



**HAL**  
open science

# Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imogolite et les allophanes

Laurence Denaix

► **To cite this version:**

Laurence Denaix. Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imogolite et les allophanes. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 1993. Français. NNT : . tel-02850592

**HAL Id: tel-02850592**

**<https://hal.inrae.fr/tel-02850592>**

Submitted on 7 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

*Spécialité :*

Sciences de la Terre - Pédologie

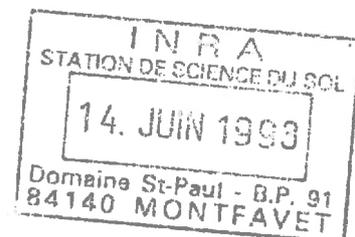
*présentée par*

Mademoiselle Laurence DENAIX

pour obtenir le grade de docteur de l'Université PARIS VI.

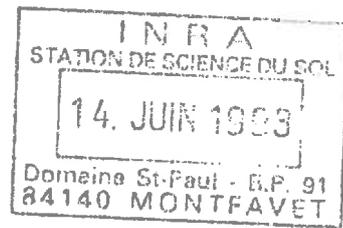
**Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires :  
l'imogolite et les allophanes.**

*soutenue le 21 janvier 1993.*



devant le jury composé de :

M. G. PEDRO Président  
M. A. HERBILLON Rapporteur  
M. J.Y. BOTTERO Rapporteur  
Mme D. TCHOUBAR  
M. J. LIVAGE  
M. D. MASSIOT  
M. M. ROBERT



***"D'un mot : tout est à dire et surtout ce qui a déjà été dit !"***

***V. JANKELEVITCH.***

*Aucune thèse ne se fait en solitaire. En particulier, le travail que je vous présente est l'oeuvre d'un ensemble de personnes sans l'aide desquelles je n'aurais pu aboutir.*

*A l'INRA tout d'abord, où j'ai été nommée A.S.C., j'ai bénéficié du soutien de messieurs Mamy et Stengel, chefs de départements, et de madame Martine Tercé, directeur de la Station de Science du Sol de Versailles où j'ai été affectée.*

*Monsieur Michel Robert m'a également apporté son concours en me proposant ce sujet qu'il a toujours soutenu et en acceptant de participer à ce jury.*

*Tous les collègues de la Station, chacun à sa manière, m'ont apporté leur aide. Qu'ils soient ici tous remerciés et plus particulièrement Isabelle Lamy qui m'a initiée aux mesures des charges de surface et a dirigé l'étude de potentiométrie ainsi que Martine Phan qui a réalisé les expériences dans ce domaine. Je n'oublie pas Madeleine Lemain à qui je dois les tirages photographiques.*

*J'ai été détachée au laboratoire de Cristallographie de l'Université d'Orléans, devenu par la suite CRMD, où j'ai bénéficié d'un environnement intellectuel très favorable. J'y ai reçu un accueil très chaleureux et je tenais à remercier monsieur Henri Van Damme, directeur du CRMD, ainsi que les membres du laboratoire avec qui j'ai eu de fructueuses discussions. Plus particulièrement, je dois un grand merci à monsieur Charles Henry Pons qui a su être toujours disponible tant pour une aide technique sur le Rigaku que pour des conseils divers. De même, je voudrais remercier monsieur Christian Clinard grâce à qui j'ai obtenu des résultats, notamment en diffraction électronique, sur des échantillons complexes. J'ai également une pensée spéciale pour les thésards du labo, Pierre et Nathalie, qui m'ont aidée dans la vie de tous les jours.*

*Il m'est tout particulièrement agréable de remercier madame Denise Tchoubar, sans laquelle je n'aurais pu mener à bien ces travaux. Elle a tout d'abord accepté de diriger ces recherches sur un objet d'étude difficile et m'a accueillie au laboratoire de Cristallographie qu'elle dirigeait. Elle a toujours su trouver le temps et la patience pour initier la néophyte que j'étais à la diffusion des rayons X. Elle m'a ainsi communiqué son goût et son enthousiasme pour la recherche et a été disponible à toutes les étapes du travail. Pour cette aide et ce soutien, tant moral que scientifique, je lui adresse mes plus sincères remerciements.*

*Je voudrais également remercier monsieur Jean Yves Bottero, non seulement d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail mais surtout pour son accueil, ses conseils et les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons pu avoir. Il m'a ouvert les portes du Laboratoire Environnement et Minéralurgie à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy où j'ai toujours été bien accueillie, en particulier par Francine Didier, Fabien Thomas, Armand Masion et Bruno Lartiges. Je*

dédie à ces derniers les résultats obtenus au L.U.R.E., souvenirs d'heures de manip parfois éprouvantes mais toujours passées dans la bonne humeur.

Au L.U.R.E., j'ai bénéficié de l'aide de Patrice Vachette, Claudine Williams, Claudie Burgaud et je les remercie de leur disponibilité.

Je remercie monsieur Canet pour m'avoir accueillie dans le laboratoire de R.M.N. théorique de l'Université de Nancy I et monsieur Takely qui a aidé à la réalisation des premiers spectres en R.M.N. de l'aluminium, toujours avec gentillesse et disponibilité. J'ai été très bien accueillie par Dominique Massiot, au C.R.P.H.T. à Orléans, qui a accepté, malgré les difficultés du problème, de m'aider à mieux comprendre la structure de ces systèmes désordonnés grâce à l'information apportée par la RMN. Je le remercie pour sa disponibilité et également d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes échantillons auront voyagé jusqu'en Espagne où monsieur Jesus Sanz a accepté d'observer certains échantillons en RMN du silicium, je l'en remercie.

Enfin, je voudrais remercier monsieur Pédro d'avoir accepté la présidence de ce jury. Je tiens à remercier également monsieur Herbillon d'avoir été rapporteur de ce travail et monsieur Livage d'avoir accepté de se pencher sur ces travaux quelque peu éloignés de son domaine.

Je ne voudrais pas terminer sans remercier tous les Eurodoctiens et Eurodoctiennes dont l'amitié m'a aidée à surmonter les passages difficiles.

Merci à tous.

## Chapitre I

### **SYNTHESE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.**

## Chapitre II

### **ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES PROPRIETES DES PRECURSEURS DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.**

## Chapitre III

### **STRUCTURE ET PROPRIETES DES ALUMINOSILICATES STABLES : L'IMOGOLITE ET LES ALLOPHANES.**

## Chapitre IV

### **AGREGATION DE PARTICULES - FORMATION DE GELS.**

## Chapitre V

### **DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE.**

## Annexe I

### **DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X.**

## Annexe II

### **LA RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE : APPLICATION A L'ETUDE DES COLLOIDES MINERAUX.**

## Annexe III

### **ETUDE DES PROPRIETES DE SURFACE.**

## Annexe IV

### **MODELE DES CHARGES PARTIELLES.**

# INTRODUCTION

## 1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

### 1.1 Historique

Une récente publication de la lettre de l'AIPEA [1] permet de retracer l'historique des découvertes sur la structure des allophanes. Nous allons ici rappeler comment, en exploitant les techniques toujours plus perfectionnées que mettent à notre disposition les physiciens, les différents chercheurs ont réussi à approfondir nos connaissances sur ces aluminosilicates mal cristallisés des sols.

C'est en 1934 [2] qu'apparaît la première définition du terme "allophane" : *"matériau amorphe communément associé à de l'halloysite n'ayant ni structure cristalline ni composition chimique définie. Le nom d'allophane pourrait être donné aux seules solutions mixtes de silicium, aluminium, eau et autres bases mineures, les proportions de ces différents constituants pouvant varier"*. Le premier aluminosilicate non cristallin venait d'être mis en évidence. Cette définition allait être affinée en fonction des recherches successives.

En 1955, Brown [3] restreint cette définition aux aluminosilicates amorphes de rapport molaire Al/Si égal à 1. En 1968, Furkert et Fieldes [4] proposent ce nom pour tous les minéraux des sols caractérisés par un désordre structural aléatoire. Toutes ces études se fondaient sur des analyses chimiques et des études en diffraction des rayons X. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission, grâce à ses forts grossissements, va permettre l'observation de la morphologie de ces "amorphes". Sur un dépôt d'argile extraite d'un andosol et très riche en "amorphes", Yoshinaga et Aomine [5], mettent en évidence en 1962 une espèce aluminosilicatée fibreuse qui donne, en micro-diffraction électronique, des halos de diffraction. Cette espèce, qu'ils nomment imogolite, du nom "Imogo" de la région de provenance du sol, est reconnue comme espèce minérale nouvelle par l'AIPEA en 1970 [6]. Il existe donc au moins deux types d'aluminosilicates "amorphes" : l'imogolite et l'allophane. Plusieurs structures seront alors proposées pour l'imogolite [7, 8] dont celle qui est aujourd'hui reconnue par tous [9] sous la forme d'un cylindre creux (figure 1).

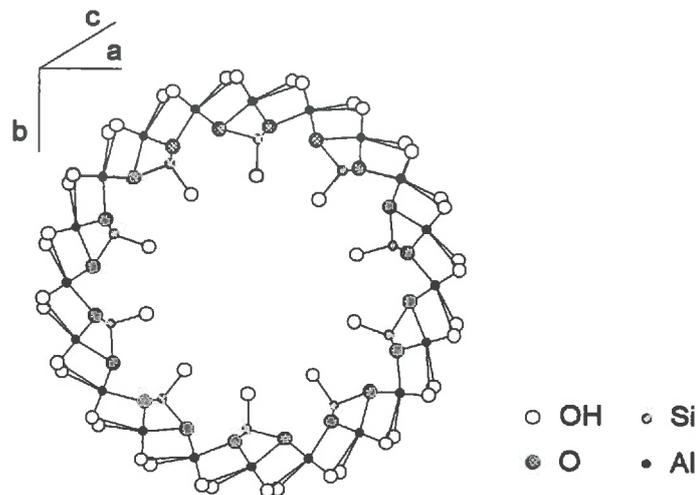


Figure 1 : Représentation de la structure de l'imogolite (d'après [9])

Une nouvelle définition est alors proposée pour l'allophane [10]. Elle met en évidence la variabilité de sa composition chimique, la prédominance de liaisons de type Si-O-Al (ponts oxo) et son ordre à courte distance. Jusqu'en 1980, l'allophane était considéré comme un minéral unique à désordre aléatoire. Les travaux de Parfitt et Henmi [11, 12] en spectroscopie infra rouge permettent de distinguer deux types d'allophanes ; "Allophane" est désormais le nom générique donné au "groupe d'aluminosilicates hydratés constitués de particules sphériques creuses de diamètre 3.5 à 5 nanomètres ayant un rapport molaire Al/Si variant de 2 à 1" [13].

Dans ce groupe, plusieurs types d'allophanes sont distingués :

- l'allophane de type protoimogolite : de structure proche de l'imogolite, il s'en différencie par sa forme sphéroïdale [14, 15].
- l'allophane de type feldspathoïde hydraté : de rapport Al/Si de 0.5-0.6, formé à un pH proche de 6 à partir de  $Al(OH)_4^-$  [16, 17, 18].
- l'allophane de type halloysite : de rapport Al/Si proche de 1, ses sites silicium sont très polymérisés et il possède des sites aluminium tétraédriques.

En pratique, ces différents types d'allophanes sont très difficiles à isoler dans les sols, ce qui rend l'étude de leur structure difficile.

L'application récente de la Résonance Magnétique Nucléaire du solide à la minéralogie et, en particulier, à l'étude des aluminosilicates "amorphes" a permis de préciser l'ordre local dans ces constituants. L'utilisation du  $^{29}Si$  comme sonde

a mis en évidence un seul environnement pour le silicium dans l'imogolite [19] : chaque silicium est lié d'une part à trois aluminium par un pont oxo, et d'autre part à un hydroxyle. Cet environnement donne en R.M.N. un pic de déplacement chimique à - 78 ppm par rapport au tétraméthoxysilane et correspond à la structure décrite par Cradwick et al. [9].

Le précurseur en solution de l'imogolite, la protoimogolite, présente le même déplacement chimique (donc la même structure locale) [20] et peut ainsi être identifié.

La structure locale des allophanes semble plus complexe et les observations faites en R.M.N. [21, 22, 23] semblent confirmer les résultats obtenus par d'autres techniques, c'est-à-dire :

- la présence d'aluminium tétraédrique,
- un plus grand degré de polymérisation du silicium,
- l'existence de différents types d'allophanes.

Dans la suite de notre étude, nous utiliserons le terme "allophanes" pour parler des différents types d'aluminosilicates mal cristallisés de forme sphéroïdale.

## **1.2 Composés naturels.**

C'est dans les sols volcaniques, les andosols, que les allophanes et l'imogolite ont tout d'abord été observés [5]. Dans les sols développés sur ponces volcaniques, l'imogolite se développe en gel sur le pourtour de ponces, et les allophanes à l'intérieur de celles-ci [24]. Toutefois, l'imogolite n'est pas présente dans tous les types d'andosols.

D'autre part, ces minéraux apparaissent dans des podzols et certains sols bruns forestiers [25, 26, 27].

Dans les podzols, ils ne s'observent que dans les couches les plus profondes : les horizons B<sub>2</sub>, B<sub>s</sub> et C. Cette répartition serait liée à leurs conditions de formation. Deux hypothèses s'affrontent quant à la synthèse d'imogolite dans les podzols : soit la forme précurseur de l'imogolite, la protoimogolite, serait une forme mobile de l'aluminium et du silicium qui se formerait dans n'importe quel horizon mais qui ne finirait sa croissance cristalline que sous une certaine ambiance physico-chimique [28] ; soit la nucléation et la croissance cristalline ne

seraient pas séparées dans le temps ni dans l'espace, l'imogolite se formerait alors à partir du silicium présent dans les eaux de percolation et de l'aluminium libéré par digestion microbienne des complexes organo-alumineux [29].

Dans les andosols, une première hypothèse expliquait la synthèse de l'imogolite, phase relativement ordonnée, par la croissance à partir de précurseurs : les allophanes, phase plus désorganisée [30]. Celle-ci a maintenant été abandonnée et il semble aujourd'hui que ces minéraux soient synthétisés de manière distincte. L'imogolite se forme en milieu ouvert, en conditions de fort drainage et en milieu acide [31], alors que les allophanes semblent se former en conditions plus confinées ou en milieu basique [32].

Les andosols renferment une très grande quantité de matière organique. En s'associant avec l'imogolite et les allophanes, elle forme des agrégats très stables [33]. D'autre part, plus la quantité de carbone est importante, plus faible est la quantité d'allophanes et d'imogolite. Ceci semble indiquer que la synthèse de l'allophane et de l'imogolite serait inhibée par la présence de matière organique [34].

Il existe peu d'allophanes d'origine sédimentaire. L'allophane de Silica Spring fait exception. Celui-ci, déposé dans le lit d'une rivière de Nouvelle Zélande [35], a une structure bien particulière qui semble être complètement différente de celle des allophanes d'origine pédologique [36].

### **1.3 Propriétés chimiques de ces minéraux.**

De nombreuses études ont été réalisées sur les propriétés chimiques des andosols ou des fractions argileuses extraites de ces sols. Il y a par contre peu de travaux sur les minéraux allophanes ou imogolite synthétiques.

Ces minéraux possèdent des charges de surface variables avec le pH et la force ionique. Leurs propriétés d'adsorption vont donc dépendre essentiellement de ces deux facteurs. De plus, ils présentent des propriétés d'acide faible.

Le point de charge nulle (ZPC) varie de 5.5 à 6.6 pour des allophanes synthétiques et de 3.9 à 6.1 pour des allophanes naturels avec un rapport Al/Si croissant. Il est de 6.5 pour l'imogolite [11, 37, 38].

L'adsorption des anions fluorure et phosphate se fait de manière spécifique. Cette adsorption est dépendante du pH et de la concentration en colloïdes dans la suspension. En particulier, l'adsorption de l'ion phosphate augmente avec le

rapport Al/Si dans les allophanes synthétiques et naturels et est plus faible sur l'imogolite que sur les allophanes [11, 37].

Sur l'imogolite, les anions chlore sont quantitativement plus adsorbés que les perchlorates [37]. Ainsi, les mesures des charges positives développées par la surface de l'imogolite peuvent être faussées par le contre-ion du cation.

Les métaux lourds sont également adsorbés de manière spécifique dans l'ordre décroissant : Pb, Cu > Zn > Co, Cd [39, 40]. Le cuivre et le cobalt sont chemisorbés et l'adsorption du cuivre sur l'allophane augmente avec le rapport Al/Si [41].

Les propriétés de surface qui gouvernent les réactions de surface dépendent de la structure de ces minéraux mal organisés. C'est pourquoi il paraît essentiel, afin de pouvoir comprendre les réactions de complexation, de connaître parfaitement les minéraux développant des surfaces réactives. Cela va être l'objet de notre étude.

## **2. DESCRIPTION DE L'ETUDE.**

### **2.1 Le thème de l'étude**

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure de l'imogolite est bien connue. Par contre, de nombreuses hypothèses contradictoires existent tant sur le mécanisme de synthèse que sur la structure de la protoimogolite. Si ce colloïde est réellement très petit et possède les mêmes propriétés de surface que l'imogolite, il peut circuler le long des profils de sols en étant un vecteur de transport d'anions ou de cations, par exemple de métaux lourds. Si l'imogolite se forme dans des conditions physico-chimiques bien particulières, est-ce aussi le cas de son précurseur en solution ? Celui-ci ne peut-il pas se former dans d'autres types de sols que les andosols ou les podzols ? La nucléation du précurseur et la croissance de l'imogolite sont-elles des réactions simultanées ou séparées dans le temps ?

De plus, il est intéressant de se demander quelles sont les différences de structure possibles entre les précurseurs de l'imogolite et ceux des allophanes. La connaissance de ces précurseurs, forme plus simple, nous permettra-t-elle de mieux appréhender la structure de ces mêmes allophanes ?

Un autre problème concerne l'organisation de ces colloïdes une fois formés. Comment s'agrègent-ils et quels sont les facteurs favorisant l'agrégation ? Cette question nous conduira aussi à nous intéresser aux charges de surface développées par ces constituants.

Nous allons, dans ce mémoire, nous intéresser à la synthèse de l'imogolite et des allophanes et, en particulier, aux mécanismes chimiques pouvant être à l'origine de la formation des espèces. Puis, nous étudierons la structure des ces différentes espèces stables : d'une part les précurseurs, d'autre part les colloïdes finaux (imogolite, allophanes). Enfin, nous observerons la structure des agrégats formés par ces constituants et les conditions physico-chimiques responsables de cette agrégation.

***Ainsi, nous suivrons pas à pas la formation de ces silicates à partir de solutions d'aluminium et de silicium au moyen de méthodes révélant d'une part l'ordre local, telle la spectroscopie R.M.N., et d'autre part, l'organisation à plus grande distance par Diffusion Centrale des Rayons X.***

## **2.2 La méthode d'étude**

Afin de tenter de répondre à ces différentes interrogations, nous nous proposons d'étudier chaque étape de formation de ces minéraux. Pour cela, il nous est impossible de travailler à partir de matériaux provenant du milieu naturel. Nous étudierons la synthèse de ces aluminosilicates à partir d'un protocole établi au laboratoire et nous suivrons l'évolution des espèces synthétisées. Celles-ci seront, lorsque cela sera possible, comparées à des espèces naturelles.

A chaque étape, nous tenterons de décrire les structures formées et de comprendre les mécanismes de formation, en mettant en évidence les conditions physico-chimiques conduisant à cette évolution. En particulier, nous tenterons de distinguer les voies de synthèse conduisant vers une structure de type allophane et celles responsables d'une structure de type imogolite, en essayant d'analyser les différences ou les similitudes entre les deux systèmes.

La forme des particules et la structure des agrégats seront étudiées en microscopie électronique à transmission et en diffusion centrale des rayons X. L'étude de la structure à l'échelle locale se fera par R.M.N. du solide. La synthèse et le développement de charges de surface seront suivis par potentiométrie.

Grâce à toutes ces techniques, présentées dans les différentes annexes, nous tenterons de préciser les mécanismes de formation et d'agrégation de l'imogolite et de différents types d'allophanes synthétiques. Nous élargirons ensuite cette étude afin de formuler des hypothèses concernant la formation de ces colloïdes dans les milieux complexes que sont les sols.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] Parfitt R., 1992, Definitions of allophanes, *Assoc. Int. Etud. Argiles (AIPEA) Newsletter*, **28**, 16-19.
- [2] Ross C.S., Kerr P.F., 1934, Halloysite and allophane, *Geol. Surv. Prof. Pap.*, **185G**, 135-148.
- [3] Brown G., 1955, Report of the clay minerals group subcommittee on nomenclature of clay minerals, *Clay Miner. Bull.*, **2**, 294-302.
- [4] Furkert R.J., Fieldes M., 1968, Allophanes in New-Zeland soils, *Trans. Int. Congr. Soil Sci.*, *9th, Adelaid Australia*, **3**, 133-141.
- [5] Yoshinaga N., Aomine S., 1962b, Imogolite in some Ando soils, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **8**, 22-29.
- [6] Brindley G.W., Pedro G., 1970, Report of the AIPEA nomenclature committee, *Assoc. Int. Etud. Argiles (AIPEA) Newsletter*, **4**, 3-4.
- [7] Russell J.D., McHardy W.J., Fraser A.R., 1969, Imogolite : a unique aluminosilicate, *Clay Miner.*, **8**, 87-99.
- [8] Wada K., Yoshinaga N., 1969, The structure of imogolite, *Am. Miner.*, **54**, 50-71.
- [9] Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D., Masson C.R., Wada K., Yoshinaga N., 1972, Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure, *Nature Phys. Sci.*, **240**, 187-189.
- [10] van Olphen H., 1971, Amorphous clay materials, *Science*, **171**, 90-91.
- [11] Parfitt R.L., Henmi T., 1980, Structure of some allophanes from New Zeland, *Clays Clay Miner.*, **28**, 285-294.
- [12] Parfitt R.L., Furkert R.J., Henmi T., 1980, Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra, *Clays Clay Miner.*, **28**, 328-334.
- [13] Wada K., 1989, Allophane and Imogolite, in *Minerals in Soil Environments (2nd Edition)*, 1051-1087.
- [14] Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M., Palmieri F., Violante P., Nakai M., Yoshinaga N., 1978, Imogolite and protoimogolite in an Italian soil developed on volcanic ash, *Clay Min.*, **13**, 271-274.

- [15] Parfitt R.L., 1990, Allophane in New Zeland - A Review, *Aust. J. Soil Res.*, **28**, 343-360.
- [16] Wells N., Childs C.W., Downes C.J., 1977, Silica Spring Tongariro National Park, New Zeland - Analysis of the spring water and characterization of the aluminosilicate deposit, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1498-1506.
- [17] Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M., 1979, Characterization of the chemical structure of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1417-1420.
- [18] Childs C.W., Parfitt R.L., Newman R.H., 1990, Structural studies of Silica Spring Allophane, *Clay Min.*, **25**, 329-341.
- [19] Barron P.F., Wilson M.A., Campbell A.S., Frost R.L., 1982, Detection of imogolite in soils using  $^{29}\text{Si}$  NMR, *Nature*, **299**, 616-618.
- [20] Goodman B.A., Russell J.D., Montez B., Olfield E., Kirkpatrick R.J., 1985, Structural studies of imogolite and allophanes by aluminium-27 and silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, *Phys. Chem. Mineral.*, **12**, 342-346.
- [21] Wilson M.A., McCarthy S.A., Fredericks P.M., 1986, Structure of poorly-ordered aluminosilicates, *Clay Min.*, **21**, 879-897.
- [22] Wilson M.A., Wada K., Wada S.I., Kakuto Y., 1988, Thermal Transformation of synthetic allophane and imogolite as revealed by Nuclear Magnetic Resonance, *Clay Min.*, **23**, 175-190.
- [23] Ildefonse P., Calas G., Kirkpatrick R.J., Montez B., Flank A.M., Lagarde P., 1992, Local environment of aluminium in aluminosilicates by using XANES and MAS NMR, *Int. Symposium on Water-Rock 1992*, A.A. Balkema, Rotterdam, 153-158.
- [24] Henmi T., Wada K., 1976, Morphology and composition of allophanes, *Am. Miner.*, **61**, 379-390.
- [25] Tait J.M., Yoshinaga N., Mitchell B.D., 1978, The occurrence of imogolite in some Scottish soils, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **24**, 141-151.
- [26] Farmer V.C., 1984, Distribution of allophane and organic matter in podzol B horizons, Reply to Buurman and van Reeuwijk, *J. Soil Sci.*, **35**, 453-458.

- [27] Brydon J.E., Shimoda S., 1972, Allophane and other amorphous constituents in a Podzol from Nova Scotia, *Can. J. Soil Sci.*, **52**, 465-475.
- [28] Farmer V.C., Russell J.D., Berrow M.L., 1980, Imogolite and proto-imogolite allophane in Spodic horizons : Evidence for a mobile aluminium silicate complex in Podzol, *J. Soil Sci.*, **31**, 673-684.
- [29] Buurman P., van Reeuwijk L.P., 1984, Proto-imogolite and the process of podzol formation : A critical note, *J. Soil Sci.*, **35**, 447-452.
- [30] Wada K., Henmi T., Yoshinaga N., Patterson S.H., 1972, Imogolite and allophane formed in saprolite of basalt on Maui, Hawaii, *Clays and Clay Min.*, **20**, 375-380.
- [31] Parfitt R.L., Kimble J.M., 1989, Conditions for formation of allophanes in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 971-977.
- [32] Farmer V.C., McHardy W.J., Palmieri F., Violante A., Violante P., 1991, Synthetic allophanes formed in calcareous environments. Nature, conditions of formation, and transformation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 1162-1166.
- [33] Kubota T., 1972, Aggregate formation of allophanic soils : Effect of drying on the dispersion of the soils, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **18**, 79-87.
- [34] Tokashiki Y, Wada K., 1975, Weathering implications of the mineralogy of clay fraction of two Ando soils, Kyushu, *Geoderma*, **14**, 47-62.
- [35] Wells N., Childs C.W., Downes C.J., 1977, Silica Springs, Tongariro National Park, New Zeland - analyses of the spring water and characterisation of the aluminosilicate deposit, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1497-1506.
- [36] Childs C.W., Parfitt R.L., Newman R.H., 1990, Structural studies of Silica Springs allophane, *Clay Min.*, **25**, 329-341.
- [37] Clark C.J., McBride M.B., 1984, Cation and anion retention by natural and synthetic allophane and imogolite, *Clays Clay Miner.*, **32**, 291-299.
- [38] Gonzales-Baptista A., Hernandez-Moreno J.M., Fernandez-Caldas E., Herbillon A.J., 1982, Influence of silica content on the surface charge characteristics on allophanic clays, *Clays Clay Miner.*, **30**, 103-110.
- [39] Forbes E.A., 1976, Cobalt, copper, and zinc, in yellow-brown pumice soils under grazed permanent pasture, *N. Z. J. Agric. Res.*, **19**, 153-164.

- [40] Abd-Elfattah A., Wada K., 1981, Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials, *J. Soil Sci.*, **32**, 271-283.
- [41] Clark C.J., McBride M.B., 1984, Chemisorption of Cu(II) and Co(II) on allophane and imogolite, *Clays Clay Miner.*, **32**, 300-310.



## **CHAPITRE I**

### **SYNTHESE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.**

## SOMMAIRE

I.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	13
1.1. Nucléation et croissance. ....	13
1.2. Le procédé Sol-Gel.....	14
1.2.1 L'hydrolyse.....	15
1.2.2 La condensation.....	16
1.3. La chimie de l'aluminium.....	17
1.4. La chimie du silicium.....	20
1.5. La synthèse de l'imogolite et des allophanes - un système Silicium-Aluminium.....	23
I.2. CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES.....	25
2.1. Description du protocole de synthèse. ....	25
2.2. Choix des paramètres étudiés. ....	29
I.3. LA PHASE D'HYDROLYSE.....	30
3.1. Méthodes d'études.....	30
3.2. Suivi du pH au cours de l'hydrolyse.....	31
3.3. Résultats de turbidimétrie.....	34
3.4. Discussion.....	35
I.4. LA PHASE DE REPOS.....	36
4.1. Evolution du pH en fonction du temps.....	37
4.2. Résultats de turbidimétrie.....	38
4.3. Résultats de R.M.N. liquide de l' <sup>27</sup> Al.....	39
4.4. Résultats de Diffusion Centrale des Rayons X.....	41
4.5. Discussion.....	44
I.5. CONCLUSION.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	48

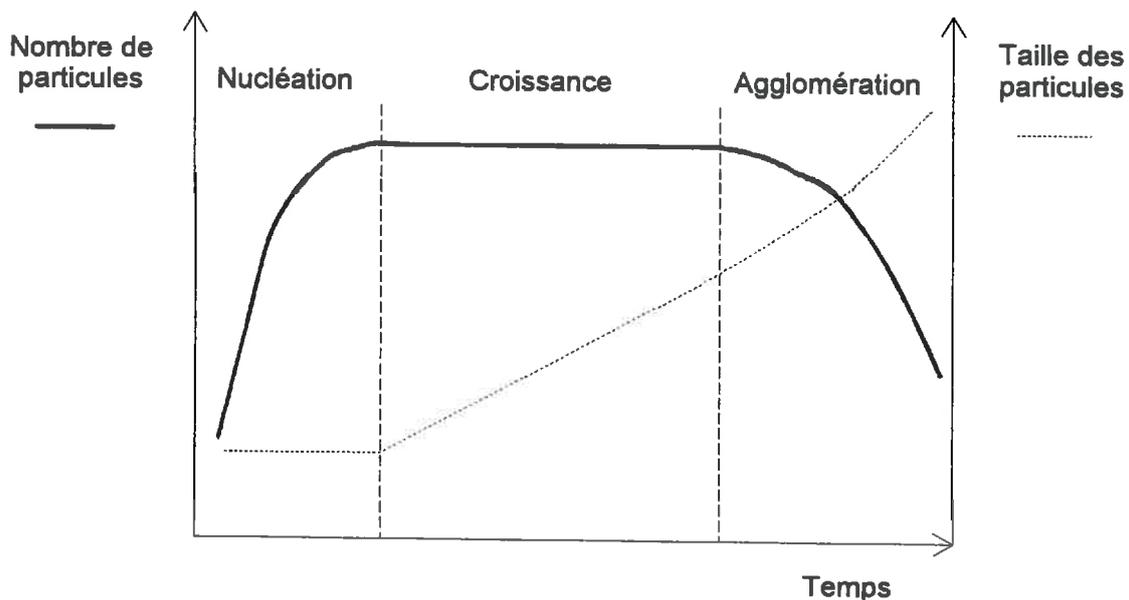
## CHAPITRE I

### SYNTHÈSE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.

#### I.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

##### 1.1. Nucléation et croissance [1].

La formation de particules colloïdales homogènes résulte de trois processus élémentaires : **la nucléation** (étape de formation de précurseurs), **la croissance** de ces précurseurs en espèces stables (étape de grossissement des particules) et **l'aggrégation** ou agglomération (formation de liaisons inter-particules). La formation de particules monodisperses résulte du cas idéal où les trois processus se succèdent. La figure I.1 représente ce cas idéal pour un système ouvert.



*Figure I.1* : Evolution de la taille et du nombre des particules en suspension au cours d'une synthèse de particules monodisperses en système ouvert (d'après [1]).

La nucléation forme les plus petites particules thermodynamiquement stables. Nous distinguerons la nucléation primaire, formation de nuclei à partir

d'une solution ou d'un gaz, de la nucléation secondaire, formation de nuclei à partir de cristaux existants. Dans le cas de la nucléation primaire, deux phénomènes sont possibles : soit elle est induite par une surface (poussière, paroi de bécher), il s'agit alors de nucléation primaire hétérogène, soit elle est spontanée. Ce dernier cas, **la nucléation primaire homogène**, est celui auquel nous allons nous intéresser.

Les formes des nuclei les plus probables vont être celles qui minimisent le rapport surface/volume, soit, dans l'ordre, la sphère, puis la plaquette et enfin l'aiguille.

La nucléation est une étape difficile à suivre en raison de la petite taille des espèces formées et de la rapide cinétique de formation.

La croissance est par contre un phénomène plus lent. Elle peut faire intervenir différents mécanismes : la diffusion de monomères vers les particules solides, l'adsorption d'ions à la surface ou encore une réaction chimique préalable (olation, oxolation, désolvatation).

Les étapes de nucléation et de croissance peuvent être perturbées par des phases d'agrégation. Si ces trois étapes interfèrent, le résultat à l'équilibre est alors un système complexe hétérogène.

### **1.2. Le procédé Sol-Gel [2, 3].**

Ces procédés ont récemment été développés pour la synthèse des céramiques mais ils peuvent décrire la formation d'autres colloïdes monodisperses. Un *sol* est une suspension colloïdale de particules solides dispersées dans un liquide. Un *gel* est une phase composée d'une trame solide continue dans laquelle s'enchevêtre une trame liquide continue. Un *procédé sol-gel* est un procédé de synthèse de composés inorganiques en solution, à faible température (inférieure à 100°C) faisant intervenir la transition d'une solution à un sol colloïdal ou à un gel. Le schéma suivant résume ces différentes définitions.

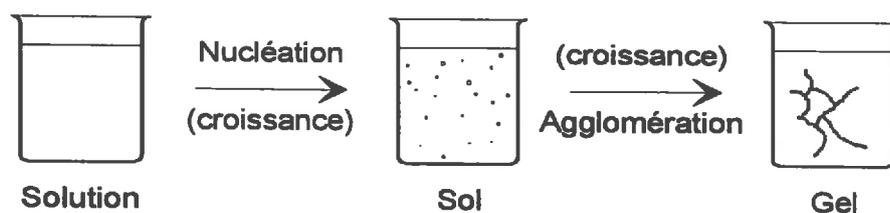


Figure 1.2 : Schéma d'une synthèse par procédé Sol-Gel.

Au cours de **la transformation solution - sol** interviennent les réactions de polymérisation. Les réactions chimiques principales vont être des réactions d'**hydrolyse**, de **condensation** ou de **complexation**. Ces réactions peuvent être définies à partir de l'exemple suivant, qui est une substitution nucléophile sur un alcoxyde :



M est un atome métallique, par exemple Al, R est le radical alcoxyde, par exemple C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Si X = H, il s'agit d'une hydrolyse, si X = M (par exemple Al), il s'agit d'une condensation et si X est un autre ligand, cette réaction est une complexation.

### 1.2.1 L'hydrolyse [4].

Les cations métalliques M<sup>Z+</sup> en solution aqueuse se solvatent en formant des complexes M(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>Z+</sup>. L'équilibre suivant est alors mis en jeu :



Les espèces cationiques peuvent donc se trouver en solution sous trois formes : la forme "aquo" (M(H<sub>2</sub>O)), la forme "hydroxo" (M-OH) et la forme "oxo" (M=O). La prédominance d'une de ces espèces dépend du pH de la solution et de la charge du cation (figure I.3).

Ce diagramme permet de déterminer les formes prédominantes des cations en solution. Ainsi, dans la zone de synthèse des produits que nous étudions, entre pH 3 et pH 7, **l'aluminium (Z = +3) existera principalement sous les formes "aquo" et également "hydroxo", le silicium (Z = +4) sous la forme "hydroxo"**.

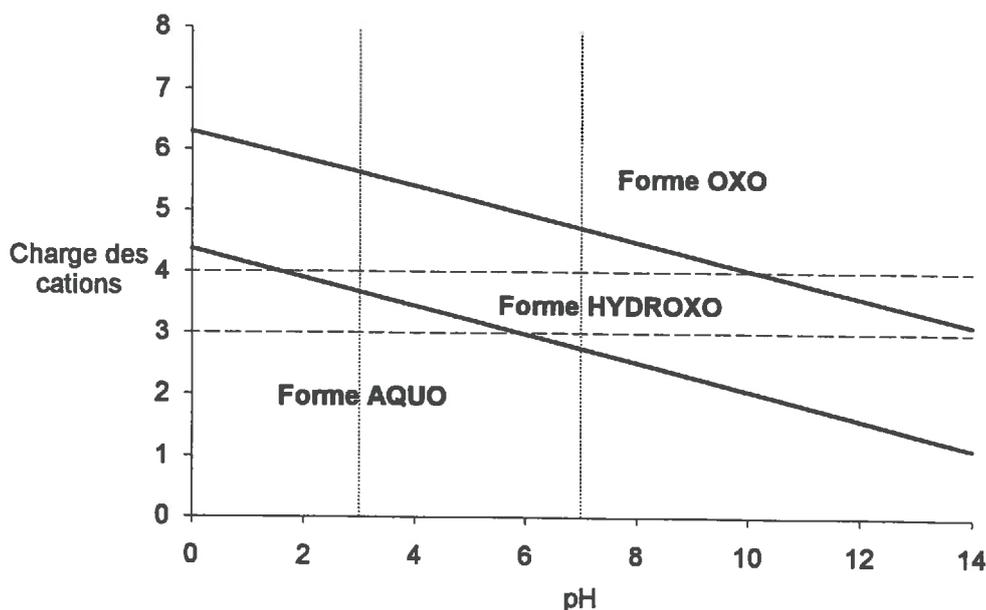


Figure 1.3 : Diagramme théorique charge - pH donnant les domaines d'existence des différentes formes de cations hydrolysés (d'après [5]).

### 1.2.2 La condensation.

La condensation se fait à partir des cations hydrolysés par la formation d'un pont "hydroxo" (ou "ol") ( $-\text{OH}-$ ) entre deux cations métalliques, il s'agit alors de *l'olation*, ou par la formation d'un pont "oxo" ( $-\text{O}-$ ), il s'agit de *l'oxolation*.

L'oxolation est toujours beaucoup plus lente que l'olation du fait des mécanismes qui dirigent ces réactions.

*L'olation* intervient entre les formes "aquo" ou "hydroxo" par une attaque nucléophile d'un groupement OH chargé négativement sur un cation métallique provoquant l'élimination d'une molécule d'eau :



*L'oxolation* se produit entre des formes "oxo" ou "hydroxo" par addition nucléophile et départ d'une molécule d'eau :



Les espèces "hydroxo" peuvent donc se condenser indifféremment par les deux mécanismes. L'existence d'espèces hydroxylées stables dans la solution

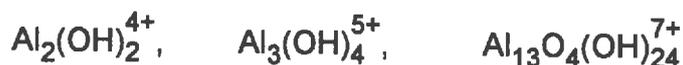
favorisera la condensation. La nature des espèces ainsi formées déterminera la nature des colloïdes stables résultant de la phase de croissance.

### **1.3. La chimie de l'aluminium [2, 4, 6].**

La chimie de l'aluminium a fait l'objet de nombreuses études du fait de l'importance de ce cation tant dans les procédés industriels que pour la chimie des sols. C'est un cation trivalent, de rayon ionique 0.5 Å. En milieu aqueux il est hexacoordonné et existe, au dessous de pH 3, sous la forme non hydrolysée  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . En augmentant le pH,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  peut être hydrolysé :



R est appelé rapport d'hydrolyse et est équivalent au rapport OH/Al. Les différentes espèces monomères formées peuvent alors être :  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , cette dernière espèce étant la seule forme d'aluminium tétracoordonné. Les réactions de condensation vont conduire à la formation d'espèces polynucléaires. Celles-ci sont au nombre de trois [2] :



La figure I.4 représente les deux espèces polynucléaires majoritaires.

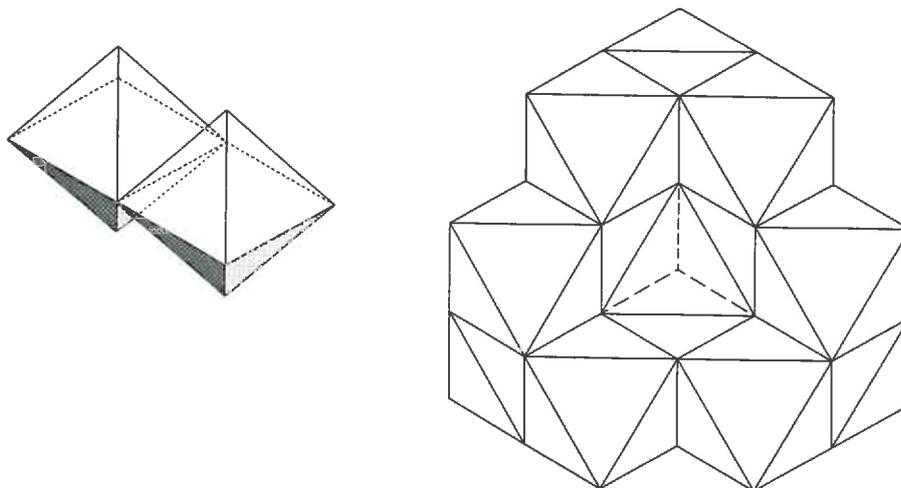


Figure I.4 : Représentation des ions  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  et  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$

La prédominance des différentes espèces dépend du pH ou du rapport d'hydrolyse équivalent et de la concentration ionique de la solution (figures I.5 et I.6) [7, 8].

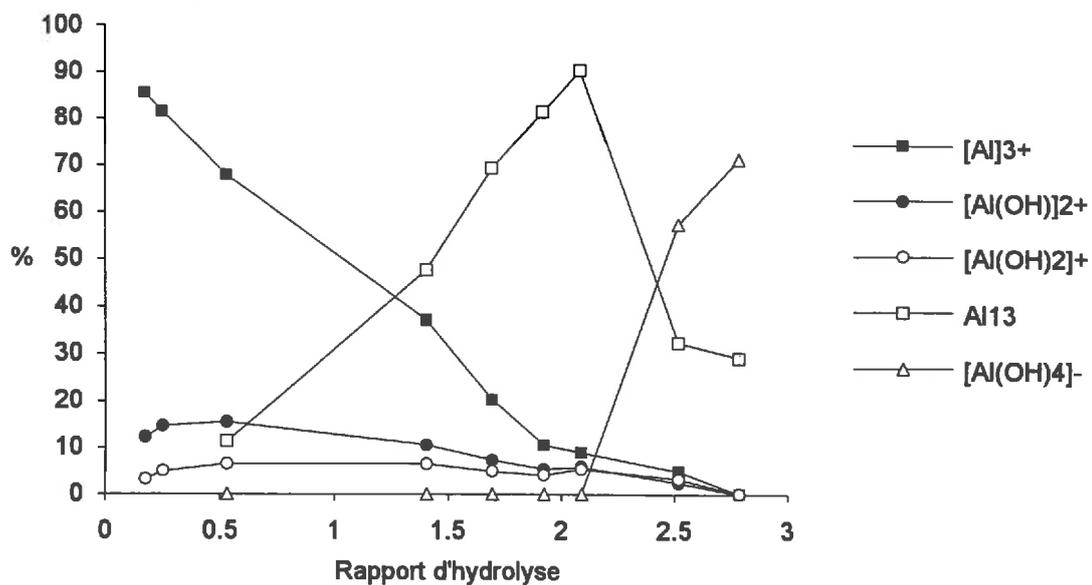


Figure 1.5 : Spéciation de l'aluminium en solution au cours de l'hydrolyse d'une solution  $10^{-3}$  M (d'après [8]).

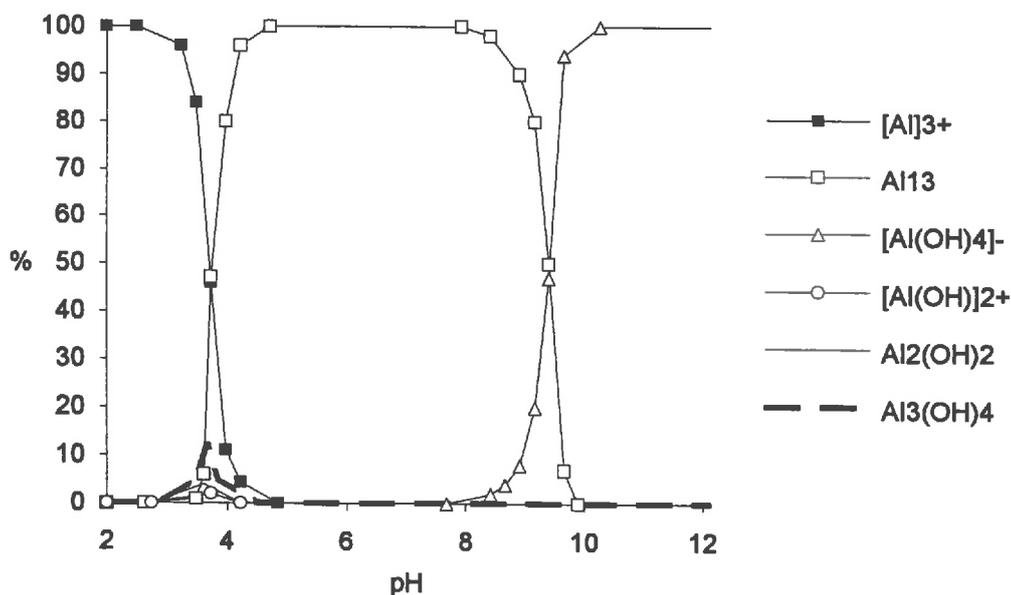
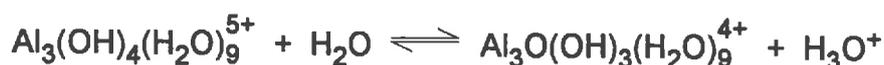


Figure 1.6 : Spéciation de l'aluminium en solution au cours de l'hydrolyse d'une solution  $10^{-1}$  M (d'après [4]).

Les espèces mononucléaires ont une hydrolyse très rapide. Les petites espèces polynucléaires ( $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ) se forment moins rapidement et le polycation  $\text{Al}_{13}$  est finalement formé bien plus lentement.

Le polycation  $\text{Al}_{13}$  (figure I.4) est constitué de 12 octaèdres d'aluminium centrés sur un tétraèdre d'aluminium. La synthèse de cette espèce pourrait passer par la formation d'un trimère intermédiaire  $[\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  (figure I.7) :  $[\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ . Cette espèce se formerait par hydrolyse :



Puis une réaction de condensation se produirait entre ces trimères, dont l'atome d'oxygène est fortement nucléophile, et un cation d'aluminium hydraté. Pour des problèmes d'encombrement, ce cation sera contraint à prendre une configuration tétraédrique.

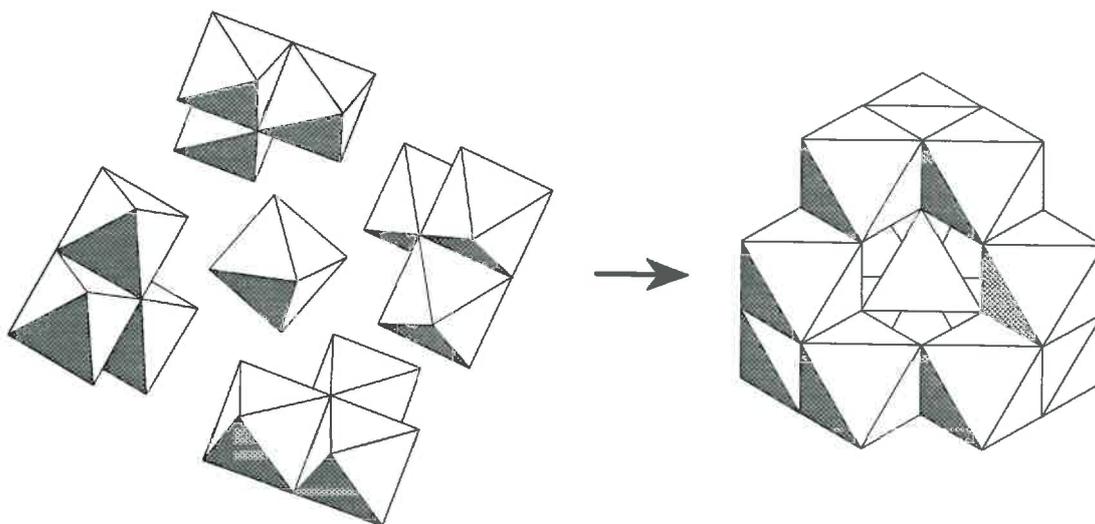
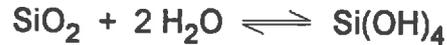


Figure I.7 : Mécanisme de formation du polycation  $\text{Al}_{13}$  (d'après [3]).

La formation du cation  $\text{Al}_{13}$  dépend des conditions de pH, de la température, de l'anion présent en solution, et de la présence du précipité  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

### 1.4. La chimie du silicium [4, 10].

Le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre et en particulier dans les sols. De petit rayon ionique (0.42 Å), il précipite sous forme de  $\text{SiO}_2$  plus ou moins bien cristallisé. Les minéraux ainsi formés par précipitation peuvent aussi bien être des cristaux de quartz que des formes désordonnées telles que l'opale ou les verres. L'hydrolyse de ces précipités libère de l'**acide silicique**  $\text{Si}(\text{OH})_4$  :



L'acide silicique est défini comme **la forme mononucléaire prédominante au dessous de pH 7** (figures 1.8a et 1.8b). Au-delà de pH 7, l'hydrolyse produit des espèces anioniques :

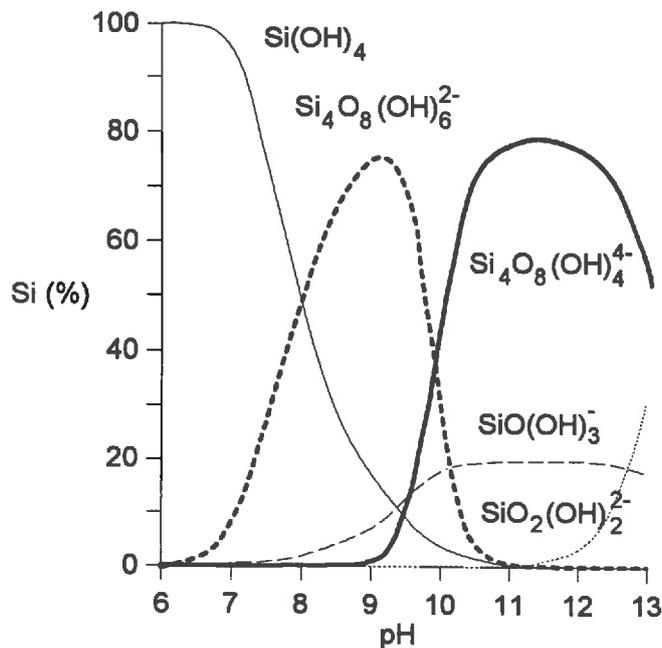


Figure 1.8a

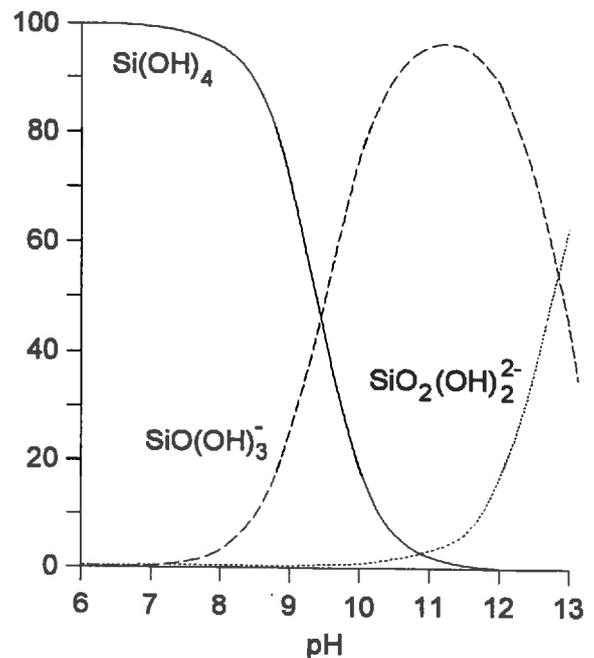


Figure 1.8b

Figure 1.8 : Spéciation du silicium au cours de l'hydrolyse d'une solution.

a :  $10^{-1}$  M - b :  $10^{-5}$  M (d'après [4]).

La forme  $\text{Si}(\text{OH})_4$  n'a jamais pu être isolée. Pour des concentrations supérieures à 100 ppm, l'acide silicique se condense rapidement en formant des espèces polynucléaires (figure 1.9) et, à terme, un gel. Il est possible que la condensation ait lieu pour des concentrations plus faibles et nous ne pouvons pas affirmer que la forme soluble du silicium soit l'espèce mononucléaire  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [9].

Il est même probable que l'acide silicique ne puisse exister sous la forme monomère. En effet, d'après les calculs effectués à partir du modèle des charges partielles [3], il apparaît que les OH sur la forme  $\text{Si}(\text{OH})_4$  sont très nucléophiles et vont donc immédiatement réagir avec tout autre  $\text{Si}(\text{OH})_4$  présent.

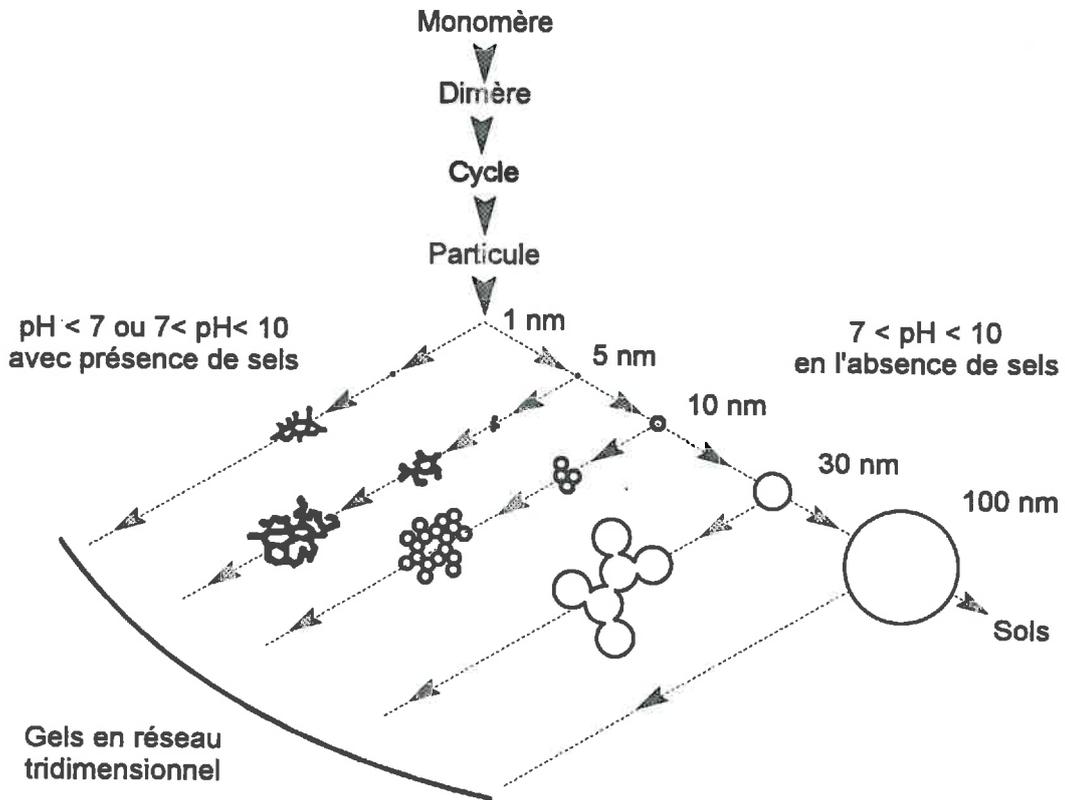


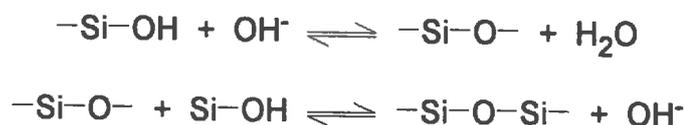
Figure 1.9 : Polymérisation de l'acide silicique (d'après [10]).

La condensation des monomères va dépendre des conditions de pH du milieu et de la présence de sels. Iler [10] sépare ces phénomènes de polymérisation en trois domaines :

- $\text{pH} < 2$ ,
- $2 < \text{pH} < 7$ ,
- $7 < \text{pH}$ .

Le pH de 2 correspond au point isoélectrique de la silice.

La condensation entre les pH de 2 et 7 se fait par oxolation :



Cette polymérisation continue en formant des cycles à trois ou quatre siliciums. Les cinétiques d'hydrolyse et de condensation sont lentes : la faible charge partielle portée par le silicium ( $\delta(\text{Si}) = +0.32$ ) rend moins spontanées les attaques nucléophiles.

L'acide silicique peut être obtenu soit par acidification de silicate de sodium [11], soit par hydrolyse de l'ester  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (*tétraéthyl orthosilicate* ou TEOS). Le TEOS n'est pas miscible dans l'eau pure mais le devient dans un mélange eau - alcool (figure I.10).

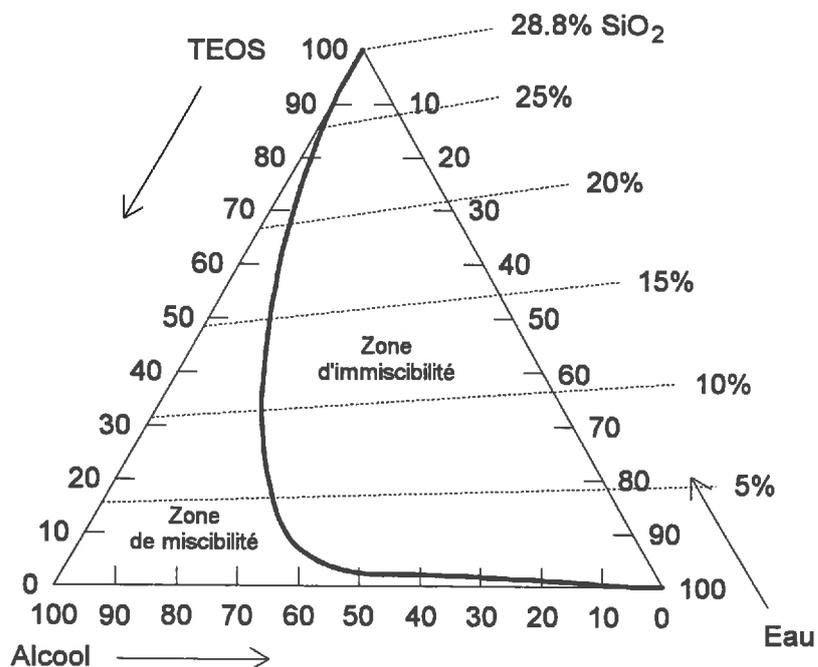
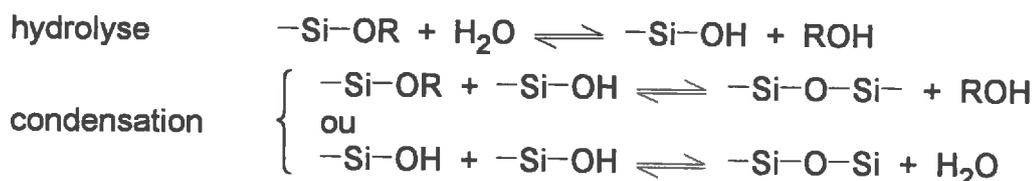


Figure I.10 : Diagramme de phase ternaire TEOS, eau, alcool à 25°C (d'après [2]).

L'hydrolyse du TEOS se produit par une attaque nucléophile de l'oxygène de la molécule d'eau sur l'atome de silicium comme le représente la réaction suivante effectuée avec des molécules d'eau marquées [27] :



La condensation du TEOS peut être ou non précédée par cette phase d'hydrolyse :



La cinétique de ces réactions sera également lente. L'hydrolyse se fait par attaque nucléophile. La condensation est une réaction en chaîne. En effet, le remplacement d'un groupement basique  $-\text{OR}$  ou  $-\text{OH}$  par un groupement  $-\text{O-Si-}$  va augmenter l'acidité du silicium et donc favoriser les réactions de condensation. Il faut distinguer la condensation du TEOS en condition basique et en condition acide.

### 1.5. La synthèse de l'imogolite et des allophanes - un système Silicium-Aluminium.

Les essais de synthèse de l'imogolite et des allophanes sont relativement récents. En se fondant sur la structure de l'imogolite [12], Farmer et al. [13, 14] réussissent la synthèse d'imogolite en conditions très diluées (millimolaires). Ils constatent que cette synthèse ne se produit qu'à pH acide (entre 3 et 5), la quantité d'imogolite étant maximale pour des pH légèrement inférieurs à 4.5. Ils travaillent avec un rapport Al/Si fixe et égal à 1.6667. L'imogolite obtenue est totalement semblable à l'imogolite naturelle mis à part le diamètre du tube qui semble légèrement supérieur. Le protocole choisi comporte **trois étapes** : l'hydrolyse, une phase de repos (correspondant à un temps de stabilisation des colloïdes) et une étape de chauffage à 95°C pendant cinq jours qui permet la croissance de l'imogolite. En fait, l'apparition de fibres visibles en microscopie électronique à transmission se fait au bout d'une demi-journée de chauffage.

Rapport Al/Si	pH final	concentration	Chauffage	Colloïde obtenu
1.667	4.5	millimolaire	5 jours à 95°C	<b>Imogolite</b>

*Tableau 1.1 : Récapitulatif des conditions de synthèse utilisées par Farmer [13, 14].*

Il apparaît, après l'hydrolyse, des précurseurs d'imogolite stables appelés "**protoimogolites**" [13] ou ions hydroxy-aluminosilicates [15]. A 25°C, il faut sept ans [16] pour passer du stade de "protoimogolite" au stade d'imogolite. Le chauffage est donc un paramètre important permettant, en déplaçant les équilibres, d'accélérer la croissance de l'imogolite. La nature de l'anion [17, 18] influe également sur la synthèse, les anions les plus favorables à la croissance d'imogolite étant les moins complexants, c'est-à-dire en ordre croissant  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Le rendement est maximal lorsque la synthèse se fait à partir de deux alcoxydes, en l'occurrence le butoxide d'aluminium et le silicate d'éthyle.

En partant du même principe d'hydrolyse mais en explorant différents rapports Al/Si (de 0.25 à 4) et OH/Al (de 1 à 3), Wada et al. [19] analysent les différentes conditions de synthèse en milieu dilué de l'imogolite et des allophanes (tableau I.2).

Colloïdes obtenus	Al/Si =4	Al/Si = 2	Al/Si = 1	Al/Si = 0.5	Al/Si = 0.25
OH/Al = 1	Boehmite Imogolite	Allophane Imogolite	Imogolite Allophane	Allophane Imogolite	Allophane Imogolite
OH/Al = 2	Boehmite	Imogolite Allophane	Imogolite Allophane	Allophane Imogolite	Allophane Imogolite
OH/Al = 2.8	Boehmite	Imogolite Allophane	Allophane Imogolite	Allophane Imogolite	Allophane Imogolite
OH/Al = 3	Boehmite	Allophane	Allophane	Allophane	Allophane

*Tableau I.2 : Récapitulatif des conditions opératoires et des colloïdes obtenus par Wada et al. [19] lors de leurs synthèses pour des concentrations initiales millimolaires.*

En particulier, ils montrent que ces deux phases coexistent fréquemment. La croissance d'imogolite est inhibée pour des rapports OH/Al de 3 ou Al/Si de 4. Il semble d'autre part se former deux types d'allophanes : l'un apparaît en même temps que l'imogolite et l'autre est synthétisé pour un rapport d'hydrolyse de 3. Le pH jouerait donc un rôle important dans la synthèse de l'imogolite et des

allophanes. Si maintenant la solution initiale est une solution basique d'ions aluminates et d'acide silicique qui est acidifiée par ajout de HCl jusqu'à une certaine valeur de pH [20], il se formerait soit, à pH basique, des ions "silicatoaluminates" (SA), soit, à pH acide, des analogues des allophanes.

Ainsi, il est possible de synthétiser les différents aluminosilicates mal cristallisés, imogolite et allophanes, ainsi que leurs précurseurs.

Toutefois, malgré les nombreuses études décrivant les différents types d'aluminosilicates paracrystallins, de très nombreuses questions restent posées. En particulier, si les conditions de synthèses ont été bien décrites, les mécanismes à l'origine de la formation des différents types de particules colloïdales restent méconnus. De plus, les précurseurs des colloïdes stables (imogolite et allophanes) sont mal connus.

## **I.2. CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES.**

Nous avons cherché à mieux comprendre ces différents mécanismes de nucléation-croissance. Nous avons repris, en le modifiant, le protocole développé par Farmer [13] pour les imogolites et adapté par Wada [19] pour les allophanes. Nous avons amélioré ces différents procédés de synthèse en utilisant les nouvelles connaissances apportées par la chimie des procédés Sol-Gel.

### **2.1. Description du protocole de synthèse.**

Afin de comprendre les mécanismes de synthèse de l'imogolite, nous nous sommes placés dans les conditions optimales à sa réalisation. Puis nous avons fait varier certains paramètres pour inhiber ou limiter cette synthèse et favoriser celle des allophanes. Nous n'avons par contre pas cherché quelles étaient précisément les valeurs seuils de ces paramètres.

Nous avons travaillé en conditions de pH initial acide. La synthèse se fait alors en trois étapes : une hydrolyse ménagée, une phase de repos, une période de chauffage (figure I.11).

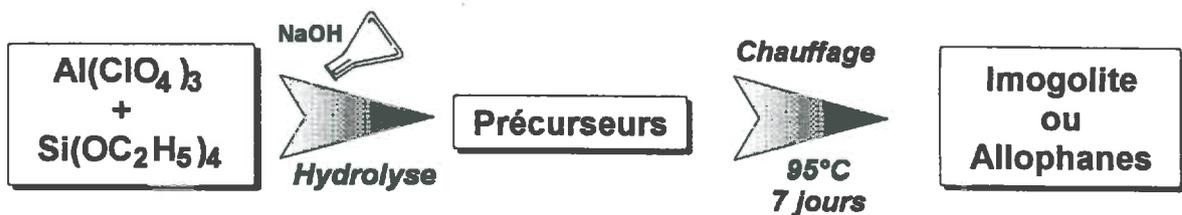


Figure I.11 : Protocole de synthèse.

Plus précisément, nous sommes partis d'un mélange aqueux d'un sel d'aluminium et d'un alcoxyde de silicium. Nous avons utilisé comme sel d'aluminium un perchlorate ( $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ) afin de limiter les effets de complexation dus aux anions. Le choix de l'alcoxyde, le silicate d'éthyle ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) ou TEOS, se justifie par sa facilité d'emploi et sa capacité à s'hydrolyser lentement en milieu aqueux, en produisant des radicaux organiques non complexants et de l'acide silicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Pour éviter sa condensation, nous avons choisi de mélanger directement le TEOS à la solution de sel d'aluminium avant de débiter l'hydrolyse. Le TEOS est alors non miscible à l'eau mais dès que son hydrolyse débute, de l'éthanol est libéré en solution et le TEOS devient alors miscible, cela à partir d'une très faible quantité d'éthanol dissous.

L'hydrolyse se fait par ajout continu de soude diluée (0.1, 0.5 ou 1 M) à un débit constant de  $1.6 \cdot 10^{-3}$  moles de NaOH/mole d'Al/minute sous forte agitation.

Le suivi du pH en fonction du rapport d'hydrolyse  $\text{OH}_{\text{apportés}}/\text{Al}_{\text{en solution}}$  (figure I.12) nous permet de définir des rapports d'hydrolyse qui nous paraissent intéressants. Il nous permet en particulier de constater qu'il existe, entre les rapports d'hydrolyse de 0.25 à 2, un palier de pH autour d'une valeur de 4.7 (exactement entre 4.4 et 4.9). Le protocole de Farmer, sur lequel nous nous appuyons, réalise une hydrolyse jusqu'à un pH de 4.5. Il n'est alors pas assez précis pour quantifier les hydroxyles apportés et donc déterminer le rapport d'hydrolyse. C'est pourquoi nous réaliserons des hydrolyses jusqu'à des rapports d'hydrolyse précis, ce paramètre nous paraissant plus pertinent que le pH. Nous nous rapprochons ainsi du protocole défini par Wada [19]. Ces conditions opératoires vont de plus nous permettre de comparer nos travaux à ceux faits dans le cas de l'hydrolyse de l'aluminium [21].

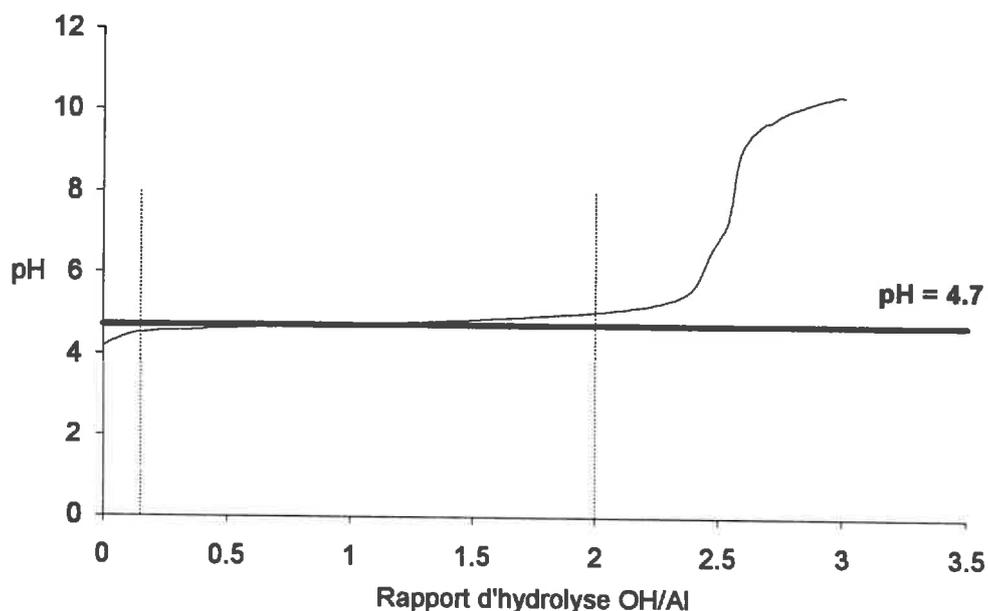


Figure I.12 : Evolution du pH en fonction de la quantité d'hydroxyle apporté pour un rapport Al/Si = 2 et une concentration  $[Al] = 0.002$  M.

Puis, après la fin de l'hydrolyse, nous respectons une période de repos qui permet à la suspension d'atteindre une meilleure homogénéité. Cette période peut varier d'une nuit à un jour sans modification observable des colloïdes résultants. Enfin, la suspension est chauffée à 95°C à l'étuve pendant cinq jours en flacons de Téflon clos. Nous obtenons alors une suspension colloïdale d'imogolite ou d'allophanes.

Nous observons donc le passage d'une solution à un sol de précurseurs par hydrolyse, puis, par chauffage, à un sol de particules plus grosses et de structures plus stables. Comme le résume la figure I.13, nous obtenons alors, suivant les conditions de concentration de la suspension initiale ou le rapport d'hydrolyse final, soit de l'imogolite, minéral fibreux, soit des allophanes, petits sphéroïdes.

