

N° d'ordre

# THESE

DE DOCTORAT  
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention: SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE

présentée par

Franck BONNARDEL

Ingénieur I.C.P.I

ASPECTS MICROSCOPIQUES DES INTERACTIONS  
ACIDES GRAS-CALCITE EN MILIEU AQUEUX

*Soutenue le 15 décembre 1998 devant le jury composé de :*

Président :

Rapporteurs :

Examineurs :



M. WARTEL

A. BURNEAU

M. FEDOROFF

C. BREMARD

J. CORSET

J.C. MERLIN



<b>SOMMAIRE</b>
-----------------

<b>Introduction</b>	1
<b>Chapitre 1 : Etat des connaissances des interfaces calcite-eau-molécules amphiphiles</b>	3
I-1 La calcite	4
I-1-1 Structure et faces cristallines	5
I-1-2 Interfaces calcite-eau	7
I-1-3 Dissolution de la calcite dans l'eau	8
I-1-4 Charges électriques à l'interface calcite-eau	10
I-2 Les acides gras	14
I-2-1 Structures moléculaires des molécules amphiphiles	14
I-2-2 Structures cristallines des acides gras et de leurs sels métalliques	16
I-2-3 Structures des agrégats formés dans les solutions aqueuses diluées	17
I-3 Interactions calcite-sels métalliques	20
I-4 Interactions calcite-Acides gras	20
<b>Chapitre II : Matériels et Méthodes</b>	25
II-1 Les techniques expérimentales	25
II-1-1 Dosage par voie chimique des acides gras retenus à la surface de la calcite	25
II-1-1-1 L'extraction	26
II-1-1-2 La méthylation	26
II-1-1-3 Analyse qualitative et quantitative par chromatographie en phase gazeuse (GC)	27
II-1-2 Quantification des ions Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> et Cd <sup>2+</sup> par absorption atomique	27
II-1-3 Microscopie de Force Atomique (AFM)	28
II-1-4 Techniques spectroscopiques et microspectrométries	34
II-1-4-1 Spectroscopie vibrationnelle	34
II-1-4-1-a Principe de fonctionnement de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	35

---

II-1-4-1-b La spectrométrie infrarouge par transmission	38
II-1-4-1-c La spectrométrie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée ATR	39
II-1-4-1-d La spectrométrie IRTF par réflexion diffuse (DRIFTS)	40
II-1-4-1-e La microspectrométrie infrarouge	41
II-1-4-2 La microspectrométrie Raman	43
II-1-4-2-a Principe de base de la diffusion Raman	43
II-1-4-2-b Montage de Microspectrométrie Raman confocale	44
II-1-4-2-b-i Le laser	45
II-1-4-2-b-ii Le spectromètre	45
II-1-4-2-b-iii Le microscope et la platine de microscopie micrométrique confocale	46
II-1-4-2-b-iv La chambre confocale	48
II-1-4-2-b-v Le détecteur	49
II-1-4-2-c Traitement des données	50
II-2 Modélisation moléculaire	53
II-2-1 Méthodes quantiques	53
II-2-2 Méthodes classiques	55
II-2-2-1 Fonctions potentielles	57
II-2-2-1-a Interactions de valence	57
II-2-2-1-b Interactions non-liantes	57
II-2-2-2 Champ de forces	58
II-2-2-3 Charges atomiques	59
II-2-2-4 Interactions à longue distance	59
II-2-3 Mécanique moléculaire (MM)	60
II-2-4 Dynamique moléculaire	61
II-2-4-1 Déroulement d'une simulation de dynamique	61
II-2-4-2 Simulation de recuit	62
II-2-4-3 Analyse des résultats des calculs de dynamique moléculaire	62
II-2-4-3-a Déplacement quadratique moyen (MSD)	63
II-2-4-3-b Fonction de distribution radiale (RDF)	63
II-2-4-3-c Fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF)	63

---

<b>Chapitre III : Conformation et associations moléculaires – Spectroscopies vibrationnelles</b>	<b>64</b>
III-1 La calcite : Dénombrement des modes normaux de vibration et attribution des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman.	65
III-2 Les Acides gras	67
III-2-1 Etude des résultats obtenus en spectroscopie infrarouge	70
III-2-1-1 Cas de la molécule d'acide stéarique et de ses dérivés salins	70
III-2-1-2 Cas de l'acide oléique et de ses dérivés salins	73
III-2-2 Etude des résultats obtenus en spectroscopie Raman	76
III-2-2-1 Cas de l'acide stéarique et de ses dérivés salins	76
III-2-2-2 Cas de l'acide oléique et de ses dérivés salins	80
III-2-3 Etude de l'influence de la température sur les spectres de vibration de différents acides gras	84
III-2-3-1 Généralités	84
III-2-3-2 Interprétation des rapports $R_1$ $R_2$ et $R_3$	86
III-2-3-3 Conclusion	89
<b>Chapitre IV : Spectrométrie Infrarouge – Isotherme d'adsorption</b>	<b>90</b>
IV-1 Conditions expérimentales	90
IV-1-1 Morphologie et granulométrie des échantillons de calcite	90
IV-1-2 Préparation des solutions de sels d'acides gras	91
IV-1-3 Méthodologie de la mise en contact (calcite – acide gras) en milieu aqueux	91
IV-1-4 Méthode quantitative par spectrométrie infrarouge	92
IV-2 Spectrométrie infrarouge par transmission	94
IV-2-1 Adsorption du stéarate de calcium sur la calcite. Etude qualitative	94
IV-2-2 Adsorption de l'oléate de sodium sur la calcite. Etude quantitative	96
IV-3 Spectrométrie infrarouge par réflexion diffuse DRIFTS	97
VI-4 Microspectrométrie IRTF	98
IV-5 Spectrométrie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR) – Etude in situ	100
IV-6 Discussion	102
VI-7 Conclusion	107

---

<b>Chapitre V : Microscopie optique et microspectrométrie Raman confocale in situ</b>	108
V-1 Etude par spectrométrie Raman d'Acides gras adsorbés à la surface de la calcite polycristalline (~10 µm)	109
V-2 Etude in situ par microspectrométrie Raman confocale	111
V-2-1 Monocristaux de calcite (10 µm)	112
V-2-1-1 Gamme de concentration	113
V-2-1-2 Adsorption de l'acide gras sur un cristal de calcite	114
V-2-1-3 Influence du laser	120
V-2-2 Adsorption d'acide gras à faible concentration sur des cristaux pseudocubiques de calcite (50 µm)	125
V-2-3 Monocristaux de calcite taillés selon la face $\{10\bar{1}4\}$ (6 x 6 x 2 mm)	130
V-3 Conclusion	133
<b>Chapitre VI : Microscopie à force atomique – Surface de la calcite</b>	134
VI-1 Préparation des échantillons	134
VI-2 Calcite exposée à l'air ambiant	135
VI-3 Calcite en contact avec de l'eau	139
VI-4 Calcite en contact avec une solution d'oléate de sodium	141
VI-5 Effet du temps d'exposition de la solution d'oléate sur la calcite	151
VI-6 Conclusion	156
<b>Chapitre VII : Modélisation des interactions acides gras-calcite en milieux aqueux</b>	157
VII-1 Définition du modèle	158
VII-1-1 Plan de clivage	158
VII-1-2 Interface plan de clivage-eau	158
VII-1-3 Sels d'acides gras	160
VII-2 Calculs de modélisation	161
VII-3 Solvatation des ions	161
VII-4 Interactions sels d'acide gras-calcite neutre	163
VII-5 Interaction sels d'acide gras-calcite chargée positivement	167
VII-6 Interactions calcite-eau	172

---

VII-7 Interactions ions stéarate-calcite en milieu aqueux	174
VII-8 Conclusions	177
<b>Chapitre VIII : Influence de la calcite sur le transport d'espèces organiques et métalliques en milieux aqueux par les sels d'acides gras</b>	178
VIII-1 Adsorption et longueur de chaîne des sels d'acides gras	178
VIII-2 Micelles de sels d'acides gras vecteurs d'espèces hydrophobes en milieu aqueux	179
VIII-3 Micelles de sels d'acides gras : vecteurs d'espèces métalliques	183
VIII-4 Conclusion	186
<b>Conclusions générales et perspectives</b>	187
<b>Références bibliographiques</b>	189

## INTRODUCTION

Les transformations chimiques par des processus biotiques et abiotiques gèrent le transport et la biodisponibilité des polluants organiques et métalliques ; elles mettent en jeu des phénomènes nombreux et complexes. Leur compréhension, est le souci de beaucoup de spécialistes de la chimie mais aussi de la biologie et de la géologie, afin de prévoir les risques encourus et d'y remédier. Parmi les phénomènes physico-chimiques fondamentaux qui contribuent au transport, à la chimie et à la biodisponibilité des polluants dans les sols et les eaux de surfaces [1], les interactions entre minéraux et matière organique sont parmi les plus importantes et les plus inévitables.

La silice, les argiles, les hydroxydes ferriques ainsi que les carbonates métalliques sont les minéraux les plus abondants des sols de surface et sédiments, et les plus susceptibles de participer au transfert et à la transformation chimique des polluants. Les minéraux carbonatés jouent un rôle important dans la régulation chimique des milieux aquatiques continentaux et marins ainsi que dans les sols et sédiments.

La matière organique des sols, sédiments et eaux de surface fait l'objet de nombreux travaux pour son rôle dans la fixation, la transformation chimique et biochimique des polluants [2]. La majeure partie de la matière organique, hors organismes vivants est constituée des substances dites humiques mais aussi par des espèces moins abondantes comme les acides gras et les lipoprotéines. Les acides gras font partie d'une famille de composés organiques amphiphiles connues pour leurs propriétés de tensioactif et de surfactant. Les molécules amphiphiles peuvent être d'origine naturelle (acides gras et lipoprotéines) mais aussi d'origine xénobiotique (lessive, etc.). La propriété la plus remarquable des molécules amphiphiles est leur aptitude à former des agrégats (globulaires, cylindriques etc. [3]) dans les milieux aqueux. Ces microstructures et microémulsions sont les éléments importants du transport des polluants organiques hydrophobes. Ce sont également des microréacteurs chimiques efficaces ainsi que des intermédiaires importants des dégradations biochimiques.

La mise en présence des molécules amphiphiles avec les minéraux carbonatés n'est pas sans conséquences sur la chimie des polluants (pesticides, polychlorobiphenyles, hydrocarbures polycycliques aromatiques, etc.) dans les milieux naturels. De même, les

molécules amphiphiles peuvent contrôler la croissance cristalline ou son inhibition ainsi que la morphologie du carbonate de calcium, particulièrement en milieu marin.

En dépit de l'importance des interfaces (carbonate de calcium - molécules organiques) en milieux aqueux, la connaissance des mécanismes fondamentaux des adsorptions n'est pas parfaite à l'heure actuelle, bien que de nombreux travaux s'y emploient. Une connaissance approfondie de ces interfaces est fondamentale, d'une part pour son implication dans le transfert et la fixation des polluants, mais aussi dans les procédés de séparation de minerais par flottation, dans la récupération du pétrole brut à l'intérieur des roches réservoir carbonatées ainsi que dans des procédés de lubrification.

L'objectif principal du travail est un examen de l'interface calcite - acide gras en milieu aqueux, essentiellement au niveau moléculaire par des techniques *in situ* de spectrométrie et de microspectrométrie vibrationnelles. L'interprétation des résultats expérimentaux s'appuie en particulier sur des méthodes de modélisation moléculaire.

Le **premier chapitre** est une synthèse bibliographique des connaissances actuelles des interfaces calcite-eau, calcite-eau-molécules organiques ainsi que des notions sur les agrégats formés par les molécules amphiphiles en milieu aqueux.

Le **chapitre II** fait état des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude ainsi que des bases théoriques des méthodes employées pour modéliser les interfaces.

Dans le **chapitre III** sont exposés des résultats complémentaires de spectrométrie Raman et infrarouge sur les sels d'acides gras établissant des relations spectres-organisation moléculaire.

Le **chapitre IV** donne les résultats des corrélations entre les isothermes d'adsorption et la spectrométrie infrarouge pour des échantillons pulvérulents de calcite.

Le **chapitre V** expose les résultats de microscopie optique et de microspectrométrie Raman de dépôts d'acides gras à la surface de la calcite au niveau du cristal individuel.

Le **chapitre VI** présente des résultats de microscopie à force atomique (AFM).

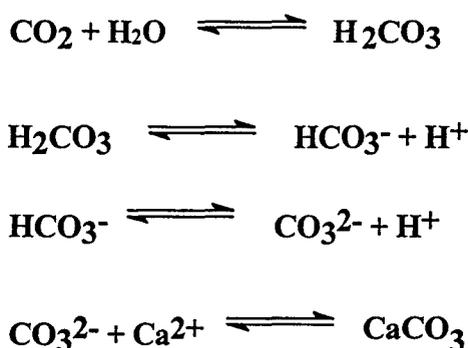
Le **chapitre VII** fait état de la modélisation moléculaire acides gras - calcite en milieux aqueux.

Enfin l'influence de la calcite sur le transport par les des acides gras et de produits hydrophobes et d'ions métalliques est proposée dans le **chapitre VIII**.

## CHAPITRE I : ETAT DES CONNAISSANCES DES INTERFACES CALCITE-EAU-MOLECULES AMPHIPHILES

Des travaux récents font état d'études en milieux aqueux d'adsorption de différentes molécules amphiphiles ioniques ou neutres sur différents minéraux (goethite, montmorillonite, silice, barite, etc.) [4, 5, 6, 7]. Toutefois l'effort le plus soutenu concerne les interfaces calcite-eau-molécules amphiphiles [8, 9, 10, 11, 12].

Les roches carbonatées sont très abondantes dans la lithosphère, les plus abondantes sont la calcite  $\text{CaCO}_3$  et la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , les autres carbonates ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ , etc.) sont plus rares à l'état naturel. Les conditions de formation des sédiments carbonatés, liées à l'influence prépondérante des facteurs chimiques et surtout biogéniques sont très diverses. Même si des apports carbonatés d'origine terrigène sont parfois identifiés, la plupart des sédiments calcaires résultent de la précipitation chimique et de la fixation du  $\text{CaCO}_3$  en solution dans l'eau, par les êtres vivants. Dans toutes les eaux courantes, lacustres ou marines, des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont présents. L'équilibre thermodynamique de la solution est fonction de la teneur en anhydride carbonique, elle-même dépendante de la pression partielle du  $\text{CO}_2$  atmosphérique (équation 1).



Equation 1

Il peut y avoir précipitation de  $\text{CaCO}_3$  sous forme de fines aiguilles d'aragonite qui très rapidement après leur dépôt se transforment en calcite plus stable. Toutefois, comme les carbonates sont également produits en milieu marin par des processus biogéniques, les surfaces des cristallites sont exposées à des environnements variés. Les différents milieux en contact avec ces surfaces créent un très grand nombre d'hétérogénéités de surface, qui

pourront jouer un rôle important dans la spécificité des interactions entre le minéral et le milieu environnant. Inversement, les interactions qui se produisent à l'interface entre les microcristallites de  $\text{CaCO}_3$  et le milieu marin ont une profonde influence sur le devenir de celles-ci. Les effets sont perceptibles en ce qui concerne le contrôle de la solubilité du carbonate [13], la persistance d'un état sursaturé des solutions en contact proche [14], une inhibition de la dissolution/précipitation [15], une modification de la morphologie ainsi qu'une altération de la diagénèse [16].

### I-1 La calcite

Le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , est présent sous cinq formes en milieu naturel. Les hydrates polymorphes, ikaïte et hydrite, sont présents uniquement dans des précipités en milieux aqueux. Par contre, la vaterite, l'aragonite et la calcite sont des phases anhydres de  $\text{CaCO}_3$  qui existent tant en milieux aqueux qu'à l'état de roches. La phase la plus stable est la calcite, et ses principales propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau 1.

Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	100,19
Densité	2,7102
Chaleur spécifique à 273 K ( $\text{cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	0,203
Dureté (Mohs)	3
Solubilité à 298 K ( $\text{g.l}^{-1}$ )	0,014
Transmission ( $\mu\text{m}$ )	0,3 à 5,5
Indice de réfraction ( $\lambda = 4100 \text{ cm}^{-1}$ )	1,620 (    ) ; 1,475 ( ⊥ )
Constante diélectrique à 293 K ( $10^4 \text{ Hz}$ )	8,0 (    ) ; 8,5 ( ⊥ )
Module d'élasticité (GPA)	72,35 (    ) ; 88,19 ( ⊥ )

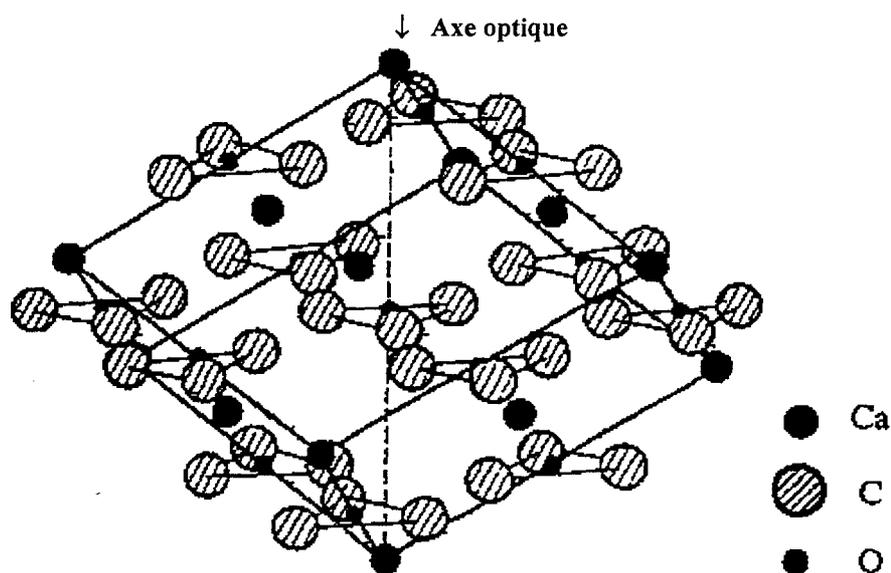
**Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de la calcite rhomboédrique d'après [17]**

La calcite est connue sous plus de 300 morphologies cristallines référencées, parmi lesquels la plus commune et la plus caractérisée est la forme scalénoïde [18]. Cependant, la forme cristalline rhomboédrique est la plus connue sous le nom de " spath d'Islande " pour ses

qualités optiques et est la plus caractérisée. Sa propriété physique la plus remarquable est la biréfringence optique [19] avec un indice moyen dans le visible de 1,572. Incolore et transparente lorsqu'elle est très pure, la calcite est souvent blanche ou diversement colorée par des impuretés. La densité du spath d'Islande est égale à 2,713 à 25°C et sa dureté est moyenne.

### I-1-1 Structure et faces cristallines

La maille élémentaire est rhomboédrique avec pour paramètre  $a = b = c = 6,36 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 46,1^\circ$ , avec pour groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . Le réseau cristallin comporte des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et des anions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Dans les anions, les atomes de carbone sont situés au centre d'un triangle équilatéral dont les sommets sont occupés par les trois atomes d'oxygène. Les liaisons carbone-oxygène sont de nature essentiellement covalente comme le montre la valeur de la distance  $(\text{C-O}) = 1,25 \text{ \AA}$ . Tous les anions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont disposés perpendiculairement à l'axe de plus haute symétrie. La cohésion du réseau cristallin est assurée par des forces électrostatiques qui s'exercent entre les ions (figure 1).



**Figure 1 : maille cristalline rhomboédrique de la calcite montrant l'arrangement des atomes par rapport à l'axe optique, laissant apparaître les faces naturelles morphologiquement équivalentes à la face  $\{10\bar{1}4\}$**

La face la plus stable thermodynamiquement est la face  $\{10\bar{1}4\}$  ; c'est celle-ci ou ses équivalentes qui sont concernées principalement dans les études de morphologie cristalline [20]. Les autres surfaces  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{10\bar{2}0\}$  ont été également étudiées. De plus, les surfaces  $\{10\bar{1}3\}$ , et  $\{10\bar{1}5\}$  peuvent être considérées comme des modèles de "marche" dans la croissance cristalline, pour les faces  $\{10\bar{1}4\}$  ; elles ont une stabilité chimique inférieure à celle de la face  $\{10\bar{1}4\}$ . Enfin, les faces  $\{0001\}$  et  $\{10\bar{1}1\}$  peuvent être taillées si nécessaire, elles sont alors représentatives des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et d'un atome O de l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$ , respectivement. La face  $\{10\bar{1}4\}$  est représentée par un plan contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , des atomes C et des atomes O des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  (figure 2).

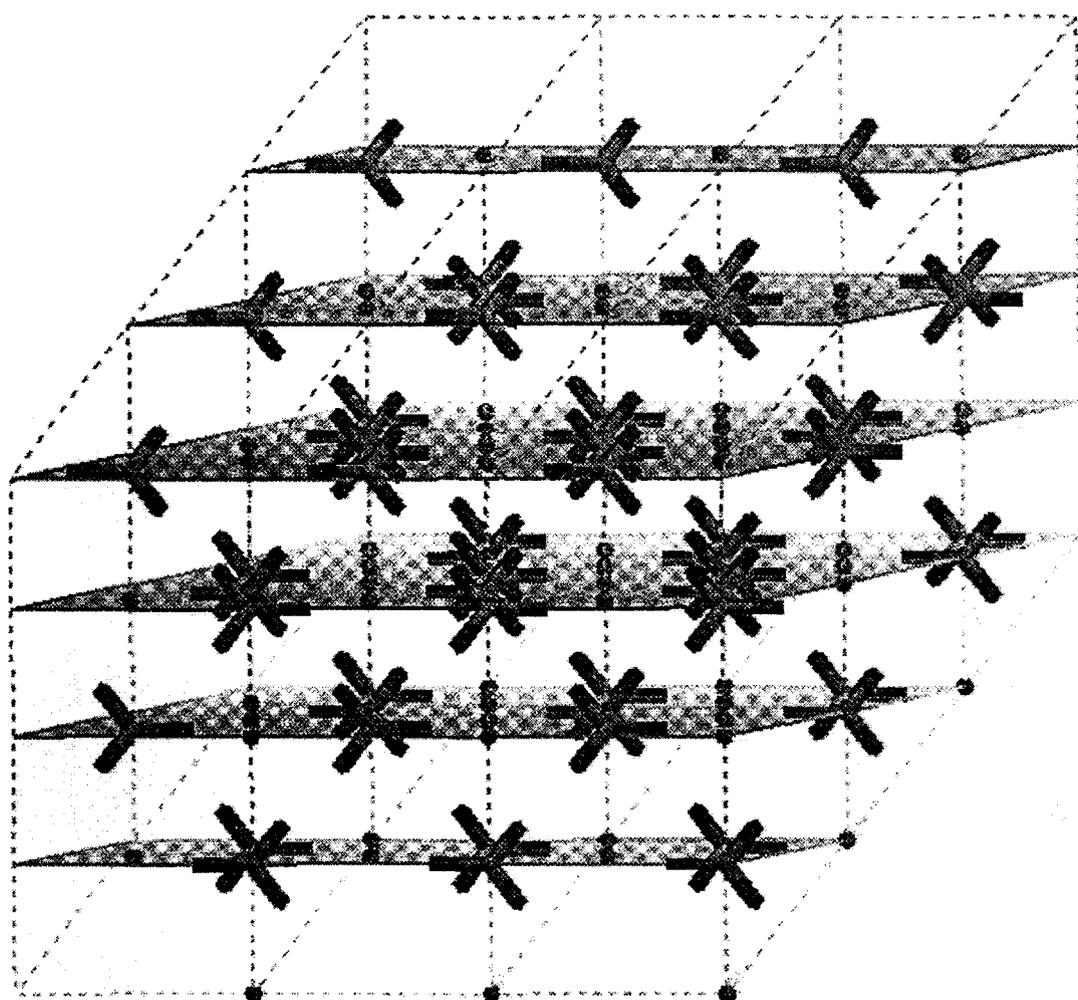


Figure 2 : Représentation de l'arrangement des atomes de la calcite en fonction de la famille des plans  $\{10\bar{1}4\}$

### I-1-2 Interfaces calcite-eau

Les nombreux travaux publiés par les techniques d'étude de surface (XPS, LEED, AFM, SFM, MEB) s'accordent pour affirmer que la calcite, même fraîchement clivée, s'altère rapidement à l'atmosphère quel que soit le plan de clivage. La spectrométrie XPS [21] a mis en évidence des espèces de surface  $\text{CaOH}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  qui démontrent une hydratation et une hydrolyse de la surface préalables (figure 3). Les reliefs créés (monticules et crevasses) semblent ne pas avoir une structure très organisée. La progression des monticules se fait indépendamment des directions cristallographiques. Par contre les crevasses se développent en respectant les plans de clivage et tendent à demeurer et à progresser sur la surface originelle.

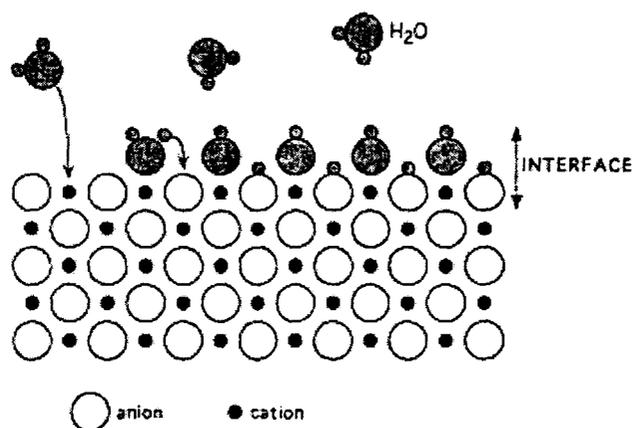


Figure 3 : Schéma d'hydratation de la surface de la calcite

A l'échelle atomique, l'étude *in situ* (AFM, atomic force microscopy) dans l'eau d'un cristal de calcite fraîchement clivé montre peu d'altération. L'image qui peut avoir la résolution moléculaire dans les cas favorables met en évidence, à résolution plus basse, des larges plages (100 nm) sans relief apparent [22]. Les plages sont séparées par des paliers, d'une hauteur de l'ordre de 0,3 nm d'une terrasse à l'autre. Après plusieurs jours, les dépressions se développent créant des arêtes régulières, parallèles aux plans de clivage naturels de la calcite. Des études de croissance cristalline (AFM) démontrent que la croissance s'effectue par étapes et par dislocations en spirale [23, 24]. Il est important de remarquer que même si l'équilibre avec la solution semble être atteint, la surface de la calcite continue d'évoluer et qu'il y a un échange perpétuel entre la surface et la solution [25, 26]. La nature très dynamique des surfaces cristallines, en présence d'eau, est un facteur supplémentaire de

complexité pour les études d'adsorption par les ions métalliques et les composés organiques en milieux aqueux.

### I-1-3 Dissolution de la calcite dans l'eau

Lorsque la calcite est mise en contact avec de l'eau, en système atmosphérique, il y a dissolution de  $\text{CaCO}_3$  par échange protonique avec l'eau et échange de carbone avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique (système ouvert) selon le schéma représenté (Eq 1). Le pH de la solution est un indicateur de l'évolution du système qui a été décrite de façon très exhaustive [9]. Dès la mise en contact avec de l'eau pure, figure 4, le pH augmente rapidement vers 10 puis évolue lentement (3 à 4 semaines) vers une valeur d'équilibre  $\sim$  pH 8. Lorsque le pH de départ est modifié, on remarque que la valeur d'équilibre semble être la même.

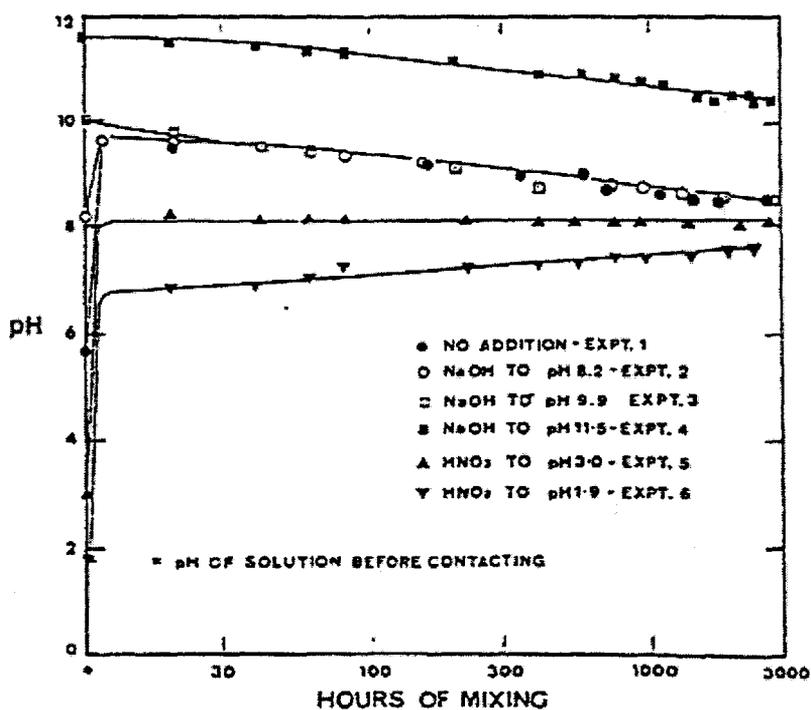


Figure 4 : Evolution du pH des solutions aqueuses en présence de calcite, dans un système ouvert en équilibre avec le milieu atmosphérique, d'après la référence [27]

Les constantes d'équilibre des diverses espèces déterminées en solution (figure 5) ont permis de construire le diagramme des activités des espèces en fonction du pH à l'équilibre dans une eau pure, ce diagramme est indicatif des espèces majoritaires dans certains domaines

de pH (figure 6). Un même type de diagramme peut être établi pour de l'eau de mer, mais est sensiblement plus complexe. En présence d'acides forts, il est bien connu qu'il y a dissolution des carbonates par attaque chimique et dégagement de gaz carbonique.

$CaCO_3(s)$	$\rightleftharpoons$	$CaCO_3(aq)$	$\text{Log}(K_{sp}) = -5,09$
$CaCO_3(aq)$	$\rightleftharpoons$	$Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$\text{Log}(K_d) = -3,25$
$H_2CO_3(aq) + OH^-$	$\rightleftharpoons$	$HCO_3^- + H_2O$	$\text{Log}(K_{a1}) = 7,65$
$HCO_3^- + OH^-$	$\rightleftharpoons$	$CO_3^{2-} + H_2O$	$\text{Log}(K_{a2}) = 3,67$
$H_2CO_3(aq)$	$\rightleftharpoons$	$CO_2(g) + H_2O$	$\text{Log}(K_d) = 1,47$
$Ca^{2+} + HCO_3^-$	$\rightleftharpoons$	$CaHCO_3^+$	$\text{Log}(K_d) = -0,82$
$CaHCO_3^+$	$\rightleftharpoons$	$CaCO_3(aq) + H^+$	$\text{Log}(K_a) = -7,90$
$Ca(OH)_2(aq)$	$\rightleftharpoons$	$CaOH^+ + OH^-$	$\text{Log}(K_b) = -1,37$
$CaOH^+$	$\rightleftharpoons$	$Ca^{2+} + OH^-$	$\text{Log}(K_b) = -1,40$
$Ca(OH)_2(s)$	$\rightleftharpoons$	$Ca(OH)_2(aq)$	$\text{Log}(K_{sp}) = -2,45$
$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + OH^-$	$\text{Log}(K_a) = -14$

Figure 5 : Constantes de dissociation des espèces ioniques en équilibre avec la calcite dans un système ouvert à 25 °C et à pression atmosphérique d'après la référence [28]

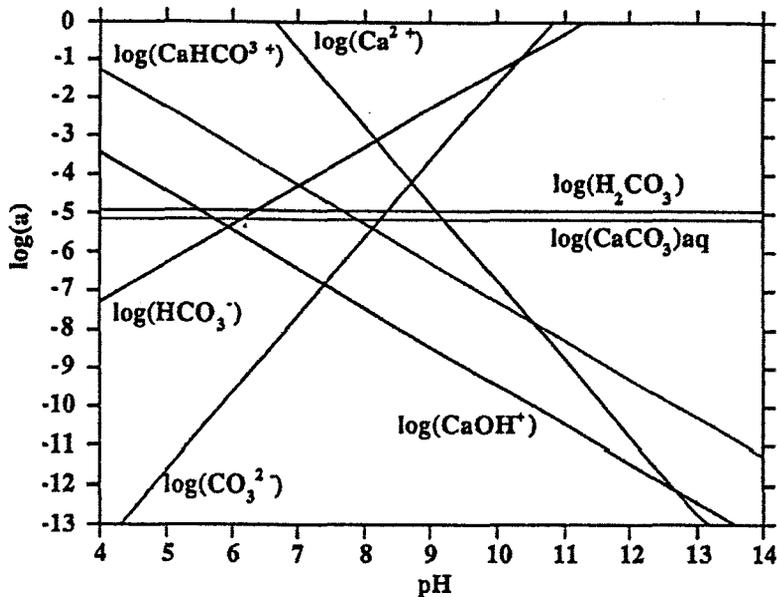


Figure 6 : Activité des espèces ioniques en équilibre avec la calcite dans un système ouvert à 25 °C et à pression atmosphérique d'après la référence [29]

#### I-1-4 Charges électriques à l'interface calcite-eau

La connaissance des propriétés de l'interface calcite-eau, en particulier des ions en présence, est nécessaire pour comprendre les phénomènes interfaciaux comme l'adsorption. Les concentrations en espèces ioniques en solution vont faire évoluer d'une part, l'état des charges électriques des espèces chimiques de la surface de la calcite en fonction de la dissolution et de l'affinité pour les ions présents en solution et d'autre part la distribution des charges du minéral au niveau des ions au voisinage immédiat de la surface (double couche). Différents modèles de la double couche ont été proposés, les plus connus sont ceux de Helmholtz, de Gouy-Chapman et de Stern. Si ces modèles permettent une approche qualitative, aucun ne rend compte de façon satisfaisante de la complexité des phénomènes [30].

A l'interface entre une surface électriquement chargée et un électrolyte, il s'établit une distribution de charges à laquelle correspond une différence de potentiel. Le potentiel de surface correspond aux charges situées dans le plan de cisaillement ou plan de Helmholtz ; il est noté  $\zeta$  et appelé **potentiel zêta**. Définir l'état de surface d'un minéral tel que la calcite s'avère plutôt délicat, comme le montrent les divers résultats de la bibliographie. En effet, plusieurs facteurs modifient le potentiel  $\zeta$ , le pH, l'agitation, les gaz dissous etc. Toutes les conditions opératoires ne sont pas toujours décrites dans les articles, c'est pourquoi, les valeurs publiées sont à considérer de manière indicative uniquement [31, 32, 12]. Toutefois, il est clair qu'à l'équilibre, le potentiel  $\zeta$  est négatif à  $\text{pH} > 11$  et est positif à  $\text{pH} < 9$ , il dépend de la nature et de la concentration d'ajouts d'électrolytes, figure 7.

Lorsque la calcite est mise en contact avec l'eau, il existe un pH particulier, qui identifie le point de charge zéro de la calcite (**PZC** : zero point of charge), pour lequel la charge de la surface solide sera nulle. Lorsque le pH de la solution est plus basique que le PZC, les ions négatifs vont prédominer à l'interface et rendre la surface chargée négativement. Au contraire, lorsque le pH de la solution sera plus acide que le PZC, les espèces positives vont prédominer et la surface sera chargée positivement. Les valeurs de PZC en temps courts (10 mn [33] et 12 h [34]) donne une valeur de pH proche de 10,8.

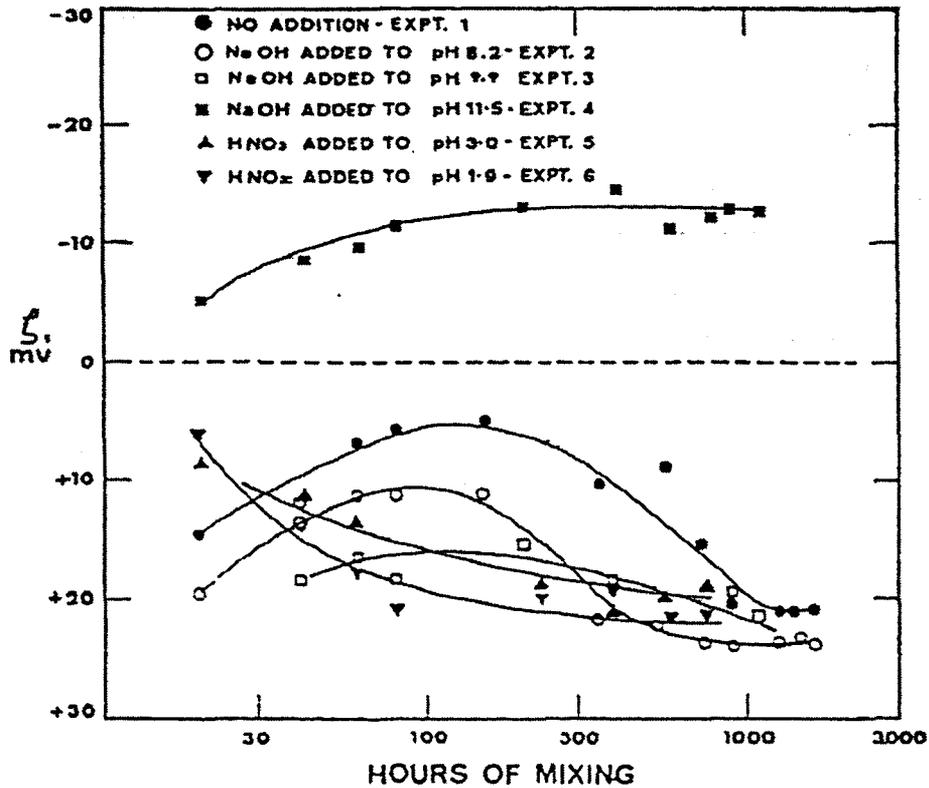


Figure 7 : Variation du potentiel zêta de la calcite en fonction du pH et du temps d'agitation dans une solution aqueuse d'après la référence [31]

De même, lorsque la calcite se dissout, des espèces négatives ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) et positives ( $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{CaOH}_2^{2+}$ ) sont présentes en solution ; il existe une condition particulière de pH appelée point isoélectrique (IEP : isoelectric point) pour laquelle les charges positives et négatives sont équivalentes dans le plan de cisaillement. A cette valeur de pH qui correspond à  $\zeta = 0$ , des quantités identiques d'ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont consommées par les réactions d'hydrolyse de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  et l'adsorption à l'interface calcite-solution. Les valeurs théoriques et expérimentales du pH d'équilibre étant équivalentes lorsque la solution est de l'eau pure, en égalant les charges positives et négatives, on obtient un IEP = 8,29 avec des espèces qui correspondent à la figure 6.

