/desorption phenomenon in these materials and on the role played by the IC.

4. Conclusion

The purpose of this work was to study the adsorption and desorption of water in a series of homoionic montmorillonite from the Wyoming reservoir exchanged with three alkaline-earth cations, i.e. Mg, Ca and Ba. Our aim was more particularly to determine the isosteric heat of adsorption and desorption as a function of

the amount of adsorbed/desorbed water and hence to get more insights into the role played by these interlayer cations on the water adsorption/desorption process. To reach this objective, adsorption and desorption isotherms were recorded at 3 different temperatures, i.e. 20, 40 and 60°C , between P/P^0 equals 0 and 0.5. A comparison with the data obtained from the literature on the evolution of the interlayer space, i.e. d_{001} , is also provided thus making possible a link between the structural and thermodynamics signatures of the adsorption-desorption process.

From the analysis of the adsorption/desorption isotherms, it can be concluded that the behavior of $q_{\text{st,ads}}^*$ and $q_{\text{st,des}}^*$ as a function of the water loading does not simply follow the structural evolution observed from XRD. It can thus be assumed that the discrepancy between the thermodynamics and structural evolution arises from several phenomena and the energetics of water adsorption/desorption does not simply depend on the IC. First, the adsorption of water can be directly linked to the ionic strength of the IC and to its capability to structure the adsorbed water molecules in its surrounding. Second, water molecules can also be adsorbed in sites not directly related to the presence of the IC either in the interlayer space or at the external surface of the clay particles. In that case, the adsorption/desorption heat does not necessarily depends on the ionic strength of the IC though it can change the structural features of the clay mineral. Lastly, entropic effects due to the concomitant capacity of the IC to attract and organize the water molecules in its surrounding and to interact with the alumina-silicate sheets, may be rather complex. IC-H₂O vs IC-MWy interactions, IC's ability to organize water molecules and IC localisation in the montmorillonite network are interconnected factors which interplay into the sorption energetics and mechanism. This study thus clearly emphasizes that a coupled thermodynamics and XRD structural investigation is not sufficient to fully characterize the role of the IC in the water adsorption and swelling phenomena. As we outlined when data are available, complementary information can be obtained by studying the ionic conductivity and its evolution with the water loadings. Again this is not sufficient to fully resolve this problem. Therefore, our thinking is that further insights could be gained by targeting the IC behavior and focusing on its interaction with the alumina-silicate T-O-T network and the water molecules by mean of Infra-Red spectroscopy in the far, middle and near waver domains: the Far IR signal which measures the cation dynamics is supposed to reveal the evolution of the cation-network-water interaction with the water loading while the mid and near-IR signals can be used to analyse the evolution of the O–H dynamics.

Conflicts of interest

No conflicts of interest.

Acknowledgement

The authors are grateful to the French and Algerian Ministries for Foreign Affairs for their financial support via the CMEP/PHC Tassili program and research project CNEPRU.

References

- [1] C.E. Weaver, L.D. Pollard, *The Chemistry of Clay Minerals*, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1973.
- [2] F. Bergaya, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, second ed., Elsevier, 2013, vol. 5.
- [3] B. Velde, *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance*, Chapman and Hall Ltd, London, 1992.
- [4] J.J.W. Higgo, *Prog. Nucl. Energy* 19 (1987) 173–207.
- [5] J. Bors, S. Dultz, B. Riebe, *Appl. Clay. Sci.* 16 (2000) 1–13.