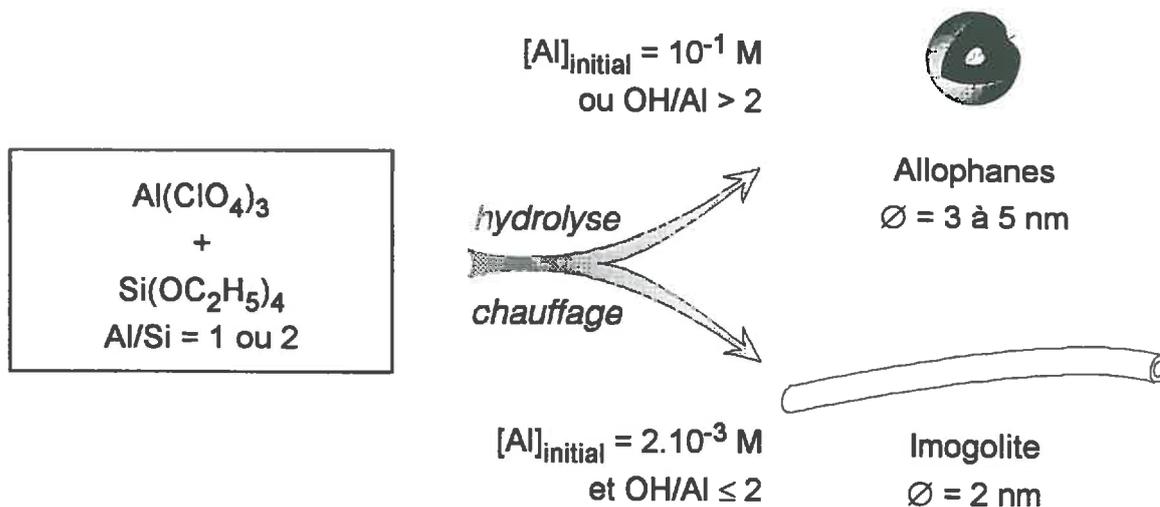


Figure I.13 : Représentation schématique des deux voies de synthèse conduisant soit à des allophanes, soit à de l'imogolite.

Une fois cette suspension finale obtenue, nous la dialysons en boudin de dialyse à seuil de coupure 1000 en poids moléculaire afin d'éliminer les ions résiduels qui créeraient un fond de diffusion parasite en Diffusion Centrale des Rayons X. Les sols que nous obtenons, en particulier dans le cas des synthèses en conditions millimolaires, sont très dilués. Or il faut que ces suspensions aient un pouvoir diffusant et donc une concentration suffisamment importante pour pouvoir être étudiées en Diffusion Centrale des Rayons X. C'est pourquoi nous avons dû, après la phase de synthèse, reconcentrer les suspensions avant toute étude en Diffusion des rayons X. Ceci se fait par évaporation sous vide partiel au moyen d'un Rotavapor. Nous nous sommes assurés, par des observations en microscopie électronique à transmission des suspensions ainsi obtenues que cette reconcentration n'entraînait pas de modification visible de la suspension. Pour les études en R.M.N. du solide, nous avons dû lyophiliser ces échantillons une fois dialysés afin d'obtenir des poudres. Le schéma suivant (figure I.14) résume les différentes techniques de préparations des échantillons après la phase de synthèse, en fonction des nécessités des techniques d'étude.

A partir du sol stable, nous pouvons également former un gel en changeant les conditions de température, la force ionique de la solution ou le pH.

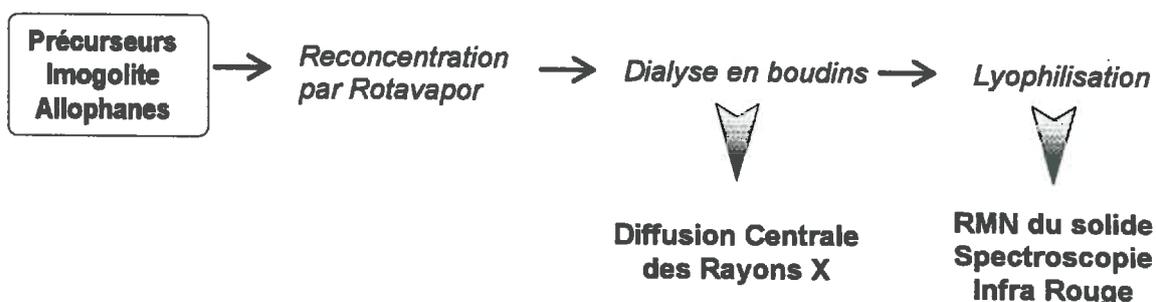


Figure 1.14 : Schéma de préparation des échantillons avant études par différentes techniques.

## 2.2. Choix des paramètres étudiés.

Nous ne prendrons pas en compte l'influence des anions présents dans la solution. Plus ils sont complexants, plus ils inhibent la formation d'imogolite [18] ; mais il ne semble pas qu'ils soient à l'origine de morphologies différentes comme dans le cas des oxydes de fer [22, 23, 24, 25]. Compte tenu des travaux de Wada [19], il semble que deux paramètres soient importants dans cette synthèse : **le rapport molaire Al/Si** dans la solution initiale et **le rapport d'hydrolyse  $OH_{\text{apporté}}/Al$** . Nous avons fixé le rapport Al/Si à 2 pour se placer dans des conditions de synthèse stoechiométriques, puis nous l'avons fait varier. Nous avons déterminé les rapports d'hydrolyse à étudier en observant la courbe d'évolution du pH en fonction du rapport d'hydrolyse (figure 1.12). Nous avons alors fixé trois rapports d'hydrolyse : 1, 2 et 3 correspondant respectivement au milieu et à la fin du palier de pH à 4.7 et au début du palier de pH à 11. Les rapports inférieurs à 1, correspondant au début du palier de pH, n'ont pu être étudiés du fait de la faible stabilité des colloïdes formés.

Il est de plus apparu que si nous augmentions la concentration initiale de la solution en cations aluminium et silicium, sans changer les autres paramètres, nous ne pouvions plus obtenir d'imogolite. Nous avons alors décidé d'étudier l'influence de **la concentration initiale**. Nous nous sommes posés le problème de savoir si ce paramètre influait seulement sur la croissance de l'imogolite, ou s'il inhibait la nucléation et la formation de son précurseur. Nous avons donc suivi la synthèse pour des concentrations initiales en aluminium extrêmes : 0.002 M et 0.1 M, que nous appellerons par la suite concentrations millimolaire et décimolaire sans préciser les valeurs exactes, en conservant un rapport Al/Si constant.

Nous avons constaté, par des observations en microscopie électronique à transmission, que nous obtenions de l'imogolite dans des conditions précises avec :

- **un rapport Al/Si  $\approx 2$ ,**
- **un rapport d'hydrolyse  $1 \leq OH/Al \leq 2$ ,**
- **une concentration en aluminium faible  $[Al] \approx 10^{-3} M$ .**

Lorsque nous faisons varier l'un de ces paramètres, nous synthétisons des colloïdes qui apparaissent sous la forme de sphéroïdes de quelques nanomètres de diamètre en microscopie.

Nous allons donc essayer de comprendre les mécanismes qui contrôlent la synthèse de l'imogolite ou qui favorisent la synthèse des allophanes. La synthèse de ces colloïdes pouvant se séparer en deux phases réactives distinctes, la phase d'hydrolyse et la phase de croissance, nous pouvons nous demander à quel moment a lieu la distinction entre l'imogolite et les allophanes. En particulier, la phase d'hydrolyse est-elle identique pour ces produits ?

### **I.3. LA PHASE D'HYDROLYSE.**

#### **3.1. Méthodes d'études.**

L'hydrolyse d'un mélange de sel d'aluminium et de silicium soluble va conduire à la formation de particules. Nous pouvons suivre cette synthèse de deux manières :

- soit en mesurant la consommation d'hydroxyles ; ceci se fera par potentiométrie,
- soit en observant l'apparition des particules, par turbidimétrie.

Le suivi du pH au cours de l'hydrolyse a été effectué au moyen d'un titrimètre automatique TT-processeur (Tacussel). L'hydrolyse se fait par ajouts progressifs de soude décimolaire au moyen d'une burette automatique contrôlée par le titrimètre. La solution est maintenue à une température constante de 25°C dans des cellules thermostatées hermétiques, sous flux d'azote afin d'éviter toute carbonatation. La mesure du pH est effectuée par un couple électrode de verre-électrode de référence saturée NaCl munie d'une allonge remplie de NaClO<sub>4</sub> 1M.

La turbidité de la solution au cours de l'hydrolyse a été mesurée par un turbidimètre HACH XR ratio en unités standards FTU.

### 3.2. Suivi du pH au cours de l'hydrolyse.

Nous avons tout d'abord étudié des solutions de rapports Al/Si de 1 et 2, pour des concentrations faibles ( $[Al] = 0.002 \text{ M}$ ) et les avons comparées à l'hydrolyse de l'aluminium seul (figure I.15).

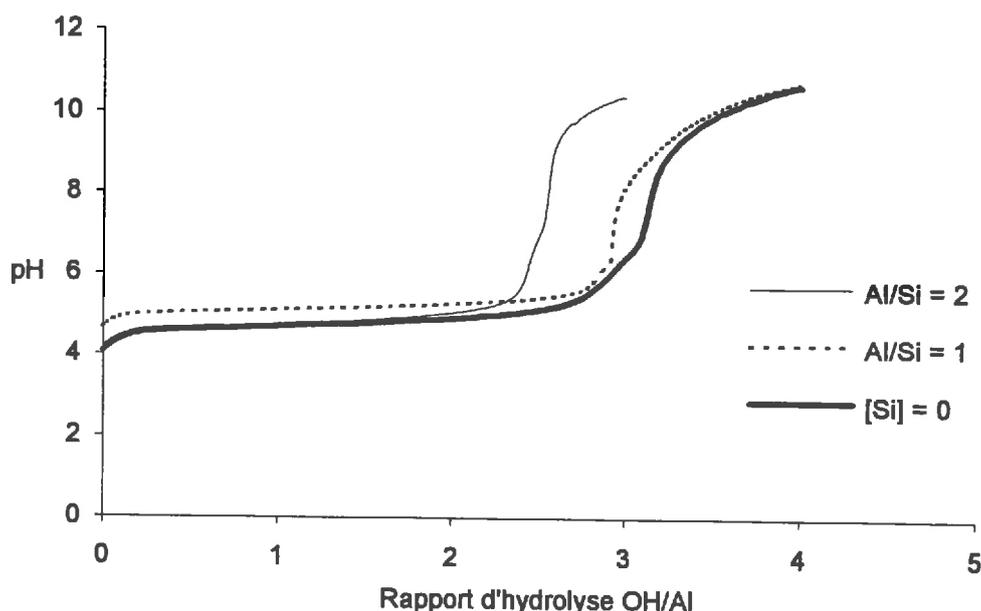


Figure I.15 : Comparaison de l'évolution du pH en fonction du rapport d'hydrolyse pour trois solutions : Al/Si = 2, Al/Si = 1 et  $[Si] = 0$ , de concentration en aluminium identique  $[Al] = 0.002 \text{ M}$ .

Le mélange de perchlorate d'aluminium et de TEOS est au départ à un pH de 4.15. Nous remarquons que l'ajout de TEOS modifie très peu ce pH puisqu'il est de 4.07 pour une solution de même concentration de perchlorate d'aluminium seul. Pour le rapport Al/Si = 1, nous constatons une augmentation du pH de 0.5 unité environ.

Au début de l'hydrolyse, nous remarquons, pour les différents rapports d'hydrolyse, une faible augmentation du pH.

Puis nous observons, à une valeur d'environ 4.7, un palier de pH pour des rapports d'hydrolyse allant de 0.25 à 2 pour la solution de rapport Al/Si = 2, et de

0.25 à 2.6 pour la solution Al/Si = 1. Nous constatons la même allure de courbe pour l'hydrolyse de l'aluminium seul. La fin de ce palier dépend du rapport Al/Si.

**Pour des rapports d'hydrolyse inférieurs à 2**, mis à part un déplacement du pH de départ pour le rapport Al/Si = 1, nous ne constatons pour des rapports d'hydrolyse inférieur à 2 aucune différence entre l'hydrolyse de l'aluminium et l'hydrolyse des mélanges aluminium-silicium : les courbes sont superposables. Il semble donc que ***l'hydrolyse de l'aluminium se réalise sans perturbation malgré la présence de TEOS en solution***. Par contre, la remontée de pH se fait pour un rapport d'hydrolyse plus faible lorsque le rapport Al/Si est de 2.

Nous avons ensuite observé les modifications apportées par une augmentation de la concentration initiale des ions  $\text{Al}^{3+}$  de la solution sans modification du rapport Al/Si (figure I.16).

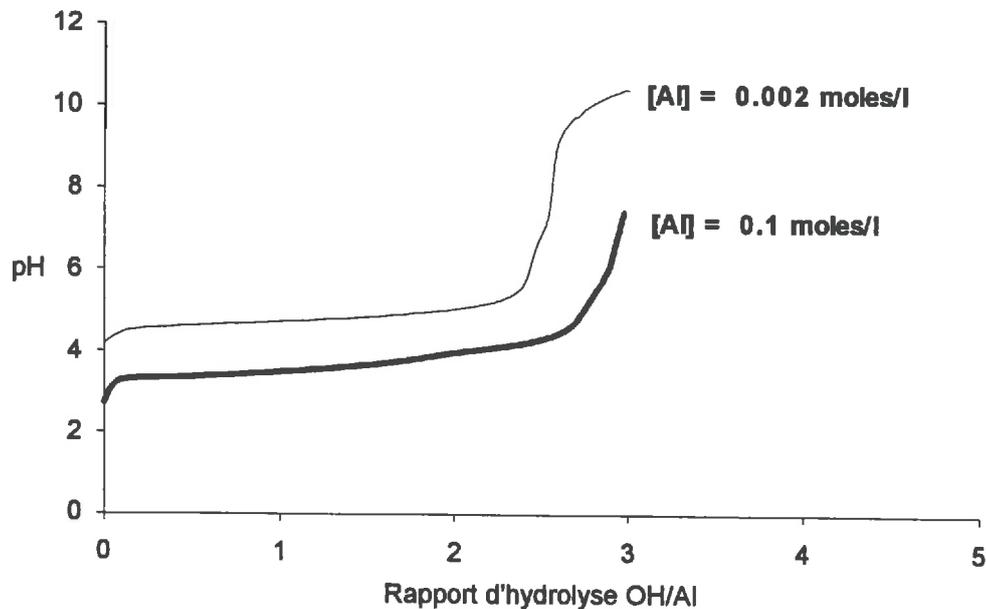


Figure I.16 : Comparaison de l'évolution du pH en fonction du rapport d'hydrolyse pour des solutions de rapport Al/Si = 2 et de concentrations initiales différentes.

Lorsque nous augmentons la concentration en ions, le pH de départ chute de 4.15 à 2.8. A partir d'un rapport d'hydrolyse de 0.1, le pH de la solution décimolaire en aluminium diminue faiblement jusqu'à un rapport d'hydrolyse de 0.8 et se stabilise. Puis, il remonte rapidement à partir d'une valeur de rapport d'hydrolyse de 2.6. Les deux courbes ne sont pas superposables.

Cette remontée de pH est plus tardive que dans les solutions de concentrations plus faibles puisqu'elle s'effectue pour un rapport d'hydrolyse de 2.6 au lieu de 2.3.

La comparaison avec l'hydrolyse de l'aluminium seul à même concentration est faite sur la figure I.17.

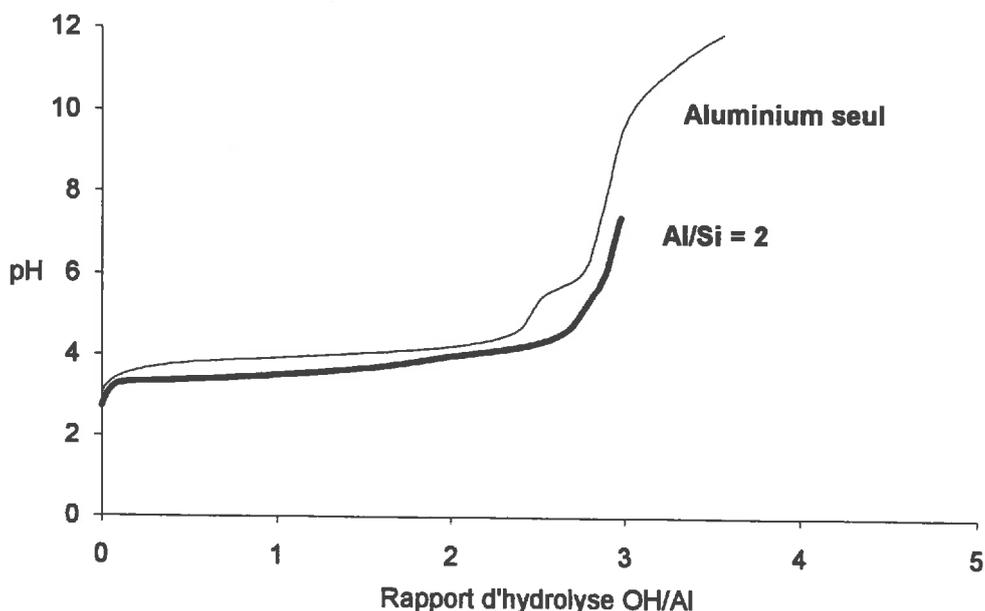


Figure I.17 : Comparaison de l'évolution du pH en fonction du rapport d'hydrolyse pour Al/Si = 2 et [Si] = 0. Concentrations initiales décimolaires.

Dans ce cas, l'hydrolyse du mélange aluminium-silicium diffère complètement de celle de l'aluminium seul. Nous obtenons des paliers qui ne sont pas superposables. De plus, le pH initial du mélange aluminium/silicium est inférieur de 0.4 unités pH à celui de la solution d'aluminium seul. **Les espèces en solution (TEOS plus aluminium) ont donc soit consommé des hydroxydes, soit libéré des protons.** La réaction chimique qui intervient alors semble se poursuivre pendant le début de l'hydrolyse puisque, malgré l'apport d'hydroxydes, le pH de la solution diminue légèrement.

### 3.3. Résultats de turbidimétrie.

La turbidité a été suivie pendant l'hydrolyse. Dans le cas des synthèses en **conditions de concentration millimolaire**, la solution reste limpide tout au long de l'hydrolyse. Un précipité peut apparaître pour les rapports d'hydrolyse supérieurs à 2.5 mais la turbidité n'évolue pas de manière significative. Nous avons donc préféré suivre ce facteur dans les **solutions décimolaires** (figure I.18).

Nous remarquons trois zones d'évolution de la turbidité de la suspension :

- pour  $\text{OH/Al} < 1.5$ , la turbidité croît très lentement en restant en deçà d'une valeur de 10 unités FTU,
- de 1.5 à 2.7, elle augmente plus rapidement mais la suspension reste translucide,
- à partir de 2.7, la suspension se trouble et il apparaît soudainement une phase blanchâtre qui floccule.

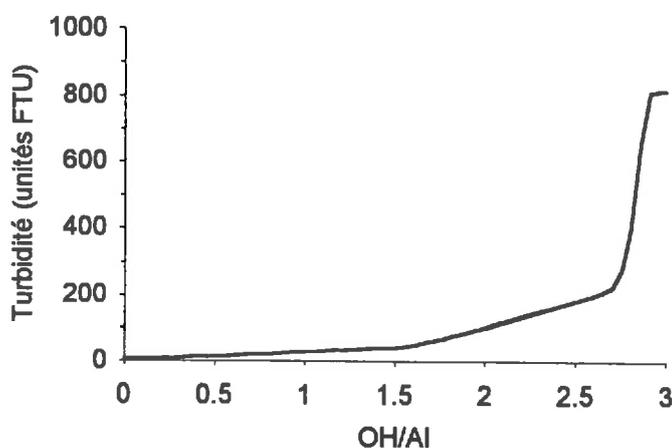


Figure I.18 : Evolution de la turbidité en fonction du rapport d'hydrolyse pour des solutions décimolaires.

Nous retrouvons ici les différentes étapes que nous avons observées en potentiométrie. Le rapport d'hydrolyse critique au-delà duquel se forment des objets différents, semble être 2.7.

### 3.4. Discussion.

Pour le cas conduisant à la synthèse de l'imogolite (concentration millimolaire, Al/Si = 2), nous avons remarqué qu'il n'existait au début de l'hydrolyse aucune différence entre l'hydrolyse de l'aluminium seul et l'hydrolyse d'un mélange d'aluminium et de TEOS. Nous pouvons donc penser que l'hydrolyse de l'aluminium, jusqu'à un rapport d'hydrolyse de 2, se produit en solution de manière distincte de celle du TEOS ou n'est pas inhibée par la présence de celui-ci. Cette hypothèse indique qu'il pourrait se former, entre les rapports d'hydrolyse 1 et 2, en plus de l'aluminium  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , les monomères  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  et le polymère  $\text{Al}_{13}$ .

Or, en présence de silicium, une quantité moins importante de soude est nécessaire pour que le titrage soit complet. Nous pouvons donc penser que certains sites aluminium potentiellement hydrolysables ne sont pas hydrolysés, vraisemblablement parce qu'ils *sont engagés dans des liaisons avec le silicium*. Nous constatons alors que la bonne superposition des courbes de titrage de l'aluminium seul et du mélange aluminium/silicium ne signifie pas que l'aluminium se comporte exactement de la même manière dans les deux cas.

Le silicium est sous forme de TEOS. Il peut rester sous cette forme ou se polymériser. Il va vraisemblablement réagir avec l'aluminium.

S'il y a complexation entre les atomes d'aluminium et le silicium, cette réaction ne sera pas productrice de protons ni d'hydroxyle puisque nous n'observons pas de modification des valeurs de pH entre l'hydrolyse de l'aluminium seul et celle du mélange aluminium - silicium (Al/Si = 2). Entre pH 4 et pH 6, l'acide silicique sera exclusivement sous forme "hydroxo" alors que l'aluminium pourra être sous forme "aquo" et sous forme "hydroxo". Les réactions qui pourraient se produire seraient alors les suivantes :

- avec la forme "aquo", une *réaction d'olation* :



- avec la forme "hydroxo", une *réaction d'oxolation* :



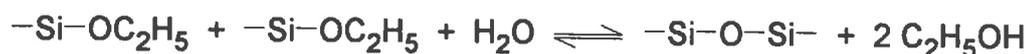
Or la condensation du TEOS seul à pH acide se produit par des réactions d'oxolation. Nous pouvons penser que ce sera également le cas des réactions de

complexation entre les espèces aluminium et le TEOS donc qu'il se produira la réaction 2. Nous justifierons ce choix par la suite après avoir calculé les charges partielles portées par les différentes espèces potentiellement présentes.

Ces réactions vont conduire à la formation des précurseurs de l'imogolite.

Pour des rapports d'hydrolyse de 3, nous obtiendrons après l'étape de chauffage uniquement des allophanes. De même, si le rapport Al/Si est modifié, nous obtenons également des allophanes. Pour un rapport égal à 1, nous avons observé que les courbes obtenues en présence d'aluminium seul ou d'un mélange aluminium-silicium sont superposables sur la quasi-totalité du domaine observé. Nous pouvons donc penser que, dans ce cas, l'hydrolyse de l'aluminium n'est pas inhibée et se poursuit quasiment jusqu'à son terme. Il se peut alors que l'aluminium et le TEOS s'hydrolysent séparément et qu'il n'y ait, à ce stade, que peu de liaisons Si-Al.

En augmentant la concentration, nous modifions complètement les réactions chimiques. Nous favorisons la condensation du TEOS : nous sommes en effet à une concentration bien supérieure à 100 ppm. Nous pouvons donc avoir les réactions de condensation suivantes entre les molécules de TEOS [2] :



Cette réaction n'aura pas d'influence sur le pH.

A ces valeurs de pH (inférieures à 3), l'aluminium est essentiellement sous la forme "aquo"  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . La réaction de complexation qui va pouvoir se produire avec le TEOS est la suivante :



Cette réaction sera donc libératrice de protons. Elle pourrait donc expliquer les faibles diminutions de pH.

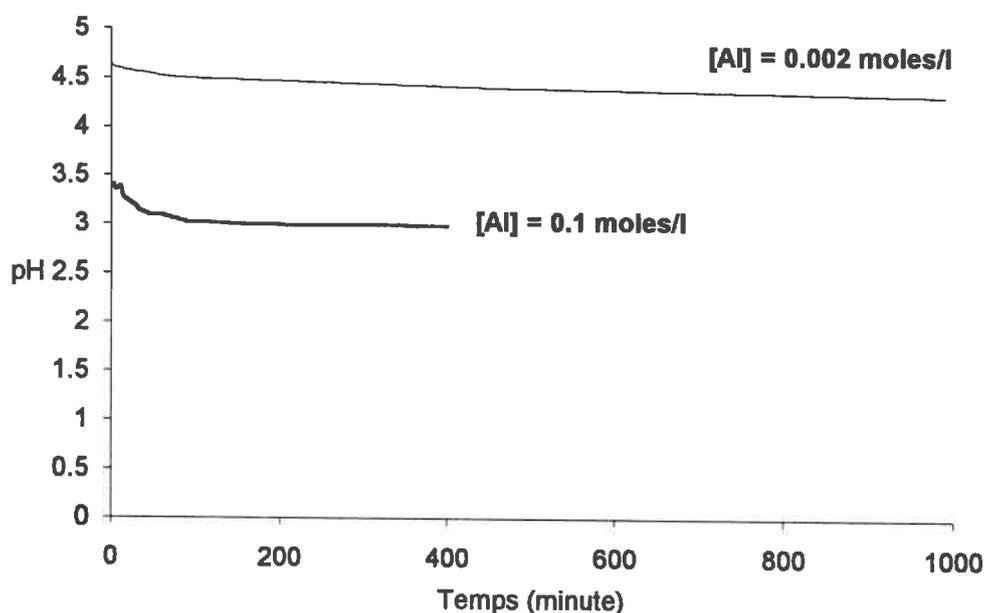
#### **I.4. LA PHASE DE REPOS.**

Nous avons voulu vérifier si les objets formés à la fin de l'hydrolyse étaient stables ou évoluaient dans le temps. Pour cela, après la fin de l'ajout de soude, nous avons suivi la phase de repos en potentiométrie, turbidimétrie, R.M.N. liquide de l' $^{27}\text{Al}$  et Diffusion Centrale des Rayons X. Après une agitation vigoureuse, la suspension est laissée au repos pendant au moins vingt heures.

Les suspensions étudiées sont obtenues pour des rapports d'hydrolyse variant de 1 à 3, un rapport Al/Si fixe égal à 2 et pour des conditions de concentration décimolaires et millimolaires.

#### **4.1. Evolution du pH en fonction du temps.**

Nous avons suivi l'évolution du pH en fonction du temps pour les différentes suspensions observées précédemment. Nous constatons (figure I.19) que, quel que soit la concentration ou le rapport d'hydrolyse atteint, le pH diminue après la fin de l'hydrolyse jusqu'à atteindre une valeur stable. Cette diminution est plus faible dans le cas des solutions millimolaires. Elle peut se diviser en deux parties : une chute rapide du pH pendant la première heure, puis une diminution très lente pendant les vingt heures suivantes. Au bout de vingt quatre heures, le pH n'évolue plus. Il y a alors eu une diminution d'environ 0.5 unités pH quelle que soit la concentration.



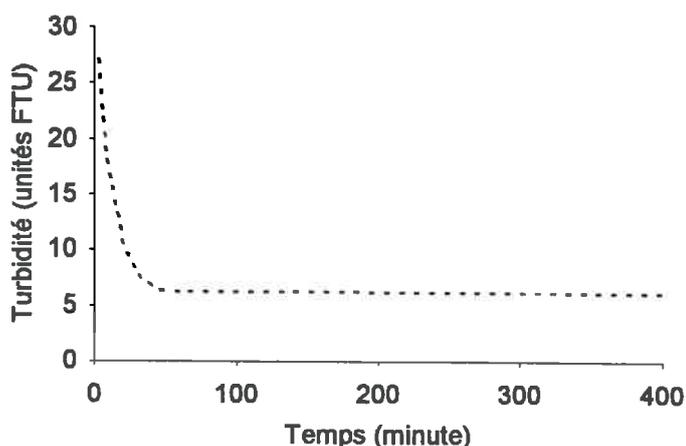
*Figure I.19 : Suivi du pH après la fin de l'hydrolyse pour les solutions millimolaires et décimolaires.*

***La suspension obtenue à la fin de l'hydrolyse n'est donc pas stable et des réactions libératrices de protons se poursuivent.***

#### **4.2. Résultats de turbidimétrie.**

L'évolution de la turbidité n'a pu être suivie que pour les suspensions les plus concentrées.

Pour les suspensions limpides, c'est-à-dire celles dont le rapport d'hydrolyse est inférieur ou égal à 2 (figure I.20), nous pouvons constater une chute de la turbidité jusqu'à des valeurs négligeables, égales à celles obtenues en début d'hydrolyse, et inférieures à 10 unités FTU. Cette diminution représente une baisse de 25 unités FTU.



*Figure I.20 : Suivi de la turbidité au cours de la fin de l'hydrolyse pour des solutions décimolaires de rapport d'hydrolyse 1.*

L'évolution de la turbidité est semblable à celle du pH, diminution brutale pendant les dix premières minutes (d'environ de moitié), plus lente jusqu'à 60 minutes après l'hydrolyse, enfin palier de quasi stabilité, la turbidité diminuant de moins de 0.2 unité FTU en deux heures.

***De grosses particules formées lors de l'hydrolyse se sont donc dépolymérisées en unités plus petites.***

Pour la suspension dont le rapport d'hydrolyse est de 3, le comportement est complètement différent : nous observons en effet une diminution faible pendant la première heure (moins de 5 %), suivie d'une augmentation rapide de la turbidité (figure I.21).

De très grosses particules se sont donc détachées en particules un peu plus petites comme dans le cas précédent, mais ce phénomène s'est inversé par la suite pour donner lieu à une nouvelle phase d'agrégation.

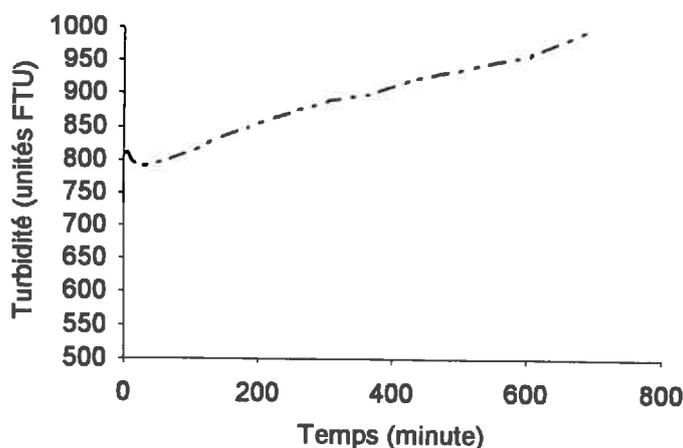


Figure 1.21 : Evolution de la turbidité après la fin de l'hydrolyse pour une solution décimolaire et un rapport d'hydrolyse de 3.

#### **4.3. Résultats de R.M.N. liquide de $^{27}\text{Al}$ .**

Le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire est développé en annexe 2. Nous avons travaillé ici en R.M.N. liquide en utilisant l'isotope  $^{27}\text{Al}$  comme sonde sur un spectromètre Bruker 80 MHz au laboratoire de Méthodologie RMN de l'Université Nancy I. La suspension est placée, à la fin de l'hydrolyse, dans un tube de verre scellé de 10 mm de diamètre. La référence d'intégration utilisée est l' $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  à différentes concentrations ( $10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  M). Nous observons la réponse du signal R.M.N. pendant la première heure qui suit l'hydrolyse. Le déplacement chimique, par rapport à  $\text{Al}^{3+}$  (0 ppm), nous donnera l'espèce ionique en solution et l'aire de ce pic nous permettra un dosage de l'espèce en solution par comparaison de cette valeur avec celles obtenues pour différentes concentrations de la référence. En R.M.N. liquide, nous ne pouvons observer que les formes peu polymérisées. Nous pourrions, par cette méthode, réaliser une spéciation quantitative de l'aluminium peu polymérisé et en déduire la quantité d'aluminium engagé dans des structures plus condensées, telles que les précurseurs. Malheureusement, nous n'avons pu suivre ces évolutions que pour les concentrations décimolaires, le signal des solutions millimolaires étant trop faible.

Quel que soit le rapport d'hydrolyse (nous avons ici observé les rapports de 0.2, 0.4, 1, 2 et 3), nous n'avons observé en solution que la forme  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Nous n'avons jamais observé le déplacement chimique correspondant au polycation  $\text{Al}_{13}$  ou d'un autre oligomère tel le dimère. L'aluminium restant est donc intégré dans des structures encore plus polymérisées ou des structures mixtes aluminium-silicium. La figure I.22 montre l'évolution de la quantité d'aluminium libre en fonction du temps.

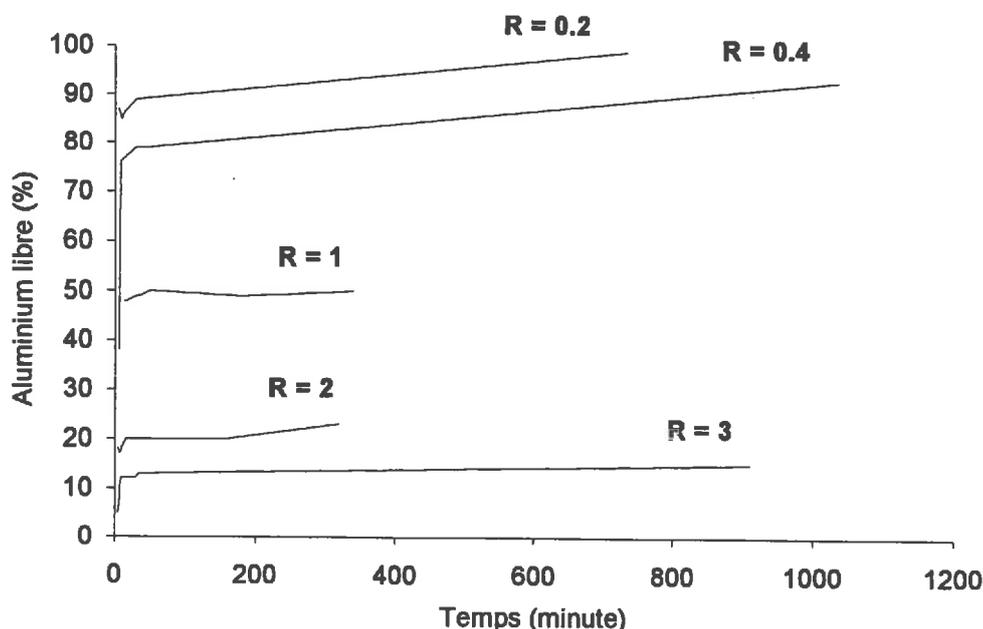


Figure I.22 : Evolution de la quantité d'aluminium libre ( $\text{Al}^{3+}$ ) en solution après la fin de l'hydrolyse pour différents rapports d'hydrolyse.

Nous remarquons qu'à la fin de l'hydrolyse, et quel que soit le rapport d'hydrolyse, **la forme  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  est toujours présente**. Par contre, sa proportion diminue quand le rapport d'hydrolyse augmente. De plus, nous constatons **en fonction du temps une libération d'ions  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$** . Celle-ci semble rapide dans les dix premières minutes qui suivent l'hydrolyse et plus lente par la suite.

La quantité d'aluminium intégré dans des structures polymérisées augmente avec le rapport d'hydrolyse (figure I.23). Après vingt quatre heures de repos, la quantité d'aluminium polymérisé n'évolue plus même si le système est chauffé. Il semble donc qu'après la phase de repos, il ne se passe pas de nouvelle phase de

nucléation mais bien une réorganisation entre les nucléi. **Les phases de nucléation et de croissance semblent donc être bien séparées.**

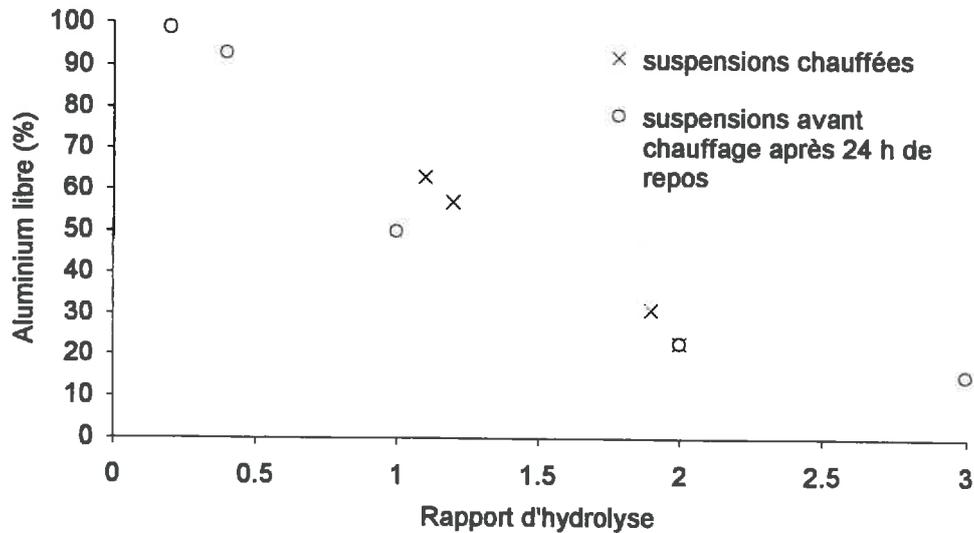


Figure 1.23 : Proportion d'aluminium libre en solution après la phase de repos et /ou la période de chauffage en fonction du rapport d'hydrolyse.

#### **4.4. Résultats de Diffusion Centrale des Rayons X.**

La Diffusion Centrale des Rayons X, des neutrons ou de la lumière est une technique particulière qui permet d'observer l'organisation des suspensions colloïdales in situ. Nous allons dans notre cas utiliser la Diffusion Centrale des Rayons X. L'explication de cette méthodologie est développée en annexe 1. Les expériences qui sont développées dans ce paragraphe ont été réalisées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique sur le montage D24 avec un faisceau synchrotron. Pour suivre la diffusion des rayons X en fonction du temps après la fin de l'hydrolyse, il nous fallait en effet un faisceau très intense que nous ne pouvions obtenir que sur ce montage dont les caractéristiques sont détaillées en annexe 1.

Dès la fin de l'hydrolyse, nous avons introduit la suspension dans une cuve scellée. Cette dernière est alors placée dans le faisceau de rayons X. Nous avons ensuite effectué des enregistrements successifs de 100 secondes pendant une heure. Le choix de cette durée d'acquisition s'est fait à partir des études de turbidimétrie et de potentiométrie : la majeure partie des réactions se passe dans ce laps de temps. Seules les suspensions décimolaires ont ainsi été suivies, les

suspensions millimolaires étant trop peu concentrées pour avoir un contraste suffisant avec l'eau. Aux courbes obtenues est soustraite la diffusion du solvant.

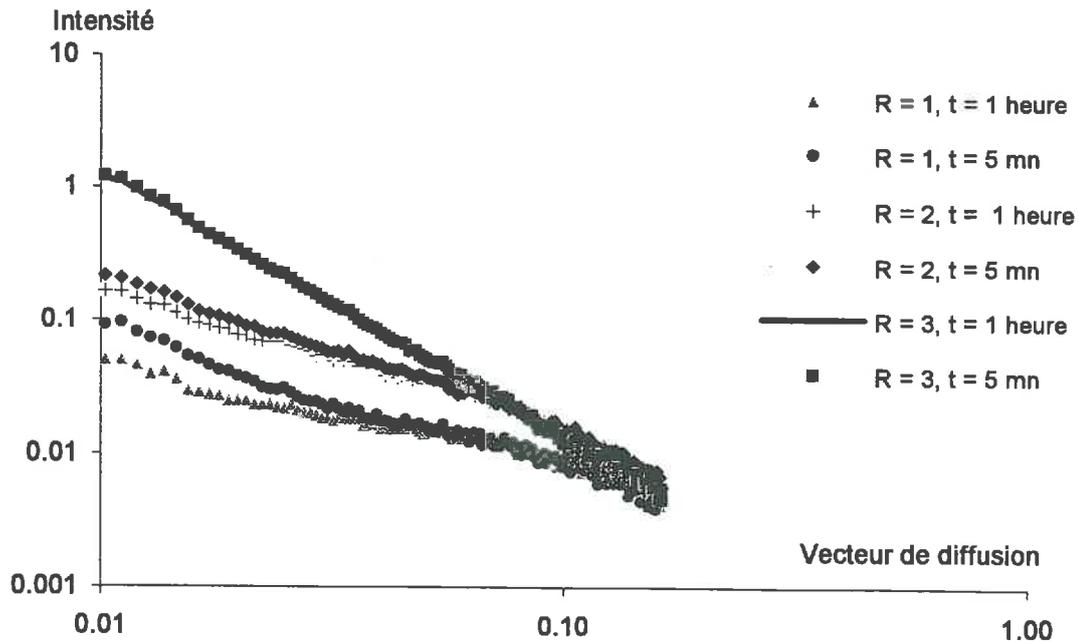


Figure 1.24 : Courbes de diffusion centrale des rayons X obtenues pour des solutions décimolaires, un rapport Al/Si = 2 et trois rapports d'hydrolyse différents, 5 minutes et une heure après la fin de l'hydrolyse.

Nous avons observé que la cinétique était ici relativement lente, les courbes étant identiques sur une durée de dix minutes. Nous présentons sur la figure 1.24 les courbes obtenues en début et fin d'expérience pour différents rapports d'hydrolyse. Ces courbes représentent l'évolution de l'intensité diffusée, en échelle logarithmique, en fonction du vecteur de diffusion  $q$  tel que :  $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  avec  $2\theta$ , l'angle de diffusion et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Nous constatons alors des différences importantes entre les trois rapports d'hydrolyse, mais peu de modifications au cours du temps. En particulier pour le rapport d'hydrolyse  $R = 3$ , il n'y a aucune réorganisation au cours du temps et les colloïdes formés sont inchangés. La pente de la courbe est de  $-1.96$ . Ce chiffre correspond à une dimension fractale d'agrégats suivant le modèle d'un agrégat 3d de type cluster-cluster, c'est-à-dire à une agrégation entre des particules déjà formées, particules qui ont une trajectoire balistique. Ceci est le cas de très petites particules en faible concentration dans un solvant. Ces modèles d'agrégation seront plus amplement développés au chapitre IV. Pour le rapport

d'hydrolyse de 3, nous avons donc une phase agrégée qui conserve le même type d'organisation fractale au cours de la phase de repos.

Pour les deux autres rapports d'hydrolyse, nous obtenons des allures de courbes similaires qui se terminent, pour les grandes valeurs de  $q$ , par une zone linéaire de pente 1.1. Ces courbes correspondent, soit à des sphères agrégées en ligne, soit à des aiguilles ou cylindres. Nous avons ainsi essayé de modéliser la diffusion produite par un ensemble de petits cylindres répartis dans l'espace de manière isotrope. Les détails de ces modélisations sont expliqués en annexe 1. Les figures I.25 et I.26 nous donnent les résultats pour les suspensions après une heure de repos pour les rapports d'hydrolyse 1 et 2.

Nous constatons que ces courbes sont très bien simulées par un ensemble de cylindres de 6 Å de rayon / 60 Å de long pour  $R = 1$ , et de 10 Å de rayon - 100 Å de longueur pour  $R = 2$ .

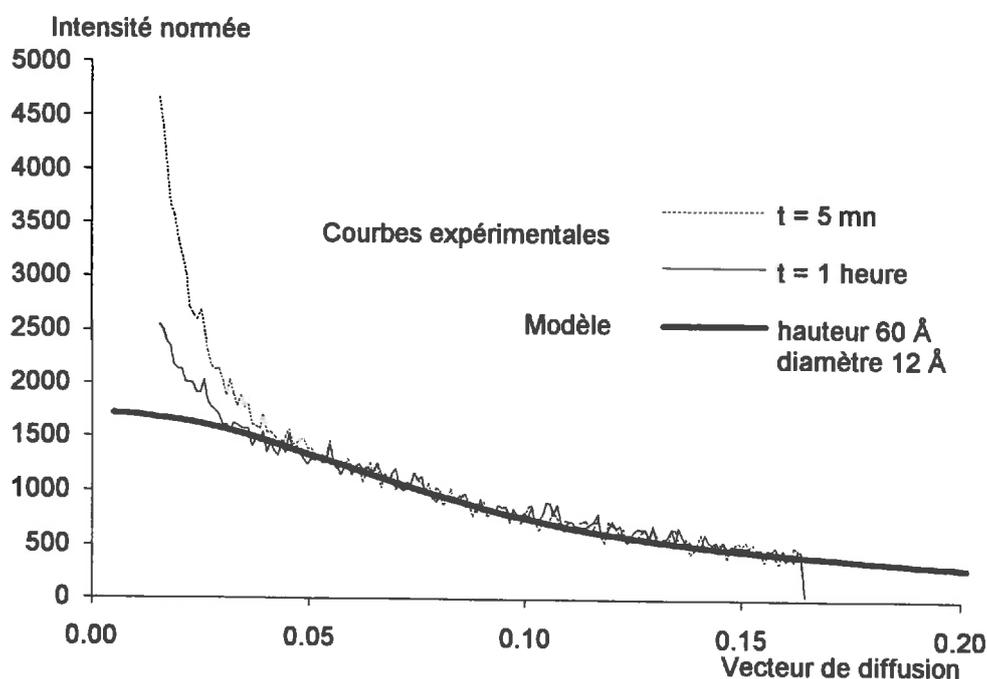


Figure I.25 : Comparaison de la diffusion expérimentale de suspensions obtenues pour  $Al/Si = 2$ ,  $OH/Al = 1$  et concentration initiale décimolaire avec la diffusion théorique calculée pour un modèle de cylindres de 60 Å et 12 Å de diamètre.

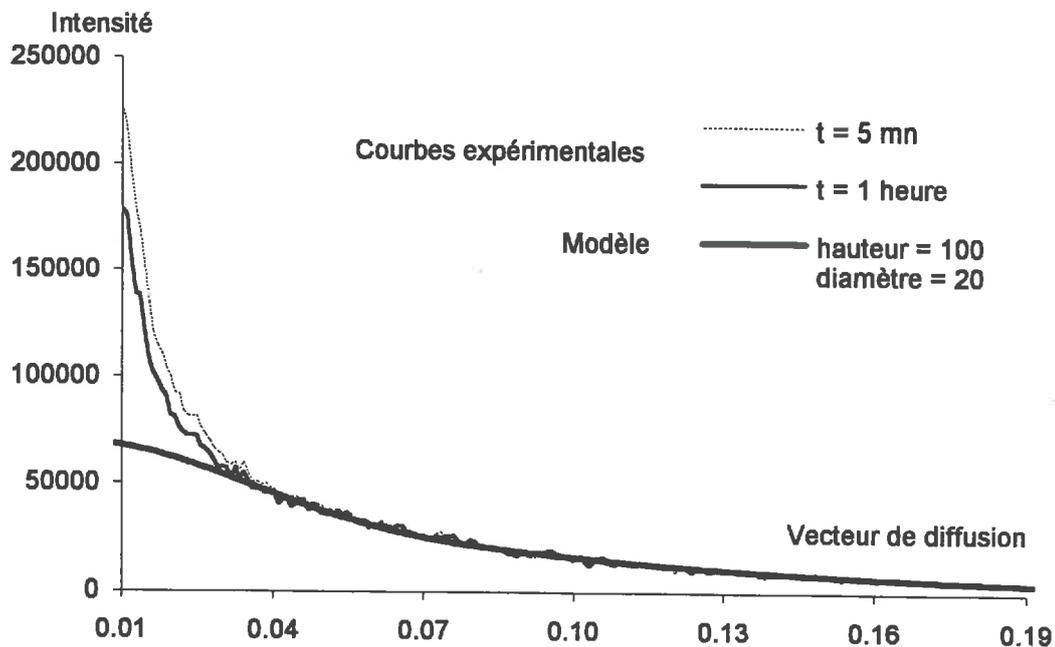


Figure 1.26 : Comparaison de la diffusion expérimentale de suspensions obtenues pour  $Al/Si = 2$ ,  $OH/Al = 2$  et concentration initiale décimolaire avec la diffusion théorique calculée pour un modèle de cylindres de 100 Å et 20 Å de diamètre.

Un essai de simulation avec des ellipses de même rayon de giration n'a pas donné un aussi bon ajustement.

Aux petites valeurs de  $q$ , c'est-à-dire aux grandes distances  $D$  ( $D = \frac{\pi}{q}$ ), les courbes expérimentales et théoriques divergent. Pour des tailles supérieures à 100 Å, une forte agrégation semble se produire à partir des petites unités élémentaires. La taille de ces agrégats diminue avec le temps. Ces cylindres élémentaires étant agrégés, nous n'avons pu déterminer leur rayon de giration.

#### **4.5. Discussion.**

Nous avons pu observer au cours de la phase de repos, pour des rapports d'hydrolyse inférieurs ou égaux à 2 et pour les solutions décimolaires :

- une diminution du pH,
- une diminution de la turbidité,
- une augmentation de l'aluminium libre en solution.

Nous pouvons conclure de ces observations que de grosses espèces se dépolymérisent en libérant de l' $\text{Al}^{3+}$ , l'augmentation de la concentration en aluminium libre en solution peut expliquer la baisse de pH, l'aluminium étant un acide de Lewis. Nous avons donc formé dans la solution des espèces métastables. Nos observations en Diffusion Centrale des Rayons X ont confirmé que des espèces ou agrégats volumineux voyaient leur taille diminuer au cours du temps. Ceci peut en partie s'expliquer par le mode d'hydrolyse que nous avons choisi. En effet, nous ajoutons, à une solution ionique de pH 3, de la soude qui est à pH 13. Il y aura donc un gradient de pH dans la solution à partir de la pointe d'addition. Localement, des espèces se formant dans des conditions de pH basique vont pouvoir polymériser. Mais elles ne seront pas stables dans la solution (entre pH 3 et pH 4) et se dépolymériseront lorsque l'apport de soude s'arrêtera, libérant ainsi des ions  $\text{Al}^{3+}$ . Hormis ces espèces alumineuses "parasites", nous avons formé de petits colloïdes aluminosiliceux.

Les données de Diffusion Centrale nous montrent que ceux-ci s'organisent en se regroupant suivant une forme cylindrique. Lorsque le rapport d'hydrolyse augmente, ce qui correspond à une augmentation de la quantité de colloïdes synthétisés, nous observons une croissance homothétique de ces cylindres en longueur et en largeur : la longueur passe de 60 à 100 Å et la largeur de 12 à 20 Å. Tout se passe comme si le cylindre gonflait quand le rapport d'hydrolyse augmente. Si nous avions une croissance cristalline par liaisons chimiques fortes entre des précurseurs, nous aurions soit une croissance dans un seul sens, soit une croissance en couronne. Il semble plutôt que les précurseurs formés lors de l'hydrolyse s'organisent en structure micellaire.

Pour le rapport d'hydrolyse de 3, l'hydrolyse est quasi totale et il se forme des colloïdes très stables qui s'agrègent de manière durable en formant de gros agrégats de type cluster-cluster de dimension fractale 2.09.

La phase de repos semble être une phase moins importante pour les suspensions millimolaires : peu de changements se produisent pendant les vingt-quatre heures de repos et la stabilité de la suspension est rapidement atteinte. Au bout de quelques heures, nous obtenons une suspension colloïdale dont le solvant est une solution aqueuse de sel d'aluminium dont la concentration dépend de la quantité d'OH apportés au cours de l'hydrolyse.

## I.5. CONCLUSION.

Dans ce chapitre, nous avons voulu suivre la partie de la synthèse de l'imogolite et des allophanes en solution correspondant aux étapes d'hydrolyse et de repos. Nous voulions en particulier comprendre quels étaient les processus de formation des différentes espèces. De plus, nous cherchions à optimiser les synthèses décrites par Farmer et Wada. Nous avons ainsi étudié précisément la voie de synthèse conduisant à l'imogolite. Nous avons remarqué qu'il n'était pas nécessaire de partir d'acide silicique (TEOS hydrolysé), la synthèse n'étant pas modifiée si nous travaillions directement avec du TEOS. Nous avons observé que le rapport d'hydrolyse était un paramètre pertinent pour l'étude d'un tel système. Nous avons pu mettre en évidence un rapport d'hydrolyse critique de 2.7 au-delà duquel il était impossible de synthétiser l'imogolite. Nous avons également constaté que le rapport Al/Si ainsi que la concentration initiale en ions aluminium du système pouvaient inhiber la formation d'imogolite. En se plaçant dans les conditions optimales pour la synthèse de l'imogolite ( $Al/Si = 2$ ,  $[Al] < 10^{-2} M$ ,  $OH/Al < 2.7$ ), nous avons suivi le pH de la solution et remarqué qu'il n'y avait aucune différence entre l'hydrolyse de l'aluminium seul et celle du mélange aluminium/silicium. L'hydrolyse de l'aluminium ne semble pas être perturbée jusqu'à un certain stade. De plus, les réactions se produisant en solution sont des réactions non productrices de protons ou d'hydroxyles. Nous en avons conclu **qu'il se passait, entre le TEOS et les espèces alumineuses partiellement hydrolysées, des réactions d'oxolation**. Nous avons pu mettre en évidence qu'il y avait, **lors de la phase de chauffage, une simple croissance et réorganisation à partir de noyaux déjà formés. La phase de nucléation se termine avec la fin de l'hydrolyse**. Nous avons donc bien séparation nette entre la phase de nucléation, qui correspond à la phase d'hydrolyse et la phase de croissance qui est la phase de chauffage (figure I.27.).



Figure I.27 : Rappel du protocole de synthèse et de ces différentes étapes telles que nous les avons retrouvées dans ce chapitre.

**Le mode d'hydrolyse choisi conduit à la formation d'espèces "parasites", qui se polymérisent au niveau de la pointe d'addition de la soude et**

qui vont se dépolymériser à la fin de l'hydrolyse. **Ceci rend nécessaire une période de repos afin d'attendre la fin de ces réactions.**

Lorsque nous **augmentons la concentration initiale des ions en solution** tout en gardant les mêmes paramètres Al/Si et OH/Al, nous constatons une modification des réactions chimiques au cours de l'hydrolyse. En suivant le pH de la solution, nous avons constaté qu'il était inférieur à celui d'une solution d'aluminium dans les mêmes conditions de concentration et pour un même rapport d'hydrolyse. Nous en avons conclu qu'il se produisait alors des réactions de complexation par oxolation, les espèces alumineuses et siliciques formant des ponts Al–O–Si en libérant des protons. **Nous allons ainsi pouvoir obtenir des espèces plus condensées.** De plus, nous remarquons que nous ne synthétisons pas d'Al<sub>13</sub> alors que nous sommes dans les conditions optimales de sa formation. La synthèse d'Al<sub>13</sub> est donc inhibée en présence de silicium.

Les espèces formées vont s'organiser dans l'espace pour former des cylindres dont la largeur et la longueur dépendent du rapport d'hydrolyse ou de la quantité de précurseurs formés. Ces cylindres ont un aspect de micelles et nous pouvons penser que les espèces précédemment décrites se réorganisent en solution pour orienter les chaînes éthoxy, moins hydrophiles que les groupements OH et H<sub>2</sub>O, vers l'intérieur du cylindre. Le silicium serait donc vers l'intérieur de ces cylindres et l'aluminium vers l'extérieur.

Il est probable, compte tenu de la variété des espèces stables et donc des plus grandes diversités de réaction entre les espèces que nous ayons plusieurs précurseurs en solution. Quoi qu'il en soit, il apparaît que le précurseur qui semble se former dans le cas des solutions millimolaires puisse également être présent dans les solutions décimolaires. Pourquoi, dans ce cas, n'y a-t-il pas formation d'imogolite en condition de concentration initiale en ions décimolaire ? Nous pouvons en particulier nous demander si la différence entre la synthèse en condition décimolaire et celle en condition millimolaire se fait dès l'étape d'hydrolyse en produisant des précurseurs différents ou si ces précurseurs sont initialement identiques mais se différencient entre imogolite et allophanes lors du chauffage et de la polymérisation. Nous allons, au cours du chapitre suivant, essayer de répondre à cette question en étudiant la structure et les propriétés des précurseurs en solution.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.**

- [1] Fourre P., 1991, Les processus de nucléation et croissance, *Greco Sol-Gel, Part. I, Oléron 15-20 Sept 1991.*
- [2] Brinker C.J., Scherer G.W., 1989, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press, Inc. Harcourt Bace Jovanovich, Publishers, Boston.*
- [3] Henry M., Jolivet J.P., Livage J., 1992, Aquous Chemistry of Metal Cations : Hydrolysis, Condensation and Complexation, in *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, Structure and Bonding 77, Springer-Verlag, Berlin.*
- [4] Baes C.F., Mesmer R.E., 1986, The Hydrolysis of Cations, Robert E. Krieger *Publishing Compagny, Malabar Florida.*
- [5] Kepert D.L., 1972, The early transition metals, *Academic Press, New-York, London.*
- [6] Sposito G., 1989, The environmental chemistry of aluminium, *CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.*
- [7] Bottero J.Y., Cases J.M., Fiessinger F., Poirier J.E., 1980, Studies of hydrolysed Aluminium Chloride solutions 1. Nature of Aluminium Species and Composition of Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2933-2939.
- [8] Bottero J.Y., Marchal J.P., Poirier J.E., Cases J., Fiessinger F., 1982, Etude, par RMN de l'aluminium 27, des solutions diluées de chlorure d'aluminium partiellement neutralisées, *Bull. Soc. Chim.*, **11**, 439-444.
- [9] Schwartz R., Muller W.D., 1958, Die wasserlösliche Monokieselsäure, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **296**, 273-279.
- [10] Iler R.K., 1979, The chemistry of silica, *Wiley Interscience publication, New York, Chichester, Brisbane, Toronto.*
- [11] Freundlich H., 1926, Colloid and Capillary Chemistry, *Methuen, London, (Engl. Transl.).*
- [12] Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D., Masson C.R., Wada K. and Yoshinaga N., 1972, Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure, *Nature Phys. Sci.*, **240**, 187-189.

- [13] Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M., 1977b, Synthesis of imogolite, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 462-463.
- [14] Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M., 1979, Characterization of the chemical structure of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1417-1420.
- [15] Wada S.I., Wada K., 1980, Formation, composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ions, *J. Soil Sci.*, **31**, 457-467.
- [16] Wada S.I., 1987, Imogolite synthesis at 25°C, *Clays and Clay Min.*, **35**, 5, 379-384.
- [17] Farmer V.C., Fraser A.R., 1979, Synthetic imogolite, a tubular hydroxyaluminium silicate, *International Clay Conference 1978*, Elsevier, Amsterdam, 547-553.
- [18] Farmer V.C., Adams M.J., Fraser A.R., Palmieri F., 1983, Synthetic imogolite : properties, synthesis and possible applications, *Clay Min.*, **18**, 459-472.
- [19] Wada S.I., Eto A., Wada K., 1979, Synthetic allophane and imogolite, *J. Soil Sci.*, **30**, 347-355.
- [20] Wada S.I., Wada K., 1981, Reactions between aluminate ions and orthosilicic acid in dilute alkaline to neutral solutions, *Soil Sci.*, **132**, 267-273.
- [21] Bottero J.Y., Axelos M., Tchoubar D., Cases J., Fripiat J.J., Fiessinger F., 1987, Mechanism of Formation of Aluminium Trihydroxide from Keggin Al<sub>13</sub> Polymers, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 47-57.
- [22] Matijevic E. Scheiner P., 1978, Ferric hydrous oxide sols - III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III) -chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 509-524.
- [23] Tchoubar D., Bottero J.Y., Quienne P., Arnaud M., 1991, Partial Hydrolysis of Ferric Chloride Salt. Investigation by Photon-Correlation Spectroscopy and Small Angle X-ray Scattering, *Langmuir*, **7**, 398-402.
- [24] Bottero J.Y., Tchoubar D., Arnaud M., Quienne P., 1991, Partial Hydrolysis of Nitrate Salt. Investigation by Dynamic Light Scattering and Small Angle X-ray Scattering, *Langmuir*, **7**, 1365-1369.
- [25] Matijevic E., 1985, Production of monodispersed colloidal particules, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483-516.

- [26] Sanderson R.T., 1951, An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds, *Science*, **114**, 670-672.
- [27] Akitt J.W., Elders J.M., 1988, Multinuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium (III) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1347-1355.

## **CHAPITRE II**

### **ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES PROPRIETES DES PRECURSEURS DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.**

## SOMMAIRE

II.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	51
II.2. COMPOSITION CHIMIQUE DES ESPECES OBSERVEES.....	54
II.3. ETUDE DE LA STRUCTURE LOCALE DES PRECURSEURS : UN OU PLUSIEURS PRECURSEURS ?.....	54
3.1. Résultats de spectroscopie Infra Rouge.....	55
3.2. Résultats de R.M.N. du solide.....	57
3.2.1. Résultats de R.M.N. de $^{27}\text{Al}$ .....	57
3.2.2. Résultats de R.M.N. du $^{29}\text{Si}$ .....	59
II.4. ETUDE DE LA FORME DES COLLOIDES SYNTHETISES : DONNEES DE DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X.....	64
4.1. Les précurseurs d'imogolite.....	64
4.2. Les précurseurs des allophanes.....	69
II.5. PROPOSITION D'UNE STRUCTURE POUR LES PRECURSEURS SYNTHETISES EN SOLUTION.....	74
II.6. PROPOSITION D'UN MECANISME DE SYNTHESE CONDUISANT A LA FORMATION DE LA PROTOIMOGOLITE OU DU PROTOALLOPHANE GRACE A L'UTILISATION DU MODELE DES CHARGES PARTIELLES.....	77
II.7. ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE CES PRECURSEURS : DONNEES DE POTENTIOMETRIE.....	82
II.8. DISCUSSION ET CONCLUSION.....	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	88

## CHAPITRE II

### ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES PROPRIETES DES PRECURSEURS DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.

Dans le chapitre précédent, nous avons suivi la synthèse des précurseurs ; nous allons ici préciser leur structure. Nous allons tout d'abord distinguer le précurseur de l'imogolite, que nous appellerons protoimogolite, du précurseur de l'allophane, que nous appellerons protoallophane. Nous verrons par la suite si ces précurseurs, à priori différents, ne sont pas une seule et unique espèce.

Ces précurseurs sont étudiés après une période d'un mois de dialyse afin d'éliminer les ions en solution. Il est possible que leur structure ou leur organisation aient légèrement évolué par rapport à celles des précurseurs observés après une à vingt-quatre heures de repos après l'hydrolyse, ainsi que nous les avons observés au chapitre I.

#### II.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

Nous avons déjà présenté au chapitre précédent, les différents travaux qui ont conduit à la synthèse de l'imogolite et des allophanes. Ces synthèses en solution passent par un stade de sol colloïdal stable. Dans le cas de l'imogolite, il est apparu que cette molécule précurseur présentait le même spectre Infra Rouge que l'imogolite [1], en particulier la présence d'une bande d'absorption à  $348\text{ cm}^{-1}$  et l'absence d'une bande à  $470\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques d'une structure de type imogolite [2]. Il existait donc une espèce, précurseur de l'imogolite, qui ne présentait pas de morphologie fibreuse mais développait une structure locale proche de celle de ce minéral. Elle a été appelée *protoimogolite*. Des études récentes en R.M.N. du solide de  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{29}\text{Si}$  semblaient confirmer ces observations [3, 4]. La protoimogolite serait constituée de tétraèdres de silicium liés chacun à trois octaèdres d'aluminium et un hydroxyle. La structure proposée [5] a été celle d'un fragment de tube d'imogolite : un petit réseau gibbsitique sur lequel se greffent des tétraèdres de silicium (figure 1).

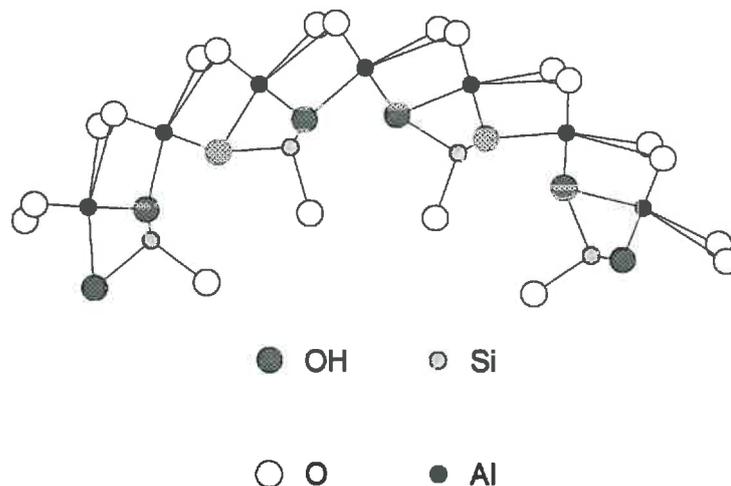
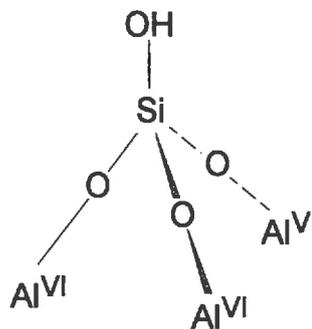


Figure II.1 : Structure proposée pour la protoimogolite par Wilson [6].

Il s'agirait d'une espèce polymérisée correspondant à un fragment de cylindre d'imogolite dont l'unité de base est la suivante [7] :

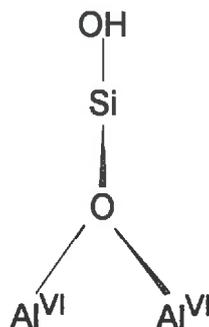


En solution, cette espèce se formerait pour des pH inférieurs à 8 et pour de faibles concentrations.

Cette espèce n'a pu être identifiée dans les sols, en raison de sa faible stabilité par rapport à une échelle de temps pédologique (inférieure à 7 ans [8]), et du manque de techniques d'identification. Par contre, il a été montré qu'il se formait dans les sols des allophanes (espèces à morphologie sphéroïdale) de structure de type imogolite, en particulier dans les podzols et sols bruns forestiers [9] d'où l'idée que cette protoimogolite soit à la fois le précurseur de l'imogolite et le précurseur d'allophanes. Il est possible que cette espèce soit mobile et constitue ainsi un vecteur de transport de l'aluminium et du silicium le long des profils. Elle ne polymériserait alors, pour former soit des allophanes soit de l'imogolite, que dans des conditions de pH strictes. Elle pourrait ainsi jouer un rôle dans la formation des podzols. Il a été mis en évidence que des acides organiques complexants tels que les acides tartrique, malonique et salicylique

décomposent la protoimogolite en solution pour former des complexes avec l'aluminium. L'acide fulvique en excès (pour des rapports COOH/Al  $\geq$  8) aurait le même effet [9]. A faible concentration, il pourrait simplement s'adsorber sur la protoimogolite et circuler ainsi le long des profils.

Peu d'études ont été effectuées sur les précurseurs des allophanes, petits molécules qui se formeraient à 25°C dans les conditions de synthèse conduisant aux allophanes. Wada et Wada [10] ont mené une étude très complète sur la synthèse de différentes espèces en solution millimolaire pour différents rapports Al/Si et OH/Al. Pour un pH de départ acide, il apparaît qu'il se forme de petites espèces (non identifiables en microscopie électronique à transmission) qu'ils appellent "ion hydroxy-aluminosilicate" (HAS) dont la structure, observée en spectroscopie Infra Rouge pour des rapports d'hydrolyse de 2.5, semble proche de celle des allophanes de type "allophane-like", c'est-à-dire des allophanes dont le rapport Al/Si est supérieur à 2, ou de l'imogolite. Ces auteurs suggèrent que cet ion pourrait se trouver dans d'autres sols que les andosols. Ils pensent que la structure de cet ion précurseur pourrait être la suivante :



Des réactions à pH basique entre l'aluminium sous forme tétraédrique et le silicium pourraient donner l'espèce suivante [11, 12] :



Celle-ci, en se condensant, formerait des allophanes et expliquerait ainsi l'existence d'aluminium tétracoordonné dans certains allophanes.

Il semble donc que les allophanes puissent se former en solution à partir de petites espèces précurseurs et ne soient pas le résultat de la réorganisation d'un gel de coprécipitation d'espèces alumineuses et siliceuses [13].

Nous allons nous intéresser ici à la structure et aux propriétés de ces précurseurs. Nous étudierons de plus les précurseurs qui se forment en solution concentrée (décimolaire). En effet, les allophanes se forment dans de nombreux

sols en milieu confiné, il est possible que les concentrations ioniques locales soient plus importantes que celles présentes dans l'eau de percolation. Il est donc intéressant de voir si l'augmentation de la concentration a une quelconque influence sur la structure des précurseurs qui peuvent se former en solution.

## II.2. COMPOSITION CHIMIQUE DES ESPECES OBSERVEES.

Nous avons analysé la composition chimique des espèces hydrolysées non chauffées après dialyse et lyophilisation. Pour cela, après une dissolution totale par traitement à l'acide fluorhydrique, un dosage de l'aluminium et du silicium total a été effectué par fluorescence X. Nous avons étudié les précurseurs formés à partir de solutions décimolaires et millimolaires de rapport initial Al/Si = 2 et pour différents rapports d'hydrolyse ( $R = 1, 2, 3$ ). Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Rapport Al/Si	OH/Al = 1	OH/Al = 2	OH/Al = 3
Solution millimolaire	1.13	1.86	2.19
Solution décimolaire	0.95	1.85	-

Tableau II.1 : Composition chimique des différentes molécules synthétisées.

Nous remarquons que le rapport Al/Si du produit final dépend du rapport d'hydrolyse donc de la quantité d'OH apportée. Par contre, la concentration initiale de la solution ne semble pas jouer ici. **Les précurseurs préparés en conditions millimolaire et décimolaire quasiment ont le même rapport Al/Si.**

## II.3. ETUDE DE LA STRUCTURE LOCALE DES PRECURSEURS : UN OU PLUSIEURS PRECURSEURS ?

Nous allons nous intéresser à la structure que développent ces précurseurs. Pour cela, nous utiliserons des moyens spectroscopiques qui nous donneront des informations à l'échelle locale. Afin de pouvoir comparer nos produits de synthèse à ceux de Wada et de Farmer, nous les observerons en spectroscopie Infra Rouge. Cette technique nous permettra de reconnaître certaines bandes de vibration caractéristiques. Nous utiliserons également la Résonance Magnétique Nucléaire qui nous donne des renseignements plus précis sur l'environnement local de chaque cation étudié, ici les cations aluminium et silicium.

### 3.1. Résultats de spectroscopie Infra Rouge.

Ces expériences ont été effectuées sur un spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 113. Les précurseurs, dialysés et lyophilisés, sont mélangés à du KBr, à raison de 1 mg de matière pour 200 mg de KBr, pour former les pastilles qui seront ensuite observées. Les mesures sont faites en absorption. Les études de Farmer pour la protoïmogolite et de Wada pour l'ion HAS avaient donné des bandes d'absorption à 348, 430, 500, 580  $\text{cm}^{-1}$  et une large bande centrée sur 965  $\text{cm}^{-1}$ . Nous avons ici étudié les précurseurs obtenus pour un rapport Al/Si égal à 2, synthétisés dans des conditions millimolaires et décimolaires pour différents rapports d'hydrolyse : 1, 2, 3. Les résultats sont donnés dans les figures II.2a et II.2b.