La compréhension de l'équilibre ionique peut être importante dans la détermination des processus d'adsorption, si l'on arrive à connaître l'état de surface de la calcite à un pH donné.

Il existe différentes techniques de détermination des charges de surface (électrophorèse, électroosmose, potentiel d'écoulement, potentiel de sédimentation), qui dépendent de la nature du minéral. Ainsi pour de fines particules ( $< 100 \mu\text{m}$ ) l'électrophorèse est généralement utilisée. Pour des tailles de particules plus importantes, la technique du potentiel d'écoulement

est préférée. Le zétaphoremètre par exemple, mesure le potentiel zêta des particules en suspension par la détermination de la vitesse à laquelle ces particules se déplacent dans un champ électrique connu. Les particules chargées positivement migrent vers la cathode et les particules chargées négativement se dirigent vers l'anode. La vitesse de ces particules est directement proportionnelle à  $\zeta$ . Les valeurs de IEP de la littérature varient entre 5,4 et 10,8.

Afin d'interpréter les cinétiques de dissolution/précipitation de la calcite et les mesures de charge de surface par titration rapide [35], une théorie dite de complexation de surface a été détaillée dans de nombreuses publications dont une des plus récentes [9], expose le calcul des activités et concentrations des espèces chimiques en solution ainsi que des densités des espèces à l'interface. Des constantes d'équilibre de complexation de surface ont permis d'obtenir des diagrammes (densité de surface-pH) pour les espèces de surface :  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{CaOH}_2^{2+}$ , dans le système ( $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ ). Pour ce faire, les constantes intrinsèques de stabilité sont définies par :

$$K_{S_{\text{int}}} = \frac{[> \text{CO}_3 \text{Ca}^+]_s [H^+]_s}{[> \text{CO}_3 \text{H}]_s [\text{Ca}^{2+}]_s}$$

Par exemple pour l'équilibre :  $> \text{CO}_3 \text{H} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons > \text{CO}_3 \text{Ca}^+ + \text{H}^+$

avec  $[ ]_s$ , l'activité de l'espèce de surface, les charges de surface sont données avec le formalisme de la référence [9]. Il est plus raisonnable de définir une constante de surface apparente qui est plus accessible expérimentalement [36]. L'équation 2

$$K_s = K_{S_{\text{int}}} \exp(-zF\psi/RT) \quad \text{Equation 2}$$

établit la relation entre les constantes apparente et intrinsèque, avec  $z$  la charge du complexe de surface formé (+1 dans notre cas),  $\psi$  est le potentiel de surface (V),  $F$  (96485 C.mol<sup>-1</sup>),  $R$  et  $T$  ont leurs significations habituelles.

Le plus simple modèle de double couche permet de définir la relation entre le potentiel et la charge de surface,  $\Psi = \frac{\sigma}{\kappa}$ , avec  $\kappa$  la capacité (F.m<sup>-2</sup>) de la double couche électrique,  $\sigma$  la charge de surface (C.m<sup>-2</sup>).  $\kappa$  dépend de la force ionique  $I$  et de  $\alpha$  qui est une constante :

$$\kappa = I^{1/2} / \alpha .$$

Dans le modèle de complexation de surface, les charges de surface sont directement liées à l'espèce, par exemple en tenant compte de tous les équilibres évoqués dans la référence [9].

$$\sigma/F = (>CO_3H_2^+)s + (>CO_3Ca^+)s + (CaOH_2^+)s - (>CaO^-)s - (CO_3Ca^-)s - (CO_3^-)s$$

avec  $( )_s$  les concentrations de surface en  $mol.m^{-2}$ .

A partir des valeurs des équilibres de surface et en solution de la pression partielle de  $CO_2$ , de la conservation des masses et de la neutralité électrique, les densités des espèces de surface et en solution sont calculées en fonction du pH, pour diverses valeurs de la pression de  $CO_2$ , les détails des calculs ainsi que les diverses conditions limites sont donnés dans la référence [9]. Le résultat le plus significatif est donné sur la figure 8.

Les courbes montrent un pH de PZC bien défini à 8,2 quand le pH est contrôlé par le  $pCO_2$ , par contre, pour un  $pCO_2$  constant, quand le pH est contrôlé par des ajouts d'acide fort la charge de surface est toujours faible (figure 8). La valeur expérimentale trouvée dans le cas où le pH est contrôlé par  $pCO_2$  est 8,2 [37].

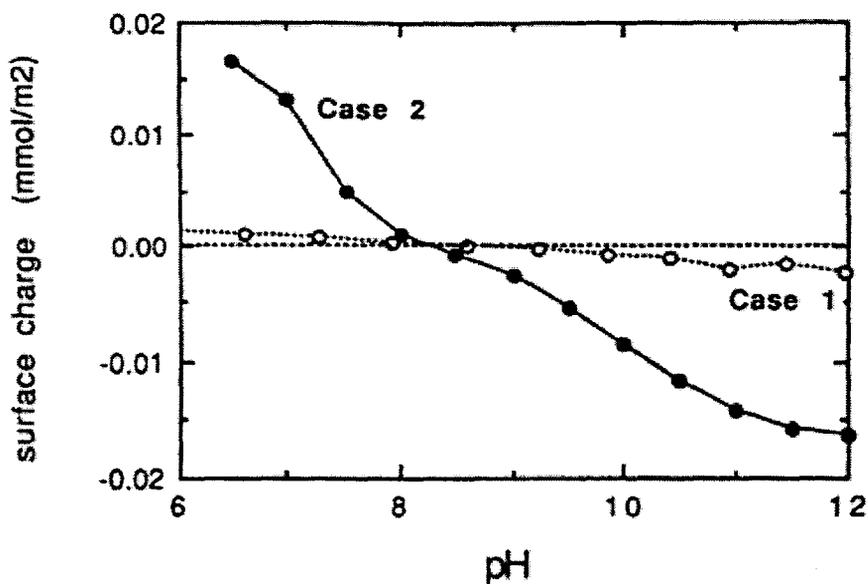


Figure 8 : Charge de surface de la calcite calculée dans deux cas : 1) pH contrôlé par la pression de  $CO_2$ , 2) pression de  $CO_2$  constante, d'après la référence [9]

## **I-2 Les acides gras**

La matière organique des eaux continentales et marines est constituée majoritairement de substances humiques mais également de substances plus minoritaires (comme les protéines, glucides, lipides) qui peuvent être d'origine naturelle mais aussi anthropique. Ces composés, et particulièrement les lipides, ont toute leur importance dans le transport et la transformation des polluants organiques et métalliques, mais également sur la cristallisation du carbonate de calcium des eaux marines. Parmi les lipides, les acides gras peuvent être produits en milieu marin par la photosynthèse du phytoplancton, ils sont aussi des intermédiaires importants dans la biodégradation des HAP (hydrocarbures polyaromatiques). Les acides gras appartiennent à la famille des molécules amphiphiles connues principalement pour leurs propriétés tensioactives mais qui sont utilisées pour diverses applications. Les sels alcalins des acide gras sont connus sous le nom de « savon ».

### **I-2-1 Structures moléculaires des molécules amphiphiles**

Les molécules amphiphiles sont constituées de deux parties spatialement distinctes : une tête polaire hydrophile et une queue apolaire hydrophobe. Des sels d'acides gras (les savons) aux lipoprotéines, la variété de ces molécules est grande. Les têtes hydrophiles peuvent être anioniques (carboxylate, sulfonate, phosphate...), neutres (alcool, mono et polysaccharides...) et cationiques (ammonium quaternaire, phosphonium...). Les queues hydrophobes sont généralement des chaînes aliphatiques qui peuvent être doubles et perfluorées, les chaînes peuvent comporter des insaturations. De nombreux tensioactifs naturels ont servi et peuvent servir d'exemples aux chimistes de synthèse et exciter leur imagination [38]. La taille des molécules est également variable et peut atteindre  $10^6$  Daltons.

La répartition des acides gras en milieu marin [39] montre une prépondérance des acides myristique, palmitique et stéarique (figure 9). Ces acides gras sont à nombre pair d'atomes de carbone,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  et  $C_{18}$ , respectivement. Le rapport acides gras avec un nombre d'atomes de carbone impair ( $2n+1$ ) sur acides gras avec un nombre d'atomes de carbone pair ( $2n$ ) est caractéristique d'un milieu riche en phyto- et zoo-plancton [40]. La proportion d'acides gras d'origine terrigène, caractérisés par un nombre de carbones supérieur à 20, reste toujours

faible. Les acides gras présentant une insaturation sont représentés majoritairement par l'acide oléique (figure 10).

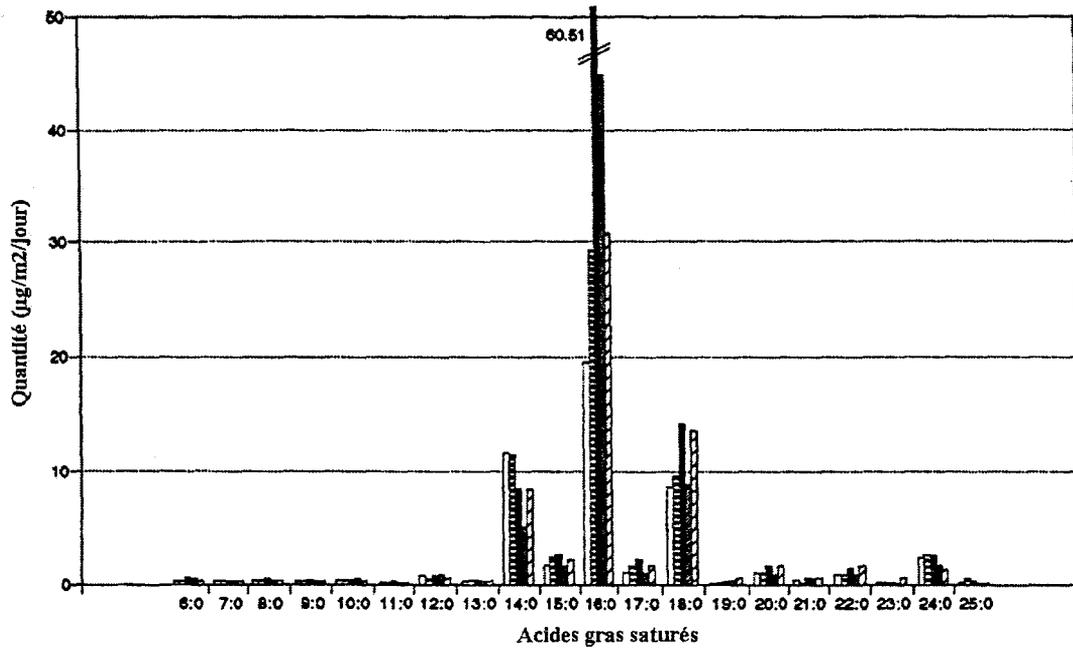


Figure 9 : Répartition des acides gras saturés dans les pièges sédimentaires marins en fonction de leur longueur de chaîne, d'après la référence [39]

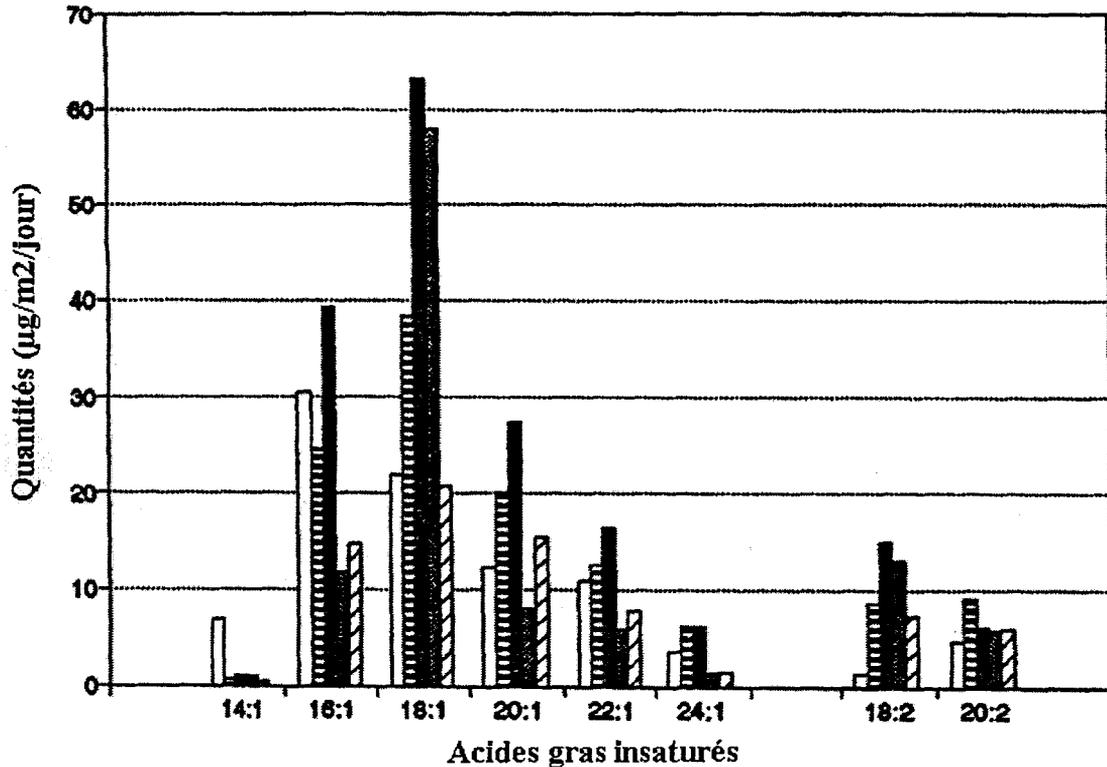


Figure 10 : Répartition des acides gras insaturés dans les pièges sédimentaires marins en fonction de leur longueur de chaîne, d'après la référence [39]

Les différents tensioactifs considérés dans la cadre de notre étude sont représentés sur la figure 11.

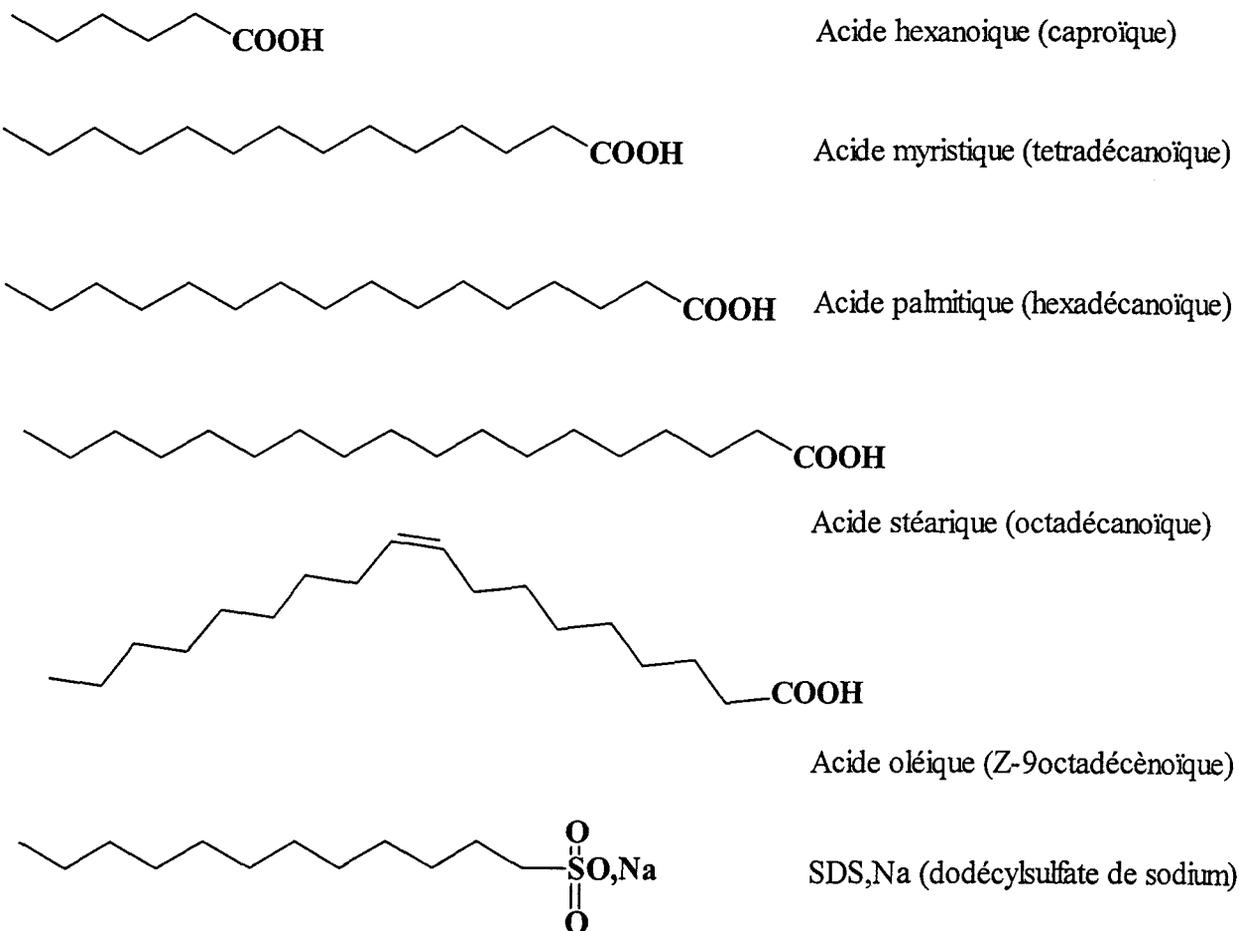


Figure 11 : Structure moléculaire des acides gras et amphiphiles utilisés

### I-2-2 Structures cristallines des acides gras et de leurs sels métalliques

La radiocristallographie et la diffraction de neutrons renseignent sur la structure cristalline et moléculaire des acides gras et de leurs sels métalliques à partir de monocristaux et de poudres polycristallines. A l'état cristallin (figure 12), les molécules d'acide gras ou leurs sels métalliques s'organisent en bicouches infinies avec les chaînes alkyles parallèles et queue à queue. Ces bicouches sont séparées par des couches d'eau d'hydratation ou de contre-ions qui sont au voisinage des fonctions carboxylates.

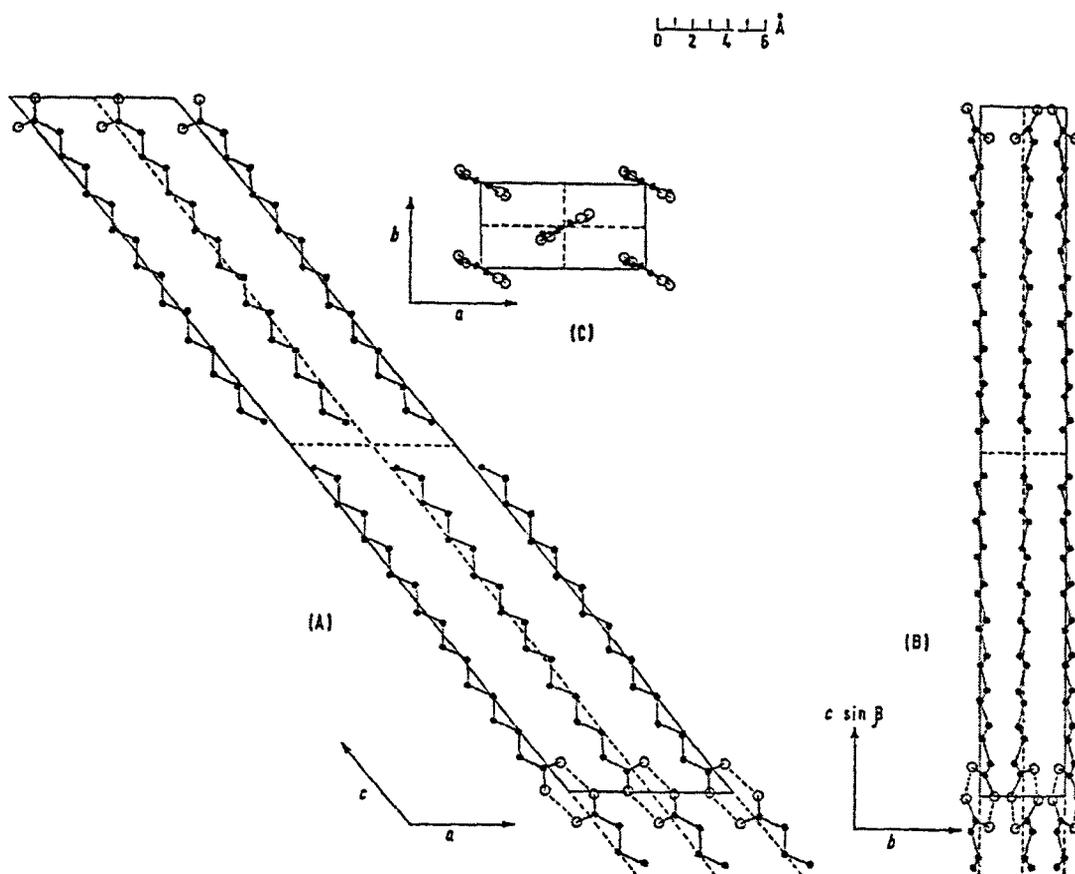


Figure 12 : Structure cristalline de la forme C de l'acide stéarique en projection sur le plan (A) ac, (B)  $bc \sin \beta$  et (C) ab d'après la référence [41]

### I-2-3 Structures des agrégats formés dans les solutions aqueuses diluées

La solubilité dans l'eau des molécules amphiphiles dépend essentiellement du type de tête polaire, de la longueur de la chaîne alkyle, mais aussi du pH, des sels présents dans la solution, et de la température. A dilution quasi infinie, les molécules peuvent être considérées comme isolées les unes des autres. Toutefois, à cause de la dualité hydrophile-hydrophobe intramoléculaire, les molécules amphiphiles solubilisées ont tendance à s'autoassembler réversiblement dès que la concentration atteint une certaine valeur, cette valeur est appelée concentration micellaire critique (CMC). Le résultat de l'agrégation est la formation de micelles sphériques, cylindriques et planes avec un accroissement de concentration. Ces agrégats fournissent ainsi simultanément aux deux parties hydrophobe et hydrophile, un environnement favorable.

La structure physique des phases aqueuses peut être déterminée par microscopie électronique à basse température (cryo-microscopie) avec une résolution de 2 nm [42].

Les agrégats globulaires localement sphériques sont de taille finie et unique et sont fonction uniquement de la taille de la molécule  $a_0$  (surface de la tête polaire) et  $l_0$  (longueur maximum de la chaîne alkyle). La micelle est une microstructure dynamique, le temps de relaxation relatif à l'association-dissociation d'une molécule à la micelle est de l'ordre de 1 à  $10\mu\text{s}$ , alors que le temps d'existence de la micelle est de l'ordre de 10 à 1000 ms [43]. Par contre les agrégats localement cylindriques ou plans peuvent, *a priori*, croître dans une ou deux dimensions atteignant des tailles très supérieures à  $l_0$ . Le passage continu des micelles globulaires aux micelles cylindriques flexibles de plus en plus allongées est provoqué certes par un accroissement de concentration mais aussi par exemple en augmentant la salinité. Ces micelles cylindriques sont en équilibre dynamique avec des tailles allant de quelques dizaines de nm au  $\mu\text{m}$ . Le diagramme concentration-température suivant permet de donner une représentation des domaines d'existence en milieux aqueux des différentes phases (figures 13 et 14).

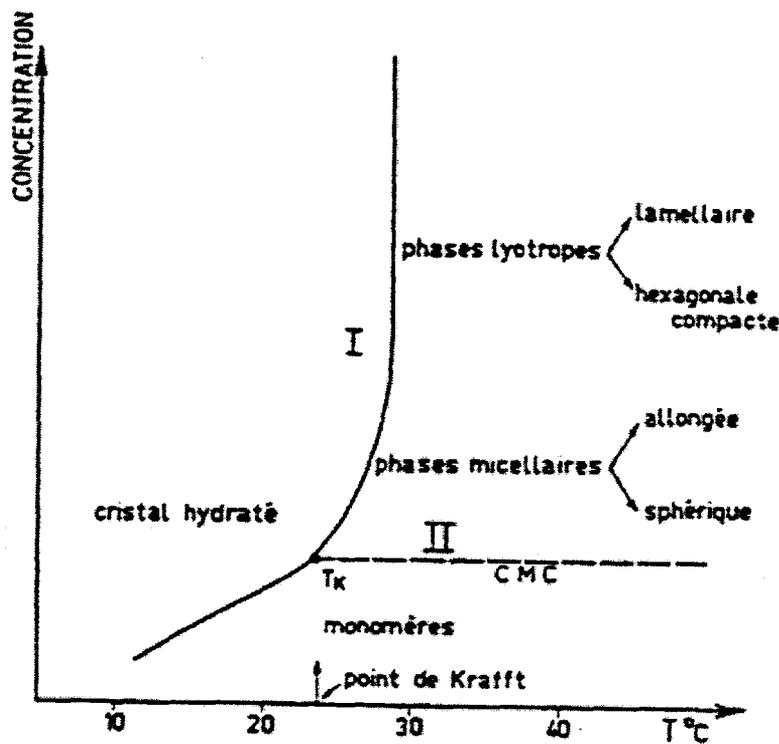
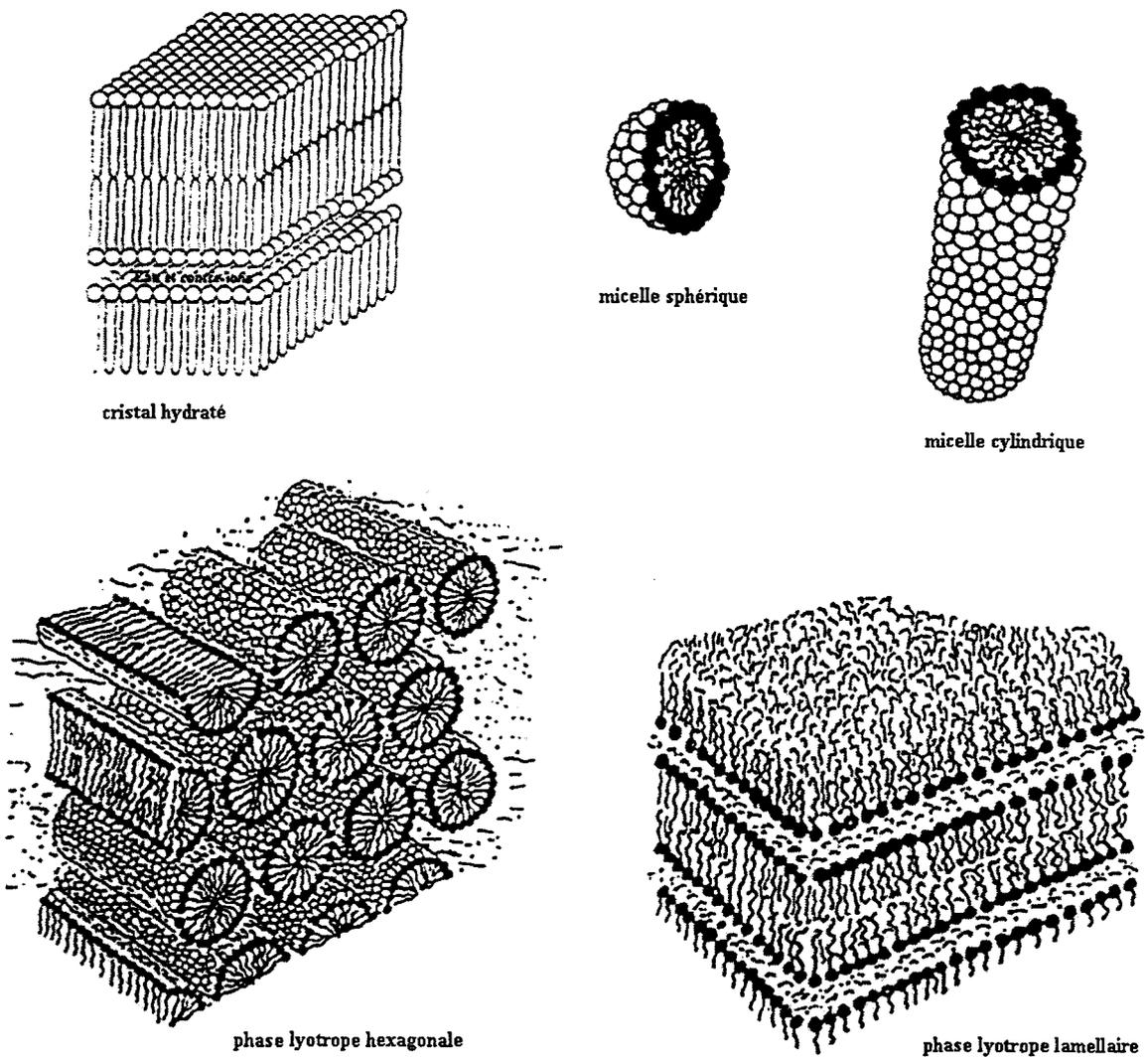


Figure 13 : Diagramme de solubilité d'une molécule d'acide gras en fonction de la température ; I) Solubilité totale, II) Concentration micellaire critique (CMC)



**Figure 14 : Représentation des différentes phases et des différentes structures citées dans la figure 13**

Les agrégats micellaires peuvent jouer le rôle de vecteurs de substances chimiques normalement insolubles dans le milieu aqueux. Ils peuvent également contrôler et orienter la réactivité chimique des milieux dispersés [44].

### **I-3 Interactions calcite-sels métalliques**

L'étude des interactions calcite-sels métalliques en milieux aqueux n'est pas dans les objectifs de cette thèse. Néanmoins, les principaux résultats sont à considérer avec intérêt pour l'étude puisque des cations métalliques sont associés à la charge négative de la tête polaire des sels d'acide gras et, que des ajouts d'excès de sels métalliques peuvent perturber les propriétés d'adsorption de la calcite vis à vis des molécules organiques. Il a été démontré par exemple, que la présence d'ions métalliques (Mg, Mn, Cu, Co, Cd, Fe) au voisinage de la surface de la calcite en milieu aqueux, modifiait les charges de surface. Des mesures de potentiel zêta l'attestent [12]. Il s'ensuit des modifications dans la croissance cristalline de la calcite, des précipitations d'hydroxydes et de carbonates métalliques de surface et aussi substitution du  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions métalliques dans le réseau cristallin de la calcite [45, 46, 47, 48, 49, 50].

### **I-4 Interactions calcite-Acides gras**

Tout d'abord, il est bien connu qu'une eau calcaire ne permet pas à un savon de bien mousser. Cette utilisation domestique de l'interaction acides gras-calcite n'est pas la seule source d'intérêt pour son étude approfondie. L'adsorption de composés organiques sur la calcite est un phénomène qui a intéressé et intéresse en premier lieu les océanographes, les géochimistes et les hydrométallurgistes avec des finalités très diverses: la récupération du pétrole brut, la séparation des minerais par flottation etc. Citons le cycle du carbonate biogénique en milieu marin, les eaux de surface de l'eau de mer sont sursaturées en calcite, toutefois la précipitation inorganique n'a pas lieu à un degré significatif. De même, des cristaux de calcite sont encore présents dans le fond des océans, beaucoup plus longtemps que ne le prédisent les études de laboratoire sur les cinétiques de dissolution. La cause de ces phénomènes, dont l'atteinte de l'équilibre est très lente, a été attribuée à l'adsorption de nombreux "poisons" sur les cristallites de  $\text{CaCO}_3$ . Les acides gras font partie de ces espèces et de nombreux travaux font état de phénomènes entre les acides gras et la calcite, particulièrement en milieu aqueux. Dans ce paragraphe, les principaux résultats publiés sont résumés succinctement.

De nombreux auteurs ont utilisé diverses méthodes d'analyses et des procédures particulières, depuis une vingtaine d'années, afin de tenter de quantifier et de déterminer les paramètres régissant l'adsorption des acides gras sur les surfaces des cristaux de calcite. Par la suite, d'autres chercheurs [15, 51, 8] ont évalué les principaux facteurs contrôlant l'adsorption des acides gras sur de la poudre de calcite, dans l'eau pure et stérile, stabilisée à pH 8. La partition quantitative des acides gras entre la phase aqueuse et la phase adsorbée est mesurée par scintillation. Les acides gras sont marqués au  $^{14}\text{C}$  et au  $^3\text{H}$  sur la fonction méthyle terminale de la chaîne alkyle comportant de 4 à 18 atomes de carbone ( $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{18}$ ). Les ions butyrate ( $\text{C}_8$ ), octanoate ( $\text{C}_{10}$ ), et laurate ( $\text{C}_{12}$ ) ne s'adsorbent pas sur la calcite dans les conditions expérimentales. Les "isothermes d'adsorption" des anions myristate ( $\text{C}_{14}$ ), palmitate ( $\text{C}_{16}$ ), et stéarate ( $\text{C}_{18}$ ) sont présentés sur la figure 15.

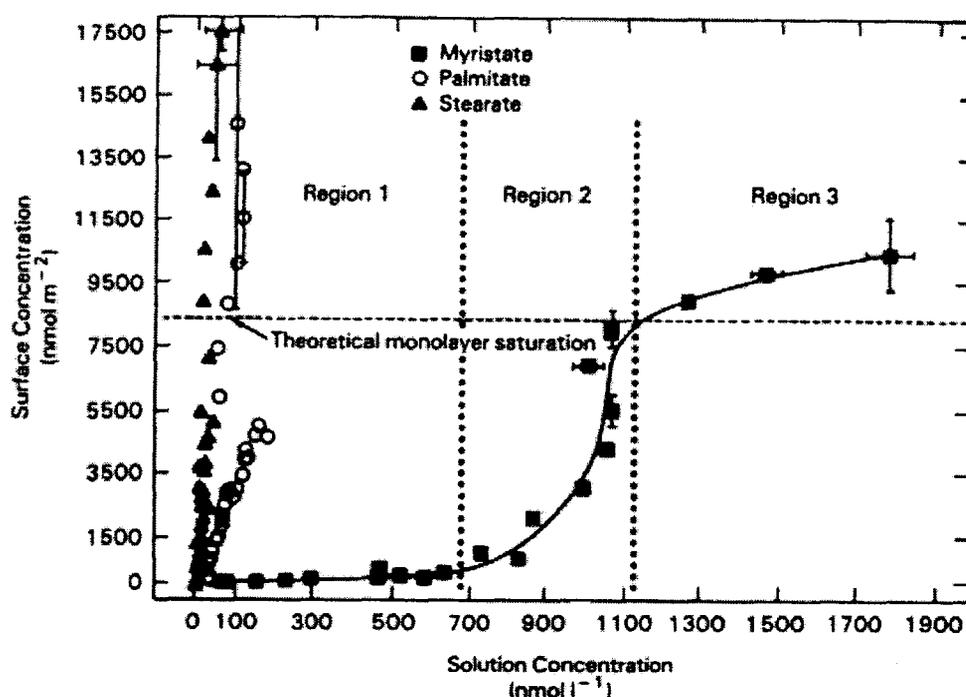


Figure 15 : Isothermes d'adsorption des acides gras saturés de  $\text{C}_{14}$  à  $\text{C}_{18}$  sur la calcite, d'après la référence [8]

Les résultats de ces expériences ont conduit leurs auteurs à considérer la fonction carboxylique comme la fonction d'adsorption sur la surface minérale carbonatée. Néanmoins, la longueur de la chaîne alkyle apparaît un facteur important du taux d'adsorption probablement par des interactions hydrophobes. En effet, les auteurs signalent un taux d'adsorption plus élevé des sels d'acides gras à chaînes courtes lors de coadsorption avec des acides gras à longues chaînes. Il est vraisemblable, qu'il y ait une compétition entre la

solvatation et l'association intermoléculaire et l'adsorption. Dans le cas des anions à très longues chaînes ( $C_{16}$  et  $C_{18}$ ) l'adsorption semble limitée essentiellement par la solubilité des sels d'acides gras. La comparaison de la quantité d'acide gras adsorbée avec les valeurs théoriques d'une adsorption d'une monocouche calculée à partir de la surface spécifique et de l'encombrement moléculaire d'une fonction carboxylate tend à montrer que l'adsorption par la fonction carboxylate n'est pas uniforme. Les produits de solubilité des sels de calcium, quand ils sont connus avec précision sont des paramètres décisifs des précipitations de surface. La nature et la concentration des ions présents en solution perturbent les phénomènes d'adsorption (eau de mer) [15]. Il existe des différences significatives entre les travaux publiés antérieurement et ceux de l'étude [8], cela tient essentiellement à des différences de conditions expérimentales, mais aussi à l'adsorption sur les parois, sur la surface de l'eau et à des conditions non stériles.