- [6] A.A.M. Abdel-Karim, A.A. Zaki, W. Elwan, M.R. El-Naggar, M.M. Gouda, *Appl. Clay. Sci.* 132–133 (2016) 391–401.
- [7] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, H. He, *Appl. Clay. Sci.* 123 (2016) 239–258.
- [8] M. Kashif Uddin, *Chem. Engine. J.* 308 (2017) 438–462.
- [9] G.D. Cancela, F.J. Huertas, E.R. Taboada, F.S. Rasero, A.H. Laguna, *Colloid Interf. Sci.* 185 (1997) 343–354.
- [10] E. Ferrage, B. Lanson, B.A. Sakharov, V.A. Drits, *Am. Mineral.* 90 (2005) 1358–1374.
- [11] J.M. Cases, I. Bérend, M. Francois, J.P. Uriot, L.J. Michot, F. Thomas, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 8–22.
- [12] M. Kharroubi, S. Balme, A. Haouzi, H. Belarbi, D. Sekou, F. Henn, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 14970–14978.
- [13] L. Sun, J.T. Tanskanen, J.T. Hirvi, S. Kasa, T. Schatz, T.A. Pakkanen, *Chem. Phys.* 455 (2015) 23–31.
- [14] L.J. Michot, E. Ferrage, Delville, M. Jiménez-Ruiz, *Appl. Clay. Sci.* 119 (2016) 375–384.
- [15] L. Tajeddine, H. Gailhanou, P. Blanc, A. Lassin, S. Gaboreau, P. Vieillard, *Thermochim. Acta* 604 (2015) 83–93.
- [16] F.R. Chou Chang, N.T. Skipper, G. Sposito, *Langmuir* 11 (1995) 2734–2741.
- [17] R. Rotenberg, A. Cadène, J.-F. Dufèvre, S. Durand-Vidal, J.-C. Badot, P. Turq, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15548–15557.
- [18] R.W. Mooney, A.G. Keenan, L.A. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1367–1371.
- [19] William M. Haynes (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 96th ed., CRC Press, 2015.
- [20] L. Wu, L. Liao, G. Lv, *J. Colloid. Interface. Sci.* 454 (2015) 1–7.
- [21] K. Emmerich, F. Wolters, G. Kahr, G. Lagaly, *Clays Clay Miner.* 57 (2009) 104–114.
- [22] <http://www.clays.org/>.
- [23] M. Lepoitevin, M. Jaber, R. Guégan, J.M. Janot, Ph. Dejardin, F. Henn, S. Balme, *Appl. Clay. Sci.* 95 (2014) 396–402.
- [24] J. Ben Brahim, N. Armagan, G. Besson, C. Tchoubar, *Clay Miner.* 21 (1986) 111–124.
- [25] E. Ferrage, B. Lanson, B.A. Sakharov, N. Geoffroy, E. Jacquot, V.A. Drits, *Am. Mineral.* 92 (2007) 1731–1743.
- [26] P. Vieillard, P. Blanc, C.I. Fialips, H. Gailhanou, S. Gaboreau, *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (2011) 5664–5685.
- [27] J. Zhang, R. Singh, P.A. Webley, *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (2008) 478–487.
- [28] F. Salles, J.-M. Douillard, O. Bildstein, C. Gaudin, B.E. Prelot, J. Zajac, H. Van Dammec, *J. Colloid. Interface. Sci.* 395 (2013) 269–276.
- [29] P.S. Nayak, B.K. Singh, *Bull. Mater. Sci.* 30 (2007) 235–238.
- [30] J. Madejova, P. Komadel, *Clay Clay Miner.* 49 (2001) 410–432.
- [31] E.G. Krukowski, A. Goodman, G. Rother, E.S. Ilton, G. Guthrie, R.J. Bodnar, *Appl. Clay. Sci.* 114 (2015) 61–68.
- [32] M.L. Chávez, L. de Pablo, T.A. García, *J. Hazardous Materials.* 175 (2010) 216–223.
- [33] J. Madejova, M. Janek, P. Komadel, H.J. Hebert, H.C. Moog, *Appl. Clay. Sci.* 20 (2002) 255–271.
- [34] C.D. Hatch, J.S. Wiese, C.C. Crane, K.J. Harris, H.G. Kloss, J. Baltrusaitis, *Langmuir* 28 (2012) 1790–1803.
- [35] S. Dalla Bernardina, E. Paineau, J.-B. Brubach, P. Judeinstein, S. Rouzière, P. Launois, P. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 10437–11044.
- [36] M. Pentrák, V. Bizovská, J. Madejová, *Vib. Spectro.* 63 (2012) 360–366.
- [37] J. Madejova, K. Bujda, M. Janek, P. Komadel, *Spectrochim. Acta Part A* 54 (1998) 1397–1406.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier par des mesures thermodynamiques, i.e. les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau et la spectroscopie Infrarouge (IR), l'effet des cations interfoliaires sur l'adsorption-désorption d'eau dans la montmorillonite échangée avec des métaux alcalino-terreux. La chaleur isostérique nette de l'adsorption et de la désorption de l'eau est déterminée à partir des isothermes enregistrées à trois températures. La chaleur isostérique nette est un paramètre très utile pour mieux comprendre le mécanisme de sorption car il fournit des informations sur l'évolution de l'énergie de sorption qui peut être complémentaire de celle obtenue par des mesures structurales ou gravimétriques. Les échantillons de montmorillonite homoioniques sont préparés à partir d'une purification et d'un échange cationique dans une solution aqueuse du matériau brut, c'est-à-dire le matériau de référence SWy-2 Wyoming. La DRX à l'état sec et l'analyse chimique élémentaire confirment que le traitement ne détériore pas la structure argileuse et donne la composition homoionique attendue. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau mesurées à diverses températures montrent que la nature du cation intercalaire, c'est-à-dire échangeable, modifie la quantité adsorbée / désorbée pour une pression relative d'eau donnée. La quantité totale d'eau adsorbée à $P/P^0 = 0,5$ suit la séquence cationique $Ca \sim Mg > Ba$ tandis que la chaleur isostérique d'adsorption suit une séquence légèrement différente i.e. $Ca > Mg > Ba$. Cette différence entre la chaleur d'adsorption et de désorption est due à l'irréversibilité plus élevée du processus de sorption d'eau dans la montmorillonite échangée avec Ca. Enfin, l'analyse des spectres IR enregistrés à température ambiante et sous vide primaire révèle que la quantité d'eau adsorbée suit la même séquence que celle de la chaleur isostérique d'adsorption et montre la coexistence d'eau liquide et solide confinée dans l'espace interfoliaire.

