

PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES ARGILES

L'étude des interactions entre les argiles et les espèces chimiques dans une solution passe avant tout par une bonne connaissance de la structure des argiles. Ces dernières sont au nombre de deux : les argiles gonflantes (cationiques et anioniques) et les kaolins. Avant d'entamer notre travail expérimental, nous présentons d'abord une étude bibliographique sur les argiles gonflantes qui font l'objet de notre travail.

I. 1 Généralités : argiles et minéraux argileux

Les minéraux argileux sont l'un des principaux composants de la croûte terrestre. Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est de l'ordre du micromètre (Caillère et al ; 1982). Cependant ce critère de sélection est assez ambigu. Bailey (Bailey ; 1980) propose d'identifier les minéraux argileux comme la famille des phyllosilicates. Par souci de cohérence avec la définition des argiles, Guggenheim et Martin (Guggenheim et Martin, 1995) ont étendu la définition des minéraux argileux à tous ceux qui confèrent aux argiles leurs propriétés de plasticité et de durcissement au séchage ou à la cuisson. En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et de phases cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

I. 2 Intérêt des argiles

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) (Velde, 1992). Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites (ensemble des argiles

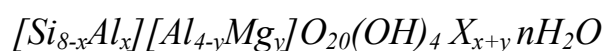
gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés (Baron et al., 1971). Utilisées comme source de silice et d'alumine, les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc. Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple de la chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaolinitiques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

I. 3 Structures

I. 3. 1 Structure microscopique

L'argile matériau naturel contient essentiellement des minéraux tels que des phyllosilicates (ou silicates en feuillets), de la silice (silice colloïdale), des (oxy)-hydroxydes de fer et de l'aluminium. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées. Les phyllosilicates présentent une particularité originale. Leur structure est organisée en plans ioniques successifs. Ceci leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace. La structure cristalline des phyllosilicates peut être imaginée comme une charpente d'anions O^{2-} ou OH^- jointifs dans laquelle les cations sont dispersés. Ceci amène à la formation de couches d'oxyde de silicium tétracoordonnés (couche tétraédrique ou T) et d'aluminium hexacoordonnés (couche octaédrique ou O). Les couches T sont constituées de tétraèdres SiO_4^{4-} (**fig. 1(a)**) reliés par les sommets dont l'assemblage forme des cavités hexagonales dites "siloxanes" (**fig. 1(c)**) Le centre de ces

cavités est occupé par des groupes hydroxyles OH. Les couches O s'empilent avec des couches d'octaèdres d'Al hexacoordonnés (**figure 2**). La **figure 3** illustre le cas d'un phyllosilicate 2/1 dioctaédrique, famille dont fait partie la montmorillonite, formée d'une couche O comprise entre deux couches T. Deux sites sur trois seulement sont occupés par des cations, le dernier étant vacant. On distingue par ailleurs les phyllosilicates trioctaédriques, dont tous les sites octaédriques de la couche O sont occupés par des cations. La liaison OH est dans ce cas perpendiculaire au plan des feuillets, tandis qu'elle est presque dans ce dernier dans les phyllosilicates 2/1 dioctaédriques. La formule générale pour les phyllosilicates 2/1 dioctaédriques est:



où X désigne le contre-ion (supposé monovalent). Les smectites sont modérément chargées, avec $x + y$ de l'ordre de 0.4 à 1.2 par unité $O_{20}(OH)_4$. Dans le cas de la montmorillonite, les substitutions isomorphiques sont surtout octaédriques (contrairement à la beidellite, phyllosilicate 2/1 dioctaédrique substitué majoritairement dans la couche tétraédrique).

I. 3. 2 Structure multi-échelles

L'épaisseur d'un feuillet de phyllosilicate 2/1 est d'environ 1nm, et ses dimensions latérales peuvent atteindre 100 nm voire quelques μm . Cette très forte anisotropie, ainsi que la présence éventuelle de contre-ions, conduit à la formation de particules d'argile aussi appelées tactoïdes (**figure 4**), empilements quasi-cristallins de quelques feuillets à quelques dizaines de feuillets dont la périodicité est visible par diffraction des rayons X. La stabilité de ces structures vient des interactions de Van der Waals, favorisées par la très grande surface de contact entre feuillets et surtout le cas échéant par les interactions coulombiennes avec les cations situés dans l'espace interfoliaire émergeant de l'empilement des feuillets (**figure 3**). Les micas et les kaolinites forment les tactoïdes les plus épais, les smectites forment en suspension dans l'eau des particules d'une dizaine de feuillets environ.