Compte tenu, de son application à la séparation par flottation des minerais et de sa grande solubilité, l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite a été très étudiée [33, 52-62]. Dans une littérature scientifique très disparate et parfois contradictoire, on peut dégager certains acquis [28].

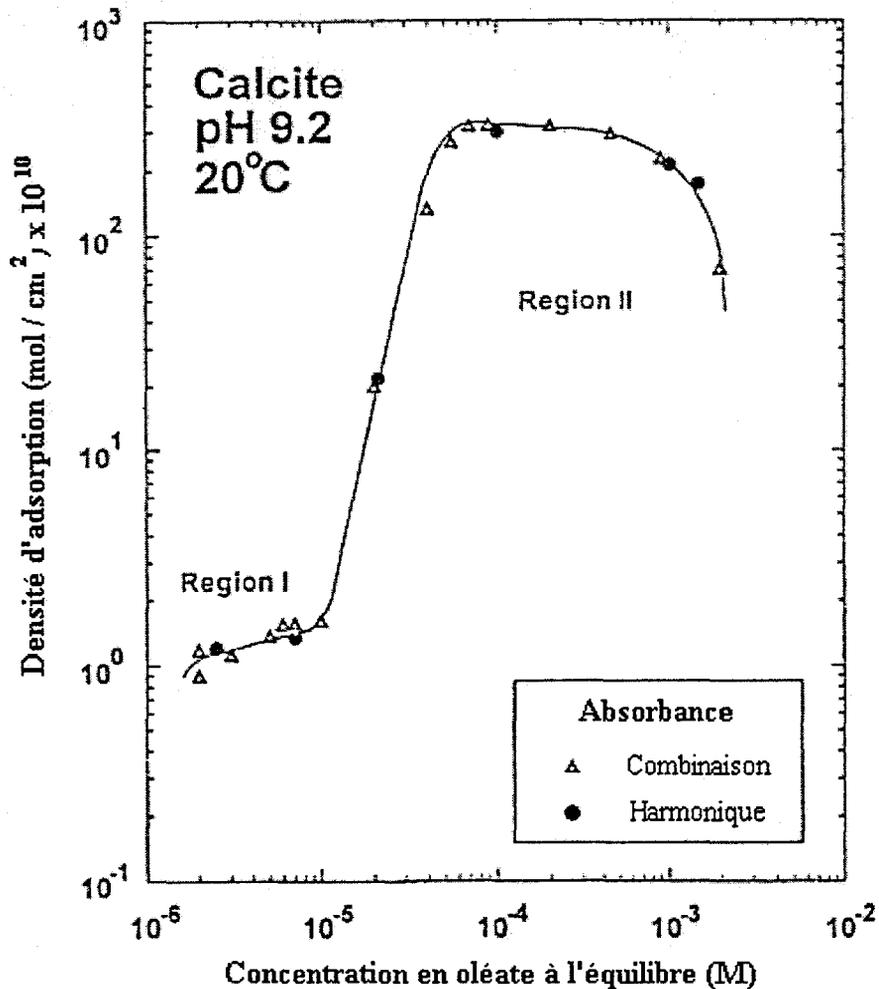
L'isotherme d'adsorption (figure 16) montre un comportement analogue de l'oléate par rapport à l'acide gras saturé correspondant, le stéarate. La quantité totale d'oléate adsorbée peut correspondre à 300 monocouches sur la surface de la calcite.

Il existe un certain nombre de travaux qui font état de mesures d'adsorption d'acide gras en solvants organiques sur la calcite par thermogravimétrie et de méthodes thermiques. Ces travaux qui apportent des informations qualitatives et quantitatives et permettent de s'affranchir des phénomènes supplémentaires qui apparaissent en milieux aqueux à savoir l'hydrolyse et la dissolution de la calcite [63-66]

Des méthodes électriques, gravimétriques, thermiques et par scintillation ont permis l'obtention des principaux résultats quantitatifs de l'adsorption des acides gras sur la calcite. Ces résultats, quoique parfois contradictoires, ont servi de base aux études entreprises au cours de cette thèse, aucun travail complémentaire n'a été entrepris dans ce domaine.

Les méthodes spectrométriques, principalement l'absorption infrarouge ont apporté des informations moléculaires (conformation, complexation) sur les espèces adsorbées sur la surface. Toutefois, ces études restent très fragmentaires et nécessitent des investigations

supplémentaires en particulier par des techniques *in situ* et un examen plus approfondi des résultats.



**Figure 16 : Isotherme d'adsorption de l'oléate sur la calcite réalisé par FT-NIR/IRS *in situ*, d'après la référence [28]**

Les méthodes de modélisation utilisées pour interpréter les phénomènes d'adsorption acide gras-calcite concernent essentiellement les phénomènes électriques, charges de surface et complexation de surface, par la simulation du potentiel zêta et de la répartition des espèces en fonction du pH. Toutefois apparaissent dans la littérature scientifique actuelle, des travaux traitant des problèmes d'interfaces par des méthodes de modélisation moléculaire. Le nombre important d'atomes impliqués impose souvent l'utilisation de méthodes (MM, mécanique et MD, dynamique) basées sur la mécanique classique [7], bien que des travaux concernant des

systèmes moléculaires réduits, mais utilisant la mécanique quantique (DFT) soient déjà publiés [67].

Les principales conclusions des études antérieures sont les suivantes.

- Les acides gras s'adsorbent fortement sur la calcite.
- L'adsorption des acides gras a lieu préférentiellement pour un nombre d'atomes de carbone supérieur à 12 dans un solvant aqueux.
- La longueur des chaînes alkyles est un facteur déterminant de l'adsorption.
- L'adsorption sur la surface s'effectue par l'intermédiaire de l'ion carboxylate.

En milieu organique, les acides gras s'adsorbent en monocouches successives. En milieu aqueux, l'adsorption n'est pas uniforme.

Notre apport à la connaissance des interfaces acides gras-calcite en milieux aqueux concerne l'aspect moléculaire et microscopique. En plus des techniques de microscopie optique et à force atomique (AFM), les techniques expérimentales utilisées sont principalement des techniques de spectrométries et de microspectrométries vibrationnelles basées sur la diffusion Raman et l'absorption infrarouge qui peuvent être utilisées dans des conditions *in situ* afin de suivre les étapes initiales de l'adsorption. Pour interpréter les résultats expérimentaux, nous avons utilisé les méthodes dites "classiques" de la modélisation moléculaire MM (Molecular Mechanics) et MD (Molecular Dynamics), en utilisant un champ de forces adapté. Le nombre d'atomes impliqués dans l'interface acide gras-calcite en milieux aqueux est beaucoup trop grand pour être traité par des méthodes dites "quantiques".

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Les échantillons de calcite utilisés dans ce travail se répartissent du monocristal à la poudre microcristalline. Les monocristaux ont été taillés suivant la face naturelle  $\{10\bar{1}4\}$ . Des monocristaux de petite taille (50-200  $\mu\text{m}$ ), de forme quasi cubique et dont les faces cristallines sont toutes équivalents à la face naturelle  $\{10\bar{1}4\}$ , nous ont été fournis par Monsieur H. Langelin (Lhoist S.A.). La calcite en poudre microcristalline bien calibrée (10-40  $\mu\text{m}$ ) est d'origine commerciale (Sigma). Enfin, une suspension aqueuse de microcristaux de calcite (< 1  $\mu\text{m}$ ) nous a également été fourni par Monsieur H. Langelin.

Les acides gras, acide caproïque, stéarique, oléique, et leurs sels de sodium sont d'origine commerciale (Sigma). Les stéarates et oléates de calcium, ainsi que les sels des métaux de transition Fe, Cu, Cd...ont été préparés au laboratoire.

### II-1 Les techniques expérimentales

#### II-1-1 Dosage par voie chimique des acides gras retenus à la surface de la calcite

Pour mesurer les quantités d'acides gras fixées sur la surface de la calcite, un dosage total de l'acide gras est effectué dans chacune des phases.

Après une mise en contact du sel d'acide gras avec des particules de calcite dans une solution, on sépare la phase aqueuse (liqueur mère LM contenant l'acide gras n'ayant pas été fixé) de la phase solide (constituée d'acide gras déposé sur calcite polycristalline). La phase solide est lavée 3 fois avec 10 ml d'eau distillée afin d'éliminer l'acide gras non fixé sur la surface de  $\text{CaCO}_3$ , que l'on ajoute à la phase LM.

La phase solide PS est ensuite totalement dissoute par addition d'HCl (pH<1).

On obtient ainsi deux solutions à analyser, LM et PS, dont les teneurs complémentaires en acide gras pourront être confrontées à la quantité initiale d'acide gras introduite au moment de la mise en contact.

Le protocole analytique permettant l'analyse des acides gras en solution, mis en œuvre au laboratoire de Chimie Analytique et Marine (URA CNRS 1363) de l'USTL, dirigé par le

professeur M.Wartel, est ensuite appliqué selon trois étapes: l'extraction, la méthylation et l'analyse par GC des esters méthyliques d'acide gras

#### II-1-1-1 L'extraction

La méthode pour extraire les acides gras repose sur une extraction liquide-liquide [68].

Les phases aqueuses LM et PS sont extraites en milieu biphasique ( $H_2O/CHCl_3$ ) après addition d'HCl suprapur ( $pH < 2$ ) et lavage au chloroforme qui permet un rendement d'extraction très élevé dans le cas des lipides ( $> 90\%$ ). Après des phases d'agitation magnétique (7 mn) et de repos (15 mn), les solutions sont placées en ampoules à décanter.

Après plusieurs lavages au chloroforme, l'acides gras sous sa forme acide est donc extrait en phase chloroformique. Les phases chloroformiques, issues des différents lavages, sont ensuite réunies et un étalon interne, l'acide tricosanoïque ( $C_{23}H_{46}O_2$ ), est ajouté en quantité connue à LM et PS afin de prendre en compte les éventuelles pertes occasionnées tout au long du protocole analytique (notamment rendement d'estérification) et pour servir de base de comparaison en chromatographie (GC).

#### II-1-1-2 La méthylation

La solution d'acide gras est transvasée dans un tube étiré en pointe et évaporée à sec, sous pression réduite, à l'évaporateur rotatif ( $T=30^\circ C$ ). Après maintien sous courant d'azote, les extraits sont ensuite méthylés suivant une méthode classique [69], par ajout de 1 ml de méthanol contenant 13% de  $BF_3$ . Le tube est agité, puis porté à  $150^\circ C$  pendant 10 mn au bain de sable. Après refroidissement, 1 ml de chloroforme et 1 ml d'eau ultra-pure (à  $pH < 2$  et extraite au chloroforme) sont additionnés pour extraire l'acide gras et  $BF_3$ .

L'échantillon est agité 1 mn puis centrifugé 5 mn à  $1500 \text{ tr.mn}^{-1}$ . Les esters méthyliques d'acide gras migrent dans la phase chloroformique. La plus grande partie de la phase aqueuse est retirée à l'aide d'une pipette automatique; un second lavage est effectué pour éliminer  $BF_3$ . Le tube est alors congelé pour solidifier les traces d'eau restantes et la phase organique est transvasée dans un tube pour micro-réaction. Le chloroforme est évaporé sous courant d'azote et 200  $\mu l$  d'un mélange hexane-isopropanol (85-15) est rajouté. L'extrait obtenu contient ainsi l'ester méthylique d'acide gras ainsi que celui de l'étalon interne pour les solutions LM et PS.

II-1-1-3 Analyse qualitative et quantitative par chromatographie en phase gazeuse

(GC)

La GC doit être qualitative et quantitative. Pour cela l'étalonnage a été effectué à partir de standards. Pour la quantification, la méthode de l'étalon interne a été utilisée. Elle consiste à effectuer un calibrage adéquat en injectant une solution de standards en concentrations connues. L'intégrateur HP3396 Série II possède en mémoire les caractéristiques de chacun des pics injectés (temps de rétention, coefficient de réponse, nom du produit). L'identification et la quantification sont réalisées par rapport à l'étalon interne (acide tricosanoïque).

Les esters d'acide gras sont séparés sur une colonne capillaire garnie de phase polaire FFAP (Free Fatty Acid Phase). Préalablement à l'injection, la fraction précédente est réajustée à 200 µl, et on en injecte 2 µl.

Le chromatogramme ainsi obtenu permet, par comparaison à l'étalon interne, et à partir des temps d'éluion relatifs, du spectre de masse et de la surface relative sous le pic, de préciser la nature et la quantité d'acide gras retenu à la surface de la calcite.

II-1-2 Quantification des ions Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> par absorption atomique

Afin de pouvoir préciser un éventuel effet des ions présents en solution sur l'adsorption de l'acide gras sur la calcite, nous avons effectué en parallèle une mesure de la quantité d'ions présents sur la calcite seule, ainsi qu'une mesure de la quantité d'ions retenus sur la surface de la calcite en présence d'acide gras.

Pour cela nous avons réalisé, pour chacun des ions, une gamme de concentration ainsi qu'une courbe d'étalonnage en trois concentrations correspondant respectivement à 0, 0,5 et 1 mg/l avec deux mesures répétables pour chaque point de la gamme et des échantillons.

Les solutions correspondant à la mise en contact de la calcite et de l'acide gras ont été préparées par dissolution de 100 mg de calcite comportant de l'acide gras adsorbé.

En fonction de la concentration en ion étudié dans les différents échantillons, des dilutions sont effectuées afin d'obtenir une mesure appartenant à la gamme correspondante de concentration et/ou d'absorption.

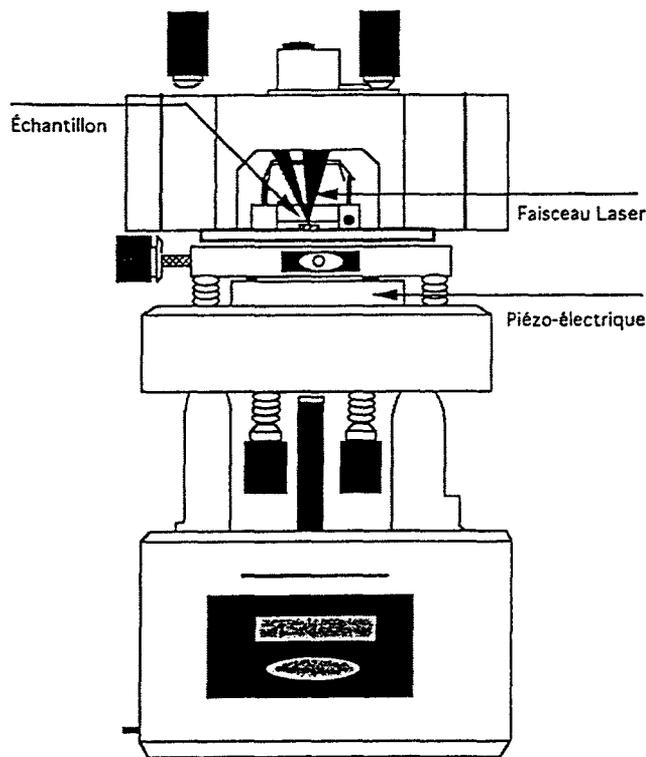
### II-1-3 Microscopie de Force Atomique (AFM)

Les expériences de microscopie à force atomique ont été réalisées au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (URA CNRS 234) de l'USTL, par Monsieur Y. Pennec, sur un microscope Nanoscope III a (Digital Instruments).

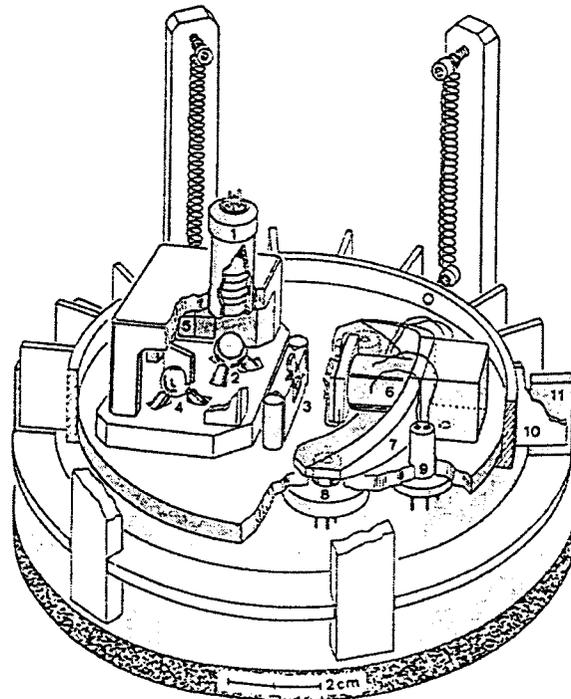
Le principe de mesure en AFM est basé sur la détection de l'interaction de force entre une pointe sonde et la surface à étudier. Disposée sur un cantilever (ou lame), la pointe est déplacée sur la surface du matériau.

#### *Description de l'appareillage*

Le microscope à force atomique possède un certain nombre de caractéristiques de base (figures 17 et 18).



**Figure 17 : Schéma du microscope à force atomique (Digital instrument).**



**Figure 18 : Vue schématique de l'instrument : 1) source de lumière ; 2) et 4) Moteurs sphériques avec miroir ; 3) cantilever ; 5) photodiode ; 6) scanner avec échantillon 7) support de scanner ; 8) cale piézo-électrique de déplacement ; 9) plots fixes ; 10) et 11) amortissement magnétique**

- une pointe très fine en nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- un cantilever auquel est accrochée la pointe, de faible constante de raideur
- un système de détection avec diode laser et 2 photodiodes mesurant la déflexion du cantilever
- un système mécanique (céramique piézo-électrique) permettant de déplacer l'échantillon étudié dans les trois directions x, y, z, par rapport à la pointe fixe
- un ordinateur permettant d'entrer les paramètres d'acquisition et de réaliser l'enregistrement des mesures et leur conversion en image
- un système d'amortissement des vibrations mécaniques externes
- une caméra vidéo permettant l'acquisition d'image vidéo

L'approche de la pointe près de la surface de l'échantillon se fait manuellement dans un premier temps puis est pilotée par l'ordinateur pour mettre en contact la pointe avec la surface. Dans un second temps, on effectue un balayage selon une direction (x ou y) de l'échantillon dans le plan horizontal (x,y) à l'aide de la céramique piézo-électrique. En chaque point de l'échantillon on enregistre la position du cantilever, c'est à dire le mouvement vertical (selon l'axe z) de la pointe, en fonction de la position (x,y) de l'échantillon.

La position du cantilever selon  $z$ , est repérée par réflexion d'un laser sur la surface de ce dernier (figure 19). Le faisceau laser est dirigé sur l'extrémité de la pointe du cantilever et se réfléchit, avec un angle  $i^\circ$  vers les 2 photodiodes A et B. Lorsque le levier est en position initiale, l'intensité  $I_A + I_B$  est maximum. Après approche de la pointe à la surface du matériau et application d'une force de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  N sur le cantilever, le faisceau laser est réglé de façon à annuler le signal  $I_A - I_B$ . Lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon, la céramique déplace cet échantillon en  $x$  et  $y$ . Au cours du balayage, lorsque la pointe rencontre un relief de hauteur  $\Delta z$ , cela entraîne une déflexion du cantilever, une modification de l'angle d'incidence et de réflexion du faisceau laser et donc une variation du signal  $I_A - I_B$  au niveau du détecteur. Il s'ensuit un déplacement  $\Delta z$  selon l'axe  $z$ , de la position de la céramique piézo-électrique de telle sorte que le signal  $I_A - I_B$  s'annule.

La microscopie de force atomique repose sur la mesure des forces entre une pointe « atomique » fixée à une lame, ou cantilever, et les atomes de la surface. Cette détermination s'effectue à partir de la mesure de la déflexion du cantilever,  $\Delta z$  en fonction de la distance échantillon/pointe selon la relation  $F = k \Delta z$ , où  $k$  est la constante de raideur du cantilever.

Si l'on considère le diagramme d'énergie totale d'une molécule diatomique (ou de deux atomes), en fonction de la distance interatomique  $d$  (figure 20), on distingue deux domaines : l'un correspondant à une force globale attractive à longue portée pour  $d > d_0$  et l'autre correspondant à une force répulsive à courte portée  $d < d_0$ .

Les forces mises en jeu entre la pointe et la surface se répartissent essentiellement entre les forces attractives de Van der Waals et les forces répulsives d'interpénétration des nuages électroniques ou d'échange de Pauli. Mais d'autres forces telles que les forces électrostatiques (présence de charges positives ou négatives) et magnétiques, les forces entropiques ainsi que les forces structurales comme celles d'hydratation, de capillarité, sont à considérer, notamment dans le cas d'observations à l'atmosphère ambiante. En fait, ce n'est pas la constante de raideur  $k$  qui limite la force applicable mais un ensemble complexe de facteurs englobant toutes les interactions du système pointe/échantillon/milieu ambiant.

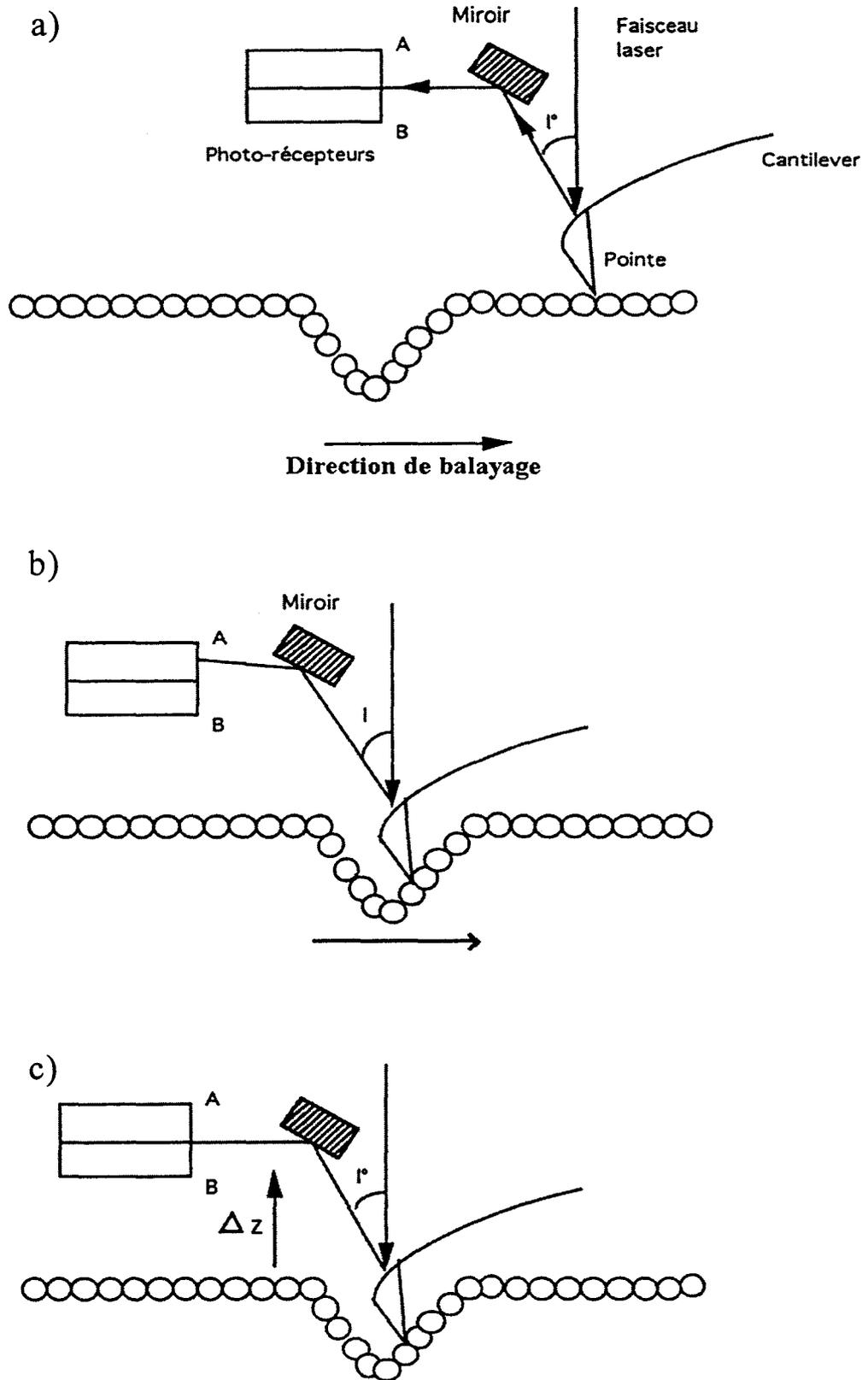
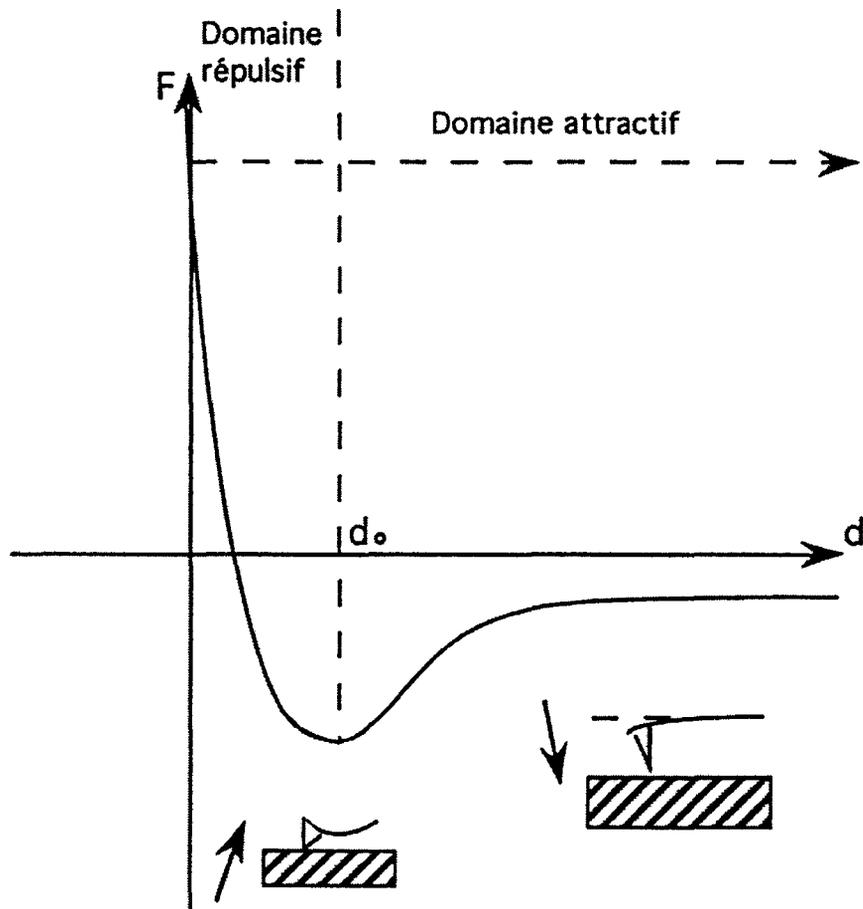


Figure 19 : Schéma de régulation du déplacement de la pointe parcourant le relief montrant le déplacement c)  $\Delta Z$  induit lors du passage de a)  $i_0$  à b)  $i$



**Figure 20 : Représentation schématique de l'énergie totale d'une molécule diatomique en fonction de la distance interatomique  $d$**

Ainsi les forces de liaison chimiques étant de l'ordre de  $10^{-8}$  N pour des solides covalents et de l'ordre de  $10^{-11}$  N ou moins pour les forces intramoléculaires de Van der Waals dans les molécules biologiques, la constante de raideur du cantilever doit être inférieure respectivement à 1 et 0,01 N/m sous peine de voir l'échantillon dégradé par la force appliquée par la pointe.

Basé sur le principe décrit précédemment, nous avons réalisé nos mesures selon 3 modes d'acquisition : deux modes d'AFM en *Contact* et un mode d'AFM en *Tapping*.

Le premier mode *Contact*, en déflexion verticale est le mode d'utilisation classique de l'AFM pour la topographie de surface, l'image s'obtenant soit à force répulsive constante soit à hauteur constante. Dans cette première déclinaison du mode de balayage, l'asservissement de la distance pointe/échantillon maintient la déflexion du cantilever, donc la force appliquée, constante. Dans sa seconde déclinaison, la topographie de surface est obtenue en mesurant la

déflexion du cantilever lors du balayage à hauteur constante, ce mode étant réservé à un domaine de balayage peu étendu ou dans le cas d'un échantillon très plan.

Dans le second mode *Contact* utilisé, en déflexion latérale, les forces de frictions sont mesurées à partir des torsions du cantilever induites par les variations des composantes latérales détectées. Asservi à une force verticale constante, ce système permet d'obtenir simultanément la topographie (déflexion en hauteur) et l'image « tribologique » de l'échantillon.

Enfin, dans un dernier mode sans réel contact, nommé *Tapping*, le balayage est réalisé alors que le cantilever oscille à une fréquence propre. L'amplitude de vibration du cantilever sert de signal d'asservissement. Ici l'amplitude d'oscillation peut être élevée (jusqu'à 100 nm) de telle sorte que la pointe sonde de façon périodique en mode répulsif la surface, mais avec des forces appliquées intermittentes de résultante très faible. Ce mode permet alors de visualiser des échantillons fragiles et mous (polymères, dépôts faiblement retenus sur une surface) difficilement imagés en mode *contact* sans déformation ni altération.

L'intérêt du mode *Contact* provient du fait que les forces employées sont très faibles, de même qu'il permet d'avoir une résolution verticale et latérale (par mesure de friction) permettant d'atteindre la résolution atomique (inférieure à 1 Å) dans les conditions les plus favorables. Ce type de mode est donc très utile dans le cas de surfaces dures et non fragiles. Dans le cas de la détection latérale, on peut avoir accès simultanément à la topographie et à l'image tribologique.

Les inconvénients de ce mode, une pointe très fragile ainsi que la surface observée qui peuvent être altérées lors du balayage, sans tenir compte du fait que la couche d'eau adsorbée sur la surface observée en atmosphère ambiante, génère des forces importantes de capillarité pointe-surface pouvant modifier l'image finale.

Le mode *Tapping* a pour avantage de ne pas avoir de composante latérale et de mettre en jeu des contraintes très faibles. L'étude de matériaux fragiles est alors parfaitement réalisable, ce mode permettant de s'affranchir des forces de friction. L'échantillon est donc préservé des risques d'altération, au détriment de la résolution qui est moindre qu'en mode *Contact*.

## II-1-4 Techniques spectroscopiques et microspectrométries

Les techniques de spectroscopies vibrationnelles sont a priori bien appropriées à l'étude des interactions entre l'acide gras et calcite en milieu aqueux. Ce sont des techniques non destructives qui permettent d'accéder aux informations moléculaires locales grâce à la microspectrométrie.

### II-1-4-1 Spectroscopie vibrationnelle

Les spectroscopies vibrationnelles sont basées sur le phénomène physique de la vibration moléculaire et cristalline. Il n'est pas dans nos intentions de développer les théories des spectroscopies vibrationnelles (absorption infrarouge, diffusion Raman et diffusion inélastique des neutrons) mais simplement d'en rappeler les principaux résultats. Le cas de la diffusion inélastique des neutrons ne sera pas abordé car cette technique n'est pas adaptée au problème que nous avons à traiter.

L'opérateur d'interaction entre une molécule et une radiation électromagnétique, représentée par le champ électrique  $\vec{E}$ , est de la forme  $H' = -\vec{p} \cdot \vec{E}$ , où  $\vec{p}$  est le vecteur moment dipolaire total de la molécule.

$\vec{p}$  peut être mis sous la forme :  $\vec{p} = \vec{\mu} + \alpha \vec{E}$ ,

$\vec{\mu}$  est le moment dipolaire intrinsèque et  $\alpha$  le tenseur de polarisabilité de rang 2.

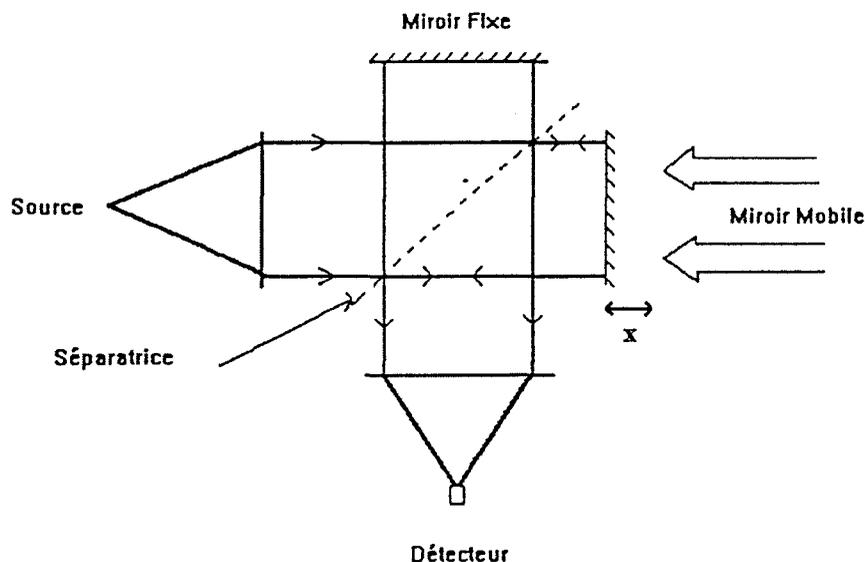
Dans le premier terme  $\mu$ , l'énergie du photon donne directement l'énergie de la transition ; c'est le domaine de l'absorption infrarouge. Dans le second terme  $\alpha$ , la différence entre l'énergie des photons incidents et des photons diffusés donne l'énergie de la transition; c'est la diffusion Raman. Le passage de la molécule d'un état vibrationnel initial, défini par le nombre quantique  $\nu$ , à un état vibrationnel final, défini par  $\nu'$ , est observable en absorption infrarouge si la variation de moment dipolaire est non nulle. On observera cette transition en diffusion Raman si le tenseur de polarisabilité possède au moins un élément non nul. Les intensités Raman et infrarouge des différentes transitions dépendent essentiellement des propriétés intrinsèques des molécules et des cristaux. Les intensités infrarouge des différents

modes normaux sont proportionnelles à  $\left| \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial t} \right|^2$ , et les intensités Raman sont proportionnelles à

$$\left| \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right|^2.$$

#### II-1-4-1-a Principe de fonctionnement de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie IRTF est basée sur l'obtention, dans le domaine temporel, d'un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson (figure 21).



**Figure 21 : Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson**

Le faisceau incident émis par la source infrarouge est divisé en deux parties (idéalement équivalentes) par une lame séparatrice semi-transparente, non absorbante. Les deux parties sont renvoyées respectivement par un miroir fixe et un miroir mobile. Ce dernier, qui est déplacé linéairement, impose au demi-faisceau une différence de marche  $x$  connue. Lorsque les deux faisceaux se recombinent sur la séparatrice, ils entrent en interférence. Après passage par l'échantillon, le signal optique est recueilli sur le détecteur. Son intensité est fonction de la différence de marche imprimée précédemment. L'intensité de la lumière mesurée correspond à la transformée de Fourier du spectre de la lumière incidente. La fonction transformée de Fourier étant réciproque, on l'applique à la mesure expérimentale, l'interférogramme  $I(x)$ , pour reconstituer le spectre. Le miroir mobile se déplace, en général, à grande vitesse, ce qui

permet d'accumuler un grand nombre d'interférogrammes dans un temps réduit. Un laser hélium-néon (He-Ne) permet de calibrer le déplacement du miroir mobile et l'échelle des fréquences des spectres (avantage de Connes). Son faisceau suit le même trajet optique que le faisceau infrarouge (figure 22).

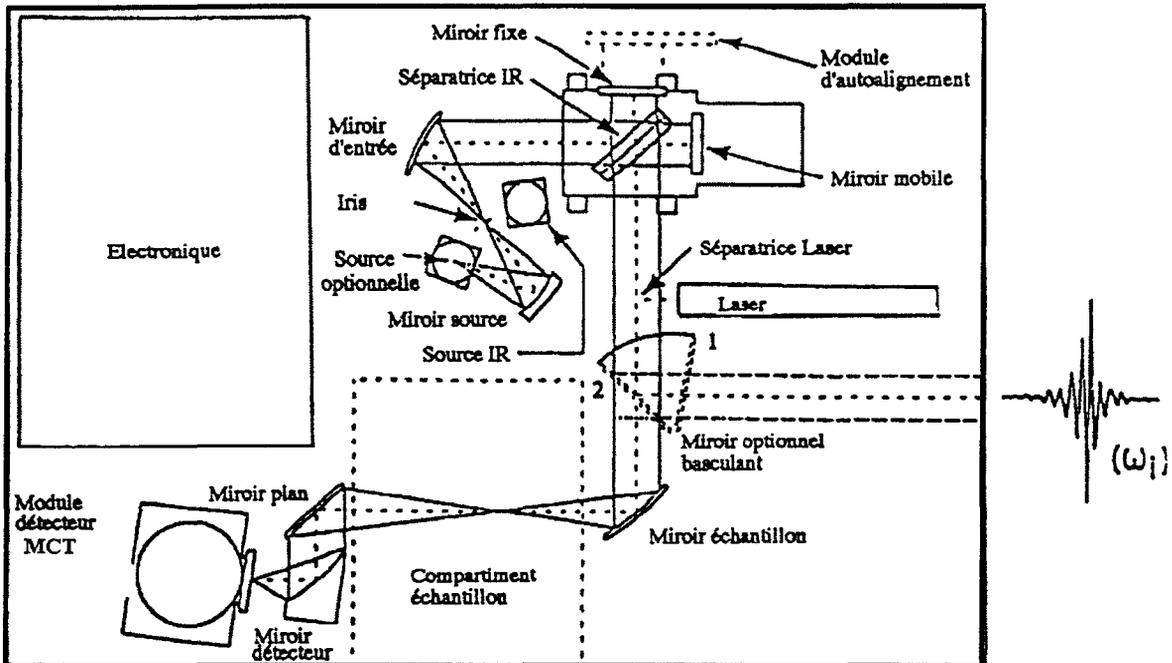


Figure 22 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier

L'interférogramme de cette radiation monochromatique est une sinusoïde dont la période est égale à la longueur d'onde du laser. Un interféromètre éclairé par une lumière blanche est également couplé à l'interféromètre principal. Il permet de synchroniser les acquisitions en donnant un « signal de départ » correspondant au maximum de cet interférogramme.