Abstract

The aim of the present work is to study by means of thermodynamic measurements and Infrared spectroscopy, the effect of the interlayer cations on the adsorption-desorption of water in the case of a montmorillonite exchanged with alkaline-earth metals. For the first time, the net isosteric heat of water adsorption and desorption is determined from isotherms recorded at three temperatures. The net isosteric heat is a very useful parameter for getting more insights into the sorption mechanism since it provides information about the sorption energy evolution which can be complementary to that obtained from structural or gravimetric measurements. The homoionic montmorillonite samples are prepared from purification and cationic exchanged in aqueous solution of the raw material, i.e. the reference SWy-2 Wyoming material. XRD at the dry state and elemental chemical analysis confirm that the treatment does not deteriorate the clay structure and yield the expected homoionic composition. The sorption isotherms measured at various temperatures show that the nature of the interlayer, i.e. exchangeable, cation changes the adsorbed/desorbed amount of water molecules for a given water relative pressure. The total amount of water adsorbed at $P/P^0 = 0.5$ follows the cation sequence $Ca \sim Mg > Ba$ while the sorption isosteric heats follow a slightly different sequence, i.e.. This discrepancy between the adsorption and desorption heat is due to the higher irreversibility of water sorption process in the Ca exchanged montmorillonite. Finally, analysis of the IR spectra recorded at room temperature and under a primary vacuum reveals that the amount of adsorbed water follows the same sequence as that of the isosteric heat of adsorption and shows the coexistence of liquid-like and solid-like water confined in the interlayer space.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة بواسطة القياسات الحرارية، أي ايزوثيرم الامتصاص و الانتزاز و الأشعة تحت الحمراء، تأثير الايونات الموجبة البينية على آلية امتصاص و انتزاز الماء في حالة مونتموريلونيت مبادلة مع الفلزات القلوية الترابية. يتم تحديد صافي حرارة isostérique المتعلقة بامتصاص و انتزاز الماء من الايزوثيرم المسجلة في ثلاث درجات حرارة مختلفة. صافي حرارة isostérique هي معلومة مفيدة جدا لفهم أفضل آلية الامتصاص لأنها توفر معلومات عن تطور طاقة الامتصاص التي يمكن أن تكون مكتملة لتلك التي تم الحصول عليها من القياسات الهيكلية أو القياسات عن طريق الوزن. تم تحضير عينات المونتموريلونيت أحادي الشاردة عن طريق التنقية وعملية التبادل للأيونات الموجبة في محلول مائي يحتوي على مواد الخام، أي المواد المرجعية وايومنغ SWy-2. حيود الأشعة السينية الجافة (DRX) والتحليل الكيميائي العنصري يؤكد أن العلاج المستعمل لا يتلف بنية الطين ويعطي تركيبة أحادي الشاردة المتوقع. ايزوثيرم امتصاص و انتزاز الماء المقاس في درجات حرارة مختلفة يبين أن طبيعة الايون الموجب المبادل يغير من الكمية الممتصة/المنتزعة في ضغط مائي نسبي معين. كمية الماء الممتصة الإجمالية عند ضغط مائي نسبي $P/P^0 = 0.5$ يوافق التسلسل الموجبي $Ca \sim Mg > Ba$ في حين حرارة isostérique الامتصاص فيتبع تسلسلا مختلفا قليلا أي $Ca > Mg > Ba$. هذا الاختلاف بين حرارة isostérique الامتصاص و الانتزاز يرجع إلى ارتفاع اللاعكسية في عملية امتصاص الماء في مونتموريلونيت متبادل مع Ca. أخيرا، فإن تحليل أطيف الأشعة تحت الحمراء المسجلة في درجة حرارة معتدلة وتحت فراغ أولي يكشف أن كمية الماء الممتصة تتبع نفس تسلسل حرارة isostérique الامتصاص، ويظهر وجود ماء شبيه بالسوائل و ماء شبيه بالماء الموجود في الفضاء البيني.