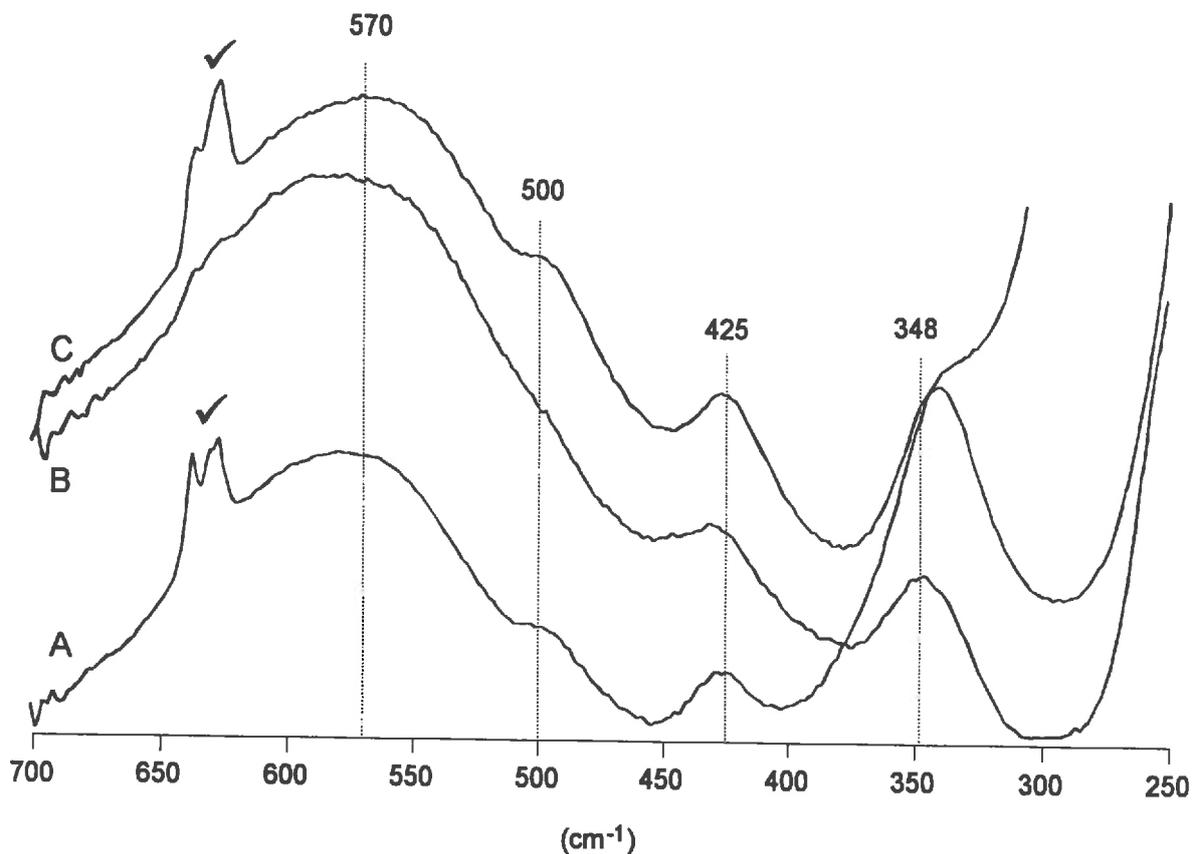


Figure II.2a : Spectres infrarouges des précurseurs de 300 à 700  $\text{cm}^{-1}$  synthétisés pour différents rapports d'hydrolyse et conditions de concentration.

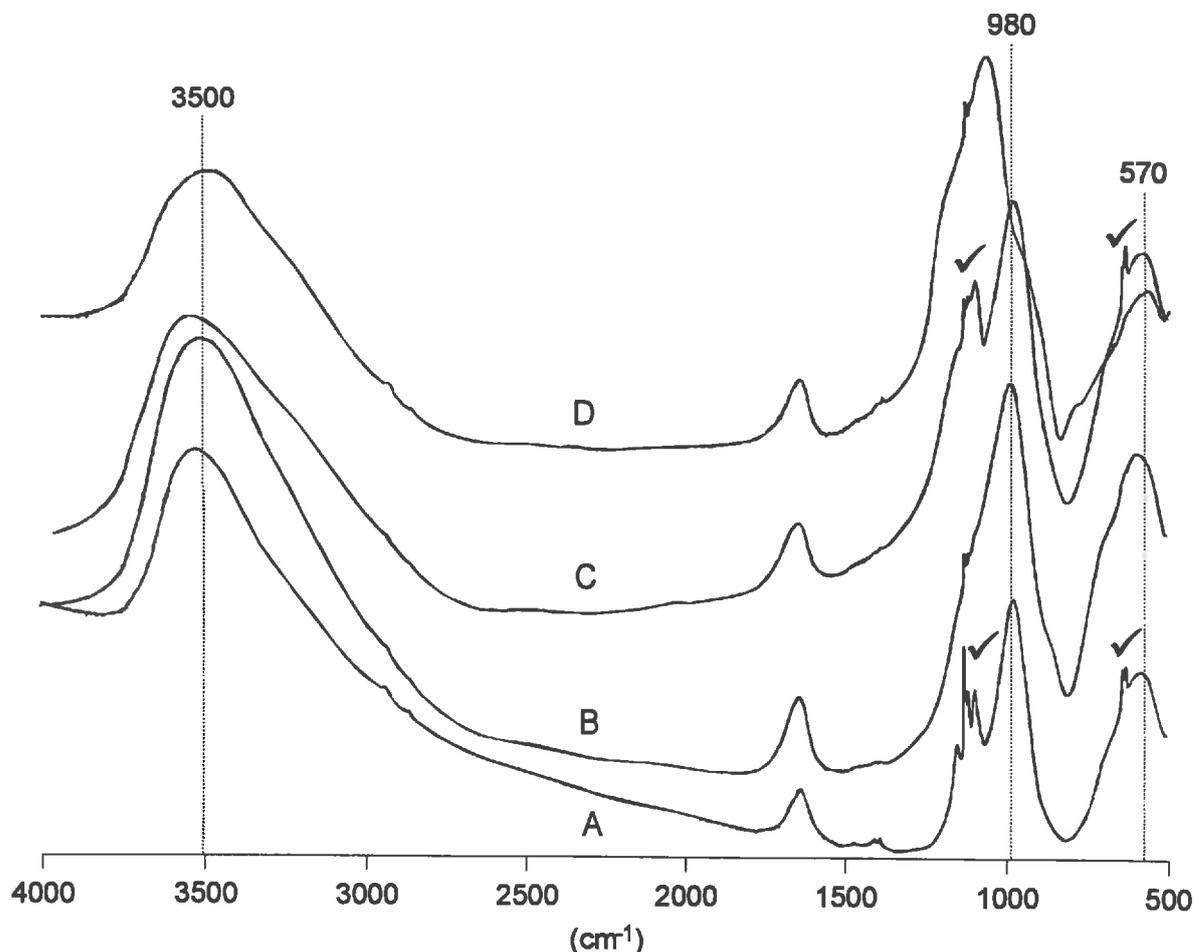


Figure II.2b : Spectres infrarouge des précurseurs de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  synthétisés pour différents rapports d'hydrolyse et conditions de concentration.

- A : Protoimogolite synthétisée pour des rapports  $\text{Al/Si} = 2$   $\text{OH/Al} = 1$  en concentration initiale en ions millimolaire,
- B : Protoallophane synthétisé pour des rapports  $\text{Al/Si} = 2$ ,  $\text{OH/Al} = 3$  en conditions de concentration initiale millimolaire,
- C : Protoallophane synthétisé pour des rapports  $\text{Al/Si} = 2$ ,  $\text{OH/Al} = 2$  et en conditions de concentration initiale décimolaire,
- D : Protoallophane synthétisé pour des rapports  $\text{Al/Si} = 2$   $\text{OH/Al} = 1$  et en conditions de concentration initiale décimolaire,
- ✓ : Artéfact lié à la présence de  $\text{NaClO}_4$  dans le produit lyophilisé.

Nous observons **pour les rapports d'hydrolyse inférieurs ou égaux à 2**, et quelle que soit la concentration initiale de la solution, les bandes d'absorption à 348, 425, 500, 570, 980 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes correspondent globalement à celles que les auteurs précédents donnaient pour la protoimogolite. L'échantillon synthétisé en concentration décimolaire de rapport d'hydrolyse 1 nous donne en

plus deux bandes à 1060 et 1190  $\text{cm}^{-1}$ . Celles-ci correspondent aux bandes d'absorption, données par Wada [10] pour un gel de silice. Nous avons vraisemblablement ici ***coprécipitation de silice et de protoimogolite***. Celle-ci semble plus importante plus le rapport d'hydrolyse est faible.

Ces données nous laisseraient à penser que, pour un rapport d'hydrolyse inférieur ou égal à 2, ***les précurseurs formés, quelles que soient les conditions de concentration, seraient identiques et possèderaient une structure de type protoimogolite***.

***Pour un rapport d'hydrolyse de 3 et en condition millimolaire***, nous obtenons des bandes d'absorption légèrement décalées par rapport aux structures étudiées précédemment (348, 430, 590, 980, 3510  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces valeurs rappellent celles données pour les allophanes naturels. Il pourrait alors s'agir ***d'une structure de type protoimogolite distordue***.

### **3.2. Résultats de R.M.N. du solide.**

Nous avons cherché à vérifier ces observations en étudiant précisément l'environnement local des atomes d'aluminium et de silicium. La Résonance Magnétique Nucléaire, technique présentée en annexe 2, permet, en irradiant à une fréquence propre au noyau étudié (la fréquence de résonance ou fréquence de Larmor) de recueillir des informations sur les premiers voisins de cet atome. Nous avons travaillé sur des échantillons lyophilisés après un mois de dialyse. Pour augmenter en résolution en moyennant l'anisotropie de déplacement chimique, phénomène observé en R.M.N. du solide et qui élargit les bandes du spectre, nous avons utilisé la technique dite de "rotation à l'angle magique" (magic angle spinning ou MAS). Comme nous le détaillons en annexe 2, la rotation du rotor contenant l'échantillon autour d'un angle fixe de  $54^{\circ}44'$  permet d'éliminer ce terme. Nous avons étudié deux noyaux : l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  et le silicium  $^{29}\text{Si}$  au moyen de deux spectromètres Bruker de 300 et 400 MHz.

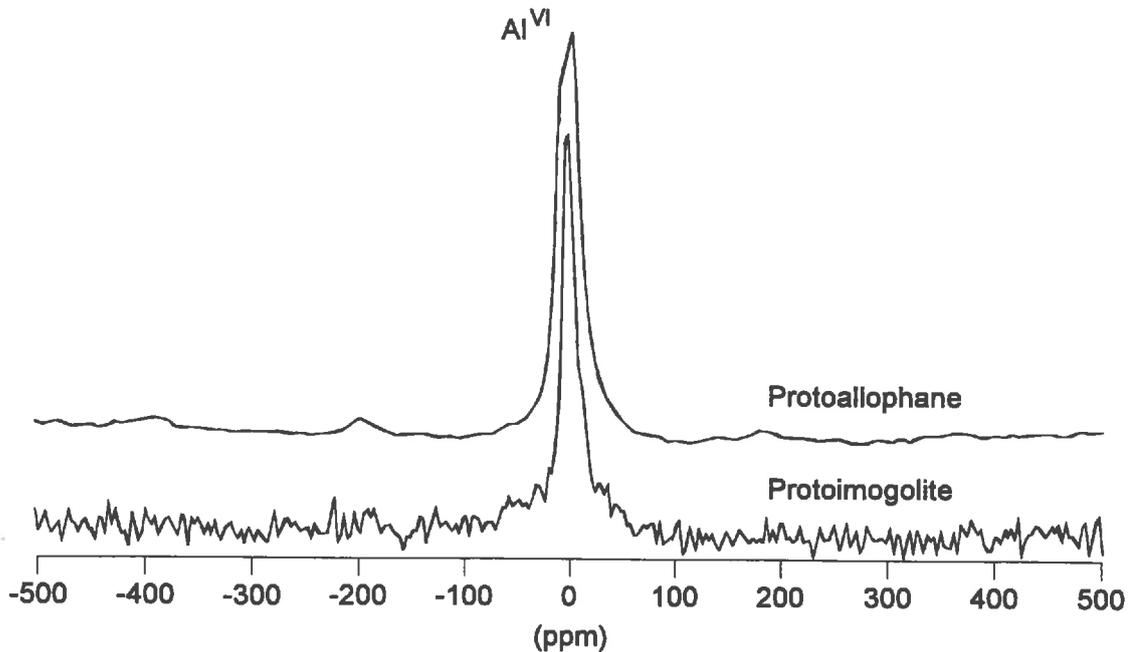
#### **3.2.1. Résultats de R.M.N. de $^{27}\text{Al}$ .**

Nous avons étudié les molécules obtenues pour des solutions initiales :

- millimolaires à des rapports d'hydrolyse de 1, 2 et 3,
- décimolaires à des rapports d'hydrolyse de 1 et 2.

Nous remarquons sur la figure II.3a que, quelle que soit la concentration initiale, et pour des rapports d'hydrolyse inférieurs ou égaux à 2, nous

n'observons que de l'aluminium hexacoordonné dont le déplacement chimique est toujours compris entre 1 et 2 ppm. Rappelons que dans des structures polymérisées telle que la gibbsite, il est proche de 8 ppm [13]. **Il n'y a donc pas d'aluminium en position tétraédrique** et nous confirmons que **nous ne synthétisons pas d' $Al_{13}$  dans ces conditions**. De plus, **les espèces formées sont peu polymérisées**.



*Figure II.3a* : Spectres R.M.N. MAS de  $^{27}Al$ , obtenus sur un spectromètre de 300 MHz avec une vitesse de rotation de 15 KHz, des précurseurs synthétisés pour des rapports  $Al/Si = 2$ ,  $OH/Al = 1$  en conditions de concentration initiale millimolaire (protoimogolite) et décimolaire (protoallophane).

Pour les espèces formées pour des rapports d'hydrolyse de 3 (figure II.3b), nous observons un déplacement chimique pour une valeur de +61.9 ppm. Il y a, dans ce cas, de l'aluminium en position tétraédrique. Le polycation  $Al_{13}$  qui possède un aluminium tétraédrique entouré de douze aluminiums octaédriques, donne un déplacement chimique à +61 ppm [13]. L'aluminium tétraédrique est donc ici dans un environnement proche de celui de  $Al_{13}$  : il est soit inclus dans des polycations d' $Al_{13}$  qui se synthétiseraient parallèlement aux molécules aluminosilicatées, soit dans une structure aluminosilicatée à géométrie locale semblable à celle de  $Al_{13}$ .

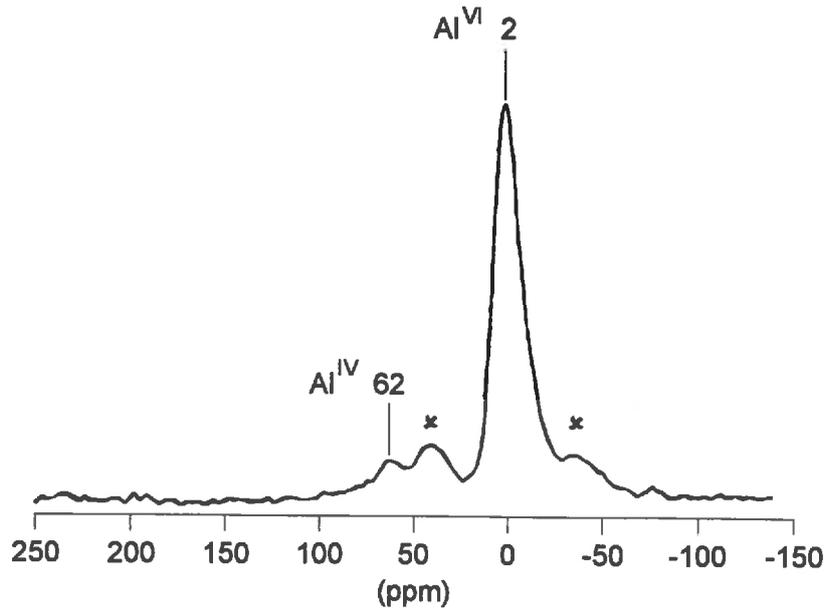


Figure II.3b : Spectre R.M.N. MAS de l' $^{27}\text{Al}$ , obtenu sur un spectromètre de 300 MHz avec une vitesse de rotation de 3 KHz, des précurseurs synthétisés pour des rapports  $\text{Al}/\text{Si} = 2$ ,  $\text{OH}/\text{Al} = 3$ , en conditions de concentration initiale millimolaire.

\* : Bandes de rotation.

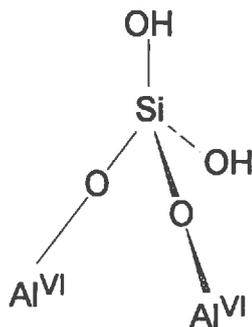
### 3.2.2. Résultats de R.M.N. du $^{29}\text{Si}$ .

Compte tenu de la faible proportion de l'isotope  $^{29}\text{Si}$  (4.7 %) ainsi que de la durée de relaxation de cet atome, il est nécessaire de poser plus de vingt quatre heures pour obtenir un spectre. C'est pourquoi nous n'avons pu faire dans ce cas une étude systématique des échantillons étudiés. Des études ont déjà été réalisées sur la protoimogolite [3, 4]. Nous les avons poursuivies en étudiant une protoimogolite de rapports  $\text{Al}/\text{Si} = 2$  et  $\text{OH}/\text{Al} = 2$ . Nous nous sommes également intéressés aux molécules qui se formeraient pour des rapports chimiques identiques, pour des concentrations initiales décimolaires, que nous appelons "proto-allophanes".

La protoimogolite est définie dans la littérature comme n'ayant qu'un seul déplacement chimique, à -78 ppm, semblable à celui trouvé pour l'imogolite,

correspondant à un silicium lié à trois octaèdres d'aluminium et un hydroxyle [1]. La protoimogolite que nous avons observé présente pourtant un épaulement supplémentaire à -74 ppm (figure II.4).

Ce déplacement chimique ne correspond à aucune référence de la littérature. Pour donner une signification à ce pic, nous pouvons employer le même mode de calcul que Barron et al. [16] lorsqu'ils ont attribué une valeur théorique au déplacement chimique correspondant à la structure locale de l'imogolite. Le déplacement chimique que nous avons observé (-74 ppm) est inférieur en valeur absolue à celui observé pour une structure  $Q^3$ . Nous pouvons donc raisonnablement penser que le silicium est alors moins polymérisé. Calculons alors le déplacement chimique théorique correspondant à une structure  $Q^2(2Al)$  :



Une structure de type  $Q^4(0Al)$  donne des déplacements chimiques compris entre -103 ppm dans le cas d'une zéolite [17] et -108.5 ppm dans le cas de la cristobalite [18]. La structure de type  $Q^4(2Al)$  a des déplacements chimiques compris entre -92.3 dans le cas de l'albite [17, 19] et -95.7 ppm dans le cas de la sanidine [20]. La différence  $\delta Q$  de déplacement chimique entre ces deux environnements est comprise entre 10 et 18.3 ppm.

---

[1] : Le degré de polymérisation s'exprime par la notation  $Q^n(xAl)$  où  $n$  représente le nombre de ponts siloxanes entourant l'atome de Silicium et  $x$  le nombre de liaisons  $Si-O-Al$ . L'exemple précédent est noté  $Q^3(3Al)$ .

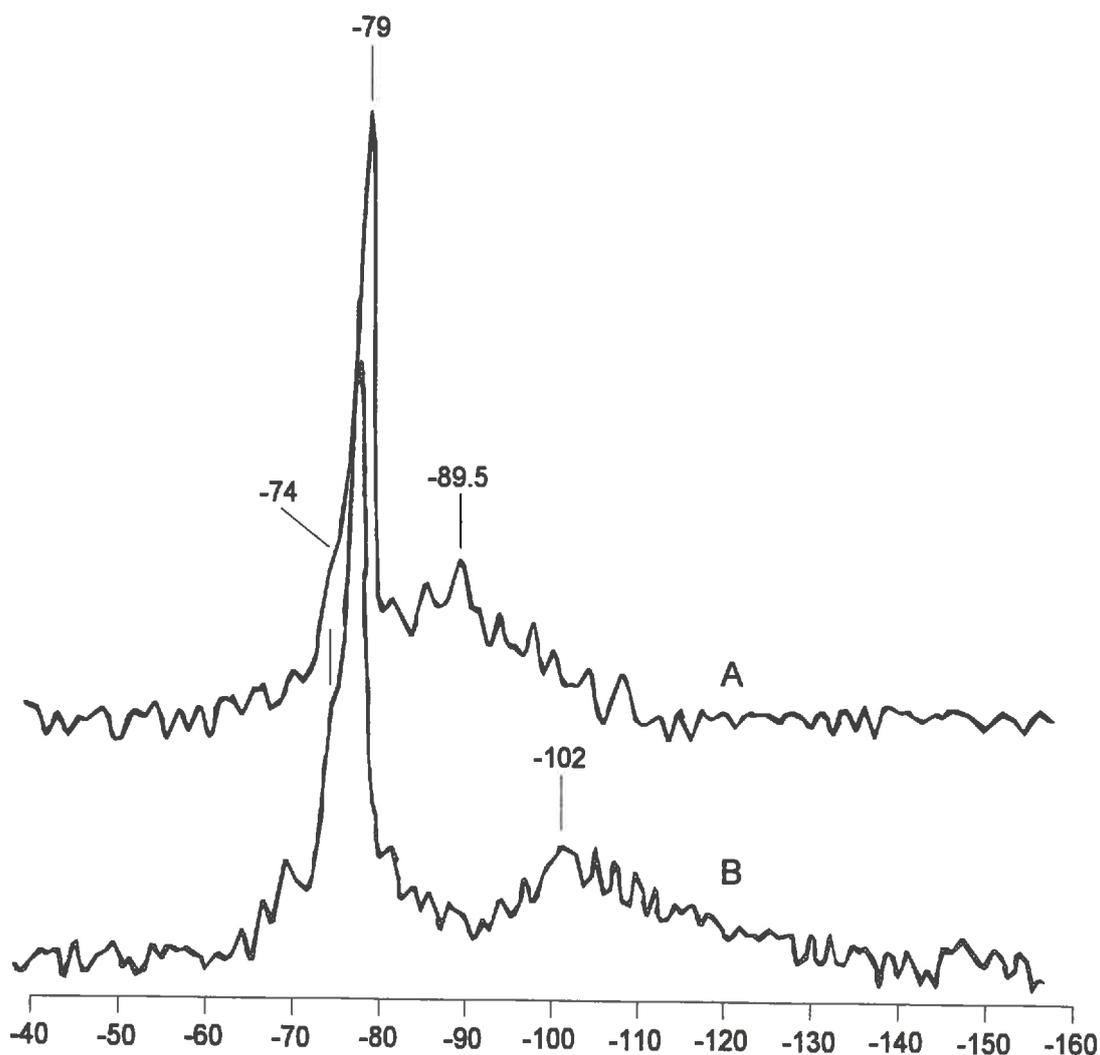


Figure II.4 : Spectres de R.M.N. MAS du  $^{29}\text{Si}$  obtenus sur un spectromètre de 400 MHz avec une rotation de 4 kHz pour des colloïdes de rapports Al/Si = 2 et OH/Al = 2.

A : protoallophane synthétisé en conditions décimolaires,  
 B : protoimogolite synthétisée en conditions millimolaires.

Nous faisons l'hypothèse que ce  $\delta Q$  reste inchangé entre une structure  $Q^4$  et une structure  $Q^2$  :

$$\delta Q = Q^4(2Al) - Q^4(0Al) = Q^2(2Al) - Q^2(0Al)$$

Nous pouvons alors calculer le déplacement chimique théorique d'une structure  $Q^2(2Al)$  comme suit :

$$Q^2(2Al) = Q^2(0Al) + \delta Q = -86 + \delta Q$$

en prenant comme référence le déplacement chimique de la sépiolite [20] pour la structure  $Q^2(0Al)$ . Nous obtenons alors un déplacement chimique théorique compris entre -68 et -76 ppm. L'épaule que nous avons observé peut donc correspondre à une structure de ce type.

Nous remarquons également sur le spectre de la protoimogolite, un pic de déplacement chimique centré sur -102 ppm qui pourrait correspondre à un gel de silice amorphe.

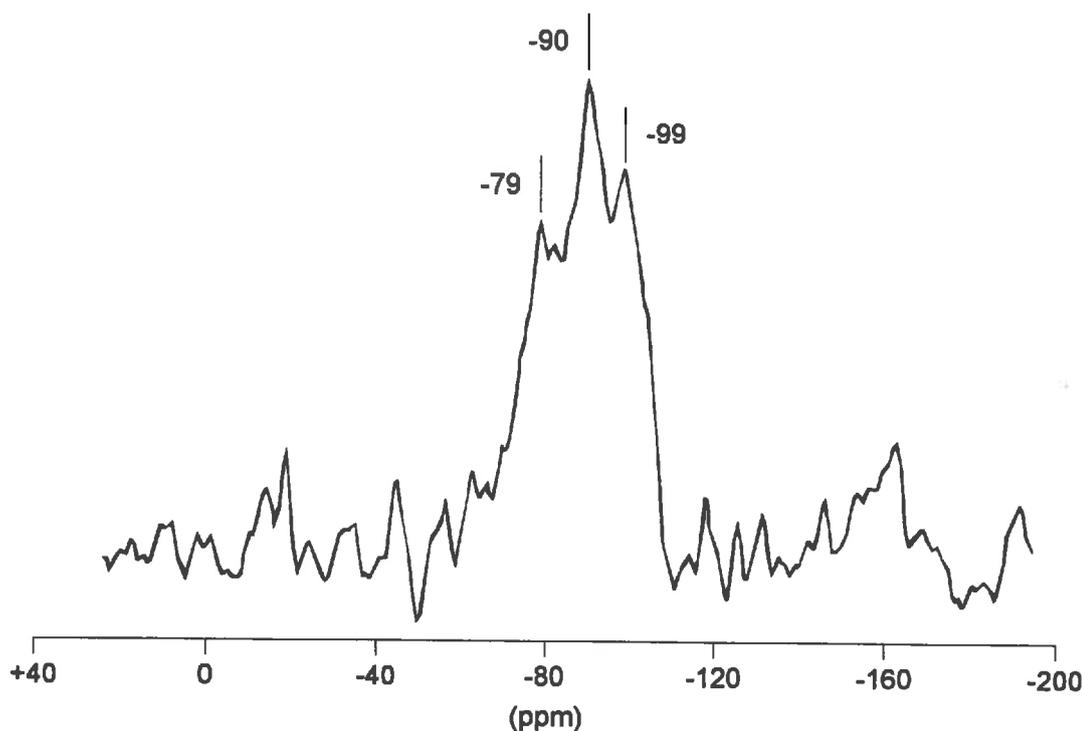


Figure II.5 : Spectre de R.M.N. MAS du  $^{29}Si$  obtenu sur un spectromètre de 300 MHz avec une rotation 4 KHz du "protoallophane" de rapport d'hydrolyse 1 synthétisé en conditions décimolaires.

Dans le cas du "protoallophane", nous observons ce déplacement chimique à -78 ppm ainsi que deux autres déplacements à -90 et -100 ppm. L'épaule à -74 ppm n'apparaît que sur le spectre obtenu avec un champ de 400 MHz qui donne une meilleure résolution. Les trois principaux pics sont d'intensité égale dans le cas des colloïdes synthétisés pour un rapport d'hydrolyse de 1 : nous avons donc globalement autant d'atomes de silicium engagés dans chaque structure. Lorsque nous augmentons le rapport d'hydrolyse, nous augmentons la quantité de protoimogolite produite. Nous synthétisons donc non seulement la structure locale protoimogolite mais aussi deux autres types de structure.

La kaolinite, phyllosilicate 1:1 dont la structure est représentée ci-dessous (figure II.6) correspond à un déplacement chimique à -92 ppm [13, 22]. La montmorillonite, phyllosilicate 2:1, dont les atomes de silicium possèdent la même structure locale que ceux de la kaolinite, a un déplacement chimique de -93 ppm. Par analogie, nous pouvons penser que nous synthétisons également des composés de structures voisines de la kaolinite ou pour lesquelles l'environnement local du silicium est identique (deux liaisons avec un autre silicium et une liaison avec un aluminium).

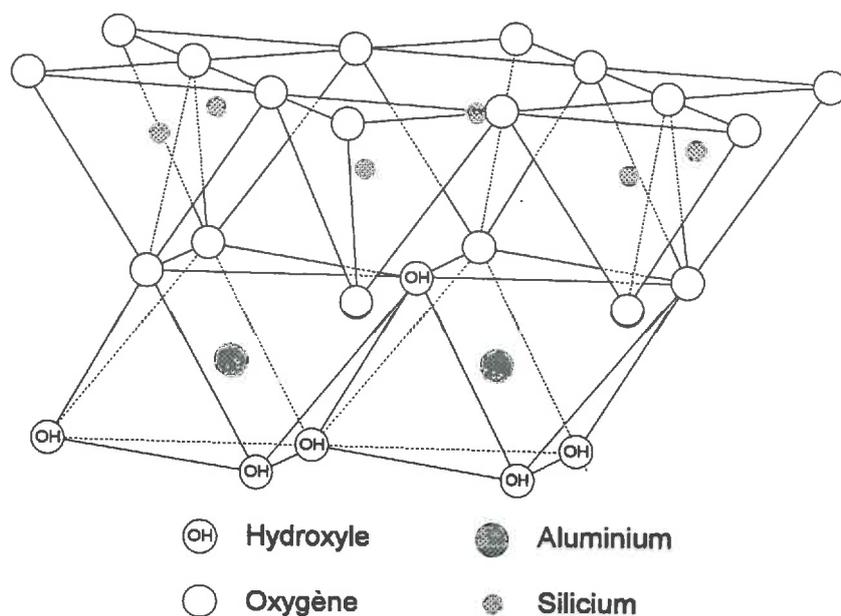


Figure II.6 : Structure de la kaolinite.

Le pic à 100 ppm, peu fréquent dans les aluminosilicates, traduit une structure très condensée ( $Q^3$  ou  $Q^4$ ). Lors de la synthèse des gels d'acide silicique [15] à partir de TEOS, ce pic se retrouve et est interprété comme une structure polymérisée de type  $Q^3$  (trois liaisons siloxanes). Il apparaît moins dans le cas des molécules synthétisées pour un rapport d'hydrolyse de 2. Il est à noter à ce niveau que les atomes de silicium inclus dans des structures très condensées ont un temps de relaxation bien plus grand que les siliciums dans des structures moins condensées. Dans ce cas, il est possible que la durée séparant deux basculements du champ magnétique ne nous permette pas d'observer ces atomes. Ils peuvent donc être présents sans apparaître dans nos spectres. C'est pourquoi nous ne pouvons pas quantifier de manière sûre ces différents environnements.

Ces trois pics étant bien résolus et bien séparés, surtout pour le rapport d'hydrolyse de 1, nous pouvons penser qu'il s'agit de trois espèces différentes présentes en solution et non d'une seule espèce ayant trois environnements chimiques différents. ***Nous synthétiserions donc une espèce de type protoimogolite, une espèce proche de la kaolinite ou de l'halloysite et un gel de silice.*** Cette dernière espèce était déjà observée en spectroscopie Infra Rouge. Il se peut qu'elle contienne un peu d'aluminium.

Ce complément d'étude, par rapport aux seuls résultats de spectroscopie Infra Rouge, permet de conclure : ***les précurseurs formés pour des concentrations initiales millimolaire et décimolaire sont différents, mais de la protoimogolite se forme dans tous les cas.***

#### **II.4. ETUDE DE LA FORME DES MOLECULES SYNTHETISEES : DONNEES DE DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X.**

Nous avons voulu étudier la forme et l'organisation de ces molécules en solution une fois dialysées et donc après vieillissement d'un mois. La microscopie électronique à transmission ne nous a pas permis de les observer, leur taille devant être inférieure à la résolution du microscope. Nous avons donc choisi de les observer par Diffusion Centrale des Rayons X.

Nous avons ainsi observé, après dialyse afin d'éliminer les petits ions qui forment un fond de diffusion, les précurseurs formés pour un rapport Al/Si fixe de 2, pour différents rapports d'hydrolyse (1, 2 et 3) et pour deux conditions de concentration de la solution initiale. La dialyse permet d'éliminer les très petites espèces mais ne modifie pas la structure des plus volumineuses.

##### **4.1. Les précurseurs d'imogolite.**

L'observation des molécules précurseurs de l'imogolite obtenues en solution millimolaire pour différents rapports d'hydrolyse (figure II.7) nous indique que pour des vecteurs de diffusion supérieurs à  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond à des distances inférieures à  $30 \text{ \AA}$ , il y a superposition des courbes obtenues en condition de synthèse millimolaire. Les courbes sont représentées normées et donc comparables entre elles en intensité. Nous avons des molécules de taille comparable, inférieure à  $30 \text{ \AA}$  de diamètre. Celles-ci s'organisent différemment dans l'espace pour former des agrégats plus volumineux. Cette organisation doit dépendre des charges de surface qu'ils développent dans une solution à pH

donné, et donc de leur structure. En effet, ces molécules sont dans une suspension à pH 6 (pH de l'eau de dialyse), qui ne correspond pas au pH obtenu à la fin de l'hydrolyse.

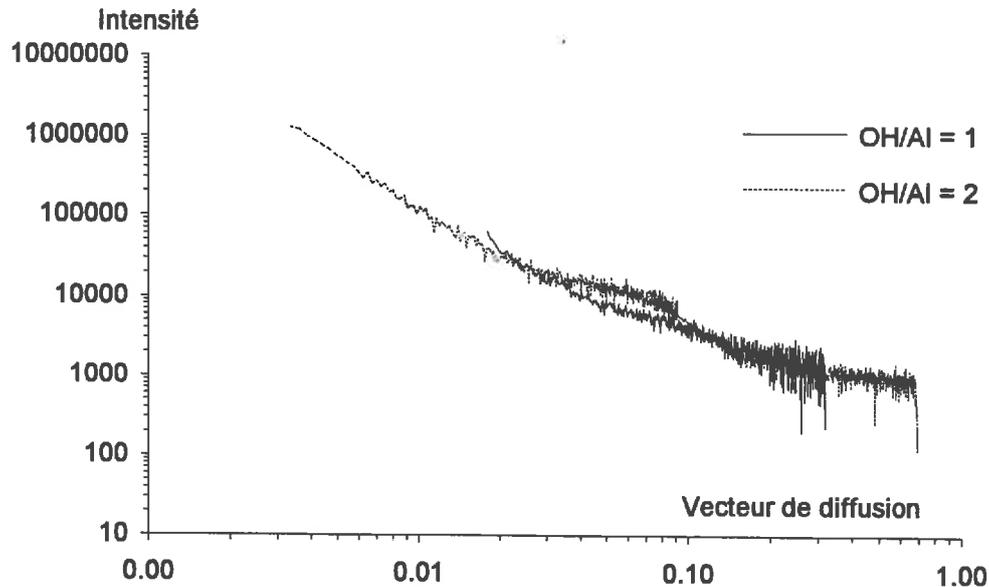


Figure 11.7 : Comparaison de la diffusion produite par des suspensions colloïdales synthétisées en conditions de concentration millimolaire et pour différents rapports d'hydrolyse R.

Une première approche des courbes de diffusion est l'étude des données caractéristiques que nous pouvons en déduire. Une de ces données est le rayon de giration  $R_g$  défini par Guinier (annexe 1) en utilisant l'approximation suivante :

$$I(q) \approx I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \text{ avec } q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

$q$  étant le vecteur de diffusion,  $2\theta$  l'angle de diffusion.

Celle-ci est généralement valable lorsque  $q$  tend vers 0. Dans le cas particulier d'agrégats de colloïdes monodisperses, cette relation est valable aux grandes valeurs de  $q$ . Le rayon de giration qui est alors déterminé est celui des colloïdes élémentaires et non celui de l'agrégat. En traçant le logarithme népérien de l'intensité en fonction du carré du vecteur de diffusion, nous pouvons calculer ce rayon de giration.

Pour les précurseurs préparés en conditions millimolaires, les rayons de giration calculés pour les faibles valeurs de  $q$  sont supérieurs à 60 Å. Or ces particules ne sont pas observables en microscopie électronique. Les valeurs de rayons de giration ne semblent pas correspondre à des particules réelles. Par contre, il est possible qu'elles correspondent à des agrégats de particules plus petites, agrégats qui se désagrègent lors de la dilution et du séchage sur microgrille. La taille de ces petites particules serait alors accessible en calculant le rayon de giration donné par la fin de la courbe (figure II.8) vers les grandes valeurs de  $q$  ( $q > 0.15$ ).

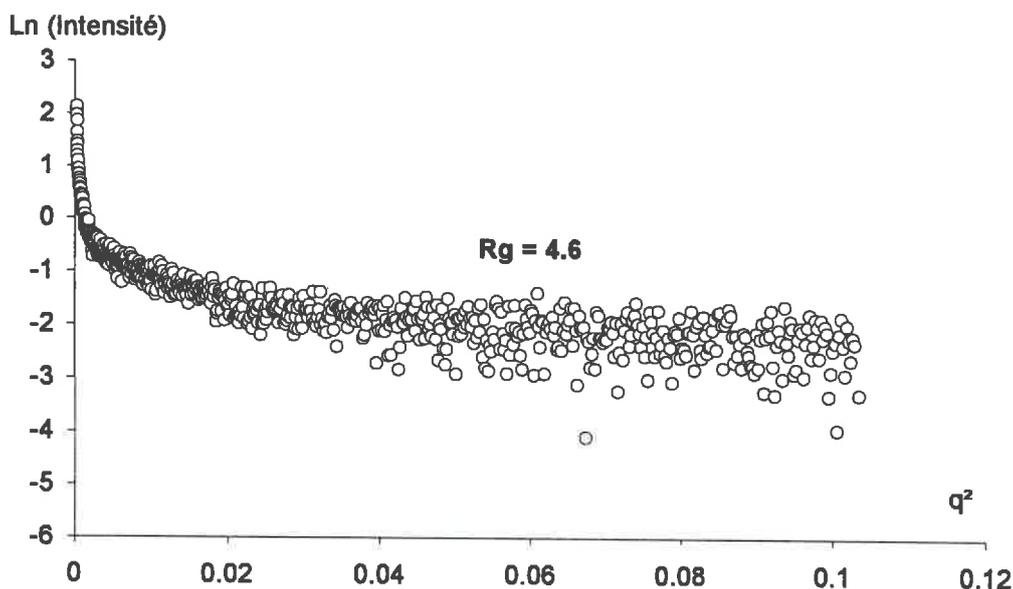


Figure II.8 : Courbe de Guinier pour une suspension de protoimogolite Al/Si = 2, OH/Al = 1 synthétisée en conditions de concentration millimolaire.

Dans ce cas, nous observons, pour les suspensions dialysées, que les rayons de giration sont inférieurs à 5 Å. **Nous sommes bien en présence de particules très petites qui sont très difficilement détectables en microscopie électronique à transmission.** Cette taille varie en fonction du rapport d'hydrolyse :

$$\text{- OH/Al} = 1, \quad R_g = 4.6 \text{ \AA}, \quad R_p = 5.9 \text{ \AA}$$

$$\text{- OH/Al} = 2, \quad R_g = 2.6 \text{ \AA}, \quad R_p = 3.4 \text{ \AA}$$

Le rayon de giration est relié au rayon de la particule,  $R_p$ , par la relation :

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R_p^2$$

si cette particule peut être assimilée à une sphère.

Cette valeur n'est en fait qu'une valeur moyenne qui peut correspondre à deux ou trois espèces différentes de tailles semblables. Nous avons vu notamment que coexistaient de la silice amorphe et de la protoimogolite. La silice pouvant avoir une taille bien supérieure à celle du précurseur, nous ne pouvons conclure quant à la taille exacte de celui-ci. Les observations en R.M.N. du  $^{29}\text{Si}$  nous ont montré que plus le rapport d'hydrolyse augmente, plus grande est la proportion de protoimogolite formée par rapport au gel de silice. La diminution de la taille du rayon de giration entre les rapports d'hydrolyse 1 et 2 s'explique par l'augmentation, pour le rapport d'hydrolyse 2, de la proportion des petits précurseurs de protoimogolite par rapport au gel de silice plus volumineux.

Le rayon de giration que nous observerions serait la moyenne des rayons de giration de la silice amorphe et des précurseurs formés, pondérée par leurs proportions respectives. Nous ne pouvons malheureusement pas quantifier ces deux phases séparément.

Par contre, nous avons pu vérifier l'action de la dialyse en étudiant les suspensions avant et après dialyse. Pour un rapport d'hydrolyse de 1, le rayon de giration moyen de la particule élémentaire passe de 3.2 Å avant dialyse à 4.6 Å après. Nous avons donc éliminé de petites espèces telles que des ions en solution.

Pour compléter ces données, nous allons utiliser la modélisation numérique des courbes de diffusion en calculant l'intensité diffusée par une suspension de sphères monodisperses dont la taille serait donnée par les valeurs des rayons de particule calculés précédemment. Nous comparerons ensuite ces courbes simulées avec les courbes expérimentales. Les résultats sont donnés sur les figures II.9 et II.10 dans une représentation Log-Log.

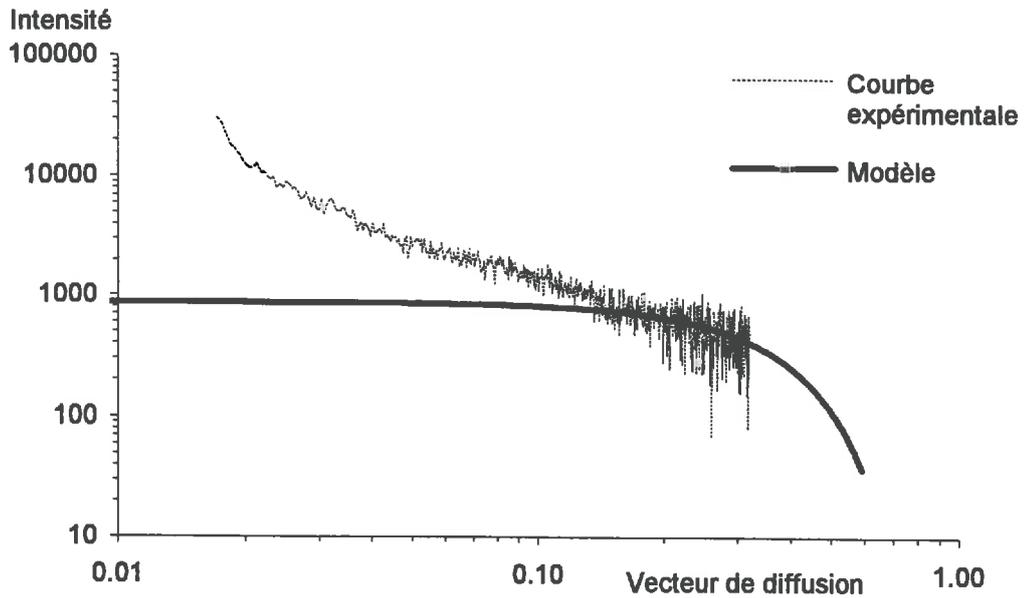


Figure II.9 : Comparaison de l'intensité diffusée par une suspension de protoimogolite Al/Si = 2, OH/Al = 1 avec l'intensité calculée pour une suspension de sphères monodisperses de rayon  $R = 5.9 \text{ \AA}$ .

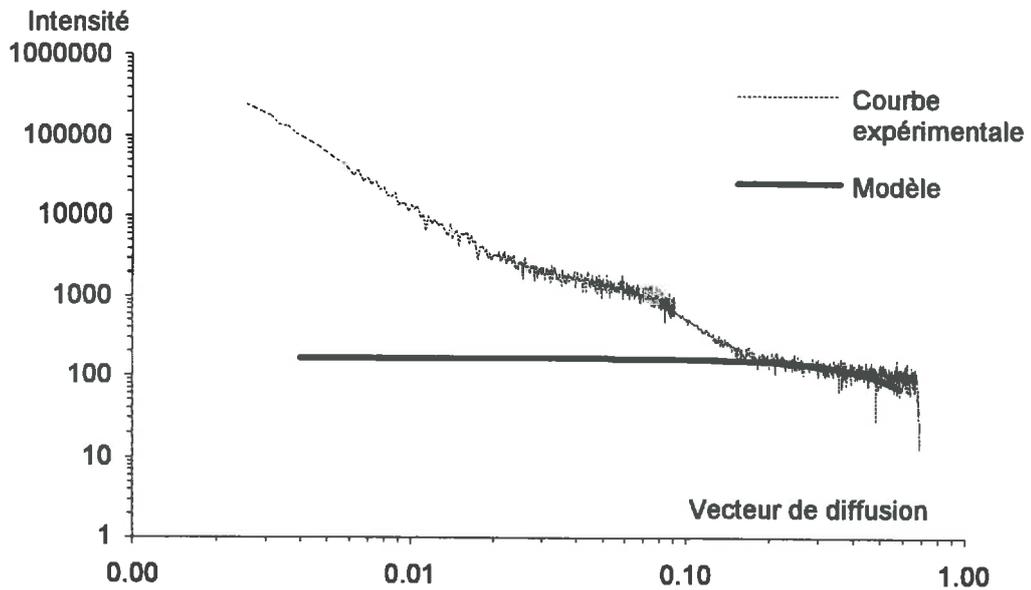


Figure II.10 : Comparaison de l'intensité diffusée par une suspension de protoimogolite Al/Si = 2, OH/Al = 2 avec l'intensité calculée pour une suspension de sphères de rayon  $R = 3.4 \text{ \AA}$ .

Les courbes expérimentales sont normées, c'est-à-dire que l'intensité va tendre vers le volume des particules diffusantes quand  $q$  va tendre vers zéro.

Nous observons que la fin de la courbe, pour les grandes valeurs de  $q$  ( $0.15 < q < 0.7$ ), peut être modélisée par une suspension de sphères monodisperses isolées dont le rayon correspond à celui qui a été calculé à partir des valeurs du rayon de giration. Ces particules ne sont pas seulement isolées dans la suspension mais elles peuvent s'agréger.

Nous remarquons que, dans le domaine des petites valeurs de  $q$ , les courbes sont des droites dans une représentation Log-Log. Ceci correspond à la diffusion d'un agrégat fractal, la pente de la droite nous donnant la dimension fractale de l'agrégat, et le vecteur de diffusion minimal  $q_{\min}$ , la taille minimale du domaine fractal (annexe I).

Nous observons, dans tous les cas, une structure à deux échelles, qui est très nette dans le cas de la suspension obtenue pour un rapport d'hydrolyse de 2. Il semble que les particules élémentaires forment des agrégats compacts plus ou moins volumineux que nous n'avons pu modéliser car ils ne correspondent pas à des formes simples (sphères, cylindres, ellipses). Ceux-ci seraient le résultat d'une agrégation par attraction électrostatique de particules de protoimogolite et d'un gel de silice qui porte des charges négatives. Puis ces clusters s'agrègeraient eux même de manière fractale. Pour le rapport d'hydrolyse 1, la dimension fractale des agrégats est respectivement de 1.8 ce qui correspond à une agrégation de type cluster-cluster (voir chapitre IV). Pour le rapport d'hydrolyse de 2, cette agrégation fractale de dimension 2.15 se produit pour des valeurs de  $q$  inférieures à  $0.025 \text{ \AA}^{-1}$  ce qui correspond à des tailles d'agrégats compacts de l'ordre de  $125 \text{ \AA}$ . Cet agrégat pourrait alors être constitué de 18 à 20 particules élémentaires de rayon moyen  $3.4 \text{ \AA}$ .

#### **4.2. Les précurseurs des allophanes.**

Ceux-ci sont synthétisés soit lorsque le rapport d'hydrolyse atteint une valeur supérieure à 2.7 (3 dans le cas que nous avons étudié) pour des concentrations initiales millimolaires, soit lorsque la concentration initiale est supérieure ou égale à 0.1 M.

Nous avons étudié les précurseurs observés pour des suspensions de rapport d'hydrolyse 3 et nous avons constaté la même organisation que précédemment. Nous avons également de petits précurseurs de rayon de giration  $3.2 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à un rayon de particule de  $4.1 \text{ \AA}$ . Ceux ci s'associent en agrégats fractals de dimension fractale 1.7. Le pied de la courbe de diffusion peut se modéliser (figure II.11) par une suspension de sphères.

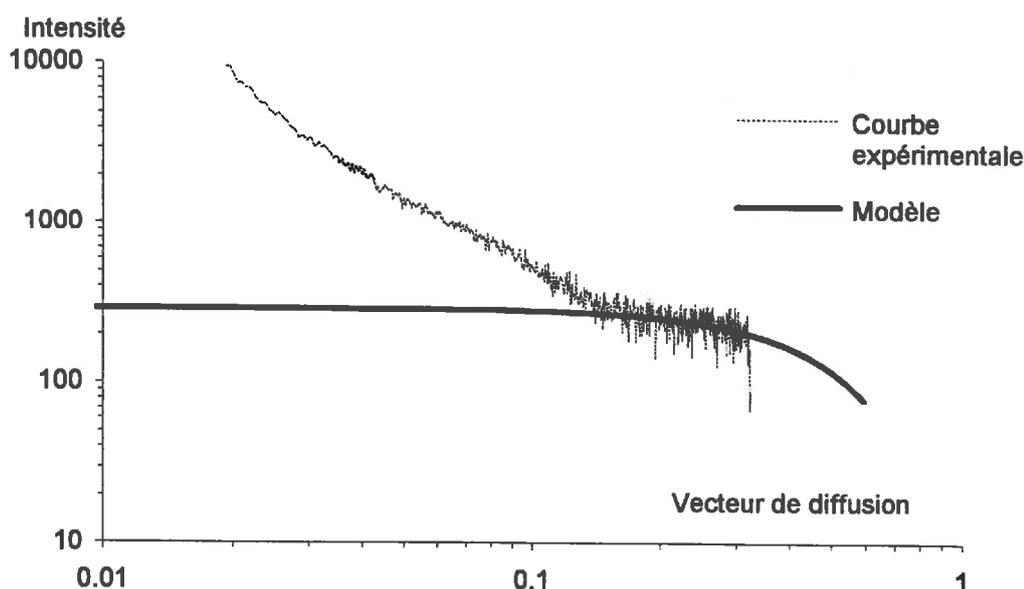


Figure II.11 : Comparaison de l'intensité diffusée par une suspension de "proto-allophane"  $Al/Si = 2$ ,  $OH/Al = 3$  avec l'intensité diffusée calculée pour une suspension de sphères de rayon  $R = 4.1 \text{ \AA}$ .

***Nous avons donc également pour des rapports d'hydrolyse 3, la synthèse de très petites molécules en suspension.***

Nous avons observé les précurseurs synthétisés dans des conditions de concentration initiale décimolaire, précurseurs qui conduisent après chauffage à des allophanes. Si nous les comparons aux précurseurs d'imogolite obtenus pour les mêmes rapports  $OH/Al$  et  $Al/Si$  (figure II.12), nous remarquons vers les petites valeurs de  $q$ , des différences d'agrégation ; celles-ci se retrouvaient par ailleurs entre les suspensions de protoimogolite de rapports d'hydrolyse différents.

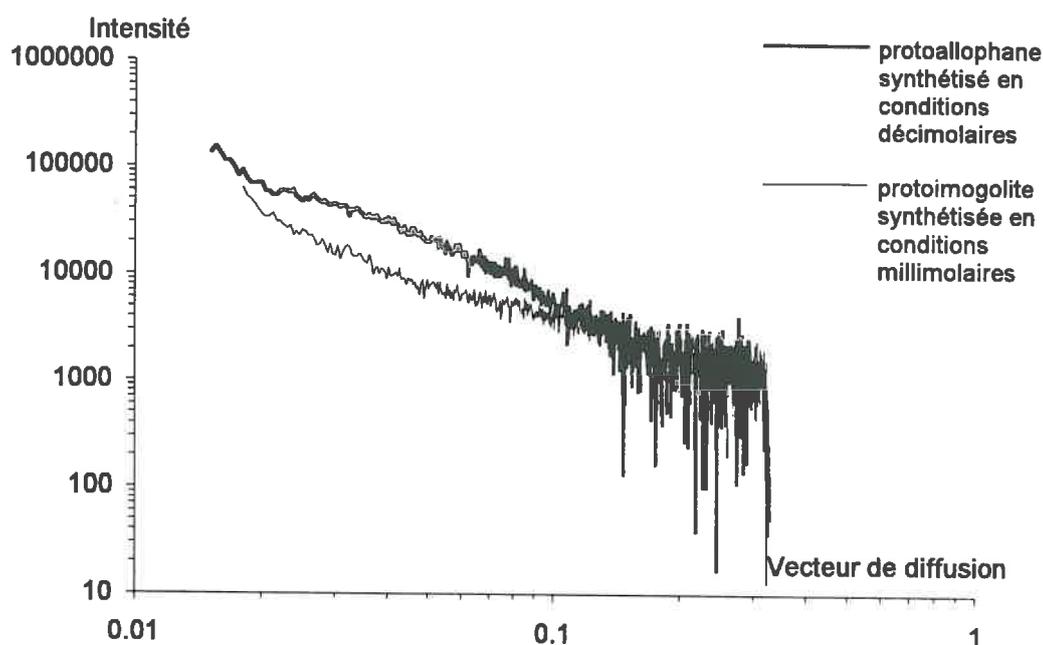


Figure II.12 : Comparaison de la diffusion produite par une suspension de protoimogolite et une suspension de "protoallophane" synthétisés pour des mêmes rapports chimiques mais dans des conditions de concentrations initiales différentes.

L'étude de la courbe de Guinier ne nous permet pas de mettre en évidence de rayon de giration pour  $q^2 \cdot R_g^2 < 1$ . Par contre, en faisant l'hypothèse que les agrégats sont constitués de particules homogènes, nous obtenons le rayon de giration de ces petites molécules. Pour un rapport d'hydrolyse de 1 (figure II.13), il est de 6.2 Å ce qui correspond à un rayon équivalent de 8 Å pour une sphère.

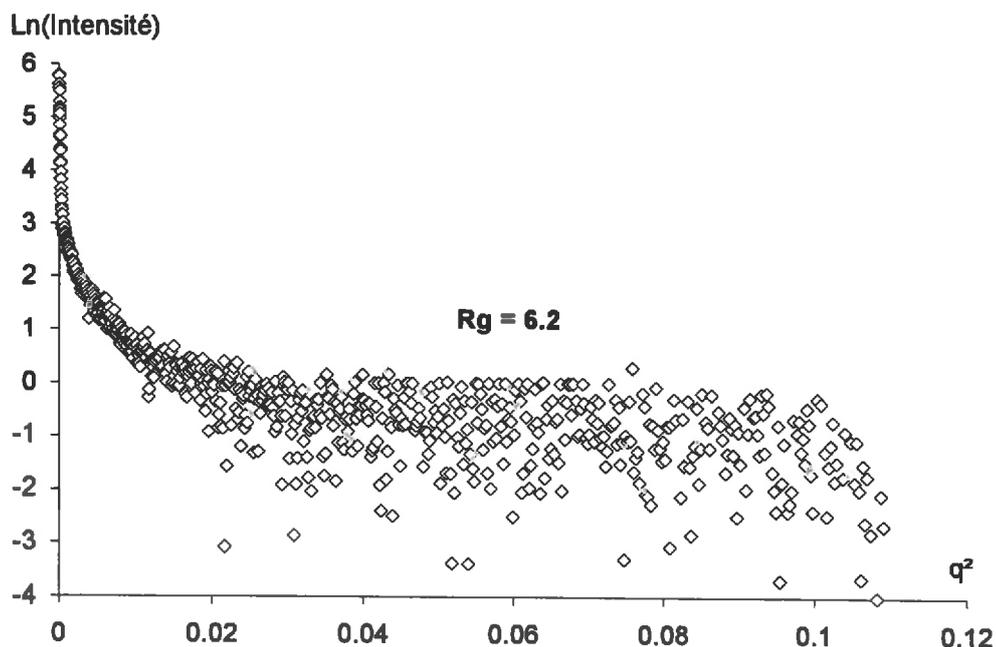


Figure II.13 : Courbe de Guinier pour une suspension de "proto-allophane"  
 $\text{Al/Si} = 2$ ,  $\text{OH/Al} = 1$  synthétisée en conditions initiales décimolaires.

Si nous modélisons la diffusion produite par une suspension de sphères de cette taille (figure II.14), nous simulons correctement la fin de la courbe de diffusion. Compte tenu du faible rapport signal sur bruit dans cette partie de la courbe, la précision sur le diamètre de la particule est de plus ou moins 2 Å. Par contre, nous ne pouvons plus modéliser la totalité de la courbe par la diffusion produite par un ensemble de cylindres comme nous l'avons fait pour la suspension vieillie une heure. Nous avons donc eu réorganisation des micelles ou agrégats cylindriques observés à la fin de l'hydrolyse, au cours de la période de dialyse d'un mois. Il apparaît des colloïdes de taille bien inférieure à celle des micelles. Nous pouvons donc supposer que celles-ci étaient constituées des colloïdes que nous observons à présent. Cette réorganisation peut être due à l'hydrolyse des groupements éthoxy des précurseurs initiaux. Des agrégats compacts semblent alors se former.

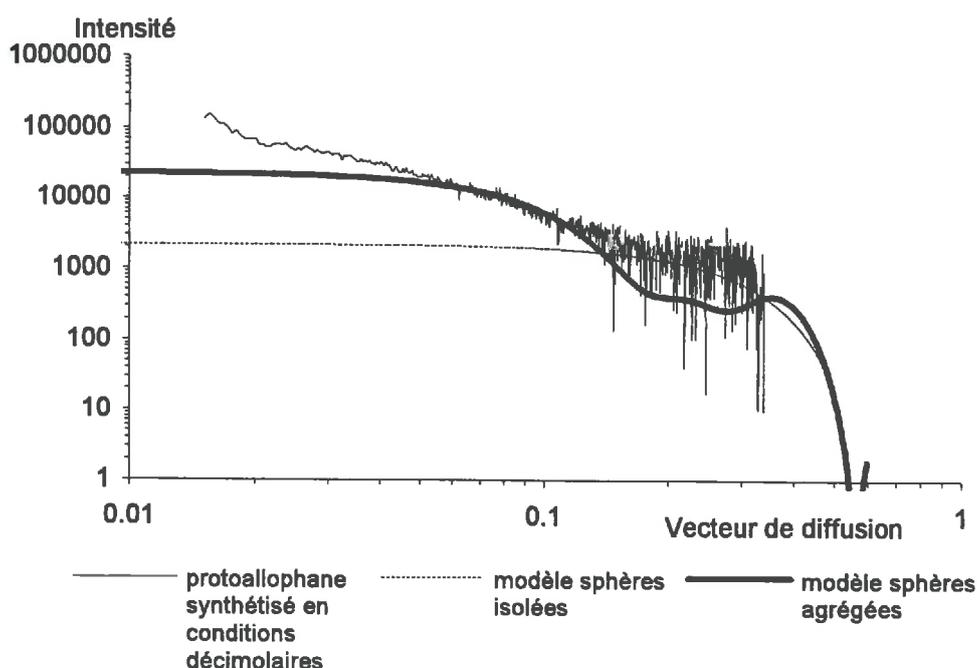


Figure II.14 : Comparaison de la diffusion produite par une suspension de "proto-allophane" avec celle calculées pour des modèles de sphères de rayon 8 Å isolées ou agrégées par 11.

Pour modéliser la totalité de la courbe, il est nécessaire de prendre en compte ces agrégats.

La figure II.14 présente la simulation faite pour un agrégat compact de forme pyramidale composé de 11 sphères. La combinaison linéaire des deux courbes simule assez bien la courbe expérimentale. Nous pouvons donc conclure qu'en suspension, coexistent des petites particules de 16 Å de diamètre isolées et des agrégats compacts de ces particules. Remarquons que la taille de ces particules est bien supérieure à celle calculée pour les protoimogolites (de 7 à 11 Å de diamètre). Nous avons observé en R.M.N. que cette suspension était constituée de trois espèces dont la protoimogolite. Il est donc probable que les deux autres espèces en suspension soient plus volumineuses que la protoimogolite. Dans ce cas, l'hypothèse initiale d'homogénéité des particules n'est plus respectée et la valeur que nous avons obtenue n'a pas de sens en tant que "rayon de giration". Par contre, comme nous avons pu simuler la diffusion par un ensemble de particules de cette taille, nous pouvons affirmer que la taille de 16 Å de diamètre a bien un sens en tant que diamètre moyen des particules. Une autre hypothèse

expliquant cette taille serait que les précurseurs initiaux ont déjà commencé à se condenser.

Ces différents résultats nous donnent donc la taille moyenne des précurseurs formés. Nous remarquons qu'*il n'y a pas de grande différence de taille entre les précurseurs de l'imogolite et les précurseurs des allophanes*. Ces précurseurs sont tous de très petits colloïdes qui ont tendance à s'agréger en suspension.

## II.5. PROPOSITION D'UNE STRUCTURE POUR LES PRECURSEURS SYNTHETISES EN SOLUTION.

Les données de R.M.N. du solide nous ont permis de connaître la structure locale des précurseurs mais non leur degré de polymérisation. La Diffusion Centrale des Rayons X nous a donné la taille moyenne de ces colloïdes. A partir de ces deux informations, nous allons pouvoir déduire la structure de la protoimogolite et des protoallophanes.

Nous avons observé, pour des rapports d'hydrolyse inférieurs à 2 et une concentration initiale millimolaire, qu'il ne se formait qu'une seule espèce d'aluminosilicate de taille comprise entre 7 et 11 Å de diamètre et dont la structure est la suivante (figure II.15). Cette molécule a la formule suivante :  $(OC_2H_5)_2SiAl_2O_2(OH)_2(H_2O)_6^{2+}$  en considérant que les radicaux éthoxy n'ont pas encore été hydrolysés.

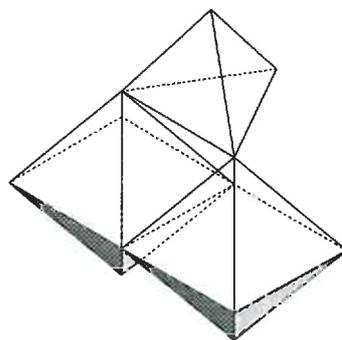


Figure II.15 : Structure proposée pour la protoimogolite composée d'un tétraèdre de silicium et de deux octaèdres d'aluminium.

Un octaèdre d'aluminium faisant en moyenne 4 Å de diamètre et un tétraèdre de silicium 3.4 Å, la structure présentée précédemment aura environ un diamètre de 8 Å. Elle correspond donc bien à la structure attendue.

Le modèle des charges partielles nous a permis de calculer la répartition des charges sur cette molécule (annexe 4). Il apparaît que l'oxygène est très nucléophile et le silicium ainsi que l'aluminium sont très électrophiles. Ces liaisons seront donc très stables. Les OH, faiblement nucléophiles, resteront liés aux aluminiums. Par contre, l'oxygène sur les molécules d'eau, nucléophile ( $\delta = -0.39$ ), pourra réagir avec des atomes d'aluminium et la condensation pourrait ainsi se poursuivre (figure II.16).

**Nous proposerons donc ce modèle comme structure de la protoimogolite, précurseur de l'imogolite.** Pourtant, ce modèle qui présente deux ponts siloxanes ne correspond pas tout à fait à ce que nous avons observé en R.M.N. du silicium. En effet, il ne rend compte que du déplacement chimique à  $-74$  ppm. Par contre, une structure de type  $Q^3$ , c'est-à-dire un silicium avec trois ponts siloxanes correspondrait par exemple à deux unités de type précédent associées et donnerait un déplacement chimique à  $-78$  ppm (figure II.16).

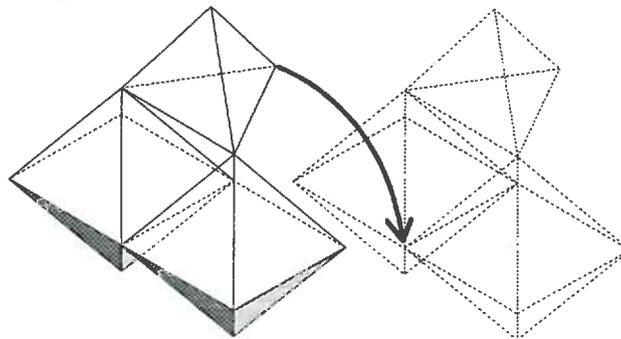


Figure II.16 : Condensation de deux unités de protoimogolite.

Le diamètre moyen du précurseur serait alors de 12 à 14 Å, taille bien supérieure à celle observée en Diffusion Centrale des Rayons X. Les poudres que nous avons observées en R.M.N. sont des suspensions lyophilisées. Les précurseurs peuvent avoir évolué en se condensant pendant la phase de lyophilisation. Ceci pourrait expliquer que nous n'observons pas exactement la même chose en R.M.N. et en diffusion centrale des rayons X.

Dans le cas des solutions décimolaires, nous avons pu observer qu'il se formait trois espèces distinctes : une espèce correspondant à la protoimogolite, une espèce dont la structure serait proche de la kaolinite ou de l'halloysite et une espèce un peu plus condensée et plus siliceuse.

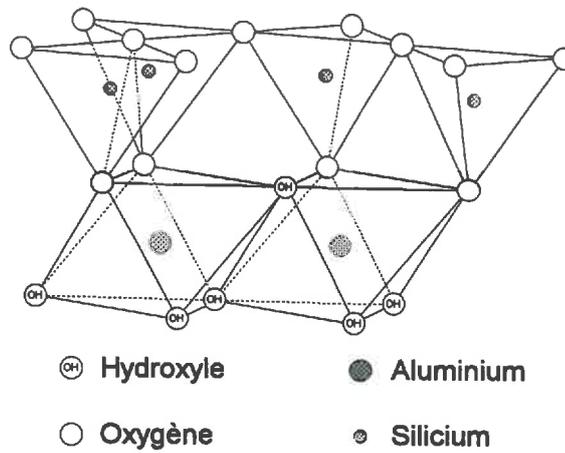


Figure II.17a : Modèle possible pour le précurseur de type kaolinite.

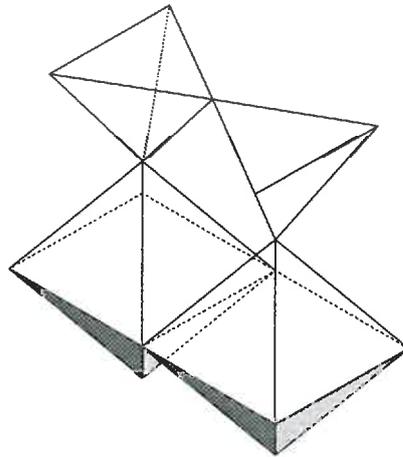


Figure II.17b : Hypothèse de structure pour le précurseur de type kaolinite composé de quatre tétraèdres de silicium et de quatre octaèdres d'aluminium.

Le précurseur de type kaolinite a une taille de 11 Å de diamètre. Il est constitué d'aluminium octaédrique et de silicium liés à deux autres siliciums et un aluminium. Il peut s'agir d'un fragment de structure de kaolinite (figure II.17a) ou du précurseur constitué par la condensation de deux unités identiques à celle que nous présentons sur la figure II.17b. Ce dernier cas dans lequel les tétraèdres de silicium et les octaèdres d'aluminium sont liés par les sommets, nous paraît plus probable car il se formerait à partir du même type de dimère d'aluminium que la protoimogolite. De plus, sa taille de 16 Å est plus en accord avec les résultats de Diffusion Centrale. C'est donc le modèle de structure que nous retenons. Ces trois espèces semblent pouvoir se condenser par la suite.

Nous appellerons protoallophane le mélange de ces différents précurseurs dont la proportion est variable et dépend du rapport d'hydrolyse atteint au cours de la synthèse.

***Nous avons donc, dans le cas de la protoimogolite, une espèce unique bien définie plus ou moins polymérisée et dans le cas des protoallophanes, plusieurs espèces qui coexistent et peuvent se condenser entre elles. L'évolution vers un allophane plutôt que vers une imogolite semble liée à la présence de plusieurs précurseurs de structures différentes en suspension. Par contre, la présence de silice amorphe n'empêche pas la polymérisation de l'imogolite.***

Dans le cas des précurseurs formés pour un rapport d'hydrolyse de 3 dans des conditions de concentration millimolaires, nous avons une structure qui paraît plus complexe, avec la coexistence d'aluminium tétraédrique et d'aluminium octaédrique. Nous n'avons malheureusement pas pu observer ce précurseur en R.M.N. du  $^{29}\text{Si}$ . Nous pouvons simplement indiquer qu'il s'agit également d'une petite espèce ou d'un mélange de petites espèces de l'ordre de 8 Å de diamètre.

## **II.6. PROPOSITION D'UN MECANISME DE SYNTHÈSE CONDUISANT A LA FORMATION DE LA PROTOIMOGOLITE OU DU PROTOALLOPHANE GRACE A L'UTILISATION DU MODELE DES CHARGES PARTIELLES.**

Maintenant que nous avons pu proposer une structure chimique pour les espèces précurseurs de l'imogolite et des allophanes, nous pouvons vérifier si cette structure est stable et, en utilisant les observations que nous avons faites au chapitre I, proposer des mécanismes de synthèse conduisant à la formation de ces précurseurs. Le modèle des charges partielles [25], dont la théorie et les détails de calculs sont développés en annexe 4, va nous y aider.

Ce modèle est fondé sur le principe d'égalisation des électronégativités [26] et du transfert de charge. En effet, lorsque deux atomes A et B se combinent pour former, par une liaison covalente, la molécule AB, il intervient un transfert de charges (ou délocalisation des charges). Chaque atome ou groupement acquiert donc une charge partielle  $\delta_i$ , positive ou négative.

A partir du calcul de l'électronégativité moyenne de la molécule, nous pouvons alors obtenir la charge partielle portée par un atome ou un groupe d'atomes. Ainsi, nous pourrions prévoir :

- le pouvoir nucléophile ( $\delta < 0$ ) ou électrophile ( $\delta > 0$ ) d'un atome engagé dans une liaison,
- le pouvoir nucléophile d'un ligand,
- le pouvoir nucléofuge d'un groupement partant.

Ces calculs permettent de prévoir la réactivité chimique d'un complexe vis-à-vis de l'hydrolyse spontanée, de la condensation ou de la complexation à partir de critères purement thermodynamiques.

Nous pouvons ainsi obtenir des critères pour expliquer les mécanismes réactionnels qui aboutissent à la formation de la protoimogolite ou des protoallophanes.

Pour comprendre les premières réactions qui interviennent entre une espèce aluminium et une espèce silicium, nous avons calculé les électronégativités et les charges portées par certains atomes ou groupements pour les différentes espèces probablement présentes en solution.

En partant de l'hypothèse que l'aluminium peut se polymériser séparément du silicium, nous allons essayer de mettre en évidence les espèces stables dans les conditions de pH du milieu. Celles-ci doivent tout d'abord être stables vis-à-vis de l'hydrolyse spontanée. Pour cela, il est nécessaire que leur électronégativité moyenne  $\chi$  soit inférieure à l'électronégativité moyenne du milieu  $\chi_w$ . Cette dernière dépend du pH et est donnée par la relation suivante :

$$\chi_w = 2.732 - 0.035 \text{ pH} \quad (\text{d'après [25]})$$

Le pH du milieu va varier en fonction de la concentration et du rapport d'hydrolyse R. Nous pouvons considérer quatre cas pour un rapport Al/Si = 2 :

☞ pour des concentrations millimolaires :

$$R < 2 \quad 4.1 < \text{pH} < 5.1 \quad \text{donc } 2.554 < \chi_w < 2.589$$

$$2 < R < 3 \quad 5.1 < \text{pH} < 10.4 \quad \text{donc } 2.368 < \chi_w < 2.554$$

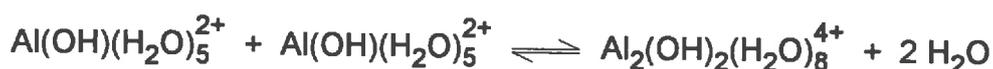
☞ pour des concentrations décimolaires :

$$R < 2 \quad 2.7 < \text{pH} < 4 \quad \text{donc } 2.592 < \chi_w < 2.638.$$

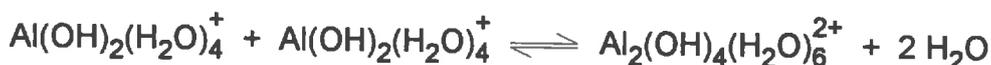
$$2 < R < 3 \quad 4 < \text{pH} < 7.5 \quad \text{donc } 2.47 < \chi_w < 2.592.$$

Pour les **solutions millimolaires** de rapports d'hydrolyse inférieurs à 2, nous avons vu que l'hydrolyse de l'aluminium semblait ne pas être perturbée au début de la synthèse. Compte tenu des résultats précédents, nous pouvons donc penser que l'hydrolyse se poursuit jusqu'à l'obtention de complexes stables vis-à-vis de l'hydrolyse. Avant le début de **l'hydrolyse**, nous avons du perchlorate d'aluminium en solution à pH 4.1, ce qui correspond à un rapport d'hydrolyse inférieur à 0.1, donc, d'après la figure 1.5, essentiellement à des monomères d'aluminium  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Ayant une électronégativité moyenne très supérieure à celle du milieu (2.94), ceux-ci vont s'hydrolyser pour former tout d'abord le monomère  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ . Ce dernier, instable également ( $\chi = 2.68 > \chi_w$ ), conduira à  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ . Celui-ci, stable au début de l'expérience ( $\chi = 2.59 > \chi_w = 2.589$ ), aura tendance à s'hydrolyser avec l'augmentation de pH.