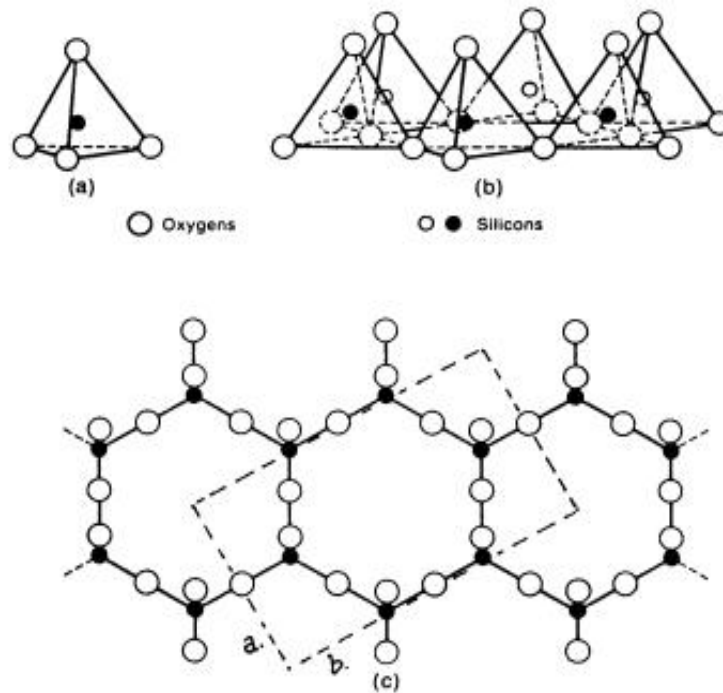


Figure 1 : Eléments structuraux : les tétraèdres, (a) un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène, (b) et (c) agencements des atomes tétraèdres.

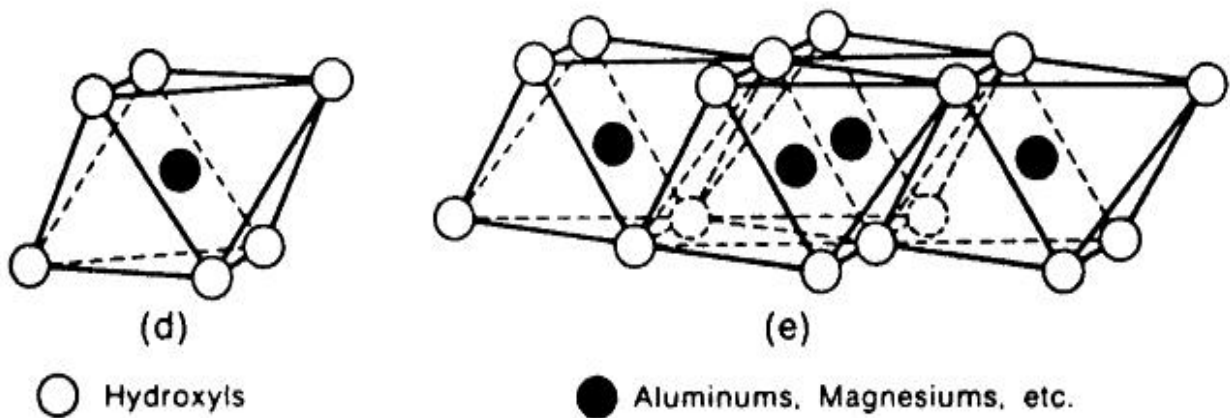


Figure 2 : Eléments structuraux : les octataèdres, (d) octaèdre constitué d'un élément central et 6OH^- , (e) agencement des octataèdres, toutes les positions cationiques sont occupées (minéral trioctaédrique)