Par rapport à un système dispersif, l'IRTF présente plusieurs avantages. Le premier, dit de Fellgett, est lié au fait que tous les éléments spectraux sont acquis simultanément (multiplexage). A temps égal de mesure, le rapport signal sur bruit S/B, pour une résolution donnée, sera ainsi amélioré par rapport à un spectromètre dispersif à détection monocanale. L'amélioration, pour un temps d'acquisition identique, sera ainsi de :

$$\text{amélioration du rapport S/B} = \sqrt{\frac{\text{nombre d'éléments spectraux}}{\text{résolution}}}$$

ce qui donne pour un spectre acquis dans la zone spectrale  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$  une amélioration du rapport S/B de 60, ou bien on peut acquérir le même spectre qu'avec la technique dispersive en 1/3600 fois moins de temps. De plus si une

évolution intervient lors de l'acquisition, celle-ci se répercute de la même façon sur tous les éléments spectraux.

Un second avantage, dit de Jacquinot, vient du fait que l'on travaille à pleine ouverture (pas de fente sur le trajet optique), ce qui entraîne un gain en luminosité au niveau du détecteur. Ainsi si l'on considère les étendues du faisceau  $U_{int}$  pour le système interférométrique et  $U_{dis}$  pour le système dispersif, avec  $\beta$  la hauteur angulaire des fentes imposée par la résolution dans ce système dispersif, on obtient un gain en luminosité,

$$\frac{U_{int}}{U_{dis}} = 2 \frac{\pi}{\beta}, \text{ qui se chiffre par plusieurs dizaines}$$

d'unités.

Un troisième avantage est lié à la résolution et à la précision sur la position spectrale des raies observées qui peuvent être en principe aussi grandes que l'on veut (avantage de Connes), grâce à l'utilisation du laser He-Ne, et ceci de façon stable et reproductible dans le temps.

Un dernier avantage de l'IRTF réside dans le fait que la limite de résolution (liée au déplacement du miroir mobile) reste constante sur l'ensemble du domaine spectral.

Plusieurs techniques expérimentales d'échantillonnage ont été ensuite adaptées à la spectrométrie IRTF en fonction des problèmes rencontrés.

La première question à résoudre afin d'optimiser l'information spectrale est celle de l'échantillonnage. La préparation est la présentation des échantillons sont des étapes primordiales. Pour notre étude, deux principales techniques de mesures ont été mises en œuvre : la transmission et la réflexion totale atténuée. Dans le cadre de notre problématique, les performances de la réflexion diffuse et de la microspectrométrie IRTF ont également été éprouvées (figure 23).

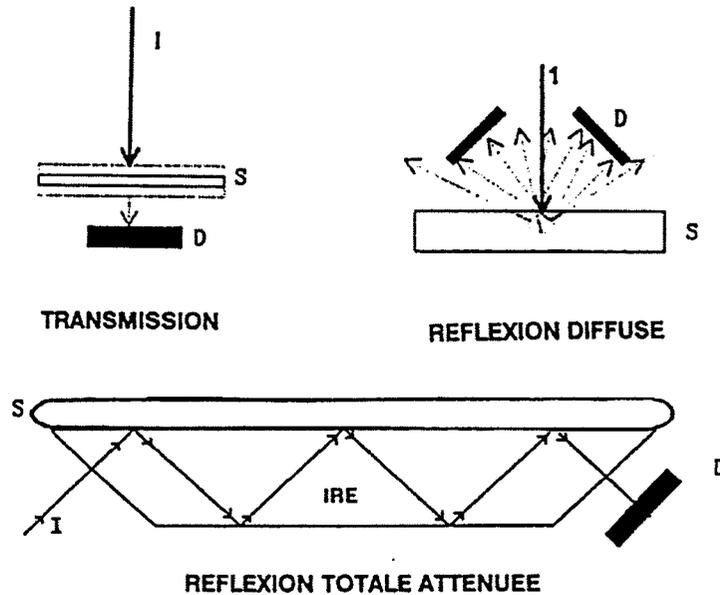


Figure 23 : Différents modes d'irradiation en absorption infrarouge

#### II-1-4-1-b La spectrométrie infrarouge par transmission

Cette technique conventionnelle reste la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle s'applique parfaitement dans le cadre d'échantillons solides, liquides ou gazeux, et est inutilisable dans le cas d'observations en milieu aqueux. L'échantillon est placé dans le faisceau lumineux du spectromètre et l'intensité de la lumière incidente est comparée à l'intensité transmise par l'échantillon. Pour une lumière incidente  $I_0$ , l'intensité transmise  $I$  à une longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par la relation

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc}$$

avec  $\epsilon$ , le coefficient d'extinction molaire à  $\lambda$  donnée,  $l$ , l'épaisseur (de l'échantillon) traversée par le faisceau et  $c$  la concentration

Cette relation n'est valable que si l'on néglige les réflexions.

D'un point de vue expérimental, l'échantillon est pastillé sous pression dans une matrice de KBr, matériau qui à l'avantage d'être peu absorbant dans la zone  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ; Celui-ci à cependant l'inconvénient de pouvoir échanger ses ions ( $\text{K}^+$  ou  $\text{Br}^-$ ) avec les ions présents dans l'échantillon.

Des mesures en transmission ont également été effectuées en réalisant des dépôts (quantifiés et reproductibles) sur pastille de silicium qui ont l'inconvénient de ne transmettre que 50 % de la radiation incidente, mais de façon compensable sur un domaine spectral

intéressant qui s'étale de 3500 à 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Cette technique par transmission nous a permis de réaliser une étude quantitative préliminaire de la rétention de l'acide gras sur des monocristaux de calcite.

#### II-1-4-1-c La spectrométrie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée ATR

Cette technique est basée sur le principe optique suivant [70] : lorsqu'une onde passe d'un milieu M1 vers un milieu M2, elle subit une réfraction. Si M2 est moins réfringent que M1, alors il existe un angle d'incidence au-delà duquel la lumière n'est plus réfractée; elle subit une réflexion totale. En réalité, la réflexion n'est jamais totale et une faible quantité de lumière pénètre dans le milieu M2 puis retourne vers M1 selon une trajectoire parabolique. A partir des équations de Maxwell, on établit l'existence d'une onde évanescente dans le milieu M2 qui permet d'obtenir le spectre infrarouge de ce milieu M2. On définit généralement la profondeur de pénétration  $d_p$  dans le milieu M2, comme étant la distance nécessaire pour que l'amplitude de l'onde évanescente ne soit plus que  $(1/e)$  fois sa valeur à l'interface M1/M2. On montre ainsi que, pour un milieu M2 non absorbant :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left\{ \sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2 \right\}^{1/2}} \quad \text{Equation 3}$$

$\lambda$  : longueur d'onde de la radiation

$n_1$  : indice de réfraction du milieu M1, cristal d'ATR

$n_2$  : indice de réfraction du milieu M2, échantillon

$\theta$  : angle d'incidence

Les produits organiques ont dans leur majorité un indice de réfraction voisin de 1,5. Pour un angle  $\theta$  de  $45^\circ$  et  $n_1 = 2,4$  (cristal de séléniure de zinc ZnSe), l'équation ci-dessus donne pour  $d_p = 0,20 \lambda$ . Cela met en jeu une très faible épaisseur d'échantillon irradié car  $\lambda$  varie de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$  sur un spectre de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , donc  $d_p$  varie sur cette même zone de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$  pour des indices de réfraction constants sur cette plage spectrale. Il est possible d'augmenter le signal recueilli en augmentant le trajet optique par des réflexions multiples. Les accessoires ainsi utilisés comportaient un nombre de réflexions allant de 1 pour un cristal d'ATR diamant, jusqu'à 10 pour un cristal d'ATR en silicium pur. Les différents cristaux d'ATR également ont été utilisés, afin de s'affranchir d'un effet parasite entre la surface du cristal et l'acide gras adsorbé. Les cristaux employés sont rassemblés avec leurs caractéristiques dans le tableau 2.

Matériau	Indice	Angle critique	$d_p$	Nombre de réflexions
ZnSe	2,4	38,7	0,20 $\lambda$ (à 45 °)	10
Si	3,4	26,2	0,13 $\lambda$ (à 35 °)	6
C (diamant)	2,4	< 45	/	1

**Tableau 2 : Caractéristiques physiques des cristaux d'ATR employés**

En ATR, le trajet optique dans l'échantillon est fonction de la longueur d'onde étudiée. Farhenfort a ainsi démontré que les spectres ATR, exprimés en absorbance, obéissent en général à la loi de Beer-Lambert. L'ATR est analogue à la technique de spectrométrie par transmission, en admettant que la profondeur de pénétration  $d_p$  est équivalente à la longueur du trajet optique en cellule de transmission classique. Tout se passe donc comme si on enregistrait un spectre de transmission classique avec une longueur de cuve différente pour chaque fréquence.

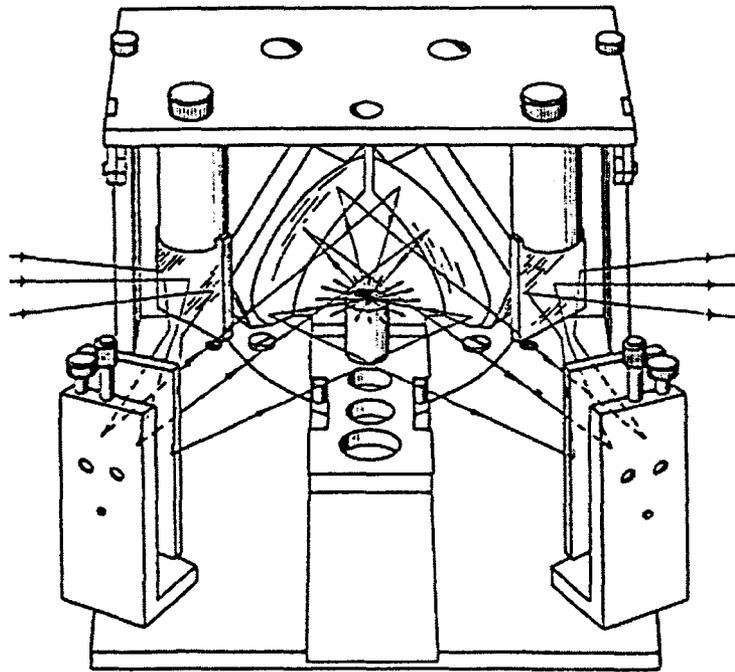
Cette technique, qui est une réelle méthode d'analyse de surface, est donc très intéressante pour l'étude de milieux fortement absorbants, notamment dans le cas de milieux aqueux, et particulièrement bien adaptée dans le cas d'étude de dépôt d'acide gras sur le matériau absorbant qu'est la calcite. Nous n'avons pas utilisé de cristal de calcite comme matériau de réflexion, mais une poudre de calcite en suspension dans l'eau sur un cristal de silicium.

#### *II-1-4-1-d La spectrométrie IRTF par réflexion diffuse (DRIFTS)*

Pour s'affranchir des effets de matrice et de pression, il est possible d'utiliser l'échantillon pulvérulent sans préparation préalable ou seulement dispersé dans une matrice. La collection de la réflexion diffuse par un accessoire (Harrick DRA-200) permet de s'affranchir de la réflexion spéculaire (figure 24). La réflectance de l'échantillon est mesurée par rapport à une référence.

$$R = (\text{Réflectance}_{\text{échantillon}}) / (\text{Réflectance}_{\text{référence}})$$

La transformation de Kubelka-Munk permet l'obtention d'une échelle proportionnelle en concentration :  $f(R) = (1-R)^2/2R = K/S$ ,  $f(R)$  est une fonction de  $\lambda$ ,  $K$  est le coefficient d'absorption,  $S$  le coefficient de diffusion.



**Figure 24 : Accessoire de réflexion diffuse et trajet optique du faisceau incident diffusé**

#### *II-1-4-1-e La microspectrométrie infrarouge*

La taille des cristaux de calcite utilisés, de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$  d'arête, ainsi que l'intérêt d'obtenir des mesures locales, nous ont incité à tenter une approche du problème par microspectrométrie IRTF, tant en transmission qu'en réflexion. L'objectif du microscope (figure 25) focalise le faisceau IR sur une petite zone de l'échantillon à analyser. La lumière infrarouge transmise ou réfléchie est ensuite collectée puis traitée par le spectromètre IRTF. Malheureusement, la forte absorption du support  $\text{CaCO}_3$  n'a pas permis une exploitation détaillée des résultats.

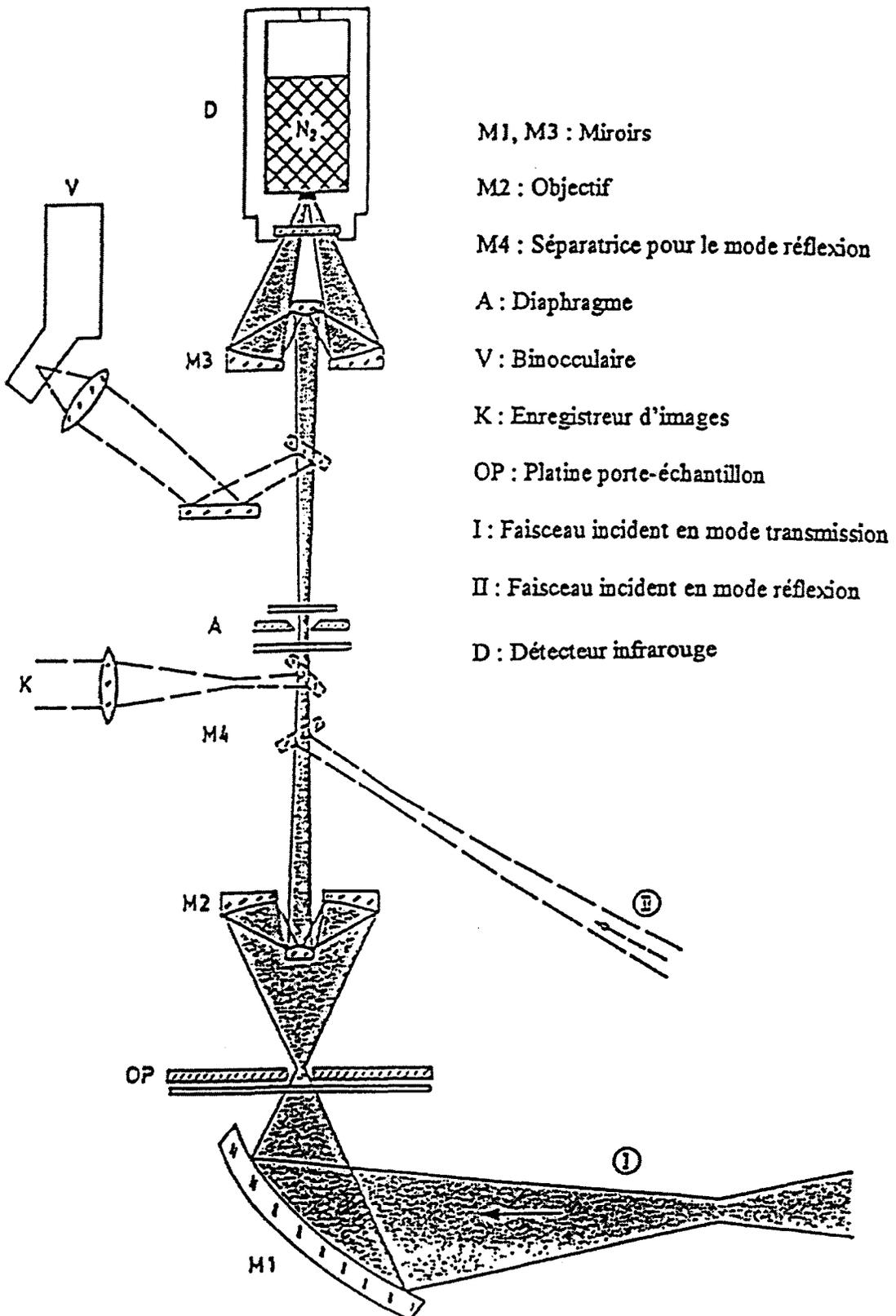


Figure 25 : Schéma de principe d'un microscope infrarouge

### II-1-4-2 La microspectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est une technique intéressante car elle permet d'avoir accès à des informations très riches sur les propriétés chimiques de l'échantillon et sur l'ordre conformationnel et orientationnel des molécules. Mais dans sa configuration classique elle n'a pas une sensibilité suffisante pour l'étude des systèmes ultra minces ou pour caractériser des dépôts de petite dimension. Nous allons voir dans cette partie comment ce problème peut être résolu par l'utilisation d'un montage de microspectrométrie confocale faisant appel aux derniers développements technologiques. Après un bref rappel sur le principe de la diffusion Raman, nous décrirons en détail cette technologie ainsi que l'application d'imagerie Raman par microspectrométrie confocale.

#### *II-1-4-2-a Principe de base de la diffusion Raman*

L'effet Raman [71] a été observé pour la première fois en 1928 par le scientifique indien Sir Chandrasekhara Venkata Raman, et se caractérise par une diffusion inélastique de la lumière par la matière irradiée.

La spectroscopie Raman présente de nombreux avantages [71], parmi lesquels le fait d'utiliser des rayonnements appartenant au domaine visible (632 nm HeNe, 641 nm KrXe, 488 nm Ar<sup>+</sup>), de pouvoir être réalisée sur des molécules en solution aqueuse ce qui est très difficile en infrarouge classique à cause de l'absorption de l'eau. Un spectre Raman peut être obtenu avec le même appareil dans une très large gamme spectrale allant de 4000 à 10 cm<sup>-1</sup>, en une seule acquisition si nécessaire alors qu'en le domaine des basses fréquences (IR lointain) nécessite une adaptation de l'échantillonnage ainsi qu'une modification du spectromètre. Ces spectres Raman peuvent être obtenus pour des types et des formes d'échantillons très variés tels que gaz, liquides, solides, surfaces, films minces, fibres, poudres, mono et microcristaux puisque l'on peut sonder des volumes de l'ordre de 1 μm<sup>3</sup>.

Cette technique est de plus non destructive et permet de travailler *in situ*. Enfin, la spectroscopie Raman déclinée en Raman de Résonance [72, 73], dans laquelle on utilise une radiation dont la longueur d'onde est voisine des transitions électroniques du système étudié, permet d'atteindre une limite de sensibilité de détection très basse (exaltée d'un facteur 10<sup>2</sup> à 10<sup>4</sup>) sur certaines vibrations.

La spectroscopie Raman présente cependant certains désavantages, avec entre autres celui d'avoir une très faible section efficace puisqu'une très petite fraction ( $\approx 10^{-6}$ ) des photons incidents sont diffusés inélastiquement. Il en résulte une série de contraintes que

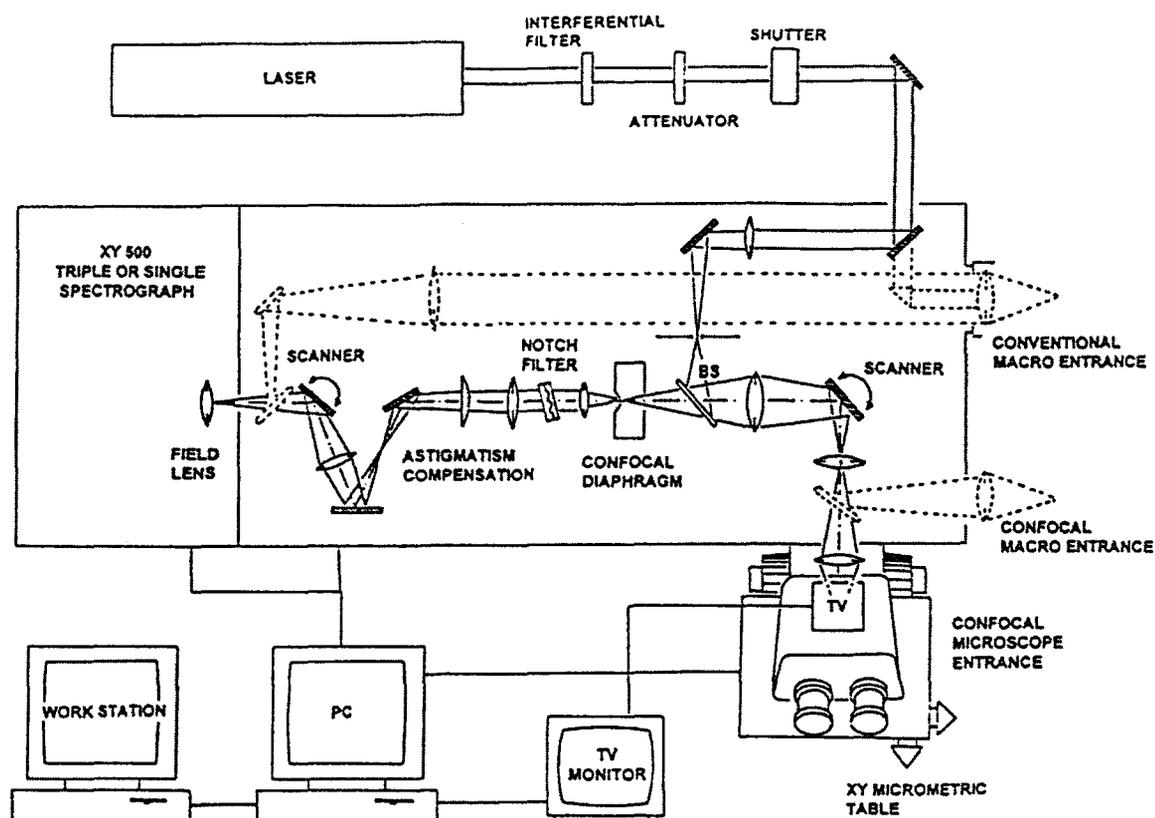
l'expérimentateur devra résoudre. Le flux intense du faisceau laser excitateur peut produire des effets thermiques et photochimiques au niveau de l'échantillon; la raie Rayleigh de diffusion élastique,  $10^3$  à  $10^4$  fois plus intense que le signal Raman, nécessite un filtrage par triple monochromateur qui fait perdre beaucoup de signal utile ; ensuite, il est nécessaire pour les solutions de travailler avec des concentrations beaucoup plus élevées qu'en infrarouge ou en absorption U.V-visible ( $0,1$  à  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ ) ; enfin, de très larges bandes de fluorescence intenses émanant des impuretés du substrat ou de l'échantillon lui-même, peuvent avoir un effet masquant pour les raies Raman beaucoup plus faibles.

A partir de ces principes généraux concernant la diffusion Raman et ses caractéristiques, de nombreuses améliorations ont été réalisées. Il faut citer en premier lieu l'utilisation d'un détecteur CCD (Charge-Coupled Device) présentant de meilleures performances (temps d'acquisition) que les détecteurs multicanaux classiques à barrette de photodiodes et *a fortiori* que les détecteurs monocanaux à photomultiplicateur (PM) qui eux peuvent s'avérer plus sensibles. On peut également accroître la sensibilité en utilisant un filtre notch holographique [74, 75], permettant de filtrer à pleine ouverture l'intense raie Rayleigh mais limitant l'accès aux basses fréquences (la limite minimum actuelle étant  $50 \text{ cm}^{-1}$ ). L'ajout d'un système de microscopie confocale permet en outre d'éliminer la fluorescence du milieu environnant le point d'étude et d'obtenir une discrimination en profondeur.

#### *II-1-4-2-b Montage de Microspectrométrie Raman confocale*

Le montage est composé des éléments suivants schématisés sur la figure 26.

- source laser (laser argon de Spectraphysics)
- platine de microscopie (xyz) à déplacement micrométrique asservi (x,y)
- système de visualisation vidéo (caméra + moniteur)
- microscope
- spectromètre : chambre confocale et spectrographe
- détecteur multicanal CCD refroidi à l'azote liquide
- unité de collection et de traitement de spectre : PC 486DX33 et station de calcul (PowerPC IBM, RISC4000)



**Figure 26 : Schéma d'un microspectromètre Raman confocal permettant de travailler en imagerie Raman confocale**

#### II-1-4-2-b-i Le laser

La source laser utilisée est un laser Argon Spectra Physics pouvant travailler en simple raie dans le visible à 457,9, 488 et 514,5 nm. Dans le cadre de cette étude, seules les radiations à 488 et 514,5 nm ont été utilisées, avec une puissance en sortie du laser variant de 10 mW à 2 W soit une puissance maximum sur l'échantillon de 200 mW. L'alignement optimum de la cavité est relativement stable et contrôlé régulièrement. En sortie du laser, le faisceau est polarisé verticalement. Un rotateur de polarisation, situé à l'entrée du spectromètre, permet de faire tourner cette direction à volonté afin de l'adapter au type de mesure à réaliser.

#### II-1-4-2-b-ii Le spectromètre

Le spectromètre Raman utilisé est un Spectromètre XY-600 (DILOR, France). Ce triple monochromateur (double prémonochromateur soustractif plus spectrographe) modulaire ouvert à  $f/7,5$  peut être utilisé dans plusieurs configurations pour la spectroscopie Raman. Il peut ainsi fonctionner avec double prémonochromateur plus spectrographe associé à une

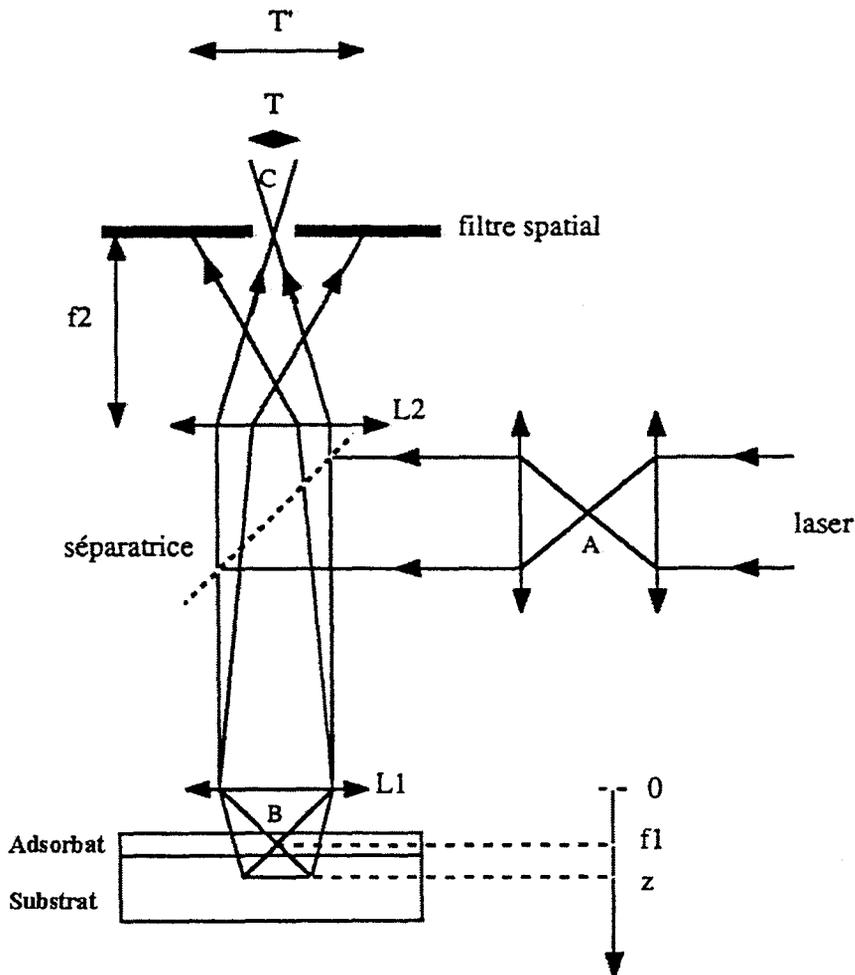
détection mono ou multicanal, mais également lors d'études de fluorescence (le double prémonochromateur pouvant être alors utilisé pour l'excitation). Le double prémonochromateur travaille classiquement en mode soustractif mais peut être aussi utilisé en montage additif pour des études requérant une haute résolution spectrale. De plus, ce spectromètre utilise des réseaux holographiques (1800 traits/mm), corrigés des aberrations et en particulier de l'astigmatisme d'où des améliorations en résolution, en luminosité et en réjection de la lumière parasite. Enfin, ce spectromètre de distance focale 600 mm, permet de travailler sur des applications nécessitant des radiations allant de 350 à 850 nm, incluant la zone spectrale de très basse fréquence, avec un champ spectral d'acquisition de  $750 \text{ cm}^{-1}$  sur le détecteur et une résolution spectrale de  $2,2 \text{ cm}^{-1}$  à 514,5 nm.

#### II-1-4-2-b-iii Le microscope et la platine de microscopie micrométrique confocale

A l'aide de miroirs plans, le faisceau laser est dirigé sur une platine de microscopie confocale composée d'un microscope Olympus (BH-T, Japon) équipé d'une lame séparatrice (50% réflexion, 50% transmission) et d'objectifs Olympus plans achromatiques de différents grossissements (x5, x10, x20, x50, x80, x100, x160 et x150 à eau) et de distance frontale plus ou moins importante en fonction de la morphologie et du milieu dans lequel on souhaite observer l'échantillon. Le faisceau laser réfléchi sur la lame séparatrice, est ensuite focalisé par l'objectif sur la surface de l'échantillon dans un très petit volume de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$  au minimum. La surface de l'échantillon, éclairée en lumière blanche soit par réflexion soit par transmission, peut être observée, ainsi que la focalisation du laser à travers le microscope au moyen d'une caméra CCD couleur reliée à un écran vidéo. Cette caméra permet, outre les réglages optiques de focalisation, de positionner de façon très précise l'échantillon sous l'impact du faisceau laser et d'en prendre une microimage vidéo convertie et récupérée au niveau de l'unité de traitement (PC ou station de calcul) par une carte d'acquisition vidéo. Le positionnement de l'échantillon est réalisé par le biais de la platine micrométrique XY (pas de déplacement  $0,2 \mu\text{m}$ ) servo-controlée et pilotée manuellement par un joystick ou par l'unité d'acquisition.

Les radiations Raman rétrodiffusées sont ensuite collectées par l'objectif, transmises par la séparatrice sur l'ouverture d'un filtre spatial de diamètre variable, placée dans le plan de l'image intermédiaire de l'échantillon donnée par l'objectif. Ce filtrage spatial limite la détection lumineuse à la seule lumière émise par la région de l'échantillon irradiée par le faisceau laser focalisé. Ceci a pour conséquence de discriminer une très grosse partie de la

lumière parasite de fluorescence et de diffusion Rayleigh, et permet d'obtenir des spectres Raman résolus en profondeur (résolution de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ). Le schéma suivant (figure 27) permet de comprendre le principe de cette microscopie confocale [76].



**Figure 27 : Principe du montage optique de microscopie confocale**

Quand le faisceau incident est focalisé au point B de l'échantillon (point focal de la lentille L1), son image est projetée au point focal C ( $f_2$ ) de la lentille L2 où est placé le filtre spatial. La surface irradiée sur l'échantillon étant de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre et le grandissement de l'objectif utilisé étant de 100, l'image en C a un diamètre T de  $100 \mu\text{m}$ . L'utilisation d'une ouverture de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre est donc un choix tout à fait adapté pour le filtrage échéant. Tout point (z) situé au-delà et en deçà du plan focal ( $f_1$ ) donnera une image T' de dimension supérieure à celle de l'ouverture du trou confocal.

Ainsi, à la sortie de ce montage optique, grâce au filtre spatial, les radiations diffusées sont épurées d'une partie importante des signaux parasites émis par le voisinage du point de

focalisation. La fluorescence, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman issue d'un point situé hors du volume de focalisation du laser seront rejetés, permettant également d'obtenir une bonne résolution axiale et latérale.

#### II-1-4-2-b-iv La chambre confocale

La chambre confocale est l'interface entre le laser, le spectromètre et les différents compartiments échantillons (platine macro et microéchantillons) [77]. Elle a notamment été adaptée de telle sorte qu'elle permette l'acquisition d'une image spectrale en mode balayage dans les conditions confocales (résolutions axiale et latérale). Elle comporte à son entrée, un obturateur servo-controlé (shutter) permettant le transfert des données vers le PC d'acquisition, entre les différentes périodes d'accumulation. On minimise ainsi l'irradiation de l'échantillon par le laser dans le cas d'échantillons photosensibles.

L'intérieur de la chambre confocale est composé des éléments optiques suivants : deux trous confocaux (dont l'un est fixe et l'autre de dimension ajustable) conjugués optiquement avec le plan focal de l'objectif du microscope (comme décrit précédemment), une lame séparatrice et deux miroirs scanners synchronisés. Le premier trou confocal placé au rétrécissement du faisceau laser rejette la lumière parasite diffusée autour du faisceau et limite le diamètre du point d'illumination dans le plan focal du microscope. Le grossissement total du système optique entre le trou confocal (100  $\mu\text{m}$ ) et l'échantillon est alors égal à celui de l'objectif du microscope. La lame séparatrice (50/50) permet la propagation coaxiale du faisceau laser d'excitation et du signal rétrodiffusé collecté par l'objectif du microscope. Le second trou confocal est un diaphragme dont l'ouverture est modifiable de 0 à 1200  $\mu\text{m}$ , et autorise la modification des résolutions axiales et latérales lors des mesures effectuées. Il isole ainsi, grâce à son ouverture, une surface analysée de l'échantillon qui coïncide au mieux avec la zone irradiée. Une ouverture de diaphragme de 100  $\mu\text{m}$  correspond avec un objectif X100 à une zone de  $\sim 1 \mu\text{m}$  au niveau de l'échantillon. Les deux miroirs scanners synchronisés (contrôlés par galvanomètre), sont installés dans la chambre confocale de part et d'autre du trou confocal ajustable. Vibrant à une fréquence de 10-20 Hz, le premier scanner, dévie le faisceau et balaye périodiquement la surface de l'échantillon selon une ligne décrivant  $n_p$  points de mesure. De la même façon que précédemment, le signal rétrodiffusé est recueilli au travers des scanners. Ensuite, au choix de l'utilisateur, on peut additionner les signaux de ces  $n_p$  points pour obtenir un seul spectre «moyen» de la ligne balayée sur l'échantillon, ou accumuler les  $n_p$  spectres correspondants aux  $n_p$  points fournissant une image à deux

dimensions (2D,  $n_p$  points selon x et les spectres de chaque point selon y) de l'échantillon observé selon une ligne (1D). On peut obtenir une image spectrale à trois dimensions (3D) en balayant ligne par ligne, déplacement de l'échantillon pas par pas, la surface (2D) de l'échantillon selon le plan focal. L'utilisation du spectromètre en mode balayage, grâce aux miroirs scanners, permet d'étudier jusqu'à des centaines de points de l'échantillon de façon simultanée au lieu d'un unique point de mesure avec un appareil traditionnel. Quel que soit le type d'image obtenue, chaque point de la ligne de l'échantillon balayée par le laser étant filtré de façon confocale, les résolutions spatiales et spectrales sont maintenues pour chacun de ces points. Enfin, le mode balayage permet, outre d'accumuler de façon plus rapide les spectres correspondant à une série de points, d'éliminer les échauffements locaux dus au laser et la dégradation de l'échantillon en favorisant les échanges de chaleur et la relaxation thermique.

#### II-1-4-2-b-v Le détecteur

Le spectromètre est équipé d'un détecteur CCD refroidit à l'azote liquide dont la plaque réceptrice photosensible, est composée de 1152\*298 pixels. Le spectre est dispersé le long des 1152 pixels alors que la direction la plus courte permet d'accumuler simultanément n spectres. Donc, à qualité de détection égale, la détection simultanée et sans balayage spectral de N éléments spectraux va permettre (pour un rapport signal sur bruit donné) de réduire d'un facteur N le temps d'acquisition, en évitant de plus la complexité et les problèmes liés au balayage du monochromateur ainsi que les risques d'évolution de l'échantillon durant l'enregistrement. De la même façon on améliore d'un facteur n, le temps d'acquisition par rapport à une détection classique multicanale (type barrette de photodiodes) puisque l'on accumule simultanément n spectres. Enfin, la visualisation en temps réel (~ 1s) du spectre récolté permet une optimisation beaucoup plus facile des réglages optiques régulièrement nécessaires. Le CCD est ainsi utilisé en mode 2D puisqu'il décrit selon une direction les éléments spectraux, et l'intensité de chaque élément spectral selon l'autre direction.

#### II-1-4-2-c Traitement des données

Après acquisition, les spectres ou les images spectrales (en mode balayage ou imagerie) sont recueillis sur l'unité de traitement informatique. Dans le cas des spectres Raman classiques, ceux-ci sont traités et exploités sur PC (DOS) par l'intermédiaire des logiciels

WEASY ou LABSPEC conçus par la société DILOR. Dans le cas d'images spectrales 2D ou 3D, celles-ci sont effectuées et recueillies sur station de calcul (UNIX). Le logiciel d'interface est rédigé en langage C pour l'acquisition, la création, le traitement et le tracé de spectres, d'images vidéos et d'images spectrales. L'interface graphique est multifenêtrée de type « Windows » et est optimisée pour l'analyse en temps réel et le suivi, la manipulation et l'interaction en direct avec les différents jeux de représentation spectrale.