Nous pouvons maintenant analyser les facilités de **condensation** que possèdent ces monomères. Le calcul des charges partielles nous permet de remarquer que, sur l'espèce  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ , les groupements  $\text{H}_2\text{O}$  sont très nucléofuges ( $\delta = +0.26$ ) ; ils vont donc facilement partir, alors que le groupement OH est faiblement nucléophile ( $\delta = -0.032$ ). La condensation sera donc possible de la manière suivante :



L'espèce  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  pourra également se condenser ( $\delta(\text{OH}) = -0.111$  ;  $\delta(\text{H}_2\text{O}) = +0.136$ ) :

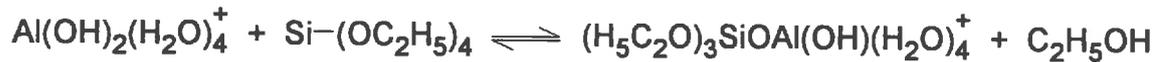


Les espèces obtenues ne seront pas stables vis-à-vis de l'hydrolyse spontanée ( $\chi_{(\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+})} = 2.712$  et  $\chi_{(\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+})} = 2.608$ ) et auront tendance à se condenser, les charges portées par les groupements  $\text{H}_2\text{O}$  étant positives et donc nucléofuges.

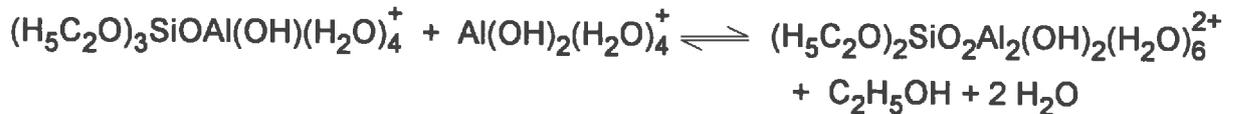
Pour les **solutions décimolaires**, le pH initial est plus faible (2.7), l'électronégativité moyenne du milieu est donc plus élevée ( $\chi_w = 2.638$ ). Les espèces  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  et  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  seront donc stables vis-à-vis de l'hydrolyse spontanée et ne pourront donc se condenser.

Si nous faisons maintenant intervenir les **espèces siliciques**, nous observons que pour des **solutions millimolaires** ( $[\text{Si}] < 100 \text{ ppm}$ ), le silicium va se

trouver sous forme monomère. L'électronégativité du TEOS est inférieure à l'électronégativité moyenne du milieu, ce qui nous conduit à penser que le TEOS est une espèce stable vis-à-vis de l'hydrolyse spontanée. De plus, les charges partielles négatives portées par les groupements éthoxy étant très faibles, ce groupement sera retenu par l'atome de silicium électrophile. Le TEOS pourra donc directement réagir avec les espèces alumineuses. Faisons l'hypothèse que les espèces qui vont réagir sont les espèces les plus stables, c'est-à-dire  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  et  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Les réactions suivantes pourront alors se produire :

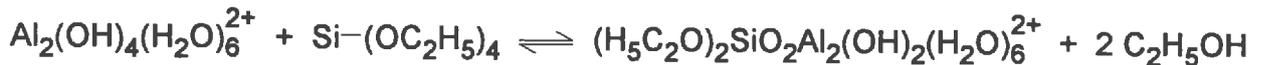


Le groupement OH, et en particulier l'atome d'oxygène qu'il porte, seront alors fortement nucléophiles. Ils pourront alors réagir avec l'aluminium et nous aurons la réaction de condensation suivante :



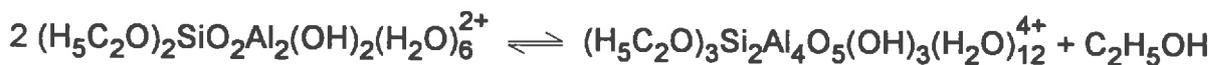
Nous obtenons alors la molécule de protoimogolite.

Entre l'aluminium et le silicium, il peut également se passer la réaction suivante :



Nous obtenons directement la molécule de protoimogolite.

L'espèce formée est stable vis-à-vis de l'hydrolyse spontanée et le restera jusqu'à un pH de 9. Par contre, elle pourra se condenser. En effet, les groupements OH liés aux aluminiums sont nucléophiles et pourront réagir avec les siliciums ou les aluminiums. De plus, les groupements éthoxy sont nucléofuges et pourront facilement être expulsés. Nous pouvons donc imaginer la réaction de condensation suivante :



Cette condensation conduira à la polymérisation des fibres d'imogolite.

La figure II.18 résume les voies de synthèse que nous proposons pour la formation de la protoimogolite. Il ne s'agit que d'une hypothèse qui permettrait

d'expliquer la formation de ces précurseurs et qu'il faudrait vérifier expérimentalement.

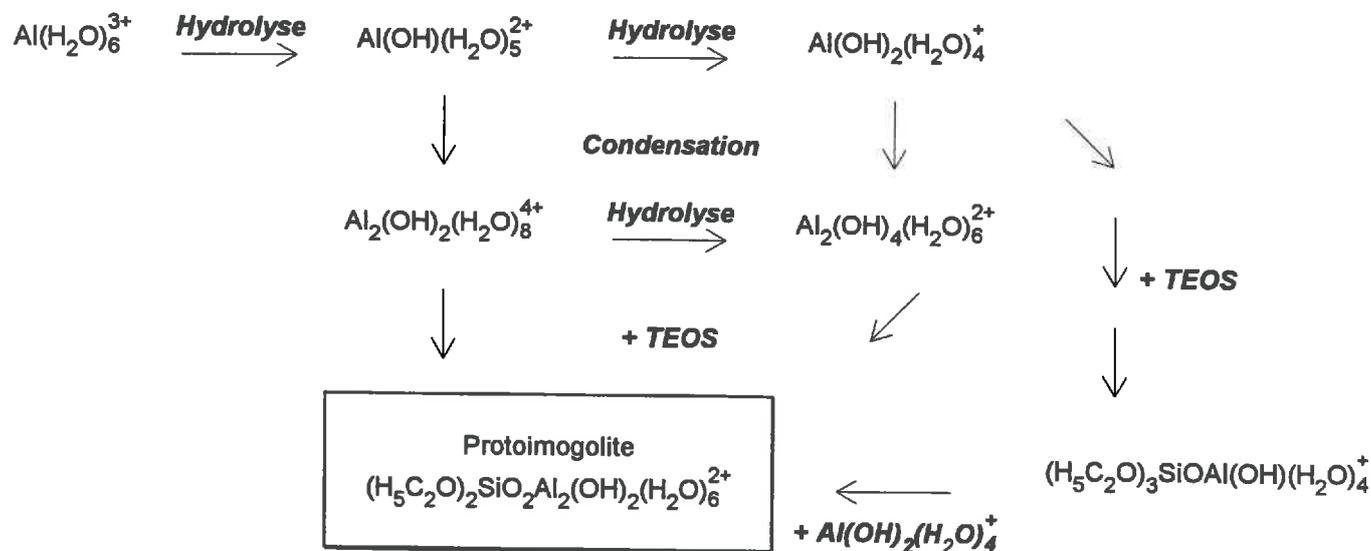
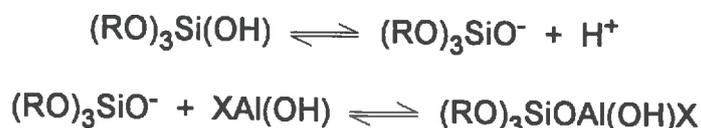


Figure II.18 : Voies de synthèses proposées pour la formation de la protoimogolite.

Si nous analysons maintenant le cas des solutions décimolaires, nous remarquons que le TEOS se polymérise facilement, formant des espèces à 2, 3, 4 siliciums qui seront stables dans le milieu. L'aluminium est au départ uniquement sous forme "aquo", instable vis-à-vis de l'hydrolyse. Il va alors s'hydrolyser de la même manière que précédemment et former des espèces qui seront bien stables vis à vis de l'hydrolyse spontanée :  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  et  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{2+}$ . Les polymères de silicium et d'aluminium pourront alors se condenser entre eux. Rappelons que nous avons constaté, au cours de l'hydrolyse, une baisse de pH dans la solution par rapport à une solution de perchlorate d'aluminium. De plus, la diminution de pH pour des rapports d'hydrolyse inférieur à 1 nous indique qu'il y a une production de protons. Ceci pourrait être expliqué par un mécanisme d'addition nucléophile entre un ion aluminium et un ion silicium partiellement hydrolysé :



Les réactions possibles dans ce cas sont plus diverses et il est compréhensible qu'il se forme plusieurs précurseurs différents, stables en solution.

Le modèle des charges partielles nous permet d'émettre des hypothèses quant à l'existence probable de certaines espèces en solution ainsi qu'aux différentes voies de synthèse probables conduisant aux espèces dont nous avons déterminé la structure grâce aux études spectroscopiques notamment.

## **II.7. ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE CES PRECURSEURS : DONNEES DE POTENTIOMETRIE.**

Il est maintenant intéressant d'étudier les charges développées par ces colloïdes précurseurs de l'imogolite et des allophanes. Nous avons choisi de les étudier par pHmétrie (annexe 3).

Les données de R.M.N. nous ont indiqué qu'il se formait, en plus des précurseurs, une phase de silice et cela quelles que soient les conditions de concentration initiale en ions aluminium. Pour des précurseurs synthétisés en condition de concentration initiale décimolaire et pour des rapports Al/Si égal 2 et OH/Al égal 1, un tiers des siliciums sont engagés dans des structures de type silice, c'est-à-dire qu'ils sont liés au minimum à trois autres siliciums et au maximum à un groupement hydroxyle. Dans le cas des suspensions dites "de protoimogolite" (synthétisées pour une concentration millimolaire et des rapports Al/Si égal à 2 et OH/Al égal à 2), la proportion de silicium pris dans ces structures de silice semble un peu plus faible (légèrement inférieure à 0.3) le reste des siliciums étant engagés dans des structures de type protoimogolite. Dans la silice, chaque silicium porte au maximum un groupement hydroxyle et chaque particule de silice autant d'hydroxyle qu'il y a de silicium alors que la particule de protoimogolite est constituée de quatre groupements hydroxyles au minimum pour un silicium. La proportion des hydroxyles et donc des charges potentielles portées par la silice est donc d'environ 15 fois moins importante (pour les suspensions de protoallophanes et pour les suspensions de protoimogolite) que celles portées par la protoimogolite. La silice contribuera donc peu aux échanges de protons ou hydroxyles lors du titrage en comparaison de la protoimogolite.

Si, dans les suspensions millimolaires, il ne se forme qu'un seul type de précurseur, la protoimogolite, la situation sera plus complexe dans le cas de suspensions décimolaires puisqu'il se forme jusqu'à trois types de précurseurs

différents. L'interprétation des résultats que vont nous donner les mesures de titrage potentiométrique sera alors plus complexe à analyser.

Ces précurseurs possèdent des groupements hydroxyles amphotères et donc, en solution aqueuse, vont réagir en fonction du pH en se dissociant et donc en développant des charges. Nous allons déterminer le point de charge nulle des différentes suspensions colloïdales par titrage potentiométrique. Les détails du mode opératoire sont donnés en annexe 3. Rappelons en le principe : nous allons neutraliser les charges présentes dans la suspension par ajout de soude diluée après avoir fixé la force ionique par un apport de perchlorate de sodium. Ce sel a été choisi car il constitue le milieu de synthèse des précurseurs. Les mêmes mesures sont effectuées sur la suspension et sur un volume d'eau désionisée placée dans les mêmes conditions de pH et de force ionique. La différence entre ces deux courbes donne la quantité de protons adsorbés ou désorbés par les colloïdes. Lorsque l'on effectue des titrages pour différentes forces ioniques (dans notre cas  $10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  M) les courbes résultantes se croisent en un point appelé point d'effet de sel nul, correspondant au point d'égale compensation en charges.

La figure II.19 représente le résultat du titrage de la protoïmogolite exprimé en quantité de protons ( $\text{QH}^+$ ) adsorbés en fonction du pH.

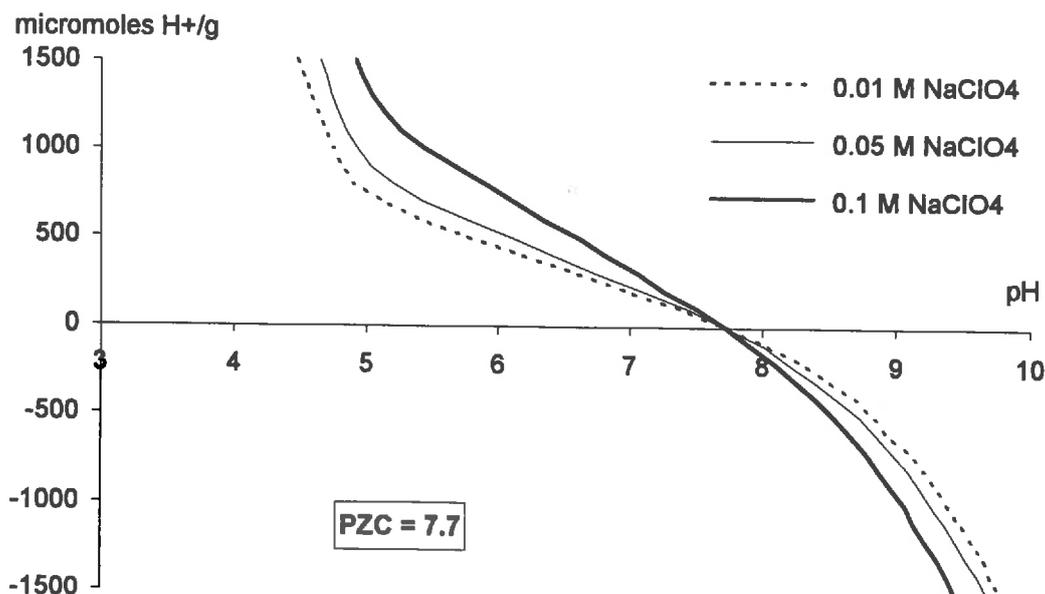


Figure II.19 : Etude du point de charge nulle pour une suspension de protoïmogolite, Al/Si = 2, OH/Al = 1 synthétisés en conditions millimolaires.

La silice amorphe a un point de charge nulle pour un pH inférieur à 3 [23]. Dans la zone de pH que nous explorons, la charge de ce gel sera donc constamment négative. De plus, la quantité de silice présente est relativement faible dans le cas des suspensions de protoimogolite et la quantité des groupements amphotères portés par cette phase est au minimum cinq fois plus faible que le nombre des groupements amphotères portés par la protoimogolite. La phase silice contribuera donc peu aux échanges et nous pouvons considérer que cette phase ne va pas modifier de beaucoup la valeur du point de charge nulle. De plus, le fait que le croisement des courbes obtenues pour différentes forces ioniques se fait pour  $QH^+ = 0$  semble plutôt indiquer que nous titrons ici une unique molécule. La valeur mesurée expérimentalement peut donc être considérée comme le point de charge nulle de la seule protoimogolite en milieu  $NaClO_4$ . Cette molécule est donc positive en deçà de pH 7.7 et négative au-delà. La plupart des sols dans lesquels ce précurseur se forme ont un pH inférieur à 6 : la protoimogolite y sera chargée positivement.

Si la silice, comme nous l'avons vu précédemment, peut être considérée comme quantité négligeable, nous pouvons alors estimer la quantité de charges portée par la protoimogolite, bien que les quantités que nous avons déterminées soient la somme des charges portées par la silice amorphe et la protoimogolite.

La figure II.20 présente le résultat du titrage de la suspension dialysée de précurseurs obtenus après hydrolyse de la suspension décimolaire. Nous constatons que le point d'intersection des courbes est moins net que précédemment et se fait pour une valeur de pH de 7.7, c'est-à-dire une valeur identique à celle déterminée pour la suspension précédente de protoimogolite. En terme de bilan de protons, le croisement ne se situe pas sur l'axe des abscisses mais pour  $QH^+$  négatif. Ceci peut être dû soit à une adsorption spécifique d'anions, soit à l'existence d'une charge permanente positive, soit à une acidité initiale résiduelle non prise en compte dans les calculs, ce qui pourrait être le cas si des ions aluminium étaient désorbés. La suspension titrée est en fait un mélange de plusieurs espèces dont la protoimogolite. Celle-ci ne semble ni avoir de charge permanente ni adsorber spécifiquement les ions en solution puisque le croisement des courbes se fait pour  $QH^+ = 0$  (figure II.19). Ces propriétés peuvent alors être portées par les autres précurseurs en solution. Il est également possible que la suspension titrée, qui est déjà dialysée et donc vieillie plus d'un mois, ait évolué et que nous titrions des structures résultant d'une condensation entre les précurseurs initiaux, condensation qui entraînerait l'apparition de charges permanentes ou de propriétés d'adsorption spécifique voire des

problèmes posés par une surface "poreuse" car dans ce cas des phénomènes de diffusion des ions viennent se superposer aux échanges et ralentir la cinétique d'échange et donc modifier notre bilan de protons.

Quoi qu'il en soit, nous avons ici un mélange et il est impossible de considérer le point d'effet de sel nul comme la moyenne pondérée des points d'effet de sel nul des différentes espèces prises séparément [24].

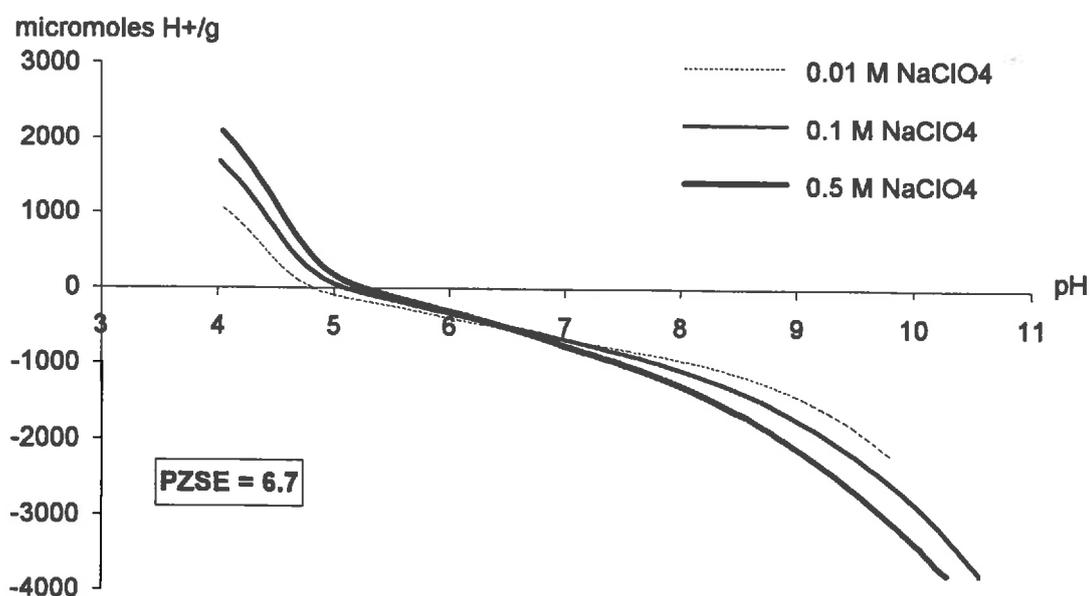


Figure II.20 : Etude du point d'effet de sel nul pour une suspension de protoallophane, Al/Si = 2, OH/Al = 1 synthétisés en conditions décimolaires.

Il est pourtant à remarquer que le nombre de protons engagés est supérieur dans le cas d'une suspension de protoimogolite (comprenant un peu de silice) que dans le cas d'une suspension de protoallophane, mélange de différentes espèces. Nous avons alors potentiellement une perte de charges.

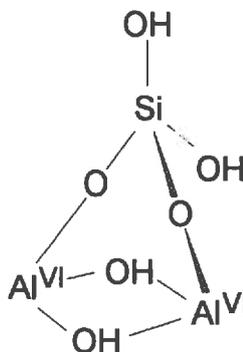
Les propriétés chimiques d'un mélange entre différents précurseurs comprenant protoimogolite et protoallophanes sont certainement plus complexes que celles d'une suspension de protoimogolite seule.

## II.8. DISCUSSION ET CONCLUSION.

Ce chapitre nous a permis de mieux définir la structure des différents précurseurs qui se formaient en solution après l'hydrolyse. Nous avons a priori distingué la protoimogolite, précurseur de l'imogolite, des précurseurs des allophanes. Un des problèmes que nous nous posions était de connaître ce qui distinguait la voie de synthèse conduisant à l'imogolite de celle conduisant aux allophanes. En particulier, y avait-il un seul type de précurseur formé à la fin de l'hydrolyse qui se condensait ensuite de manière différente suivant les conditions du milieu ou, étions-nous, dès la fin de l'hydrolyse, en présence de plusieurs types de précurseurs de structure différente ?

En fait, nous avons montré que nous formions dans tous les cas de la protoimogolite, en quantité plus ou moins importante suivant le rapport d'hydrolyse et la concentration initiale de la solution. Mais, si nous augmentons la concentration initiale de la solution, nous synthétisons également d'autres espèces aluminosilicatées. Lorsque la protoimogolite est la seule espèce aluminosilicatée en suspension, il se forme, lors de l'étape de condensation, des fibres d'imogolite. Par contre, s'il coexiste une autre espèce en suspension, la condensation conduira à la formation d'allophanes : les protoimogolites ne peuvent se condenser séparément des autres précurseurs pour former de l'imogolite.

Il existe donc, dès la fin de l'hydrolyse, différents types de précurseurs qui sont synthétisés. La protoimogolite a une structure locale bien définie mais elle peut être plus ou moins polymérisée. Nous définirons comme protoimogolite l'espèce suivante :



Cette structure, un silicium lié à deux aluminiums par deux ponts siloxanes est une structure de type  $Q^2(2Al)$  qui peut donner un déplacement chimique en R.M.N. du solide du  $^{29}Si$  à -74 ppm.

Rapidement, il semble que ce précurseur se polymérise pour donner des structures locales de type  $Q^3(3Al)$  : un silicium lié à trois aluminiums par des ponts siloxanes.

Cette espèce en suspension développe des charges variables avec le pH. Elle a un point de charge nulle pour un pH de 7.7. En deçà de ce pH, les espèces sont chargées positivement et au delà négativement.

Si les conditions de synthèse sont différentes : un pH supérieur à 7, ce qui correspond à un rapport OH/Al de 2.5, ou si la concentration initiale est relativement élevée, décimolaire, nous synthétisons alors d'autres espèces précurseurs, en particulier :

- le précurseur de type kaolinite ou halloysite. Le silicium est lié à deux autres siliciums et un aluminium par des ponts siloxanes et un hydroxyle. Cette structure locale correspond à un déplacement chimique de -90 ppm,
- le précurseur plus condensé et plus siliceux dont la structure est moins bien définie.

Toutes ces espèces sont de très petites espèces qui peuvent se décrire comme des sphères de rayon compris entre 3 et 8 Å. Ces espèces ont tendance à former des agrégats fractals ou compacts. Elles constituaient juste après l'hydrolyse, des micelles cylindriques. En perdant leurs radicaux éthoxy, elles ont dû se réorganiser de cette manière.

Nous avons déterminé un point d'effet de sel nul pour un pH de 7.7 pour la suspension de protoallophane même si il est difficile de lui attribuer une signification puisque il correspond au titrage d'un mélange de différentes espèces. Nous pouvons tout de même préciser que, même dans ce cas, les charges développées correspondent plutôt à des groupements portés par des cations aluminium, qui seuls, sous forme de gibbsite, ont un point de charge nulle proche de 9, que par des cations silicium.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence différentes espèces de petite taille qui pouvaient être des précurseurs des aluminosilicates "amorphes" que nous étudions. La différence fondamentale entre les deux voies de synthèse conduisant soit à de l'imogolite soit à des allophanes est fonction de l'homogénéité ou l'hétérogénéité des précurseurs en suspension.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.**

- [1] Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M., 1979, Characterization of the chemical structure of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1417-1420.
- [2] Farmer V.C., Fraser A.R., Russell J.D., Yoshinaga N., 1977, Recognition of imogolite structures in allophanic clays by infrared spectroscopy, *Clay Minerals*, **12**, 55-57.
- [3] Wilson M.A., McCarthy S.A., Fredericks P.M., 1986, Structure of poorly-ordered aluminosilicates, *Clay Min.*, **21**, 879-897.
- [4] Wilson M.A., Wada K., Wada S.I., Kakuto Y., 1988, Thermal transformation of synthetic allophane and imogolite as revealed by Nuclear Magnetic Resonance, *Clay Min.*, **23**, 175-190.
- [5] Wilson M.A., Barron P.F., Goh K.M., 1981, *Geoderma*, **26**, 323-327.
- [6] Wilson M.A., 1987, Minerals and their structure, in NMR Techniques and applications in geochemistry and soil chemistry, Pergamon Press, 353 p.
- [7] Farmer V.C., 1979, Possible roles of a mobile hydroxyaluminium orthosilicate complex (protoimogolite) and other hydroxyaluminium and hydroxy-iron species in podzolization, in Migrations Organo-Minérales dans les Sols Tempérés, *Colloques internationaux du C.N.R.S.*, N° 303, 275-279.
- [8] Wada S.I., 1987, Synthesis of imogolite at 25°C, *Clays and Clay Min.*, **35**, n°5, 379-384.
- [9] Farmer V.C., Russell R.J.D., Berrow M.L., 1980, Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons : Evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation, *J. Soil Sci.*, **31**, 673-684.
- [10] Wada S.I., Wada K., 1980, Formation, Composition and Structure of hydroxy-aluminosilicate ions, *J. Soil Sci.*, **31**, 457-467.
- [11] Wada S.I., Wada K., 1981, Reaction between aluminate ions and orthosilicic acid in dilute alkaline to neutral solutions, *Soil Sci.*, **132**, 267-273.

- [12] Wada K., 1981, Amorphous clay minerals - Chemical composition, Crystalline state, Synthesis and Surface Properties, *Int. Clay Conf., Dev. in Sedimentology*, **35**, 385-398.
- [13] Bottero J.Y., Axelos M., Tchoubar D., Cases J., Fripiat J.J., Fiessinger F., 1987, Mechanism of Formation of Aluminium Trihydroxide from Keggin Al<sub>13</sub> Polymers, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 47-57.
- [14] Barron P.F., Frost R.L., Skjemstad J.O., Koppi A.J., 1983, Detection of two silicon environments in kaolins by solid-state <sup>29</sup>Si NMR, *Nature*, **302**, 49-50.
- [15] Devreux F., Boilot J.P., Chaput F., Lecomte A., 1990, Sol-gel condensation of rapidly hydrolysed silicon alkoxides : A joint <sup>29</sup>Si NMR and small-angle X-ray scattering study, *Phys Rev. A*, **41**, 6901-6909.
- [16] Barron P.F., Wilson M.A., Campbell A.S., Frost R.L., 1982, Detection of imogolite in soils using solid state <sup>29</sup>Si NMR, *Nature*, **299**, 616-618.
- [17] Lippmaa E., Samoson A., Magi M., 1986, High Resolution aluminium-27 NMR of aluminosilicates, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1730-1735.
- [18] Smith J.V., Blackwell C.S., 1983, Nuclear Magnetic Resonance of Silica Polymorphs *Nature*, **303**, 223-225.
- [19] Smith J.V., Blackwell C.S., Hovis G.L., 1984, N.M.R. of albite - microcline series, *Nature*, **309**, 140-142.
- [20] Lippmaa E., Magi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.R., 1980, High resolution aluminium-27 NMR of aluminosilicate, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4889-4893.
- [21] Barron P.F., Frost R.L., 1985, Solid state <sup>29</sup>Si N.M.R. examination of the 2:1 ribbon magnesium silicates, sepiolite and palygorskite, *Am.Mineral.*, **70**, 758-766.
- [22] Barron P.F., Frost R.L., Skjemstad J.O., 1983, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 581-583.
- [23] Iler R.K., 1979, The chemistry of silica, *Wiley Interscience publication, New York, Chichester, Brisbane, Toronto*.
- [24] Anderson P.R., Benjamin M.M., 1990, Surface and bulk Characteristics of Binary Oxide Suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 692-698.

- [25] Henry M., Jolivet J.P., Livage J., 1992, *Aquous Chemistry of Metal Cations : Hydrolysis, Condensation and Complexation*, in *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, Structure and Bonding 77*, Springer-Verlag, Berlin.
- [26] Sanderson R.T., 1951, An Interpretation of Bond Lengths and Classification of Bonds, *Science*, **114**, 670-672.

## **CHAPITRE III**

### **STRUCTURE ET PROPRIETES DES ALUMINOSILICATES STABLES : L'IMOGOLITE ET LES ALLOPHANES.**

## SOMMAIRE

III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	91
1.1. La structure de l'imogolite.....	91
1.2. Structure des allophanes.....	95
1.3. Propriétés physiques et chimiques des allophanes et de l'imogolite.....	97
III.2. L'ETAPE DE POLYMERISATION.....	98
III.3. COMPOSITION CHIMIQUE.....	99
III.4. ETUDE DE LA STRUCTURE LOCALE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES SYNTHETISES.....	100
4.1. Données de spectroscopie Infra Rouge.....	100
4.2. Données de R.M.N. du solide.....	103
III.5. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.....	107
III.6. ETUDE EN DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X.....	112
6.1. L'imogolite.....	112
6.2. Les allophanes.....	118
III.7. STRUCTURE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.....	121
III.8. ETUDE DES PROPRIETES DE SURFACE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.....	123
III.9. DISCUSSION ET CONCLUSIONS.....	126
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	129

## CHAPITRE III

### STRUCTURE ET PROPRIETES DES ALUMINOSILICATES STABLES : L'IMOGOLITE ET LES ALLOPHANES.

Une fois l'hydrolyse terminée, nous avons vu qu'il se formait des précurseurs dont la structure dépendait des conditions de synthèse. Par chauffage de ce sol de petits colloïdes précurseurs, nous obtenons des aluminosilicates stables : l'imogolite ou les allophanes. Cette période de chauffage correspond à la phase de croissance. Avant de détailler nos travaux sur la structure et les propriétés des minéraux obtenus, nous allons effectuer quelques rappels bibliographiques afin de replacer ce travail parmi les nombreuses études déjà réalisées ou en cours de réalisation.

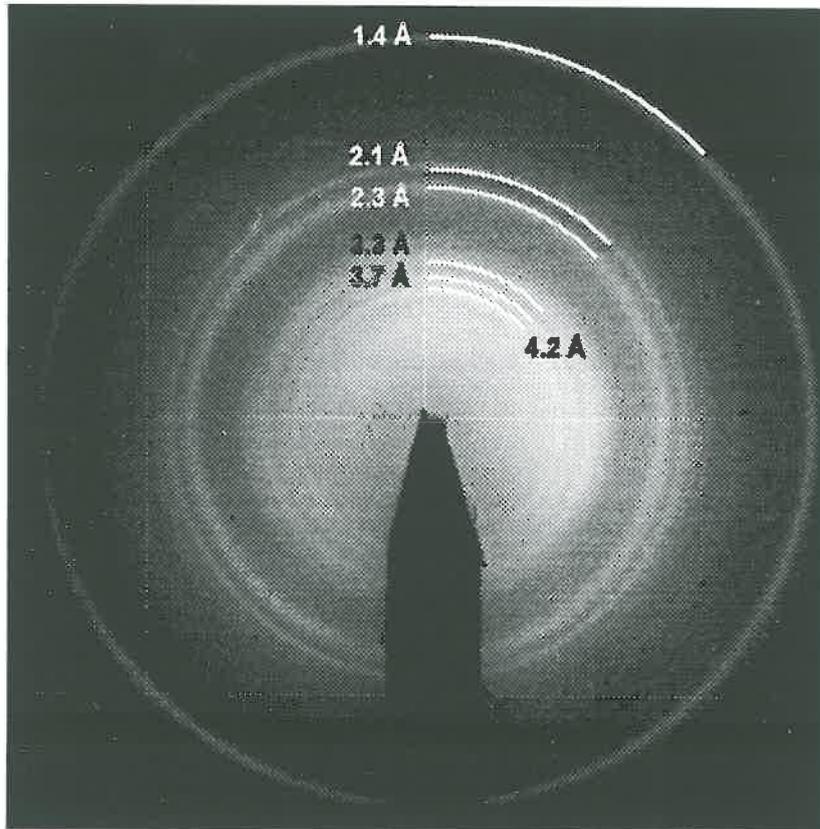
#### III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

##### 1.1. La structure de l'imogolite.

Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1962 [1] et une description précise en fut donnée en 1968 [2] : il s'agissait d'un minéral d'apparence fibreuse, de 20 à 30 Å de diamètre et de quelques centaines de nanomètres de long, qui s'associait en faisceaux de 10 à 30 nm de large. Des études furent alors menées en diffraction des rayons X, et plus particulièrement en microdiffraction électronique pour en comprendre la structure. Il apparaissait en effet que ce minéral diffractait et donc possédait un certain ordre. Wada [3] détermina, d'après ces spectres de diffraction des réflexions à 4.2, 2.1, 1.4 Å, une distance caractéristique de 8.4 Å, estimée comme étant une des dimensions de la maille par analogie aux dimensions retrouvées dans les argiles. Il proposa alors une structure en chaîne inspirée de la structure de l'ADN. Les octaèdres d'aluminium s'associeraient en chaîne suivant une structure proche de celle de la gibbsite, les tétraèdres de silicium formeraient une autre chaîne, les deux chaînes s'associant en couche.

Russell et al. [4], la même année, indexèrent les spectres de microdiffraction électronique (figure III.1), analysant ainsi les réflexions à 4.2, 2.1 et 1.4 Å comme les deuxième, quatrième et sixième ordres de la dimension de la maille suivant

l'axe c, la réflexion correspondant à la dimension de cette maille (8.4 Å) étant toujours absente. Ils donnèrent aux autres réflexions à 11.8, 7.8 et 5.7 Å les indices respectifs 20, 30 et 40 qui sont les différents ordres d'une réflexion à 21-23 Å correspondant aux distances inter-fibres ; de même, pour les réflexions à 4.1, 3.7, 3.3, 3.1, 2.3 Å, les indices proposés respectivement furent 12, 32, 42, 71 et 63.



*Figure III.1 :*  
Diagramme de microdiffraction d'un groupe désordonné de fibres d'imogolite représentant seulement une partie des réflexions citées dans la littérature.

Ceci les conduisit à établir une structure proche de celle de Wada (figure III.2) dans laquelle l'aluminium s'associerait également en chaîne alors que le silicium formerait des doublets  $\text{Si}_2\text{O}_7$  qui se lieraient aux chaînes adjacentes.

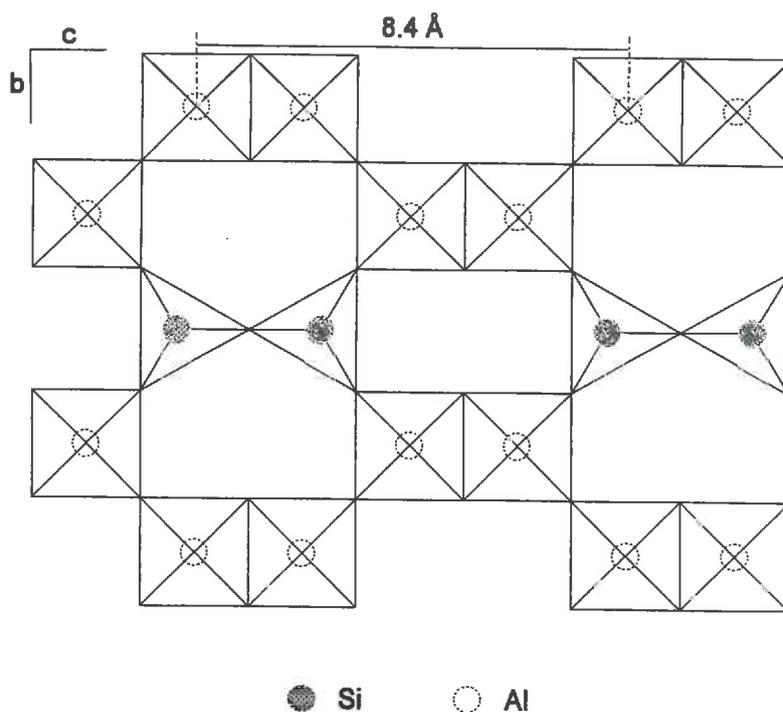


Figure III.2 : Structure de l'imogolite proposée par Russell et al. [4].

Finalement, les travaux de Cradwick et al. [5] permirent de proposer une structure en forme de cylindre creux (figure III.3) à partir d'une couche gibbsitique incurvée sur laquelle se greffent, à l'intérieur du tube, des tétraèdres de silicium isolés. Ils calculèrent les positions des atomes pour des diamètres de tube de 20 et 24 Å, et un motif de 8.4 Å se répétant le long de l'axe c (tableau 1).

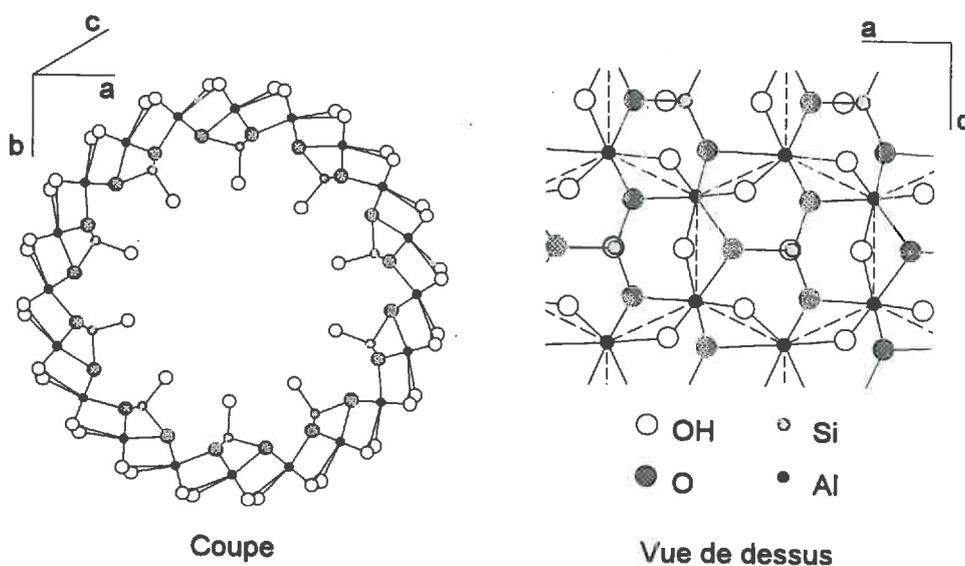


Figure III.3 : Structure de l'imogolite proposée par Cradwick et al.[5]

Atome	Diamètre 20 Å			Diamètre 24 Å			Symétrie
	R	$\Psi$	Z	R	$\Psi$	Z	
OH(Si)	4.78	-1.94	0	5.74	-1.62	0	(1) (3)
Si	6.40	-1.94	0	7.26	-1.62	0	(1) (3)
O <sub>1</sub>	6.97	11.98	0	7.93	9.99	0	(1) (3)
O <sub>2</sub>	6.97	-6.01	1.4	7.93	-5	1.4	(1) (2) (3)
Al	8.05	0	2.7	9.01	0	2.7	(1) (2) (3)
OH <sub>1</sub>	9.13	-13.73	0	10.09	-11.44	0	(1) (3)
OH <sub>2</sub>	9.13	7.08	1.67	10.09	5.92	1.67	(1) (2) (3)

*Tableau III.1 : Coordonnées cylindriques<sup>[1]</sup> des différents atomes compris dans la structure de l'imogolite données par Cradwick et al. [5] pour deux diamètres du cylindre d'imogolite : 20 et 24 Å.*

Cette structure locale a été récemment vérifiée par RMN du <sup>27</sup>Si. En effet, Barron et al. [6] ont calculé le déplacement chimique théorique que donnerait la structure précédente - un silicium lié à trois aluminiums octaédriques par des ponts oxo et un hydroxyle - comme étant égal à -76 ppm. Or l'expérience leur a donné un déplacement chimique de -78 ppm.

Des études en fluorescence X avaient montré que l'aluminium était uniquement hexacoordonné [7]. Les données de RMN de l'aluminium ont confirmé ces observations [8].

La structure de l'imogolite semble donc être bien connue.

[1] : Pour obtenir les coordonnées de tous les atomes de la maille, il est nécessaire d'effectuer les opérations de symétrie suivantes :

$$1) R' = R \quad \Psi' = \Psi + \frac{180^\circ}{n} \quad Z' = 4.2 - Z$$

avec  $n = 10$  pour 20 Å de diamètre et  $n = 12$  pour 24 Å de diamètre.

$$2) R'' = R \quad \Psi'' = \Psi \quad Z'' = -Z$$

$$3) R''' = R \quad \Psi''' = \Psi + \frac{360^\circ}{n} \quad Z''' = Z$$

## **1.2. Structure des allophanes.**

La structure des allophanes est bien moins connue. Leur étude par microscopie électronique à transmission [7, 9] a permis de les décrire comme des petits colloïdes creux de 35 à 50 Å de diamètre, ayant une morphologie sphéroïdale ou polyédrique formant des agrégats. Une étude en Diffusion Centrale des Neutrons de deux types d'allophanes naturels en suspension [10] a montré une faible distribution en taille pour chaque type d'échantillon et a donc permis de déterminer des diamètres moyens de 56 et 43 Å sur la base d'un modèle de sphères pleines.

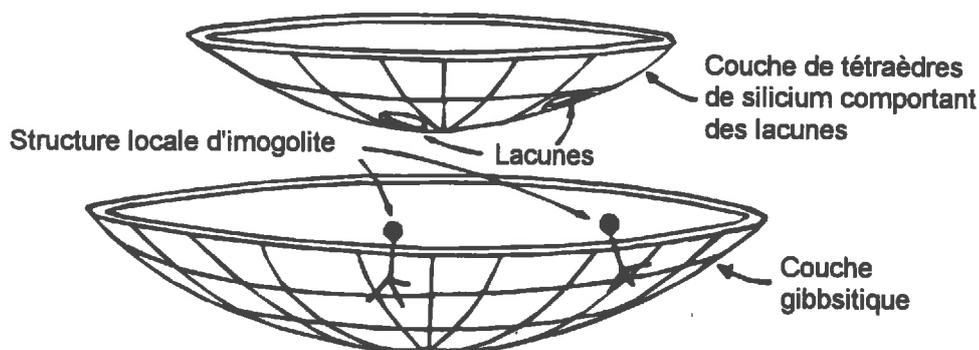
La composition chimique des allophanes naturels ou synthétiques nous donne des rapports Al/Si variant entre 1 et 2. Wada appelle allophane-like des espèces morphologiquement identiques mais plus alumineuses et qui ont la propriété d'être dissoutes par un traitement à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

La diffraction des rayons X a donné peu d'informations sur la structure des allophanes : trois pics caractéristiques apparaissent dans le spectre vers 3.35, 2.25 et 1.45 Å. La largeur de ces pics indique que les échantillons observés semblent posséder un désordre structural interne. De longues discussions ont fait suite à ces observations pour savoir si le désordre était inhérent à la particule, dont la structure ne pourrait alors pas être précisément définie, ou si les échantillons observés étaient composés d'un mélange désordonné de particules différentes de structure bien définie. En résumé, y avait-il un allophane à structure aléatoire ou plusieurs types d'allophanes à structure définie ? D'une part, certains ont défini la structure des allophanes comme une structure de type kaolinite (une chaîne d'octaèdres d'aluminium sur laquelle se fixeraient par les sommets des tétraèdres de silicium) dans laquelle la substitution de certains tétraèdres de silicium par des tétraèdres d'aluminium expliquerait les rapports Al/Si supérieurs à 2 [11, 12, 7]. Ce modèle était déduit d'observations en fluorescence des rayons X indiquant la présence d'aluminium tétracoordonné [7], et de certaines vibrations en spectroscopie infra rouge caractéristiques de la kaolinite. En effet, des études en spectroscopie Infra Rouge [9, 13] sur des allophanes de rapports Al/Si proche de 1 ont permis de mettre en évidence les bandes à 470, 1030 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  qui se retrouvaient dans l'halloysite. D'autre part, pour les allophanes de rapport Al/Si proche de 2, ces bandes n'étaient pas observées mais les bandes à 348, 430, 500, 960-990  $\text{cm}^{-1}$  remarquées précédemment dans l'imogolite étaient détectées. Deux structures ont alors été proposées pour les allophanes : une structure de type protoimogolite (une couche gibbsitique incurvée sur laquelle se greffent des

tétraèdres de silicium isolés) pour les allophanes de rapport Al/Si = 2, ces derniers étant appelés "protoimogolite allophanes", et une structure de type halloysite pour les allophanes de rapport Al/Si = 1 [13].

Les études récentes en RMN du solide [14, 15] ont confirmé l'absence d'aluminium tétracoordonné dans les allophanes de rapport Al/Si = 2, ce qui infirme le modèle de Wada, et la présence de structure locale de type protoimogolite.

Il apparaît un peu d'aluminium tétraédrique pour les rapports Al/Si proches de 1, mais la grande majorité de l'aluminium est sous forme octaédrique. Les différentes études en RMN du  $^{29}\text{Si}$  sur des allophanes naturels connus ou synthétiques ont révélé la présence de différents déplacements chimiques, en particulier un pic bien défini à -78 ppm qui correspond à la structure de l'imogolite, une bande plus large entre -85 et -93 ppm et un épaulement vers -100 ppm [16]. A partir de ces observations, une nouvelle structure a été proposée pour les allophanes (figure III.4) associant ainsi une structure générale de type halloysite et une structure locale de type imogolite [16].



*Figure III.4* : Proposition d'une structure d'allophane à partir d'une couche gibbsitique surmontée d'une couche de tétraèdres de silicium imparfaite organisés comme dans la kaolinite. Des tétraèdres de silicium viennent se greffer au niveau des lacunes de la couche tétraédrique sur la couche octaédrique, formant ainsi une structure locale d'imogolite.

Un cas particulier est à signaler pour l'allophane Silica Spring provenant d'un dépôt fluvial décrit en 1977 [17]. Cet allophane, bien que de composition chimique et de morphologie proches de celles des allophanes de sol, possède certaines particularités propres ; il possède notamment une quantité très

importante d'aluminium tétracoordonné qui correspondrait à la substitution d'un silicium sur quatre par un aluminium [18]. Les observations en RMN du solide ont permis la proposition d'une structure propre à cet allophane (figure III.5).

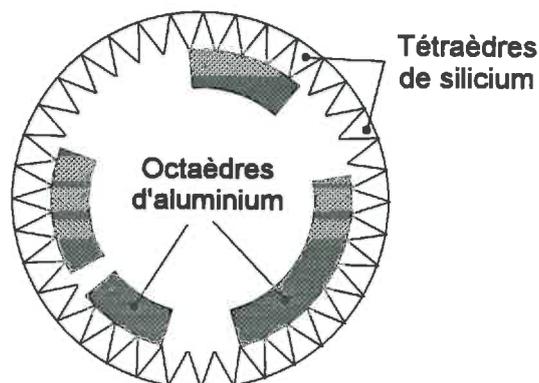


Figure III.5 : Structure proposée pour l'allophane Silica Spring [18].

Les données de la littérature permettent de différencier quatre types d'allophanes :

1. les "allophanes - like", de rapport Al/Si > 2, sont des complexes peu stables (dissous par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),
2. les "protoimogolite allophanes" de rapport Al/Si égal à 2, ont une structure de type protoimogolite,
3. les allophanes de type halloysite, de rapport Al/Si égal à 1,
4. l'allophane Silica Spring, dont les conditions de formation et la structure sont différentes.

Mais il est aussi possible de considérer, comme MacKenzie et al. [16], que les allophanes 2 et 3 sont en fait la combinaison de structures locales définies de type **protoimogolite et halloysite**.

### 1.3. Propriétés physiques et chimiques des allophanes et de l'imogolite.

Il nous faut rappeler quelques propriétés de l'imogolite et des allophanes qui nous seront utiles par la suite. La surface spécifique de ces deux types de colloïdes a été déterminée par adsorption d'Ethylène Glycol Monoéthyl pour des valeurs de 700 à 900  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les allophanes et de 900 à 1100  $\text{m}^2/\text{g}$  pour l'imogolite [20]. Ces valeurs élevées indiquent que la surface interne des particules est accessible aux échanges. En effet, le calcul théorique utilisant les

surfaces externe et interne donne une valeur de surface spécifique voisine de 1000 m<sup>2</sup>/g pour ces deux colloïdes. **Les structures de l'imogolite et des allophanes sont donc des structures ouvertes.**

Les mesures de densité (2.6 à 2.8 g/cm<sup>3</sup> pour l'imogolite et les allophanes) confirment que ces minéraux possèdent une grande porosité qui favorise l'accessibilité des surfaces internes [21]. **L'imogolite et les allophanes doivent donc comporter de nombreux pores.**

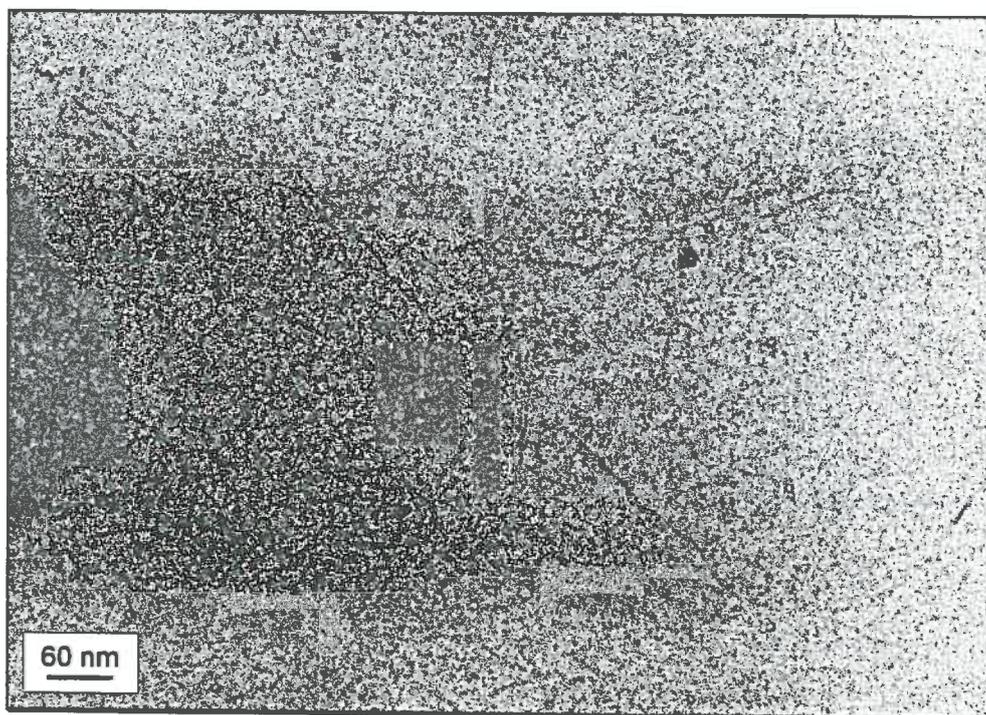
Ces colloïdes possèdent des groupements hydroxyles en surface et développent donc des charges variables avec le pH. Il sera alors illusoire de vouloir déterminer une quelconque CEC (capacité d'échange cationique). Par contre, il sera utile de connaître leur point de charge nulle (ZPC). Peu de travaux ont concerné cette étude et, en particulier, il n'y a pas de références, hormis les résultats de Hartsch [22] pour les allophanes et imogolite de synthèse. Perrot [23] avait bien déterminé des points de charge nulle en mesurant l'adsorption de cations (Na<sup>+</sup>) et d'anions (Cl<sup>-</sup>) mais il apparaît que les anions peuvent être spécifiquement adsorbés. C'est pourquoi nous avons voulu déterminer ces valeurs en utilisant une autre méthode (annexe 3) pour les produits de synthèse que nous avons obtenus.

L'imogolite et les allophanes réagissent de manière spécifique avec certains cations et anions. En particulier, il a été montré qu'ils adsorbent spécifiquement les phosphates et l'aluminium [9, 24]. De plus, les chlorures semblent s'adsorber spécifiquement sur l'imogolite [25]. Il faudra donc en tenir compte lorsque nous travaillerons avec ces ions.

### **III.2. L'ETAPE DE POLYMERISATION.**

Dans notre étude, nous n'avons considéré que des colloïdes, imogolite ou allophanes, qui se formaient dans des solutions de rapport molaire initial Al/Si égal à 2. Nous avons défini les précurseurs qui se formaient en solution et nous allons maintenant décrire les objets que nous obtenons après polymérisation de ces précurseurs. Pour l'imogolite, **il suffit de quelques heures de chauffage à 95°C pour voir apparaître une organisation en chaîne ou en fibres** comme le montre le cliché de microscopie électronique à transmission suivant (figure III.6). Pour permettre un développement complet des colloïdes, nous avons laissé la suspension à cette température pendant une semaine.

Au bout de ce laps de temps, nous avons constaté une diminution du pH de 0.5 à 1 unité dans toutes les suspensions, quels que soient le rapport d'hydrolyse et la concentration initiale. **Les réactions de condensation** qui se produisent **sont donc soit consommatrices d'hydroxydes, soit libèrent des protons.**



*Figure III.6 : Cliché de microscopie électronique à transmission montrant la suspension au bout de 12 heures de chauffage.*

### III.3. COMPOSITION CHIMIQUE.

Nous avons ensuite dialysé et lyophilisé les produits obtenus avant d'en faire l'étude par différents moyens spectroscopiques. Nous avons alors dosé l'aluminium et le silicium présents dans les structures suivant la méthode décrite au paragraphe II.2. Les rapports Al/Si des produits obtenus sont retranscrits dans le tableau III.2.

Rapport Al/Si	OH/Al = 1	OH/Al = 3
Solution millimolaire	1.99	2.09
Solution décimolaire	1.75	-

*Tableau III.2 : Composition chimique des différents produits de synthèse.*

### **III.4. ÉTUDE DE LA STRUCTURE LOCALE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES SYNTHÉTISES.**

#### **4.1. Données de spectroscopie Infra Rouge.**

Les conditions expérimentales utilisées ici sont les mêmes qu'au paragraphe II.3.1. Nous avons tout d'abord étudié trois échantillons naturels qui nous ont servi de repère :

- l'imogolite KIG (de Kitagami Pumice Bed) [26],
- l'allophane KIP issu du même sol que KIG et dont le rapport Al/Si est égal à 2.3,
- l'allophane Waxy Pan [27] de rapport Al/Si égal à 1.6 .

Les résultats sont donnés dans les figures III.7, III.8. Nous retrouvons les valeurs données dans la littérature, c'est-à-dire :

- les bandes à 348, 430, 500, 570  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques d'une structure de type imogolite,
- une large bande autour de 1000  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison Si—O qui est égale à 970  $\text{cm}^{-1}$  dans les allophanes à fort rapport Al/Si et qui tend vers 1010  $\text{cm}^{-1}$  quand la quantité de silicium dans les structures et leur degré de condensation augmente,
- une bande à 690  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la structure en fibre (absente dans les allophanes quels qu'ils soient),
- une bande à 470  $\text{cm}^{-1}$  observée dans les structures de type kaolinite ou halloysite.

Nous retrouvons donc que l'allophane KIP semble être de type protoimogolite alors que l'allophané Waxy Pan, qui possède une bande à 470  $\text{cm}^{-1}$ , semble plutôt de type halloysite.

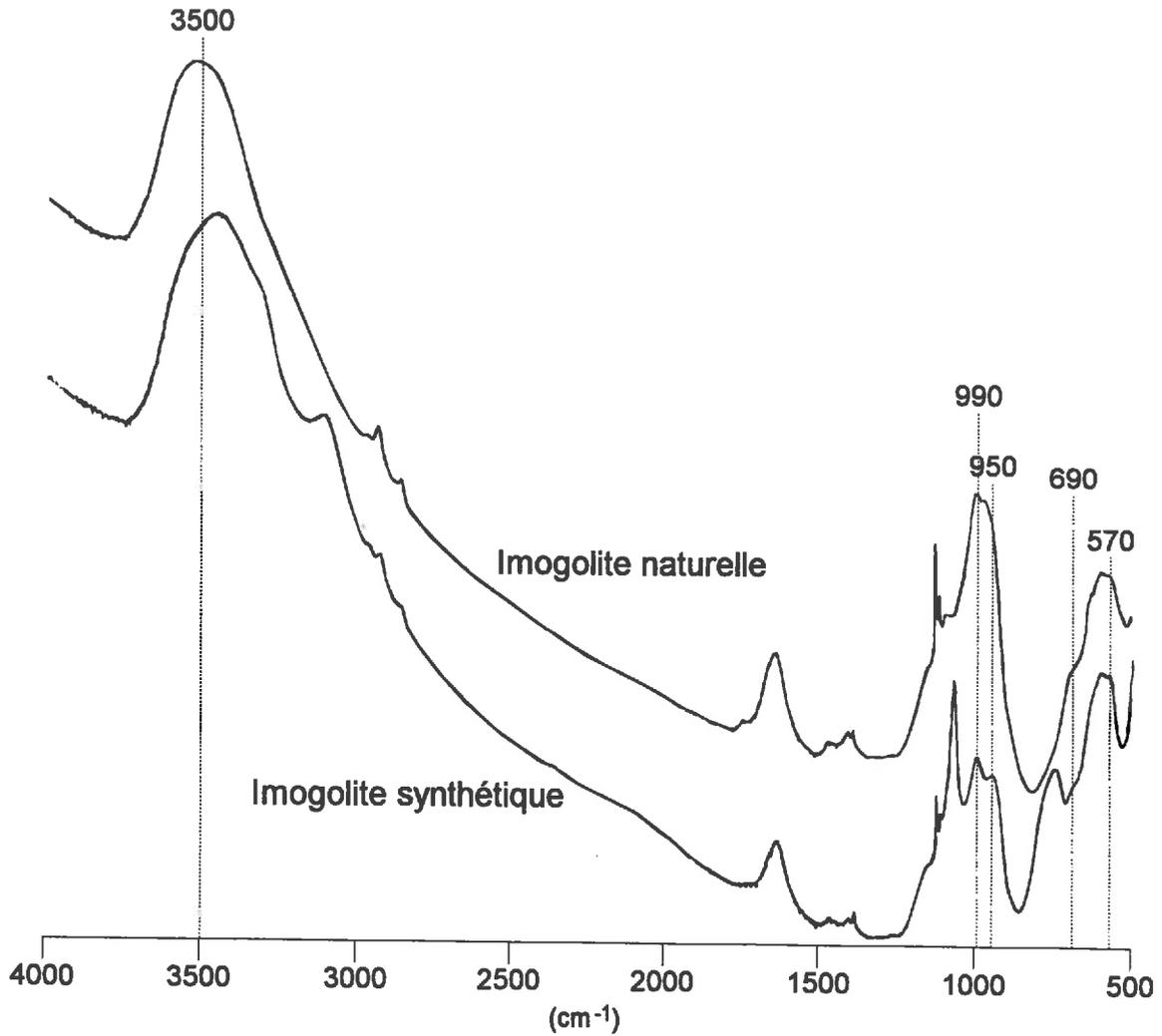


Figure III.7 : Spectre d'absorption Infra Rouge de l'imogolite naturelle KIG et de l'imogolite synthétisée pour des rapports Al/Si = 2 et OH/Al = 2 et des conditions de concentration initiale millimolaire en aluminium.

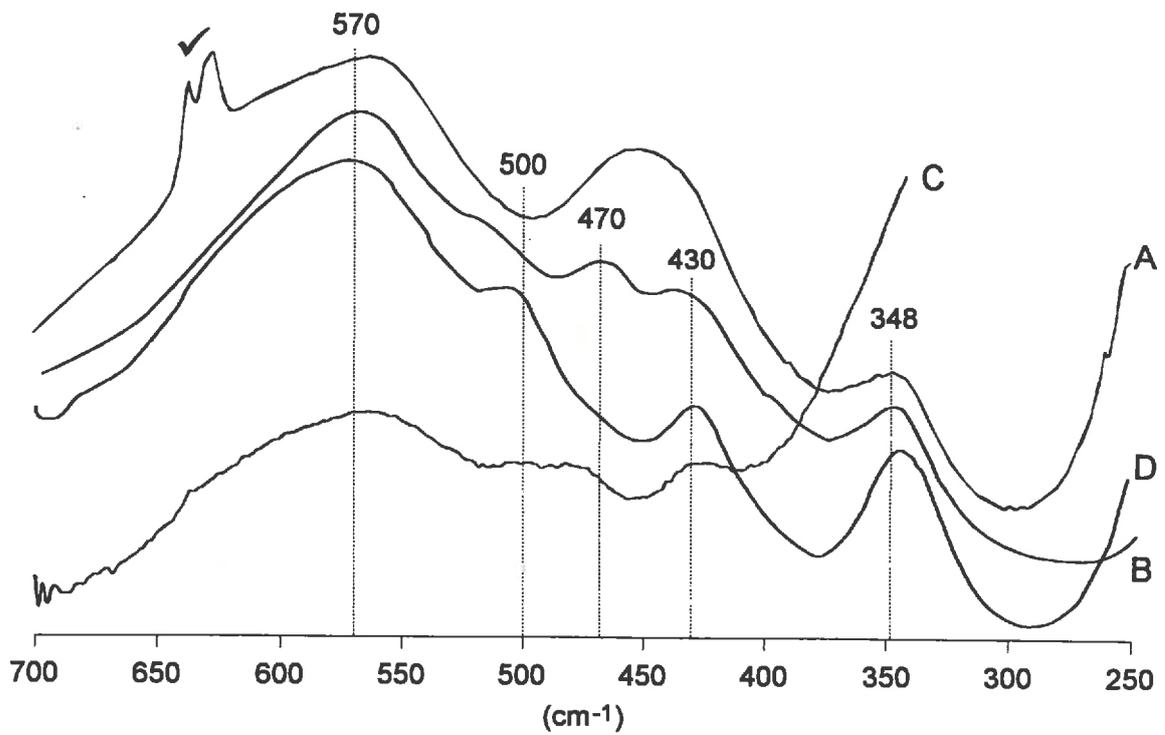


Figure III.8a : Spectres infrarouge des allophanes naturels et synthétiques de 300 à 700  $\text{cm}^{-1}$ .

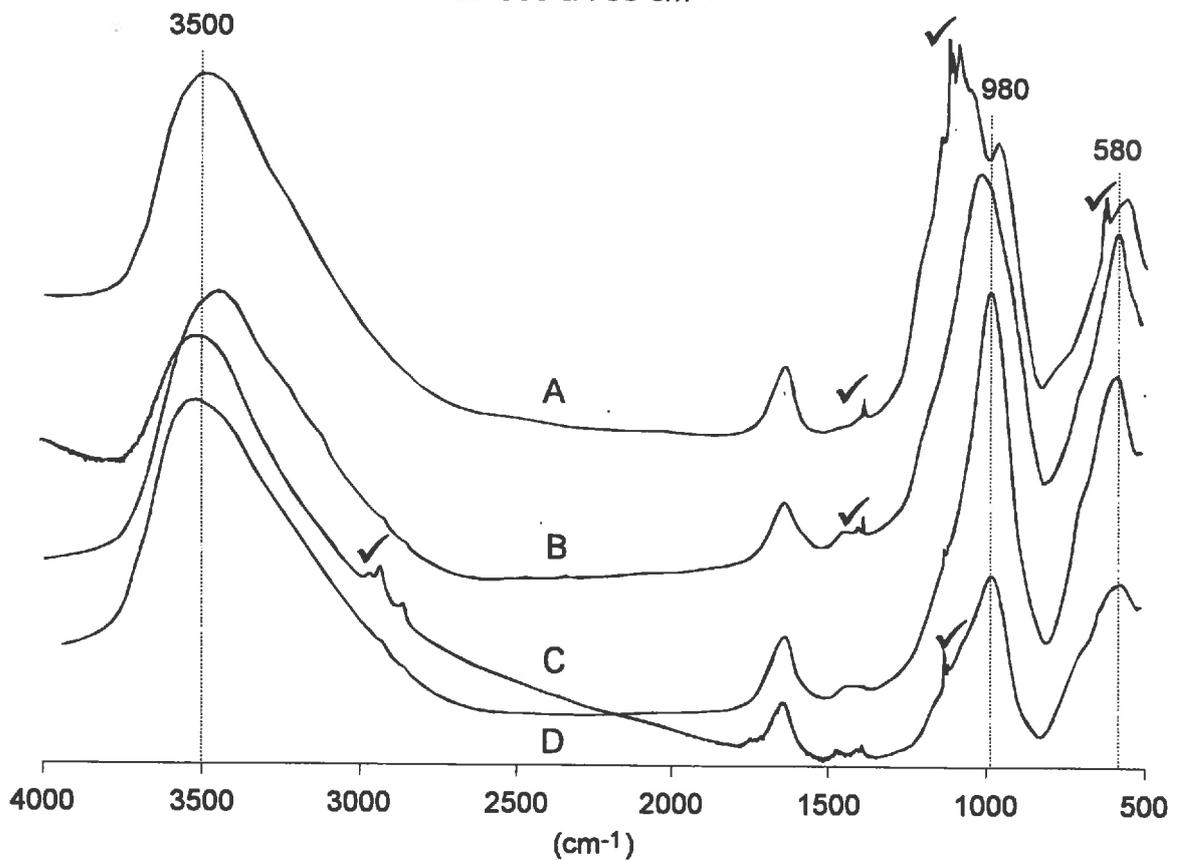


Figure III.8b : Spectres infrarouge en absorption d'allophanes naturels et synthétiques de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A : Allophane synthétisé pour des rapports Al/Si = 2, OH/Al = 1 en conditions de concentration initiale décimolaire,

B : Allophane naturel Waxy Pan Al/Si = 1.6,

C : Allophane synthétisé pour des rapports Al/Si = 2, OH/Al = 3 en conditions de concentration initiale millimolaire,

D : Allophane Naturel KIP Al/Si = 2.3,

✓ : Artéfact lié à la présence de NaClO<sub>4</sub> dans le produit lyophilisé.

Les résultats obtenus pour les espèces synthétiques vont ainsi pouvoir être comparés aux résultats obtenus dans le cas d'allophanes et d'imogolite naturels.

Nous remarquons que l'imogolite synthétique est semblable à l'imogolite naturelle.

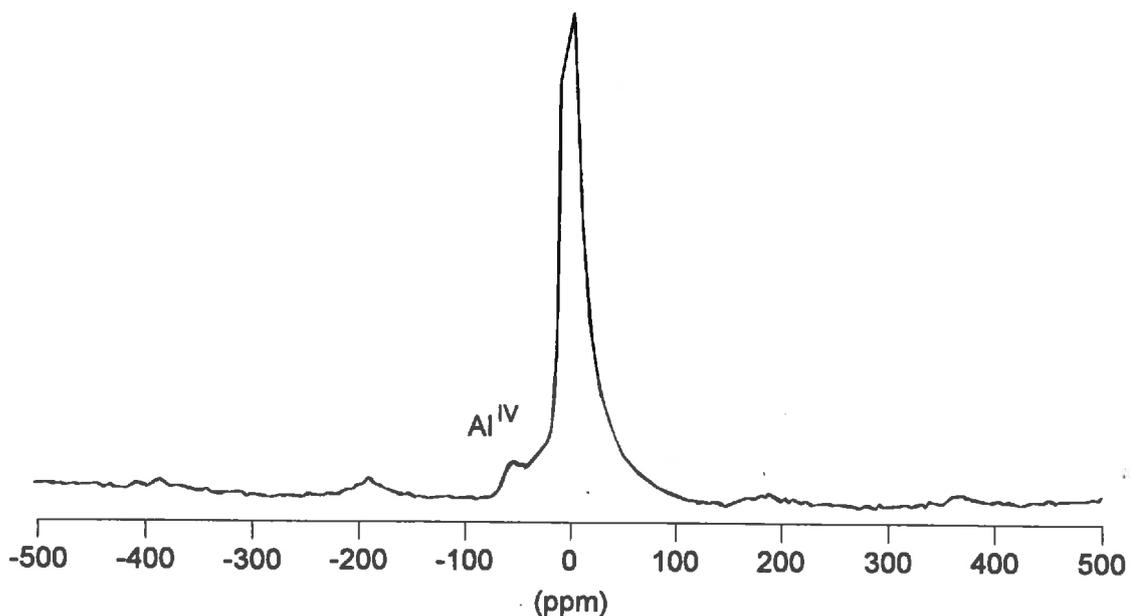
Si nous étudions les allophanes obtenus pour des mêmes conditions initiales de synthèse que l'imogolite (Al/Si = 2, concentration millimolaire) mais avec un rapport d'hydrolyse de 3 (courbe C figures III.8a et III.8b), nous observons que nous retrouvons, hormis la bande à 690 cm<sup>-1</sup>, toutes les bandes de l'imogolite avec, en plus, la bande à 470 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'une structure halloysitique. Cette bande, ainsi que la bande à 500 cm<sup>-1</sup>, était absente du spectre du précurseur non chauffé. **Ce colloïde se rapproche d'une structure de type halloysite.**

Si nous étudions maintenant les allophanes obtenus, pour Al/Si = 2 et OH/Al < 2 en concentration décimolaire, nous observons l'existence de bandes à 348, 450, 570, 965 et 3485 cm<sup>-1</sup> (courbe A figures III.8a et III.8b). Ces bandes d'absorption correspondent à celles indiquées, dans la littérature, pour les allophanes de type protoimogolite. Nous aurions donc ainsi **un allophane identifié comme protoimogolite allophane.**

#### **4.2. Données de R.M.N. du solide.**

Nous n'avons pu étudier que peu d'échantillons en RMN. Les conditions expérimentales sont identiques à celles du paragraphe II.3.2. Dans ce paragraphe, nous avons étudié la structure locale des précurseurs en solution. Nous allons ici étudier les mêmes échantillons une fois chauffés. Nous nous sommes donc intéressés, pour des rapports d'hydrolyse de 1 et 2 et Al/Si de 2, aux colloïdes formés après chauffage en conditions de concentration initiale, millimolaire ou décimolaire. Rappelons que nous obtenons de l'imogolite en

conditions millimolaires et des allophanes en conditions décimolaires. Nous remarquons que l'imogolite ne contient que de l'aluminium octaédrique ainsi que l'avaient observé de nombreuses études [8, 15] alors que l'allophane (figure III.9) contient une faible quantité d'aluminium tétraédrique. La condensation des précurseurs a eu comme conséquence l'incorporation d'aluminium tétraédrique dans la structure. Si nous étudions l'environnement local du silicium (figures III.10, III.11), nous constatons que l'imogolite possède le même pic de déplacement chimique que la protoimogolite : **la condensation de la protoimogolite ne modifie pas l'environnement local et donc le degré de polymérisation du silicium**. Cette condensation se fait donc au niveau des aluminiums et ne concerne pas les tétraèdres de silicium. Par contre, nous observons la disparition de l'épaule à -74 ppm, ce qui semble bien indiquer que ce déplacement chimique correspond à une structure transitoire, qui est à la base de la condensation.



*Figure III.9* : Spectre R.M.N. MAS de l'aluminium obtenu sur un spectromètre 300 MHz avec une vitesse de rotation de 15 kHz : allophanes synthétisés en conditions décimolaires.