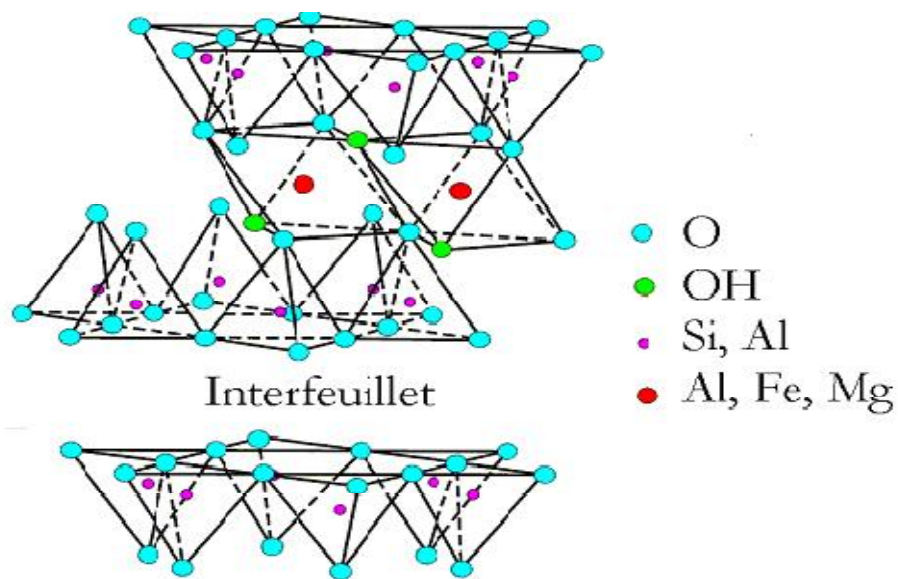


Figure 3: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Luckham et Rossi, 1999)

I. 3. 3 Les différentes porosités dans les argiles

Les différentes porosités sont classées en fonction de leur taille. On distingue ainsi pour une argile compactée (Référentiel Matériaux ; 2005)

- l'espace interfoliaire ou nanoporosité ($d_{\text{int}} \sim 1 \text{ nm}$)
- la microporosité ($\varnothing \sim 2 - 10 \text{ nm}$), associée à la porosité interparticulaire
- la mésoporosité ($\varnothing \sim 10-50 \text{ nm}$), associée aux porosités interparticulaires et intergranulaires,
- la macroporosité ($\varnothing > 50 \text{ nm}$, typiquement quelques μm), associée à la porosité intergranulaire.

Les deux derniers types sont quantifiables par porosimétrie au mercure ou adsorption d'eau ou d'azote. Seule l'adsorption d'eau (ou d'azote) permet de quantifier la porosité interfoliaire et la microporosité. Ces techniques permettent également de mesurer la surface spécifique des argiles (surface par masse de solide, en m^2/g), qui dépend de la nature des feuillets. La kaolinite, qui forme de grands feuillets, a une surface spécifique de l'ordre de $20 \text{ m}^2/\text{g}$, tandis que la montmorillonite, plus finement divisée, a une surface spécifique de l'ordre de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (Caillère et al ; 1982). Les proportions de chaque type de porosité varient selon le mode de séchage et le taux de compaction. La diminution de la porosité totale est majoritairement due

à une réduction de la macroporosité, et conduit à une augmentation des proportions de mesopores et de micropores. Dans le cas d'échantillons saturés en eau, la compaction peut également modifier l'état d'hydratation interfoliaire (Bourg et al., 2006)

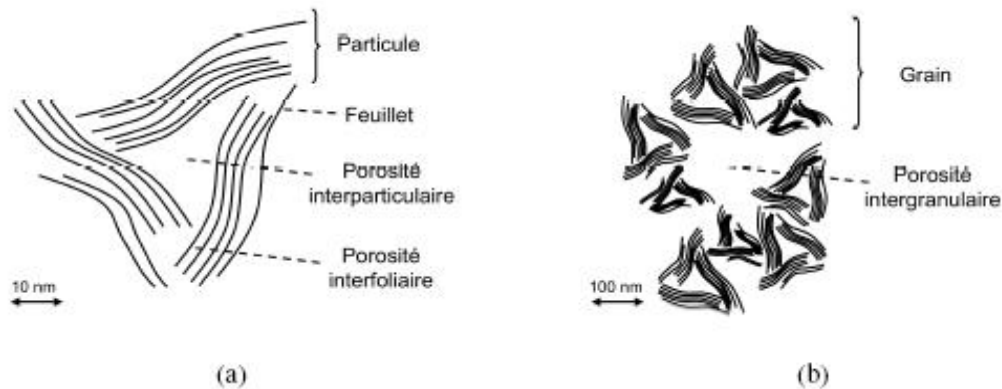


Figure 4: Schéma de la structure multi-échelles des argiles. Les empilements de feuillets forment des particules ou tactoïdes (a), qui s'agrègent en des structures plus larges (b). A chaque échelle correspond une nouvelle porosité : interfoliaire, interparticulaire et intergranulaire.

I. 4 Classification

Il existe plusieurs classes d'argiles telles que les smectites (montmorillonite, saponite), les micas (illite), kaolinite, serpentine, pyrophyllite (talç), vermiculite et sépiolite (Shichi et Takagi, 2000). On les classe principalement selon trois critères

- l'empilement des couches T et O,
- la quantité de sites octaédriques occupés par les Al^{3+} ,
- la quantité de substitutions d' Al^{3+} par des ions bivalents (souvent Mg^{2+}) dans la couche octaédrique ou de Si^{4+} par des ions trivalents Al^{3+} dans les couches tétraédriques.