L'enregistrement et le traitement des images spectrales ont été développés pour être entièrement effectués et pilotés par ordinateur. Les principales opérations et fonctions contrôlées par l'ordinateur sont :

- le calibrage de la taille des pixels en mode ponctuel conventionnel et en mode d'imagerie (image spectrale)
- l'ajustement des conditions de focalisation
- l'enregistrement d'image vidéo traditionnelle (photographie)
- la représentation des données spectrales, à l'écran en direct, en cours d'ajustement du système ou pendant l'acquisition
- le contrôle d'amplitude des scanners
- le contrôle du déplacement de la microplatine (XY)
- le contrôle du shutter (obturateur) et des chronomètres
- le contrôle de paramétrage du détecteur CCD

Les images conventionnelles (ponctuelles) et les images spectrales (imagerie 1D, 2D, 3D) sont enregistrées par différents procédés d'acquisition et les parcours optiques des signaux sont également différents. On utilise donc différentes procédures pour calibrer la taille des pixels correspondant à chaque mode et ainsi établir la corrélation directe entre les pixels correspondant de l'image obtenue. On utilise ensuite une table de calibrage afin de tenir compte des différents paramètres tels que l'amplitude de balayage des scanners, le déplacement de la microplatine et le grossissement de l'objectif.

Une fois enregistrée, l'image vidéo de l'échantillon est utilisée pour choisir par l'intermédiaire du pointeur (souris) un point, une ligne, une surface à étudier. On précise les différents paramètres expérimentaux qui nous intéressent : grossissement optique, résolution optique ou spectrale, surface à balayer, nombre de points par ligne, nombre de lignes à balayer, temps d'accumulation par point. On obtient après accumulation une image spectrale, que l'on définit comme étant une série de données multidimensionnelles comprenant deux

dimensions spatiales (2 ou 3) et une dimension de longueur d'onde (ou de nombre d'onde). Cette image, de représentation et d'interprétation brute complexe, est le plus souvent représentée au moyen de projections 2D, plus intelligibles (figure 28).

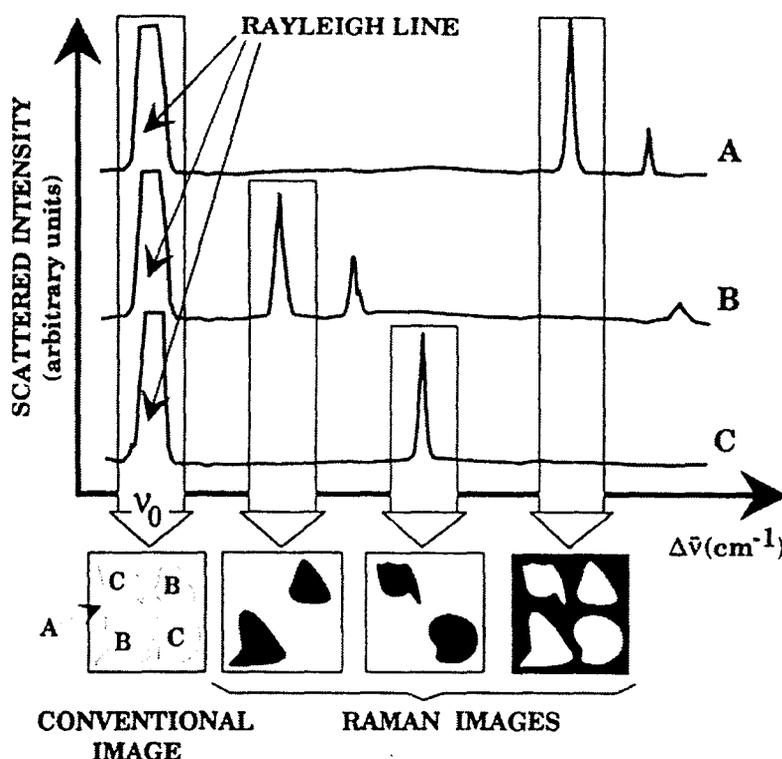


Figure 28 : Principe de l'imagerie Raman

Un ensemble de projections 2D a donc été mis au point afin de fournir un environnement convivial pour la représentation des données spectrales ainsi que l'analyse spatiale de ces données. On peut ainsi obtenir les représentations suivantes :

- spectre
- profil de spectre
- représentation 2D de l'image vidéo et spectrale
- représentation 3D de l'image vidéo et spectrale

Un système de curseur présent au sein de chacune des fenêtre de représentation des données permet, en temps réel, d'avoir des liens dynamiques entre les différentes représentations des projections, notamment entre les spectres et les images 2D. Ainsi l'extraction d'une image 2D représentant la répartition (2D) des intensités correspondant à un domaine précis de fréquence est réalisée directement en sélectionnant ce domaine de

fréquence sur la fenêtre qui comporte les spectres Raman. Le spectroscopiste peut donc, au-delà de l'information spectrale sur la nature de l'échantillon, visualiser et réaliser une analyse directe de la répartition des différentes espèces présentes sur la surface observée.

Les images spectrales 2D sont extraites des données enregistrées selon différents procédés.

On peut les obtenir par un calcul d'intégrale (aire sous les pics) sur les intensités des raies Raman observées dans un domaine spectral correspondant à « l'empreinte » de l'espèce chimique désirée, mais également par décomposition spectrale ou déconvolution et ajustement de bande (band fitting).

A l'ensemble de ces procédés propres à chaque type de représentation, on peut appliquer les traitements mathématiques habituels que sont la correction de ligne de base, le lissage, le filtrage linéaire (convolution et transformation de Fourier), corrections non-linéaires, mais aussi une batterie d'outils spécifiques tels que l'élimination de pulses (électroniques), opération arithmétique, correction de balayage, correction de variation de sensibilité du CCD. Les routines décrites peuvent s'appliquer à chaque dimension de la matrice des données multidimensionnelle, ainsi qu'à chaque couple bidimensionnel. On peut par exemple ne lisser qu'un spectre (lissage 1D) ou l'image 2D représentant la répartition d'une espèce sur l'échantillon (lissage 2D). Enfin, un dernier groupe d'opérations, nommé procédé d'amélioration d'image, permet d'améliorer la représentation des données en 2D et 3D, par des opérations de zoom, de contraste, de colorisation, de rotation, de découpage.

## II-2 Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire constitue depuis longtemps déjà un instrument très précieux pour la compréhension de la structure, de l'organisation, des propriétés et de la réactivité des molécules. Si les premiers modèles (boule et bâton) ont vu leurs limites rapidement atteintes, l'avènement des calculateurs et le développement exponentiel, en terme de performance, de l'outil informatique permet aujourd'hui de travailler non plus uniquement sur une molécule oligoatomique isolée, mais sur des systèmes comportant jusqu'à quelques milliers d'atomes. Ainsi les progrès récents dans le domaine de l'informatique ont permis d'aborder de façon plus pragmatique les différents domaines de la chimie théorique et de manipuler avec une certaine aisance le lourd fardeau des expressions mathématiques qui tentent de refléter, de décrire et prédire la chimie. A partir de différentes méthodes de calculs basées sur la mécanique classique ou sur la mécanique quantique, nous avons tenté, de préciser la conformation et les sites de fixation de l'acide gras sur la calcite, en présence d'eau, de cations.

Nous avons mis en œuvre les méthodes quantiques semi-empiriques dans le but essentiel de vérifier la conformation des molécules et des charges atomiques partielles à partir des populations de Mulliken. Ces données sont utiles pour une mise en œuvre rationnelle des méthodes dites « classiques » de mécanique et de dynamique moléculaires.

### II-2-1 Méthodes quantiques

Les calculs effectués dans le cadre de notre travail concernent des molécules isolées d'acides gras saturés ou de leurs sels, de longueurs de chaîne différentes  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  où  $n$  varie de 4 à 16. Ces calculs ont été abordés essentiellement pour obtenir des estimations de la valeur des charges atomiques localisées et des fréquences de vibrations à partir d'une géométrie optimisée de ces molécules.

Compte tenu du grand nombre d'atomes des molécules étudiées, les méthodes quantiques dites *ab initio* étaient à exclure même en considérant des bases d'orbitales atomiques réduites (STO-3G). Nous avons donc utilisé les méthodes dites semi-empiriques qui apportent à nos problèmes des solutions correctes avec une précision suffisante.

Contrairement aux méthodes *ab initio*, les approches semi-empiriques ne traitent explicitement que les électrons de valence, les électrons de cœur étant supposés inactifs. La minimisation des temps de calcul impose de réduire le nombre d'intégrales à calculer, et en particulier celui des intégrales biélectroniques. Toutes les méthodes semi-empiriques sont basées sur les approximations suivantes :

- La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de SLATER de la couche de valence.
- Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF.
- Toutes les intégrales biélectroniques à 3 ou 4 centres sont supposées nulles.
- Les termes non-diagonaux de la matrice de l'Hamiltonien de cœur sont estimés au moyen de relations empiriques qui reposent toutes sur l'hypothèse que ces intégrales sont proportionnelles à l'intégrale de recouvrement des orbitales concernées.
- La plupart des intégrales mono ou biélectroniques sont souvent estimées à partir des données tirées des spectres électroniques des atomes ou des ions des éléments considérés.

Nous avons à notre disposition un ensemble de programmes faisant intervenir des méthodes semi-empiriques dans le logiciel HYPERCHEM 4.0, distribué par AUTODESK. Ce logiciel installé sur PC offre toute la convivialité de l'environnement Windows. Parmi les méthodes quantiques disponibles nous trouvons : MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model 1) et PM3 qui est une reparamétrisation de AM1. Hyperchem utilise l'approximation CLOA-OM pour toutes les méthodes semi-empiriques. Les orbitales moléculaires sont construites par combinaison linéaire d'orbitales atomiques de Slater. Les orbitales de cœur sont supposées être chimiquement non-actives et ne sont pas traitées explicitement.

Nous avons utilisé ce logiciel principalement dans le cadre de calculs d'optimisation de géométrie, la détermination de charges localisées et l'analyse des modes normaux de vibration. Il convient de noter que ce programme permet d'effectuer des calculs sur des molécules isolées, c'est-à-dire sans interaction avec l'environnement.

L'optimisation de géométrie s'effectue par la recherche d'un minimum global de l'énergie potentielle (EP). D'un point de vue mathématique, si l'EP est une fonction de plusieurs variables indépendantes, il s'agit de trouver les valeurs de ces variables pour lesquelles l'EP est minimum. Il existe plusieurs algorithmes de recherche des minima d'énergie (gradient

RMS, gradient conjugué,...). Localement, si la fonction EP est continue et dérivable, un minimum est atteint lorsque la dérivée première (ou gradient dans le cas multidimensionnel) est nulle et la dérivée seconde est positive. On distingue cependant deux types de minima :

- le minimum global qui correspond effectivement à la valeur minimum de l'EP sur tout l'espace,
- les minima locaux, où la fonction EP a une valeur minimale dans un voisinage fini.

Il s'avère important de vérifier que l'on a déterminé le minimum global de l'énergie potentielle, en effet il n'existe aucune méthode directe de détermination de ce minimum.

### *Détermination des charges atomiques localisées*

La détermination des charges partielles atomiques, qui découle de la densité de probabilité de population électronique, s'effectue dans l'approximation de MULLIKEN.

### II-2-2 Méthodes classiques

Tous les calculs de mécanique et dynamique moléculaires ont été effectués par l'intermédiaire du logiciel Cerius<sup>2</sup> de Moléculaire Simulations Inc., implanté sur station de travail de Silicon Graphics (RISC 4000).

Les méthodes basées sur la mécanique classique par opposition à la mécanique quantique, ne traitent pas explicitement les électrons mais s'intéressent au comportement des noyaux dans le champ moyen créé par les électrons et calculent l'énergie du modèle en fonction des positions atomiques. De ce fait, l'étude de systèmes comportant un grand nombre d'atomes peut être réalisée par les concepts de la mécanique classique, puisque les méthodes qui manipulent un nombre moins important de paramètres apparaissent moins exigeantes en temps de calcul.

En mécanique classique, une molécule est considérée comme une série d'atomes maintenus entre eux par des forces élastiques [78]. L'ensemble de ces forces constitue un champ de force où chacune de ces contraintes est décrite par une fonction potentielle déterminée à partir de variables structurales telles que la longueur de liaison, l'angle de liaison, l'angle dièdre de torsion ainsi que les interactions non-liantes (figure 29).

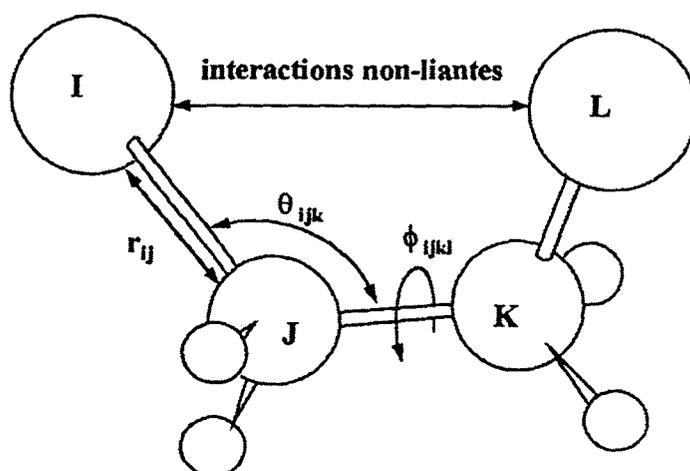


Figure 29 : Paramètres des forces intramoléculaires

Les paramètres empiriques, définissant les fonctions potentielles et les constantes d'interaction nécessaires dans l'élaboration du champ de force, sont généralement obtenus à partir des analyses spectroscopiques, structurales ou thermodynamiques de composés analogues, mais aussi à partir de constantes de forces obtenues théoriquement par des calculs quantiques sur des molécules modèles de petite taille.

L'énergie de la molécule dans le champ de force résulte de la contribution de chacune de ces contraintes composées par la perturbation des variables structurales. L'énergie totale des forces appliquées à la molécule est définie comme la somme de contributions élémentaires (équation 4.).

$$E = E_{\text{valence}} + E_{\text{non-liante}}$$

$$\text{avec } E_{\text{valence}} = E_{\text{liaison}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion dièdre}}$$

$$\text{et } E_{\text{non liante}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{électrostatique}} \quad \text{Equation 4}$$

Chacune de ces contributions énergétiques élémentaires est définie par une fonction potentielle. L'énergie totale  $E$  évalue les forces intramoléculaires relatives à une structure hypothétique ;  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie d'élongation des liaisons de valence,  $E_{\text{angle}}$  est l'énergie de déformation des angles dans le plan angulaire et  $E_{\text{torsion dièdre}}$  est l'énergie de déformation des angles dièdres due à une torsion autour d'une liaison. Quant à  $E_{\text{non-liante}}$ , elle représente l'énergie des interactions entre atomes non liés directement ; il s'agit le cas échéant des forces stériques de Van der Waals et des interactions électrostatiques couramment intitulées forces de Coulomb.

II-2-2-1 Fonctions potentielles

Dans notre travail, les expressions suivantes ont été choisies pour exprimer l'énergie correspondant aux diverses interactions liantes et non liantes.

*II-2-2-1-a Interactions de valence*

Les énergies d'élongations de liaisons  $E(r)$  sont exprimées par un oscillateur harmonique (équation 5): on se place en effet dans le cadre d'un potentiel totalement harmonique.

$$E_{\text{liaison}} = \sum_{\text{liaison}} k_r (r-r_0)^2 \quad \text{Equation 5}$$

$r, r_0$  : distance réelle et distance à l'équilibre entre deux atomes

$k_r$  : constante de force pour la liaison entre deux atomes liés

Les énergies de déformation des angles de valence peuvent être également décrites par un oscillateur harmonique (équation 6).

$$E_{\text{angle}} = \sum_{\text{angle}} k_{\theta} (\theta-\theta_0)^2 \quad \text{Equation 6}$$

$\theta, \theta_0$  : angle réel et angle à l'équilibre entre trois atomes liés

$k_{\theta}$  : constante de force angulaire exercée entre les trois atomes

L'énergie de déformation d'angle dièdre,  $E_{\text{torsion dièdre}}$ , aussi considérée comme énergie de rotation autour d'une liaison particulière, peut être définie par une fonction mathématique présentée en (équation 7)

$$E_{\text{torsion dièdre}} = \sum_{\text{dièdre}} k_{\phi,n} [1+\cos(n\phi-n\phi_0)] \quad \text{Equation 7}$$

$\phi, \phi_0$  : angle dièdre réel et angle dièdre à l'équilibre entre quatre atomes liés

$k_{\phi,n}$  : constante de force angulaire dièdre exercée entre les quatre atomes

$n$  : périodicité du potentiel de rotation

cette périodicité,  $n$ , est choisie égale à trois pour une liaison entre atomes tétracoordinés.

*II-2-2-1-b Interactions non-liantes*

Les interactions non-liantes sont habituellement représentées par une composante électrostatique, ou force de Coulomb, et par une composante stérique, ou force de Van der Waals. Les forces de Coulomb peuvent être décrites classiquement comme suit (équation 8).

$$E_{\text{coulomb}} = \sum_{\text{distance}} C_0 \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad \text{Equation 8}$$

$r_{ij}$  : distance réelle entre deux atomes

$q_i, q_j$  : charges atomiques ponctuelles respectives des deux atomes i et j

$\epsilon$  : constante diélectrique du milieu

$C_0$  : facteur de conversion

Les forces de Van der Waals sont, elles, représentées sous la forme du potentiel de Lennard-Jones 12-6 [79] (équation 9). Cette fonction potentielle présente ainsi un caractère attractif faible à longue distance et une répulsion forte à courte distance.

$$E_{\text{Van der Waals}} = \sum_{\text{distance}} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \text{Equation 9}$$

$r_{ij}$  : distance réelle entre deux atomes

$A_{ij}, B_{ij}$  : constantes de répulsion et d'attraction de Lennard-Jones de la paire

(i,j)

L'énergie totale du système est obtenue par sommation des énergies potentielles définies ci-dessus sur l'ensemble des liaisons, angles, dièdres et distances de chaque groupe d'atomes.

### II-2-2-2 Champ de forces

De nombreux progrès concernant le développement des champs de force ont été réalisés dans le but d'obtenir les paramètres empiriques pour l'ensemble des atomes de la classification périodique, afin de pouvoir réaliser et faciliter l'étude d'une grande variété de systèmes atomiques. On rencontre par exemple des champs des forces « Universal Force Field » [80] ou « Dreiding Force Field », ces champs de force étant fondés sur la nature de l'élément chimique, son aptitude à former des liaisons et son état d'hybridation. C'est grâce à ce champ de force Dreiding II (version 2.21) [81] appliqué à la prédiction de structures et aux calculs de dynamique de molécules organiques, biologiques et de certains groupements inorganiques, que nous avons modélisé l'interaction des acides gras sur la surface de la calcite. Ce champ de force a ceci de particulier que les atomes sont uniquement définis sur la

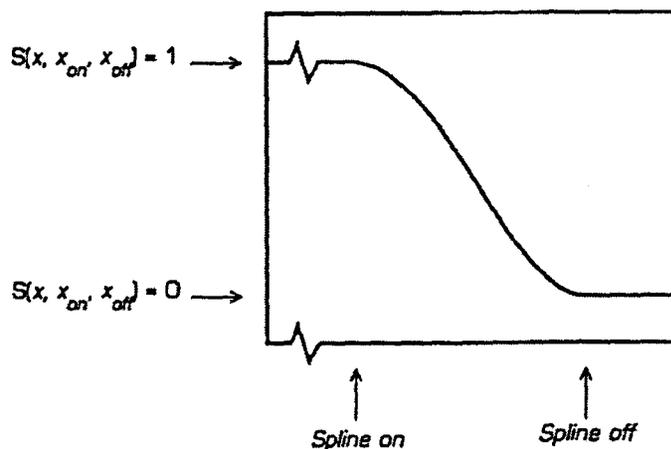
l'élément, le troisième est relatif à l'état d'hybridation (3 pour un tétraédrique, R pour un atome  $sp^2$  impliqué dans un système résonant...), le quatrième caractère indique le nombre implicite d'atomes d'hydrogène, le cinquième est réservé à l'indication d'un caractère spécifique tel que H\_\_A pour la formation d'une liaison hydrogène.

### II-2-2-3 Charges atomiques

Les simulations ont été réalisées à charge globale. Les charges ponctuelles de chaque atome ont été obtenues à partir des données bibliographiques dans le cas de la calcite [82] et des ions libres en « solution », et à partir d'un calcul de mécanique quantique, par PM3, dans le cas des acides gras. Il est à signaler que les effets de polarisation ne sont pas pris en compte explicitement, ils sont estimés à environ 10% de l'énergie électrostatique.

### II-2-2-4 Interactions à longue distance

La façon de traiter les interactions non-liantes à longue distance est un facteur primordial dans la détermination de la validité de la méthode et du temps de calcul nécessaire à l'évaluation de l'énergie. Les résultats les plus probants sont obtenus pour l'inclusion dans les calculs de toutes les interactions non-liantes. Toutefois le nombre de ces interactions croît avec le carré du nombre d'atomes, ne rendant les calculs réalisables que pour un nombre fini d'atomes dans le système. Ces exigences de calcul peuvent être réduites par restrictions des interactions non-liantes aux paires d'atomes incluses dans un domaine fini de l'espace. Le rayon de coupure (travail en coordonnées polaires) de cet espace de calcul doit être choisi de sorte que les interactions exclues soient négligeables. Parmi les méthodes disponibles, la méthode directe, qui coupe net tout effet non liant au-delà du rayon de coupure, est une méthode qui peut s'avérer brutale et est en fait peu adaptée si l'on veut être cohérent vis-à-vis du modèle et conserver des temps de calcul relativement courts. Une autre, celle de sommation d'Ewald, est exclue dans le cas des systèmes périodiques de grandes dimensions. Nous avons donc employé la méthode d'extinction de Spline dans laquelle le problème de discontinuité de l'énergie est résolu en appliquant une fonction d'extinction à chaque interaction. Cette fonction de Spline atténue progressivement les interactions de telle sorte que les forces soient nulles aux limites de l'espace considéré dans le calcul (figure 30).



**Figure 30 : Atténuation progressive des interactions dans l'espace de Spline**

Au lieu d'utiliser un seul rayon de coupure de l'espace de calcul comme la méthode directe, deux paramètres sont utilisés. Le premier définit à partir de quelle distance est appliquée la fonction de Spline (*Spline on*), et le second définit la distance au-delà de laquelle les interactions sont ignorées (*Spline off*). L'usage de rayons de coupures plus petits par rapport à la méthode directe, pour l'obtention de résultats équivalents, permet alors une réduction des durées de calculs.

La fonction de Spline s'exprime de la façon suivante :

$$S(x, x_{on}, x_{off}) = 1 \quad \text{si } x = x_{on}$$

$$S(x, x_{on}, x_{off}) = [(x_{off} + 2x - 3x_{on})(x_{off} - x_{on})^2] / (x_{off} - x_{on})^3 \quad \text{si } x_{on} = x = x_{off}$$

$$S(x, x_{on}, x_{off}) = 0 \quad \text{si } x = x_{off}$$

avec  $x = r_{ij}^2$ , carré de la distance entre les atomes  $i$  et  $j$  ;  $x_{on} = r_{on}^2$ ,  $x_{off} = r_{off}^2$  où  $r_{on}$  et  $r_{off}$  sont les paramètres définissant le domaine spatial dans lequel est appliqué l'extinction de Spline.

### II-2-3 Mécanique moléculaire (MM)

Les géométries des systèmes sont issues au départ des résultats de cristallographie et des conformations moléculaires optimisées par les méthodes quantiques. La géométrie du système global est optimisée par la minimisation de la fonction potentielle EP. L'algorithme de recherche du minimum d'énergie utilisé est le gradient RMS (Root Mean Square). Dans la pratique on impose une valeur limite au RMS de l'ordre de  $10^{-3}$  kcal/mol comme critère de convergence.

### II-2-4 Dynamique moléculaire

En dynamique moléculaire classique, les configurations successives du système sont produites en intégrant les lois de mouvement de Newton. Le résultat des calculs est une trajectoire qui spécifie les positions et les vitesses des atomes en fonction du temps.

Pour obtenir les vitesses et les nouvelles positions au temps  $t+dt$ , on peut utiliser la forme suivante de l'algorithme de Verlet [83] : les vitesses des atomes sont évaluées à  $t+1/2dt$  par la formule  $v(t+1/2dt) = v(t-1/2dt) + 1/2dt*(a(t) + a(t-dt))$

avec  $a$  : accélération,  $a = dv / dt$ .

Cette formule correspond à un développement limité du premier ordre où la valeur de l'accélération à  $t+1/2dt$  est calculée par la moyenne des accélérations à  $t+dt$ . Les nouvelles positions sont calculées par la formule :  $p(t+dt) = p(t) + dt*v(t+1/2dt) + 1/2dt^2*a(t)$ .

Les longueurs sont exprimées en Å, la masse en unité de masse atomique (uma) et le temps en picosecondes (ps).

#### II-2-4-1 Déroulement d'une simulation de dynamique

Les systèmes sont générés à partir de données structurales sur les solides et les molécules. La géométrie initiale du système est optimisée avec le champ de force utilisé par minimisation de l'EP (§ II-2-3).

Au départ du calcul, les atomes reçoivent une contribution extérieure sous forme de vitesse pour mettre le système hors de sa position d'équilibre. Ces vitesses initiales sont distribuées selon une répartition de Maxwell-Boltzmann de façon à ce que l'énergie cinétique corresponde à la température désirée pour l'étude.

Les calculs ont été effectués dans l'ensemble NVE, c'est-à-dire que le nombre d'atomes et le volume de la boîte de simulation sont constants au cours du calcul. De plus, l'énergie totale du système est conservée : la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle sur toutes les particules du système doit être constante.

La durée de la simulation peut être séparée en trois périodes successives. Dans la première, de  $t=0$  à  $t=t_e$ , le temps d'équilibrage, le système évolue sous contrôle pour lui conserver la température de référence. Si la température du système n'est pas à la valeur de référence souhaitée et si son évolution l'éloigne de celle-ci, la température de chaque atome est affectée

d'un facteur égal à la température de référence désirée multipliée par la température calculée du système.

Dans la seconde partie, de  $t = t_e$  à  $t = t_{ns}$ , temps de non sauvegarde, le système est libre mais aucune information n'est stockée sur le disque dur de la machine.

Enfin, troisième étape, les positions et les vitesses des atomes sont stockées. Les fréquences de sauvegarde peuvent être plus espacées que les pas de calcul.

#### II-2-4-2 Simulation de recuit

Afin de s'affranchir de tout minimum local, et de ne pas devoir sonder toute les configurations d'approche de l'acide gras possibles vis à vis de la calcite, nous avons utilisé la simulation d'un recuit, c'est à dire une perturbation de la température par paliers successifs, d'une température initiale à une température finale puis retour à la température initiale, ceci répété un certain nombre de fois. La température est modifiée en ajustant l'énergie cinétique de la structure (les vitesses de chaque atome sont rééchelonnées) de la façon décrite précédemment dans le cadre d'un calcul de dynamique. On procède à chaque palier, à une étape plus ou moins longue de dynamique. Le nombre de configurations avec l'énergie totale  $E$  est proportionnel au facteur  $\exp(-E/kt)$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann. A la fin de chaque cycle de température, la structure de plus basse énergie peut subir une étape de minimisation et est sauvegardée. L'algorithme de recuit permet ainsi d'obtenir la structure de plus basse énergie sans risquer de bloquer le système dans une conformation qui correspondrait à un minimum énergétique local.

#### II-2-4-3 Analyse des résultats des calculs de dynamique moléculaire

A l'issue de chaque simulation de dynamique moléculaire, l'ensemble des coordonnées et vitesses de chaque atome ainsi que les différentes énergies du système sont enregistrées, pour chaque pas de calcul, dans un fichier « trajectoire ». Le traitement des données ainsi mémorisées nous donne accès à un grand nombre d'informations sur les distances entre atomes, les déplacements ou les vibrations des atomes.

##### *II-2-4-3-a Déplacement quadratique moyen (MSD)*

$MSD(m) = \langle |r(t) - r|^2 \rangle = 1/n \sum_{i=1}^n |r(m+i) - r(i)|^2$ , avec  $m$  : nombre maximum de points

##### *II-2-4-3-b Fonction de distribution radiale (RDF)*

L'expression suivante est utilisée pour calculer la distribution radiale  $G_{AB}(r)$  entre deux types de groupes :

$G_{AB}(r) = [N_{AB}(r) * V] / [(N_A N_B - N_{AB}) * 4\pi r^2 dr]$ , avec  $N_A$  nombre d'atomes dans le groupe A,  $N_B$  nombre d'atomes dans le groupe B,  $N_{AB}$  nombre d'atomes communs aux deux groupes,  $V$  le volume.

#### *II-2-4-3-c Fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF)*

A partir des données cinétiques sauvegardées, il est possible d'obtenir la fonction d'autocorrélation des vitesses par :  $C(m) = 1/n \sum_{i=1}^n (v(m+i) + v(i))$ , avec  $m$  nombre de points maximum,  $v$  la vitesse et  $i$  l'incrément.

## **CHAPITRE III**

### **CONFORMATIONS ET ASSOCIATIONS MOLECULAIRES – SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES**

Les spectroscopies vibrationnelles sont bien adaptées à l'étude de la matière dans ses différents états, et ce sont des techniques qui peuvent s'appliquer à l'observation de composés à grande surface spécifique ou à des surfaces modèles monocristallines. La spectrométrie infrarouge grâce à ses différentes techniques associées (transmission, réflexion diffuse ou DRIFTS, réflexion totale atténuée ou ATR) a déjà été largement utilisée dans le cas de solides à forte surface spécifique. En revanche, la technique d'absorption-réflexion avec modulation de polarisation a permis récemment la caractérisation de films minces et de monocouches moléculaires de type Langmuir-Blodgett adsorbées sur des solides ou en suspension à la surface de l'eau.

La spectrométrie Raman a été également largement utilisée pour l'étude de films minces mais aussi dans le cas de solides à forte surface spécifique.

Les techniques spectroscopiques Raman et infrarouge sont de plus en plus utilisées pour des microéchantillons avec des résolutions spatiales de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$  pour la microspectrométrie Raman, et de l'ordre de  $20\text{-}50 \mu\text{m}^3$  pour la microspectrométrie infrarouge.

Avant d'étudier les interfaces acides gras-calcite par les techniques appropriées, il nous a paru indispensable de rappeler sommairement les propriétés vibrationnelles de la calcite ainsi que ses principales caractéristiques spectroscopiques. De même, nous avons rappelé rapidement les caractéristiques principales des acides gras et de leurs sels à l'état massique et refait certaines expériences en fonction de la température qui sont apparues nécessaires au cours du travail pour aborder l'étude de l'adsorption sur la calcite.

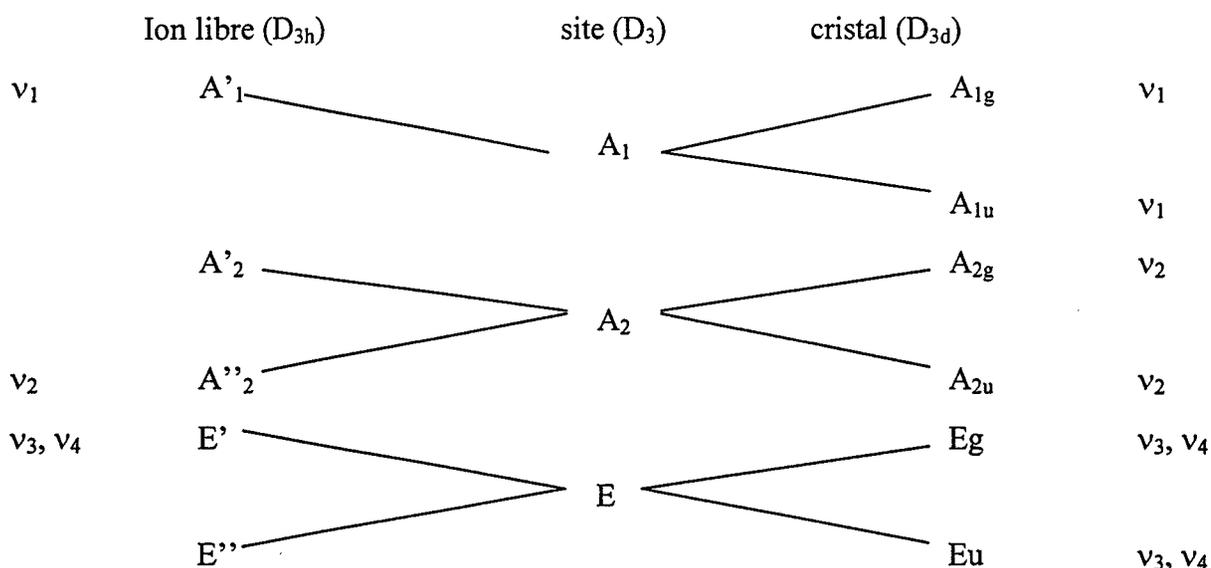
### III-1 La calcite : Dénombrement des modes normaux de vibration et attribution des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman.

La calcite est essentiellement caractérisée en ce qui concerne la spectroscopie vibrationnelle par les vibrations internes de l'ion carbonate.

L'ion carbonate isolé  $\text{CO}_3^{2-}$  appartient au groupe de symétrie  $D_{3h}$ . Des  $3n$  degrés de liberté,  $3n-6 = 6$  correspondent à des modes normaux de vibrations internes qui se répartissent en :

- $\nu_1(A'_1)$  attribué à une élongation symétrique C-O
- $\nu_2(A''_2)$  attribué à une déformation hors du plan
- $\nu_3(E')$  attribué à une élongation antisymétrique C-O
- $\nu_4(E'')$  attribué à une déformation dans le plan.

Les modes  $A'_1 + 2E'$  sont visibles en diffusion Raman ; les modes  $A''_2 + 2E'$  sont visibles en adsorption infrarouge.



g et u sont la conséquence des couplages intermoléculaires.

Le dénombrement et l'attribution des modes normaux de vibration aux fréquences de la calcite ( $\text{CaCO}_3$  groupe d'espace  $D_{3d} \equiv R\bar{3}c$ ,  $Z=2$ ) est donné dans le tableau 3.

La représentation totalement réduite pour le cristal peut s'écrire :

- Modes internes aux ions carbonates.

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 2E_g + 1A_{1u} + 1A_{2u} + 2E_u$$

- Modes externes ( $\text{Ca}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$ ) dont  $A_{2u} + E_u$  modes acoustiques.

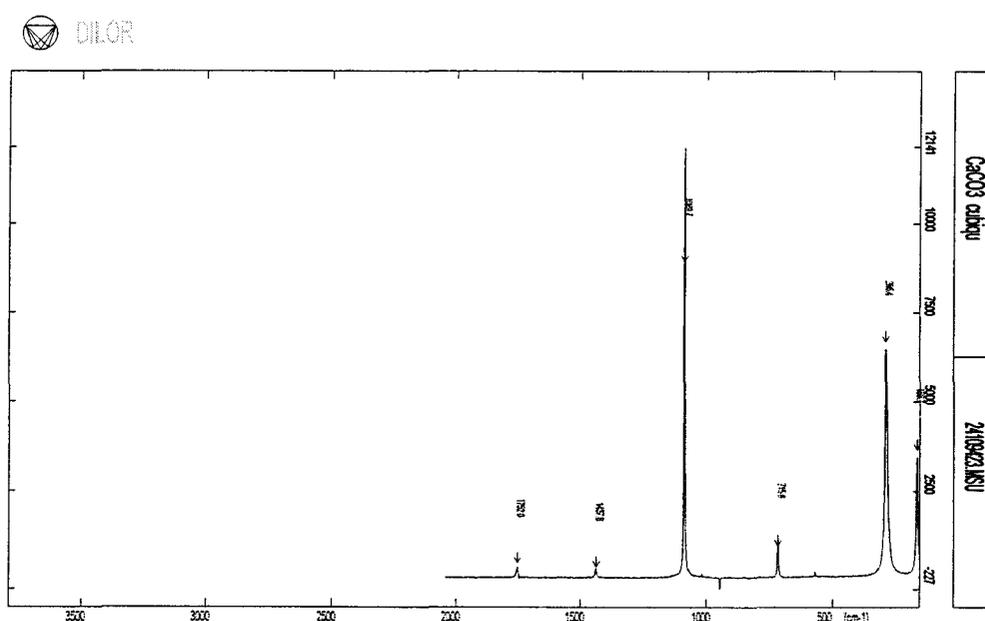
$$2A_g + 2E_g + 1A_{1u} + 3A_{2u} + 3E_u$$

Type de mode	Nombre de modes du réseau	Nombre de modes internes	Diffusion Raman	Absorption infrarouge	Fréquence observée [84]	
					Réseau $\text{cm}^{-1}$	Interne $\text{cm}^{-1}$
$A_{1g}$	0	1	autorisé	interdit		1086
$A_{2g}$	2	1	interdit	interdit		
$A_{2u}$	2	1	interdit	autorisé	106, 357	879
$A_{1u}$	1	1	interdit	interdit		
$E_u$	2	2	interdit	autorisé	106, 182, 330	706, 1350-1430
$E_g$	2	2	autorisé	interdit	156, 284	712, 1434

Remarque : les notions interdit et autorisé font référence aux règles de sélection de la théorie des groupes.