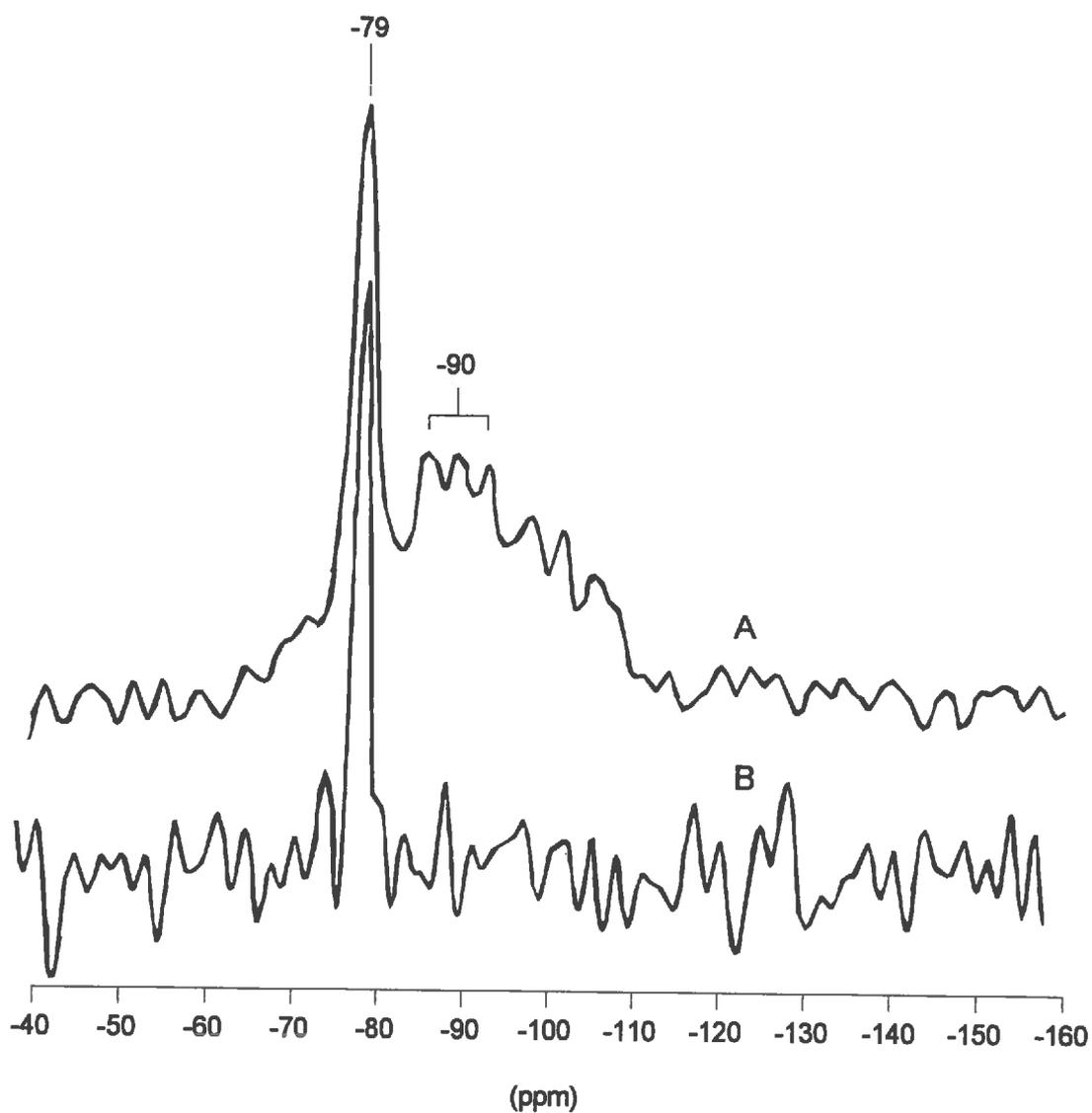


Figure III.10 : Spectres R.M.N. MAS du  $^{29}\text{Si}$  obtenus sur un spectromètre 400 MHz

A : allophane synthétisé en conditions décimolaires  $\text{OH}/\text{Al} = 2$ ,

B : imogolite synthétisée en conditions millimolaires  $\text{OH}/\text{Al} = 2$ .

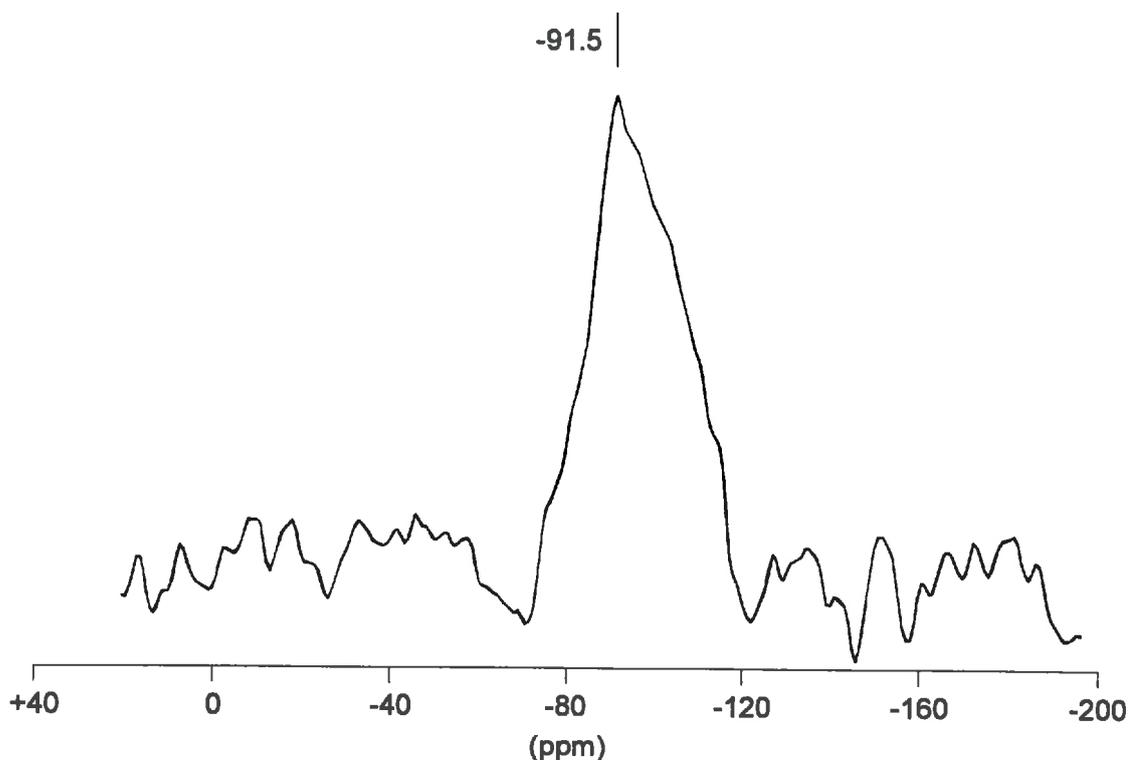


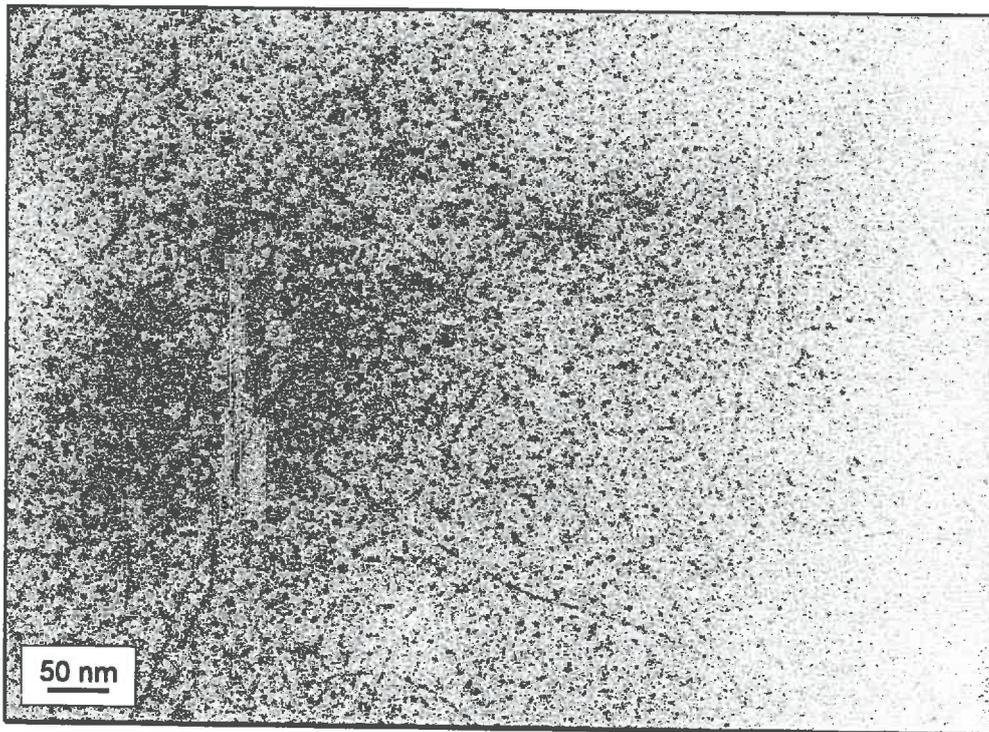
Figure III.11 : Spectre de R.M.N. MAS du  $^{29}\text{Si}$  obtenu sur un spectromètre de 300 MHz avec une vitesse de rotation de 4 KHz pour l'allophane synthétisé en conditions décimolaires OH/Al = 1

Pour l'allophane, nous observons un large pic de déplacement chimique centré sur -90 ppm avec des épaulements ou pics à -78, -100, -110 ppm pour l'allophane de rapport d'hydrolyse de 1 ou de 2. Il est difficile d'interpréter ce déplacement chimique. En fait, nous obtenons des structures et des degrés de condensation intermédiaires de ceux observés sur les précurseurs. Nous pouvons donc penser que nous n'avons pas eu condensation séparée des trois types de précurseurs (auquel cas nous aurions des pics distincts) mais **condensation entre les trois types de précurseurs pour former l'allophane**. Les structures locales du silicium n'étant pas conservées, cette condensation semble se faire à la fois au niveau des octaèdres d'aluminium et des tétraèdres de silicium. **Il semble bien que nous ayons coexistence, au sein d'une même particule d'allophane, d'une structure locale de type imogolite et d'une structure locale de type halloysite ainsi que des structures locales intermédiaires issues de la réorganisation par condensation de ces précurseurs initiaux.**

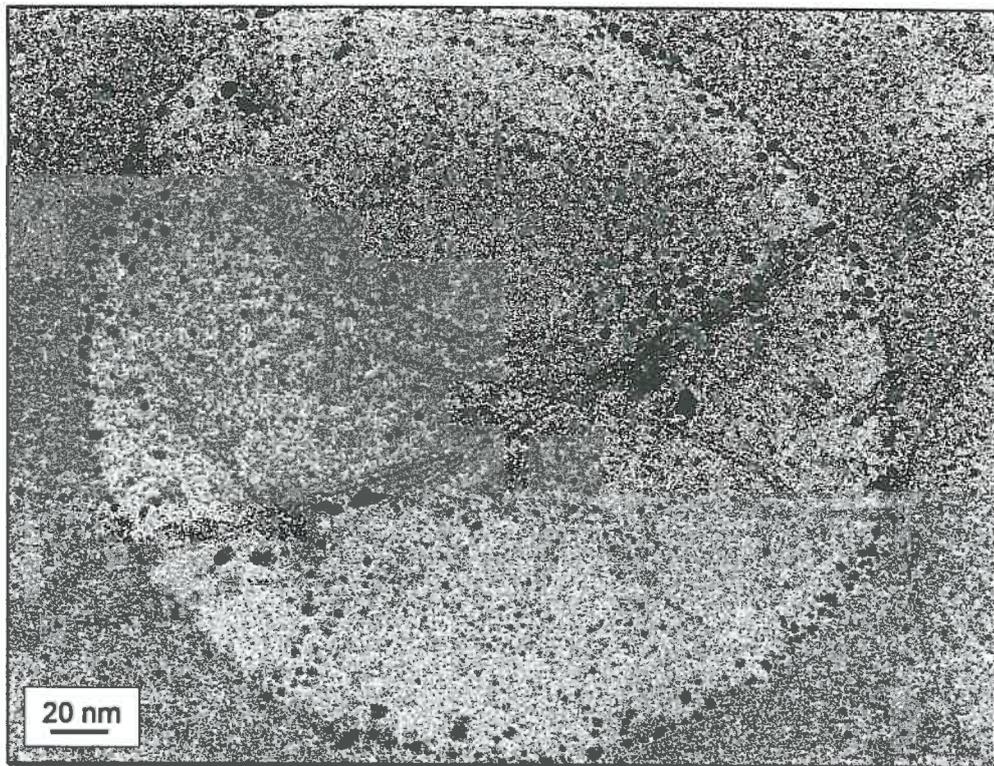
### III.5. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.

Nous avons observé ces différents colloïdes par microscopie électronique à transmission haute résolution. Ces observations ont été effectuées à Versailles sur un appareil Philips de type 420, et à Orléans sur un appareil Philips de type CM20 équipé d'une microsonde de type EDAX.

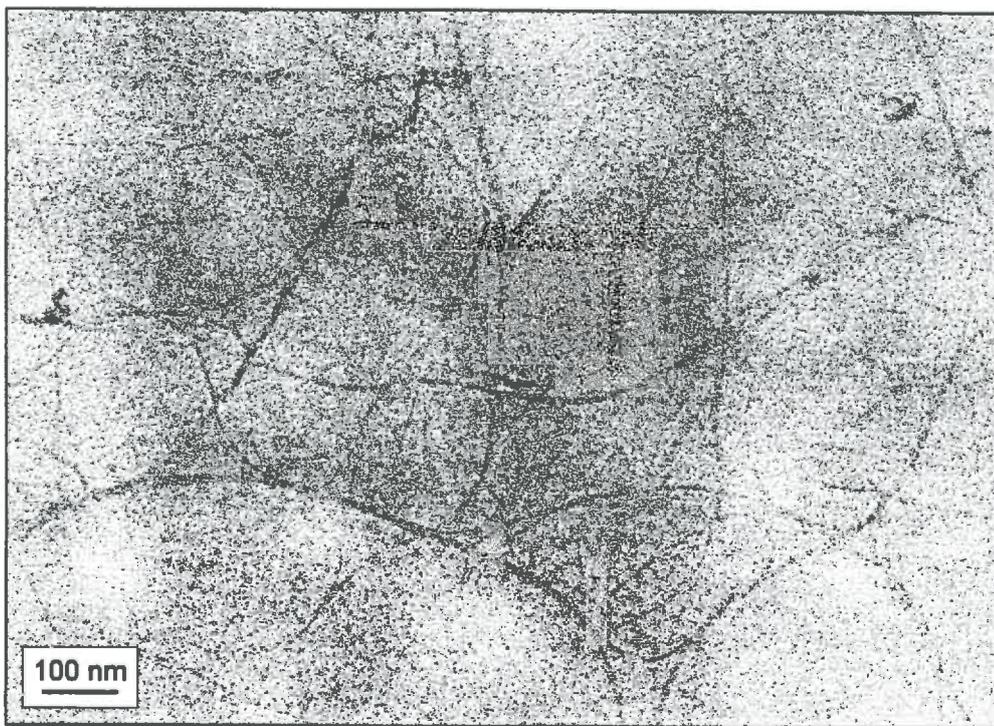
L'imogolite (figure III.12 et III.13) apparaît comme une fibre creuse de 20 Å de diamètre. La longueur moyenne de ces fibres est égale à 0.3 µm et est comprise entre les valeurs extrêmes 0.1 et 1 µm.



*Figure III.12 : Cliché de microscopie électronique à transmission de fibres d'imogolite de synthèse, synthétisées pour des rapports Al/Si = 2, OH/Al = 2.*



*Figure III.13* : Cliché de microscopie électronique à transmission (haute résolution) de fibres d'imogolite de synthèse, synthétisées pour des rapports Al/Si = 2, OH/Al = 2.



*Figure III.14* : Cliché de microscopie électronique à transmission de fibres d'imogolite naturelle.

Ces fibres sont donc un peu plus courtes que les fibres naturelles (figure III.14) dont la longueur est de plusieurs microns. Elles semblent flexibles et peuvent s'associer pour former des faisceaux. Elles coexistent avec des particules sphéroïdales que Wada [19] avait définies comme des allophanes de type protoimogolite. Nous avons effectué des analyses sur des plages de 20 Å de diamètre, ce qui nous permettait d'observer soit ces particules, soit les fibres d'imogolite, et nous avons trouvé que ces sphéroïdes étaient constitués uniquement de silicium (figure III.15). Ces particules sont amorphes. *Il s'agit donc d'un gel de silice qui coprécipite et non d'allophanes.*

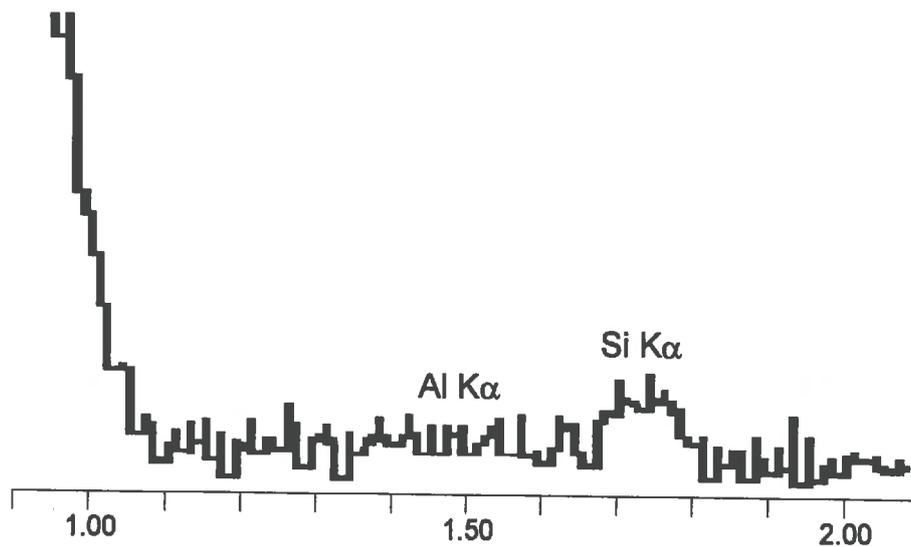


Figure III.15 : Microanalyse des sphéroïdes coexistants avec les fibres d'imogolite.

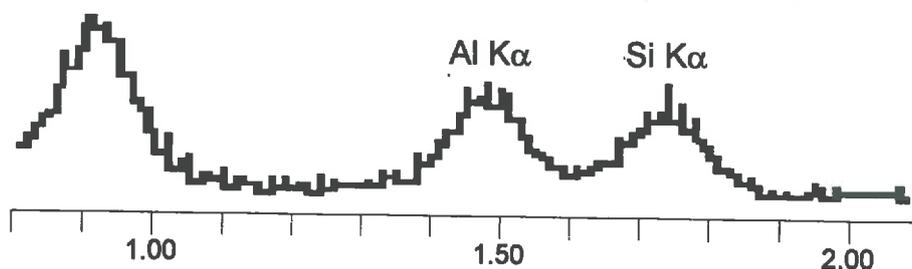


Figure III.16 : Microanalyse de fibres d'imogolite.

Si nous analysons l'imogolite (figure III.16), nous obtenons un rapport molaire Al/Si compris entre 0.8 et 1.4, ce qui est bien inférieur au rapport théorique de 2. Le problème que nous rencontrons est que nous ne pouvons pas en fait analyser la fibre d'imogolite sans le gel de silice qui l'englobe. Nous ne pouvons donc pas obtenir la composition chimique de la fibre seule.

La microdiffraction de faisceaux de fibres nous donne des arcs de cercle à 4.2, 2.1, 1.4 Å en accord avec les données de la littérature et nous n'observons pas de réflexion à 8.4 Å. Nous avons tenté d'étudier ainsi une fibre isolée. Malgré le gel de silice qui diffuse fortement et donc qui rend difficile l'observation des halos de diffraction, nous avons réussi à faire diffracter une fibre d'imogolite (figure III.17) et nous obtenons dans ce cas quatre arcs de cercles à 1.4 Å, que nous avons en partie soulignés sur la figure car leur intensité est très faible, correspondant à la réflexion 06 telle que Russell et al. [4] l'ont indexée. Cette tache étant une des plus intenses, il est normal que ce soit la seule que nous puissions observer.

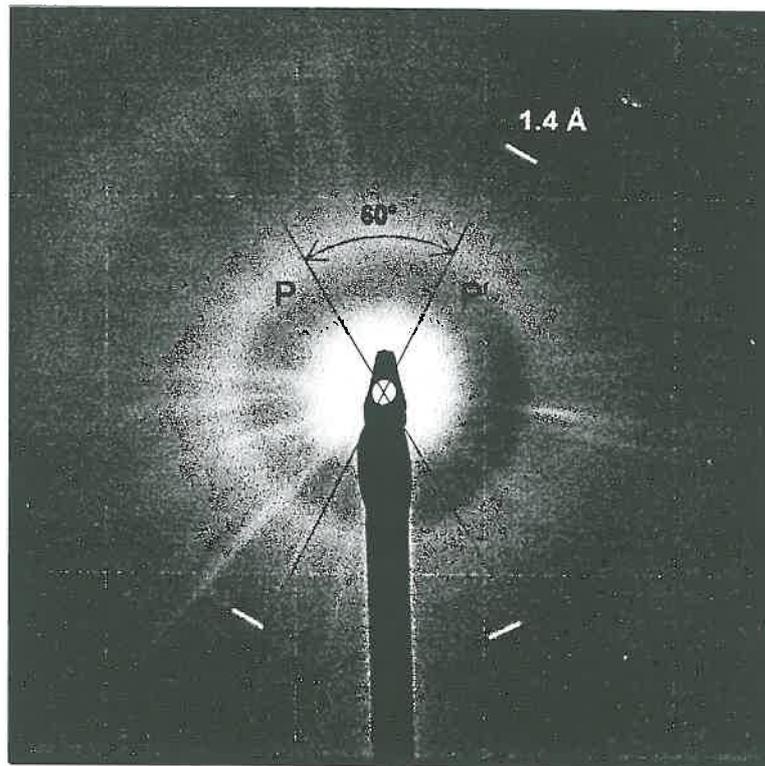
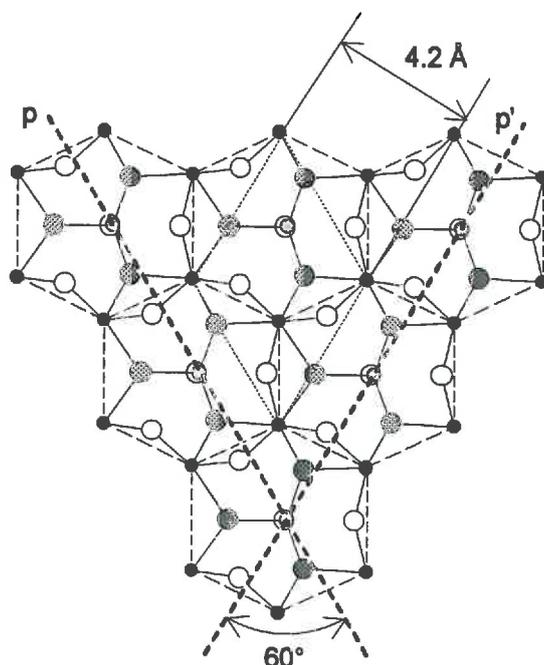


Figure III.17 : Cliché de microdiffraction électronique d'une fibre isolée d'imogolite.

Ces arcs de cercles sont séparés d'un angle de 60° environ dans l'espace réciproque ce qui correspond à un angle de 60° également dans l'espace réel entre deux familles de plans d'atomes. L'existence de quatre réflexions et non de deux ne peut correspondre à la répétition par translation le long de l'axe c d'une maille quadratique de 8.4 Å. Par contre, elles peuvent correspondre à un enroulement hélicoïdal. Nous remarquons que l'angle entre le plan P reliant les siliciums fait un angle de 60° avec l'axe de la fibre. De même, les plans P et P'

font également un angle de  $60^\circ$  entre eux. Nous pouvons ainsi définir, comme le montre la figure III.18, une maille de  $4.2 \text{ \AA}$  qui s'enroule de manière hélicoïdale en formant ainsi un cylindre. Sans changer les coordonnées des atomes données par Cradwick et al.[5], il nous paraît plus judicieux, à la lumière de ces informations, de définir une nouvelle maille cristallographique pour l'imogolite qui rendrait mieux compte du mode de croissance cristalline de ce minéral.



*Figure III.18* : Définition de la maille cristalline de l'imogolite à partir de la structure proposée par Cradwick et al [5] sur la base d'une couche gibbsitique incurvée. Les axes p et p' représentent les directions des plans atomiques qui vont donner les quatre réflexions en microdiffraction. La maille telle que nous la définissons est indiquée en pointillés et est une maille losange.

Si nous observons les allophanes, nous ne constatons pas de différence de taille notable entre les allophanes formés pour les différents rapports OH/Al, Al/Si. Il est d'ailleurs difficile d'observer les particules isolées : celles-ci ont une forte tendance à l'agrégation. Nous avons analysé la composition chimique ponctuelle des agrégats pour un échantillon dont le rapport Al/Si moyen est de 1.12 et nous remarquons que celle-ci n'est pas constante dans un même échantillon (figure III.19).

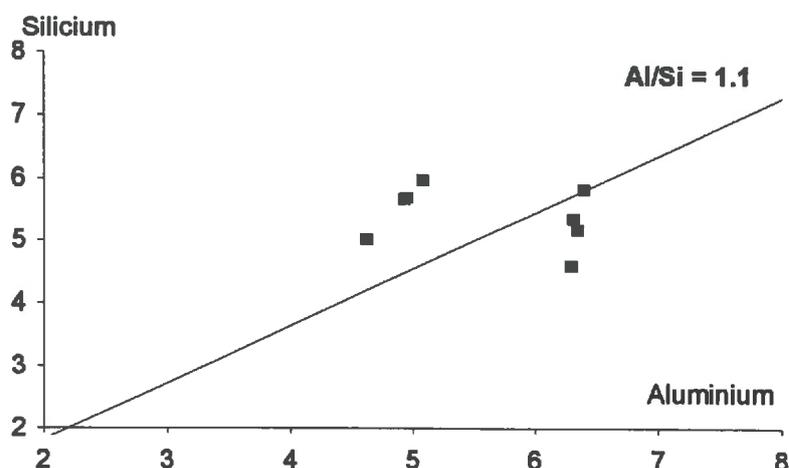


Figure III.19 : Analyses chimiques de différents agrégats d'allophanes issus d'une suspension de composition chimique moyenne Al/Si = 1.12.

Le rapport molaire varie de 0.85 à 1.37. La quantité de silicium présent semble être très importante, ceci est probablement dû à la présence d'un gel de silice qui recouvre les agrégats. L'hétérogénéité chimique des échantillons paraît importante.

Ces observations sont faites sur des échantillons séchés et sous vide poussé : ces conditions entraînent une déformation et une deshydroxylation partielle des colloïdes. Pour pouvoir observer les colloïdes directement en suspension, nous allons les étudier en Diffusion Centrale des rayons X.

### III.6. ETUDE EN DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X.

Nous avons étudié des suspensions d'allophanes ou d'imogolite après dialyse par Diffusion Centrale des Rayons X. Nous allons ainsi pouvoir mieux décrire la forme de ces colloïdes.

#### 6.1. L'imogolite.

Nous avons étudié deux suspensions obtenues pour des rapports d'hydrolyse de 1 et 2. Nous ne pouvons calculer les rayons de giration pour ces particules. En effet, pour que ce calcul soit possible, il est nécessaire que le vecteur de diffusion vérifie la relation :  $q^2 \cdot R_g^2 \ll 1$ . Pour des particules telles que nous les avons observées par microscopie (fibres longues de 0.3  $\mu\text{m}$  et larges de

20 Å), le rayon de giration serait égal à  $\sqrt{\frac{H^2}{12} + \frac{R^2}{2}} = 866 \text{ Å}$ , ce qui impose des valeurs du vecteur de diffusion telles que  $q \ll 1.15 \cdot 10^{-3}$ . Or, sur les montages que nous utilisons (D22 et D24), nous n'avons pu enregistrer l'intensité diffusée que pour des vecteurs de diffusion supérieurs à  $6 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ .

Toutefois, nous pouvons utiliser les lois caractéristiques de forme : loi d'aiguille et loi de plaquette. La loi de plaquette ne donne pas de résultat puisqu'en traçant le logarithme de  $q^2 \cdot I(q)$  en fonction de  $q^2$ , nous obtenons une pente positive non significative. Par contre, la loi d'aiguille nous donne le type de courbe suivante (figure III.20) dont nous déduisons le rayon de l'aiguille.

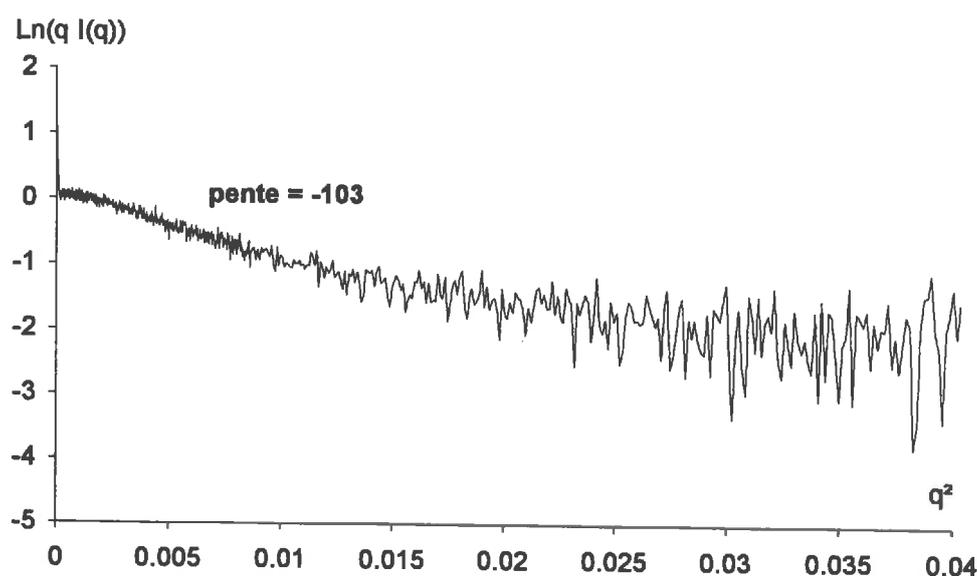
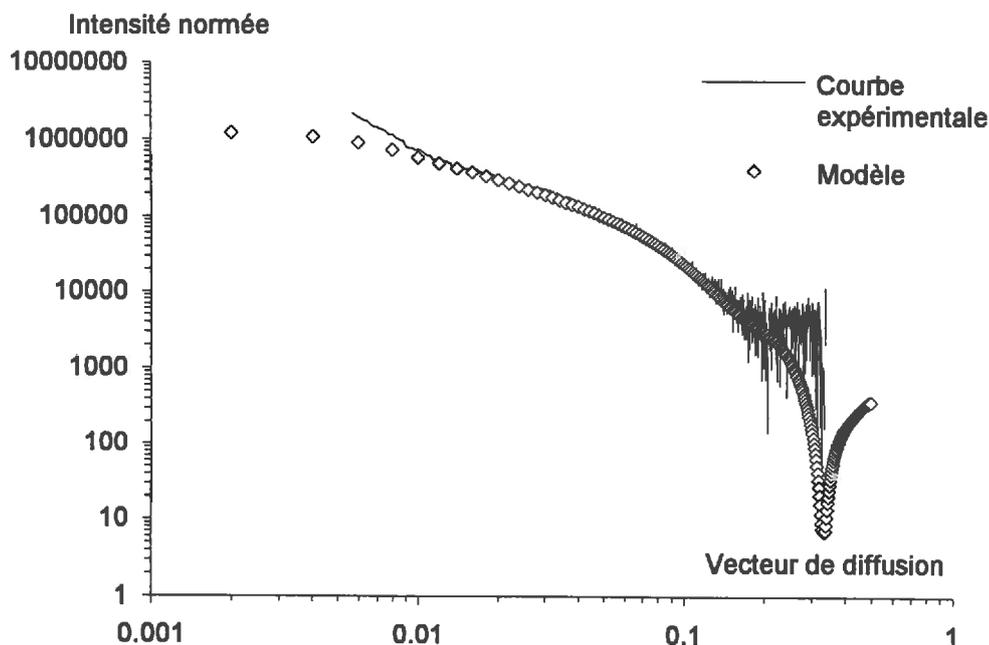


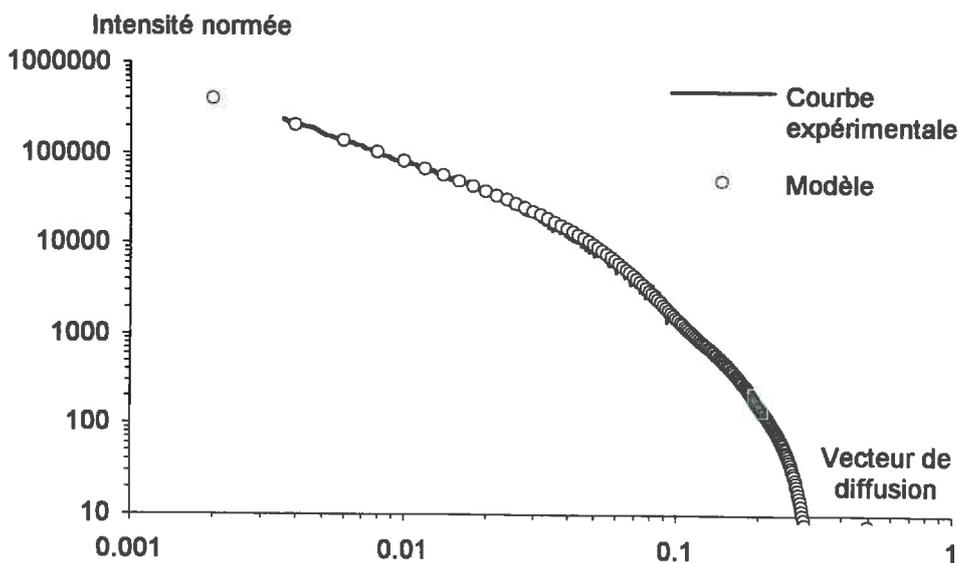
Figure III.20 : Loi d'aiguille pour une suspension d'imogolite obtenue pour un rapport d'hydrolyse de 1.

Nous pouvons ainsi déterminer, pour le rapport d'hydrolyse de 1, un rayon d'aiguille de 10 Å et, pour le rapport d'hydrolyse de 2, un rayon d'aiguille de 18 Å. Nous pourrions conclure de ces observations que le rayon du tube de l'imogolite augmente avec le rapport d'hydrolyse. Pour mieux analyser ces résultats de diffusion, il est nécessaire de simuler ces courbes par des courbes calculées pour des suspensions modèles. Nous observons qu'un modèle d'une suspension de fibres isolées ne peut modéliser la diffusion produite par l'une ou l'autre des suspensions. Il faut associer ces fibres et tenir compte de l'espace inter-fibrés modélisé par le concept de double couche. Ainsi, nous remarquons qu'il est possible de modéliser l'imogolite de rapport d'hydrolyse 1 par une suspension de fibres creuses de 600 Å de long, de rayon externe de 10 Å et de rayon interne de 4 Å, associées par 3 avec un espace inter fibre de 2 Å (figure III.21).



*Figure III.21* : Comparaison de l'intensité diffusée par une suspension d'imogolite de synthèse ( $Al/Si = 2$ ,  $OH/Al = 1$ ) avec la courbe calculée pour des cylindres creux de rayon externe 10 Å, rayon interne 4 Å, longueur 600 Å, associés par trois.

Pour les imogolites obtenues pour un rapport d'hydrolyse de 2, nous ne pouvons modéliser cette suspension avec des fibres de même longueur et associées de la même manière. Par contre, il est possible de la modéliser avec des fibres de 3000 Å de long, de mêmes rayons externe et interne que précédemment. Celles-ci sont associées à parts égales en faisceaux de sept fibres, en faisceaux de trois fibres et isolées (figure III.22).



**Figure III.22 :** Comparaison d'une suspension d'imogolite de synthèse ( $Al/Si = 2$ ,  $OH/Al = 2$ ) avec la courbe calculée pour une suspension modèle de cylindres creux de mêmes rayons externes et internes ( $R_i = 4 \text{ \AA}$ ,  $R_e = 10 \text{ \AA}$ ), de  $3000 \text{ \AA}$  de long associés pour un tiers par sept, pour un tiers par trois et pour un tiers isolés.

L'augmentation du rapport d'hydrolyse semble avoir une influence sur la longueur moyenne des fibres ou la taille des associations. Ceci dit, la concentration à laquelle nous avons observé l'imogolite de rapport d'hydrolyse 2, est deux fois celle de l'imogolite de rapport d'hydrolyse 1. Compte tenu du rôle important de la concentration dans les phénomènes d'agrégation (voir chapitre IV), ces simples changements peuvent expliquer de telles différences.

Nous nous sommes aperçus que nous ne pouvons jamais modéliser correctement la diffusion pour des grandes valeurs du vecteur de diffusion. En effet, la diffusion est sensible à la forme globale des particules pour les petites valeurs de  $q$ . Par contre, en explorant le domaine des grandes valeurs de  $q$  nous nous rapprochons du domaine de la diffraction et la diffusion est plus sensible à la position des atomes et au facteur de structure. Pour obtenir alors une meilleure superposition des courbes calculées avec les courbes expérimentales, il nous faut tenir compte de la position des atomes dans les molécules étudiées. Comme nous connaissons la structure de l'imogolite et les positions des atomes dans la molécule, nous pouvons calculer le facteur de structure et donc la diffusion produite par une fibre d'imogolite de la manière suivante.

L'amplitude de l'onde diffusée est définie par l'expression générale :

$$A(q) = A_e(q) \sum_k f_k \cos(\vec{q} \cdot \overrightarrow{OM_k})$$

$f_k$  est le facteur de diffusion d'un atome,  $\overrightarrow{OM_k}$  est le vecteur reliant le centre de la particule O, défini arbitrairement, et  $M_k$  le centre de l'atome k.  $A_e(q)$  est l'amplitude diffusée par un électron.

Dans le repère  $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{z})$ , les vecteurs  $\vec{q}$  et  $\overrightarrow{OM_k}$  s'expriment par :

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} 0 \\ q \sin\theta \\ q \cos\theta \end{pmatrix} \quad \overrightarrow{OM_k} = \begin{pmatrix} r_k \cos\varphi \\ -r_k \sin\varphi \\ z \end{pmatrix}$$

D'où le produit scalaire :

$$\vec{q} \cdot \overrightarrow{OM_k} = -q r_k \sin\theta \sin\varphi + q z \cos\theta$$

$$A(q) = A_e(q) \sum_k f_k (\cos(qz \cos\theta) \cos(qr_k \sin\varphi \sin\theta) + \sin(qr_k \sin\varphi \sin\theta) \sin(qz \cos\theta))$$

La particule étant mobile dans l'espace, nous pouvons considérer, en gardant  $q$  comme invariant, que la particule tourne d'une part autour de son axe de symétrie (en faisant varier  $\varphi$  de 0 à  $2\pi$ ) et puis autour de son centre de symétrie (en faisant varier  $\theta$ ). Nous obtenons alors une amplitude moyenne :

$$\langle A(q) \rangle = A_e(q) \sum_k f_k \cos(qz \cos\theta) \int_0^{2\pi} \cos(q r_k \sin\varphi \sin\theta) d\varphi$$

$$\langle A(q) \rangle = A_e(q) \sum_k f_k \cos(qz \cos\theta) J_0(q r_k \sin\theta)$$

Pour obtenir l'intensité diffusée par un cylindre isolé, il faut élever l'amplitude au carré et moyenner la diffusion sur  $\cos\theta$ .

Nous obtenons alors :

$$I(q) = I_e^2 \int_0^{\pi/2} \left( \sum_k f_k \cos(qz \cos\theta) J_0(q r_k \sin\theta) \right)^2 \sin\theta d\theta$$

Nous avons donc appliqué ces calculs à l'imogolite en utilisant les coordonnées données par Cradwick [5] pour des tubes de 20 Å ou 24 Å de diamètre. Nous obtenons les résultats suivants (figure III.23) :

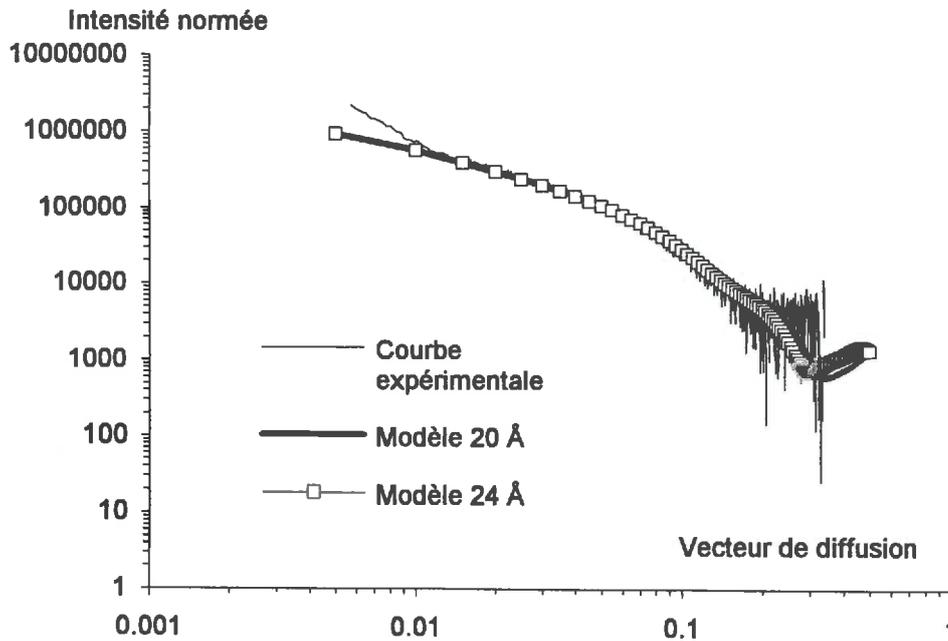


Figure III.23 : Comparaison de l'intensité diffusée par une suspension d'imogolite de synthèse ( $Al/Si = 2$ ,  $OH/Al = 1$ ) avec les modèles calculés à partir du facteur de structure déterminé pour les deux séries de coordonnées données par Cradwick [5] pour des fibres de 600 Å de long.

Nous remarquons qu'il n'est pas possible de modéliser parfaitement la courbe expérimentale. Le modèle qui s'en rapproche le plus est celui constitué de trois fibres associées, chacune de 24 Å de diamètre. Ce modèle est calculé à partir des coordonnées des atomes données par Cradwick et ne prend pas en compte la couche d'eau organisée qui est en surface du colloïde. Si nous calculons le facteur de structure en tenant compte de cette couche d'eau, nous n'améliorons que très peu le modèle. De même, si nous augmentons la longueur des fibres, l'ajustement avec la courbe expérimentale n'est pas meilleur. **En fait, dans le domaine des grandes valeurs du vecteur de diffusion, l'intensité diffusée expérimentale est toujours inférieure à l'intensité calculée.** Le modèle proposé par Cradwick est donc "trop diffusant", cela peut signifier qu'il contient trop d'atomes. Les lacunes ou défauts dans l'imogolite semblent être relativement importantes sans pour cela remettre en question l'ordre qui apparaît en microdiffraction. De plus, nous avons effectué des calculs en translatant la

maille définie par Cradwick et non à partir d'une construction hélicoïdale. Il est possible que la mauvaise superposition des courbes expérimentales et théoriques dans le domaine des fortes valeurs de  $q$  soit liée à cette approximation.

### 6.2. Les allophanes.

Nous avons étudié deux types d'allophanes de même rapport  $Al/Si = 2$  :

- l'un synthétisé en conditions décimolaires pour un rapport d'hydrolyse de 2,
- l'autre synthétisé en conditions millimolaires pour un rapport d'hydrolyse de 3.

Ainsi, nous avons essayé de calculer les rayons de giration des colloïdes en suspension. Cela n'a pu être possible que pour les colloïdes synthétisés en conditions décimolaires. Nous avons déterminé ce rayon, à partir de la courbe de Guinier (figure III.24), comme étant égal à 23 Å.

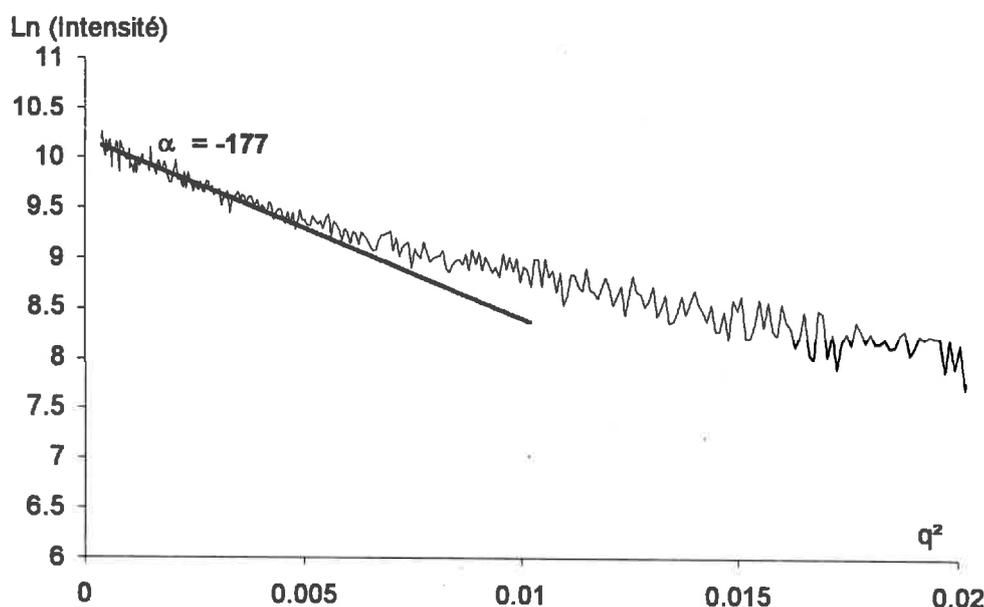


Figure III.24 : Courbe de Guinier pour une suspension d'allophanes synthétisés en conditions décimolaires,  $Al/Si = 2$ ,  $OH/Al = 2$ .

A partir de ces données, nous avons essayé de modéliser cette courbe. En partant des données de la littérature, nous avons choisi comme modèle un ensemble de sphères de rayon 30 Å correspondant au rayon déterminé à partir du rayon de giration. Ce modèle ne nous a pas donné une bonne approximation

de la courbe. Par contre, nous obtenons une meilleure approximation avec une suspension de sphères creuses de 20 Å de rayon externe et 12 Å de rayon interne (figure III.25). Ces particules ont alors un rayon de giration de 17 Å. La superposition n'est pourtant pas parfaite. Si nous utilisons maintenant un modèle de cylindres creux de mêmes rayons externe et interne et de longueur 20 Å, ce qui correspond à un même rayon de giration, les deux courbes se superposent mieux. Rappelons que pour comparer des particules de formes différentes, il est nécessaire que celles-ci aient un rayon de giration identique.

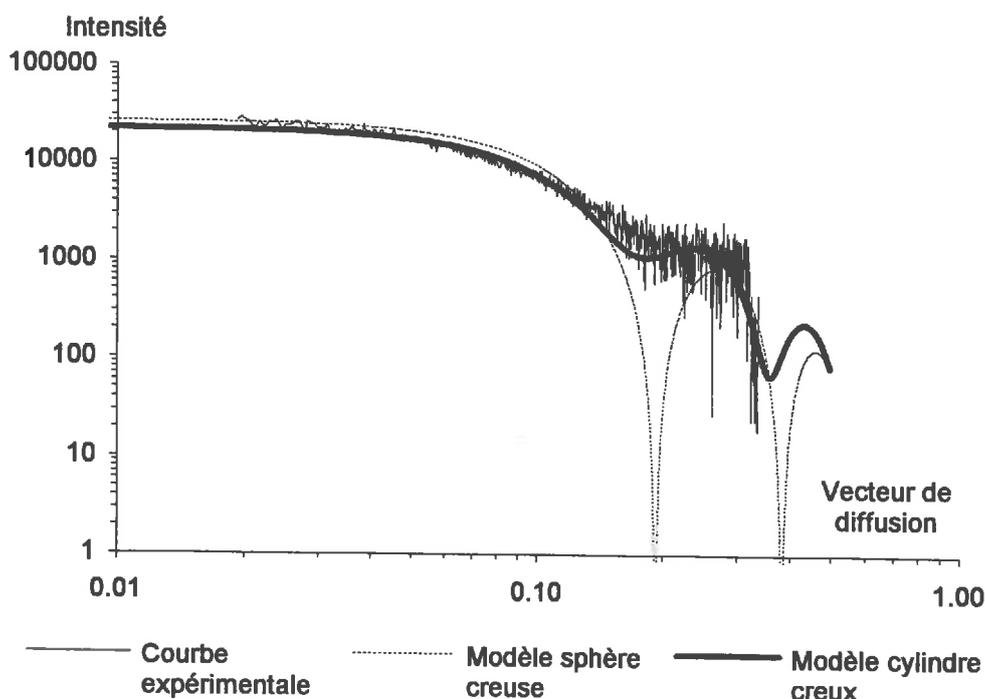


Figure III.25 : Comparaison de l'intensité diffusée par une suspension d'allophanes synthétisés en conditions décimolaires, soit avec des sphères creuses de 20 Å de rayon externe et de 12 Å de rayon interne, soit avec des cylindres creux de mêmes rayons et de longueur 20 Å.

Nous pouvons donc estimer que les allophanes synthétisés en conditions décimolaires sont des petits cylindres creux, deux fois plus larges que les fibres d'imogolite et bien plus courts. Les tailles que nous donnons ici ont un degré de précision de plus ou moins deux angströms (10 à 20 %). Si nous augmentons la taille de la couche aluminosilicatée jusqu'à 15 Å, il est possible également de modéliser la courbe. La meilleure modélisation semble être un mélange de cylindres dont la couche à une épaisseur variable entre 8 et 15 Å, ce qui correspond à une couche octaédrique entourée d'une à deux couches

tétraédriques. Quoi qu'il en soit, il semble que même un cylindre ne reproduise pas parfaitement la forme de l'allophane. Celui-ci aurait une forme comprise entre la sphère parfaite et le cylindre, c'est-à-dire qu'il ressemblerait à un ovoïde.

Remarquons que les tailles observées ne correspondent pas aux tailles des "micelles" observées juste après l'hydrolyse pour ces mêmes suspensions. La forme "micelle" ne se conserve donc pas lors de la condensation.

Ici, il nous est impossible de préciser le modèle car nous ne connaissons pas parfaitement la structure de l'allophane, nous ne pouvons donc pas calculer son facteur de structure.

Si maintenant nous essayons de modéliser la courbe de diffusion obtenue pour une suspension d'allophanes synthétisés en conditions millimolaires à un rapport d'hydrolyse de 3, nous observons (figure III.26) qu'il est impossible de modéliser la totalité de la courbe, les allophanes élémentaires ayant tendance à s'agréger. L'agrégation sera plus spécifiquement étudiée au chapitre IV. Nous avons ici pris comme modèle des sphères creuses agrégées. Pour des sphères de rayon externe 16 Å et de rayon interne 4 Å associées par quatre, nous obtenons une bonne superposition de la courbe expérimentale et de la courbe calculée. L'accord se fait également pour des tailles supérieures ou inférieures de 2 Å. Si nous prenons un autre modèle de forme différente mais de rayon de giration identique, nous n'obtenons pas de meilleure approximation. Nous pouvons donc en conclure que l'allophane ainsi synthétisé est bien un sphéroïde de 30 Å environ de diamètre. Ceci correspond aux données de la littérature qui donnent un diamètre pour l'allophane compris entre 30 et 50 Å. L'épaisseur de la couche aluminosilicatée est ici estimée à 12 Å, ce qui correspond à une couche octaédrique entourée de part et d'autre d'une couche tétraédrique.

Nous avons également tenté de déterminer la taille et la forme d'allophanes obtenus pour des rapports Al/Si différents mais il n'a pas été possible de modéliser les courbes obtenues (figure IV.10).

En conclusion, nous pouvons décrire les allophanes comme des colloïdes de diamètre global de 30 à 40 Å dont la forme varie en fonction des conditions physico-chimiques de la synthèse.

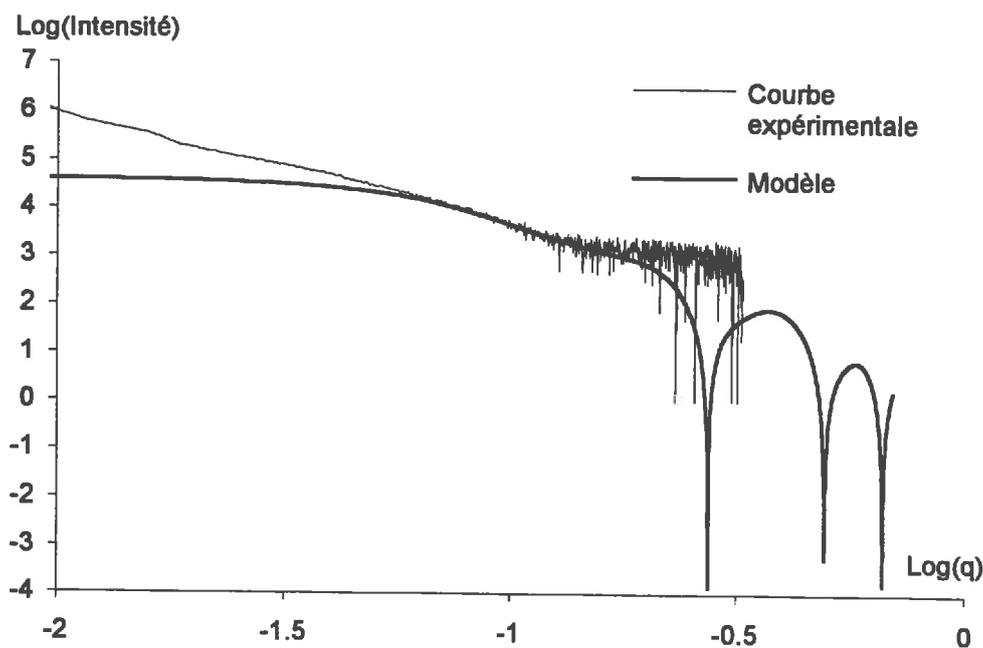


Figure III.26 : Comparaison de l'intensité diffusée par une suspension d'allophanes synthétisés en conditions millimolaires avec un modèle de sphères creuses de rayon externe 16 Å et de rayon interne 4 Å associées par quatre.

### III.7. STRUCTURE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.

Nous n'avons malheureusement pu étudier en détail tous les types d'allophanes et nous nous sommes spécifiquement intéressés à l'allophane qui se formait pour une même composition chimique de la solution initiale que l'imogolite, mais pour une concentration différente. Il paraissait en effet étrange de pouvoir synthétiser dans un cas, un minéral quasi cristallin formant des fibres régulières et dans l'autre des espèces moins bien ordonnées qui apparaissaient, en microscopie, sous forme de sphéroïdes agrégés. Nous avons montré au chapitre II que nous pouvions former plusieurs précurseurs avant l'étape de chauffage. Ces précurseurs sont les structures de base qui vont se condenser pour former les allophanes. Il apparaît que la composition chimique des allophanes formés n'est pas homogène. Lorsque nous déterminons la composition chimique du produit lyophilisé, il s'agit en fait d'une moyenne. Les allophanes semblent ne pas être tous identiques. Si nous expliquons la formation des allophanes comme la condensation de précurseurs différents, il apparaît que les quantités respectives des différents précurseurs ne vont pas être identiques

dans chaque particule. Les allophanes formés vont alors avoir localement une structure soit de type imogolite, soit de type halloysite, soit encore plus condensée ce qui correspond au modèle proposé par MacKenzie et al. [15]. **Il n'y aurait alors pas de séparation entre des allophanes à structure de type uniquement imogolite ou uniquement halloysite.** Le rapport Al/Si de l'allophane ainsi synthétisé pourrait dépendre de la quantité disponible de chaque précurseur.

Nous avons également remarqué qu'il était fort probable que l'épaisseur de la couche aluminosilicatée soit de plus de 10 Å sur au moins une partie de la structure. Il est alors possible d'imaginer que les précurseurs se condensent au niveau des octaèdres d'aluminium, et que les tétraèdres de silicium sont disposés soit à l'intérieur du sphéroïde, soit à l'extérieur comme nous le présentons sur la figure III.27.

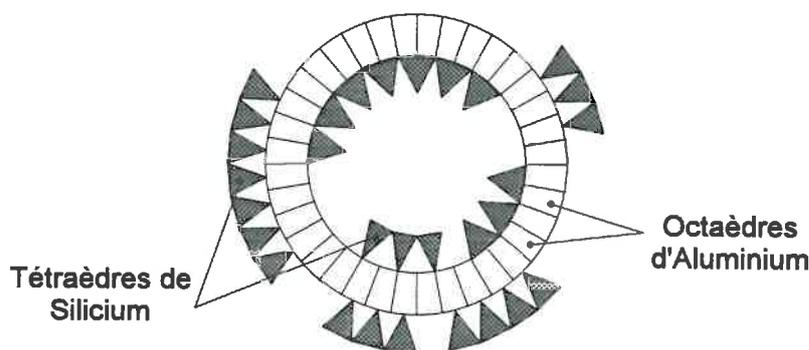


Figure III.27 : Structure proposée pour la particule d'allophane.

Pour vérifier cela, il serait intéressant de déterminer le point isoélectrique de ces particules afin de vérifier si la surface externe est uniquement une surface alumineuse, comme dans le cas de l'imogolite, ou s'il s'agit bien d'un mélange de surfaces alumineuse et siliceuse.

En ce qui concerne l'imogolite, nous avons pu vérifier les observations faites par différents auteurs ainsi que la structure proposée par Cradwick et al [5]. Malgré tout, il nous faut apporter quelques nuances. Les courbes calculées à partir du facteur de structure, et donc des coordonnées atomiques déterminées par cet auteur, se sont révélées trop "diffusantes" par rapport aux courbes expérimentales : la quantité de matière diffusante est en réalité plus faible et les lacunes plus nombreuses que ce que proposait Cradwick. De plus, il nous est apparu difficile de comprendre la formation d'un cylindre parfait à partir de l'espèce protoimogolite que nous avons identifiée. Par contre, il est aisé de comprendre la condensation de la protoimogolite en rubans qui pourraient

s'enrouler de manière hélicoïdale. Comme nous l'avons déjà discuté, nous constatons que l'imogolite peut très bien se décrire comme l'enroulement hélicoïdal d'une maille de 4.2 Å. Ce modèle expliquerait alors l'absence de réflexion à 8.4 Å. Cet enroulement ne serait pas parfait et formerait de nombreuses lacunes, ce qui expliquerait également la grande accessibilité de l'intérieur du tube. ***L'imogolite serait donc un ruban enroulé sur lui-même.***

### **III.8. ETUDE DES PROPRIETES DE SURFACE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.**

Nous avons travaillé dans les mêmes conditions que dans le paragraphe II.7. Nous avons étudié les charges développées par l'imogolite et les allophanes formés pour un rapport d'hydrolyse de 1. Dans les deux cas, nous avons coexistence de ces colloïdes avec un gel de silice amorphe comme dans les suspensions de précurseurs, ce qui peut compliquer les interprétations. De plus, l'imogolite et les allophanes ont la propriété de s'agréger. En effectuant les titrages, nous avons constaté que la quantité relative de protons adsorbés ou désorbés dépendait de la concentration de la suspension. Nous avons également remarqué qu'une agitation de la suspension forte et constante était nécessaire pour pouvoir comparer les résultats entre eux. De plus, à partir d'une certaine concentration (supérieure à 0.5 g/l pour l'imogolite), nous avons constaté la formation de gels, la suspension devenant alors hétérogène en faisant coexister une phase sol et une phase gel. Nous avons donc travaillé en conditions de concentration identiques (0.2 g/l) pour l'imogolite et les allophanes, ces conditions sont les mêmes que celle utilisées précédemment pour l'étude des précurseurs.

La figure III.28 présente le titrage de l'imogolite.

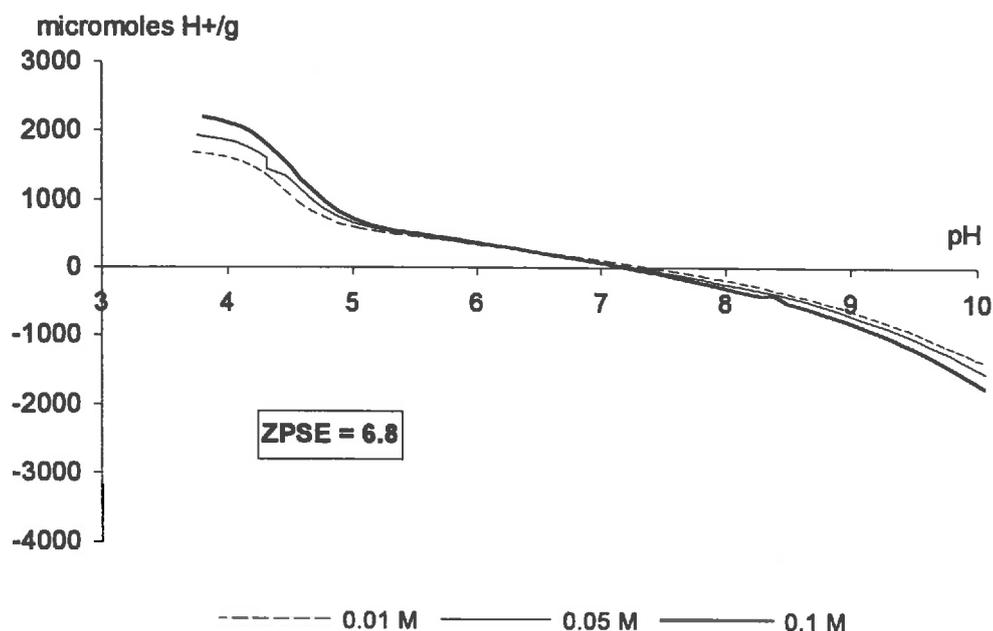


Figure III.28 : Mesure du point d'effet de sel nul pour l'imogolite synthétisée pour des rapports Al/Si = 2 et OH/Al = 1 dans des conditions de concentration initiale millimolaire.

Nous remarquons dans ce cas un croisement des courbes obtenues pour différentes forces ioniques pour un pH de 6.8 pour l'imogolite. Ce croisement se fait pour une valeur légèrement positive du bilan de proton  $QH^+$ . Ce faible décalage pourrait être dû à l'adsorption d'anions ou à la grande porosité de l'imogolite. Ce décalage étant faible, nous pouvons, en première approximation, assimiler ce point d'effet de sel nul au point de charge nulle. Nous remarquons que cette valeur est équivalente à celle déterminée par Harsch (pH 6.5) en milieu NaCl. En comparant avec les résultats obtenus pour la protoimogolite nous constatons que la valeur du point de charge nulle est du même ordre de grandeur mais légèrement plus acide. Les sites réactifs sont globalement les mêmes mais arrangés différemment, la quantité des sites SiOH est cependant moins importante par rapport aux sites AlOH que dans la protoimogolite. De plus, la quantité de protons adsorbés à un pH donné n'est que légèrement inférieure à celle adsorbée par une même quantité en masse de protoimogolite. L'imogolite n'a donc perdu que peu de charge par rapport à la protoimogolite. Ceci va dans le sens d'une accessibilité identique pour les charges externes (Al-OH) et les charges internes (Si-OH) du tube d'imogolite. De plus, l'extérieur du tube d'imogolite est une surface de gibbsite. La gibbsite a un point de charge nulle pour une valeur d'environ 9 unités pH. Cette valeur est supérieure à celle de

l'imogolite et montre que les groupements hydroxyles portés par le silicium ont une influence sur les charges globales de surface de l'imogolite.

Pour l'allophane ou les allophanes synthétisés de rapport Al/Si = 2 (figure III.29), nous avons un croisement des différentes courbes moins net que précédemment pour une valeur de pH comprise entre 7.5 et 8.5. ce croisement ne se situe pas sur l'axe des abscisses mais pour  $QH^+$  négatif, comme dans le cas du protoallophane. L'allophane possède donc cette même propriété d'adsorption spécifique vis-à-vis des cations, de développement d'une charge permanente, d'existence d'une acidité initiale non prise en compte dans les calculs ou de la superposition de phénomènes de diffusion qui pourraient intervenir dans le cas de particules poreuses (il est en effet possible que l'allophane, sphéroïde creux, possèdent de nombreux petits pores au travers desquels les ions doivent diffuser avant d'atteindre la surface interne des particules). Le point d'effet de sel nul se produit pour une valeur de pH plus basique que celle du précurseur. La condensation des petites unités peut modifier cette valeur.

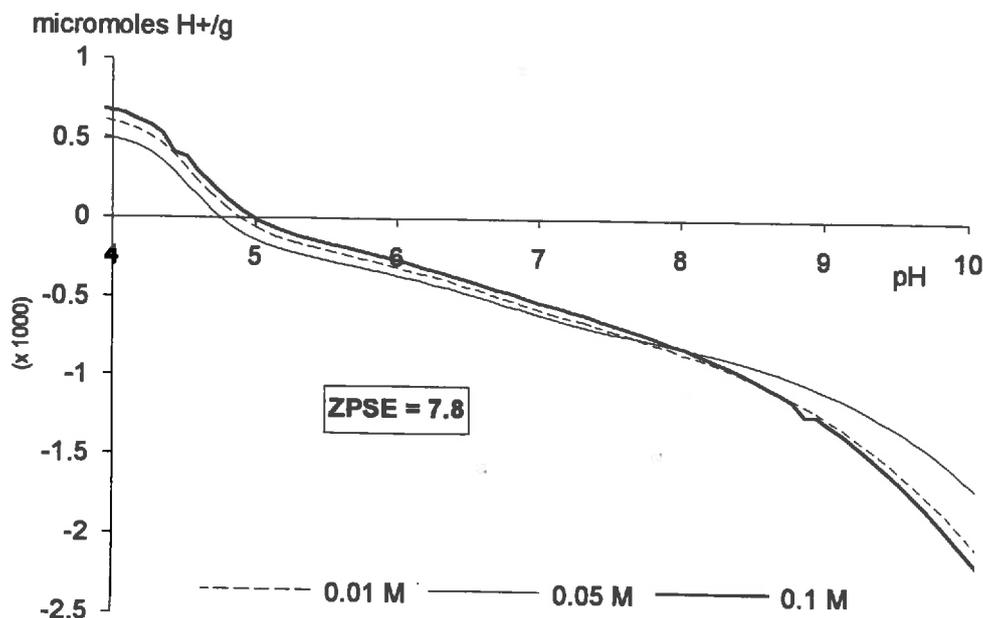


Figure III.29 : Mesure du point d'effet de sel nul de l'allophane synthétisé pour des rapports Al/Si = 2 et OH/Al = 1 en conditions de concentration initiale décimolaire.

D'une manière générale, nous pouvons remarquer que la quantité de charges de surface est très importante, mais nous ne pouvons l'attribuer à l'allophane ou à l'imogolite puisque ces colloïdes coexistent avec un gel de silice.

D'autre part, nous pouvons remarquer que, dans les sols acides, ces colloïdes vont développer des charges positives qui seront de nombreux sites potentiels pour les anions. Mais la propriété d'agrégation de ces colloïdes va avoir pour effet de diminuer l'importance de ces charges de surface.

### III.9. DISCUSSION ET CONCLUSIONS.

Le passage de la forme précurseur, protoimogolite ou protoallophane, à la forme polymérisée stable, imogolite ou allophanes, nécessite une période de chauffage ou de maturation. Ces réactions de polymérisation sont soit productrices de protons, soit consommatrices d'hydroxyles. La formation d'imogolite se fait à partir du monomère protoimogolite par condensation au niveau des aluminiums. Les réactions possibles pourront alors être :



Seule la réaction (3) est productrice de protons et semble donc la plus probable. Le calcul des charges partielles nous a d'ailleurs indiqué que l'oxygène des molécules d'eau était réactif. Il est possible que, lorsque la suspension est chauffée, les équilibres soient déplacés et ces réactions de condensation favorisées.

Nous avons pu vérifier la structure locale de l'imogolite. De plus, nous avons étudié la forme des particules en Diffusion Centrale des Rayons X. Ainsi, nous avons constaté que l'imogolite peut se décrire comme un cylindre creux de 20 Å de diamètre externe et de 8 Å de diamètre interne, ce qui donne une épaisseur de la couche aluminosilicatée de 6 Å environ, et d'une longueur supérieure à 500 Å. Cette structure semble comporter de nombreuses lacunes. En fait, nous pouvons proposer un modèle de polymérisation qui se développe suivant un axe hélicoïdal sous forme d'un enroulement de rubans. La maille pouvant décrire ce système aurait alors une taille de 4.2 Å le long de l'axe c. Le point de charge nulle de l'imogolite est à pH 6.8. Ceci nous montre qu'en plus des groupements AlOH externes, qui seuls donneraient un ZPC aux alentours de pH 9, les groupements SiOH internes contribuent aux échanges ioniques. La structure de l'imogolite est donc une structure ouverte.

Dans le cas des allophanes, la suspension initiale est hétérogène et comprend au moins trois précurseurs de structures différentes : la protoimogolite et les protoallophanes de type kaolinite ou plus siliceux. Il semble que ces précurseurs ne se polymérisent pas séparément mais forment des structures mixtes. La condensation semble se faire également au niveau des siliciums. Les réactions pourraient alors être :



Comme le pH diminue durant la polymérisation, seules les réactions (4) et (6) sont possibles. Nous obtenons alors des colloïdes dont la structure n'est pas strictement identique d'une particule à l'autre, en particulier dont la composition chimique peut varier autour d'une valeur moyenne, mais qui ont des structures locales définies qui se rapprochent de la structure de l'imogolite pour partie et aussi de celle de l'halloysite. Le nombre relatif de ces structures dans la particule est variable (figure III.27).

L'étude en Diffusion Centrale des Rayons X des allophanes formés pour des conditions décimolaires nous a montré que ceux-ci développent une forme cylindrique. Ceux formés pour un rapport d'hydrolyse de 2 apparaissent en effet comme des petits cylindres de 20 Å de long, de 40 Å de diamètre externe et de 24 Å de diamètre interne. Ce cylindre n'est pas parfait et pourrait avoir une forme plus ou moins ovoïdale. Du fait de l'irrégularité de la structure, ce cylindre ne peut croître pour former des fibres. L'épaisseur de la couche aluminosilicatée est d'environ 8 Å ce qui est supérieur à celle qui constitue l'imogolite. Nous proposons une structure qui aurait globalement cette taille : une couche gibbsitique entourée de part et d'autre de groupements siliceux formant localement des structures de type imogolite ou halloysite. Pour connaître les groupements développés sur la surface externe de ces particules, il serait alors intéressant de mesurer le point isoélectrique de ces particules creuses.

Nous avons également étudié en Diffusion Centrale des Rayons X l'allophane qui se forme pour des concentrations initiales millimolaires et un rapport d'hydrolyse de 3. Pour celui-ci, nous n'avons pas observé la même forme que précédemment mais plutôt une forme sphéroïdale, de diamètre externe de

32 Å, donc inférieur à celui du cylindre, et dont l'épaisseur de la couche aluminosilicatée est supérieure (12 Å).