Toutes ces différences de propriétés structurales ont également une importance sur les propriétés chimiques, comme la capacité d'échange cationique lorsque des cations sont présents dans la zone interfoliaire. Il peut également y avoir des variations (i) de la composition chimique par remplacement des cations constitutifs aluminium, magnésium et silicium (qui sont les atomes de base) par d'autres cations, (ii) de la nature et la quantité de cations interfeuillets et (iii) de la quantité d'eau présente dans le minéral. Il faut également

rappeler que les nomenclatures ne considèrent que les composés à l'état pur. Elles sont très différentes de la réalité naturelle beaucoup plus complexe. Il existe donc une grande diversité de composés naturels et c'est pourquoi la mise en place d'une nomenclature officielle et acceptée de tous est fondamentale, mais pose encore des problèmes.

I. 5 Propriétés des argiles

I. 5. 1 Propriétés d'adsorption de surface

D'une façon générale, les cristaux d'argile peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces: les faces basales (plans (00l)) et les faces latérales (ou bordures) (plans (hk0)) (**figure 5(a)**). Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales. La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents: c'est ce qu'on appelle l'adsorption ([Sposito, 1984](#)) en l'absence, bien entendu, d'accumulation de matière – ou formation de précipité – à l'interface liquide-solide. De manière classique, on admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets des argiles ([Zhou et Gunter, 1992](#)). On distingue tout d'abord les charges négatives relativement délocalisées sur les surfaces basales. Cet excédent de charges négatives aurait pour origine les déficits de charges positives dus aux substitutions ioniques au sein de la maille cristalline, ce qui justifie l'appellation de charge permanente de l'argile. Ensuite, les sites en bordure des feuillets sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution ; certains auteurs parlent alors de charge dépendant du pH ([Tombàcz et al., 2004](#)).

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions en solution avec les argiles ont été relevés dans la littérature ([Sposito, 1984](#); [Kraepiel et al., 1999](#)). Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique : c'est la théorie des échangeurs d'ions. Ces deux modèles, complexation de surface et échangeur d'ions, ont été très largement utilisés dans la littérature ([Alvarez-Puebla](#)

et al., 2005) pour interpréter les mécanismes d'adsorption des cations, alcalins ou autres éléments métalliques ou organiques, sur les minéraux argileux.

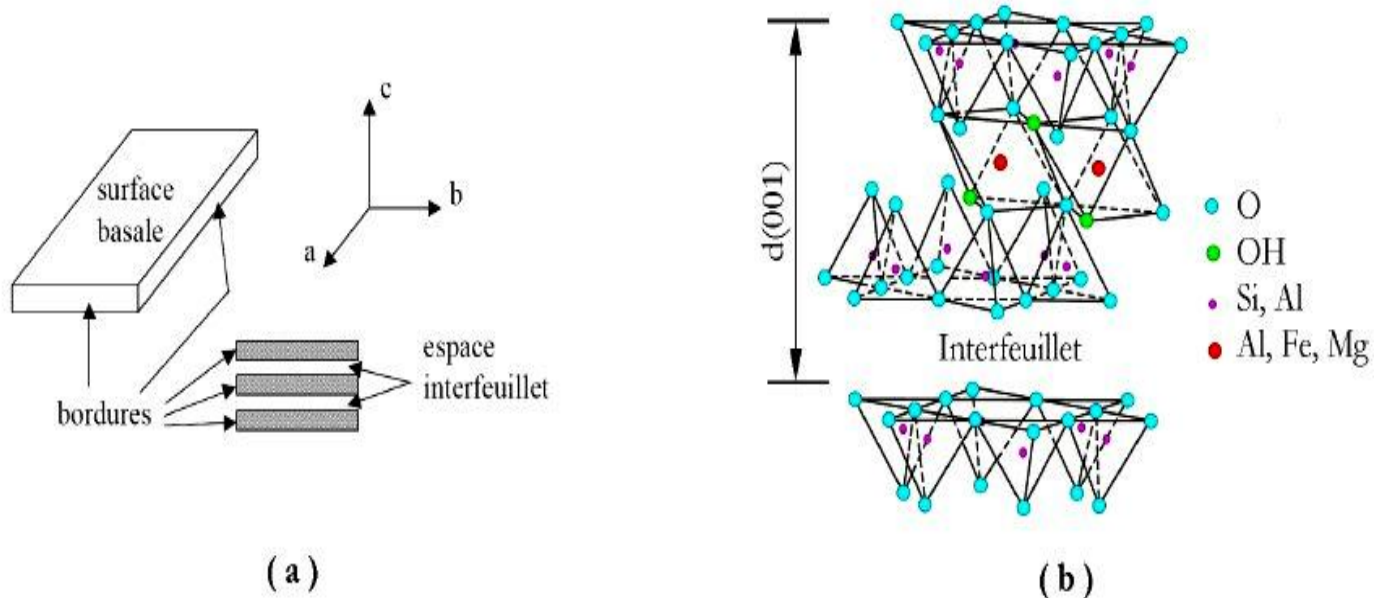


Figure 5 : a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets (cas d'une smectite) (Luckham et Rossi, 1999)