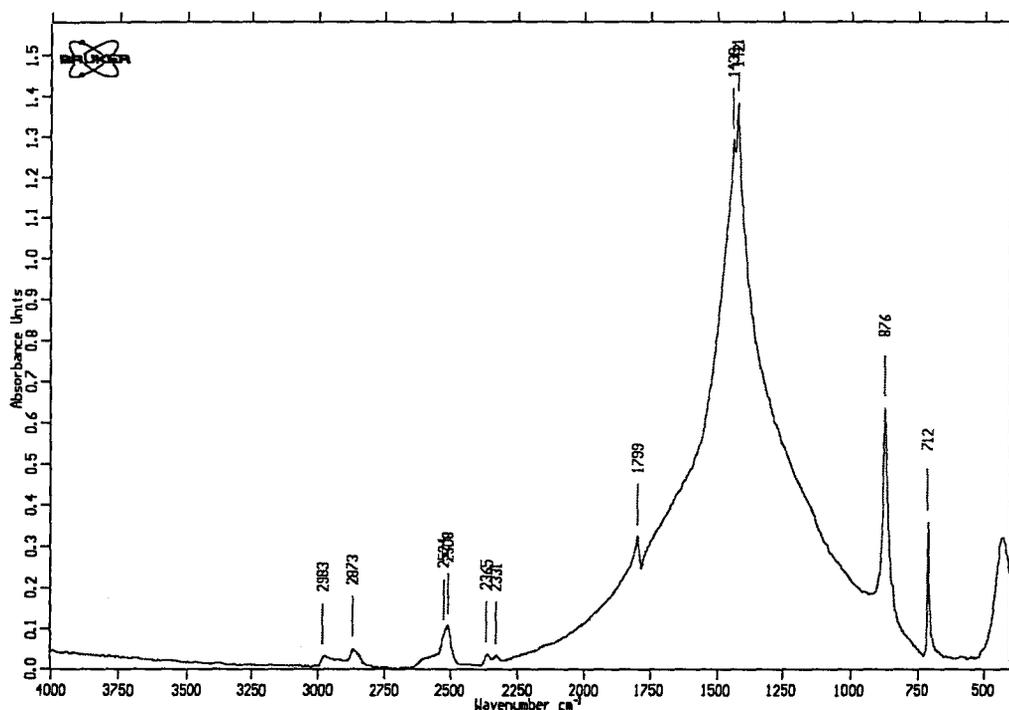
**Tableau 3 : Dénombrement et attribution des modes normaux de vibration de la calcite**

Toutes les raies supplémentaires qui apparaissent avec plus ou moins d'intensité selon la technique utilisée (DRIFTS, ATR ou transmission) sur les spectres d'absorption infrarouge sont des harmoniques ou des combinaisons de modes. Certaines harmoniques et combinaisons sont également détectables en diffusion Raman, en particulier le mode  $2\Gamma_1$  vers  $1749 \text{ cm}^{-1}$  (figure 31).



**Figure 31 : Spectre de diffusion Raman d'un microcristal de calcite ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ )**

Les spectres expérimentaux obtenus par spectrométrie infrarouge par différentes techniques (transmission, ATR et réflexion diffuse) apparaissent considérablement plus complexes que les spectres de diffusion Raman, révélant l'existence de nombreuses bandes correspondant à des modes harmoniques ou des combinaisons de modes fondamentaux (figure 32).



**Figure 32 : Spectre d'absorption infrarouge de la calcite pulvérulente en transmission dans le KBr**

Les bandes infrarouge et Raman sont répertoriées avec leurs attributions dans le tableau 4 [85].

	Vibrations du réseau		Vibrations internes		
	$\bar{\nu}(E_g)$	$\bar{\nu}(E_g)$	$\bar{\nu}(E_g)$	$\bar{\nu}(A_{1g})$	$\bar{\nu}(E_g)$
littérature [86]	156 cm <sup>-1</sup>	283 cm <sup>-1</sup>	714 cm <sup>-1</sup>	1088 cm <sup>-1</sup>	1432 cm <sup>-1</sup>
mesurée	157 cm <sup>-1</sup>	283 cm <sup>-1</sup>	714 cm <sup>-1</sup>	1089 cm <sup>-1</sup>	1436 cm <sup>-1</sup>

**Tableau 4 : Vibrations de la calcite observées en diffusion Raman**

Tous les échantillons de calcite utilisés de différentes granulométries et morphologies présentent des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman analogues, en parfait accord avec les fréquences prévues. Les variations d'intensités relatives des différentes raies de la calcite, dues à l'anisotropisme du matériau, n'ont pas été considérées dans la mesure où l'angle d'irradiation s'écartait peu de la direction normale à la surface observée.

### **III-2 Les Acides gras**

L'importance des systèmes lipidiques dans la constitution des structures moléculaires organisées de type monocouches de Langmuir-Blodgett, micelles, vésicules ou membranes biologiques, rend essentielle la connaissance de l'état conformationnel des chaînes polyméthyléniques de ces systèmes. La conformation et la longueur des chaînes aliphatiques déterminent en effet la structure et les propriétés physico-chimiques de ces édifices moléculaires.

La conformation et l'organisation des chaînes hydrocarbonées a fait l'objet, à partir des molécules modèles que représentent les *n*-alcanes à longue chaîne, de nombreuses études à l'aide de techniques aussi diverses que variées : diffraction des RX, spectrométrie RMN, spectroscopie infrarouge et Raman, AFM. Dans un souci de simplification, ces études privilégient l'observation de transitions solide-solide plutôt que solide-liquide, du fait d'une plus grande facilité de description de l'état solide. Les résultats obtenus en spectrométries infrarouge et Raman [87, 88] ont montré l'efficacité de ces deux techniques dans la détermination de la structure conformationnelle des chaînes polyméthyléniques.

Les conditions expérimentales utilisées pour cette études sont décrites ci-après. Les acides carboxyliques ou leurs sels de sodium sont d'origine commerciale (SIGMA-ALDRICH). Leur pureté ~99%, a permis qu'ils soient utilisés directement.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide du microspectromètre XY-600 DILOR, FRANCE, décrit précédemment en utilisant la raie excitatrice  $\lambda=514,5$ . La résolution moyenne est de l'ordre de  $2\text{ cm}^{-1}$ . La puissance du laser au niveau de l'échantillon peut varier de 0 mW à 200 mW. Les échantillons ont été analysés à température ambiante, à l'air libre ou directement en solution grâce à un objectif adapté au milieu aqueux.

Dans le cas d'une étude fonction de la température, les échantillons sont introduits dans une cellule thermostatée, à l'atmosphère ambiante. La régulation électronique est assurée par l'intermédiaire d'un thermocouple, via un refroidissement à l'azote liquide ou un chauffage par résistance électrique.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IFS 48 Bruker équipé d'une détection MCT refroidie à l'azote liquide. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Nos analyses, réalisées tant en infrarouge qu'en Raman, l'ont été *in situ*, à la surface de la calcite, ou sur des sels obtenus par précipitation du sel de sodium avec le chlorure du cation correspondant :  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ...

Pour interpréter les données vibrationnelles recueillies pour différents acides gras, nous procéderons de la façon suivante :

- Les modes des groupements méthyliques, méthyléniques, oléfiniques et carboxyliques, dont les fréquences ne dépendent que de la configuration locale, seront d'abord considérés.
- L'attribution des modes caractéristiques des groupes carboxyliques nous informera sur la structure et la nature du point d'attache de la molécule vis-à-vis de l'interface avec le substrat. Par analogie aux bicouches lipidiques, cette attribution nous renseignera également sur la structure centrale bicarboxyliques des dimères dont dépend le couplage entre les vibrations des chaînes hydrocarbonées contiguës.
- Les modes de vibration attribuables aux groupes méthyléniques présents au sein des chaînes, nous informeront sur l'ordre conformationnel de ces chaînes entre elles.

Les résultats bibliographiques présentés dans les tableaux sont relatifs à des structures moléculaires fortement organisées de type purement cristallin ou de type Langmuir-Blodgett.

Les principales vibrations considérées dans notre étude sont celles relatives aux modes normaux correspondant aux élongations C-H, C-O, C=O, C-C et aux déformations  $\text{CH}_2$ .

Ainsi, tant en infrarouge qu'en Raman, les zones spectrales intéressantes sont  $2800\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$  et  $700\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ .

### III-2-1 Etude des résultats obtenus en spectroscopie infrarouge

#### III-2-1-1 Cas de la molécule d'acide stéarique et de ses dérivés salins

De très nombreuses études spectroscopiques se sont attachées à caractériser l'acide stéarique et ses dérivés, dans le but de déterminer la structure cristallographique *via* l'attribution des modes normaux, ou la détermination des distances interatomiques.

Rappelons d'abord que la molécule isolée d'acide stéarique, de formule  $C_{18}H_{36}O_2$ , possède à l'état isolé,  $3N-6=162$  modes normaux de vibration. Comme la plupart des acides gras, l'acide stéarique existe à l'état cristallin sous plusieurs formes. La forme **A**, est par exemple caractérisée par la plus grande période de répétition selon la direction cristallographique *c*. La forme **B**, cristalline uniquement dans les solvants organiques avec pour paramètres,  $a = 5,591$ ,  $b = 7,404$  ;  $c = 49,38$  ; et  $\beta = 117^\circ 2'$ . Elle se transforme à  $46^\circ C$  en la forme **C**, qui n'est stable que jusqu'à  $70^\circ C$ , avec comme paramètres  $a = 9,36$ ,  $b = 4,95$ ,  $c = 50,7$ , et  $\beta = 128^\circ 15'$ . Il existe enfin une forme supplémentaire, **E**. A titre d'exemple, l'acide stéarique, dans sa forme **C**, cristallisé dans le système monoclinique (groupe d'espace  $P_{2\ 1/a}$  isomorphe du groupe ponctuel  $C_{2h}$ ) avec 4 molécules par maille, possède 660 vibrations internes et 12 vibrations externes [89].

Ne souhaitant pas réaliser ici un rappel exhaustif de l'ensemble des travaux qui portent sur les différentes formes cristallines polymorphiques (formes **A**, **B**, **C**, **E**) de l'acide stéarique et de ses dérivés, nous avons préféré rassembler dans un tableau, les principaux modes normaux de vibrations relatifs à la famille des acides gras saturés simples, non ramifiés et monofonctionnels. Pour permettre une meilleure caractérisation de l'acide stéarique et de ses sels de cations mono- et divalents, nous avons également rapporté les résultats bibliographiques des travaux antérieurs relatifs à un homologue tels que l'acide arachidique et béhénique qui sont les acides carboxyliques linéaires saturés en  $C_{20}$  et  $C_{22}$  (tableau 5).

Les spectres, obtenus par ATR à température ambiante et présentés sur les figures 33 et 34, sont ceux correspondant à l'acide stéarique commercial (Sigma), au stéarate de sodium commercial (Sigma) et au stéarate de calcium obtenu par précipitation, à partir du stéarate de sodium précédant, par ajout d'un excès de chlorure de calcium,  $CaCl_2$ .

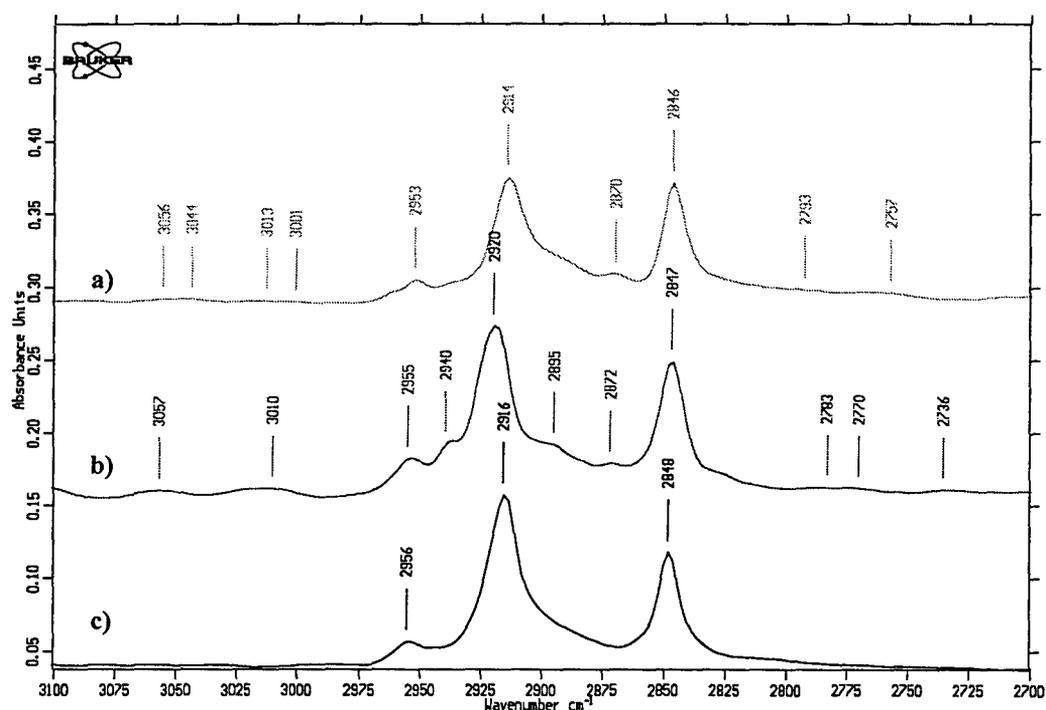
StH	StNa	StCa	[89] StLi StNa StPb	[90] StCd	[90] StCa Mono- hydrate	[90] StCa anhydre	[91] StCa, StBa StCu, StNi StZn	[92] C <sub>22</sub>	[93] C <sub>20</sub>	Attributions
2953	2955	2956	2960	2963	2963			2956	2962	$\nu_a\text{CH}_3 A_u$
2914	2920	2916	2953							$\nu_a\text{CH}_3 B_u$
2870	2872		2917	2917	2917			2916	2925	$\nu_a\text{CH}_2$
2846	2847	2048		2876	2876				2875	$\nu_s\text{CH}_3$
1686				2849	2849			2850	2852	$\nu_s\text{CH}_2$
		1623			1625			1702		$\nu_a\text{C=O}$
1558	1556	1577	1578	1543	1576	1571	1585-1510	1552	1543	$\delta\text{OH}_2$
		1540	1539		1541				1538	$\nu_a\text{COO}^-$
1471		1471			1477		1472	1473		$\delta\text{CH}_2$
1462	1462									
	1446	1435	1435	1433	1424	1438	1420-1400	1440	1432	$\nu_s\text{COO}^-$
	1420	1412	1420							$\nu_s\text{COO}^-$
1405								1410		$\delta\text{CH}_2 (\alpha\text{COOH})$
									1410	$\nu_s\text{COO}^-$
									1384	$\nu_s\text{COO}^- + 2\delta\text{COO}^-$
729	724	730								rCH <sub>2</sub>
719		723								rCH <sub>2</sub>
									690	$\delta\text{COO}^- + \gamma\text{COO}^-$
									682	rCOO <sup>-</sup>

Notations :  $\nu$  élongation,  $\gamma$  déformation,  $\delta$  ciseau, r balancement, t torsion,  $\omega$  balancement

**Tableau 5 : Attribution des fréquences de vibrations (infrarouge) de l'acide stéarique noté StH, et des sels correspondants StM, avec M = Li, Na, Ca, Ba, Cd, Ni, Zn, Pb, de l'acide arachidique (noté C<sub>20</sub>) et de l'acide béhénique (noté C<sub>22</sub>), d'après les références [89-93].**

Dans la zone d'élongation des C-H, de 2800 à 3000  $\text{cm}^{-1}$  (figure 33), la famille de spectres présente une forte similitude de profils. Dans cette zone très complexe et très riche en informations car très sensible aux interactions moléculaires latérales de types chaîne-chaîne, on distingue principalement 4 modes de vibrations principaux relatifs aux élongations symétriques ( $\nu_s$ ) et asymétriques ( $\nu_{as}$ ) des méthyles et méthylènes de la chaîne hydrocarbonée. Les vibrations symétriques et asymétriques du groupement méthylène  $-\text{CH}_2-$ , observées respectivement à 2847 et 2917  $\text{cm}^{-1}$ , sont à l'origine des raies les plus intenses du fait d'un grand nombre de motifs  $-\text{CH}_2-$  dans la molécule. Les vibrations du méthyle terminal, moins intenses, sont attribuées à 2872  $\text{cm}^{-1}$  pour l'élongation symétrique et 2955  $\text{cm}^{-1}$  pour le mode asymétrique. Globalement de très faibles variations de l'ordre de 1 à 3  $\text{cm}^{-1}$  sont observées

entre les différents dérivés acide, sels sodique ou calcique. Les fréquences relevées sont en accord avec les fréquences relevées dans la littérature.



**Figure 33 : Spectres ATR dans le domaine des elongations C-H a) de l'acide stéarique, b) du stéarate de sodium, c) du stéarate de calcium**

Dans la zone de plus basses fréquences, allant de 700 à 1800  $\text{cm}^{-1}$  (figure 34), on peut remarquer une différence importante au niveau de la vibration d'elongation asymétrique du groupement carboxylate  $-\text{COO}^-$  entre le sel de sodium caractérisé principalement par le pic à 1556  $\text{cm}^{-1}$  et le sel de calcium caractérisé par un doublet à 1540 et 1577  $\text{cm}^{-1}$ . On peut également noter une modification du profil de 1400 à 1475  $\text{cm}^{-1}$  entre les trois espèces représentées. Le singulet ou le doublet, situé dans la zone 1460-1470  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mode de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  alors que les multiplets observés dans la zone 1400-1450  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration de valence symétrique  $\nu_s(\text{C-O})$  du groupement carboxylate  $-\text{COO}^-$ , proche de 1420  $\text{cm}^{-1}$ , à laquelle vient s'ajouter d'autres vibrations non identifiées.

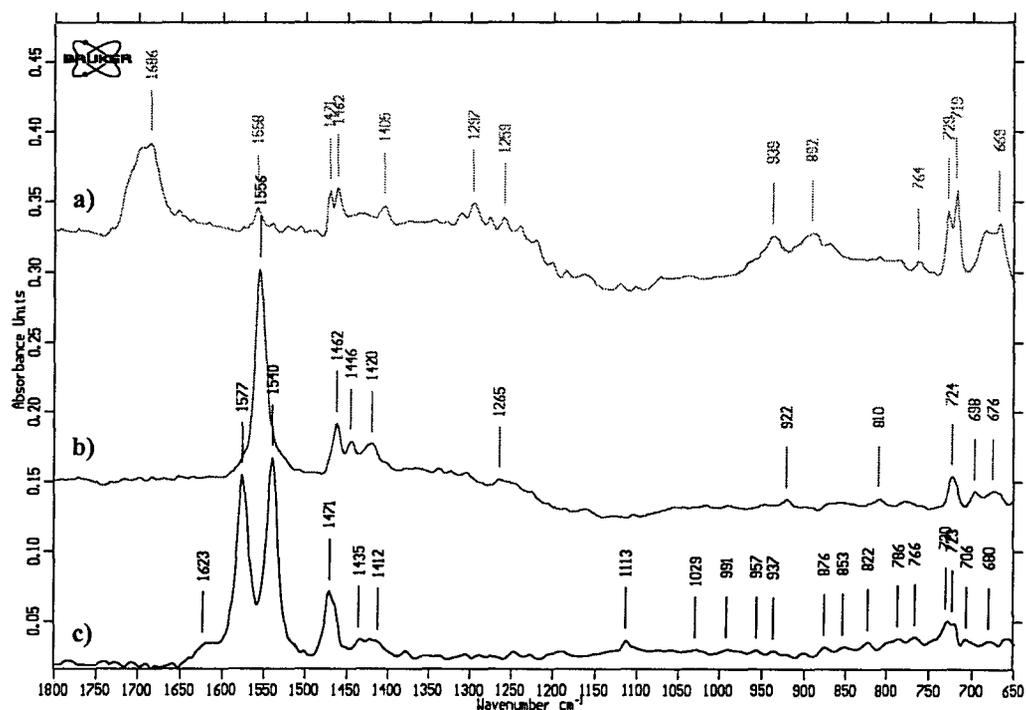


Figure 34 : Spectres ATR a) de l'acide stéarique, b) du stéarate de sodium, c) du stéarate de calcium

### III-2-1-2 Cas de l'acide oléique et de ses dérivés salins

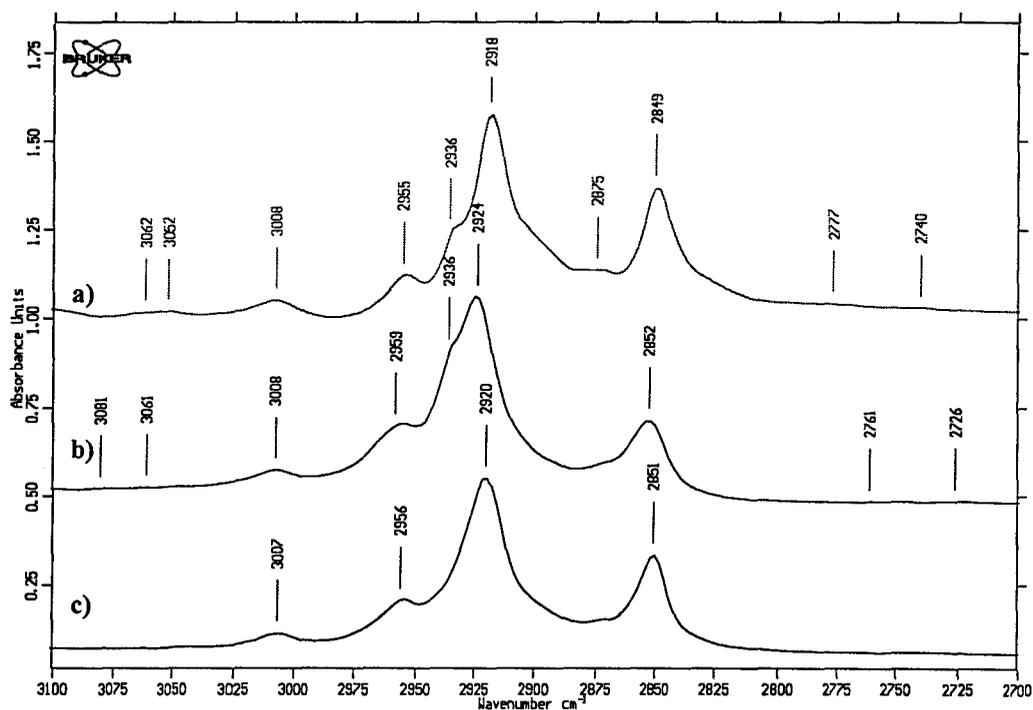
Les attributions des modes normaux de vibrations aux fréquences relevées dans les spectres de l'acide oléique sont résumées tableau 6.

OICa	OINa	[88]	[28]	Attributions
3007	3008	3008	3010	$\nu(\text{=CH-})$
		2980		$\nu\text{OH}$
2956	2955	2955	2960	$\nu_s\text{CH}_3, \nu_s\text{CH}_3$
2920	2918	2925	2920	$\nu_s\text{CH}_2$
2875	2875	2870	2870	$\nu_s\text{CH}_3$
2851	2849	2855	2850	$\nu_s\text{CH}_2$
1631		1705		$\nu_s\text{C=O}$
1617			1602	$\nu\text{C=C}$
1575			1575	$\nu\text{COO}(\text{O}l_2\text{Ca}_2)$
	1558		1565	$\nu\text{COO}(\text{OH})$
1538			1555	$\nu\text{COO}(\text{OINa})$
			1550	$\nu\text{COO}^-$
1469	1463	1462		$\delta_s\text{CH}_3$
		1455	1450	$\delta_s\text{CH}_3, 2r\text{CH}_2, \delta\text{CH}_2$
1432	1444			
1417	1424			

	1404	1410		$\delta\text{OH}$ , $\nu\text{C-O}$
1382	1378	1375		$\delta_s\text{CH}_3$
	1365	1365		$\omega\text{CH}_2$
1346	1345	1345		$\omega\text{CH}_2$
		1335	1325	$\omega\text{CH}_2$
1315	1319	1315		$\omega\text{CH}_2$
		1305		$t(=\text{CH-})$
		1295		$t\text{CH}_2$
1280	1278	1283		$\nu\text{C-O}$ , $\delta\text{OH}$
			1275	$t\text{CH}_2$
1249	1255	1244		$t,r\text{C-C}$
1235	1232	1220		$t,r\text{C-C}$
		1213		$t,r\text{C-C}$
		1170		$t,r\text{C-C}$
		1145		$\nu\text{C-C}$
		1117		$\nu\text{C-C}$
1114	1114	1114		$\nu\text{C-C}$
1093	1093	1093		$\nu\text{C-C}$
		1085		$\nu\text{C-C}$
		1080		$\nu\text{C-C}$
		1065		$\nu\text{C-C}$
		1035		$\nu\text{C-C}$
		1008		$\nu\text{C-C}$
		935		$\gamma\text{OH}$
	923			
826	823			
		805		$r\text{CH}_2$
769		765		$r\text{CH}_2$
722	721	723	725	$r\text{CH}_2$ ( $\alpha =\text{CH-}$ )
	698	700		$\gamma(=\text{CH-})$
678	676	675		$\delta\text{COO}$
		632		$\delta\text{COO}$
		603		$\gamma\text{CCO}$
		478		$\delta\text{CCO}$
		430		$\delta\text{CCC}$
Notations : $\nu$ élongation, $\gamma$ déformation, $\delta$ ciseau, $r$ balancement,				
$t$ torsion, $\omega$ balancement				

**Tableau 6 : Attribution des fréquences de vibrations (infrarouges) de l'acide oléique (OIH) et des sels correspondants (OIM, avec M = Na, Ca) d'après les références [88, 28].**

Dans la zone des vibrations de valence des C-H, de 2800 à 3000  $\text{cm}^{-1}$  (figure 35), excepté la vibration d'élongation de l'hydrogène éthylénique à 3007  $\text{cm}^{-1}$ , les autres modes sont sensiblement identiques. A 2956 et 2875  $\text{cm}^{-1}$ , on obtient les vibrations de valence asymétrique et symétrique du méthyle, et celles du méthylène à 2920 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est en accord acceptable avec les attributions de la littérature.



**Figure 35 : Spectres ATR dans le domaine des elongations C-H a) de l'oléate de sodium commercial, b) de l'oléate de sodium précipité, c) de l'oléate de calcium précipité**

De la même façon, dans la zone de plus basses fréquences, située entre  $700$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$  (figure 36), on peut remarquer une différence importante au niveau de la vibration d'élongation asymétrique du groupement carboxylate  $-\text{COO}^-$  entre le sel de sodium caractérisé principalement par le pic à  $1558\text{ cm}^{-1}$  et le sel de calcium caractérisé par un doublet à  $1538$  et  $1575\text{ cm}^{-1}$ . On peut également noter une modification du profil de  $1400$  à  $1475\text{ cm}^{-1}$  entre les trois espèces représentées. On observe un pic fin très marqué dans le cas du sel de calcium, dans la zone  $1460$ - $1470\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué au mode de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  alors que les multiplets observés dans la zone  $1400$ - $1450\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration de valence symétrique  $\nu_s(\text{C-O})$  du groupement carboxylate  $-\text{COO}^-$ , proche de  $1420\text{ cm}^{-1}$ .

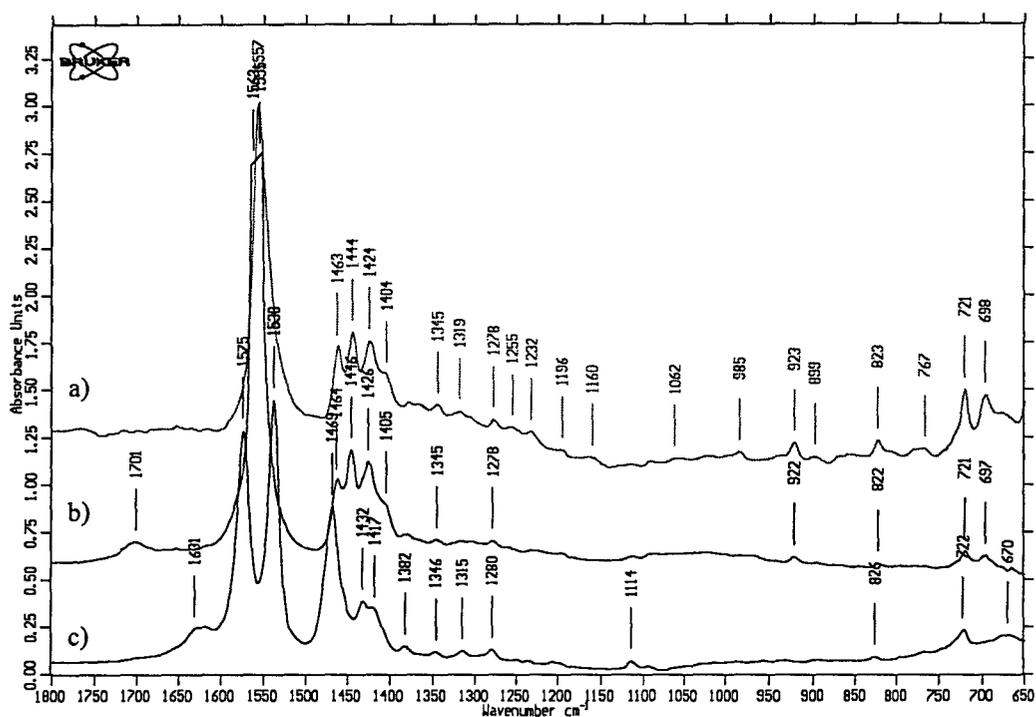


Figure 36 : Spectres ATR a) de l'oléate de sodium commercial, b) de l'oléate de sodium précipité, c) de l'oléate de calcium précipité

### III-2-2 Etude des résultats obtenus en spectroscopie Raman

#### II-2-2-1 Cas de l'acide stéarique et de ses dérivés salins

Les attributions des modes normaux aux fréquences expérimentales sont rassemblées tableau 7. Comme en absorption infrarouge, les vibrations de valence symétrique et asymétrique du groupement méthylène  $-\text{CH}_2-$ , respectivement à  $2840$  et  $2875 \text{ cm}^{-1}$  (figure 37), sont les plus intenses du fait du grand nombre de motifs dans la molécule. Les vibrations du méthyle terminal, moins intenses, sont attribuées à  $2917 \text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation symétrique et  $2953 \text{ cm}^{-1}$  pour l'asymétrique.

La zone spectrale  $800\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  (figure 38) est relativement mieux résolue qu'en infrarouge. On observe un premier massif de  $1410$  à  $1470 \text{ cm}^{-1}$  attribué aux déformations  $\delta(\text{CH}_2)$ , avec une composante supplémentaire forte attribuable à un mode de vibration dans lequel interviennent  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{C=O})$  et  $\delta(\text{OH})$  à  $1436 \text{ cm}^{-1}$ . Vers  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , on observe une bande de moyenne intensité qui peut être décrite comme une résonance de Fermi impliquant un mode  $\delta(\text{CH}_2)$  et une combinaison des modes  $\nu(\text{CH}_2)$ . Une raie intense isolée à  $1293 \text{ cm}^{-1}$

correspond au mode de torsion  $t(\text{CH}_2)$ , alors que le mode  $\omega(\text{CH}_2)$  donne lieu à une très faible bande à  $1368 \text{ cm}^{-1}$ , et le mode de balancement,  $r(\text{CH}_2)$ , apparaît à  $1170 \text{ cm}^{-1}$ . Entre  $1060$  et  $1130 \text{ cm}^{-1}$ , zone d'élongation du squelette carboné C-C, on relève la présence des élongations symétriques à  $1126 \text{ cm}^{-1}$  et asymétrique à  $1060 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande attribuable à une torsion  $t(\text{CH}_2)$  à  $1103 \text{ cm}^{-1}$ . La raie à  $1074 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée de façon incertaine à une élongation C-C. On note que le spectre obtenu à partir du sel de calcium n'est pas très bien résolu dans cette zone de vibrations, on observe une bande supplémentaire à  $1090 \text{ cm}^{-1}$  non attribué.

StH	StNa	StCa	StH, 90 K	StNa, 90 K	StCa, 90 K	[94] StH	[93] C20	Attributions
2960			2960	2955	2964	2964		$\nu_a \text{CH}_3$
	2953	2954	2948	2947	2948	2953		$\nu_a \text{CH}_3$
2932	2932	2927	2932		2922		2934	$\nu_s \text{CH}_2 + 2\delta \text{CH}_2$
2917			2920	2918		2926		$\nu_s \text{CH}_3$
	2895	2897	2898		2894			
2875	2873	2875	2873	2871	2871	2880	2890	$\nu_a \text{CH}_2$
2840	2839	2841	2839	2834	2835	2846	2856	$\nu_s \text{CH}_2$
							1639	$\nu \text{C}=\text{O}$
			1485	1482		1488		$\delta \text{CH}_3$
1466	1466	1466	1468	1470	1471	1467	1466	$\delta \text{CH}_2$
1457	1457	1456	1450	1452	1463		1443	$\delta \text{CH}_2$
1436	1437	1435	1438	1434	1443	1438		$s \text{CH}_2, \delta \text{C}=\text{O},$ $\nu \text{C}-\text{O}, \delta(\text{C}-\text{OH})$
			1412		1415	1414		$\delta \text{CH}_2$
1365	1367		1369	1369	1368	1371	1374	$\omega \text{CH}_2$
1293	1293	1293	1292	1291	1292	1294	1299	$t \text{CH}_2$
1170	1166	1172	1172	1166	1173	1172	1175	$r \text{CH}_2$
1126	1128	1128	1129	1131	1129	1129	1132	$\nu_s \text{CC}$
1100	1103		1103	1004	1002	1104		$t \text{CH}_2$
	1073	1089	1073	1074				
1060	1060	1060	1061	1060	1060	1061	1066	$\nu_s \text{CC}$
1040	1040		1040	1042		1041		$t \text{CH}_2$
					960			
907	918		908	819	936	911		$t \text{C}-\text{O}$
890	888	890	892	887	886	896		$\nu \text{C}-\text{C}$
						866		$r \text{CH}_3$
						847		$r \text{CH}_2$
						556		$\delta \text{CCC}$
						502		$\delta \text{CCC}$
						376		$\delta \text{CCC}, \delta \text{CCO}$
						340		LA
						247		LA

Notations :  $\nu$  élongation,  $\gamma$  déformation,  $\delta$  ciseau,  $r$  balancement,  $t$  torsion,  $\omega$  balancement,  
LA mode longitudinal acoustique

Tableau 7 : Attribution des fréquences de vibrations (diffusion Raman) de l'acide stéarique (StH) et des sels correspondants (StM, avec M = Ca, Na) d'après les références [93, 94].

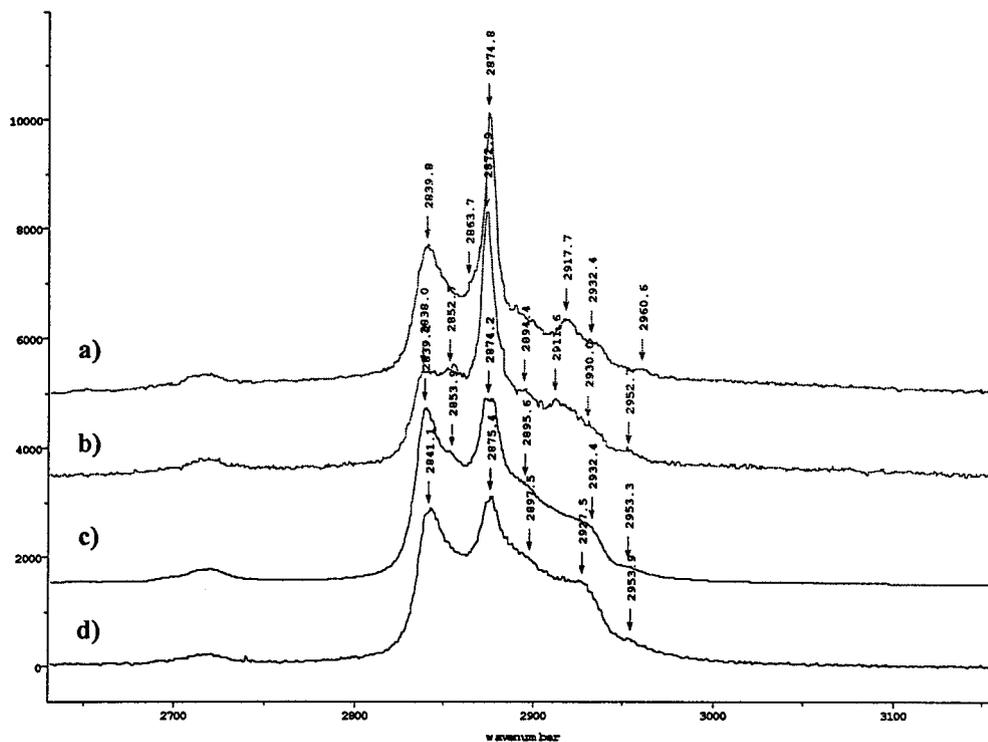


Figure 37 : Spectres Raman ( $\lambda = 514.5$  nm) a) de l'acide stéarique, b) du stéarate de sodium commercial, c) du stéarate de sodium précipité, d) de stéarate de calcium précipité

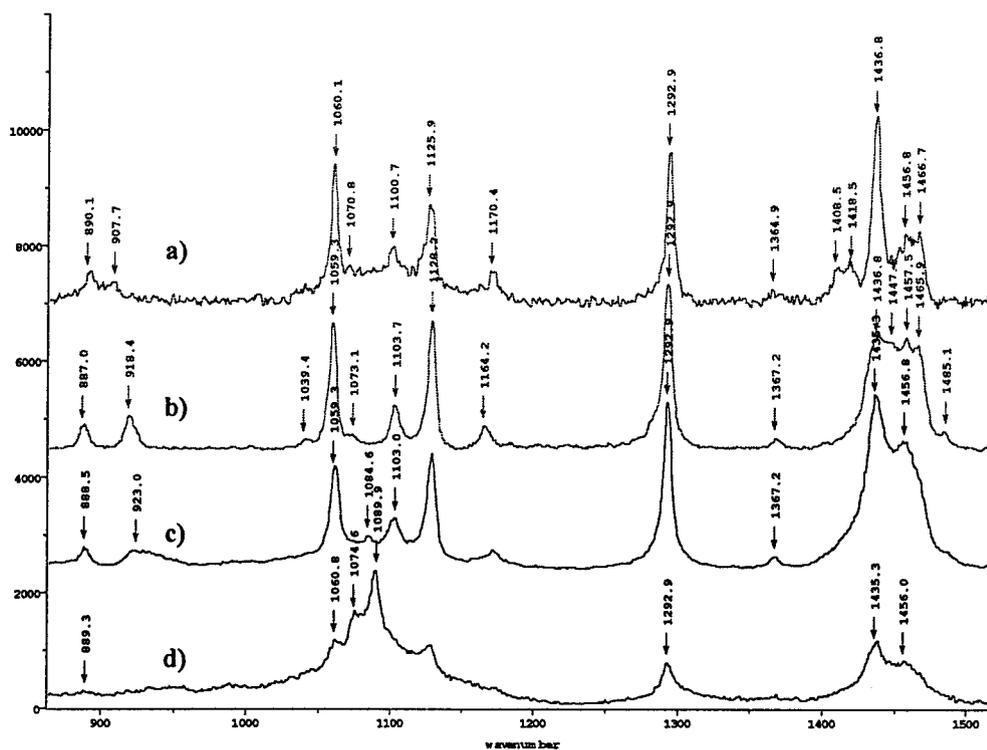


Figure 38 : Spectres Raman ( $\lambda = 514.5$  nm) a) de l'acide stéarique, b) du stéarate de sodium commercial, c) du stéarate de sodium précipité, d) de stéarate de calcium précipité

La dernière zone considérée,  $880-960\text{ cm}^{-1}$ , possède un pic constant pour tous les composés vers  $890\text{ cm}^{-1}$  correspondant à une élancement  $\nu(\text{C-C})$  et d'une bande de torsion  $t(\text{C-O})$  à  $911\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de l'acide. Cette bande est supposée se déplacer dans le cas du sel de sodium à  $920\text{ cm}^{-1}$ , et se dédoubler à  $936$  et  $959\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du sel de calcium sans que l'attribution soit confirmée par des travaux précédents.