Il semble que nous puissions justifier l'utilisation du terme allophane au pluriel. Il n'y a pas un seul type d'allophane mais plusieurs types. Quel est le critère qui nous permettrait de les différencier ? Il nous apparait que les conditions de formation de ces colloïdes jouent un grand rôle sur la structure finale. Le milieu de synthèse du minéral, s'il est possible de le connaître, pourrait être un moyen de reconnaître les différents allophanes.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.**

- [1] Yoshinaga N., Aomine S., 1962b, Imogolite in some Ando soils, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **8**, 22-29.
- [2] Yoshinaga N., Yotsumoto H., Ibe K., 1968, An electron microscopic study of soil allophane with ordered structure, *Am. Miner.*, **53**, 319-323.
- [3] Wada K., Yoshinaga N., 1969, The structure of imogolite, *Am. Miner.*, **54**, 50-71.
- [4] Russell J.D., McHardy W.J., Fraser A.R., 1969, Imogolite : a unique aluminosilicate, *Clay Miner.*, **8**, 87-99.
- [5] Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D., Masson C.R., Wada K., Yoshinaga N., 1972, Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure, *Nature Phys. Sci.*, **240**, 187-189.
- [6] Barron P.F., Wilson M.A., Campbell A.S., Frost R.L., 1982, Detection of imogolite in soils using <sup>29</sup>Si NMR, *Nature*, **299**, 616-618.
- [7] Henmi T., Wada K., 1976, Morphology and composition of allophane, *Am. Miner.*, **61**, 379-390.
- [8] Goodman B.A., Russell J.D., Montez B., Olfield E., Kirkpatrick R.J., 1985, Structural studies of imogolite and allophanes by aluminium-27 and silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, *Phys. Chem. Mineral.*, **12**, 342-346.
- [9] Parfitt R.L., Henmi T., 1980, Structure of some allophanes from New Zealand, *Clays Clay Miner.*, **28**, 285-294.
- [10] Hall P.L., Churchman G.L., Theng B.K.G., 1985, Size distribution of allophane unit particules in aqueous suspensions, *Clays and Clay Min.*, **33**, 345-349.
- [11] Wada K., 1967, A structural scheme of soil allophane, *Amer. Miner.*, **52**, 690-708.
- [12] Udagawa S., Nakada T., Nakahira M., 1970, Molecular structure of allophane as revealed by its thermal transformation, in *Proc. Int. Clay Conf., Tokyo 1969*, vol. 1, L.Heller ed. Israel Univ. Press, Jerusalem, 151-159.
- [13] Parfitt R.L., Furkert R.J., Henmi T., 1980, Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra, *Clays Clay Miner.*, **28**, 328-334.

- [14] Wilson M.A., McCarthy S.A., Fredericks P.M., 1986, Structure of poorly-ordered aluminosilicates, *Clay Min.*, **21**, 879-897.
- [15] Wilson M.A., Wada K., Wada S.I., Kakuto Y., 1988, Thermal Transformation of synthetic allophane and imogolite as revealed by Nuclear Magnetic Resonance, *Clay Min.*, **23**, 175-190.
- [16] MacKenzie K.J.D., Bowden M.E., Meinhold R.H., 1991, The Structure and thermal transformations of allophanes studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  High Resolution Solid-State NMR, *Clays and Clay Min.*, **39**, 377-346.
- [17] Wells N., Childs C.W., Downes C.J., 1977, Silica Springs, Tongariro National Park, New Zeland - analyses of the spring water and characterisation of the aluminosilicate deposit, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1497-1506.
- [18] Childs C.W., Parfitt R.L., Newman R.H., 1990, Structural Studies of Silica Spring Allophane, *Clay Min.*, **25**, 329-341.
- [19] Wada S.I., Eto A., Wada K., 1979, Synthetic allophane and imogolite, *J. Soil Sci.*, **30**, 347-355.
- [20] Egashira K., Aomine S., 1974, Effects of drying and heating on the surface area of allophane and imogolite, *Clay Sci.*, **4**, 231-242.
- [21] Wada S.I., Wada K., 1977, Density and structure of allophane, *Clay Min.*, **12**, 289-298.
- [22] Harsch J., communication personnelle.
- [23] Perrot K.W., 1977, Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates, *Clays and Clay Min.*, **25**, 417-421.
- [24] Wada S.I., 1987, Adsorption of Al(III) on allophane, imogolite, goethite, and noncrystalline silica and the extractability of the adsorbed Al(III) in 1 M KCl solution, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **33**, 487-491.
- [25] Clark C.J., MacBride M.B., 1984, Cation and anion retention by natural and synthetic allophane and imogolite, **32**, 291-299.
- [26] Wada K., Matsubara I., 1968, Differential formation of allophane, "imogolite" and gibbsite in the Kitakami pumice bed, *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci., Adelaide, Sous Australia*, **3**, 123-131.

- [27] Theng B.K.G., Russel M., Churchman G.J., Parfitt R.L., 1982, Surface properties of allophane, halloysite and imogolite, *Clays Clay Min.*, **30**, 143-149.



## **CHAPITRE IV**

### **AGREGATION DES PARTICULES FORMATION DE GELS.**

## SOMMAIRE

IV.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES .....	133
1.1. La notion d'objet fractal.....	133
1.1.1. La notion de mesure sur un objet fractal.....	134
1.1.2. Propriétés d'homothétie ou d'autosimilarité.....	135
1.1.3. Mesure de la dimension fractale d'un agrégat. ....	136
1.1.4. Notion de fractal statistique.....	139
1.1.5. Calcul de la dimension fractale d'un agrégat réel. ....	139
1.2. L'agrégation.....	140
1.3. L'agrégation des allophanes ou de l'imogolite.....	143
1.4. La formation de gels. ....	145
IV.2. AGREGATS D'ALLOPHANES. ....	146
2.1. Allophanes de rapports Al/Si différents. ....	147
2.2. Rôle du pH sur l'agrégation. ....	149
2.3. Allophanes naturels. ....	152
2.4. Conclusion.....	155
IV.3. AGREGATS D'IMOGOLITE. ....	155
3.1. Rôle du pH sur l'agrégation. ....	156
3.2. Rôle du contre-ion. ....	158
3.3. Conclusion.....	159
IV.4. CONCLUSIONS ET CONSEQUENCES.....	160
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. ....	162

## CHAPITRE IV

### AGREGATION DES PARTICULES FORMATION DE GELS.

Dans les sols, l'imogolite se retrouve sous forme d'agrégats plastiques ou de films entourant des ponces. Les allophanes, comme nous pouvons l'observer sur des coupes de sols volcaniques en microscopie électronique à transmission, forment des agrégats entre eux ou avec la matière organique. Nous avons vu précédemment qu'il était impossible d'obtenir une suspension stable d'allophanes ou d'imogolite isolés mais que ces aluminosilicates avaient une tendance naturelle à l'agrégation.

Après avoir fait quelques rappels bibliographiques sur la structure des agrégats et des gels, nous allons, dans ce chapitre, présenter les modes d'agrégation et les facteurs influençant cette agrégation dans des suspensions d'imogolite ou d'allophanes de synthèse.

#### **IV.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.**

Des particules en suspension dans un solvant se déplacent, en particulier sous l'action du mouvement Brownien. Lorsque deux particules arrivent en contact, elles peuvent s'accrocher par des liaisons plus ou moins fortes. Pour qu'il y ait collage, il est nécessaire de vaincre les forces de répulsion électrostatique. Il s'agit alors d'agrégation de petites particules en amas plus importants. Ces objets développent une forme difficilement descriptible par la géométrie euclidienne. Il faut donc, avant de poursuivre la description des phénomènes d'agrégation, nous familiariser avec une notion mathématique récente : les fractales.

##### **1.1. La notion d'objet fractal [1].**

Le terme fractal a été introduit par Mandelbrot [2, 3] pour définir un objet qui a été fractionné à l'infini. Comme l'a fait remarqué ce dernier, les nuages ne sont pas des sphères, ni les montagnes des cônes. La description de la forme de tels objets ne peut se faire aisément par la simple géométrie euclidienne.

Plus généralement, un objet fractal est un ensemble qui présente des irrégularités à toutes les échelles. Cette géométrie fractale apparaît donc comme le complément à la géométrie euclidienne et à la symétrie cristalline ou quasi-cristalline. Nous allons maintenant rappeler l'essentiel des propriétés liées à cette géométrie.

### 1.1.1. La notion de mesure sur un objet fractal.

Appelons  $\mathcal{M}$  la mesure d'une dimension caractéristique d'un objet en géométrie euclidienne : longueur, surface ou volume. Pour effectuer cette mesure, nous réalisons un pavage de l'objet par des éléments unités. Soit  $\varepsilon$  la taille d'un élément unité, la mesure  $\mathcal{M}$  s'exprime par la relation :

$$\mathcal{M} = N(\varepsilon) \varepsilon^d \quad (1)$$

où  $N(\varepsilon)$  représente le nombre d'éléments de taille  $\varepsilon$  nécessaires pour recouvrir l'objet et  $d$  la dimension de l'espace de l'objet :  $d = 1$  pour une courbe,  $d = 2$  pour une surface,  $d = 3$  pour un volume.

Lorsque  $\varepsilon \rightarrow 0$ , la mesure  $\mathcal{M}$ , indépendante du choix de la valeur  $\varepsilon$ , est obtenue par passage à la limite au moyen des intégrales multiples sur une courbe, une surface ou un volume.

Cantor, Peano [1] ont montré qu'il existe des objets pathologiques pour lesquels cette méthode est mise en défaut : la mesure de  $\mathcal{M}$  croît indéfiniment lorsque  $\varepsilon$  décroît. L'exemple le plus connu a été donné par Richardson [5] qui, cherchant à mesurer la côte de la Bretagne, a trouvé que la longueur mesurée  $L(\varepsilon)$  variait comme  $\varepsilon^{-\rho}$ , avec  $\rho$  constant, quand  $\varepsilon$  tend vers 0. Ainsi, il n'est pas possible de donner une longueur précise à cette ligne de côte qui s'avère partout ***non rectifiable et non dérivable***.

Cette propriété est la première caractéristique d'un objet fractal dont le contour ou la surface résiste à toute notion de plan tangent ou de ligne tangente.

Le nombre d'unités de mesure  $N(\varepsilon)$  varie comme  $\varepsilon^{-\alpha}$  avec  $\alpha = d + \rho$  qui peut se définir comme la ***dimension fractale*** de cette ligne de côte.

### 1.1.2. Propriétés d'homothétie ou d'autosimilarité.

Un objet fractal est **autosimilaire** : son "aspect" géométrique reste **identique à lui-même quelle que soit l'échelle d'observation**, ses propriétés géométriques obéissant à une relation d'homogénéité.

Pour illustrer ceci, repartons de la géométrie euclidienne en prenant par exemple un cube d'arête  $A$ . Découpons alors ce cube en cubes plus petits d'arête  $a$  telle que  $A = \lambda a$ . Soit  $V(A)$  le volume du cube, nous pouvons alors écrire :

$$V(A) = V(\lambda a) = \lambda^3 V(a) \quad (2)$$

Si à la place du cube, nous étudions un objet fractal de diamètre  $A$ , découpé en sous ensembles de diamètre  $a$ , la volume  $V(A)$  du fractal obéira à une relation analogue à la précédente :

$$V(A) = \lambda^D V(a) \quad (3)$$

où  $D$  est la dimension fractale.

Les relations (2) et (3) sont des **relations d'homogénéité**.

La figure IV.1 illustre un exemple d'agrégat fractal dit "déterministe" car il est construit à l'aide d'une méthode itérative qui reproduit une loi préalable et obéit à une relation d'homogénéité.

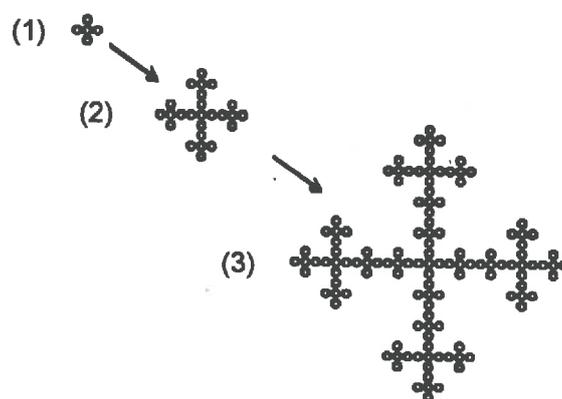


Figure IV.1 : Objet fractal à différentes échelles.

Le premier agrégat est obtenu en associant cinq petites sphères élémentaires (1). Puis cet agrégat, utilisé comme la sphère élémentaire précédente, est associé suivant la même loi géométrique pour former l'agrégat (2). Ainsi, à chaque étape ou itération, l'unité de base de la structure est

renormalisée et correspond à l'objet construit dans l'étape précédente. Nous obtenons alors une structure qui présente toujours le même aspect quel que soit le nombre d'itérations (donc l'échelle) utilisé. Il présente donc la propriété caractéristique d'un fractal : **l'homothétie par changement d'échelle ou autosimilarité**. Pour retrouver le fractal idéal au sens mathématique, il faut imaginer le même objet construit avec des sphères initiales de rayon nul. Un objet fractal est un objet mathématique défini à partir d'unités élémentaires sans dimension. L'agrégat présenté en figure IV.1 est caractérisé par deux paramètres dont dépend l'homothétie :

- le diamètre des objets formés à chaque étape : 3 fois l'unité renormalisée,
- le nombre d'unités renormalisées associées qui reste toujours égal à 5.

### 1.1.3. Mesure de la dimension fractale d'un agrégat.

En partant de l'exemple précédent, imaginons que nous arrêtons la construction de cet agrégat à l'itération  $p$ . Prenons comme unité de mesure la sphère initiale. Le diamètre  $L$  de l'agrégat alors obtenu est égal à  $3^p$  sphères initiales et le nombre  $N$  de ces sphères est égal à  $5^p$ . Nous pouvons alors écrire que  $\ln(N) = p \ln(5)$  et  $\ln(L) = p \ln(3)$ . D'où :

$$\frac{\ln(N)}{\ln(L)} = \frac{\ln(5)}{\ln(3)}$$

qui devient :

$$N = L^{\left(\frac{\ln(5)}{\ln(3)}\right)}$$

Ainsi, le nombre de particules initiales contenues dans l'agrégat de taille  $L$  varie comme  $L^D$  où l'exposant  $D = \frac{\ln(5)}{\ln(3)}$  est la dimension fractale de cet agrégat.

Si  $m_0$  est la masse des particules initiales et  $M$  la masse de l'agrégat, nous pouvons aussi écrire :

$$M = m_0 L^D$$

La dimension  $D$  ainsi définie est connue sous le nom de Dimension de Hausdorff-Besicovitch ou dimension de masse. L'exemple du tamis de Sierpinski (figure IV.2) illustre également cette notion de dimension fractale et la manière de la calculer. Cet agrégat, de dimension euclidienne 2, est également un agrégat

construit à l'aide d'une méthode itérative à partir d'un triangle élémentaire de côté  $L_1$ .

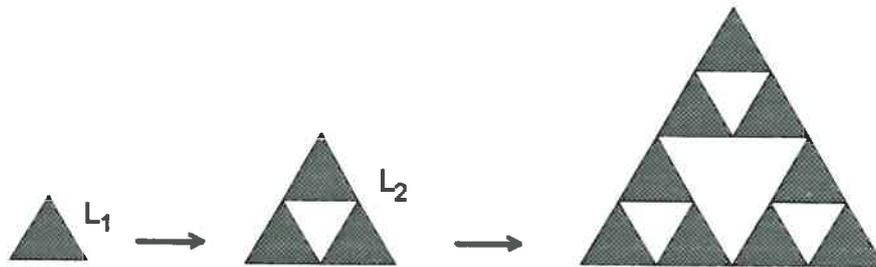


Figure IV.2 : Tamis de Sierpinski d'après [2].

La longueur  $L_2$  caractéristique de la première itération (b) est égale à deux fois la longueur  $L_1$ . De même, la masse  $M_2$  est égale à trois fois la masse  $M_1$ . En poursuivant cette agrégation jusqu'à l'itération  $p$ , nous obtenons :

$$L_p = 2 L_{p-1} = 2^p L_1$$

$$M_p = 3 M_{p-1} = 3^p M_1$$

La dimension fractale de cet objet est alors égale à :

$$D = \frac{\ln(3)}{\ln(2)} = 1.56$$

Lorsque la surface ou le contour  $S$  d'un objet suit le même type de loi ( $L \propto S^{D_f}$ ), il s'agit alors d'une dimension fractale de surface. C'est ce qu'illustre l'exemple figure IV.3 de la courbe de von Koch qui délimite le contour d'une surface construite par une méthode itérative, "l'île de von Koch". Il rend compte de la notion de rugosité.

De manière générale, tout fractal de masse (objet mathématique) est également un fractal de surface mais ce n'est pas toujours le cas pour un fractal réel.

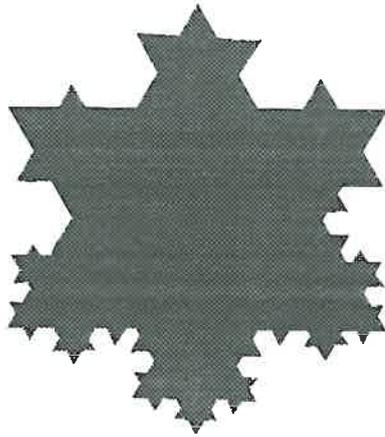


Figure IV.3 : "Courbe de von Koch", fractal de surface  $D_s = 1.26$  d'après [2].

Mandelbrot a popularisé la dimension de masse car elle s'avère en général applicable aux objets réels du type agrégats ou poreux au-dessus d'une certaine dimension minimum. Il faut en effet différencier les fractals, objets mathématiques, des objets fractals réels. Prenons l'exemple d'un agrégat tel que celui qui est représenté sur la figure IV.4. Cet agrégat est constitué d'unités élémentaires de taille  $a$ . Ces unités élémentaires s'associent en sous-unités fractales de taille  $B$ . Puis ces sous-unités s'agrègent en agrégat compact non fractal. Nous ne pourrions décrire cet objet comme fractal qu'au dessus d'une taille limite  $a$  correspondant à la taille de l'unité élémentaire et en deçà d'une taille supérieure  $B$ . Pour pouvoir décrire des objets physiques, il faut donc définir un domaine de validité de la géométrie fractale avant d'utiliser ces concepts.

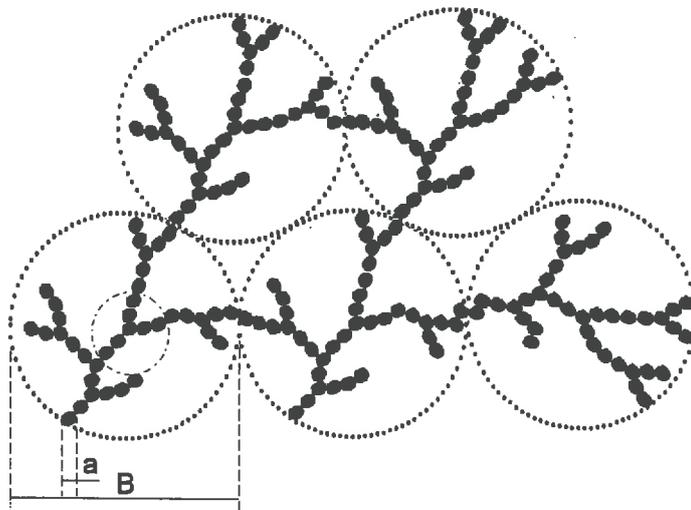


Figure IV.4 : Objet fractal limité d'une part par la dimension de l'unité de base  $a$  et d'autre part par la taille non infinie de l'objet suivant cette dimension fractale  $B$ .

Plus cet objet réel sera grand ( $N(\varepsilon) \rightarrow \infty$ ), plus il se rapprochera du fractal mathématique. Par exemple, si la particule initiale est à l'échelle de quelques atomes et l'agrégat a la taille du micron voire du bécher, ce qui est le cas d'un gel d'allophane, nous pouvons parler d'agrégat fractal.

#### 1.1.4. Notion de fractal statistique.

La plupart des systèmes réels ne sont pas construits à partir d'une loi géométrique simple comme dans les exemples précédents. Les associations de particules ou la porosité dans un solide se créent avec une ou plusieurs lois probabilistes. Dans ce cas, les propriétés précédentes ne sont observables que statistiquement et il est nécessaire d'examiner un très grand nombre d'objets de tailles finies ou d'explorer un très grand nombre de fois différentes parties d'un objet "infini" pour retrouver les propriétés d'autosimilarité et de dimension. La figure IV.5 montre la détermination de la dimension fractale  $D$  dans un objet réel : en associant la méthode du pavage à d'autres méthodes telles que celles de Bouligaud-Minkowski, il a été possible de montrer que dans une sphère de rayon  $r$  centrée sur le fractal, la masse de matière comprise à l'intérieur du volume exploré varie comme  $r^D$  avec  $D$  étant la dimension fractale de l'agrégat. Nous pouvons alors écrire la relation :

$$M \propto r^D$$

$r$  étant cette fois une *longueur vraie*.

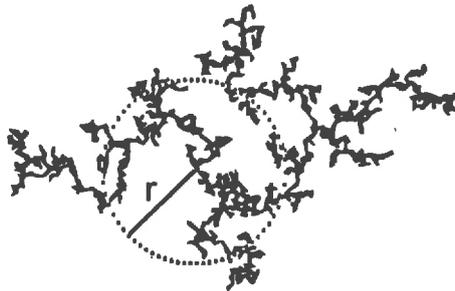


Figure IV.5 : Mesure de la dimension fractale statistique.

#### 1.1.5. Calcul de la dimension fractale d'un agrégat réel.

Une fois le domaine fractal défini, il faut se donner les moyens d'observer et d'analyser cette structure fractale. L'analyse d'image est un moyen pratique mais présente certaines limites. Une image bidimensionnelle est le résultat, en particulier pour des dépôts observés en microscopie électronique à transmission,

d'une projection sur un plan. Elle ne pourra décrire sans déformation des objets de dimension fractale supérieure à deux.

La Diffusion Centrale analyse un objet dans les trois dimensions et peut alors mieux décrire des objets fractals. En fait, l'intensité diffusée aux petits angles est, comme nous l'avons vu dans l'annexe I, la transformée de Fourier de la fonction caractéristique  $\gamma(r)$ . Or dans un agrégat,  $\gamma(r)$  est la convolution de deux fonctions,  $\gamma_0(r)$ , la fonction caractéristique de la particule unité et  $C(r)$  la probabilité de trouver deux points de l'amas à la distance  $r$ .

$$\gamma(r) = \gamma_0(r) \otimes C(r)$$

$C(r)$  est en fait l'autocorrélation de la fonction densité électronique  $\rho(r)$  :

$$C(r) = \rho(r) \otimes \rho(-r)$$

Or, la densité électronique s'exprime :

$$\rho = \frac{M}{V} \propto \frac{r^D}{r^d} \propto r^{(D-d)}$$

avec  $D$ , dimension fractale et  $d$  dimension euclidienne de l'espace. D'où :

$$C(r) \propto r^{(D-d)}$$

Il a été montré que la transformée de Fourier de  $C(r)$  varie alors comme  $q^{-2D_f + D_s}$ .

Dans le cas d'un fractal de masse  $D_f = D_s$ , d'où l'expression :

$$I(q) \propto q^{-D_f}$$

Pour des objets non fractals de dimension 3,  $D_f = 3$  et  $D_s = 2$  d'où  $I(q) \propto q^{-4}$ . Nous retrouvons alors la loi de Porod.

Dans notre cas, nous emploierons la diffusion centrale des rayons X pour observer les agrégats fractals de taille comprise entre 10 et 1000 Å.

### **1.2. L'agrégation.**

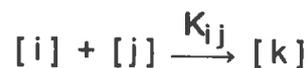
Les objets en suspension se déplacent dans un sol colloïdal. Les collisions qui se produisent peuvent aboutir à la formation d'agrégat. Les liaisons entre les colloïdes peuvent être de type électrostatique (liaison dipôle-dipôle), de type covalent ou de type Van der Waals.

Si, dans une suspension, toutes les particules sont chargées de la même manière, il existe une barrière répulsive due au potentiel électrostatique. Dans le cas des oxydes ou hydroxydes, les charges de surface vont varier avec le pH. La barrière électrostatique va donc varier de la même manière. La charge moyenne de la surface sera nulle au point de charge nulle ou ZPC. A ce moment, les particules pourront théoriquement plus facilement s'agréger.

Un autre facteur modifiant cette barrière électrostatique est le contre-ion. En effet, conformément à la théorie DLVO, une augmentation de la concentration du contre-ion en solution entraîne une diminution de la répulsion de la double couche et favorise l'agrégation.

Si la concentration en colloïdes augmente dans la solution, la probabilité de collision augmente également et donc la cinétique de l'agrégation s'accélère.

Cet aspect cinétique a été décrit par von Schmoluchowski en 1916 [7]. Il part du principe que deux agrégats de tailles différentes (constitués de  $i$  et  $j$  unités élémentaires) vont se coller irréversiblement pour former l'agrégat  $k$  ( $k = i+j$ ). La cinétique de cette agrégation est contrôlée par la constante d'association  $K_{ij}$ .



L'agrégat ainsi formé peut alors se coller à un autre agrégat  $i$  et grossir encore. La vitesse de formation  $n_k$  des agrégats  $k$  s'exprime alors :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} c_i c_j - \sum_i K_{ik} c_i c_k$$

avec  $c_i$ , concentration en espèces de taille  $i$ .

Cette équation est appelée équation de von Schmoluchowski. La résoudre revient à donner une expression à la constante  $K_{ij}$ .

Il a été démontré que la propriété d'homogénéité implique que :

$$K_{\lambda i \lambda j} = \lambda^{2\omega} K_{ij}$$

$\omega$  dépend de la vitesse des particules, du type de trajectoire.

Ce modèle est un modèle hiérarchique de collision.

Nous allons maintenant nous intéresser aux formes développées par différents types d'agrégats. Ces études ont été effectuées par simulations mathématique et informatique de l'agrégation. Il apparaît alors que chaque type d'agrégat peut être décrit par sa dimension fractale.

Le processus de croissance dépend de trois facteurs :

- le type de particules réactives : monomères sur des clusters ou clusters entre eux,
- le type de trajectoire de ces particules : brownienne ou balistique (linéaire),
- le type de phénomène qui limite l'agrégation : diffusion (DLCA) ou réaction de surface (RLCA).

Ces différents modes d'agrégation simulés sur ordinateur donnent les résultats présentés en figure IV.6.

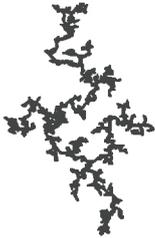
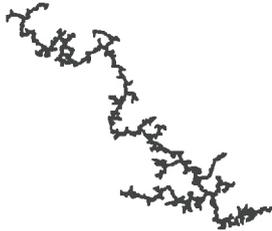
	Limité par une réaction	Trajectoire balistique	Limité par la diffusion
Monomère ↓ Cluster	 Modèle d'EDEN D = 3.00	 Modèle de VOLD D = 3.00	 Modèle de WITTEN-SANDER D = 2.50
Cluster ↑↓ Cluster	 Modèle RLCA D = 2.09	 D = 1.95	 Modèle DLCA D = 1.80

Figure IV.6 : Différents modèles d'agrégats 3D calculés pour 1024 particules (d'après [8]).

Il convient de préciser ces différents modes d'agrégation. Dans le cas d'une agrégation de monomères sur un agrégat, il est nécessaire d'avoir une source

continue de monomères qui viennent alimenter une grosse particule. Par contre, si l'agrégation se passe entre particules sans qu'il y ait croissance privilégiée de grosses particules, il se forme des petits clusters qui vont ensuite s'agréger entre eux : il s'agit alors d'une agrégation cluster-cluster.

Le type de trajectoire est également important. Les particules de petite taille, par exemple des atomes ou molécules diatomiques dans un gaz, ont généralement une trajectoire balistique. Ce cas peut être étendu aux particules de petite taille dans une suspension diluée.

D'autre part, dans un modèle d'agrégation limité par la diffusion, chaque particule arrivant au contact d'une autre va s'y coller. Le facteur limitant est dans ce cas le nombre ou la probabilité des collisions. Dans un modèle d'agrégation limité par une réaction, la particule ne va pouvoir se coller sur une autre que si une liaison se crée entre les deux. Les particules pourront donc venir plusieurs fois au contact sans agrégation.

A chacun de ces modes d'agrégation correspond donc une dimension fractale de l'agrégat final. La connaissance de celle-ci va nous permettre de remonter à la forme de l'agrégat étudié mais aussi à son mode de formation.

### **1.3. L'agrégation des allophanes ou de l'imogolite.**

Peu de travaux ont été effectués sur l'agrégation de mélanges d'allophanes ou d'imogolite. L'agrégation macroscopique des andosols ou sols à allophanes est particulière car il se forme de manière irréversible des agrégats millimétriques constitués en majorité d'allophanes ou d'imogolite associés à de la matière organique et des oxydes de fer. La microscopie électronique à transmission illustre très bien ces phénomènes d'agrégation entre allophanes.

Karube [9, 10] a récemment étudié l'agrégation des allophanes en diffusion quasi élastique de la lumière. Il apparaît qu'il se forme une agrégation en pelote de 100 à 500 nanomètres de diamètre. Les éléments constitutifs de ces pelotes sont des associations linéaires de boules. Il observe de plus une augmentation de la viscosité apparente en fonction de la concentration en sel, c'est-à-dire en fonction de la force ionique, qu'il interprète en domaines d'agrégation différents. Cette augmentation se fait avec une valeur limite pour une concentration de 0.8 moles par litre. Le même phénomène se produit lorsque le pH varie. Pour des suspensions d'allophanes naturels, Karube observe une diminution de la turbidité.

(figure IV.7), ce qui correspond en fait à la floculation des particules, ainsi qu'une augmentation de la viscosité relative entre les pH 4.5 et 6.5 (figure IV.8).

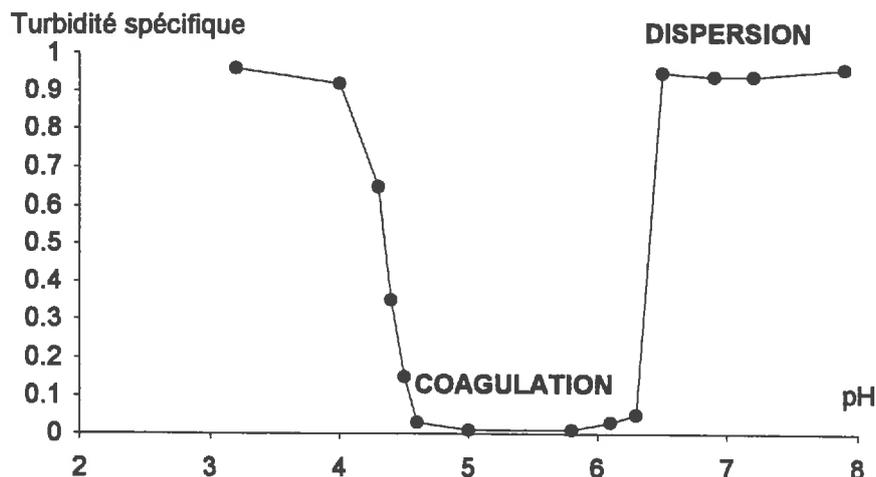


Figure IV.7 : Dispersion et coagulation apparente de suspension d'allophanes naturels (d'après [9]).

Le point de charge nulle (ZPC) pour ces allophanes naturels a été déterminé à un pH de 5, le domaine d'agrégation correspond donc à un domaine de faibles charges. Les propriétés d'agrégation semblent alors être liées aux propriétés de surface. Lors des variations de pH, la viscosité reprend sa valeur initiale, cette agrégation semble être réversible.

Karube propose alors un modèle d'agrégation à différents niveaux.

Pour l'imogolite une valeur seuil apparaît à pH 6 : la viscosité augmente alors de façon importante (figure IV.8).

Au delà de ce pH, la viscosité reste constante. Or le ZPC de cette imogolite naturelle est à pH 6. L'agrégation, dans le cas de l'imogolite naturelle, ne serait pas seulement due à l'absence de charge de surface.

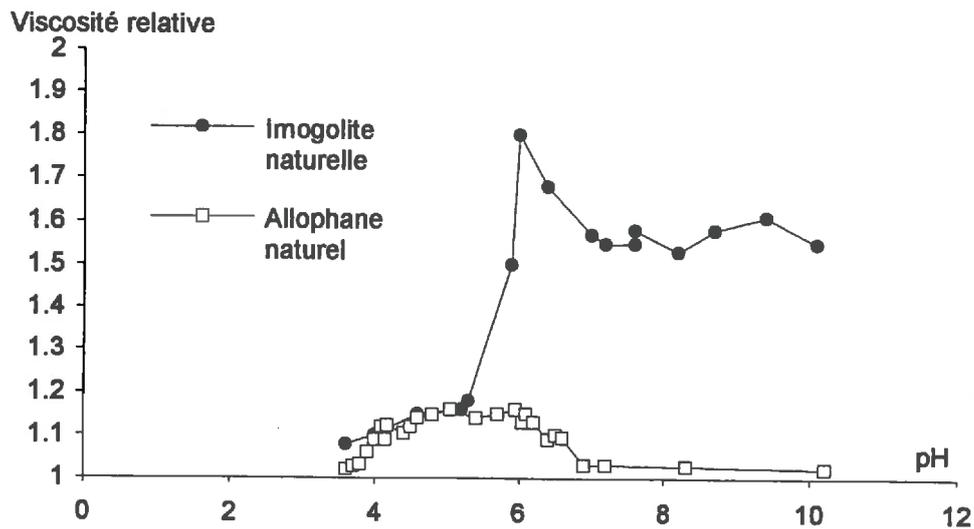


Figure IV.8 : Evolution relative de la viscosité de suspensions d'allophane ou d'imogolite en fonction du pH (d'après [9]).

Nous allons, dans la suite de ce chapitre, étudier les différentes formes que prennent ces agrégats. Mais nous devons décrire, au préalable, ce stade ultime d'agrégation qu'est la formation d'un gel.

#### **1.4. La formation de gels.**

Un gel est une structure agrégée géante. Il se forme au moment où l'agrégation aboutit à la formation d'un cluster géant.

C'est un état difficile à décrire précisément. En fait, ce sont les propriétés rhéologiques qui nous donnent le plus d'informations sur le passage du sol au gel. En effet, au point de gel, la viscosité et l'élasticité du milieu sont soudainement et profondément modifiées.

Les propriétés de chaque type de gel vont dépendre de la structure du réseau solide à différentes échelles. Un gel est en effet un enchevêtrement d'une phase solide continue dans une phase liquide continue, le réseau solide empêchant l'écoulement du liquide et le solvant empêchant l'effondrement du réseau. La connectivité du réseau sera donc une des caractéristiques essentielle du gel.

Un gel dans lequel les liaisons entre particules ou clusters seront faibles et qui pourra revenir à l'état sol en inversant les conditions physico-chimiques responsables de la prise en gel, sera appelé gel réversible ou gel physique. Par

contre, il existera des gels irréversibles, appelés également gels chimiques, dans lesquels les liaisons entre les particules seront fortes, comme par exemple des liaisons covalentes. Un tel gel ne pourra revenir à l'état sol qu'après destruction de ces liaisons, donc après un temps très long.

Nous allons donc analyser les facteurs favorisant l'agrégation ou la prise en gel de suspensions d'allophanes ou d'imogolite. Comme nous n'avons pas pu étudier les propriétés rhéologiques de ces systèmes, nous ne pourrons que décrire qualitativement les états d'agrégation en Diffusion Centrale des rayons X. Nous ne serons alors sensibles qu'à l'arrangement entre les premiers voisins puisque le domaine d'observation n'excédera pas en général 1000 Angströms.

Pour que cette étude soit complète, il faudrait ajouter les observations des macrostructures en diffusion de la lumière et des études de rhéologie décrivant le comportement des gels.

## **IV.2. AGREGATS D'ALLOPHANES.**

A partir d'une certaine concentration de particules en suspension, l'agrégation pourra se produire. Elle pourra être favorisée par une diminution des charges de surface ou une réduction de l'épaisseur de la double couche notamment, par augmentation de la force ionique. La photographie de microscopie électronique à transmission ci-après (figure IV.9) montre un tel agrégat fractal d'allophanes de rapport Al/Si = 2. En fait, il est connu depuis longtemps que les suspensions d'allophanes naturels ou synthétiques ne sont pas stables et flocculent très rapidement. Nous allons ici analyser les conditions favorisant l'agrégation et la prise en gel ainsi que les formes prises par les agrégats dans ces différentes conditions.

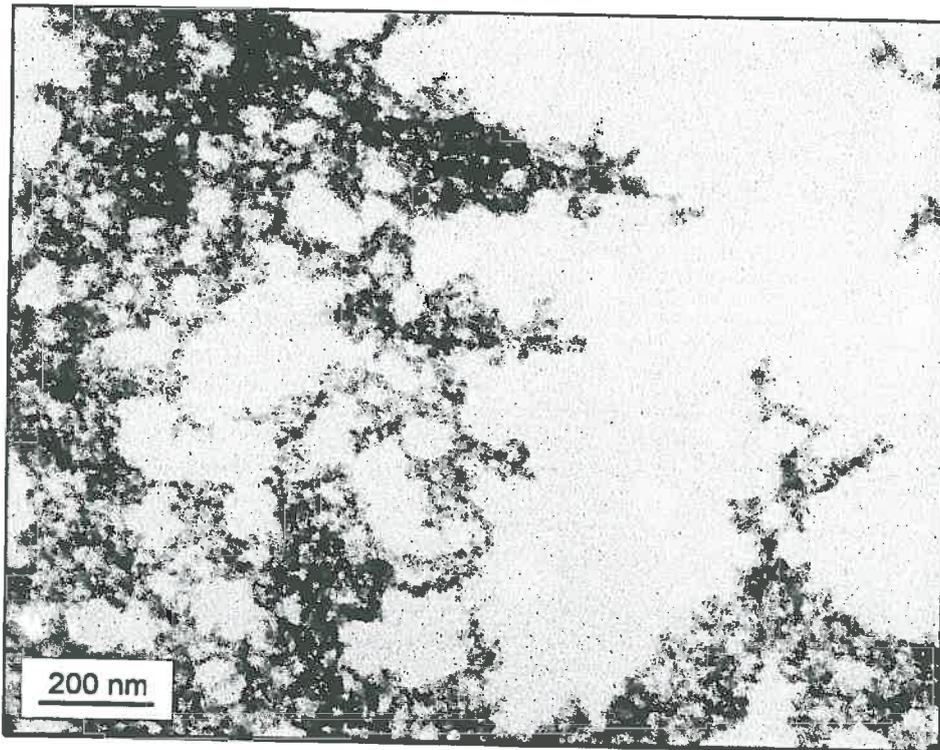


Figure IV.9 : Cliché de microscopie électronique à transmission d'un agrégat fractal d'allophanes synthétiques de rapport Al/Si = 2.

### **2.1. Allophanes de rapports Al/Si différents.**

Pour les allophanes, nous observons différents modes d'agrégation en fonction du rapport Al/Si (figure IV.10).

Ces allophanes sont de formes identiques mais de taille et surtout de charges et de propriétés de surface différentes.

Pour le rapport Al/Si égal 2, l'agrégation est bien définie et sera décrite en détail au paragraphe suivant. Il semble donc, en comparant ces différentes courbes, que plus le rapport Al/Si diminue, plus l'agrégation est compacte. Il nous a été impossible de modéliser les courbes obtenues pour Al/Si = 1.52 et Al/Si = 1.12. Pour les allophanes alors obtenus, l'agrégation semble plus compacte et moins bien définie.

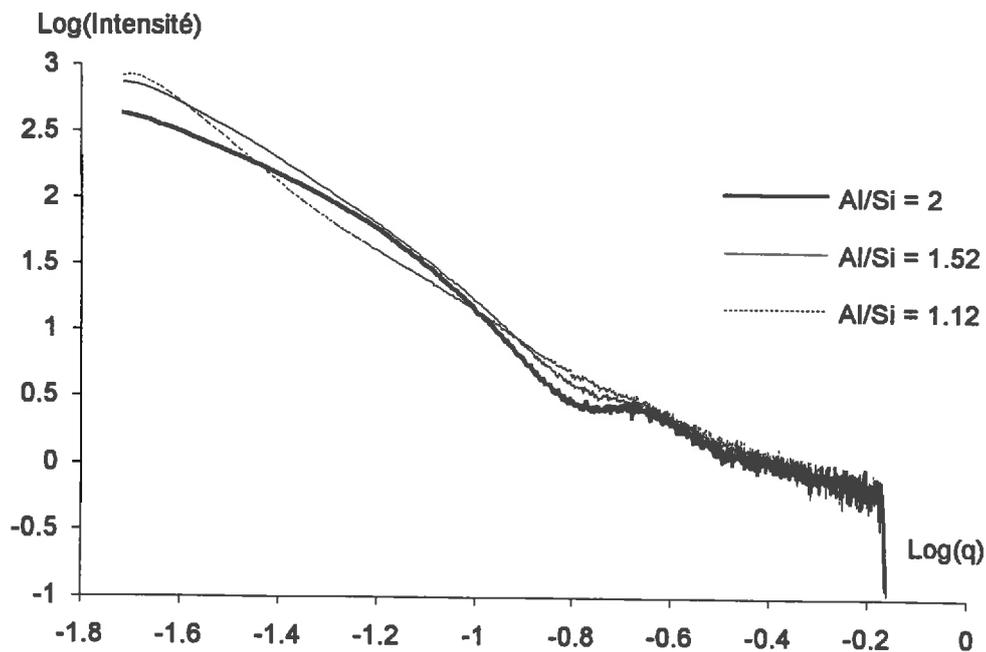


Figure IV.10 : Comparaison de la diffusion produite par trois gels d'allophanes de synthèse de rapport Al/Si différents mais au même pH.

Il faut rapprocher ce comportement des propriétés de surface de ces colloïdes. Nous devons ici comparer les points isoélectriques de ces différentes particules. Dans leur détermination, seules les charges de surface sont prises en compte, les charges internes à la particule, qui peuvent être importantes dans le cas de particules creuses, étant ignorées. Au point isoélectrique, la surface de la particule ne sera pas chargée.

Harsch et al. [11, 12] ont déterminé les points isoélectriques pour ces différentes particules. Il apparaît que plus le rapport Al/Si diminue, plus le point isoélectrique diminue. Il est obtenu :

- pour un pH de 10 pour l'allophane Al/Si = 2,
- pour un pH de 9 pour Al/Si = 1.52,
- pour un pH de 7.6 pour Al/Si = 1.12.

Or le pH des suspensions est de 7. Il est aisé d'expliquer alors que plus le rapport Al/Si diminue, moins les charges de surface à pH 7 sont importantes et plus l'agrégation peut être compacte.

L'agrégation de ces allophanes de synthèse semble donc plutôt dûe aux charges de surface qu'à la composition chimique des colloïdes.

## 2.2. Rôle du pH sur l'agrégation.

Les allophanes étant des minéraux à charge variable avec le pH, leur charge s'annule pour un pH donné. Nous allons ici étudier l'agrégation de l'allophane de rapport Al/Si égal à 2 en fonction du pH. Cet allophane a un point de charge nulle pour un pH de 8.3 [12] et un point isoélectrique à un pH de 10. Nous pouvons donc penser que pour un pH acide il sera complètement dissocié, alors qu'il sera agrégé pour un pH neutre ou légèrement basique. Cet allophane forme un gel lorsque la force ionique du milieu augmente, en ajoutant par exemple du NaCl.

Nous avons observé en diffusion Centrale des Rayons X un gel ainsi obtenu et une aliquote de ce gel réacidifiée et diluée d'un facteur 5.

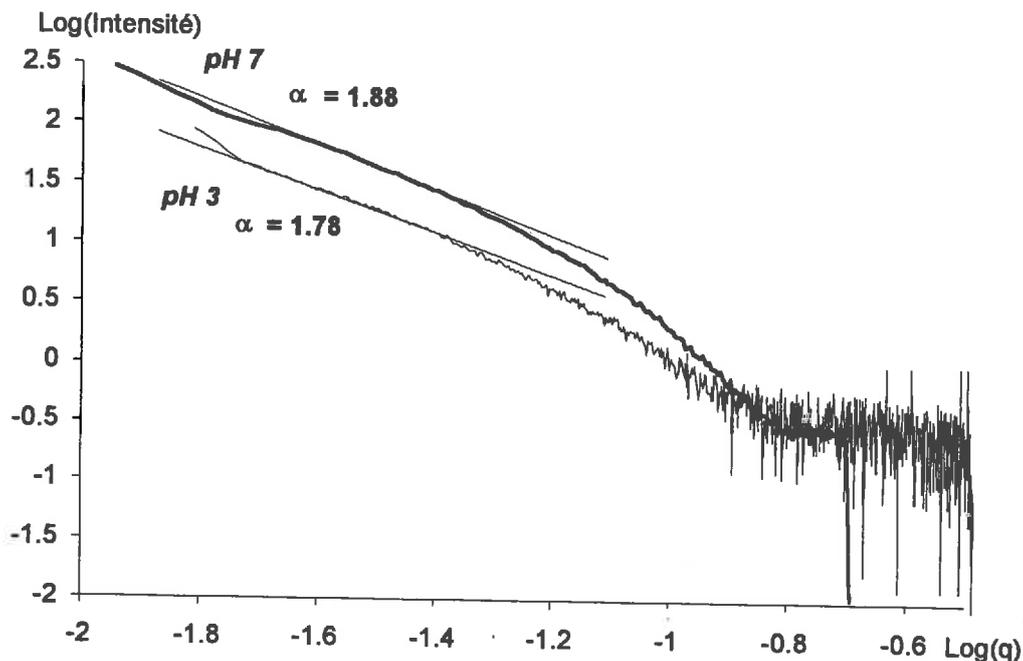


Figure IV.11 : Rôle du pH sur l'agrégation de l'allophane Al/Si = 2.

A pH 7, nous observons une phase gel alors qu'à pH 3 nous avons une phase sol. Nous observons ainsi (figure IV.11) qu'il semble y avoir deux niveaux d'agrégation, une agrégation de type fractale pour des domaines supérieurs à 80 Å et une agrégation en formes plus compactes de quelques particules en deçà. Pour des vecteurs de diffusion supérieurs à 0.15 (c'est-à-dire des domaines inférieurs à 20 Å), les deux courbes sont superposables.

Les dimensions fractales dans les deux types d'objets sont toutes deux proches de 1.8. Ceci correspondrait au modèle DLCA, c'est-à-dire à un agrégat

de type cluster-cluster de particules en mouvement brownien dans la solution, la diffusion étant le facteur limitant de l'agrégation. L'agrégation ne dépendrait que de la probabilité des collisions entre particules. Julien et Botet [6] ont montré que la dimension fractale d'un gel (agrégat infini) était toujours légèrement supérieure à celle d'agrégats finis constituant un sol.

Pour mieux comprendre la différence entre le gel et la suspension acidifiée et diluée, nous avons comparé les courbes expérimentales à des simulations théoriques à partir d'agrégats de sphères creuses. Les résultats sont présentés figure IV.12 et IV.13.

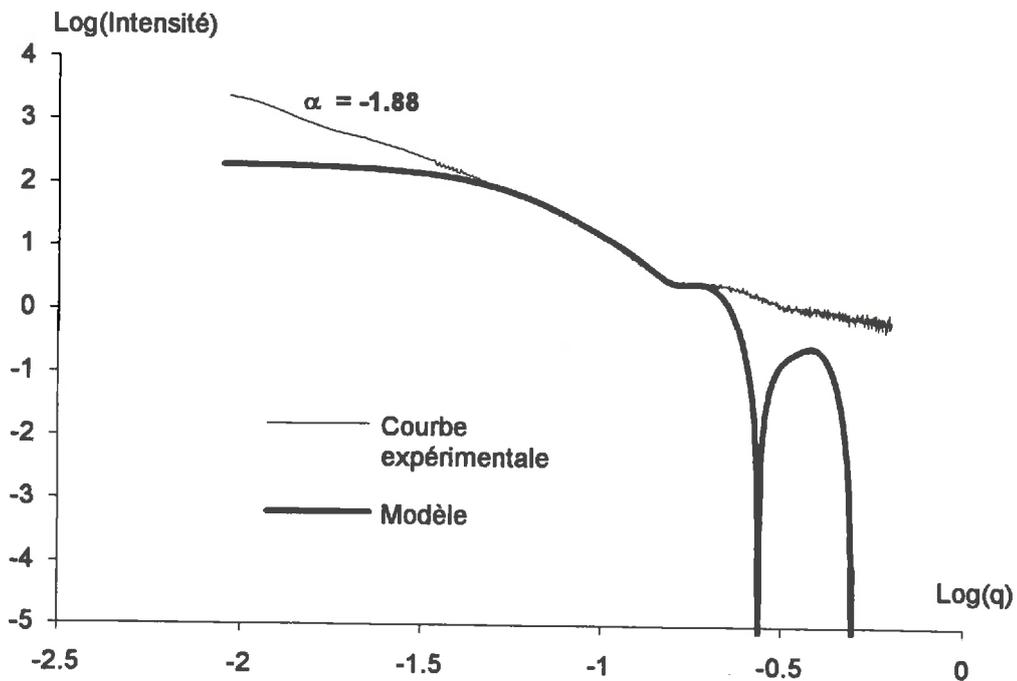


Figure IV.12 : Comparaison de la diffusion produite par un gel d'allopmane à pH 7 avec la courbe calculée pour un modèle de sphères creuses de rayon externe 16 Å et de rayon interne 4 Å associées par sept dans le plan.

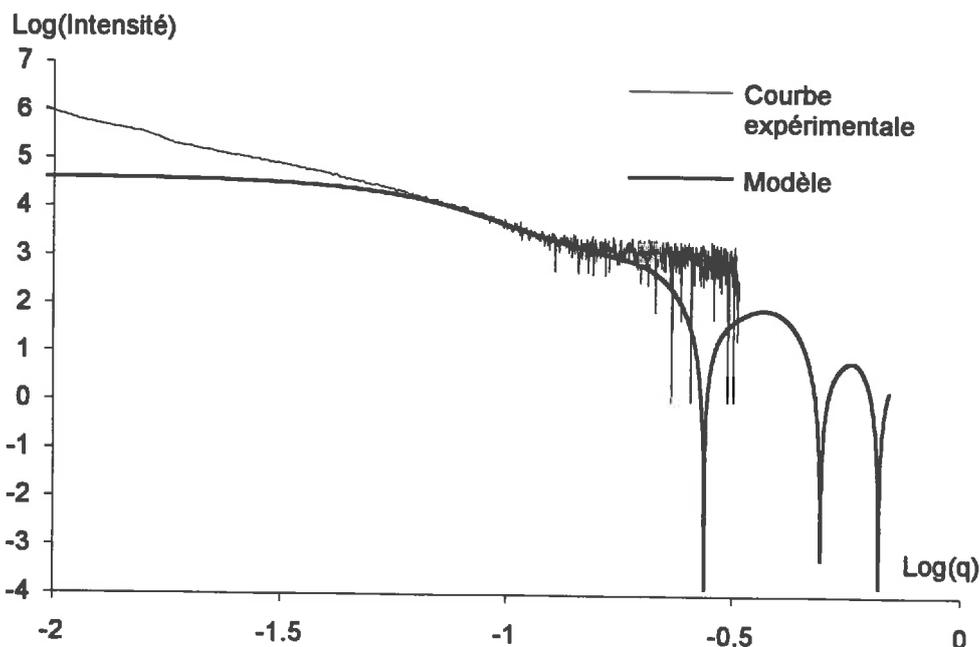


Figure IV.13 : Comparaison de la diffusion produite par une suspension d'allophanes Al/Si = 2 à pH 3 avec la courbe calculée pour un modèle constitué des mêmes sphères que précédemment ( $R_e = 16 \text{ \AA}$ ,  $R_i = 4 \text{ \AA}$ ) mais associées par quatre dans le plan.

Nous observons ainsi que nous pouvons parfaitement simuler la diffusion pour  $q$  compris dans un domaine entre 0.06 et 0.16, par des agrégats de sphères creuses de rayon externe 16 Å et de rayon interne 4 Å ainsi que nous l'avons observé au chapitre précédent. Le nombre de ces boules et leur arrangement varie donc avec le pH : il est de sept sphères en couronne pour le gel à pH 7 et de quatre sphères coplanaires lorsque le milieu est acidifié et dilué (figure IV.14).

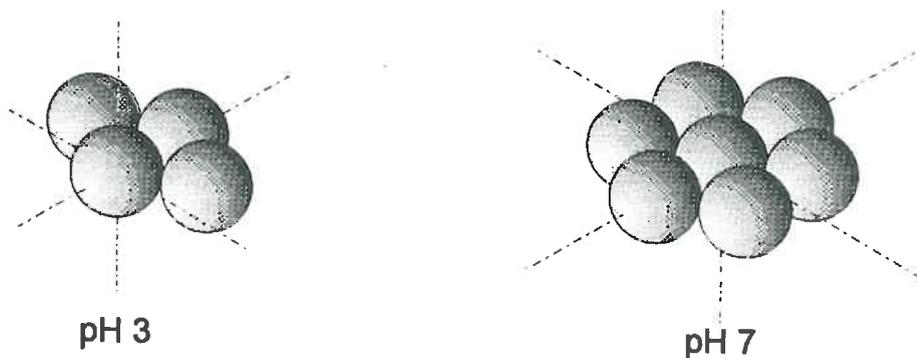


Figure IV.14 : Agrégation locale des allophanes synthétiques à différents pH.

Il semble donc que l'agrégation des allophanes soit sensible au pH et s'organise à deux niveaux. Localement un petit agrégat de quelques particules se forme ; le nombre des particules ainsi agrégées dépend du pH ou/et de la concentration de la solution. Puis, ces petits clusters s'associent entre eux pour former un agrégat fractal de type DLCA.

### **2.3. Allophanes naturels.**

Il est apparu que les suspensions d'allophanes naturels contenaient, outre des allophanes, des oxydes de fer avec lesquels il se forme des agrégats mixtes. Nous avons donc étudié l'agrégation d'allophanes de rapports Al/Si différents (1.5 pour l'allophane VA et 2.3 pour l'allophane KIP) et comparé l'agrégation des allophanes naturels non traités à celle se produisant après dissolution des oxydes de fer.

Quels que soient les types d'allophanes, il apparaît qu'ils forment tous des agrégats fractals de dimension fractale variée, jusqu'à une valeur de  $q$  maximale variant entre 0.06 et 0.1. Ceci correspond à un diamètre minimal de l'élément unité du fractal de 60 à 30 Å. Compte tenu de la taille des allophanes naturels donnée par différents auteurs (entre 30 et 50 Å de diamètre), il semble que l'agrégation fractale se produise à partir soit de sphères isolées d'allophanes, l'élément de base de l'agrégation serait alors le sphéroïde d'allophane, soit d'associations de deux à trois sphères au maximum.

Il apparaît que les allophanes naturels ont des dimensions fractales supérieures à 2 : 2.09 pour l'allophane VA de rapport Al/Si = 1.5 et 2.2 pour l'allophane KIP de rapport Al/Si de 2.3 (figures IV.15 et IV.16).

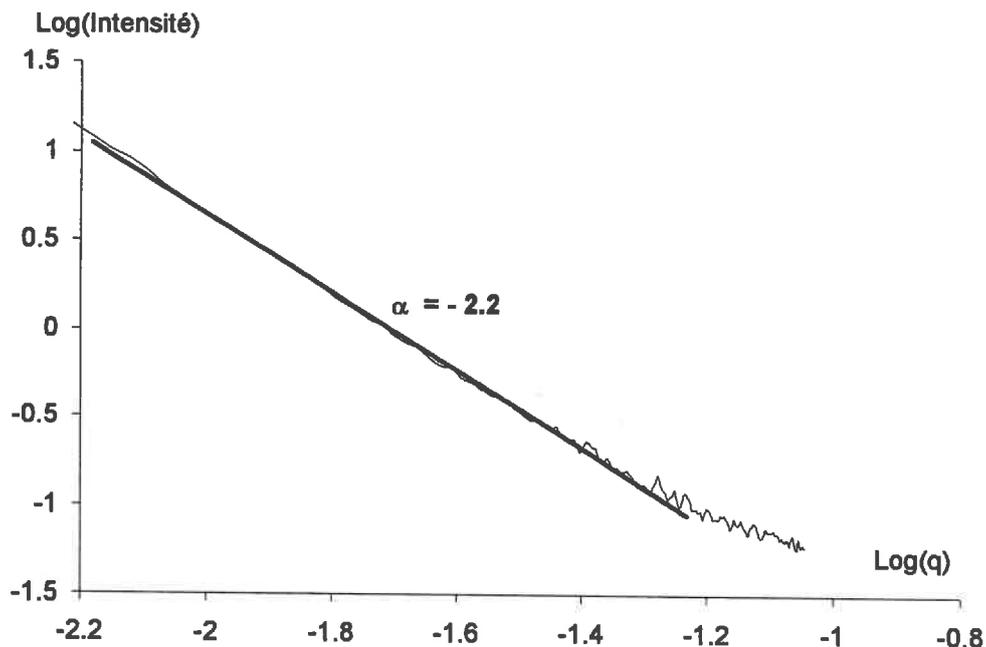


Figure IV.15 : Diffusion d'une suspension d'allophanes naturels de type KIP (Al/Si = 2.3).

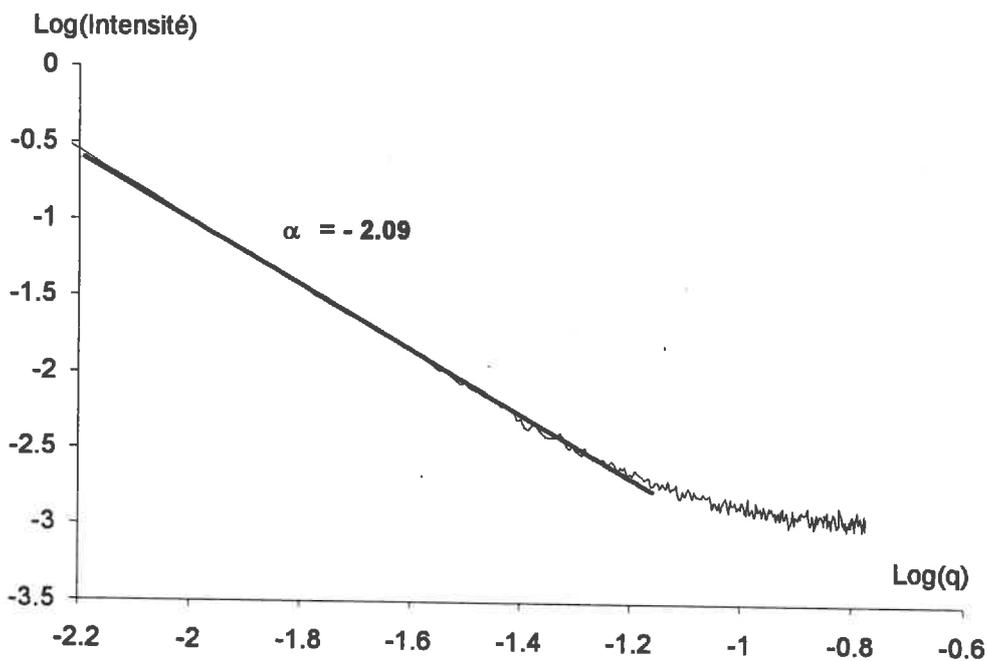


Figure IV.16 : Diffusion d'une suspension d'allophanes naturels de type VA (Al/Si = 1.5).

Dans le cas des agrégats d'allophanes VA, l'agrégation serait de type cluster-cluster limité par une réaction (RLCA). Dans le cas de l'allophane KIP, l'agrégation semble du même type mais serait plus compacte et plus hétérogène, ce qui expliquerait l'augmentation de dimension fractale de 2.09 à 2.2.

Nous allons maintenant comparer l'agrégation des allophanes VA naturels à celle des allophanes déferrifiés par la méthode Mehra et Jackson [13]. Lorsque les oxydes de fer sont dissous et que nous observons les agrégats d'allophanes (figure IV.17), la dimension fractale de l'agrégat diminue fortement jusqu'à devenir égale à 1.68. Cette dimension fractale serait alors proche de celle des agrégats clusters - clusters limités par la diffusion (DLCA).

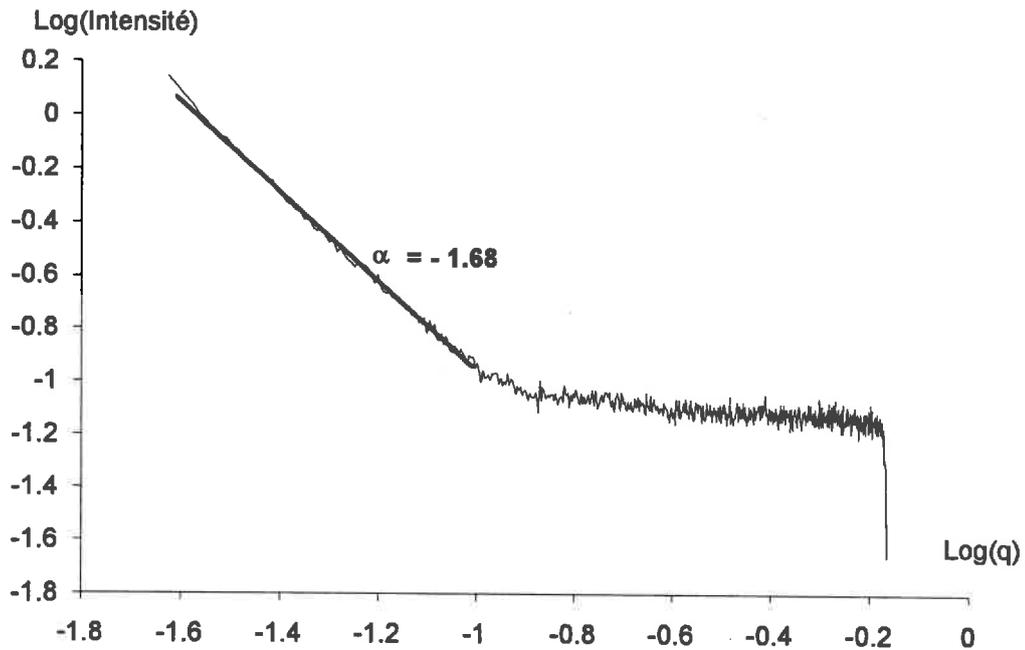


Figure IV.17 : Diffusion produite par l'allophane VA déferrifié.

Il semble donc, dans les agrégats naturels, que les oxydes de fer jouent un rôle important dans l'agrégation en créant des endroits privilégiés sur la particule de base. Pour qu'il y ait collage, il sera nécessaire que les unités de base se touchent à ce niveau. Le type d'agrégation passe donc d'une agrégation cluster-cluster classique (DLCA) s'il n'y a pas d'oxyde de fer, à une agrégation limitée par une réaction de surface (RLCA) en présence d'oxydes de fer. Nous ne pouvons alors pas parler d'agrégats d'allophanes mais d'agrégats mixtes allophanes-oxydes de fer.

## **2.4. Conclusion.**

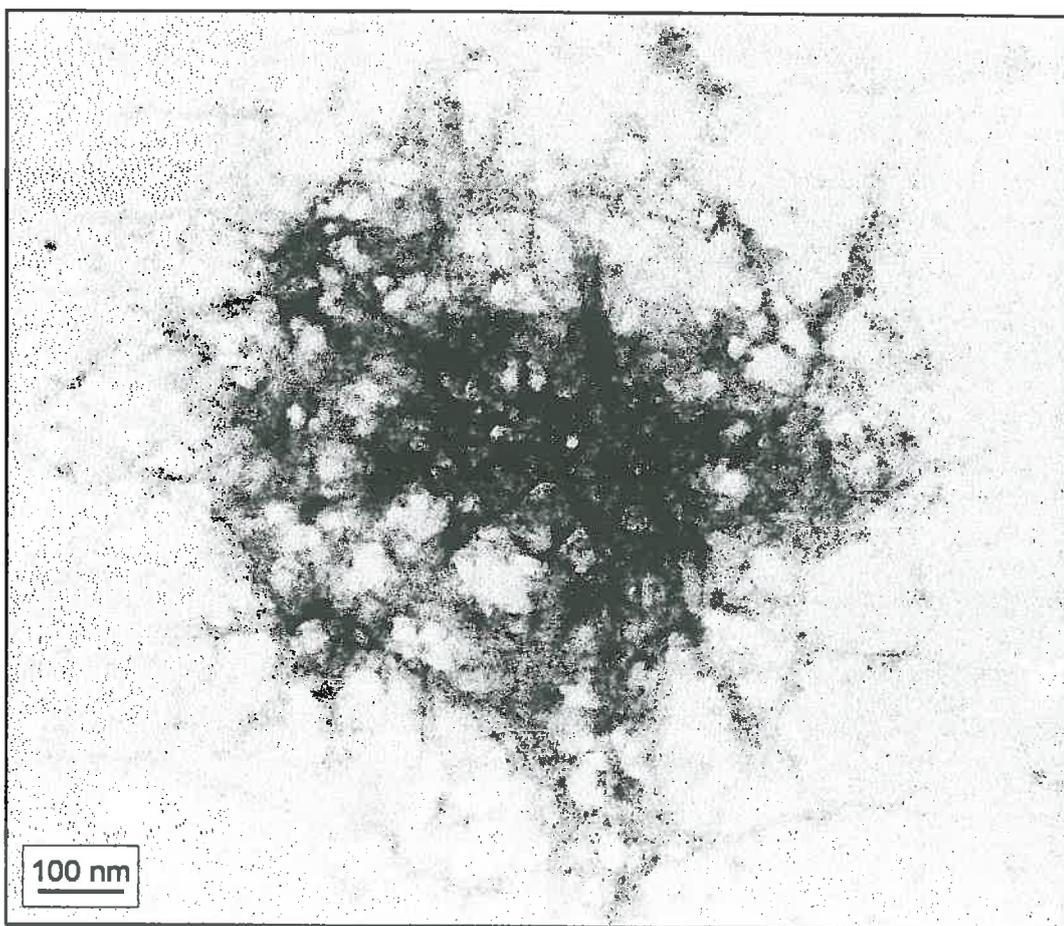
Les allophanes synthétiques s'agrègent à différents niveaux. Par les techniques que nous avons utilisées, nous n'avons pu observer que des tailles d'agrégats inférieures à 30 nm. Dans ce domaine, nous pouvons mettre en évidence deux niveaux d'agrégation pour les allophanes de synthèse : une agrégation locale influencée par le pH et une agrégation à plus grande distance de type fractal. L'agrégation locale sera fonction des charges de surface des allophanes. Plus la suspension observée sera à un pH proche du point de charge nulle, plus l'unité de base de l'agrégat fractal comportera d'allophanes agrégés. Karube propose un modèle d'agrégation composés d'agrégats-unités emboîtés allant jusqu'à des tailles macroscopiques. Ce modèle semble donc valable pour les tailles d'objet que nous avons pu observer.

Les allophanes naturels semblent avoir un seul niveau d'agrégation et forment des agrégats fractals cluster-cluster dont le type (DLCA ou RLCA) dépend de la présence d'autres minéraux tels que les oxydes de fer avec lesquels ils forment des agrégats mixtes.

La prise en gel, si elle a lieu, est ici la poursuite jusqu'à son terme ultime d'une agrégation de type cluster-cluster.

## **IV.3. AGREGATS D'IMOGOLITE.**

L'observation d'une suspension d'imogolite nous montre des figures d'agrégation entre fibres (figure IV.18). Nous avons remarqué que différents facteurs (pH, contre-ion, concentration de la suspension) intervenaient sur l'agrégation et la prise en gel de l'imogolite. Nous allons maintenant analyser ces paramètres un à un.



*Figure IV.18* : Gel d'imogolite observé en microscopie électronique à transmission après remise en suspension et dépôt sur grille.

### **3.1. Rôle du pH sur l'agrégation.**

Nous avons observé que l'imogolite de synthèse avait un point de charge nulle pour un pH de 6.8. Nous avons étudié les suspensions d'imogolite à différentes valeurs de pH : au pH correspondant au point de charge nulle, et à un pH acide de 3 et un pH basique de 10. Nous observons, pour des concentrations en matière de 1 g/l, que la suspension forme un gel au-delà de pH 9. A pH 10, nous avons donc observé une phase gel.

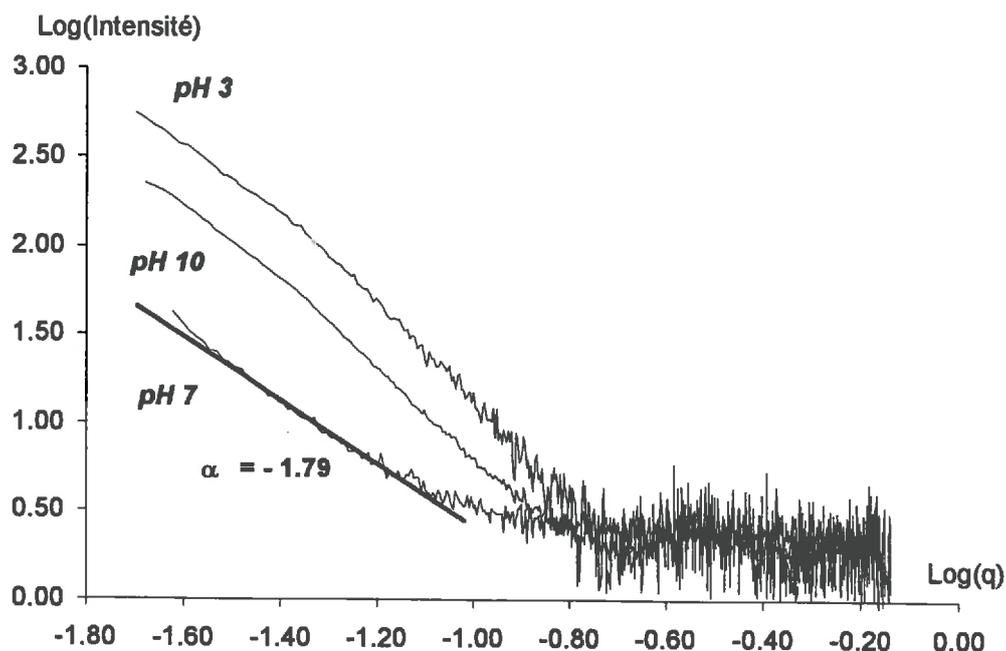


Figure IV.19 : Influence du pH sur l'agrégation de fibres d'imogolite de synthèse.

La suspension d'imogolite synthétique à pH 7, présentée sur la figure IV.19, présente une agrégation fractale de dimension fractale 1.79, ce qui correspond à des agrégats de type cluster-cluster (DLCA). Nous n'avons pu modéliser cette courbe.

Par contre, les courbes obtenues pour des suspensions d'imogolite à pH 3 et pH 10 peuvent se modéliser entre  $0.1$  et  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  par un ensemble de fibres associées par 3. En dessous de  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , ces fibres semblent s'associer de manière plus compacte qu'à pH 7.

Si nous raisonnons à partir du point de charge nulle, il paraît paradoxal que les fibres soient plus fortement agrégées lorsque le pH s'éloigne de cette valeur (pH 7.7 pour cette imogolite synthétique). Mais il faut alors avoir à l'esprit que le point de charge nulle tel que nous l'avons déterminé correspond en fait au point d'égale compensation des charges, et que l'imogolite possède deux surfaces, une surface alumineuse (surface externe) et une surface siliceuse (surface interne). A ce pH, les charges développées par les surfaces internes et externes se compensent. Cette mesure n'est donc pas la plus pertinente pour comprendre les phénomènes d'agrégation.

Par contre, le point isoélectrique correspondrait au pH pour lequel les charges extérieures sont nulles. Celui-ci a été mesuré sur de l'imogolite

synthétique lyophilisée [12, 14] pour une valeur de pH de 10. Il est alors facile de comprendre la prise en gel de l'imogolite à un pH basique ainsi que la forte agrégation à pH 10. Par contre, il est alors difficile de comprendre la forte agrégation à pH 3, à moins que la surface siliceuse soit, pour une faible partie, placée à l'extérieur jouant ainsi un rôle dans l'agrégation. En effet, le point de charge nulle d'une surface siliceuse est à pH 2. Donc, à pH 3, les charges de la surface siliceuse seraient faibles. Si l'imogolite est un cylindre ouvert à certains endroits, cela semble possible.