I. 5. 1. 1 Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles

Quand l'argile est en suspension dans de l'eau, les ions adsorbés à la surface des particules solides peuvent diffuser légèrement et ainsi former une double couche ionique, composée d'abord d'une couche compacte à proximité de la surface du solide puis d'une couche diffuse au fur et à mesure de l'éloignement de cette surface. En supposant que les surfaces argileuses sont chargées négativement, les interactions entre cations minéraux et ces surfaces dépendent de trois facteurs (Jolivet, 1994):

- le rayon des cations non hydratés,
- la charge des cations,
- leur énergie d'hydratation.

Un rayon ionique faible, une charge cationique élevée ou une énergie d'hydratation importante sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Pour des cations de même valence, le taux d'adsorption décroît lorsque

le rayon ionique augmente. L'accessibilité relative de la surface des particules argileuses est généralement influencée par la force ionique.

I. 5. 1. 2 Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles. La phase solide, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitution au sein du cristal argileux). On considère alors que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions. Le nombre de sites d'échange, X_i , est appelé capacité d'échange des sites de type i (CE_i exprimée en milliéquivalents par unité de masse ou de surface de l'échangeur). Ce paramètre correspond à priori à la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbée à la surface du solide.

Des études ont montré l'existence de sites multiples, on peut citer les travaux de Schutless et Huang ([Schutless et Huang, 1990](#)) Ces auteurs ont mesuré la rétention du nickel en milieu $NaClO_4$ (10^{-2} M) sur plusieurs minéraux dont des argiles. Bien que la teneur utilisée en élément métallique ne permette pas de saturer les sites superficiels des minéraux, les courbes de pourcentage d'adsorption en fonction du pH présentent clairement des paliers qu'il est difficile d'expliquer uniquement par la chimie en solution du nickel. Les auteurs ont donc conclu à l'existence probable de plusieurs types de sites d'adsorption.

I. 5. 2 Propriétés acido-basiques des sites réactionnels ([Koffi Léon Konan, 2006](#))

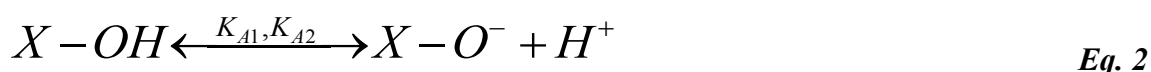
Une des propriétés importantes des argiles est la présence de groupes silanols $SiOH$ et aluminols $AlOH$ et $AlOH_2$ en bordure des feuillets provenant de la coupure des feuillets et de la saturation des liaisons rompues par dissociation de molécules d'eau. Selon le pH de la solution au contact de l'argile, ces sites sont susceptibles de perdre ou d'accepter des protons, ce qui confère une charge positive ou négative aux bords des feuillets.

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné à ces groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux.

On peut distinguer deux types d'acido-basicité :

➤ l'acido-basicité au sens de Brönsted

Lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes :



où K_{A1} et K_{A2} sont les constantes de ces équilibres. En milieu acide, c'est l'espèce $X-OH_2^+$ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est $X-O^-$. En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en $X-OH_2^+$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle qu'on appelle point isoélectrique (pH_{pzc} (pzc : point zéro charge)). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation suivante:

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) \quad \text{Eq. 3}$$

➤ l'acido-basicité au sens de Lewis

Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH^- , donneur d'électrons, ou à un autre donneur L^- , base plus forte, selon l'équilibre suivant:



D'après la littérature, les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules argileuses. Ainsi, les atomes de silicium de bordure fixeraient des groupements OH^- pour donner des entités silanols ($Si-OH$) ionisables

ayant un comportement acide ($\text{Si-O}^-/\text{H}^+$). Les atomes d'aluminium de bordure, à caractère plutôt amphotère, fixeraient des protons H^+ ou des ions hydroxyle OH^- .