L'attribution des modes normaux de vibration aux fréquences expérimentales peut être confirmée par l'observation des spectres enregistrés à la température de l'azote liquide ( $90\text{K}$ ). On remarque en effet que dans la zone  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  (figure 39) les raies subissent un léger affinement ce qui provoque l'apparition d'un plus grand nombre de bandes ainsi qu'un déplacement vers les basses fréquences justifiant d'une meilleure organisation et d'une conformation plus stable des chaînes aliphatiques. L'effet le plus marqué est la plus grande lisibilité de la zone  $800-1500\text{ cm}^{-1}$  (figure 40) avec la distinction possible des différents modes de vibrations.

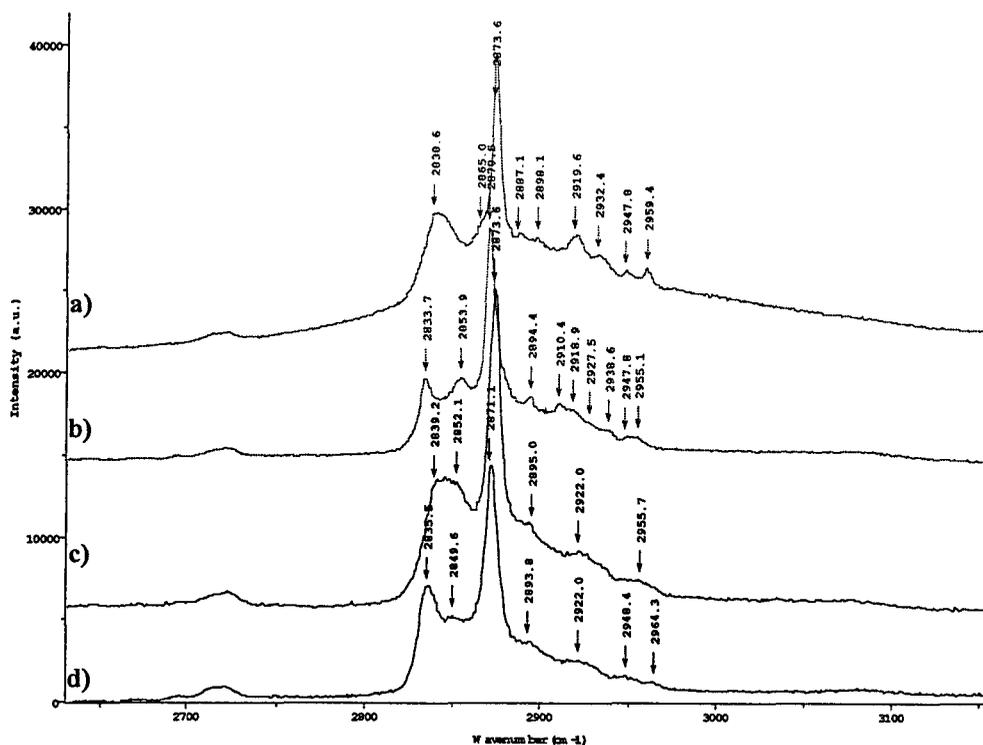


Figure 39 : Spectres Raman ( $\lambda = 514.5\text{ nm}$ ) à  $90\text{ K}$  a) de l'acide stéarique, b) du stéarate de sodium commercial, c) du stéarate de sodium précipité, d) de stéarate de calcium précipité

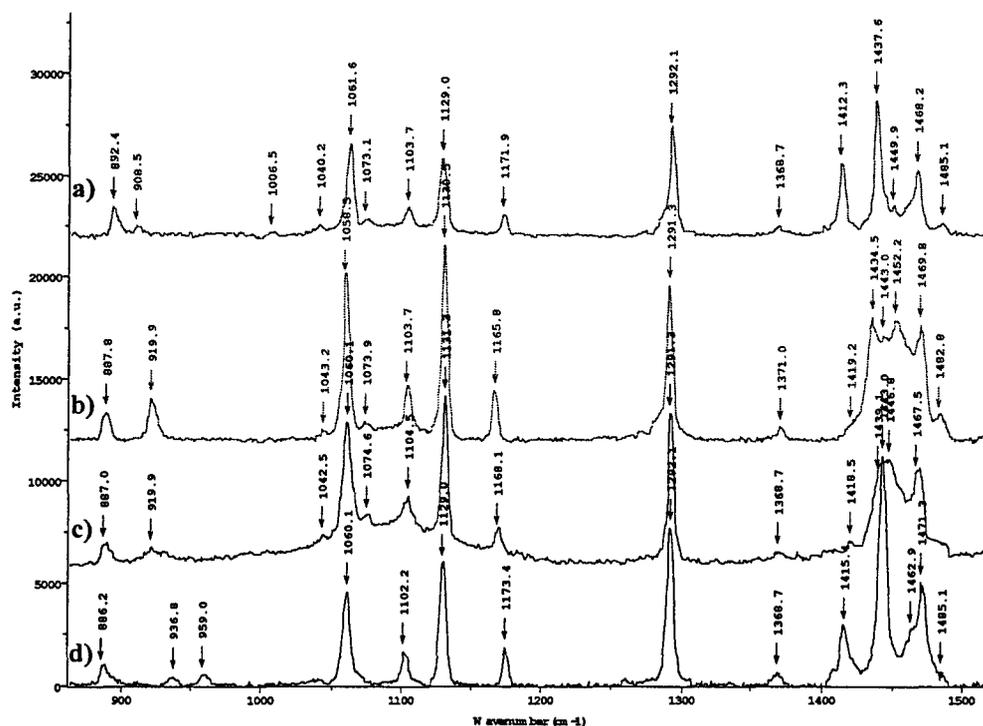


Figure 40 : Spectres Raman ( $\lambda = 514.5$  nm) à 90 K a) de l'acide stéarique, b) du stéarate de sodium commercial, c) du stéarate de sodium précipité, d) de stéarate de calcium précipité

### III-2-2-2 Cas de l'acide oléique et de ses dérivés salins

Nos résultats expérimentaux sont comparés aux attributions de la littérature sur le tableau

8.

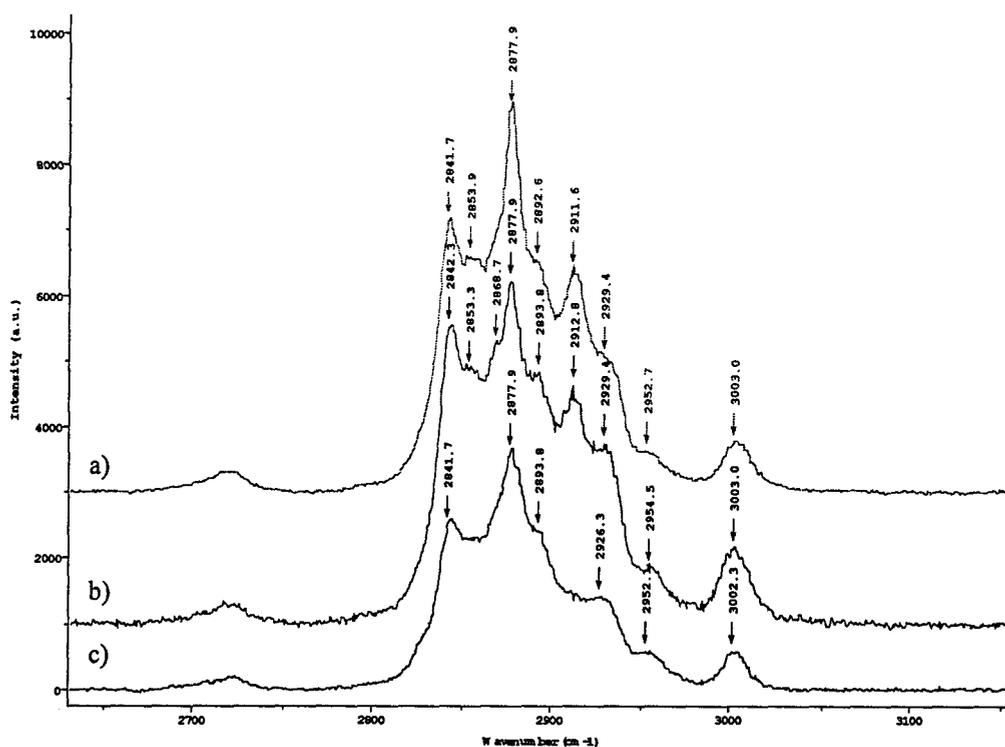
OICa	OINa	[88]	[95]	Attributions
3002	3003	3008	3003	$\nu(=CH-)$
			2980	$\nu(=CH-)$
2952	2953	2957		$\nu_2CH_3, \nu_3CH_3$
2929	2929	2929		$\nu_5CH_2 + 2\delta CH_2$
		2911		
		2904		$\nu OH$
2894	2893			
2878	2878	2892	2880	$\nu_8CH_2$
			2950-2840	Fermi $\nu_5CH_2, \delta, rCH_2$
		2854	2853	$\nu_3CH_2$
2841	2841			
	1654	1656	1657	$\nu_5C=O, \nu C=C$
	1596			

	1555			
1466	1463			
1440	1434	1453		$\delta_s\text{CH}_3, 2r\text{CH}_2$
		1439		$\delta\text{OH}, \nu\text{C-O}$
		1416		$\delta\text{CH}_2$
	1401			
1369	1369	1370		$\delta_s\text{CH}_3$
		1345		$\omega\text{CH}_2$
		1320		$\omega\text{CH}_2$
		1302		t,r (=CH-)
1295	1294			t(CH <sub>2</sub> )
			1275	$\delta(=\text{CH-})$
1267	1265	1270		$\nu\text{C-O}, \delta\text{OH}$
		1263		$\delta(=\text{CH-})$
		1198		$\omega\text{C-C}$
		1173		t,rC-C
		1145		$\nu\text{C-C}$
			1130	$\nu_s\text{CC}$
1119	1120	1119		$\nu\text{C-C}$
		1114		$\nu\text{C-C}$
1093	1093	1094		$\nu\text{C-C}$
		1085		$\nu\text{C-C}$
		1079		$\nu\text{C-C}$
1062	1062	1067		$\nu\text{C-C}$
			1060	$\nu\text{C-C}$
		1036		$\nu\text{C-C}$
		1017		$\nu\text{C-C}$
	961	1002		$\nu\text{C-C}$
955		973		$\gamma(=\text{CH-})$
934		943		rCH <sub>3</sub>
	921	905		$\gamma\text{OH}$
889	890	891		rCH <sub>3</sub>
		870		rCH <sub>3</sub>
		858		rCH <sub>3</sub>
		844		rCH <sub>3</sub>
		815		rCH <sub>2</sub>
		772		rCH <sub>2</sub>
		762		rCH <sub>2</sub>
		738		rCH <sub>2</sub>
		725		rCH <sub>2</sub>
			701	$\delta(\text{C=C-H})$
		676		$\delta\text{COO}$
		630		$\delta\text{COO}$
		602		$\gamma\text{CCO}$
		577		$\delta\text{C=C-C}$
		544		$\gamma\text{C=C-C}$
		512		$\gamma\text{CCO}$
		472		$\delta\text{CCO}$
		455		$\delta\text{CCC}$
		403		$\delta\text{CCO}$
		375		$\delta\text{CCC}$
		350		$\delta\text{CCC}$

		309		$\delta$ CCC
		271		tCH
		235		LA
		220		$\nu$ O-O
Notations : $\nu$ élongation, $\gamma$ déformation, $\delta$ ciseau, r balancement, t torsion, $\omega$ balancement, LA mode longitudinal acoustique				

**Tableau 8 : Attribution des fréquences de vibrations (diffusion Raman) de l'acide oléique (OIH) et des sels correspondants (OIM, avec M = Ca, Na) d'après les références [88, 95].**

Comme précédemment en infrarouge, les spectres enregistrés à température ambiante sont très proches de ceux obtenus pour la famille stéarique.



**Figure 41 : Spectres Raman ( $\lambda = 514.5$  nm) a) de l'oléate de sodium commercial, b) de l'oléate de sodium précipité, c) de l'oléate de calcium précipité**

Dans la plage des élongations  $\nu$ (C-H) (figure 41), on observe un mode supplémentaire à  $3003 \text{ cm}^{-1}$  attribué à l'élongation  $\nu$ (=C-H). Les vibrations de valence symétrique et asymétrique du groupement méthylène  $-\text{CH}_2-$ , respectivement à  $2841$  et  $2878 \text{ cm}^{-1}$ , sont à l'origine des raies les plus intenses du fait du grand nombre de motifs dans la molécule. Les vibrations du méthyle terminal, moins intenses, sont attribuées à la raie à  $2953 \text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation asymétrique alors que la vibration symétrique est supposée apparaître à

2911  $\text{cm}^{-1}$ . Notons que le spectre du sel de calcium est dépourvu de la raie à 2911  $\text{cm}^{-1}$ , bien résolu dans les spectres des autres composés.

La zone de plus basses fréquences (figure 42), 800-1500  $\text{cm}^{-1}$  est globalement similaire pour les trois échantillons avec cependant quelques différences dans la largeur des bandes, ce qui pourrait être significatif d'une hétérogénéité de l'échantillon étudié. On note également l'apparition d'une nouvelle bande peu intense à 1266  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au mode  $\delta(\text{C-H})$ , ainsi que la disparition ou le déplacement de la vibration à 1170  $\text{cm}^{-1}$ . Le massif 1060-1120  $\text{cm}^{-1}$  est très mal résolu, signe de l'hétérogénéité de l'échantillon. De plus on peut observer une importante modification des intensités relatives des trois raies comparativement à la famille stéarique. Enfin, les intensités relatives des pics autour de 900  $\text{cm}^{-1}$  sont plus importantes et semblent permettre de distinguer les différents composés, comme dans le cas du stéarate.

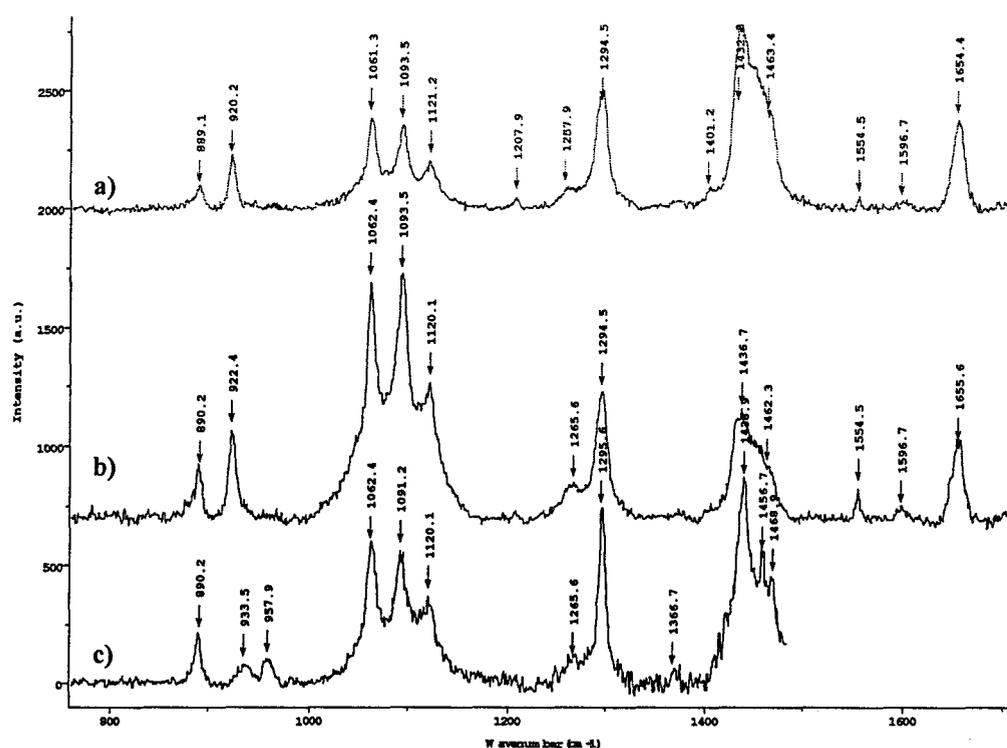


Figure 42 : Spectres Raman ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) a) de l'oléate de sodium commercial, b) de l'oléate de sodium précipité, c) de l'oléate de calcium précipité

### III-2-3 Etude de l'influence de la température sur les spectres de vibration de différents acides gras

#### III-2-3-1 Généralités

Comme nous l'avons vu précédemment, en diffusion Raman, la région spectrale 2800-3050  $\text{cm}^{-1}$  contient les modes d'élongation des groupements C-H appartenant aux groupes méthyle et méthylène. L'abondance des groupes méthyles au sein des longues chaînes alkyles implique que leurs vibrations soient prépondérantes dans cette zone, comme le montrent les raies situés à 2840 et 2875  $\text{cm}^{-1}$ , attribués respectivement aux élongations symétriques et asymétriques du groupe méthylène ( $-\text{CH}_2-$ ). Les bandes plus faibles, 2920 et 2953  $\text{cm}^{-1}$ , sont attribuées aux vibrations symétriques et asymétriques, respectivement, du groupe méthyle ( $-\text{CH}_3$ ) terminal [71]. Bien que les attributions des composantes fines, correspondent aux vibrations principales de cette zone 2800-3050  $\text{cm}^{-1}$ , de nombreuses études se sont attachées à caractériser l'origine de ces bandes plus larges, ou sous-jacentes à ces structures fines. La grande sensibilité de la zone d'élongation des C-H, vis-à-vis des changements de conformation à été depuis fort longtemps mise en évidence lors d'études spectroscopiques sur la caractérisation des lipides [96]. Alors que les vibrations de la chaîne C-C des acides carboxyliques sont caractéristiques de la conformation de la molécule, la zone d'élongation des groupements C-H est sensible aux interactions entre les différentes chaînes [97].

De nombreux auteurs se sont attachés à caractériser les larges bandes spectrales composant le massif 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , qui se superposent à l'élongation asymétrique du groupement méthylénique à 2875  $\text{cm}^{-1}$  et qui sont responsables, de façon très sensible, de la variation d'intensité mesurée. La présence de cette large composante a pour origine une résonance de Fermi entre l'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_2$  et les multiples combinaisons de déformation de type ciseau du groupement  $\text{CH}_2$  proche de 1450  $\text{cm}^{-1}$  [98].

Les études de changements de phases, des lipides organisés en monocouches ou multicouches, en fonction de la température, ont montré que l'évolution en intensité et en fréquence des vibrations des modes  $\nu_a(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  et  $\nu_s(\text{CH}_2)+2\delta(\text{CH}_2)$  est directement liée à l'ordre intermoléculaire, qui lui est relié à la température.

Un grand nombre de rapports d'intensités peuvent être utilisés en tant que paramètres empiriques permettant de suivre les transitions de phase d'un état de gel à celui d'un cristal liquide. Une attention particulière, relative à l'organisation des chaînes, se porte donc sur les intensités des vibrations à 2930, 2875 et 2840  $\text{cm}^{-1}$ , et notamment sur le rapport

$R_1 = I_{\nu_a}(\text{CH}_2)/I_{\nu_s}(\text{CH}_2)$ , soit dans notre cas  $R_1 = I_{2875}/I_{2840}$  [99, 100].

$R_1$  est considéré comme un bon indicateur des forces intra et intermoléculaires. Il est directement lié aux intensités relatives des vibrations asymétriques et symétriques du groupement méthylène. Expérimentalement, il peut varier de 0,7 dans le cas où les chaînes sont très désordonnées, à 1,5 pour des chaînes totalement dans la conformation *trans* et vibrationnellement découplées. Il atteint la valeur de 2,2 pour un motif cristallin hautement ordonné. Pour d'autres auteurs [101, 102], le rapport

$R_2 = I_{\nu_s}(\text{CH}_2)/I_{\{\nu_s(\text{CH}_2)+2\delta(\text{CH}_2)\}}$ , soit dans notre cas  $R_2 = I_{2930}/I_{2840}$  est préféré. En effet l'intensité du pic correspondant à la résonance de Fermi  $\nu_s(\text{CH}_2)+2\delta(\text{CH}_2)$  augmente beaucoup plus que la simple bande  $\nu_s(\text{CH}_2)$  quand on passe d'une structure gauche à une structure *trans*. Le rapport  $R_2$ , très sensible à la conformation des chaînes, diminue donc quand le nombre de défauts augmente. Enfin, certains auteurs [103] privilégient un troisième rapport  $R_3 = I_{\{\nu_s(\text{CH}_2)+2\delta(\text{CH}_2)\}}/I_{\nu_a}(\text{CH}_2) = I_{2930}/I_{2875} = R_2/R_1$  pour observer la transition de phase gel-cristal liquide, notamment dans le cas des phospholipides membranaires. En effet, les deux modes considérés varient en sens opposés lors du passage d'un état ordonné ( $R_3$  faible) à un état moins ordonné ( $R_3$  élevé) puisque l'intensité du pic à  $2930 \text{ cm}^{-1}$  augmente lorsque le désordre s'accroît, alors que celle du pic à  $2875 \text{ cm}^{-1}$  croît lorsque l'ordre augmente.

Même si des facteurs tels que la configuration, l'inclinaison [104] et la mobilité des chaînes, peuvent influencer les rapports considérés, ils permettent, par comparaison à ceux d'une structure cristalline ou d'un milieu désorganisé, de préciser l'ordre latéral quasi-cristallin des chaînes.

Ainsi, s'ils ne permettent pas de conclure précisément et de façon quantitative, de l'arrangement moléculaire, les rapports  $R_1 = I_{2875}/I_{2840}$ ,  $R_2 = I_{2930}/I_{2840}$ , et  $R_3 = I_{2930}/I_{2875}$  n'en demeurent pas moins d'excellents moyens de caractérisation de l'arrangement des chaînes hydrocarbonées.

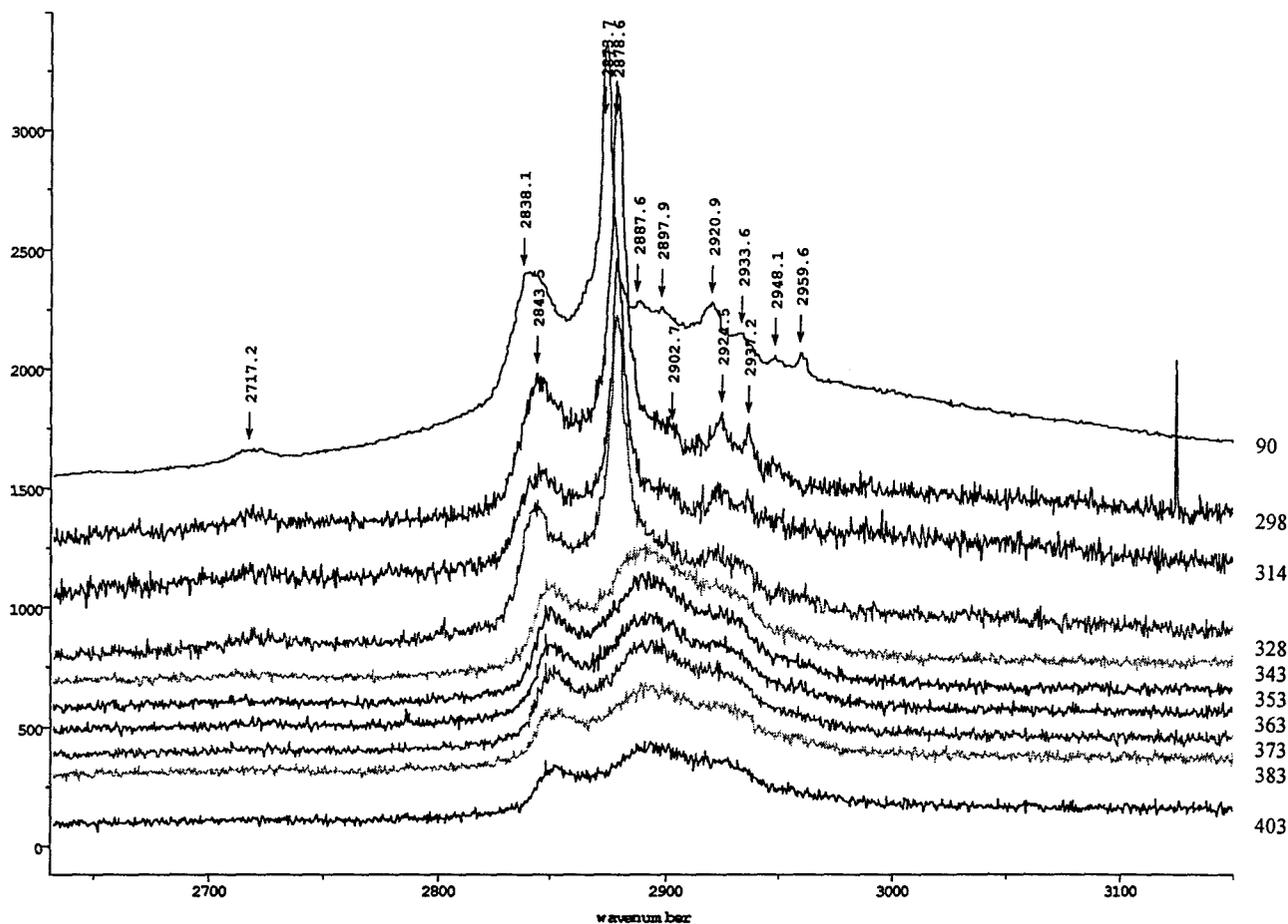
Afin de déterminer l'ordre des chaînes hydrocarbonées adsorbées à la surface de la calcite en fonction des différents paramètres tels que la nature de l'acide gras, sa concentration par rapport à la surface de calcite exposée et les contre-ions en présence, nous avons réalisé une étude en température des sels de l'acide stéarique. L'évolution du profil de la zone d'élongation des C-H,  $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ , est observée en diffusion Raman en fonction de la température et analysée qualitativement au moyen des rapports  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ .

Afin de lever une incertitude sur la position des pics, on intègre la surface sous la courbe sur un intervalle de  $5 \text{ cm}^{-1}$  centré sur la fréquence choisie, après correction de la ligne de base

entre 2770 et 3050  $\text{cm}^{-1}$ . Les surfaces intégrées entre la courbe, non lissée, et la ligne de base, sont ensuite reportées afin d'en calculer les rapports  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  évoqués précédemment.

### III-2-3-2 Interprétation des rapports $R_1$ , $R_2$ et $R_3$

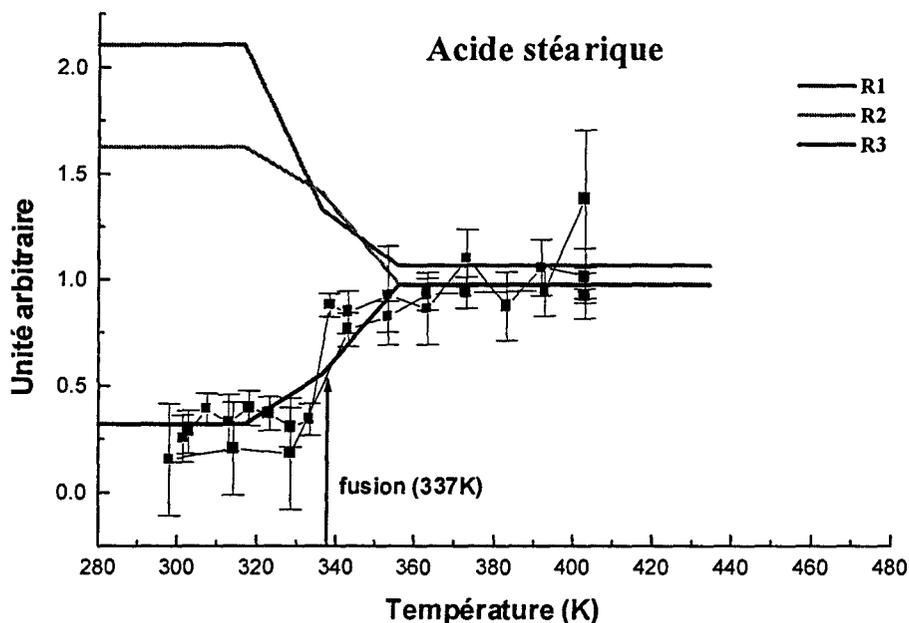
Nous ne décrivons ici que l'étude effectuée sur les composés de la famille stéarique en fonction de la température.



**Figure 43 : Spectres Raman ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) de l'acide stéarique enregistrés à différentes températures (K)**

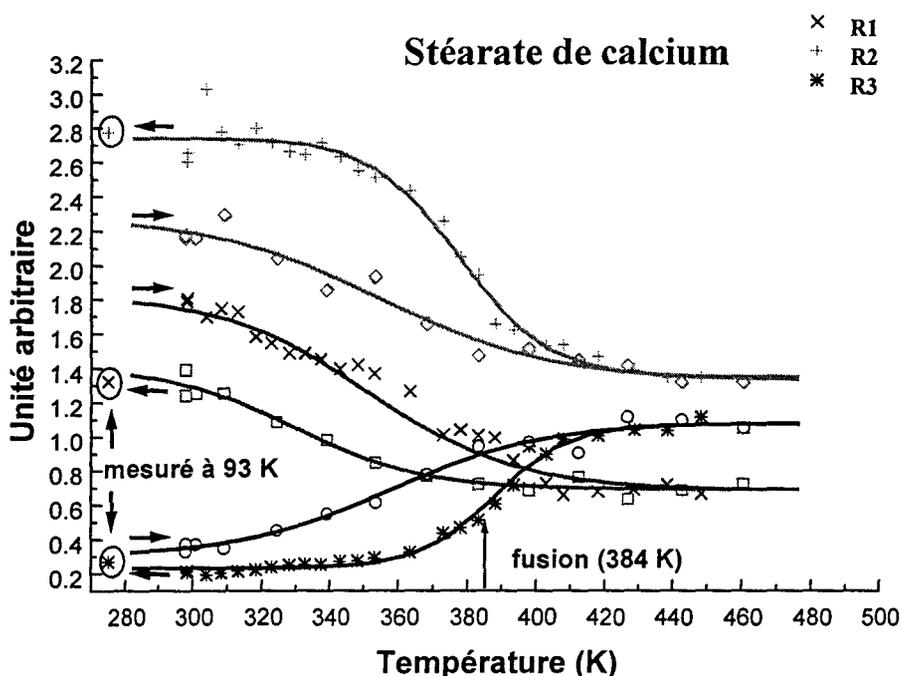
Sur la figure 43 sont représentés quelques spectres de l'acide stéarique enregistrés à des températures différentes au cours d'un cycle de température. Compte tenu de l'incertitude de l'état d'organisation initial des composés et afin de démontrer la réversibilité des phénomènes, plusieurs cycles de température ont été effectués et les résultats sont reproduits sur les figures 44 et 45. On peut ainsi visualiser l'évolution des profils de raies, en fonction des modifications de l'ordre des conformations au sein de la molécule.

Les rapports  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont représentés de 280 K à 480K, sur les figures 44 et 45. Les 2 composés ont un comportement similaire face à une élévation de température, même si les valeurs particulières de leurs rapports diffèrent. Les variations de  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont de types sigmoïdes (selon de modèle de Boltzmann).  $R_1$  et  $R_2$  diminuent avec l'accroissement de  $T$ , alors que  $R_3$  ( $R_3 = R_2/R_1$ ), augmente conformément aux observations de la littérature [93].



**Figure 44 : Evolution des rapports  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  en fonction de la température pour l'acide stéarique**

Dans un souci de clarté et de simplification des illustrations, l'incertitude des mesures réalisées n'est reportée que pour le rapport  $R_1$  dans le cas de l'acide stérique (figure 44). Même si cette incertitude est importante (entre 5 et 20 % de la valeur), elle permet néanmoins de confirmer sans ambiguïté le changement de valeurs pour  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , correspondant à un changement d'état entre les basses et hautes températures.



**Figure 45 : Evolution des rapports  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  en fonction de la température pour le stéarate de calcium**

Nous avons reporté, pour l'acide stéarique (figure 44), la sigmoïde moyenne calculée sur l'ensemble des points expérimentaux dans le cas de l'acide stéarique. En effet, on remarque un phénomène d'hystérésis bien connu et illustré figure 45. Ce phénomène est causé par une modification de l'arrangement moléculaire des chaînes aliphatiques entre la montée et la descente en température, avec généralement une évolution vers un plus grand ordre moléculaire lorsque l'on revient aux basses température après une fusion du solide.

Pour les deux composés, les valeurs de  $R_1$  varient dans l'intervalle attendu de (0,7-2) ce qui démontre une évolution des arrangements comparable aux études précédentes [99, 100]. De plus, l'évolution de  $R_1$ , comprise entre 1,4 et 2, après une première fusion et retour à température ambiante, montre qu'à 298 K, l'organisation des chaînes hydrocarbonées est de type ordonnée (cristal liquide) avec une majorité des chaînes hautement ordonnées, et une conformation totalement *trans*, plutôt que très désordonnées.

D'une façon plus précise, on peut signaler quelques comportements surprenants, telles que celles qui sont supérieures à 2,2 ( $R_1$ ) dans le cas de l'acide stéarique. De même, dans le cas du stéarate de calcium (figure 45), on remarque une évolution vers une moins bonne organisation lors du retour vers les basses températures ( $R_1$  retour), avec notamment la mesure à 93 K qui indique une moindre organisation. En cela le comportement de ces molécules est différent de

celui observé lors des études des membranes ou des couches de type Langmuir-Blodgett, pour lesquelles une évolution globale généralisée est observée. La désorganisation des chaînes, engendrée lors de la fusion, n'apparaît pas comme réversible dans notre cas, tout du moins dans nos conditions expérimentales (temps de stabilisation court, effet thermique du laser). Dans notre cas, les chaînes ont peu de possibilités de s'ordonner car il n'y a pas de préorganisation favorisée, de type couche de LB ou bicouche, à longue distance puisque le produit est brut, et subit des variations de température relativement rapides à l'échelle de la réorganisation moléculaire.

Aux vues du comportement particulier de la famille stéarique lors de l'étude en température que nous avons réalisée, les rapports  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  sont considérés dans notre cas comme des outils qualitatifs de l'arrangement moléculaire, permettant de préciser simplement un état désorganisé ou organisé, mais sans distinction quantitative possible.

Sur l'intervalle de température parcouru, nous avons modélisé un comportement idéal de type sigmoïde pour les rapports  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  et la sigmoïde moyenne nous permet de déterminer précisément la position du point d'inflexion correspondant à la température de transition de phase entre l'état cristal liquide (solide) et l'état de gel (fondu). Les températures de transition relevées sont de 337 K (64 °C) pour l'acide stéarique, 384 K (111 °C) pour le stéarate de calcium, et 398 K (125 °C) pour le stéarate de sodium. Elles sont en bon accord avec la température de fusion de l'acide stéarique, 69 °C.

A travers ces résultats, on voit le supplément d'information apporté par la spectroscopie Raman dans l'étude de structures moléculaires organisées.

### III-2-3-3 Conclusion

Bien que la région d'élongation des liaisons C-H,  $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ , soit dense et complexe, les modifications en intensité et en fréquence dans les transitions vibrationnelles caractéristiques des groupements  $\text{CH}_2$  peuvent être utilisées pour évaluer l'arrangement des chaînes hydrocarbonées [103]. Dans les spectres Raman, les modifications d'intensité relative des raies  $2845$ ,  $2880$  et  $2930\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température, sont indicatrices de l'évolution de l'état d'organisation moléculaire, par comparaison à des structures moléculaires organisées de référence de type membranaires ou cristallines.