Dans le cas de l'imogolite, il apparaît donc que le pH joue un rôle important dans l'agrégation.

### **3.2. Rôle du contre-ion.**

Nous avons également voulu analyser l'influence du contre-ion (figure IV.20). Nous avons saturé des fibres avec du potassium et du rubidium et les avons comparées avec de l'imogolite désaturée (dialysée) que nous appellerons imogolite  $H^+$ .

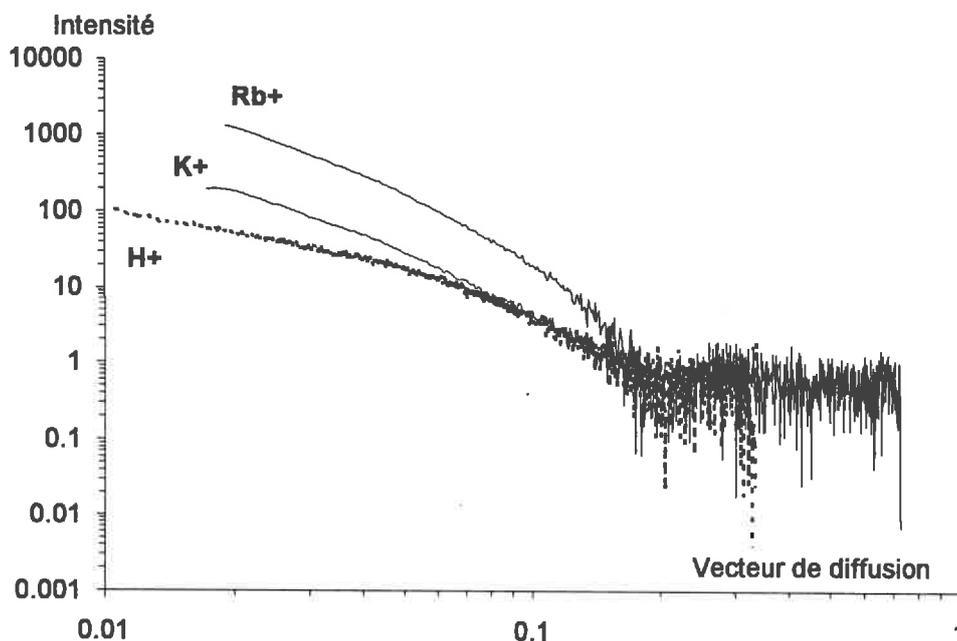


Figure IV.20 : Rôle du contre-ion dans l'agrégation des fibres d'imogolite.

Nous avons observé au chapitre III que nous pouvons facilement modéliser l'imogolite  $H^+$  par des faisceaux de trois fibres accolées sur 500 Å de long. Par contre, il nous a été impossible de modéliser les fibres saturées en potassium et

rubidium car elles semblent former des agrégats bien plus gros et plus compacts. Le rubidium semble agréger de manière plus forte que le potassium, les fibres d'imogolite. Mais cette influence ne serait-elle pas seulement due à l'augmentation de la force ionique liée à la saturation de la suspension par des cations ?

### **3.3. Conclusion.**

Nous observons donc que le pH joue un rôle sur l'agrégation locale de l'imogolite. De même, la présence de contre-ion, qui entraîne une augmentation de la force ionique, favorise cette agrégation. En fait, elle apparaît avec la diminution de la répulsion électrostatique.

L'agrégation peut également se produire à plus grande distance en formant des agrégats fractals. C'est le cas à pH 7 où l'agrégat est de type cluster-cluster, l'agrégation étant limitée par la diffusion (DLCA).

Pour des concentrations seuils, l'augmentation du pH de la suspension peut provoquer la formation d'un gel. Cela se produit au-delà de pH 9, en se rapprochant du point isoélectrique de l'imogolite.

Hormis la faible répulsion électrostatique, la notion d'encombrement stérique des particules peut aider à expliquer cette agrégation. Une fibre de longueur  $L$  doit pouvoir se mouvoir dans un volume minimal pour ne pas rencontrer une autre fibre. Celui-ci est appelé volume d'exclusion et correspond au volume pris par cette fibre lorsqu'elle effectue une rotation sur elle-même :  $V_e = \frac{4\pi L^3}{3}$ . Si ce volume est supérieur au volume disponible pour une fibre dans la suspension étudiée, les fibres seront obligées de s'agréger et la formation de gel sera alors favorisée. Dans notre cas, pour des fibres de 500 Å de long, le volume d'exclusion est de  $5.23 \cdot 10^8 \text{ \AA}^3$ . La masse molaire d'une fibre d'imogolite de même taille étant de  $2.376 \cdot 10^5 \text{ g/mole}$ , le nombre de fibres dans une suspension de 1 litre serait donc de  $N = \frac{c}{2.376 \cdot 10^5} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}$  pour une concentration  $c$  en gramme/litre. Le volume disponible pour une fibre sera égal à  $V_d = \frac{10^{27}}{N}$ . Pour  $V_d < V_e$ , il y a alors agrégation forcée due à l'encombrement stérique. Cela se fera pour des fibres de 500 Å à une concentration de 0.75 g/l et pour des fibres de 3000 Å à une concentration de 0.02 g/l. Nous voyons donc que pour des fibres relativement longues la prise en gel sera extrêmement favorisée.

#### IV.4. CONCLUSIONS ET CONSEQUENCES.

Les allophanes et l'imogolite sont des minéraux dont les charges de surface varient avec le pH. Nous avons constaté au cours de ce chapitre que leur agrégation était fortement dépendante du pH. De plus, dans le cas de l'imogolite, fibre dont la longueur peut être importante, l'encombrement stérique joue un grand rôle à partir d'une faible concentration en colloïde.

L'agrégation se fait à au moins deux niveaux :

- **au niveau local**, l'agrégation est de type compacte et influencée par la présence ou l'absence de charges de surface,
- **à plus grande distance**, quel que soit la valeur du pH de la solution et pour des concentrations relativement faibles, l'agrégation est de type fractal et se produit par association aléatoire de clusters qui ont une trajectoire brownienne en suspension.

Cela est vérifié jusqu'à une taille d'agrégat de 300 Å environ. Karube [9, 10], qui a étudié l'agrégation en diffusion de la lumière, a montré qu'il existait, au-delà de cette taille, d'autres niveaux d'agrégation.

Pour les allophanes naturels que nous avons étudiés, nous constatons que le type d'association peut varier du fait de la présence d'autres colloïdes en suspension. En particulier, des oxydes de fer peuvent jouer le rôle de liant entre deux particules d'allophanes. Dans ce cas, la présence de charges de surface favorisera l'agrégation si la substance liante (oxydes de fer, composés organo-alumineux...) est de charge opposée à celle des allophanes ou imogolite. Les attractions seront alors de type électrostatiques. Mais il faudra qu'il y ait alors une réaction de surface pour que les colloïdes s'agrègent. Dans les milieux naturels hétérogènes, il se formera alors des agrégats fractals "limités par une réaction" (RLCA) dont la dimension fractale sera légèrement supérieure à celles des agrégats formés en milieux homogènes, comme dans nos synthèses par exemple.

Nous avons observé que la tendance à l'agrégation des allophanes et de l'imogolite est plus ou moins dépendante du pH du milieu. Ceci pose un problème quant à la détermination des charges de surface des colloïdes. En effet, les mesures du point de charge nulle (ZPC) par potentiométrie ou du point isoélectrique par microélectrophorèse se font pour différentes valeurs de pH. Or, lorsque le pH est modifié, les particules vont s'agréger de manière différente et la surface accessible va varier. De plus, dans le cas de la microélectrophorèse, la

mesure effectuée dépend de la vitesse de déplacement des particules dans un champ électrique. Celle-ci est fonction de la charge de la surface externe des particules mais aussi de leur volume. En faisant varier le pH, nous comparons des objets, les agrégats d'allophane ou d'imogolite, qui seront différents. Les mesures seront alors difficiles à obtenir et à interpréter.

Nous avons juste abordé l'étude des gels d'allophanes et d'imogolite. Mais, il semble très intéressant de poursuivre ces travaux par l'étude des propriétés, en particulier rhéologiques, de ces suspensions et gels afin de comprendre, d'une part le phénomène de prise en gel, et d'autre part le comportement lors de la dessiccation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] Gouyet J.F., 1992, Physique et structures fractales, Masson, 230 p.
- [2] Mandelbrot B., 1975, Les objets fractals, Flammarion, 203 p.
- [3] Mandelbrot B., 1988, The fractal geometry of nature, Freemann.
- [4] Kolb M., 1991, Modèles d'agrégation et de gélification, Greco Sol-Gel, Part. I, Oléron 15 - 20 Sept 1991, 97-113.
- [5] Richardson L.F., 1961, The problem of contiguity : an appendix of statistics of deadly quarrels, *General Systems Yearbook*, 6, 139-187.
- [6] Julien R., Botet R., 1987, Aggregation and fractal aggregates, *World Scientific Publishing*.
- [7] von Schmoluchowski M., 1916, *Phys. Z.*, 17, 585-.
- [8] Brinker C.J., Scherer G.W., 1989, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press, Inc. Harcourt Bace Jovanovich, Publishers, Boston*.
- [9] Karube J., 1982, Microstructure of allophane in disperse system by light scattering method, *Trans. Jap. Soc. Irrigation, Drainage Reclamation Eng.*, 98, 7-14.
- [10] Karube J., 1983, Physical properties and microstructure of allophane, *Trans. Jap. Soc. Irrigation, Drainage Reclamation Eng.*, 107, 47-54.
- [11] Su C., Harsch J.B., Bertsch P.M., 1992, Sodium and chloride Sorption by Imogolite and Allophanes, *Clays Clay Min.*, 40, 280-286.
- [12] Harsch J.B., communication personnelle.
- [13] Mehra O.P., Jackson M.L., 1960, Iron-oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sidium bicarbonate, *Clays Clay Min.*, 7, 317-327.
- [14] Snidaro D., 1991, Mécanismes de rétention de l'acide citrique sur une imogolite synthétique, *Stage de DEA Université de Nancy I*.

## **CHAPITRE V**

### **DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE.**

## SOMMAIRE

V.1. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DE L'IMOGOLITE SYNTHÉTIQUE.....	163
V.2. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES ALLOPHANES SYNTHÉTIQUES.....	169
V.3. HYPOTHÈSES CONCERNANT LA SYNTHÈSE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES DANS LE MILIEU NATUREL.....	173
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	178

## CHAPITRE V

### DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE.

Au cours de ces travaux, nous nous sommes intéressés à la synthèse en solution de l'imogolite et des allophanes. En particulier, nous avons recherché les structures intermédiaires pouvant apparaître en solution avant la formation du minéral stable. Approfondir les connaissances sur ces minéraux s'est traduit, dans notre cas, par l'étude de leur structure. Les éléments recueillis nous ont aidés à mieux appréhender les propriétés de l'imogolite et des allophanes, par exemple leurs propriétés électrochimiques et d'agrégation.

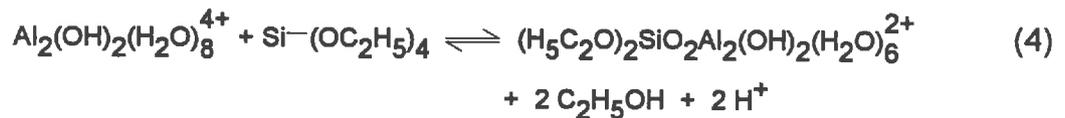
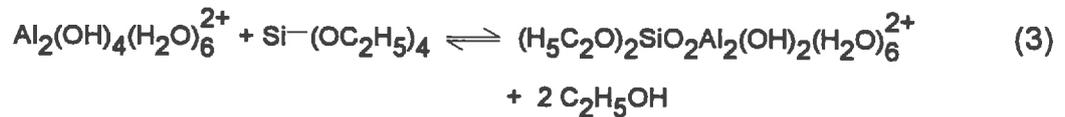
La méthode d'approche a consisté à suivre pas à pas la synthèse depuis la solution initiale jusqu'aux agrégats ou gels formés à partir des minéraux stables : les éléments étudiés successivement vont alors de l'ion à l'agrégat fractal. Ceci a nécessité la confrontation d'approches à deux échelles bien distinctes : à l'échelle locale, par la Résonance Magnétique Nucléaire, et à l'échelle semi-locale par la Diffusion Centrale des Rayons X et la Microscopie Electronique à Transmission.

Différentes techniques chimiques nous ont permis de suivre la réaction d'hydrolyse et donc la synthèse de ces minéraux. L'originalité de notre démarche a été d'étudier au préalable la structure des colloïdes métastables, précurseurs de l'imogolite et des allophanes afin de mieux comprendre la structure de ces derniers.

#### V.1. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DE L'IMOGOLITE SYNTHÉTIQUE.

La synthèse de l'imogolite s'effectue en solution dans un système fermé. Celle-ci est réalisée à partir d'une source d'aluminium sous forme ionique et de silicium qui peut être sous forme organique ou hydroxylé. Elle se fait en deux étapes principales : une étape de neutralisation de la solution par un apport de base et une étape de chauffage. Au cours de la première étape se produit la nucléation et la formation des précurseurs. Cette nucléation de colloïdes à partir d'une solution semble être une nucléation primaire homogène. Elle est bien distincte de la phase de croissance qui intervient dans notre protocole de synthèse au cours de l'étape de chauffage. Cette synthèse conduit à la formation de fibres creuses d'imogolite. Nous avons pu montrer que le début de l'hydrolyse

de l'aluminium était peu modifié par un ajout de silicium. Nous en avons conclu que l'aluminium pouvait commencer à se polymériser séparément pour former des dimères suivant les réactions 1 et 2 puis réagir avec le silicium suivant les réactions 3 et 4 :



Nous formons ainsi des petits précurseurs de structure bien définie et de 8 Å de diamètre moyen. Ce petit colloïde, de formule  $\text{SiO}_2\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , est appelé protoimogolite (figure V.1).

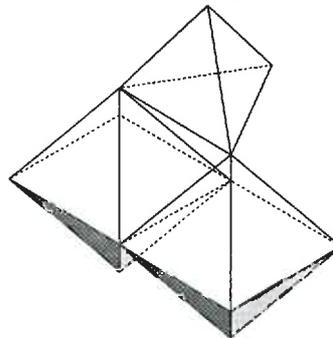


Figure V.1 : Modèle de structure de la protoimogolite à partir d'un tétraèdre de silicium et de deux octaèdres d'aluminium.

Ces éléments apparaissent stables pour une période de vieillissement de l'ordre de la semaine, leur morphologie ne semblant pas se modifier d'après les études en Diffusion Centrale des Rayons X. Ils vont toutefois lentement se condenser. Le résultat de cette condensation est la formation de chaînes. Le groupement OH porté par les aluminiums étant nucléophile ( $\delta = -0.08$ ), il peut en effet réagir avec le silicium électrophile (figure V.2).

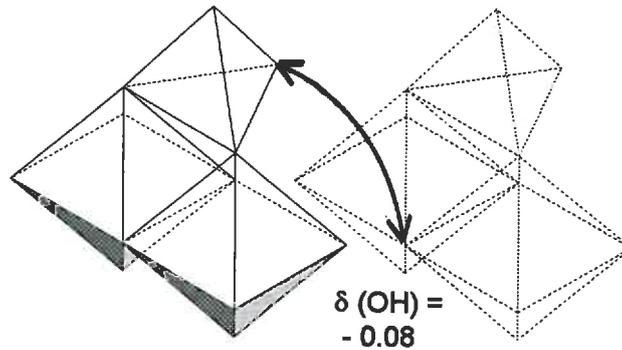


Figure V.2 : Représentation de la condensation de deux unités de protoimogolite.

Nous avons alors une substitution nucléophile. Les chaînes vont ainsi répéter un motif de 4.2 Å. Nous avons établi cette hypothèse en particulier grâce au calcul des charges partielles. Dans notre protocole de synthèse, la polymérisation se fait à 95°C. A cette température, les équilibres chimiques sont déplacés. Or, le modèle des charges partielles n'est valable que pour une température de 25°C. Malgré tout, comme il a été prouvé que ces réactions de polymérisation se produisaient bien à 25°C mais avec une cinétique bien plus lente, nous pouvons penser que le chauffage ne fait qu'accélérer des réactions mais ne les provoque pas. Notre raisonnement prenant appui sur le calcul des charges partielles, semble être valable puisque nous aboutissons au même solide. La polymérisation peut également se faire latéralement, par condensation des aluminiums (figure V.3).

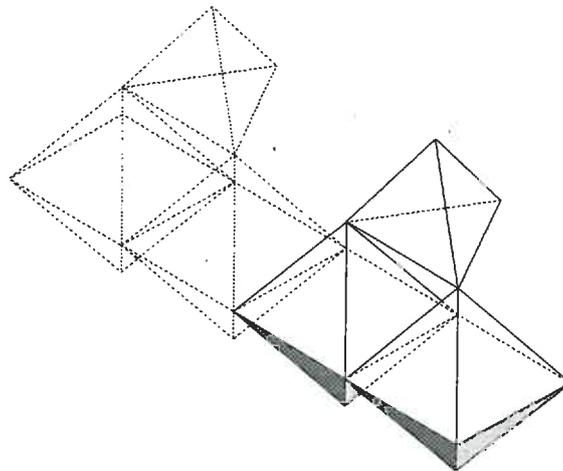


Figure V.3 : Polymérisation latérale de la protoimogolite.

Cette polymérisation peut se faire en formant une chaîne linéaire mais également en suivant des directions formant des angles de 60 ou 120° avec ce premier axe de polymérisation (figure V.4).

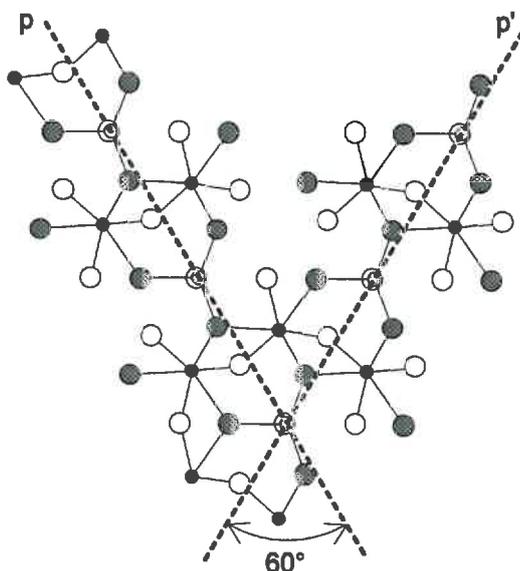


Figure V.4 : Axes de polymérisation de petites unités de protoimogolite.

Il se constitue alors des rubans. Si ces derniers ont un rayon de courbure fixe, ils peuvent s'enrouler de manière hélicoïdale jusqu'à former un cylindre imparfait de 20 Å de diamètre (figure V.5).

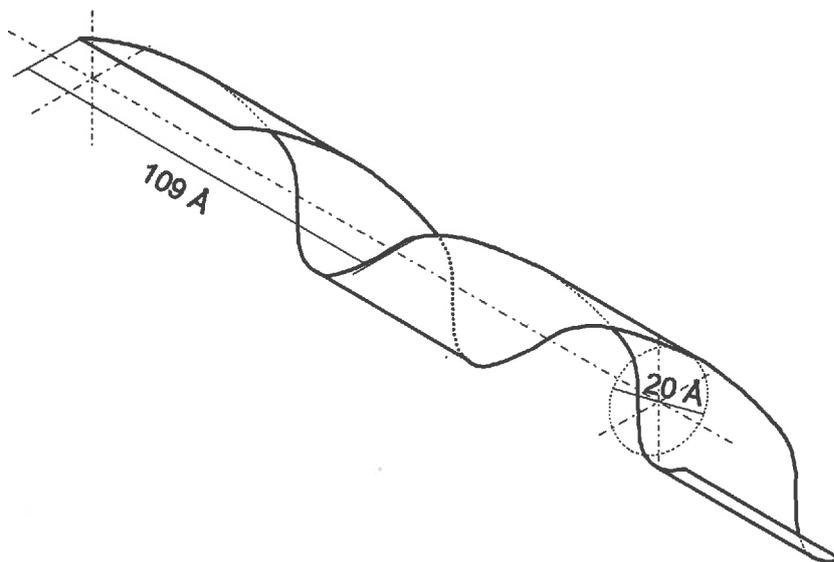


Figure V.5 : Enroulement hélicoïdal d'une structure d'imogolite.

La microdiffraction d'une fibre isolée d'imogolite nous a confirmé cette hypothèse : nous obtenons en effet un diagramme caractéristique d'une structure hélicoïdale, avec quatre taches de diffraction en arcs de cercle, faisant entre elles un angle de 60°, correspondant à une réflexion à 1.4 Å, troisième ordre d'une

réflexion à 4.2 Å. Cet angle correspond bien à l'angle déterminé entre deux directions de croissance cristalline de la structure proposée par Cradwick et al. [1].

La R.M.N. du solide nous a permis de vérifier la structure locale de l'imogolite. Par Diffusion Centrale des Rayons X, nous avons déterminé le diamètre du cylindre, 20 Å, ainsi que l'épaisseur de la couche aluminosilicatée, 6 Å, correspondant bien à une couche d'octaèdres d'aluminium et une couche de tétraèdres de silicium. La longueur des fibres est supérieure ou égale à 500 Å, la taille observable dépendant du rapport d'hydrolyse. En calculant la diffusion à partir du facteur de structure de l'imogolite, nous avons montré que ce modèle était trop "diffusant" : le nombre d'atomes pris en compte pour le calcul était trop important et il y avait donc de nombreuses lacunes dans la couche aluminosilicatée. En reprenant notre modèle de structure en hélice, il semble possible que les chaînes se développant dans les différentes directions ne soient pas totalement jointives et qu'il se forme de nombreuses lacunes. Leur présence expliquerait également la grande accessibilité, tant aux gaz qu'aux ions en solution, de la surface interne du "tube" qui est constituée de groupements Si-OH.

En reprenant le modèle de structure proposé par Cradwick et al. [1], nous pouvons redéfinir une maille qui rendrait mieux compte du processus de croissance cristalline (figure V.6).

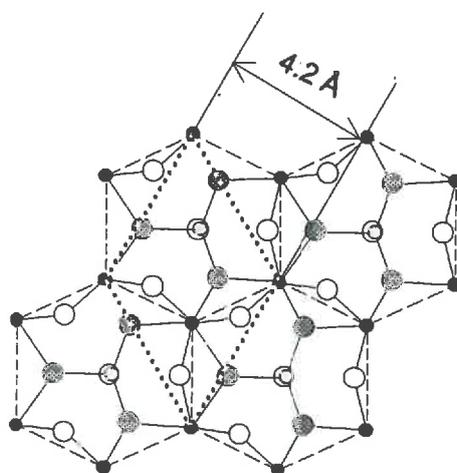


Figure V.6 : Définition d'une nouvelle maille cristalline, losange en pointillés, à partir du modèle de Cradwick [1].

L'imogolite et son précurseur, la protoimogolite, sont des colloïdes amphotères. Ils ont des points de charge nulle (ZPC) pour des pH respectifs de 7.7 et 6.8, c'est-à-dire qu'ils seront globalement chargés positivement dans des solutions à pH acide et chargés négativement pour des pH basiques. Cette valeur du ZPC est calculée à partir d'un bilan de protons. Les groupements Al-OH et Si-OH, en théorie respectivement placés à l'extérieur et à l'intérieur du "tube", contribuent de manière égale au bilan de protons. Pour savoir si la surface externe était uniquement alumineuse, il aurait fallu mesurer le point isoélectrique des particules en suspension, ce qui n'a pas été possible. Ces mesures avaient été effectuées pour des suspensions d'imogolite préalablement lyophilisées, et les différents auteurs ont déterminé un point isoélectrique, en milieu NaCl, pour un pH de 9, ce qui serait en faveur d'une surface externe uniquement alumineuse. Il est toutefois possible que la lyophilisation ait pour conséquence de refermer les structures, les lacunes laissant apparaître les groupements Si-OH disparaissant alors. Il serait donc nécessaire de vérifier cette valeur du point isoélectrique en travaillant à partir de fibres d'imogolite conservées en suspension aqueuse.

Quoi qu'il en soit, l'importante agrégation qui semble se produire au-delà de pH 3 ne pourrait s'expliquer facilement que si les fibres pouvaient s'accoler en certains points pour lesquels la répulsion électrostatique est faible. Or, à cette valeur de pH, seuls les groupements Si-OH sont faiblement chargés. Il faudrait alors qu'ils soient accessibles, donc en position externe en certains points (figure V.7).

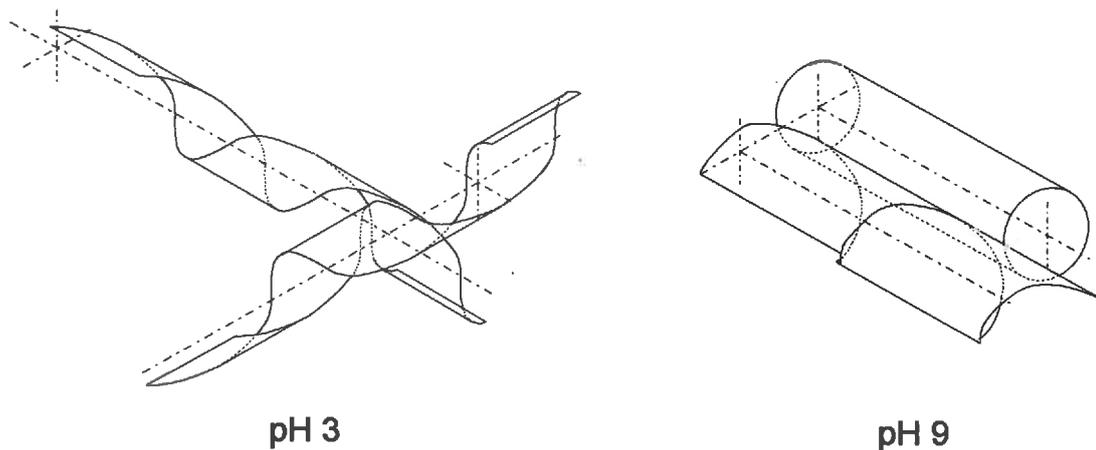


Figure V.7 : Modèles d'agrégation de l'imogolite en fonction du pH.

L'agrégation et la prise en gel à pH basique s'expliquerait par la diminution des charges portées par les groupements Al-OH constituant la surface externe

(figure V.7). Cette agrégation s'effectue à deux niveaux : au niveau local, les fibres s'associent entre elles en faisceaux, et à plus grande distance, les faisceaux s'associent en formant un réseau infini. Pour ces fibres de longueur importante, il faut également tenir compte du facteur encombrement stérique. En effet, si les fibres sont longues de 3000 Å, il suffit que la concentration en particules soit supérieure à 0.02 g/l pour que les fibres ne puissent se mouvoir librement et soient contraintes de s'associer.

La synthèse de l'imogolite se produit pour des conditions chimiques relativement strictes que nous pouvons résumer comme suit, en tenant compte de nos observations et des études faites par Wada et al. [2] :

$$- 1 < \text{Al/Si} < 4$$

$$- 1 \leq \text{OH/Al} \leq 2$$

$$- [\text{Al}]_{\text{initiale}} \leq 10^{-2} \text{ M}$$

Lorsqu'un de ces paramètres est modifié, nous synthétisons en plus de la protoimogolite, d'autres espèces de précurseurs aluminosilicatées. L'imogolite ne semble se former que si la protoimogolite est le seul aluminosilicate précurseur en suspension. Par contre, si d'autres espèces alumineuses coexistent même en faible quantité, la protoimogolite ne peut se polymériser séparément. Il se forme alors des particules de forme sphéroïdale à partir de la condensation de ces différents précurseurs : les allophanes.

## V.2. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES ALLOPHANES SYNTHÉTIQUES.

Nous avons suivi de la même manière les synthèses d'allophanes en conservant le rapport Al/Si égal à 2, identique à celui utilisé pour l'imogolite. Nous avons seulement modifié soit le rapport d'hydrolyse atteint ( $R = 3$ ), soit la concentration initiale ( $[\text{Al}] = 0.1 \text{ M}$ ).

Lorsque nous augmentons la concentration initiale sans changer le rapport Al/Si, la concentration en silicium devient supérieure à 100 ppm. Le silicate d'éthyle peut alors plus facilement se condenser pour former de petits polymères ou des gels d'acide silicique. L'aluminium, ou plus exactement les dimères ou polymères d'aluminium, vont réagir non seulement avec le silicium seul mais aussi avec des dimères ou polymères de silicium. L'étude de ces colloïdes par R.M.N. du solide a effectivement révélé que nous synthétisons différents précurseurs en solution : de la protoimogolite mais également des colloïdes de

structure proche de la kaolinite ou même plus siliceuse. Les espèces ainsi synthétisées ont toutes une taille inférieure à 16 Å de diamètre. Plus le rapport d'hydrolyse augmente, et ce jusqu'à un rapport inférieur à 3, plus grande est la proportion de structure de type protoimogolite. Nous appellerons ce mélange à l'origine de l'allophane, *protoallophane*.

La condensation de ces différentes particules s'effectue alors au cours de la phase de maturation constituée par une période de chauffage, ces différents types de particules pouvant s'associer entre eux. Nous obtenons alors des particules ovoïdales creuses, de structure complexe, appelées allophanes, de 20 Å de hauteur et 40 Å de diamètre. La couche aluminosilicatée qui les constitue mesure 8 à 10 Å d'épaisseur. Ces particules contiennent une faible quantité d'aluminium tétraédrique et sont issues de la polymérisation des différents précurseurs précédemment décrits. L'aluminium tétraédrique pourrait provenir des précurseurs de structure très siliceuse car il a été montré que, lorsque l'aluminium s'intégrait dans de la silice, il prenait une configuration tétraédrique. Ces colloïdes possèdent donc plusieurs structures locales différentes au sein d'une même particule. Nous retrouvons notamment les structures locales de type imogolite et halloysite, ou kaolinite voire même montmorillonite. La condensation peut ici se faire au niveau des aluminiums mais aussi des siliciums. L'épaisseur de la couche aluminosilicatée augmente de 2 Å en moyenne par rapport à celle qui constitue une particule d'imogolite. Pour cet allophane de rapport Al/Si = 2, nous pouvons alors proposer le modèle suivant (figure V.8) présentant des tétraèdres de silicium à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. Pour vérifier ce modèle, il faudrait mesurer le point isoélectrique de ces particules afin contrôler la nature de la surface externe : uniquement constituée de groupements silicium ou, comme nous le présentons sur la figure V.8, d'un mélange de groupements Si-OH et Al-OH.

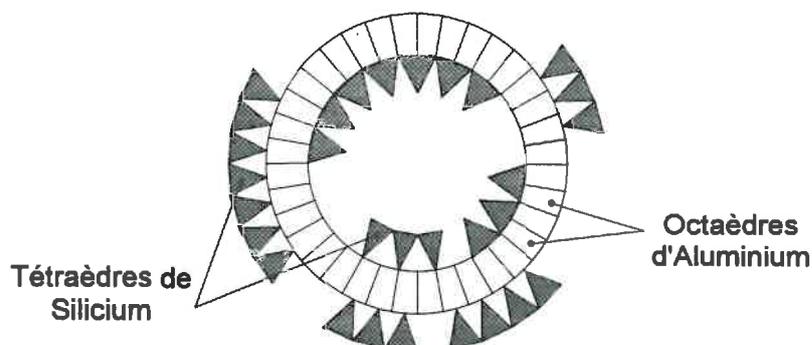


Figure V.8 : Modèle de structure proposé pour l'allophane.

Si nous augmentons maintenant le rapport d'hydrolyse jusqu'à une valeur de 3 en conservant cette fois une concentration initiale en ions millimolaire, nous obtenons des sphéroïdes creux de 16 Å de rayon externe et de 4 Å de rayon interne. Nous n'avons pu étudier leur structure locale par R.M.N. du silicium. La R.M.N. du solide de l' $^{27}\text{Al}$  nous a permis de constater l'existence d'aluminium tétraédrique dans les structures finales d'allophane, ce qui est compréhensible puisque nous poursuivons l'hydrolyse jusqu'au pH de formation de l'ion  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Les spectres infra-rouge de ces colloïdes, précurseurs et allophanes, sont très semblables à ceux des allophanes étudiés précédemment. Nous pouvons alors penser que nous avons le même type de structure, composée pour partie de structure de type imogolite et pour partie de structure de type kaolinite ou halloysite.

La condensation peut se faire au niveau des aluminiums mais elle se fait également au niveau des siliciums. L'existence de ces "impuretés" semble provoquer une courbure plus importante des couches aluminosilicatées et la formation, non pas d'un tube imparfait mais d'un sphéroïde ou ovoïde creux.

Ces allophanes s'agrègent de la même manière que l'imogolite, c'est-à-dire qu'ils possèdent au moins deux échelles d'agrégation. Au niveau local, ils forment des agrégats compacts dont la taille dépend des forces de répulsion électrostatique développées par ces surfaces. Puis, ces agrégats forment, à plus grandes distances des agrégats fractals de type cluster-cluster.

La structure de ces particules reste encore à définir précisément. En particulier, il nous reste à comprendre comment une sphère ou un sphéroïde peut se former à partir d'un réseau gibbsitique. Nous pouvons, par analogie avec les structures à base de carbone, proposer certaines hypothèses. Le carbone possède plusieurs formes. Une des plus connues est le graphite, qui développe des réseaux plans à deux dimensions. Cette structure rappelle celle des argiles telles les kaolinites, par exemple. Récemment de nouvelles formes de carbone ont été découvertes : les fullérènes [3]. Ceux-ci apparaissent comme des ballons de football ou des icosaèdres tronqués (figure V.9). Ils sont constitués d'hexagones et de pentagones d'atomes de carbone. Des fibres creuses ont également été découvertes et leur mode de croissance est encore en cours d'étude, certains auteurs ayant émis l'hypothèse d'une croissance hélicoïdale [4]. Nous avons donc une analogie qui apparaît avec les aluminosilicates que nous avons étudiés : l'imogolite en fibre et l'allophane en boule. L'allophane est-il, également constitué de cycles hexagonaux et pentagonaux ? Pour mieux en

connaître la structure, il serait nécessaire de poursuivre ce travail par une étude en diffraction des rayons X, complétée par de la modélisation moléculaire sur la base de cette forme géométrique de fullérène. Ainsi, à partir des coordonnées des atomes d'un allophane modèle, nous pourrions calculer son facteur de structure et le comparer aux diagrammes de diffraction expérimentaux.

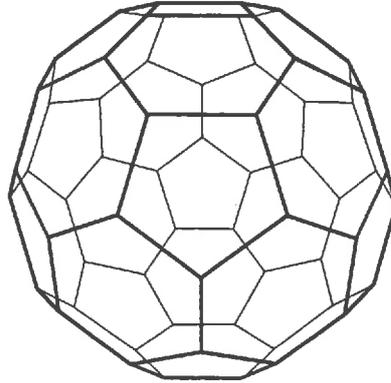


Figure V.9 : Schéma d'un fullérène de type C<sub>60</sub>.

Nous avons jusqu'ici pu décrire le processus de formation du sphéroïde d'allophane. Les allophanes que nous avons étudié, quels que soient leur forme et leur mode de synthèse, ont un rapport Al/Si final identique et proche de 2. Ils se forment à partir d'un mélange de précurseurs de rapport Al/Si final différent (2 pour la protoimogolite, 1 pour les précurseurs de structure halloysitique) Il serait maintenant intéressant d'étudier en détail et de la même manière des allophanes dont le rapport Al/Si est plus faible. Retrouverions-nous ce mélange de petits précurseurs différents ? Si, comme nous le supposons, cela est le cas, nous ne pourrions plus définir plusieurs types d'allophanes différents, mais un seul type dont la structure finale et le rapport Al/Si final dépendrait de la proportion, dans la suspension, des différentes espèces aluminosilicatées. Les particules pourraient ne pas toutes avoir strictement la même composition chimique. En effectuant des analyses ponctuelles sur une suspension d'allophanes de rapport Al/Si moyen de 1.1, nous avons pu vérifier que ce rapport Al/Si variait d'un agrégat de particules à un autre. Si notre hypothèse se vérifie, nous ne pourrions définir que des structures moyennes. Si le rapport Al/Si total est proche de 1, nous aurions une grande proportion de structures halloysitiques dans les particules, alors que si le rapport Al/Si total est voisin de 2, nous aurions une majorité de structure de type protoimogolite. Ceci expliquerait qu'en spectroscopie Infra rouge Parfitt et al. [5] aient observé l'apparition de bandes caractéristiques d'une structure halloysitique lorsque le rapport Al/Si se rapproche de 1. Nous pensons qu'il n'y aurait donc pas différents allophanes de structures bien définies et distinctes, mais que la

structure des allophanes est modulable et dépend de la composition de la suspension de précurseurs. Ces hypothèses concernent la synthèse en système fermé et homogène.

### **V.3. HYPOTHESES CONCERNANT LA SYNTHÈSE DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES DANS LE MILIEU NATUREL.**

Nous avons étudié les voies de synthèse conduisant à la formation de l'imogolite et des allophanes synthétiques ainsi que les structures et propriétés de ces derniers. Nous en avons déduit des propositions de structures pour ces minéraux.

Dans le milieu naturel, la situation est bien plus complexe. Dans les sols, ces minéraux sont synthétisés dans un milieu hétérogène et en système ouvert. Nous pouvons nous demander si nous retrouvons alors le même type de structure que pour les minéraux synthétiques. En ce qui concerne les fibres d'imogolite, nous avons retrouvé les mêmes réflexions en microdiffraction dans les objets naturels et de synthèse. Nous n'avons pas réussi à obtenir de diagramme de microdiffraction d'une fibre unique dans le cas de l'imogolite naturelle. Nous ne pouvons donc pas vérifier la structure que nous proposons, formée à partir d'une croissance hélicoïdale de petites unités. Elle nous paraît toutefois très probable.

Concernant les allophanes naturels, ils n'ont pu être observés, en Diffusion Centrale des Rayons X, qu'associés en agrégats fractals. Nous n'avons donc pas pu identifier les formes et mesurer les tailles des particules élémentaires. La présence de fer et de matière organique dans tous les échantillons a de plus compliqué nos observations. Les études sur les allophanes naturels devraient donc se poursuivre. Mais nous pouvons, dès à présent, émettre quelques hypothèses. En effet, les spectres de R.M.N. du solide que nous avons obtenus pour les allophanes de rapport Al/Si = 2, sont comparables aux spectres obtenus par différents auteurs pour des allophanes naturels : les structures locales de ces minéraux semblent donc identiques. Nous pouvons proposer le même modèle de structure : un sphéroïde se formant à partir de la condensation d'un minimum de trois types de petits aluminosilicates de structures différentes, une protoimogolite, un précurseur de type kaolinite ou halloysite, un précurseur plus siliceux.

En ce qui concerne les allophanes naturels plus siliceux, il faudrait poursuivre l'étude de leur structure de la même manière, en étudiant au préalable les allophanes de synthèse ainsi que leurs précurseurs pour pouvoir effectuer des

comparaisons. Quoi qu'il en soit, il semble en théorie possible d'obtenir par la condensation des précurseurs précédemment décrits des allophanes plus siliceux en augmentant les proportions des précurseurs de rapport Al/Si inférieur à 2. En particulier, cela expliquerait l'apparition de bandes caractéristiques de la kaolinite dans les allophanes de rapport Al/Si proche de 1. Nous aurions donc des compositions chimiques différentes d'un allophane à l'autre tout en conservant le même principe de structure.

Nous pouvons alors nous demander comment pourrait se passer la synthèse de ces colloïdes dans le milieu naturel. Dans les sols percolent des eaux de faible concentration et contenant de nombreuses "hétérogénéités" : matières organiques solubles, constituants organominéraux, etc. Les précurseurs dont nous avons décrit la synthèse, pourront-ils se former dans ces conditions ?

Nous avons constaté qu'il fallait, pour que les précurseurs et en particulier la protoïmogolite se forment, une source de silicium - n'étant pas nécessairement  $\text{Si(OH)}_4$  - et une source d'aluminium en solution. Nous avons choisi cette dernière sous forme ionique. Farmer [6] a également réalisé la synthèse de l'imogolite à partir d'une forme organique de l'aluminium, le butoxyde d'aluminium. Comme il semble apparaître, suivant nos observations, que le silicium se fixe sur un dimère d'aluminium, ne serait-il pas possible d'imaginer que la source d'aluminium soit directement des dimères sous forme de complexes organiques, les radicaux organiques pouvant être remplacés par le silicium. Il faudrait alors étudier la stabilité des complexes organoalumineux par rapport au silicium.

Par hydrolyse nous allons former de la protoïmogolite. Ces observations sont valables si la source de silicium réagissant avec l'aluminium est sous forme de monomère. Si la concentration locale de la solution dépasse cette valeur ou si le pH augmente au-delà de 7, nous ne formons pas seulement de la protoïmogolite mais également d'autres types de précurseurs plus siliceux. Que se passe-t-il lorsque cette synthèse s'effectue en présence d'acides organiques ?

Huang et al. [7, 8] ont montré que les acides organiques perturbaient tous, de manière plus ou moins forte, la formation de l'imogolite et des allophanes. Ces perturbations peuvent aller, dans le cas d'acides tels que les acides citrique, tartrique et tannique, jusqu'à l'inhibition de la formation de l'imogolite ou des allophanes dans des milieux théoriquement favorables à leur polymérisation. Le rapport molaire ligand organique/aluminium doit pour cela être supérieur à 0.03. Huang avait émis l'hypothèse que les acides organiques complexaient la protoïmogolite en empêchant ainsi la polymérisation. Compte tenu du processus

de synthèse que nous avons analysé, nous pouvons émettre d'autres hypothèses. Nous avons mis en évidence deux étapes essentielles dans le processus de synthèse : l'étape de nucléation et l'étape de polymérisation. Les acides organiques pourraient alors agir soit en empêchant la nucléation et la formation des aluminosilicates précurseurs par complexation de tous les dimères d'aluminium, soit en formant une espèce supplémentaire de "précurseurs" organoalumineux qui, lors de l'étape de croissance, formeraient des copolymères avec les aluminosilicates empêchant ainsi la croissance de ces derniers. Le fort pouvoir complexant et la forte affinité de certains acides organiques pour l'aluminium nous ferait plutôt retenir la première hypothèse, tandis que la structure des complexes organoalumineux, formés à partir d'un dimère d'aluminium tels les oxalates d'aluminium [9], expliquerait que ceux-ci, dont la forme est proche de celle de la protoimogolite, puissent polymériser avec les aluminosilicates précurseurs.

Pour que l'imogolite et les allophanes puissent se former, il sera donc nécessaire qu'il y ait peu d'acides organiques dans le milieu. Par contre, si la quantité d'acides fortement complexants est faible, il paraît possible que la protoimogolite ou les autres types de précurseurs se forment. Il faudrait vérifier expérimentalement ces hypothèses mais, dans ce cas, il se pourrait que la protoimogolite puisse se former dans de nombreux sols bien que l'imogolite et les allophanes n'y soient pas présents, la polymérisation ne pouvant s'y réaliser.

Ces précurseurs aluminosilicatés qui, comme nous l'avons vu, développent une importante densité de charges, pourraient être très réactifs et transporter des ions le long des profils, suivant le pH de ceux-ci. Ceci pourrait expliquer la formation des podzols suivant les hypothèses de Farmer [10].

Pour prouver que cet objet, dont le rôle dans la pédogenèse et les propriétés des sols pourrait être très important, est bien un objet réel et non un objet uniquement expérimental, il nous faudra tenter de le retrouver dans les eaux de percolation de sols dans lesquels son existence est probable et sa quantité non négligeable : les andosols ou les podzols.

En effet, si la protoimogolite est bien cette particule pseudo-soluble, elle peut migrer dans les eaux de percolation. L'étude, par R.M.N., des colloïdes aluminosilicatés ainsi recueillis pourrait alors nous apporter des informations. En particulier, l'existence d'un déplacement chimique à - 74 ou - 78 ppm par rapport au tétraméthoxysilane en R.M.N. du  $^{29}\text{Si}$  pourrait être un critère de

reconnaissance de la structure de la protoimogolite. Il faudrait toutefois que la quantité de matière soit suffisante.

Il est possible, comme le supposait Farmer [10], que la protoimogolite se forme à un niveau du profil et que l'imogolite se forme à un autre niveau. Nous avons vérifié que nous pouvions modifier certains paramètres du milieu après la synthèse de la protoimogolite (la concentration ou la force ionique) sans modifier pour cela l'étape de polymérisation. Par contre, il faudra nous assurer que la protoimogolite reste stable en présence d'acides organiques.

En conclusion, nous pouvons retenir que, si le milieu de synthèse est faiblement concentré, et ne contient que des structures de type protoimogolite, la polymérisation se fait de manière hélicoïdale jusqu'à former un cylindre imparfait. Si d'autres particules alumineuses s'intègrent dans la structure, elles vont modifier le rayon de courbure et perturber la polymérisation. Nous n'obtiendrons alors que des cylindres déformés : ovoïdes ou sphéroïdes creux. L'existence de l'imogolite dans les sols semble être un cas très particulier et s'est pourquoi elle ne se retrouve que dans des sols bien définis alors qu'elle pourrait à priori se former dans de nombreux types de sols.

Nous n'avons, au cours de notre étude, envisagé que les synthèses en milieu aqueux car l'imogolite ne se formait qu'à partir d'une solution. Mais, en ce qui concerne les allophanes, il est possible qu'ils se forment également par réorganisation au sein de la phase solide. En effet, il a été constaté, sur des ponces volcaniques, que l'imogolite se trouvait à l'extérieur des ponces et les allophanes à l'intérieur [11]. De plus, des études en cours sur l'agrégation de la silice par des ions aluminium ont montré que des polymères d'aluminium, en particulier l' $Al_{13}$ , se dépolymérisaient en surface de la silice et s'intégraient dans le réseau en formant des petites sphères. Dans ces sphères aluminosilicatées, l'aluminium est en partie sous forme tétraédrique. Il nous semble possible que ces sphères soient des allophanes. Il y aurait donc adsorption de l'aluminium monomère ou polymère circulant dans les eaux de percolation du sol à la surface des ponces, intégration de cet aluminium dans le réseau siliceux et formation locale d'allophanes. Les conditions de synthèse des allophanes pourraient donc être multiples.

En suspension, l'allophane et l'imogolite s'agrègent très facilement pour former, des agrégats compacts à l'échelle de la particule, puis des agrégats fractals de type cluster-cluster. Ces agrégats vont jusqu'à former des gels dans certaines conditions de concentration et de pH. Mais le comportement exact de

ces gels n'est pas connu. Il serait donc intéressant de poursuivre les travaux sur ces agrégats par une étude poussée en rhéologie. Dans les sols, ces colloïdes forment des agrégats mixtes avec des oxydes de fer et de la matière organique. Dans le but de mieux connaître la formation des agrégats dans les sols tels que les sols volcaniques ou andosols, il serait nécessaire de poursuivre l'étude des propriétés d'adsorption de ces colloïdes vis-à-vis des matières organiques et des propriétés rhéologiques des agrégats mixtes.

Ce travail nous a donc conduit à envisager différents aspects de la formation de l'imogolite et des allophanes : l'étude de la synthèse de leurs précurseurs, puis de leur structure, de leur polymérisation pour former les minéraux allophanes et imogolite, ainsi que l'étude de la structure de ces minéraux stables et de leurs propriétés de surface et d'agrégation. Ceci n'a pu se faire que par la conjonction de plusieurs techniques physiques performantes telles que la R.M.N. du solide et la Diffusion Centrale des Rayons X. Cette étude ne peut bien sûr être exhaustive mais elle ouvre la voie à de nombreux travaux, tant théoriques que plus appliqués directement aux sols et à leurs propriétés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D., Masson C.R., Wada K., Yoshinaga N., 1972, Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure, *Nature Phys. Sci.*, **240**, 187-189.
- [2] Wada S.I., Eto A., Wada K., 1979, Synthetic allophane and imogolite, *J. Soil Sci.*, **30**, 347-355.
- [3] Curl R., Smalley R., 1991, Les Fullerènes, *Pour la Science*, **170**, 46-57.
- [4] Sumio Iijima, 1991, Helicoïdal microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**,
- [5] Parfitt R.L., Furkert R.J., Henmi T., 1980, Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra, *Clays Clay Miner.*, **28**, 328-334.
- [6] Farmer V.C., Adams M.J., Fraser A.R., Palmeri F., 1983, Synthetic imogolite : properties, synthesis and possible applications, *Clay Min.*, **18**, 459-472.
- [7] Inoue K., Huang P.M., 1986, Influence of Selected Organic ligands on the formation of Allophane and Imogolite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 1623-1633.
- [8] Inoue K., Huang P.M., 1985, Influence of citric acid on the formation of short-range ordered aluminosilicate, *Clays Clay Min.*, **33**, 312-322.
- [9] Thomas F., Masion A., Bottero J.Y., Rouiller J., Genévrier F., Boudot D., 1991, Aluminium (III) Speciation with Acetate and Oxalate. A potentiometric and <sup>27</sup>Al NMR Study, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1553-1559.
- [10] Farmer V.C., Russell J.D., Berrow M.L., 1980, Imogolite and proto-imogolite allophane in Spodic horizons : Evidence for a mobile aluminium silicate complex in Podzol, *J. Soil Sci.*, **31**, 673-684.
- [11] Henmi T., Wada K., 1976, Morphology and composition of allophanes, *Am. Miner.*, **61**, 379-390.

## ANNEXE I

## DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X.

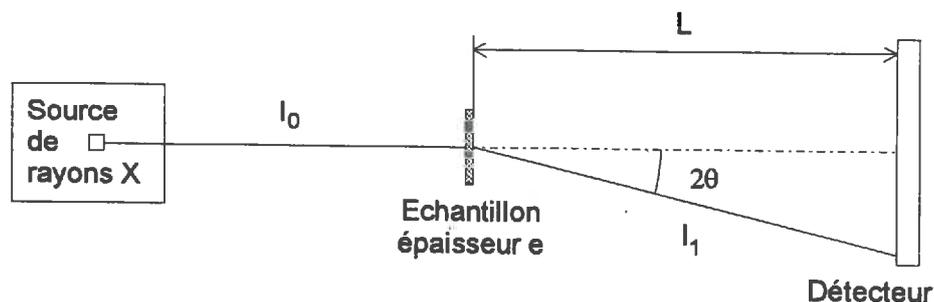
Ce chapitre présente la Diffusion centrale des rayons X et s'inspire principalement de deux ouvrages :

*Glatter O., Kratky O., 1982, Small Angle X-ray Scattering, Academic Press,*

*Guinier A., Fournet G., 1955, Small Angle Scattering of X-rays, John Wiley & sons, Inc.*

1. GENERALITES.

Pour explorer la structure de la matière, nous pouvons utiliser des interactions rayonnements-matière. Un faisceau incident, en traversant un échantillon d'épaisseur  $e$ , subit des modifications en intensité, direction et/ou longueur d'onde (figure 1).



*Figure 1: Diffusion Centrale des Rayons X : Schéma de principe.*

$I_0$  : intensité du faisceau incident,  $I_1$  : intensité du faisceau diffusé,  
 $\theta$  : angle de diffusion.

Nous ne nous intéresserons pas au cours de nos travaux à l'étude spécifique de l'absorption. Nous nous limiterons à la prise en compte des termes correctifs liés à ce phénomène.

En effet, l'absorption nécessite d'augmenter la durée de détection lors de l'étude d'échantillons épais ou fortement absorbants. D'autre part, le coefficient d'absorption étant lié à la densité électronique de l'échantillon, il est nécessaire de corriger les résultats obtenus afin de pouvoir établir des comparaisons.

Le phénomène de diffusion se traduit par un changement de direction de propagation du faisceau. Si celui-ci se produit sans modification de l'énergie  $E$  ni de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau diffusé, la diffusion est alors qualifiée d'élastique et cohérente. Dans le cas de la diffusion centrale d'un faisceau de rayons X, ce phénomène est prépondérant sur la diffusion cohérente inélastique. Ce rayonnement va interagir dans l'échantillon avec les nuages électroniques des atomes.

L'intensité diffusée est enregistrée en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  (figure 1). Cela revient à étudier la forme de la diffusion autour du faisceau direct transmis, dans le domaine des très petits angles. Pour un plus grand domaine angulaire, la déviation du faisceau par l'échantillon est appelée diffraction des rayons X. Nous observons alors des pics de Bragg dans le cas d'échantillons cristallisés (figure 2).

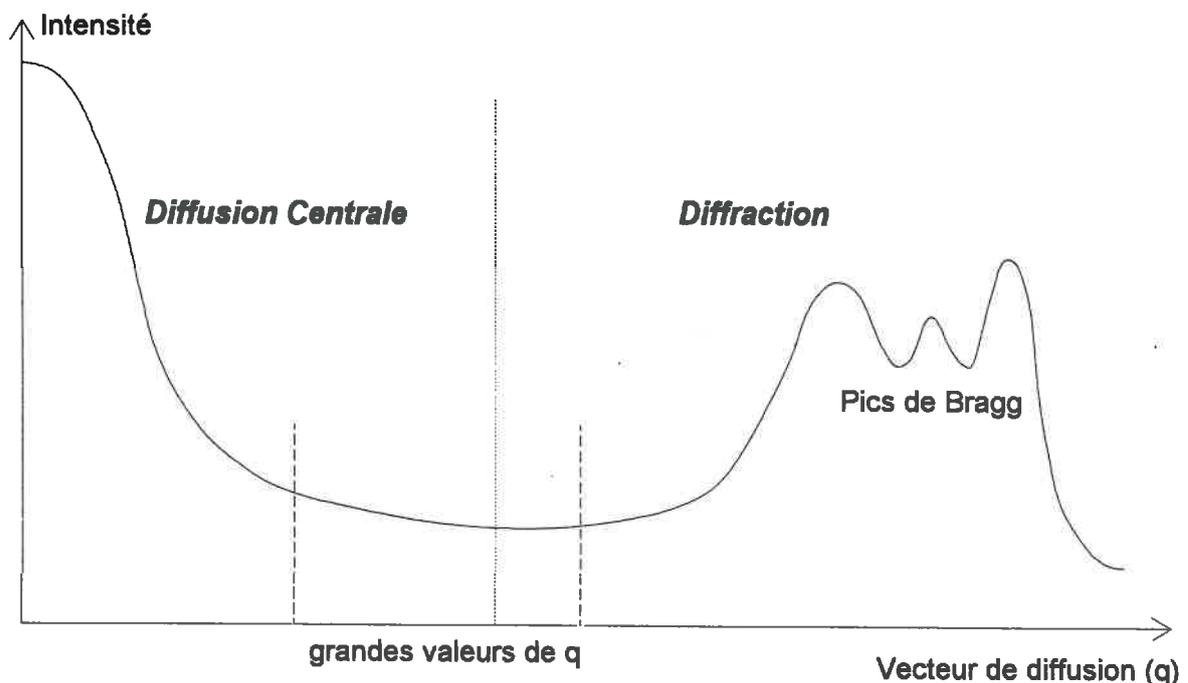


Figure 2 : Domaines respectifs de la diffusion Centrale et de la diffraction.

Tout processus de diffusion donne une loi de réciprocité entre la taille de l'objet diffusant et l'angle de diffusion. Une première approche d'une courbe de

diffusion est de considérer que la taille de l'objet diffusant est inversement proportionnelle à l'angle de diffusion. Plus les objets sont petits, plus la tache de diffusion centrale s'élargit. Il est alors utile d'explorer le domaine des grandes valeurs de  $q$ .

## 2. INTENSITE DIFFUSEE : EXPRESSIONS GENERALES [1, 2].

L'amplitude de l'onde diffusée par un échantillon s'exprime en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ . Celui-ci est lié à l'angle de diffusion  $2\theta$  par l'expression suivante :

$$q = \|\vec{q}\| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

$2\theta$  étant l'angle de diffusion,  $\lambda$  la longueur d'onde.

L'interprétation des spectres de diffusion est fondée sur un système à deux phases homogènes (figure 3), en l'occurrence dans le cas d'un sol, une phase colloïdale dispersée dans une phase liquide.

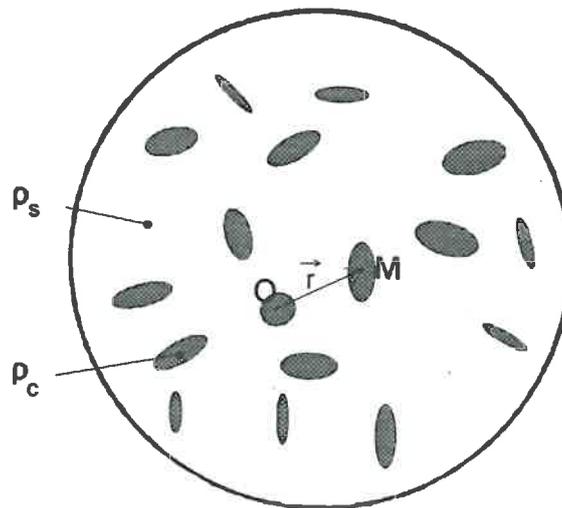


Figure 3 : Schéma d'une suspension colloïdale.

Ces deux phases ont des densités électroniques constantes,  $\rho_c$  et  $\rho_s$ . Nous pouvons aussi définir la fonction densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en un point  $M$  tel que  $\overrightarrow{OM} = \vec{r}$ . Celle-ci ne prendra alors que deux valeurs,  $\rho_c$  et  $\rho_s$  (figure 3).

De plus, pour faciliter les calculs, nous devons admettre les hypothèses suivantes :

- le système n'est pas ordonné à grande distance,
- l'angle de diffusion  $\theta$  et le vecteur  $\vec{r}$  sont indépendants en probabilités,
- le système est isotrope.

A une distance grande par rapport à l'épaisseur de l'échantillon, l'amplitude diffusée s'exprime alors par :

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2)$$

$A(\vec{q})$  correspond à la transformée de Fourier de  $\rho(\vec{r})$ , fonction densité électronique du milieu.

Si le facteur de structure  $f_{kl}$  des particules diffusantes est connu, l'amplitude diffusée s'exprime par :

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \sum_k \sum_l f_{kl} e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{R}_k + \vec{r}_{kl})} \quad (3)$$

pour les  $k$  particules constituées chacune de  $l$  atomes.

$f_{kl}$  est le facteur de structure,  $\vec{R}_k$  est le vecteur définissant la position du centre de la particule et  $\vec{r}_{kl}$  le vecteur définissant la position des atomes par rapport au centre de la particule, l'origine du système étant définie arbitrairement.

L'intensité diffusée s'obtient en multipliant l'amplitude  $A(\vec{q})$  par son complexe conjugué  $A^*(\vec{q})$ . Nous obtenons alors :

$$I(\vec{q}) = \langle A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) \rangle \quad (4)$$

c'est-à-dire :

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q}) \int_V \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5)$$

$I_e$  est le facteur de Thomson (diffusion de l'électron).

La densité électronique en un point peut s'exprimer comme la somme de la densité moyenne et d'un terme de fluctuation :

$$\rho(\vec{r}) = \bar{\rho} + \eta(\vec{r}) \quad (6)$$

Dans ce cas, il apparaît que l'intensité diffusée aux petits angles ne dépend que des fluctuations  $\eta(\vec{r})$ . L'intensité peut alors s'écrire comme suit :

$$I(\vec{q}) \approx I_e I_0 \int_V \int_V \eta(\vec{r}_1) \eta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (7)$$

Or, l'intégrale  $\int_V \eta(\vec{r}_1) \eta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_1$  qui représente la fonction de corrélation de cette fluctuation s'écrit aussi :

$$\int_V \eta(\vec{r}_1) \eta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_1 = \overline{\eta^2} V \gamma(\vec{r}) \quad (8)$$

$\overline{\eta^2}$  est l'écart quadratique moyen de la fluctuation de la fonction densité électronique et  $V$  est le volume irradié de l'échantillon. D'où :

$$I(\vec{q}) = I_e I_0 \overline{\eta^2} V \int_V \gamma(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (9)$$

Pour un système biphasique isotrope,  $\rho(\vec{r})$  ne peut prendre que deux valeurs,  $\rho_s$  et  $\rho_c$ , d'où :

$$\bar{\rho} = \rho_c \Psi_c + \rho_s \Psi_s \quad (10)$$

avec  $\Psi_c$ , fraction volumique des colloïdes en suspension et  $\Psi_s$  fraction volumique du solvant telles que :  $\Psi_c + \Psi_s = 1$ .

Nous obtenons alors :

$$\begin{cases} \eta(\vec{r}_1) = \rho_c - \bar{\rho} = (\rho_c - \rho_s) \Psi_s \\ \eta(\vec{r}_2) = -(\rho_s - \bar{\rho}) = (\rho_c - \rho_s) \Psi_c \end{cases} \quad (11)$$

L'écart quadratique moyen s'exprime alors :

$$\overline{\eta^2} = \eta(\vec{r}_1) \eta(\vec{r}_2) = (\rho_c - \rho_s)^2 \Psi_c \Psi_s \quad (12)$$

D'où, en considérant le volume irradié V :

$$I(\vec{q}) = I_e(q) I_0 (\rho_c - \rho_s)^2 \Psi_c \Psi_s V \int_0^\infty \gamma(r) e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}} dr \quad (13)$$

En moyennant sur toutes les orientations de q, nous obtenons pour un système isotrope :

$$I(\vec{q}) = I_e(q) I_0 (\rho_c - \rho_s)^2 \Psi_c \Psi_s V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (14)$$

La fonction caractéristique  $\gamma(r)$  représente la fonction de corrélation géométrique du milieu.

Elle correspond à la transformée de Fourier de l'intensité moyenne diffusée. Elle peut donc s'écrire :

$$\gamma(r) = \frac{1}{I_e(q) I_0 (\rho_c - \rho_s)^2 \Psi_c \Psi_s V} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (15)$$

Soit O l'origine dans une particule, la probabilité que le vecteur  $\vec{r}$  ait son extrémité M dans une autre particule de densité  $\rho_c$  s'exprime :

$$\zeta(r) = \Psi_c + \Psi_s \gamma(r)$$

$\gamma(r)$  représente donc la partie variable de cette probabilité.

Si  $\overrightarrow{OM} = \vec{0}$ ,  $\gamma(0) = 1$  et  $\zeta(0) = 1$  ; alors que lorsque  $\gamma(r) \rightarrow 0$ ,  $\zeta(r) \rightarrow \Psi_c$  qui est la concentration en particules.

Comme  $\gamma(0) = 1$ , nous pouvons écrire :

$$I_e(q) I_0 (\rho_c - \rho_s)^2 \Psi_c \Psi_s V 2\pi^2 = \int_0^\infty q^2 I(q) dq \quad (16)$$

Le terme  $I_e(q) I_0 (\rho_c - \rho_s)^2 \Psi_c \Psi_s V$  est appelé invariant ou pouvoir diffusant PO du système.

En divisant l'intensité par cet invariant, nous obtenons l'intensité normée :

$$I_N(q) = \frac{I(q)}{PO} = \frac{I(q)}{\int_0^\infty q^2 I(q) dq} \quad (17)$$

Cette intensité qui ne dépend que des propriétés géométriques du système est une intensité géométrique absolue. Les conditions aux limites sont :

$$\begin{cases} \lim_{q \rightarrow 0} I(q) = PO V_c \\ \lim_{q \rightarrow 0} 2\pi^2 I_N(q) = V_c \end{cases} \quad (18)$$

$I_N(q)$  a la dimension d'un volume et est exprimé en  $\text{Å}^3$ .

$\gamma(r)$  décrit les caractéristiques géométriques des particules mais c'est la fonction  $P(r)$  telle que  $P(r) = r^2 \gamma(r)$  qui décrit la distribution des distances. La forme et l'intensité de la fonction  $P(r)$  dépend de la taille et de la forme des particules.

### **3. INTERPRETATION DES COURBES D'INTENSITE DIFFUSEE.**

Deux méthodes d'interprétation de ces courbes peuvent être utilisées. Nous les définirons comme méthode directe et méthode indirecte.

#### **3.1. Méthode directe d'interprétation.**

Différentes lois permettent de simplifier l'interprétation des courbes et de simuler l'intensité dans un certain domaine de la courbe de diffusion. La répartition de ces différents domaines est illustrée figure 4.

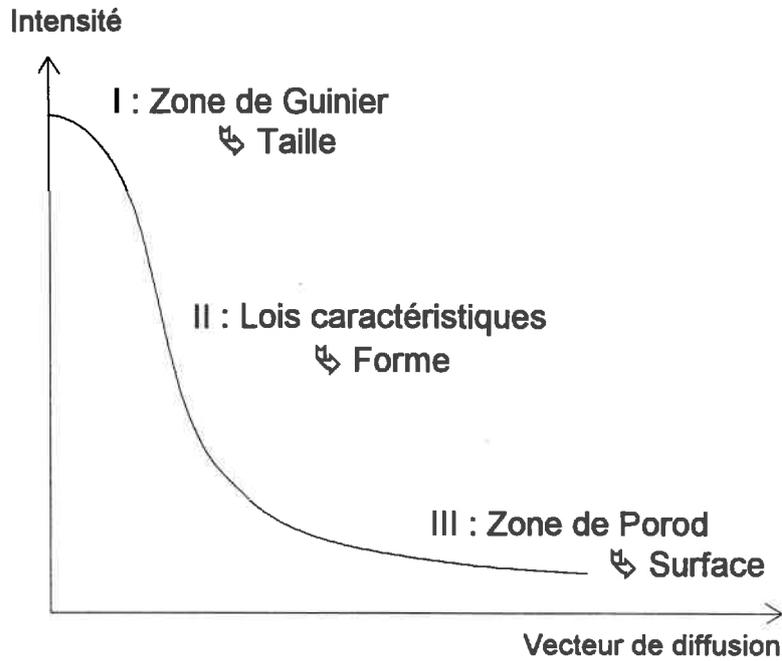


Figure 4 : Définition des principaux domaines d'interprétation.

### 3.1.1. L'approximation de Guinier.

Elle concerne le domaine des très petites valeurs de  $q$ . Lorsque le vecteur tend vers zéro, l'intensité diffusée est représentée par la relation suivante :

$$I(q) \approx I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (\text{Développement limité au premier ordre}). \quad (19)$$

avec  $R_g$ , rayon de giration électronique de la particule.

En traçant le logarithme népérien de l'intensité diffusée normée en fonction du carré du vecteur de diffusion, nous obtenons une droite de pente  $\alpha$  pour les faibles valeurs de  $q$ . La pente négative  $\alpha$  de cette droite nous permet d'accéder au rayon de giration :

$$R_g = \sqrt{-3 \alpha}$$

Cette approximation n'est valable que dans le cas d'un système très dilué de particules isolées non corrélées et pour des valeurs du vecteur de diffusion telles que  $q^2 R_g^2 < 1$ . Dans le cas de particules de forme anisotrope (disques, aiguilles), le domaine dans lequel cette loi s'applique est encore plus restreint et il n'est observable que pour des montages particuliers permettant de mesurer l'intensité diffusée dans une zone très proche du faisceau direct.

Le rayon de giration est relié aux paramètres de forme de la particule par les relations données dans le tableau suivant :

Particule	$R_g^2$
Sphère de rayon r	$\frac{3}{5}r^2$
Sphère creuse rayon externe $R_e$ , rayon interne $R_i$	$\frac{3}{5} \frac{R_e^5 - R_i^5}{R_e^3 - R_i^3}$
Ellipsoïde de demi-axes a, b, c	$\frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}$
Cylindre de rayon r et de demi-hauteur h	$\frac{r^2}{2} + \frac{h^2}{12}$
Cylindre creux de rayon externe $R_e$ , de rayon interne $R_i$ et de longueur h	$\frac{R_e^2 - R_i^2}{2} + \frac{h^2}{12}$
Prisme de côtés a, b, c	$\frac{a^2 + b^2 + c^2}{12}$

*Tableau I.1 : Rayon de giration de particules de forme courante.*

Pour comparer l'intensité diffusée par une suspension de colloïdes de formes différentes, il est nécessaire que ces particules aient un rayon de giration identique.

### 3.1.2. Les lois de formes caractéristiques.

Cette partie intermédiaire de la courbe est sensible à la forme des particules. En particulier, pour des formes caractéristiques, l'intensité diffusée peut être approchée par les expressions suivantes.

## 3.1.2.1. Loi d'aiguille :

Dans le cas d'une aiguille de rayon  $R_a$  et de demi-longueur  $h$  tels que  $h \gg R_a$ , l'intensité s'exprime :

$$I(q) \approx \frac{1}{q h} \exp(-q^2 R_a^2) \quad (20)$$

Le domaine d'application de cette loi est :  $\frac{1}{h} \ll q \ll \frac{1}{R_a}$

Le tracé de  $\ln(q I(q))$  en fonction de  $q^2$  permet dans ce cas d'obtenir une droite dont la pente négative  $\alpha$  donne le rayon de la particule :  $R_a = \sqrt{-\alpha}$ .

## 3.1.2.2. Loi de plaquette :

L'intensité diffusée par un disque plat de rayon  $R_p$  et d'épaisseur  $e$  tels que  $e \ll R_p$  est donnée par l'expression suivante :

$$I(q) \approx \frac{1}{q^2 R_p^2} \exp\left(-q^2 \frac{e^2}{12}\right) \quad (21)$$

Cette expression est valable pour un domaine d'angle tel que :  $\frac{1}{R_p} \ll q \ll \frac{1}{e}$ .

La courbe  $\ln(q^2 I(q))$  en fonction de  $q^2$  permet d'obtenir une droite dont la pente négative  $\alpha$  est fonction de l'épaisseur de la plaquette :  $e = \sqrt{-12 \alpha}$ .

3.1.3. L'approximation de Porod.

La partie externe de la courbe de diffusion est sensible à l'interface particule-solvant. Lorsque le vecteur d'onde tend vers des grandes valeurs, le produit  $q^4 I(q)$  tend alors vers une constante :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) = PO \frac{\sigma}{4 \pi} \quad (22)$$

PO est l'invariant défini précédemment et  $\sigma$  est la surface spécifique de la particule, mesurée en  $\text{\AA}^{-1}$  (surface par unité de volume).

Dans ce cas, en traçant le produit  $q^4 I(q)$  en fonction de  $q$ , nous observons un palier, le palier de Porod, dont la valeur est proportionnelle à la surface des particules.

Ces lois sont d'utilisation facile et rapide mais elles ne doivent être considérées que comme une première indication sur les différents paramètres du système. En effet, elles ne sont pas univoques, plusieurs formes de particules pouvant suivre un même type de loi. De plus, lorsque le système ou la forme des particules deviennent plus complexes, il est impossible d'utiliser ces lois. C'est le cas par exemple des systèmes en interaction.

#### 3.1.4. Cas des particules en interaction.

Si la suspension colloïdale ne peut plus être considérée comme infiniment diluée, les hypothèses précédentes ne sont plus valables. Ceci se vérifie si la concentration globale de la suspension ne peut plus être considérée comme négligeable ou si localement les particules forment des amas ou agrégats. Nous étudierons ces deux cas séparément.

##### 3.1.4.1. Suspensions concentrées :

Si la concentration devient trop importante, les particules n'ont plus qu'un volume restreint pour se mouvoir librement à l'intérieur de la suspension. Elles sont donc à une distance moyenne les unes des autres. L'intensité diffusée va alors être modifiée par les interférences dues à cet ordre local. Les lois précédentes, en particulier l'approximation de Guinier, ne sont plus valables dans ce cas. Par contre, l'approximation de Porod est toujours valable.

En système concentré, un maximum de la courbe de diffusion apparaît pour une valeur non nulle de  $q$ . Ce pic de corrélation peut, pour des systèmes simples, être interprété en tant que distance entre particules.