En ce qui concerne le comportement des argiles en milieu aqueux [Sposito, 1984](#) et [Zhou et Gunter, 1992](#) considèrent que les surfaces basales siliceuses sont chargées négativement tandis que les surfaces basales alumineuses seraient chargées positivement. Quant aux surfaces latérales elles seraient électriquement neutres. Contrairement à l'idée généralement admise qui attribue les phénomènes d'adsorption au seul fait des liaisons coupées des surfaces latérales, [Carty, 1999](#) a observé dans une kaolinite bien cristallisée, qu'il faut beaucoup plus de dispersant que ne peuvent adsorber les surfaces latérales pour disperser une suspension de kaolinite. En effet, l'ensemble des sites d'adsorption des surfaces latérales plus celui d'une des surfaces basales représentent 59% des sites totaux d'adsorption, ce qui correspond à la demande en dispersant de cette kaolinite. Cependant, son raisonnement est basé sur une approche de type Brönsted, malgré l'absence de groupements ionisables sur les faces basales.

Comme il a été rappelé précédemment, les théories d'adsorption supposent que les liaisons sont coupées. Cette affirmation doit être examinée en considérant la nature des atomes de surface. Dans les oxydes (à l'exception des oxydes de cations monovalents ou divalents), les atomes d'oxygène sont majoritaires en nombre. Par ailleurs, le rayon des atomes d'oxygène est pratiquement le triple de celui des atomes de silicium ou de celui des atomes d'aluminium. De ce fait, les minéraux argileux se caractérisent par une surface presque dense d'oxygène et/ou d'hydroxyle et les mécanismes d'interaction entre les minéraux argileux et les solutions aqueuses impliqueront davantage ces deux espèces.

Par ailleurs, la littérature prétend que l'adsorption des faces basales serait le fait de cations en substitution dans les sites tétraédriques ou octaédriques. Une objection peut être formulée à l'encontre de cette affirmation. Elle est liée à la description des liaisons de surface. Une kaolinite est caractérisée par une quasi absence de substitution aussi bien dans la couche tétraédrique qu'octaédrique. De plus, si l'on peut admettre que, pour les surfaces latérales des kaolinites, les liaisons sont effectivement coupées, il n'en est rien pour les surfaces basales. Or ces surfaces, comme l'a montré expérimentalement Carty ([Carty, 1999](#)), même si l'interprétation qu'il en donne est sujette à caution, peuvent interagir avec le milieu environnant. Cette affirmation est contraire à l'idée selon laquelle, seules les liaisons coupées sont impliquées dans les réactions d'adsorption. De même, l'approche de type Brönsted ne permet pas d'inclure certaines réactions qui s'apparentent à des neutralisations, mais qui n'impliquent pas de transfert de proton. D'où la nécessité de développer une approche de type

Lewis qui affecte des capacités d'adsorption à des sites de surface qui ne sont pas impliqués dans un transfert de charge électrique, mais qui sont donneurs ou accepteurs d'électrons. Ainsi, toute formation d'une liaison par coordinence (donneur-accepteur de doublet) constitue une réaction acido-basique dont le résultat est la formation d'une liaison de covalence. Le produit obtenu est un complexe. Cette théorie présente l'avantage d'être valable pour des solvants autres que l'eau. Ainsi chaque atome d'oxygène sur une surface basale siliceuse étant lié à deux atomes de silicium a ses deux doublets libres pour fixer des accepteurs d'électrons (cations ou hydrogène des molécules d'eau). De même, sur la surface basale alumineuse contenant le groupement OH, les liaisons O-H sont polarisées du fait de la différence d'électronégativité des atomes liés. Autrement dit, l'un des atomes, l'hydrogène, est accepteur d'électrons tandis que l'autre atome, l'oxygène, est donneur d'électrons. Cela entraîne la fixation de donneurs ou d'accepteurs selon l'atome considéré. Quant à la surface latérale, elle est occupée par des atomes d'oxygène, plus volumineux et plus nombreux que les atomes de silicium ou d'aluminium. Après rupture de la liaison Si-O à caractère covalent, l'atome d'oxygène aura un électron célibataire. Il aura alors tendance à accepter un électron pour atteindre la structure électronique de l'octet. Dans le cas de la rupture de la liaison Al-O à caractère ionique marqué, l'atome d'oxygène qui est plus électronégatif que l'atome d'aluminium se retrouve avec deux doublets électroniques. Il aura tendance à interagir avec des accepteurs d'électrons qui peuvent être les atomes d'hydrogène appartenant aux molécules d'eau et/ou les cations en solution.

I. 6 La Montmorillonite (TOT)

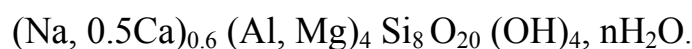
La présentation générale des argiles nous a permis de replacer les smectites par rapport à leurs structures dans la gamme des argiles. Les smectites et notamment la montmorillonite présentent un comportement différent des autres argiles : leur structure se modifie au cours de son hydratation. La montmorillonite est le matériau sur lequel va reposer notre travail, on essayera donc de donner un peu plus de détails sur celui-ci.

La montmorillonite du nom de la localité de Montmorillon (dans la Vienne, en France), a été décrite par [Mauduyt, 1847](#), [Deer et al., 1965](#) ; [Bailey, 1991](#). Elle fait partie de la classe chimique des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, d'oxygène, d'aluminium et de magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets : certains aluminiums sont remplacés par des atomes de charge inférieure. Un déficit de charge du feuillet apparaît et il est nécessaire d'insérer des cations compensateurs dans la structure, pour obtenir un matériau électriquement neutre. Les cations compensateurs les plus

communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium (Na^+) et le calcium (Ca^{2+}). Certaines impuretés, telles que le potassium, le césium, le mercure ou le titane peuvent se trouver sous forme de traces dans le matériau. Le groupe d'appartenance de la montmorillonite est le groupe des smectites (matériaux ayant un fort pouvoir adsorbant d'eau et de grandes capacités d'échange de cations). De ce fait, en présence d'eau, la montmorillonite est « gonflante », c'est à dire qu'elle adsorbe l'eau dans l'espace entre les feuillets, espace interfoliaire, et dans toute autre porosité accessible. En présence d'eau, les cations sont à l'état hydraté. Cet état modifie les forces électriques et provoque un éloignement des feuillets les uns des autres, d'où le gonflement. L'influence de l'état d'hydratation de l'argile sur le gonflement de la structure peut être comprise qualitativement en considérant les forces électrostatiques existant entre le cation interfoliaire et la surface. Ces forces diminuent lorsque des molécules d'eau viennent écranter les interactions électrostatiques. On peut donc relier les notions d'hydratation des argiles et de gonflement avec les interactions électrostatiques.

I. 6. 1 Formule de la montmorillonite

Une formule structurale typique d'une montmorillonite est :



De système cristallin monoclinique, dont les paramètres de la maille sont :

$a = 5.17 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $b = 8.94 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $c = 9.95 \pm 0.06 \text{ \AA}$; $\beta = 99^\circ 54' \pm 30'$ (Mauduyt, 1847 ; Tsipurski et Drits, 1984 ; Yan et al., 1996)

I. 6. 2 Microstructure de la montmorillonite

La montmorillonite à l'échelle microscopique est faite de différents « objets » qui la caractérisent (figure 6)

➤ *Le feuillet*

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (TOT). Entre deux feuillets il existe un espace appelé espace interfoliaire, celui-ci contient à sa surface les ions compensateurs échangeables avec d'autres cations, ces ions sont généralement des ions lithium, calcium, sodium, magnésium.

➤ **La particule primaire**

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs.

➤ **L'agrégat**

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm) appelés agrégats. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre, avec des dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Par définition des phyllosilicates, la structure de base de la montmorillonite (TOT) est formée par des tétraèdres de SiO_4 , leur assemblage forme la couche tétraédrique (T), et des octaèdres de AlO_6 et leur assemblage forme la couche octaédrique (O). Les couches TOT forment le feuillet. Entre deux feuillets se logent les cations compensateurs (**figure 5 (b) p. 14**). Les substitutions ont principalement lieu dans les couches octaédriques par un remplacement des ions Al^{3+} par Mg^{2+} . Quant aux cations compensateurs, leur position dépend de leur taille : les sites favorables pour les cations interfoliaires dépendent de la nature du cation et sont fonction de la charge du feuillet. Généralement les cations compensateurs vont se retrouver au sein d'une cavité hexagonale.