##### 3.1.4.2. Particules agrégées :

Dans le cas de particules en contact, la taille des domaines diffusants augmente. Nous pouvons alors considérer plusieurs systèmes imbriqués les uns dans les autres : une particule unité incluse dans un système plus grand, lui-même pouvant être intégré dans un nouveau système.

Le rayon de giration de ces agrégats peut être calculé par l'approximation de Guinier à condition d'atteindre des angles suffisamment petits, ce qui est rarement possible. La Diffusion Centrale des Rayons X ne nous permettra d'observer ces systèmes que jusqu'à une certaine taille. Au-delà, il faudra soit utiliser des montages bien spécifiques (de type Bonse Hart par exemple), soit

utiliser une longueur d'onde bien plus grande, dans le domaine de la lumière visible par exemple.

Dans le cas d'un agrégat, la fonction  $\gamma(r)$  peut s'exprimer comme le produit de convolution de la fonction de corrélation de la particule élémentaire  $\gamma_0(r)$  et de  $C(r)$  fonction de corrélation relative à l'arrangement des particules au sein de l'agrégat :

$$\gamma(r) = \gamma_0(r) \otimes C(r)$$

Si cet agrégat est de type fractal de masse,  $C(r)$  varie comme  $r^{(D_f - d)}$ ,  $d$  étant la dimension euclidienne de l'échantillon et  $D_f$  la dimension fractale de l'agrégat.  $I(q)$ , transformée de Fourier de  $\gamma(r)$ , est donc le produit des transformées de Fourier de  $\gamma_0(r)$  et de  $C(r)$  :

$$I(q) = I_0(q) \cdot S(q)$$

$S(q)$  varie alors comme  $q^{-D_f}$ .

Dans ce cas, le tracé de la courbe  $\text{Log}(I(q))$  en fonction de  $\text{Log}(q)$  donne une partie linéaire de pente négative  $\alpha$  telle que :  $-\alpha = D_f$ .

L'étude de cette courbe va donc nous permettre d'atteindre la dimension fractale de l'agrégat.

Ce domaine linéaire n'est observable que pour des valeurs de  $q$  telles que :  $\frac{\pi}{R_g} < q < \frac{\pi}{r_0}$ , avec  $R_g$ , rayon de giration de l'agrégat et  $r_0$  rayon de la particule.

Si le système est hétérogène, l'interprétation est alors beaucoup plus délicate car il faut prendre en compte la forme, la taille, la proportion et l'arrangement des différentes phases colloïdales en solution. Il faudra alors utiliser la méthode indirecte d'interprétation.

### **3.2. Méthode indirecte d'interprétation.**

#### **3.2.1. Principe de simulation des courbes.**

L'utilisation des lois caractéristiques permet une première approche du système étudié. Mais pour une étude plus approfondie il est nécessaire d'utiliser une méthode d'interprétation différente. Les lois caractéristiques nous ont donné une idée de la forme, de la taille et du mode d'arrangement des particules. A

partir de ces renseignements, nous allons simuler la courbe de diffusion théorique d'un système modèle et la comparer avec la courbe expérimentale. Nous allons maintenant analyser les modèles de simulation des différentes formes.

### 3.2.2. Diffusion de particules isolées.

Nous allons considérer tout d'abord la diffusion produite par des particules isolées, de forme bien définie, en milieu dilué. La diffusion sera simple à calculer pour des particules centro-symétriques.

#### 3.2.2.1. Particules de symétrie sphérique (figure 5) :

C'est le cas le plus simple. Nous allons ici travailler en coordonnées sphériques. Pour un angle  $\theta$  défini par les vecteurs  $\vec{q}$  et  $\vec{r}$ , nous considérons un volume  $2\pi r^2 \sin \theta d\theta dr$ .

$$A(q) = A_e(q) \rho \int_{\theta} \int_r 2\pi r^2 \cos(q r \cos\theta) \sin\theta d\theta dr \quad (23)$$

En intégrant sur  $r$  et  $\theta$ , nous obtenons :

$$A(q) = 3n_e A_e \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (24)$$

Pour obtenir la diffusion produite par des cônes ou des calottes sphériques, il faudra alors intégrer dans un angle solide  $\Omega$ .

L'intensité est alors donnée par le carré de l'amplitude :

$$I(q) = I_e n_e^2 \Phi^2(qR) \quad (25)$$

avec  $\Phi(x) = 3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3}$

Nous constatons alors que la tangente à l'intensité diffusée en fin de courbe suit l'approximation de Porod, c'est-à-dire une loi en  $q^{-4}$ . Dans les systèmes réels, la distribution en taille amortit ces oscillations et il est alors possible de retrouver une décroissance en  $q^{-4}$ .

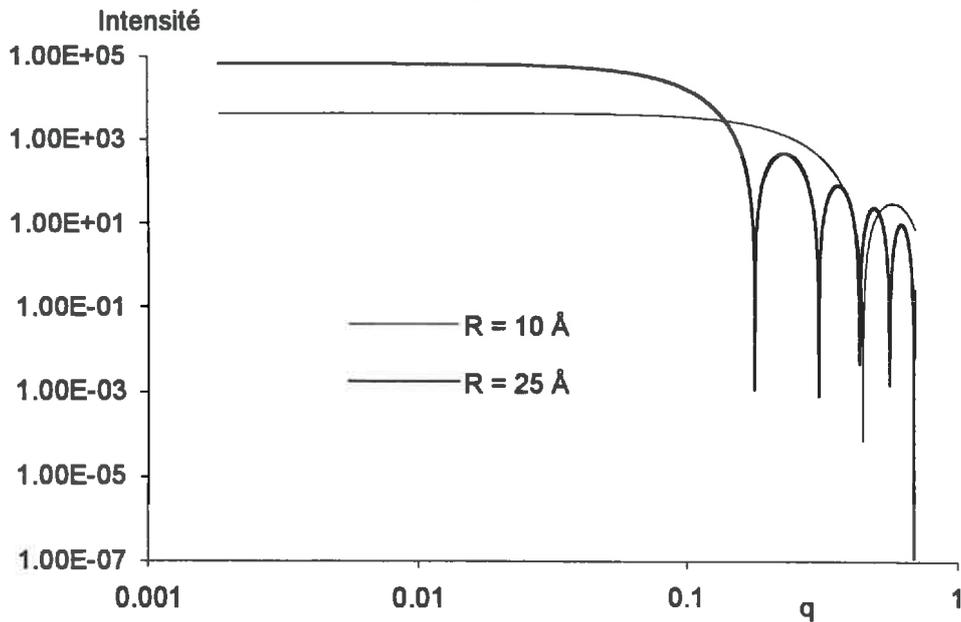


Figure 5 : Simulation de la diffusion produite par des sphères pleines isolées de taille différente : de rayon 10 et 25 Å .

### 3.2.2.2. Particules de forme cylindrique.

Nous travaillons alors en coordonnées cylindriques, l'espace étant défini suivant  $\vec{r}$ ,  $\theta$  et  $\vec{z}$ .

Pour des particules de forme cylindrique, l'amplitude diffusée peut s'exprimer :

$$A(\vec{q}, \cos\theta) = \int_{R_1}^{R_2} \int_0^H \rho \, 2\pi r \cos(\vec{q} \cdot \vec{z} \cos\theta) \mathbf{J}_0(\vec{q} \cdot \vec{r} \sin\theta) \, d\vec{r} \, dz \quad (26)$$

Nous obtenons alors pour un cylindre plein ( $R_1 = 0$ ,  $R_2 = R$ ) :

$$A(\vec{q}, \cos\theta) = 4\pi \rho_0 \frac{\sin(\vec{q} \cdot H \cos\theta)}{\vec{q} \cos\theta} \frac{R \mathbf{J}_1(\vec{q} \cdot R \sin\theta)}{\vec{q} \sin\theta} \quad (27)$$

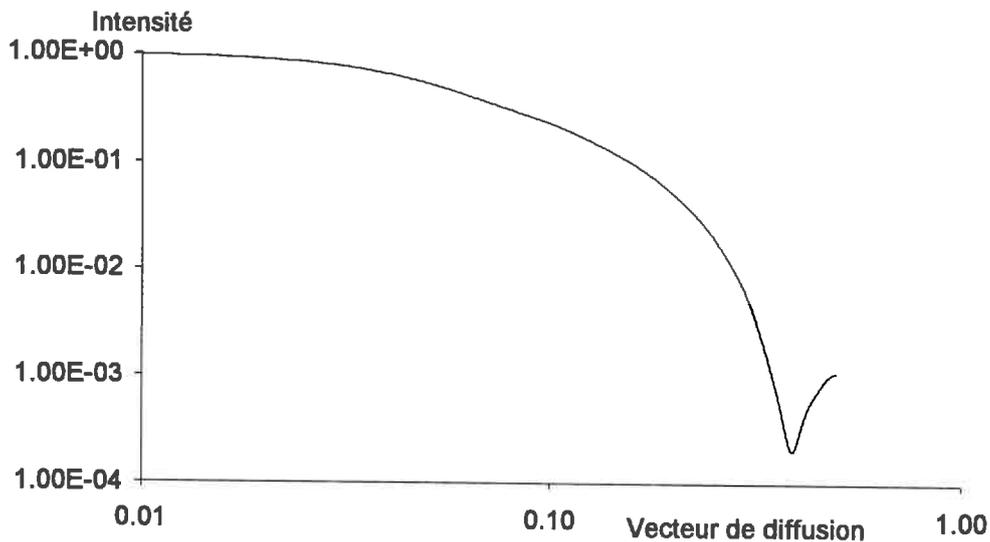
Pour un échantillon isotrope, toutes les directions sont identiques, d'où :

$$\langle A(q, \theta) \rangle = 2 n_e \int_0^{\pi/2} \frac{\sin(q H \cos\theta)}{q H \cos\theta} \frac{\mathbf{J}_1(q R \sin\theta)}{q R \sin\theta} \sin\theta \, d\theta \quad (28)$$

L'intensité s'exprime alors :

$$I(q) = 4 n_e^2 \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(q H \cos\theta)}{(q H \cos\theta)^2} \frac{J_1^2(q R \sin\theta)}{(q R \sin\theta)^2} \sin\theta d\theta \quad (29)$$

Un exemple de courbe de diffusion est donné pour une particule cylindrique (figure 6).



*Figure 6* : Exemple de diffusion produite par des cylindres pleins de longueur 100 Å et de diamètre 20 Å.

Comme pour les sphères, dans le cas de suspensions réelles, les oscillations finales sont amorties lorsqu'il y a une certaine distribution en taille dans la suspension.

### 3.2.2.3. Autres formes :

La diffusion pour des particules de forme variée a été calculée dans la littérature. Nous nous contenterons ici de rappeler les expressions pour quelques formes simples.

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution d'axe  $2a$ ,  $2a$  et  $2va$ , l'intensité diffusée s'exprime :

$$I_e(q) = \int_0^{\pi/2} \Phi^2 [q a \sqrt{\cos^2\theta + v^2 \sin^2\theta}] \cos \theta \, d\theta \quad (30)$$

#### 3.2.2.4. Particules creuses :

La diffusion de particules creuses s'obtient, par exemple dans le cas des sphères ou des cylindres, en intégrant l'amplitude en  $R$  entre deux bornes,  $R_1$  et  $R_2$ ,  $R_1$  étant le rayon interne de la partie creuse et  $R_2$  le rayon externe de la particule.

Nous obtenons alors :

- pour une sphère :

$$I(q) = I_e(q) \frac{n^2}{(R_2^3 - R_1^3)^2} [R_2^3 \Phi(qR_2) - R_1^3 \Phi(qR_1)]^2 \quad (31)$$

- pour un cylindre :

$$I(q) = \frac{4 n_e^2}{R_2^2 - R_1^2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(q H \cos\theta)}{(q H \cos\theta)^2} \left( \frac{J_1(q R_2 \sin\theta)}{q R_2 \sin\theta} - \frac{J_1(q R_1 \sin\theta)}{q R_1 \sin\theta} \right)^2 \sin\theta \, d\theta \quad (32)$$

Les différences entre la diffusion produite par la forme pleine et la forme creuse sont souvent minimes.

#### 3.2.3. Association de particules.

Les particules associées vont produire des interférences et modifier la diffusion produite. Pour modéliser un tel système, il est donc nécessaire de prendre en compte cette fonction d'interférence  $S(q)$ . Celle-ci va se calculer à partir de la formule de Debye. Ceci donne pour des sphères, ou plus généralement des particules à symétrie sphérique, le facteur :

$$I(q) = I_0(q) \left[ N + \sum_{n \neq n'}^N \sum_{n'}^N \frac{\sin(q R_{nn'})}{q R_{nn'}} \right] \quad (33)$$

avec :  $N$  : nombre de particules,  $R_{nn'}$  : distance entre les particules  $n$  et  $n'$ .

Cette formule reste valable que les particules soient en contact ou stabilisées à une distance fixe, à condition qu'il n'y ait pas de corrélation entre la position et l'orientation des particules.

Pour des associations de N cylindres, nous obtenons alors l'expression suivante :

$$I(q) = 4 n_e^2 \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(q H \cos\theta)}{(q H \cos\theta)^2} \frac{J_1^2(q R \sin\theta)}{(q R \sin\theta)^2} \left( 1 + \frac{1}{N} \sum_i^N J_0(D_i q \sin\theta) \right) \sin\theta d\theta \quad (34)$$

avec  $D_i$ , distance entre les centres des cylindres pris deux à deux.

Il est possible, à partir de ces intensités diffusées théoriques de calculer les fonctions théoriques distribution des distances  $P(r)$  ou distribution des cordes  $G(r)$ .

#### **4. ACQUISITION DES DONNEES.**

##### **4.1. Mode d'acquisition.**

L'intensité enregistrée sur le détecteur  $I_b$  (intensité brute) est en fait la somme de l'intensité diffusée par les colloïdes  $I_c$  et de celle diffusée par le solvant  $I_{eau}$ . Pour pouvoir analyser la diffusion des particules en suspension, il est donc nécessaire de soustraire à l'intensité de la suspension celle du solvant enregistrée dans les mêmes conditions de temps de comptage, d'intensité incidente et d'absorption. Il faut alors connaître ces différents facteurs. Les deux premiers sont mesurés directement.

##### **4.2. Mesure du coefficient d'absorption.**

Il sera mesuré au moyen d'un échantillon étalon qui est, dans notre cas, une lame de carbone vitreux. Nous allons enregistrer dans les mêmes conditions tout d'abord la diffusion de cet étalon seul  $I_{cv}$ , puis de l'étalon en présence de l'échantillon étudié placé sur le trajet du faisceau en position d'absorption,  $I_{éch}$ . Il faut alors intégrer sur le même domaine de  $q$  l'intensité diffusée dans les deux cas. Nous obtenons alors le coefficient d'absorption.

$$ABS = \frac{\sum I_{éch}}{\sum I_{cv}}$$

### **4.3. Correction des données brutes.**

Il sera nécessaire de corriger les données brutes en leur soustrayant la diffusion de l'eau  $I_{\text{eau}}$  obtenue par le même montage comme suit :

$$I_c(q) = \frac{I_b(q)}{t_b \text{ ABS}_b I_b^0 e_b} - \frac{I_{\text{eau}}(q)}{t_{\text{eau}} \text{ ABS}_{\text{eau}} I_{\text{eau}}^0 e_{\text{eau}}} c_0$$

avec :  $\text{ABS}_i$  : coefficient d'absorption,  $I_i^0$  : intensité du faisceau incident,  $t_i$  : temps d'acquisition,  $e_i$  : épaisseur de l'échantillon,  $c_0$  : concentration en solvant.

Il sera parfois difficile de connaître l'épaisseur de l'échantillon.

## **5. LES MONTAGES EXPERIMENTAUX UTILISES.**

La taille des particules isolées et des agrégats qu'elles forment varie de quelques Angströms au micron. Dans le cadre de notre étude, il nous a donc fallu explorer un domaine angulaire varié.

De plus, le suivi de certaines expériences en cinétique a nécessité l'utilisation d'un rayonnement intense.

Nous avons donc travaillé sur différents montages en utilisant soit un rayonnement émis par une anode tournante, soit un faisceau synchrotron.

### **5.1. Le rayonnement synchrotron.**

Ces expériences ont eu lieu au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique d'Orsay. Nous avons ainsi pu utiliser un faisceau synchrotron émis par l'anneau de stockage D.C.I. de l'accélérateur linéaire.

Ce rayonnement a pour intérêt un important gain en intensité par rapport à un tube de rayons X classique (de  $10^2$  à  $10^4$ ), ce qui permet de réduire le temps de comptage pour chaque échantillon.

Un autre intérêt est sa faible divergence angulaire qui permet de travailler en focalisation ponctuelle.

Nous avons travaillé sur deux montages, D22 et D24 dont les caractéristiques diffèrent.

### **5.2. Le montage D22 du L.U.R.E. (figure 7).**

Le rayonnement synchrotron émet un faisceau blanc. Il est donc nécessaire de le rendre monochromatique, grâce ici à un monochromateur à double cristal. Le principe en est une double réflexion de Bragg sur un plan cristallin, en l'occurrence le plan [1,1,1] du Germanium. L'angle d'inclinaison entre les lames de germanium et le faisceau incident va permettre de choisir la longueur d'onde en sortie. Nous avons, sur ce montage, travaillé au seuil du Cobalt, à une longueur d'onde de 1.609 Angströms.

Un jeu de fentes avant et après le monochromateur permet de limiter l'étendue de la nappe de photons incidents et de travailler en collimation quasi-ponctuelle. Des fentes anti-diffusantes placées avant l'échantillon éliminent la diffusion parasite due en particulier à la diffusion sur les bords des fentes précédemment utilisées.

La détection des photons diffusés se fait grâce à un compteur linéaire Elphyse à ionisation de gaz. Le signal recueilli est ensuite transmis à un analyseur multicanal puis à un ordinateur.

Afin d'éviter la saturation du détecteur, il convient d'éliminer le faisceau transmis. Cela se fait grâce à un piège placé juste avant le détecteur.

Deux scintillateurs placés avant et après l'échantillon mesurent les intensités incidentes et transmises. Nous pouvons ainsi obtenir directement le facteur d'absorption de l'échantillon.

Nous avons utilisé plusieurs distances échantillon - détecteur : 2.05, 1.95 et 0.69 mètres afin d'explorer différents domaines angulaires.

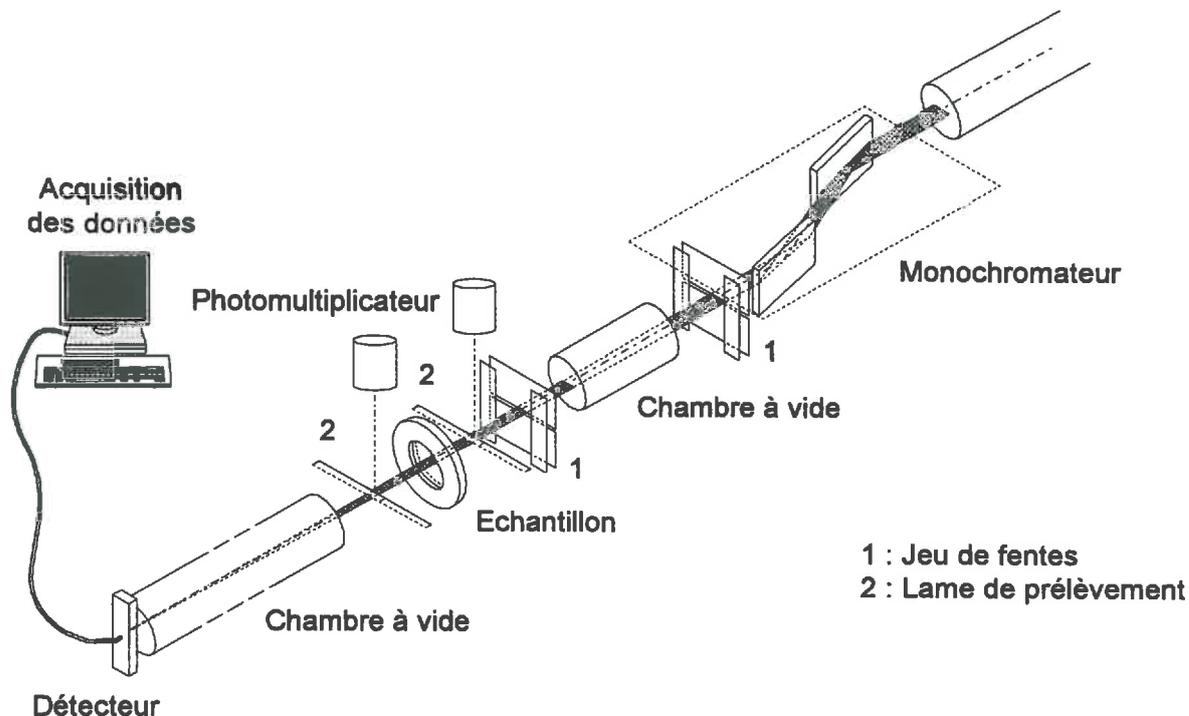


Figure 7 : Ligne D22 du L.U.R.E. - Schéma de principe.

### 5.3. Le montage D24 du L.U.R.E. (figure 8).

Ce montage permet de travailler avec un faisceau plus intense. Il nous permettra en particulier de suivre une cinétique de croissance au sein de la suspension. Par contre, nous travaillons ici dans des domaines angulaires plus faibles. Un monochromateur à lame de germanium à courbure variable permet de sélectionner une longueur d'onde qui est fonction du rayon de courbure. La longueur d'onde choisie ici est  $1.609 \text{ \AA}$ . Le réglage de ce type de monochromateur est plus délicat que le monochromateur du montage D22.

L'intensité diffusée est recueillie sur un détecteur linéaire à gaz. Un piège est également placé au niveau du faisceau transmis.

Le montage est utilisé en faisceau ponctuel. Deux jeux de deux fentes horizontales et verticales permettent d'une part d'obtenir un faisceau parallèle et d'autre part d'éliminer la diffusion parasite. Une chambre d'ionisation placée sur le trajet du faisceau permet de mesurer l'intensité du faisceau incident. Rappelons que dans le cas d'un rayonnement synchrotron cette intensité n'est pas stable et diminue au cours du temps, la nappe de positrons ou d'électrons perdant de son énergie à chaque tour dans l'anneau de stockage.

Afin de mesurer l'absorption des échantillons un échantillon de carbone vitreux est placé automatiquement dans le trajet du faisceau en début et fin d'expérience. Malheureusement, celui-ci diffusait beaucoup plus que nos échantillons et nous n'avons pu l'utiliser dans un temps suffisamment long pour permettre une statistique de comptage correcte. Nous avons alors utilisé un échantillon de carbone vitreux moins diffusant que nous avons enregistré séparément.

Le détecteur est relié à un système d'acquisition des données sur VAX. Les données sont ensuite transférées sur disquettes pour être traitées à Orléans.

Le VAX pilote également, au moyen du programme SAXS, un châssis CAMAC, qui nous permet de réaliser des études en cinétique, et un système de réglage automatique des éléments mécaniques (fentes, position du piège, etc.) qui permet de rester en dehors de la zone irradiée.

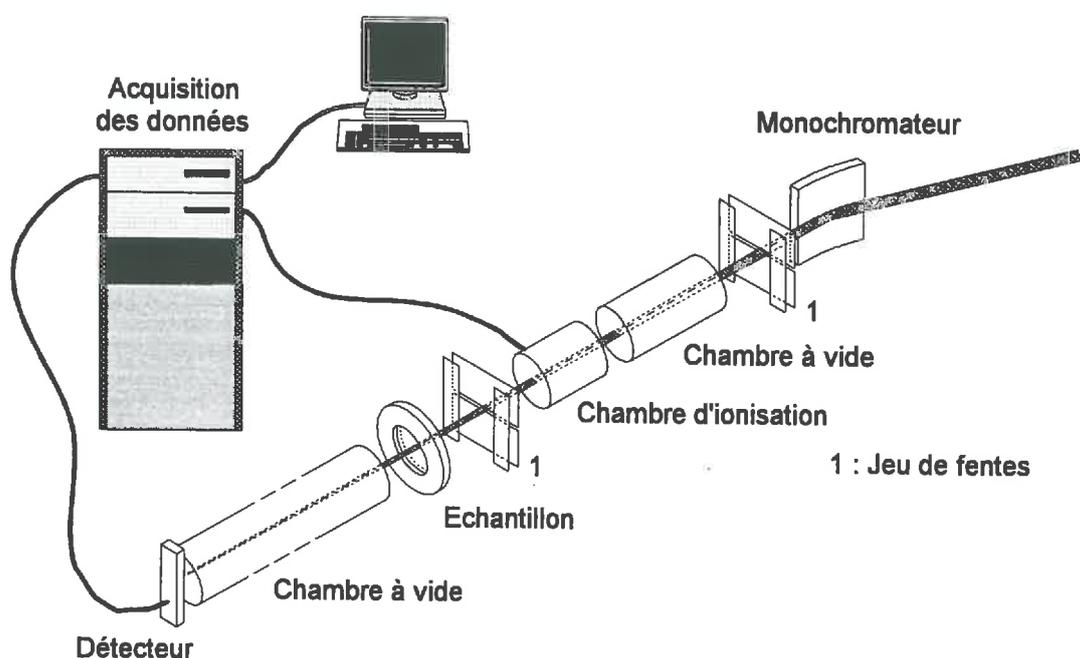


Figure 8 : Ligne D24 du L.U.R.E. - Schéma de principe.

#### **5.4. Le montage d'Orléans.**

Celui-ci diffère des montages précédents par la source de rayons X qui est ici une anode tournante Rigaku à foyer linéaire. Ce faisceau, moins intense, est rendu monochromatique grâce à la réflexion sur une lame courbe de germanium.

La longueur d'onde sélectionnée ici est la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre. Pour éviter la fluorescence, nous éviterons de travailler avec des échantillons contenant du fer sur ce montage.

La courbure fixe du monochromateur va focaliser le faisceau sur le détecteur. L'échantillon peut être placé à deux niveaux : soit à 25 cm du détecteur dans le cas de l'étude des grandes valeurs de  $q$ , soit à 50 cm du détecteur pour étudier de plus petites valeurs de  $q$ .

Un jeu de fentes limite le faisceau dans la direction horizontale le rendant ainsi quasi-ponctuel dans cette direction.

Un compteur linéaire Elphyse à ionisation de gaz permet la détection du faisceau diffusé. Il est relié à un micro-ordinateur, l'acquisition et une partie du traitement des données se fait grâce au programme DIFFRACT-AT de Siemens.

## ANNEXE 2

### LA RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE : APPLICATION A L'ETUDE DE COLLOIDES MINERAUX.

La résonance magnétique nucléaire est une spectroscopie reposant sur l'existence d'un processus de relaxation après absorption d'énergie, qui permet l'observation de résonances. Elle s'appuie sur les propriétés quantiques des atomes. Trois ouvrages permettent d'approfondir les quelques notions qui seront données ici :

[1] *Spectroscopie, 2<sup>nde</sup> Edition 1973, D.H. Whiffen, traduction J. Livage, Flammarion Sciences 211 pages.*

[2] *NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry, 1987, M.A. Wilson, Pergamon Press 353 pages.*

[3] *Principles of Magnetic Resonance with examples from solid state physics, Ch. P. Slichter, Harper Row publishers.*

#### 1. PRINCIPE GENERAL.

##### 1.1 Quelques définitions.

La mécanique quantique nous apprend que l'énergie est quantifiée ( $E = h\nu$ ) et que les noyaux atomiques possèdent des nombres quantiques caractéristiques intrinsèques. Les nombres qui nous seront utiles sont :

- le nombre quantique de spin :  $l$ ,
- le nombre quantique magnétique  $m$  tel que  $-l \leq m \leq l$  avec  $m = l, l-1, l-2, \dots$

Ces nombres permettent de définir le moment angulaire  $p = m \hbar$  ainsi que le moment dipolaire magnétique  $\vec{\mu}$  tel que :

$$\mu = p \cdot \gamma = m \hbar \gamma$$

$\gamma$  est le rapport gyromagnétique défini par :

$$\gamma = \frac{g \beta}{\hbar}$$

avec  $g$  facteur nucléaire, et  $\beta$  magnéton nucléaire.

Les noyaux de masse paire auront un spin nul ou entier alors que les noyaux de masse impaire auront un spin demi-entier. Si le nombre quantique de spin est nul, tous les autres nombres caractéristiques seront nuls. Il faudra donc choisir l'isotope observable en fonction de cela. Un problème de détection pourra se poser lorsque les isotopes observables seront peu abondants dans la nature.

Si le spin  $I$  est supérieur à 1, le noyau possède en plus un moment quadropolaire électrique. Nous rencontrerons ce cas pour l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  qui a un spin égal à  $3/2$ .

Nous avons vu que le vecteur moment angulaire pouvait prendre un nombre quantifié d'orientations  $(2I+1)$ . Des transitions entre ces orientations pourront être induites par l'application d'un champ magnétique alternatif de direction et de fréquence appropriées. C'est ce que nous allons détailler par la suite.

### **1.2 Noyau dans un champ magnétique permanent.**

Si nous appliquons un champ magnétique permanent  $\vec{B}_0$ , l'énergie d'interaction entre le noyau de spin  $I$  et le champ magnétique peut s'écrire :

$$E_1 = -\vec{\mu}_1 \cdot \vec{B}_0 = -m_1 \hbar \gamma B_0 = -m_1 g \beta B_0 \quad (1)$$

Si l'application de ce champ induit la transition entre deux moments angulaires, nous pouvons alors écrire :

$$\Delta E = -(m_2 - m_1) \hbar \gamma B_0 = -(m_2 - m_1) g \beta B_0 \quad (2)$$

A la résonance, cette énergie quantifiée, absorbée par le noyau, s'écrit :

$$\Delta E = h\nu = -(m_2 - m_1) \hbar \gamma B_0 = -(m_2 - m_1) g \beta B_0 \quad (3)$$

Nous en déduisons alors la fréquence de résonance du noyau :

$$\nu = \frac{-\gamma B_0 (m_2 - m_1)}{2\pi} = \frac{-g \beta B_0 (m_2 - m_1)}{h} \quad (4)$$

Pour un champ magnétique donné, il est alors possible de calculer la fréquence de résonance d'un noyau. Par exemple dans le cas de l'hydrogène  $^1\text{H}$  dont le spin est de  $1/2$ , les transitions possibles se feront entre  $1/2$  et  $-1/2$  et la fréquence de résonance sera alors de 60 MHz dans un champ magnétique de 1.4 Tesla. De plus, chaque noyau va résonner à une fréquence particulière, ce qui permet d'étudier les noyaux indépendamment les uns des autres.

La fréquence d'irradiation induisant une résonance est également appelée fréquence de Larmor  $\nu_0$  :

$$\nu_0 = \frac{-\gamma_0 B_0}{2\pi}$$

Elle est obtenue à partir de l'équation (4) pour  $m_2 - m_1 = 1$ . Elle permet de définir la vitesse angulaire  $\omega_0$  appelée vitesse de Larmor.

Nous considérons par la suite l'ensemble des moments magnétiques d'un échantillon :

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

L'application d'un champ magnétique va forcer le moment magnétique  $\vec{\mu}$  à s'aligner avec  $\vec{B}_0$ . En fait,  $\vec{M}$  va précesser autour de  $\vec{B}_0$  à la vitesse  $\omega_0$  (figure 1).

La variation du moment angulaire dans un champ magnétique va s'exprimer par :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (5)$$

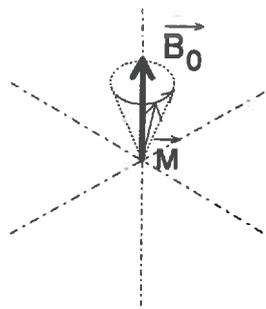


Figure 1 : Rotation du moment dipolaire autour du champ magnétique.

La variation du moment magnétique s'exprimera alors :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{p}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (6)$$

Si nous exprimons ces vecteurs dans un repère fixe  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  :

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y B_z - M_z B_y) \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z B_x - M_x B_z) \\ \frac{dM_z}{dt} = \gamma (M_x B_y - M_y B_x) \end{cases} \quad (7)$$

En appliquant un champ constant  $\vec{B}_0$  tel que  $\vec{B}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$ , nous obtenons :

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 \\ \frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x B_0 \\ \frac{dM_z}{dt} = 0 \end{cases} \quad (8)$$

### **1.3 Application d'un champ magnétique pulsé perpendiculaire.**

Appliquons maintenant un champ magnétique supplémentaire  $\vec{B}_1$  tel que  $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$  tel que :

$$\vec{B}_1 = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) \\ -B_1 \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix}$$

Pendant le pulse, la variation des moments magnétiques s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin\omega t) \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z B_1 \cos\omega t + M_x B_0) \\ \frac{dM_z}{dt} = -\gamma (M_x B_1 \sin\omega t + M_y B_1 \cos\omega t) \end{cases} \quad (9)$$

Pour revenir à l'équilibre après l'application de ce champ magnétique, il faut tenir compte dans l'expression (9) d'un terme supplémentaire. En effet il faut

prendre en compte la constante  $T_1$ , temps au cours duquel  $M_z$  revient à sa valeur d'équilibre, et  $T_2$  temps nécessaire pour le retour à l'équilibre de  $M_x$  et  $M_y$ . Nous obtenons alors les équations suivantes appelées équations de Bloch qui contrôlent les variations de moments magnétiques lorsque, pour un échantillon placé dans un champ magnétique constant, un champ magnétique transitoire est appliqué perpendiculairement au champ constant.

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z B_1 \cos \omega t + M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = -\gamma (M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{cases} \quad (10)$$

Si nous considérons maintenant un repère tournant  $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$  à la vitesse  $\omega_0$ , nous pouvons simplifier l'expression précédente :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + \vec{\omega} \wedge \vec{M} \quad (11)$$

Ces équations vont nous permettre de définir le champ magnétique effectif :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B} - \vec{\omega} \wedge \vec{M} \quad (12)$$

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \left( \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \quad (13)$$

$$\vec{B}_{\text{effectif}} = \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (14)$$

Si  $\vec{B} = \vec{B}_0$ ,  $\vec{\omega} = \omega_0 \vec{z}$  alors  $\vec{B}_{\text{effectif}} = \vec{0}$ , le moment magnétique est alors constant  $\left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \vec{0} \right)$ .

En résumé, lorsque un échantillon est placé dans un champ magnétique constant  $\vec{B}_0$ , son moment magnétique précesse autour de  $\vec{B}_0$ . Lorsqu'un champ magnétique perpendiculaire  $\vec{B}_1$  est appliqué,  $\vec{M}$  bascule vers le plan xy. Lors de la suppression de ce champ supplémentaire,  $\vec{M}$  retourne à sa position initiale pendant une période de relaxation. Le retour de  $\vec{M}$  le long de  $\vec{B}_0$  se fait en un temps  $T_1$  (temps de relaxation longitudinal) et sa disparition dans le plan xy en un temps  $T_2$  (temps de relaxation transverse).

## **2. DESCRIPTION DES DIFFERENTES INTERACTIONS.**

Nous avons pris en compte les interactions entre le noyau isolé et un champ magnétique. Mais ce noyau n'est pas isolé dans l'espace et constitue des molécules polynucléaires. A l'interaction avec le champ magnétique externe, interaction de Zeeman, vont s'ajouter, suivant l'environnement du noyau, d'autres interactions qui vont modifier le signal.

L'Hamiltonien est un opérateur qui va donner une mesure de l'énergie du système.

L'Hamiltonien total  $\mathcal{H}$  est la somme des Hamiltoniens de chaque interaction,  $\mathcal{H}_Z$ , interaction de Zeeman,  $\mathcal{H}_D$ , interaction dipolaire,  $\mathcal{H}_{CS}$ , interaction de déplacement chimique,  $\mathcal{H}_Q$ , interaction quadrupolaire :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{CS} + \mathcal{H}_Q + \dots$$

### **2.1 Effet Zeeman.**

Cette interaction est la plus intense. L'effet Zeeman correspond à l'interaction du noyau avec le champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  telle qu'elle a été décrite précédemment. L'Hamiltonien correspondant est égal à :

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

Il dépend de la nature du noyau.

### **2.2 Déplacement chimique.**

L'interaction de déplacement chimique est due à l'effet d'écran produit par les nuages électroniques entourant le noyau. Le déplacement chimique dépend donc de l'environnement chimique du noyau et nous donne des informations sur la coordinence de ce noyau, la nature des seconds voisins, voire la symétrie du site. La détermination du déplacement chimique est une des principales applications de la R.M.N. dans le cas d'études structurales. C'est l'information que nous rechercherons.

Le facteur d'écran correspond à un facteur correctif de l'interaction de Zeeman en  $1 - \sigma$  ( $\sigma < 1$ ).  $\sigma$  est le tenseur de déplacement chimique isotrope. La fréquence de résonance du noyau est alors donnée par :

$$\nu = -\frac{\gamma B}{2\pi} (1 + \delta)$$

$\delta$  est le coefficient d'écran chimique.

Il est difficile d'exprimer ces déplacements chimiques par rapport à la fréquence de résonance du noyau isolé. C'est pourquoi l'habitude a été prise de travailler par rapport à une origine arbitraire qui correspond au déplacement chimique d'un produit étalon. Le déplacement chimique s'exprime alors de façon constante en ppm (partie par million de la fréquence de Larmor).

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{référence}}}{\nu_{\text{référence}}} 10^6$$

Dans le cas du  $^{29}\text{Si}$ , c'est généralement le TMOS (tétraméthoxysilane) qui est pris comme référence et, pour l'  $^{27}\text{Al}$ , l'ion aluminium hydraté  $\text{Al}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$  sert d'étalon. Le tableau suivant présente les déplacements chimiques des différents aluminosilicates que nous utilisons.

Minéral	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{27}\text{Al}$
Gibbsite		8
$\text{Al}_{13}$		62
Imogolite	- 78	5.2
Montmorillonite	- 93	?
Kaolinite	- 92	?
Cristobalite	- 108.5	?
Albite	- 92.3	63, 40.1
Sanidine	- 95.7, - 96.8	?
Sépiolite	- 86, -95	?

Tableau 1 : Valeurs des principaux déplacements chimiques rencontrés [2].

Dans les liquides, toutes les orientations sont moyennées par les mouvements rapides des molécules.

Par contre, dans les solides, ces mouvements n'existent pas et les raies spectrales sont élargies par l'anisotropie de déplacement chimique. Il a été montré que pour un cristal le déplacement chimique observé ( $\sigma_{\text{obs}}$ ) n'est pas égal au déplacement chimique isotrope ( $\sigma_{\text{iso}}$ ) que nous recherchons :

$$\sigma_{\text{obs}} = \frac{3}{2} \sin^2\theta \sigma_{\text{iso}} + \frac{1}{2} (3 \cos^2\theta - 1) \sum_i \sigma_i \cos^2\Psi_i$$

$\theta$  est l'angle fait avec le champ magnétique extérieur  $\vec{B}_0$ .

Nous observons ainsi une somme correspondant aux orientations des différentes cristallites composant la poudre dans le champ.

Si cet angle est égal à  $54^\circ 44'$ ,  $\sigma_{\text{obs}} = \sigma_{\text{iso}}$ . Cet angle est appelé *angle magique*.

### 2.3 Interaction dipolaire.

Les moments magnétiques des différents noyaux vont engendrer autour d'eux des champs magnétiques locaux. Le noyau excité va donc interagir avec un champ magnétique extérieur augmenté de ce champ magnétique local.

Si les deux noyaux étudiés de moment magnétique  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont assimilés à de petits aimants placés à une distance  $r$  l'un de l'autre, l'hamiltonien d'interaction dipolaire peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_D = \mu_1 \mu_2 \frac{1 - 3 \cos^2\theta}{4\pi r^3}$$

$\theta$  est l'angle fait avec le champ magnétique  $\vec{B}_0$ .

L'énergie d'interaction moyenne est donc proportionnelle à :

$$\int_0^\pi (1 - 3 \cos^2\theta) \sin\theta \, d\theta$$

Dans les gaz et les liquides, les noyaux sont en agitation constante et  $\theta$  va donc prendre toutes les valeurs de 0 à  $\pi$ . Dans ce cas, ce terme est nul. Cette interaction n'interviendra donc pas en R.M.N. en solution.

Par contre, en R.M.N. du solide, il faudra tenir compte de cette interaction sauf si le facteur  $(1 - 3 \cos^2\theta)$  est nul. Ceci est possible si  $\theta = \theta_0 = 54^\circ 44'$ .

### **2.4 Interaction quadrupolaire.**

Si le spin des noyaux est supérieur à 1/2, ceux-ci possèdent un moment quadrupolaire électrique dont l'orientation est liée à l'axe du spin. Lorsque ces moments sont placés dans un gradient de champ, des termes énergétiques supplémentaires apparaissent. L'effet quadrupolaire affecte les niveaux d'énergie et les fréquences de transition au premier et second ordre. L'effet de premier ordre est nul pour la transition centrale. L'effet de second ordre est inversement proportionnel au champ. Pour minimiser cet effet, il faudra donc travailler à fort champ.

### **2.5 Rotation à l'angle magique.**

Nous avons vu que, pour éliminer l'anisotropie de déplacement chimique et les interactions dipolaires, il était nécessaire de moyennner les angles  $\theta$  à l'angle magique. Pour cela, l'échantillon est mis à tourner à la vitesse angulaire  $\omega_R$  en faisant un angle  $\theta_0$  avec le champ  $\vec{B}_0$ . Cette rotation engendre des termes périodiques en  $\omega_R$ . Si  $\omega_R/2\pi$  est petit devant l'anisotropie de déplacement chimique exprimée en Hz, il apparaît de part et d'autre du pic central des bandes de rotation distantes de  $\omega_R$ .

Si  $\omega_R$  est petit devant la gamme de déplacement chimique, il y a interférence. C'est le cas pour un spectromètre 300 MHz dont le rotor tournant à 4 kHz dont les bandes de rotation vont interférer avec le déplacement chimique de l'aluminium en position tétraédrique.

## **3. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE DE R.M.N.**

Lors d'une expérience de résonance magnétique nucléaire, un champ magnétique  $B_0$  constant est appliqué. L'intensité du champ appliqué est couramment donnée non pas en Teslas mais en équivalent en fréquence de résonance du proton  $^1\text{H}$ . Par exemple, à un champ de 7.4 Teslas correspond un champ de 300 MHz. L'utilisation de champs intenses va permettre l'augmentation de la résolution.

Pour obtenir un signal R.M.N., il est ensuite nécessaire d'appliquer un champ magnétique faible et transitoire  $B_1$  tournant autour de  $B_0$  à la fréquence  $\nu_0$ . Le moment magnétique du système observé bascule alors vers  $B_1$  puis revient à sa position initiale. La décroissance en fonction du temps du signal est alors mesurée (figure 2). Ce signal est également appelé signal de précession

libre (FID). Le spectre R.M.N. est obtenu après une transformée de Fourier de l'interférogramme. Nous obtenons alors un signal en fonction de la fréquence.

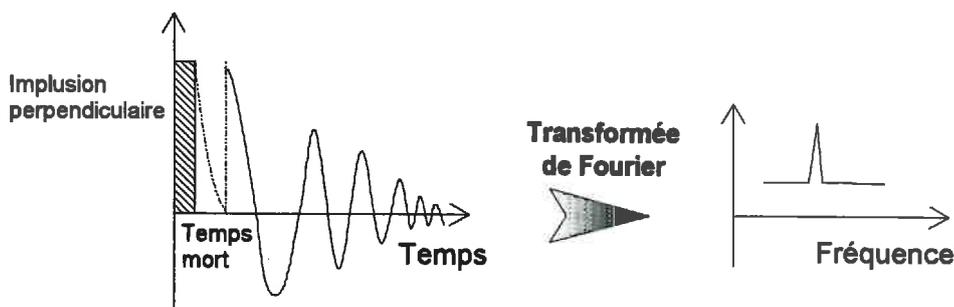


Figure 2 : Schéma de principe de l'obtention d'un spectre de RMN

Comme entre la fin de l'impulsion  $B_1$  et le début de l'enregistrement un temps mort de plusieurs millisecondes se produit, il n'est pas possible d'obtenir le signal R.M.N. complet. Le spectre R.M.N. obtenu après transformée de Fourier sera donc convolué par ce créneau. Il va donc être nécessaire d'effectuer des corrections mathématiques, en particulier la correction de ligne de base, avant l'interprétation des déplacements chimiques.

Nous avons utilisé plusieurs types de spectromètres R.M.N :

- un spectromètre Bruker 80 MHz pour les expériences de R.M.N. liquide (Laboratoire de R.M.N. théorique de l'Université de Nancy I),
- un spectromètre Bruker de 300 MHz équipé d'un rotor tournant avec des vitesses maximales de 5 kHz (Laboratoire de R.M.N. théorique de l'Université de Nancy I) pour les expériences en R.M.N. M.A.S. solide de  $^{27}\text{Al}$ ,
- un spectromètre Bruker de 300 MHz équipé d'un rotor tournant à 15 kHz (Centre de Recherche sur la Physique des Hautes Températures à Orléans) pour les expériences R.M.N. M.A.S. solide de  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{29}\text{Si}$ ,
- un spectromètre de 400 MHz (Instituto de Ciencia de Materiales à Madrid) pour les expériences en R.M.N. M.A.S. solide du  $^{29}\text{Si}$ .

## ANNEXE 3

### ETUDE DES PROPRIETES DE SURFACE

#### 1. DESCRIPTION DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE.

##### 1.1 Origine des charges.

Les charges des colloïdes minéraux peuvent avoir plusieurs origines.

Tout d'abord, les charges permanentes (qui ne dépendent pas de la valeur du pH du milieu) sont le résultat de substitutions isomorphiques dans le réseau. Elles sont compensées par des ions qui vont se placer sur la surface.

D'autre part, tout solide présente un champ de surface résultant de la cassure de la symétrie cristalline. En effet, la sphère de coordination des atomes de surface n'est pas complète. Ce champ de surface permet une répartition homogène des charges dans la structure. La surface présentera donc des charges résiduelles.

Dans le cas des hydroxydes, les radicaux OH de surface vont, en solution aqueuse, se comporter comme des groupements amphotères et réagir avec les molécules d'eau. Ils auront la possibilité de se dissocier suivant les équilibres :



où X représente un cation de surface. Les équilibres précédents vont dépendre du pH. Les charges développées pourront alors être définies comme charges variables avec le pH.

La somme de ces différents types de charges va former la charge de surface du colloïde. Ces charges seront compensées par les ions en solution.

### 1.2 Modèle de la double couche diffuse.

La distribution des charges (ou des ions) au voisinage de la surface a été formalisée par Gouy et Chapman. Ce modèle, appelé modèle de la double couche, décrit la répartition des charges et le potentiel électrique d'une manière identique à celle d'un condensateur plan.

Stern a modélisé la description de l'interface solide-liquide par deux condensateurs en séparant les ions fortement liés à la surface et les ions plus faiblement liés (figure 1).

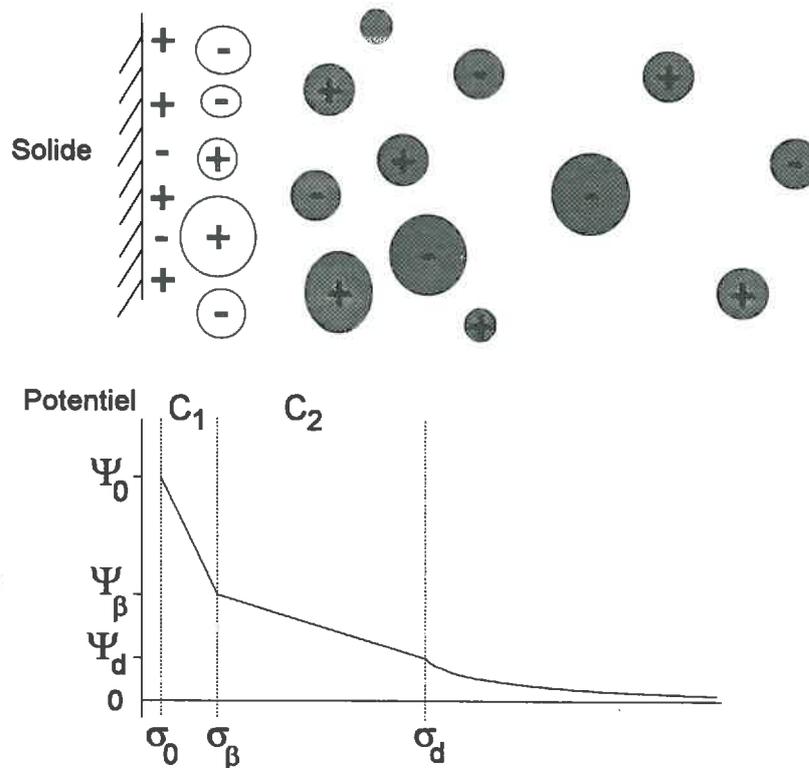


Figure 1 : Modèle de la double couche diffuse.

Les plans de référence sont alors :

- le plan de surface du colloïde, de charge  $\sigma_0$  et de potentiel  $\Psi_0$ ,
- le plan moyen des contre-ions fortement liés, de charge  $\sigma_\beta$  et de potentiel  $\Psi_\beta$ .  $C_1$  est alors définie comme la capacité entre ces deux plans,
- le plan moyen de la couche diffuse comprenant les ions hydratés faiblement liés à la surface, de charge  $\sigma_d$  et de potentiel  $\Psi_d$ . La capacité entre ces deux derniers plans est alors  $C_2$ .

Les relations entre charges de surface et potentiels sont formalisées par les relations suivantes :

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1}$$

$$\Psi_\beta - \Psi_d = -\frac{\sigma_d}{C_2}$$

L'électroneutralité impose la relation :

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$$

Une augmentation de la concentration d'électrolyte en solution va provoquer une diminution du potentiel de surface qui s'illustre par une compression de la double couche.

Deux techniques sont classiquement utilisées pour caractériser les propriétés interfaciales des colloïdes : le titrage potentiométrique qui permet d'approcher  $\sigma_0$ , la densité de charge de surface, et la microélectrophorèse en solution permettant d'estimer le potentiel électrocinétique - ou potentiel zéta - des particules. Nous avons seulement utilisé le titrage potentiométrique.

## 2. LE TITRAGE POTENTIOMETRIQUE.

### 2.1 Principe de la détermination du point de charge nulle.

Le titrage potentiométrique nous permet d'accéder aux charges de surface ( $\sigma_0$ ) et au point de charge nulle (ZPC).

Le point de charge nulle peut être défini comme le pH pour lequel  $\sigma_0 = 0$  [1]. Sposito [2] le restreint au point de charges dissociées nulles, ce qui équivaut à la définition précédente en se plaçant dans le cas où la surface ne porte ni charge permanente, ni ion spécifiquement adsorbé. Dans ce cas, nous pouvons alors écrire :

$$\sigma_0 = \mathcal{F} \left( \frac{\Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{H}^+}}{S} \right)$$

avec S surface spécifique exprimée en  $\text{m}^2$ , et  $\Gamma$  concentration en surface des ions dits "déterminants le potentiel" exprimée en moles.  $\mathcal{F}$  est la constante de Faraday exprimée en Coulomb/mole,  $\sigma_0$  s'exprime alors en Coulomb/ $\text{m}^2$ .

Il sera impossible de déterminer séparément  $\Gamma_{\text{OH}^-}$  et  $\Gamma_{\text{H}^+}$ . Nous ne mesurerons donc pas  $\sigma_0$  directement mais la manière dont  $\sigma_0$  est compensé.

La détermination de la quantité adsorbée  $\Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{H}^+}$  est alors effectuée par un titrage de la suspension étudiée et d'une solution témoin d'eau désionisée placée dans les mêmes conditions initiales de pH et de force ionique (figure 2). La différence entre les deux courbes nous donnera la quantité d'ions adsorbés ou désorbés :

$$\Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{H}^+} = \frac{\Delta v \cdot N}{m}$$

avec  $m$  : masse de l'échantillon et  $N$  normalité du titrant.

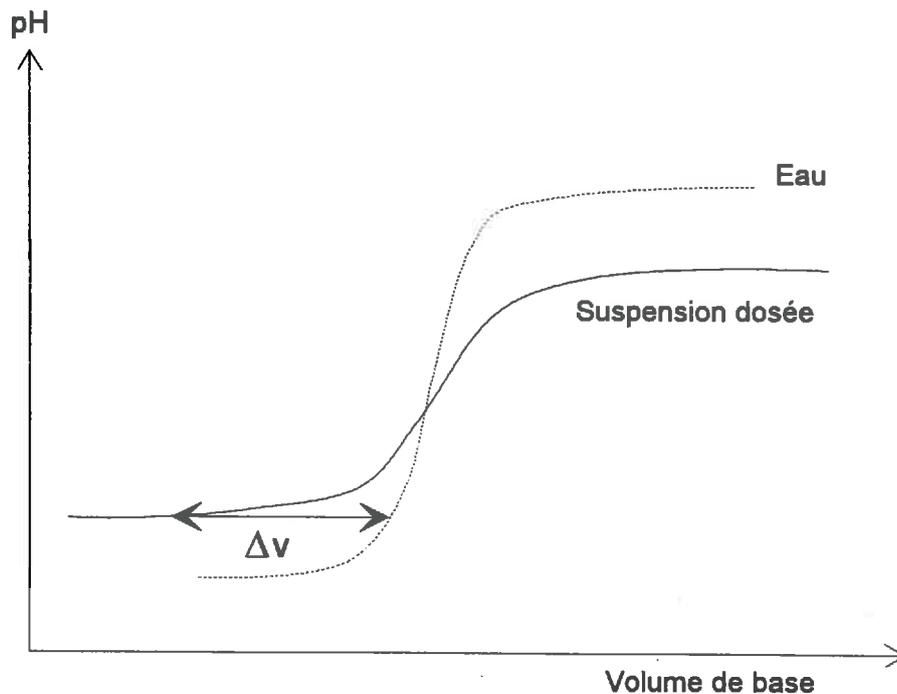


Figure 2 : Principe de calcul de la quantité de protons adsorbés sur la surface étudiée.

En se plaçant dans l'hypothèse qu'il n'y a en surface ni charge permanente, ni ion spécifiquement adsorbé, nous observons, si nous augmentons la quantité d'électrolytes en solution, une augmentation de la valeur absolue de  $\sigma_0$  du fait de l'écrantage produit par les ions en solution. C'est seulement si la surface n'est pas chargée (donc au point de charge nulle) que l'apport d'électrolyte n'a aucun effet. En effectuant des mesures pour différentes forces ioniques, nous obtenons des

courbes qui vont se croiser en un point appelé point d'effet de sel nul (ZPSE) (figure 3) [3].

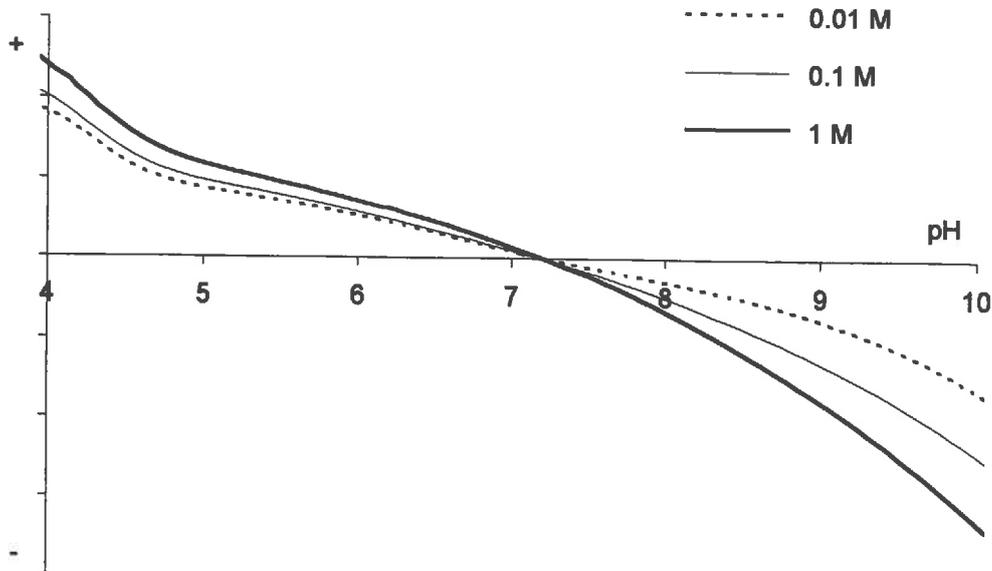


Figure 3 : Exemple de titrage potentiométrique et de détermination du point de charge nulle.

Pour l'hypothèse énoncée précédemment, ce point correspondra au point de charge nulle et se placera sur l'axe des abscisses défini tel que :

$$(\Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{H}^+})_{\text{mesuré}} = 0$$

Si maintenant nous considérons une surface sur laquelle des ions vont être spécifiquement adsorbés, nous ne pouvons plus identifier le point de charge nulle au point d'effet de sel nul [4]. Plus exactement, le point pour lequel il y aura compensation des charges ne correspondra plus au point pour lequel la relation précédente est vérifiée. Le point de croisement des courbes ne se placera plus sur l'axe des abscisses. S'il y a adsorption spécifique de cations ou adsorption préférentielle des cations par rapport aux anions, il y aura adsorption préférentielle des  $\text{OH}^-$  pour compenser ces charges et le croisement entre les courbes se fera pour  $\sigma_0$  positif. L'inverse se produira dans le cas d'une adsorption spécifique d'anions. Cela pourra également être le cas si la surface est poreuse car il y aura alors superposition du phénomène de diffusion des ions à l'adsorption de ceux-ci.

## **2.2 Limites de la méthode.**

Un oxyde ou hydroxyde (XOH) en solution aqueuse à un pH donné va se mettre en équilibre avec le milieu :



Cette réaction est rapide. Mais il va se produire une réaction plus lente de solubilisation du produit. Pour que les mesures soient significatives, il faudra donc s'assurer que le colloïde étudié a une faible solubilité dans l'eau. De même, il faudra s'assurer que dans la gamme de pH que nous étudions, il restera stable et ne se solubilisera ni ne s'agrègera fortement (nous devons éviter en particulier la formation de gels).

La méthode que nous utilisons est une méthode des restes : il sera donc nécessaire que le colloïde étudié réagisse de manière nettement différente de l'eau. Pour éviter les trop grandes erreurs expérimentales, il est conseillé de travailler avec des colloïdes dont le point de charge nulle est compris entre 3 et 10, et qui ont une surface spécifique suffisante (supérieure à 10 m<sup>2</sup>/g), ce qui est le cas de l'imogolite et des allophanes qui développent une surface spécifique comprise entre 600 et 1000 m<sup>2</sup>/g.

## **2.3 Méthode expérimentale.**

Le dispositif expérimental comprend un titrimètre automatique (TTprocesseur de Tacussel) relié à une burette automatique effectuant des ajouts de titrant dont le volume dépend de la pente de la courbe dérivée. La prise de pH s'effectue au moyen d'un couple d'électrode : électrode de verre - électrode de référence saturée NaCl munie d'une allonge remplie de NaClO<sub>4</sub> 1M, relié au TTprocesseur. La suspension est placée dans une cellule fermée, thermostatée à 25°C sous flux d'azote afin d'éviter toute carbonatation. Les électrodes sont étalonnées au moyen de solutions tampons préparées quotidiennement : du phtalate de potassium pour un pH de 4.008 à 25°C, et du tétraborate de sodium pour un pH de 9.196 à 25°C (tampons NBS). Le calibrage du couple d'électrodes est effectué à partir du titrage d'une solution d'acidité connue en différents milieux de force ionique et permet de définir le pH comme égal à l'opposé du logarithme décimal de la concentration en protons (pH = -log([H<sup>+</sup>])).

La force ionique est fixée à  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  M par ajout de perchlorate de sodium. Les essais pour des forces ioniques supérieures se sont révélés peu reproductibles en raison de la prise en gel.

La concentration de la suspension est fixée à 0.2 g/l pour éviter la prise en gel et a été conservée tant pour les précurseurs que pour les espèces stables, afin de pouvoir comparer ces différentes suspensions. De même, il est nécessaire de maintenir une agitation forte et constante.

L'excès de protons en surface ( $Q_{H^+}$ ) est déterminé à partir du bilan des protons effectué en chaque point du titrage de la suspension colloïdale, en tenant compte des variations de volume.  $Q_{H^+}$  se calcule alors comme suit :

$$Q_{H^+} = \frac{c_A - c_B - h + oh}{m}$$

avec  $m$  : masse du produit en suspension en g/l,  $c_A$  : acidité initiale  $HClO_4$  introduite si besoin,  $c_B$  : concentration du titrant (NaOH),  $h = [H^+] = 10^{-pH}$ ,  $oh = [OH^-] = 10^{(pH - pK_w)}$ .

$K_w$  est le produit ionique de l'eau déterminé dans les conditions opératoires à l'aide des fonctions de Gran lors du calibrage des électrodes.

Les résultats seront présentés sous forme de courbes  $Q_{H^+} = f(pH)$  plutôt que sous forme  $\sigma_0 = f(pH)$ , avec  $\sigma_0 = \mathcal{F} \left( \frac{\Gamma_{OH^-} - \Gamma_{H^+}}{S} \right)$  en raison de l'incertitude sur la surface spécifique de ces colloïdes. (car la surface spécifique  $S$  de ces colloïdes est mal connue.)

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] Lyklema J., 1984, Points of Zero Charge in the Presence of Specific Adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **99**, 109-117.
- [2] Sposito G., 1981, The Operational Definition of the Zero Point of Charge in Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 292-297.
- [3] Parker J.C., Zelazny L.W., Sampath S., Harris W.G., 1979, Critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 668-674.

- [4] Pyman M.A.F., Bowden J.W., Posner A.M., 1979, The movement of titration curves in the presence of specific adsorption, *Aust. J. Soil Res.*, 17, 191-195.

## ANNEXE 4

### MODELE DES CHARGES PARTIELLES

#### 1. THEORIE GENERALE.

Le modèle des charges partielles développé par Henry [1] est fondé sur le principe d'égalisation des électronégativités [2]. La présentation que nous allons en faire s'inspire de l'article de Henry [3].

Lorsque deux atomes ou plus se combinent pour former une molécule, il intervient un transfert de charge. Chaque atome, dans la molécule, va donc acquérir une charge  $\delta_i$ . L'électronégativité  $\chi$  d'un composé peut être définie comme son pouvoir d'attirer des électrons. Elle peut s'exprimer comme l'opposé du potentiel chimique  $\mu$ . Compte tenu de l'égalisation des électronégativités, l'électronégativité d'un atome dans une molécule est égale à l'électronégativité moyenne de cette molécule :

$$\chi = \chi_i^0 \quad (1)$$

L'électronégativité d'un atome  $i$  dans une molécule suit la relation suivante :

$$\chi_i = \chi_i^0 + \eta_i \delta_i \quad (2)$$

avec  $\chi_i^0$ , électronégativité de l'atome libre et  $\eta_i$  coefficient de proportionnalité correspondant à la notion de dureté de l'atome développée par Pearson [4]. Ce dernier coefficient s'exprime de la manière suivante :

$$\eta_i = k\sqrt{\chi_i^0} \quad (3)$$

$k$  est une constante dont la valeur dépend de l'échelle d'électronégativité choisie. Nous allons choisir l'échelle de Pauling dans laquelle  $k = 1.36$ . Les valeurs de l'électronégativité pour les principaux atomes de la classification périodique calculés par la méthode d'Allred-Rochow [5, 6] sont données dans le tableau 1.

H 2.10																	He 3.2
Li 0.97	Be 1.57											B 2.02	C 2.5	N 3.07	O 3.5	F 4.1	Ne 5.1
Na 1.01	Mg 1.29											Al 1.47	Si 1.74	P 2.11	S 2.48	Cl 2.83	Ar 3.5
K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.23	Ti 1.32	V 1.56	Cr 1.59	Mn 1.63	Fe 1.72	Co 1.75	Ni 1.8	Cu 1.75	Zn 1.66	Ga 1.82	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.5	Br 2.69	Kr 3.1
Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.19	Zr 1.29	Nb 1.45	Mo 1.56	Tc 1.67	Ru 1.78	Rh 1.84	Pd 1.85	Ag 1.68	Cd 1.6	In 1.49	Sn 1.89	Sb 1.98	Te 2.15	I 2.33	Xe 2.6
Cs 0.87	Ba 0.89		Hf 1.36	Ta 1.5	W 1.59	Re 1.88	Os 1.99	Ir 2.05	Pt 2.0	Au 2.02	Hg 1.8	Tl 1.6	Pb 1.92	Bi 2.03	Po 2.12	At 2.28	Rn 2.3

Tableau 1 : Electronégativité de chaque atome libre déterminée par la méthode d'Allred-Rochow.

Compte tenu de la conservation de la charge électrique, la charge totale de la molécule s'exprime comme la somme des charges partielles :

$$Z = \sum_i p_i \delta_i \quad (4)$$

$p_i$  est le coefficient stoechiométrique de l'atome  $i$  dans la molécule.

Les quatre relations précédentes nous permettent de calculer l'électronégativité moyenne d'une molécule de  $N$  atomes grâce à la relation :

$$\chi = \frac{\sum_i (p_i \sqrt{\chi_i^0} + 1.36 Z)}{\sum_i \left( \frac{p_i}{\sqrt{\chi_i^0}} \right)} \quad (5)$$

La charge partielle se déduit de (2) et (5) :

$$\delta_i = \frac{1}{1.36 \sqrt{\chi_i^0}} (\chi - \chi_i^0) \quad (6)$$

Cette relation peut être étendue à un groupement  $X$  composé de  $n$  atomes.

Dans ce cas, nous avons :

$$\delta(X) = \frac{1}{1.36} \sum_{i=1}^n \left( \frac{p_i}{\sqrt{\chi_i^0}} \right) \left( \chi - \frac{\sum_{i=1}^n p_i \sqrt{\chi_i^0}}{\sum_{i=1}^n \left( \frac{p_i}{\sqrt{\chi_i^0}} \right)} \right) \quad (7)$$

$p_i$  est cette fois le coefficient stoechiométrique de l'atome dans le groupement.

Ces données vont nous permettre de quantifier les pouvoirs nucléophile ou nucléofuge des différents groupements. Ils vont permettre de prévoir certaines réactions chimiques et surtout de déterminer les réactions impossibles.

Nous pourrions ainsi déterminer des critères de condensation et d'hydrolyse. Par exemple, l'hydrolyse spontanée d'une espèce en solution aqueuse se réalise si son électronégativité moyenne  $\chi$  est inférieure à l'électronégativité moyenne du milieu  $\chi_w$ . Cette dernière se calcule par la relation suivante :

$$\chi_w = 2.732 - 0.035 \text{ pH}$$

Pour une espèce de type M-OH, M étant un cation métallique, la condensation sera possible si le groupement OH est très nucléophile et le cation très électrophile car le précurseur ne sera alors pas stable.

Pourtant, nous ne pourrions appliquer ce modèle dans tous les cas. En particulier, ce modèle ne tient pas compte de la température et n'est valable qu'à 25°C.

## 2. APPLICATION AUX CAS DE SYNTHÈSES DE L'IMOGOLITE ET DES ALLOPHANES.

Nous avons appliqué les calculs des charges partielles à tous les ions potentiellement présents en solution au cours de l'hydrolyse. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant et sont interprétés au chapitre II.

Molécule	$\chi$	$\delta(\text{Al})$	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{O})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{OC}_2\text{H}_5)$
$\text{Si}(\text{OH})_4$	2.581		+0.469	-0.17			
TEOS	2.318		+0.322				-0.08
$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	2.676	+0.731		-0.032		+0.26	
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	2.754	+0.778				+0.37	
$\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	2.588	+0.678		-0.111		+0.136	
$\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	2.712	+0.753		+0.0009		+0.311	
$\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}^{5+}$	2.693	+0.742		-0.017		+0.284	
$\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6^+$	2.536	+0.647		-0.157		+0.064	
$\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9^{5+}$	2.708	+0.751		-0.002		+0.306	
$\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$	2.669	+0.727		-0.038		+0.251	
$\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.608	+0.69		-0.099		+0.165	
$\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$	2.33		+0.329		-0.46		-0.033
$\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$	2.60		+0.479	-0.1	-0.354		
$\text{SiAl}_3\text{O}_4(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_8^{2+}$	2.597	+0.684	+0.478	-0.102		+0.150	
$(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4^+$	2.43	+0.582	+0.384	-0.253	-0.421	-0.09	-0.35
$(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}^{4+}$	2.53	+0.644	+0.441	-0.161	-0.38	0.057	+0.745
$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_5(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}^{4+}$	2.63	+0.703	+0.495	-0.073	-0.342	+0.195	
$(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SiAl}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Protoimogolite	2.51	+0.63	+0.428	-0.18	-0.39	+0.025	+0.65
$\text{SiAl}_2\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.623	+0.7	+0.492	-0.079	-0.345	+0.186	
$(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.46	+0.601	+0.40	-0.224	-0.408	-0.04	+0.476
$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.6		+0.479	-0.1	-0.354		

Tableau 2 : Charges partielles des différents composés intervenant dans la synthèse de l'imogolite et des allophanes.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.**

- [1] Livage J., Henry M., Sanchez C., 1988, Sol Gel Chemistry of Transition Metal Oxide, *Pure Solid St. Chem.*, **18**, 259-341.
- [2] Sanderson R.T., 1951, An Interpretation of Bond Lengths and Classification of Bonds, *Science*, **114**, 670-672.
- [3] Henry M., Jolivet J.P., Livage J., 1992, Aquous Chemistry of Metal Cations : Hydrolysis, Condensation and Complexation, in Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, Structure and Bonding 77, Springer-Verlag, Berlin
- [4] Parr R.G., Pearson R.G., 1983, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512.
- [5] Little E.J., Jones M.M., 1960, *J. Chem. Educ.*, **37**, 231.
- [6] Batsanov S.S., 1960, *Russ. J. Struc. Chem.*, **37**, 332.

## RESUME

L'imogolite et les allophanes sont deux types d'aluminosilicates non lamellaires de morphologie fibreuse ou sphéroïdale. A l'état naturel, nous les trouvons essentiellement dans les sols volcaniques. Il est toutefois possible de les synthétiser en laboratoire.

Nous nous sommes intéressés aux mécanismes de synthèse et de croissance cristalline de ces deux minéraux particuliers.

Nous avons mis en évidence une étape transitoire au cours de laquelle se forment des espèces précurseurs, petits colloïdes métastables. Ceux-ci peuvent être de plusieurs types : soit de structure identique à l'imogolite, nous les appelons alors protoimogolite, soit de structure plus siliceuse, par exemple de type kaolinite. En fonction de la composition plus ou moins homogène du sol de précurseurs, nous formerons lors de l'étape de croissance, soit de l'imogolite, soit des allophanes.

Après avoir étudié les différentes voies de synthèse conduisant à ces deux types de minéraux, nous nous sommes intéressés à la structure et aux propriétés des précurseurs et des minéraux stables, ainsi qu'à leur mode d'agrégation.

Notre étude met en évidence l'importance de très petits colloïdes dans la formation des sols. Elle suggère également l'intérêt de tenir compte de ces espèces tant dans les processus de pédogenèse que pour expliquer certaines propriétés des sols.

## SUMMARY

Imogolite and allophanes are two kinds of non lamellar aluminosilicates with fibrous or spherular morphology. In natural environments, we find them principally in volcanic ash soils. It is also possible to synthesize them. We have studied the synthesis and crystalline growth mechanisms of these two minerals.

A transient step involving the formation of precursors, small metastable colloids. They can develop different structures, one close to the imogolite structure, which is called protoimogolite, or another more siliceous structure, such as kaolinite. Depending on the more or less homogeneous composition of the sol of precursors, the growth step will produce imogolite or allophanes.

After the study of the different types of synthesis, we first searched for the structure and the properties of precursors and stable minerals, then for their aggregation mode.

Our work points out the importance of some very small colloids for soil formation. It also shows the importance of taking these species into account for pedogenesis process as well as to explain some soil properties.