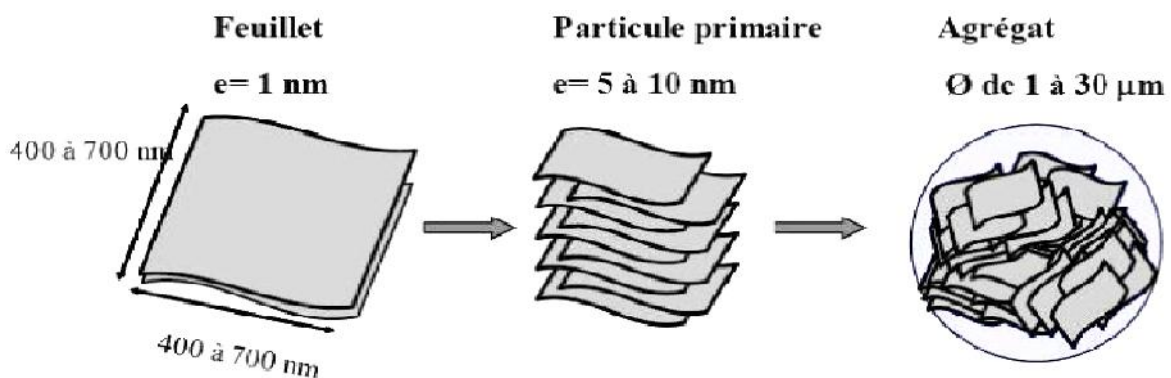


Figure 6 : Microstructure de la montmorillonite

I. 6. 3 Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite

I. 6. 3. 1 Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC correspond à la quantité de cations pouvant être mobiles et échangés dans la structure. Elle permet de quantifier les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis des cations. S'il peut y avoir échange de cations, cela signifie que ces derniers ne sont pas irrémédiablement liés aux feuillets et que l'hydratation influence les liaisons cations-feuillets. Les valeurs généralement admises pour quelques matériaux sont mentionnées dans le Tableau II où nous avons ajouté celle de la montmorillonite de Hammam Boughrara. Elles sont exprimées en milli-équivalents (meq) pour 100g d'argile. Cette grandeur expérimentale est admise comme une mesure du nombre total de sites superficiels disponibles aux cations. Cependant, certains résultats expérimentaux pointent la limite de ce paramètre. Par exemple, des mesures d'adsorption de sodium sur une kaolinite de Cornouaille effectuées par Ferris et Jepson (Ferris et Jepson, 1975) montrent l'existence d'un palier de saturation couvrant le domaine de pH 3 à 5, suivi d'une augmentation de la quantité de sodium adsorbé en milieu plus basique. S'il est possible d'attribuer le palier à une compensation complète des charges négatives portées par un groupe homogène donné de sites réactionnels, il faut alors admettre que la remontée en milieu basique correspond à l'amorce de la saturation d'un deuxième type de sites. Cette interprétation est d'autant plus plausible qu'elle permet de comprendre les différences de valeurs trouvées suivant l'élément (césium ou calcium adsorbés, mesurés par ailleurs par les mêmes auteurs).

I. 6. 3. 2 Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. Il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. Tenant compte de ces deux propriétés très importantes, les argiles, et particulièrement les montmorillonites, sont souvent traitées, modifiées, et utilisées dans diverses applications industrielles.

I. 6. 4 Hydratation de la montmorillonite : les différents types d'eau

Aux différents éléments de structure, il est possible d'associer différents types d'eaux impliquées dans l'hydratation des argiles. Théoriquement on peut distinguer 3 à 4 types d'eau :

- L'eau interfoliaire fortement liée aux cations et aux surfaces observée en spectroscopie infra-rouge (Rinnert, 2004 ; Marry, 2002 ; Chatterjee et al., 1999). Elle correspond aux molécules d'eau formant la première et, s'il y a lieu, la seconde couche d'eau autour des cations ou sur les surfaces. Cette eau s'évapore à 192-200 °C.
- L'eau interfoliaire « restante » qui doit avoir un comportement assez différent des molécules d'eau interfoliaires fortement fixées aux surfaces interfoliaires et aux cations puisqu'elle se situe assez loin des charges cationiques ou anioniques. Cette eau correspond à l'eau qui rentre une fois que les surfaces et les cations ont été totalement saturés en eau : elle produit le gonflement osmotique.
- L'eau qui se trouve en surface des particules et dans les pores de petite taille (2-50 nm). Cette eau ne peut pas être facilement extraite car elle est intimement liée à la smectite. L'extraction de cette eau ne peut se faire qu'à des températures supérieures à 500 °C, cette eau est appelée eau structurale.
- L'eau qui se trouve dans la macroporosité et qui est souvent nommée “ eau libre ”. Cette eau est la première eau qui va partir lorsque l'on sèche l'argile. Elle s'évapore à 56 °C.

Tableau I : Ordre de grandeur de la CEC et de la surface spécifique pour trois types d'argile (Guggenheim et Martin, 1995).

<u>Matériaux argileux</u>	<u>CEC (meq/100g)</u>	<u>Surface spécifique (m²/g)</u>
Kaolinite	3-15	15
Illite	10-40	30
Smectite	80-150	800
montmorillonite de Hammam Boughrara	90-120 (Boutahala et Tedjar, 1993) 80-120 (Khalaf et al.,1997)	600-800 (Mesurée à l'éthylène glycol)