## CHAPITRE IV

### SPECTROMETRIE INFRAROUGE – ISOTHERME D'ADSORPTION

La connaissance des quantités d'acides gras associés et associables à la calcite est primordiale pour toutes les applications évoquées dans le Chapitre I, mais aussi pour une interprétation des données spectrométriques. Des résultats crédibles en ce domaine ont été publiés récemment (figures 15, et 16) et serviront de base à l'interprétation des résultats spectroscopiques. Les méthodes utilisées pour déterminer avec précision les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont lourdes à mettre en œuvre, car elles nécessitent des produits marqués isotopiquement  $^{14}\text{C}$  et  $^3\text{H}$  [8] pour travailler dans des domaines de concentration les plus proches possibles des conditions naturelles. La spectrométrie infrarouge est susceptible de fournir des arguments structuraux intéressant la fixation des molécules organiques sur la surface minérale ainsi que la conformation et l'arrangement des molécules dans les agrégats de la surface. Un autre objectif a guidé notre démarche : l'évaluation de la spectrométrie infrarouge comme méthode d'analyse moléculaire quantitative des quantités d'acide gras associées à la calcite pulvérulente, à partir des mesures les plus proches des conditions *in situ*.

#### IV-1 Conditions expérimentales

##### IV-1-1 Morphologie et granulométrie des échantillons de calcite

La majorité des expériences réalisées en spectrométrie infrarouge a été réalisée avec une calcite polycristalline de morphologie et de granulométrie bien définies. La morphologie des cristaux est uniforme et pseudo-cubique avec une arête de dimension moyenne 10 $\mu\text{m}$ . D'autres morphologies et granulométries de calcite ont été utilisées (sphérulite). La plus petite granulométrie utilisée a été une suspension aqueuse de calcite submicronique. Les résultats spectroscopiques qualitatifs obtenus étant identiques à ceux observés dans le cas de cristaux pseudo-cubiques, il ne sera pas fait état dans le détail de toutes les observations réalisées avec des morphologies ou granulométries différentes.

Une estimation de la surface spécifique a été effectuée à partir d'un calcul de la surface d'une cristallite cubique de  $10 \mu\text{m}$  d'arête et de densité  $d=2,7$ .

$S (\text{m}^2.\text{g}^{-1}) = \text{surface}/\text{masse} = 6a^2 / (1000*d*a^3)$ , soit pour la calcite utilisée au cours de notre étude  $S = 0,22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . A titre de comparaison, la surface spécifique calculée par adsorption de gaz (BET) [67], est  $23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour une taille de grain moyenne de  $0.07 \mu\text{m}$ , ce qui d'après notre calcul donnerait  $31 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , soit un écart de 33 %. Même si notre estimation paraît grossière, elle permet néanmoins une appréciation de l'ordre de grandeur de la surface spécifique, qui est raisonnable pour évaluer en terme de couche, l'adsorption d'acide gras en tenant compte de son encombrement moléculaire à partir de critères également géométriques (voir § I-3).

#### IV-1-2 Préparation des solutions de sels d'acides gras

Les solutions stocks des sels d'acide gras (stéarate et oléate de sodium) sont préparées à partir des suspensions aqueuses dégazées (eau ultra pure), par sonification et éventuellement par chauffage entre  $50$  et  $60^\circ\text{C}$  pour favoriser l'homogénéisation. Elles sont ensuite conservées à l'abri de l'air et de la lumière. Les ultrasons permettent de disperser les agrégats en suspension ou les vésicules, micelles ou molécules pour la partie dite soluble du composé [105, 106]. Il est à signaler qu'une partie des molécules reste à l'interface (eau-atmosphère) ainsi que sur les parois du récipient, préalablement traité par un mélange sulfochromique, rincé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à  $150^\circ\text{C}$ .

#### IV-1-3 Méthodologie de la mise en contact (calcite – acide gras) en milieu aqueux

Une quantité de calcite pulvérulente est mise en suspension dans une eau dite « stabilisée ». Il s'agit concrètement d'une eau en contact plusieurs jours avec une suspension de calcite. Une quantité calculée de la solution stock d'oléate de sodium (ou de stéarate de sodium) est introduite au moyen d'une micropipette automatique au sein de la suspension sous agitation. Le pH, contrôlé au début et au cours de la mise en contact, est maintenu dans l'intervalle  $\{8,5-10\}$  pour l'ensemble des échantillons *via* l'addition de HCl ou NaOH le cas échéant.

La notion de monocouche théorique permet de mieux concrétiser l'adsorption. Ainsi, pour 100 mg de calcite représentant une aire de 0,022 m<sup>2</sup>, on aura une couverture totale de la calcite par une monocouche de molécules amphiphiles (stéarate ou oléate) pour des masses respectivement de 41,5 µg et 28,5 µg, soit 0,04 et 0,028 % massique. On suppose une adsorption sur la calcite par l'intermédiaire de la fonction carboxylate. Celle-ci doit tenir compte de l'encombrement moléculaire de l'acide gras au niveau de la surface, soit 0,25 [91] et 0,34 nm<sup>2</sup> pour le stéarate et l'oléate respectivement. C'est une notion tout à fait arbitraire de l'adsorption mais qui a l'avantage d'être représentative.

#### IV-1-4 Méthode quantitative par spectrométrie infrarouge

L'objectif de cette méthode est d'être un moyen rapide d'estimation quantitative à partir d'un simple spectre d'adsorption infrarouge avec une quantité minimum d'échantillon.

Des spectres infrarouge utilisant la technique de transmission au travers d'une pastille de KBr ont été enregistrés pour des mélanges mécaniques d'oléate de sodium et de calcite dans la gamme {0–50%} en masse. Afin d'obtenir un signal exploitable ainsi qu'une bonne résistance mécanique des pastilles de KBr, la quantité de mélange (oléate de sodium–calcite) par rapport à la quantité de KBr a été choisie à 0,7% en masse. Compte tenu des interférences spectrales entre l'oléate de sodium et la calcite (figure 46), l'intervalle 3009–2850 cm<sup>-1</sup> est choisi comme caractéristique principalement de l'ion organique ( $\nu_{\text{CH}}$  à 3009, 2956, 2920, 2850), alors que les bandes à 2510, 876 et 712 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques exclusivement de la calcite.

Douze rapports d'intensités (4 x 3) sont donc considérés (tableau 9). Les coefficients de régression ont été calculés pour les courbes (Intensité relative-% massique) et sont supérieurs à 0,96. On peut donc estimer que les droites de régression calculées sont représentatives de la relation (Intensité relative-% massique).

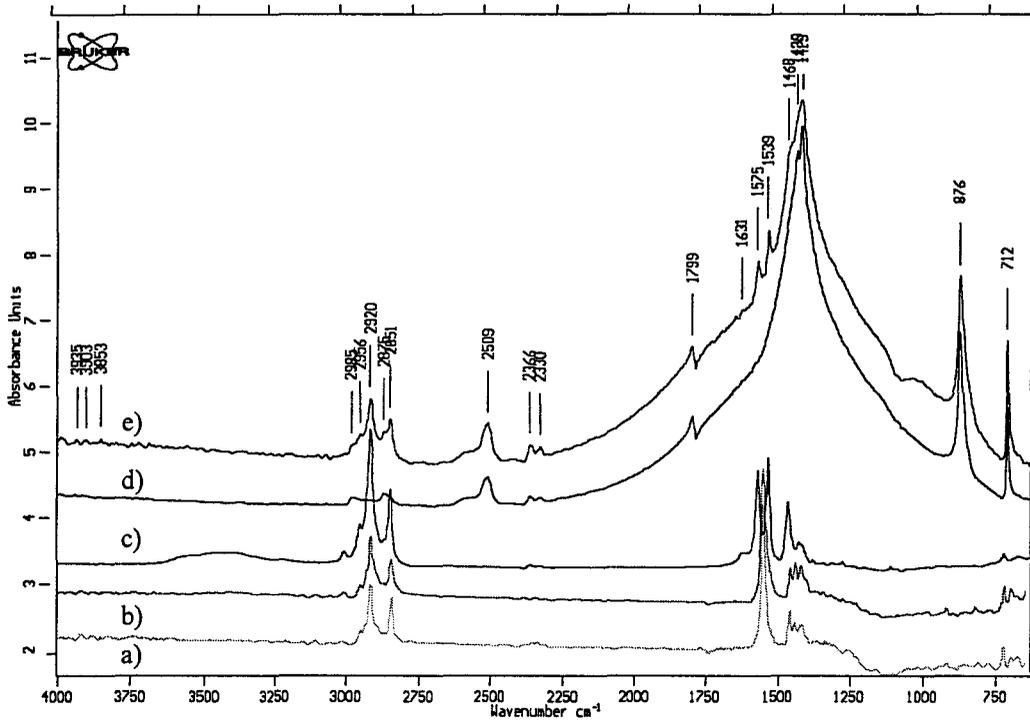


Figure 46 : Spectres FTIR de : a) acide oléique, b) oléate de sodium, c) oléate de calcium, d) calcite, e) oléate adsorbé sur la calcite

Concentration en acide gras	A3009 C2510	A2956 C2510	A2920 C2510	A2850 C2510	A3009 C876	A2956 C876	A2920 C876	A2850 C876	A3009 C712	A2956 C712	A2920 C712	A2850 C712
0,00%	0,000	1,738	0,770		0,000	0,193	0,085		0,000	0,030	0,013	
0,42%	0,257	1,605	0,866		0,029	0,180	0,097		0,003	0,020	0,011	
0,81%	0,297	1,119	1,092		0,031	0,117	0,114		0,004	0,015	0,015	
1,94%	0,091	1,688	0,728		0,008	0,153	0,066		0,002	0,028	0,012	
4,69%	0,796	3,255	2,226		0,069	0,284	0,194		0,013	0,052	0,035	
10,22%	2,040	6,341	4,550	4,104	0,308	0,956	0,686	0,619	0,023	0,070	0,051	0,046
22,72%	4,027	18,296	13,641	18,360	0,383	1,741	1,298	1,747	0,059	0,270	0,201	0,271
48,69%	11,143	52,168	39,290	65,548	1,621	7,588	5,715	9,534	0,160	0,750	0,565	0,942
a	23,25	109,3	78,14	163,07	3,35	15,84	11,08	24,21	0,33	1,57	1,12	2,36
b	-0,48	-2,95	-0,84	-15,03	-0,11	-0,65	-0,20	-2,62	0,00	-0,04	-0,01	-0,22
régression	0,989	0,988	0,988	0,994	0,969	0,969	0,969	0,978	0,987	0,986	0,987	0,996

Tableau 9 : Régression linéaire réalisée à partir des rapports d'intensités (acide gras/calcite) ; ( $y=ax+b$ ) où a représente la pente et b, l'ordonnée à l'origine

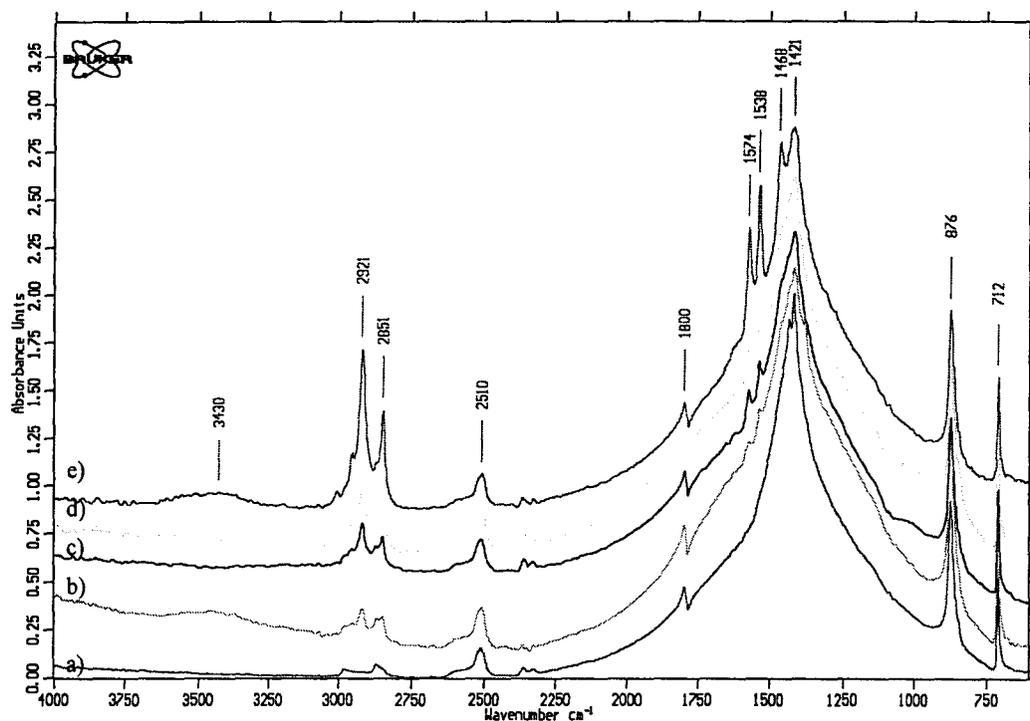
Les relations linéaires (Intensité-% massique) permettent d'estimer les quantités d'acide gras déposées sur un échantillon de calcite en poudre après échantillonnage dans une pastille de KBr. Toutefois, la méthode ne permet plus d'estimation raisonnable de la quantité d'acide gras pour des rapports massiques inférieurs à 1 %. Il est à remarquer que cette valeur correspond à environ 25 monocouches. Il aurait été possible d'améliorer la sensibilité de la méthode par spectrométrie infrarouge en utilisant les méthodes quantitatives par l'analyse numérique des données spectroscopiques et en utilisant des calibrations plus nombreuses. Ce travail constitue une recherche en elle-même, et il ne nous a pas paru indispensable de la mettre en œuvre à ce stade de l'étude.

Il est à signaler que la technique de pastillage dans le KBr peut induire des échanges cationiques entre  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  [107]. D'autre part, la faisabilité de la méthode a été testée sur des mélanges mécaniques (oléate de sodium–calcite), sans se soucier des phénomènes d'adsorption. Cette approximation est justifiée par le fait que les intensités des bandes d'adsorption correspondant aux modes  $\nu\text{CH}$  sont peu modifiées par l'adsorption. En conséquence, cette méthode peut être transposée à l'étude des adsorbats d'oléate sur la calcite.

## **IV-2 Spectrométrie infrarouge par transmission**

### **IV-2-1 Adsorption du stéarate de calcium sur la calcite. Etude qualitative**

Une série d'expériences sur l'adsorption du stéarate de sodium sur la calcite en milieu aqueux a été effectuée en fonction de la quantité de stéarate de sodium ajoutée. Après mise en contact, les cristallites sont séparées par décantation, lavées et séchées. Après pastillage dans KBr, dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, les spectres infrarouge sont enregistrés (figure 47). On peut remarquer que les spectres du stéarate de calcium et de la calcite se superposent sur de larges bandes spectrales. La calcite possède de très larges bandes d'absorption, correspondant aux harmoniques ou combinaisons des fréquences fondamentales, notamment sur les intervalles 3000-2800, 2600-2500, et de 2400 à 800  $\text{cm}^{-1}$ . Or on remarque que le sel d'acide gras, détecté sous forme de précipité, est principalement perceptible sur l'intervalle 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  et autour de 1575 et 1540  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 47 : Adsorption de stéarate observée par transmission (KBr) en fonction du rapport massique (%) initial en sel d'oléate a) 0 ; b) 4,8 ; c) 4,6 ; d) 4,8 et e) 16 % d'oléate de sodium**

Après comparaison avec les spectres de composés de référence présentés sur la figure 46 (les dérivés oléiques et stéariques ayant des spectres d'absorption similaires), il est possible d'affirmer que, dans ces conditions expérimentales, l'espèce adsorbée possède un spectre analogue à celui du sel de calcium massique. Les bandes caractéristiques de la calcite sont quant à elles identiques à celles de la calcite pure. Il est à signaler l'absence de bandes intenses vers  $3800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ , dans la zone caractéristique des vibrations  $\nu\text{OH}$ , ce qui implique une faible hydratation de la calcite avant et après adsorption.

Il est maintenant bien établi que le spectre de stéarate de calcium possède deux bandes d'adsorption infrarouge situées à  $1575$  et  $1540\text{ cm}^{-1}$  qui sont issues de la vibration d'élongation asymétrique du groupement carboxylate. Dans le cas du sel de sodium ou de potassium, cette vibration correspond à une seule bande vers  $1560\text{ cm}^{-1}$  [60,108,109].

IV-2-2 Adsorption de l'oléate de sodium sur la calcite. Etude quantitative

Afin d'évaluer les quantités d'oléate de sodium adsorbées sur la calcite, nous avons réalisé sur une série d'expériences d'adsorption, des mesures en parallèle par spectrométrie infrarouge en transmission et par analyse chimique. Le tableau 10 donne les résultats de l'estimation par la méthode infrarouge à partir de l'étalonnage effectué au I-4.

Rapport massique initial	Concentration initiale en oléate de sodium (mol.l <sup>-1</sup> )	Rapport massique adsorbé
16%	$2.10^{-3}$	10%
4,8%	$3.10^{-4}$	5%
4,6%	$1,6.10^{-3}$	4%
4,8%	$5.10^{-3}$	3%
0	0	0

**Tableau 10 : Rapport massique initial et après adsorption d'oléate de sodium sur calcite**

Les analyses chimiques (GC) portent sur les quantités d'oléate adsorbées sur la calcite et sur les quantités résiduelles en solution. Les résultats sont rapportés sur le tableau 11.

Expérience	Mélange mécanique	I	II	III	IV	V	VI	VII
% massique	1,5 %	2,45 %	2,50 %	4,8 %	4,8 %	4,8 %	9,1 %	9,1 %
GC sur la liqueur	/	/	/	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$
GC sur la calcite	/	/	/	3,1 %	4,1 %	3,4 %	7,1 %	7,6 %
Régression par IR	2 %	2 %	3 %	4 %	5 %	4 %	10 %	11 %

**Tableau 11 : Rapport massique déterminé par GC après adsorption d'oléate de sodium sur calcite**

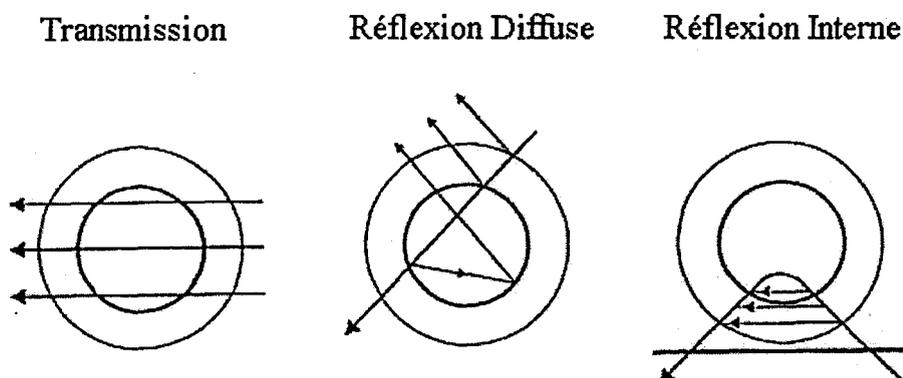
L'analyse des résultats permet les déductions suivantes. Tout d'abord, la solution mère, dans laquelle ont baigné la calcite et l'oléate, ne contient quasiment plus d'acide gras

(quantité  $\varepsilon = 0$ ) alors que, comme la suite le montrera, nous travaillons à des concentrations bien supérieures à celles nécessaires pour le recouvrement complet de la calcite. De même, la quantité totale d'acide gras retenu à la surface est très supérieure à la quantité théorique de recouvrement de la calcite (une monocouche théorique  $\sim 0,04$  %). Cette quantité totale d'oléate est cependant bien inférieure à la quantité introduite.

### IV-3 Spectrométrie infrarouge par réflexion diffuse DRIFTS

Face aux limitations imposées par la technique de spectrométrie par transmission au travers d'une pastille de KBr, nous avons testé pour notre étude la technique par réflexion diffuse, avec comme souci majeur la détectivité.

L'onde infrarouge incidente subit de la part du solide pulvérulent des réflexions, des réfractions et des diffusions multiples avant d'être réfléchi et collectée. Cette technique présente une plus grande sensibilité aux espèces de surface (figure 48).



**Figure 48 : Représentation schématique des trajets optiques du faisceau IR dans le cas de la transmission, réflexion diffuse et réflexion interne**

Du fait de la trop grande absorption de la calcite par son mode à  $1400\text{ cm}^{-1}$ , il est nécessaire de disperser la calcite enrobée dans du KBr en poudre pour éviter la saturation des bandes. Le spectre présenté à la figure 49 pour une adsorption à 2% en masse de stéarate, présente les caractéristiques déjà obtenues par transmission avec un très bon rapport signal/bruit. Toutefois, les conditions d'obtention des spectres (voir partie expérimentale)

ainsi que les bandes d'absorption de la calcite (fondamentales et harmoniques) rendent illusoire toute détermination quantitative reproductible par la technique DRIFTS. Les résultats obtenus figure 49 montrent une très grande sensibilité de la technique pour un taux d'adsorption faible (2%).

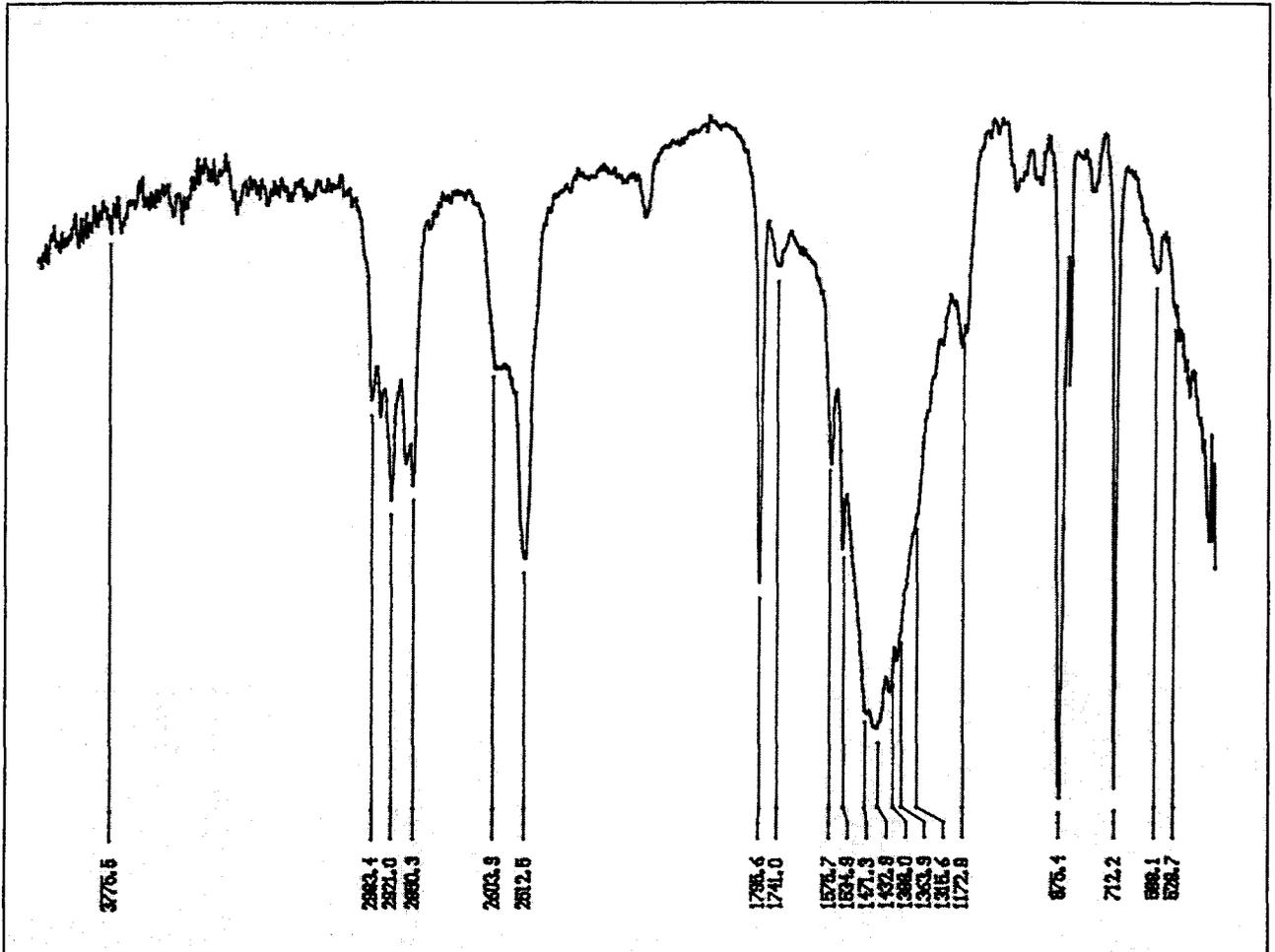


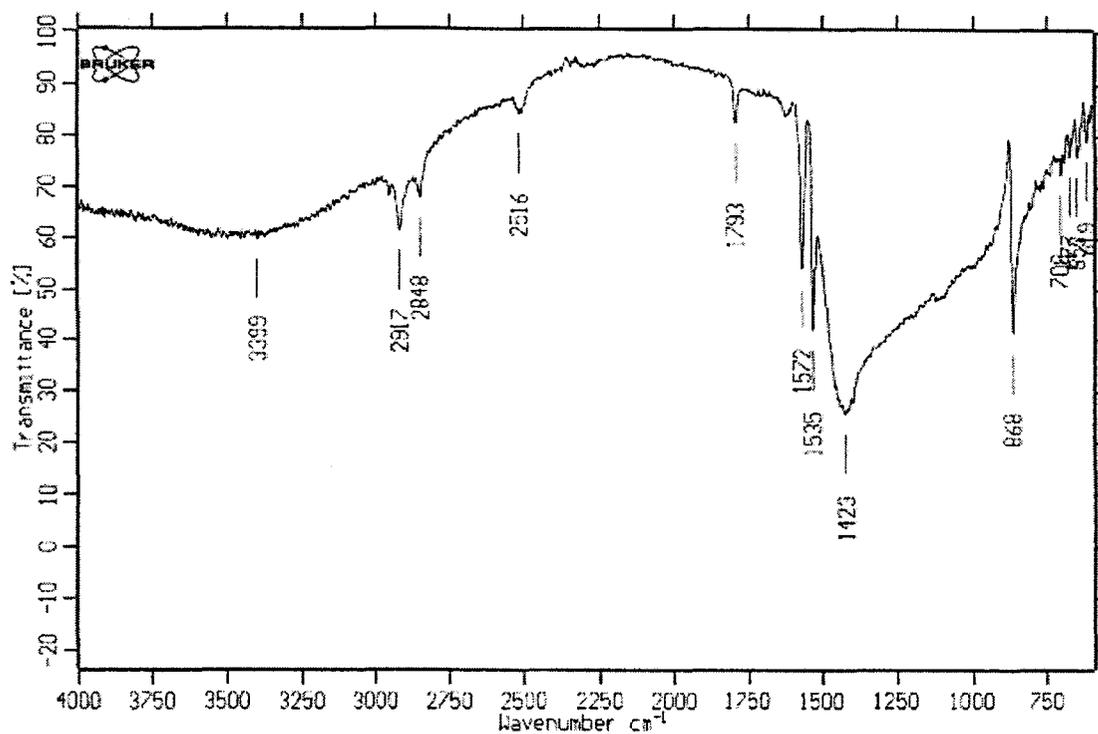
Figure 49 : Spectre DRIFT de stéarate adsorbé à 2% massique sur la calcite

#### VI-4 Microspectrométrie IRTF

Des cristaux de calcite sont mis en contact avec du stéarate de sodium à 10% en masse dans les conditions expérimentales habituelles. Les cristaux de calcite mis en contact avec une solution d'acide gras, sont extraits et rincés à l'eau, puis déposés sur différents supports. Nous avons, du fait de la très grande absorption de la calcite, travaillé sur des pastilles de silicium,

utilisées généralement pour des études de transmission, et sur des pastilles d'aluminium, afin d'obtenir une meilleure réflexion du signal collecté par l'objectif du microscope.

Un spectre est présenté sur la figure 50. Le spectre montre clairement et de façon distincte aux fréquences attendues les bandes d'absorption du stéarate. Cependant on note que la ligne de base est fortement perturbée, ce qui empêche toute quantification dans des termes acceptables. La sensibilité apparaît bien moindre que celle obtenue par les méthodes globales (figure 46). D'autres essais, effectués sur différents cristaux, montrent une certaine hétérogénéité du recouvrement de la calcite par le stéarate.



**Figure 50 : Spectre de microspectrométrie IRTF de stéarate adsorbé à 10% massique sur la calcite**

#### **IV-5 Spectrométrie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR) – Etude *in situ***

Les techniques par transmission et par réflexion diffuse imposent d'extraire les cristaux de calcite avant toute mesure. La filtration présente des inconvénients et nous avons préféré le lavage par décantation et le séchage en étuve. Néanmoins, cette procédure peut induire des transformations chimiques et biochimiques (bactéries). Nous avons orienté nos investigations vers les méthodes *in situ*. Le principal problème en absorption infrarouge, est la gêne provoquée par l'eau qui absorbe sur un très grand domaine et ne laisse que très peu de zones spectrales libres. Une des solutions permettant de s'affranchir de l'absorption due à l'eau, est la spectroscopie d'absorption infrarouge en mode de réflexion totale atténuée (ATR). En effet, dans cette technique une très faible épaisseur est analysée, ce qui permet de s'affranchir des absorptions intenses de certains composés (figure 48). L'interaction de l'onde infrarouge incidente, avec la surface externe des particules est ainsi favorisée dans le cas de l'ATR. La profondeur analysée est fonction de la longueur d'onde, elle est d'environ 1  $\mu\text{m}$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Les études sont réalisées dans les conditions expérimentales habituelles. Le sel d'acide gras est injecté par une micro-pipette, sous agitation magnétique, immédiatement après l'incorporation de la calcite, afin de minimiser la dissolution du carbonate de calcium et de favoriser l'adsorption. L'agitation est maintenue pendant toute la durée de mise en contact. Afin d'éviter d'éventuelles erreurs, les échantillons sont transférés sur le cristal d'ATR en forme de cuvette, via une pipette, sans qu'il soit nécessaire de les exposer à l'air. Une fois le dépôt réalisé, l'échantillon est pressé de façon contrôlée pour faciliter le contact particule-cristal ATR, et la solution en contact est en partie expulsée.

Différents cristaux d'ATR ont été utilisés, afin de s'affranchir d'un effet parasite entre la surface du cristal et l'acide gras adsorbé. La caractérisation de nos échantillons a donc été réalisée *in situ*, en essayant de dénaturer le moins possible l'adsorbat et en travaillant directement sur l'interface (eau-calcite).

Nos recherches ont porté principalement sur l'oléate de sodium qui est plus favorable à une étude d'adsorption à concentration élevée. Néanmoins les échantillons de calcite traités en parallèle par de l'oléate et du stéarate, n'ont pas montré de différence notable sur les quantités adsorbées.

Les spectres correspondant à différentes concentrations d'oléate sont rassemblés sur la figure 51. Le tableau 12 rappelle les conditions expérimentales ainsi que la quantification estimée par spectrométrie infrarouge.

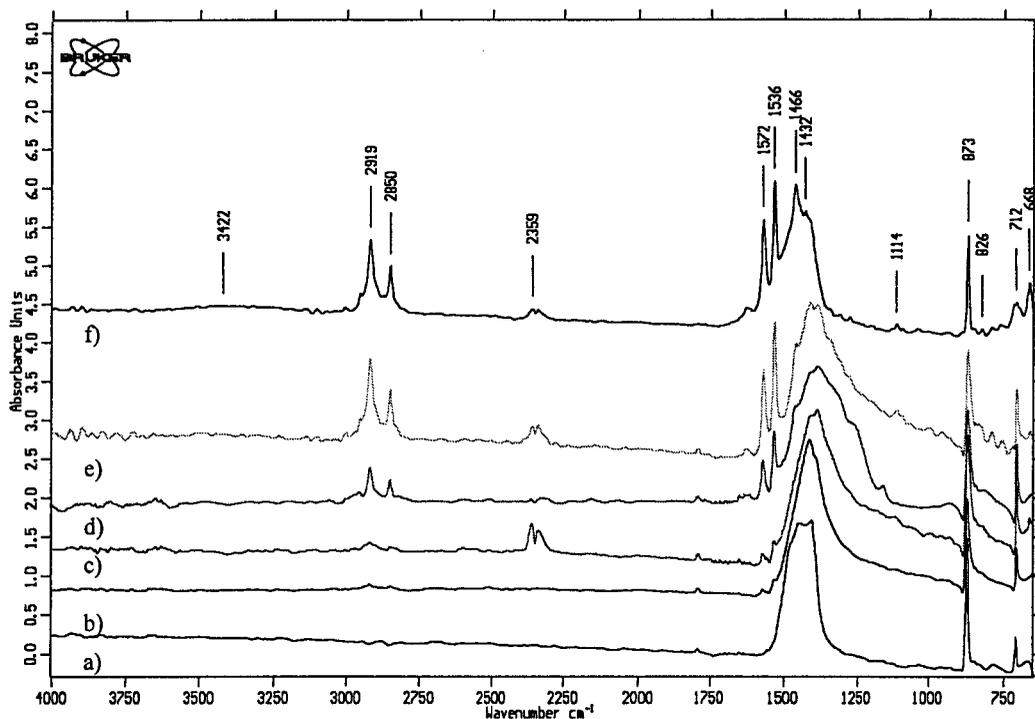


Figure 51 : Adsorption d'oléate observée par ATR en fonction du rapport massique (%) initial en oléate de sodium a) 0 ; b) 1 ; c) 1 ; d) 2,5 ; e) 3 ; f) 50 % d'oléate de sodium

Echantillon	Rapport massique initial	Rapport massique estimé spectroscopiquement	Concentration initiale en oléate (mol.l <sup>-1</sup> )
1	0	0 %*	0
2	1 %	6 %	2 10 <sup>-4</sup>
3	1 %	6 %*	2 10 <sup>-4</sup>
4	1 %	8 %*	5 10 <sup>-5</sup>
5	1,5 %	6 %	1.8 10 <sup>-4</sup>
6	2,5 %	8 %*	1.7 10 <sup>-3</sup>
7	3 %	10 %*	4 10 <sup>-4</sup>
8	3 %	17 %	3 10 <sup>-3</sup>
9	10 %	11 %	1.5 10 <sup>-3</sup>
10	17 %	11 %	2.6 10 <sup>-3</sup>
11	50 %	28 %*	6 10 <sup>-3</sup>

Les spectres des échantillons marqués \* sont reproduits sur la figure 51

Tableau 12 : Quantification par transmission IR à partir de la régression linéaire

Les concentrations d'oléate utilisées sont beaucoup plus élevées que celles employées pour déterminer les isothermes d'adsorption des sels d'acides gras saturés.

Les quantités d'oléate adsorbé sur la surface de la calcite, estimées par régression linéaire à partir de la calibration réalisée en transmission, sont surestimées. Ceci provient directement de l'échantillonnage et de la technique de mesure. En effet, on a expliqué précédemment que l'ATR permettait de sonder préférentiellement les couches externes. Ceci entraîne, par rapport à une mesure de transmission globale, une surestimation de la quantité d'acide gras déposé puisque les répartitions des espèces présentes dans l'épaisseur analysée ne sont pas représentatives du rapport massique total de l'échantillon. Les valeurs du tableau sont en fait valables pour une couche analysée d'environ 1 à 2  $\mu\text{m}$  bien inférieure à la taille des cristallites. La quantité relative de sel d'acide gras/calcite est bien supérieure à la quantité globale.

Sur la gamme de concentration employée, de  $10^{-7}$  à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , aucune détection d'oléate ou de stéarate, n'a été possible, pour une concentration inférieure à  $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ , et pour un rapport massique (initial) inférieur à 1 %. L'utilisation de différents cristaux d'ATR ne nous a pas permis d'obtenir une meilleure détection dans les zones spectrales délicates que nous avons étudiées. Même une étude réalisée en ATR diamant en pressant très fortement sur un macrocristal de calcite, qui contenait des quantités détectables en diffusion Raman, n'a pas permis de détection tangible de molécule organique.

#### **IV-6 Discussion**

L'analyse des résultats de la spectrométrie d'absorption infrarouge par les différentes techniques, transmission, réflexion diffuse, microspectrométrie, réflexion totale atténuée du stéarate et de l'oléate adsorbé sur la calcite en milieu aqueux, met en évidence une seule espèce adsorbée : le sel de calcium correspondant. Cette conclusion est déduite de l'analogie entre les spectres expérimentaux (figures 47, 51) et les spectres de référence (figure 46). Dans la gamme de concentration qui nous permet de visualiser l'adsorption en spectrométrie infrarouge, une telle hypothèse est en accord avec les travaux précédents, compte tenu des moyens d'analyse et des conditions opératoires qui étaient les nôtres.

La présence des deux bandes, caractéristiques du groupement carboxylate complexant un ion calcium, se retrouve sur tous les spectres même aux concentrations les plus faibles, pour tous les sels d'acide gras utilisés.

Les bandes attribuables à l'eau d'hydratation de la surface vers  $3600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ ) et  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ) sont toujours très faibles. Ceci indique une hydratation presque inexistante pour la calcite au seuil de sensibilité de cette technique. La modification du profil des raies de la calcite de sur l'intervalle  $1450\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  peuvent être expliquées par une coïncidence des indices optiques du cristal d'ATR et du matériau analysé.

Les bandes d'absorption infrarouge attribuables aux modes  $\nu\text{CH}$  de l'ion stéarate ou oléate sont, avec les bandes correspondant au mode  $\nu\text{C}=\text{O}$ , les grandeurs indicatrices de l'adsorption des sels organiques. Les variations en valeur des nombres d'onde et intensités relatives, entre les composés massiques (distéarate de calcium et dioléate de calcium) et les composés adsorbés, sont trop faibles pour être représentatives d'un changement de conformation de la chaîne alkyle ou de l'arrangement moléculaire.

La spectrométrie infrarouge permet une estimation rapide des quantités adsorbées pourvu qu'elles soient supérieures à 1% en masse pour la surface spécifique utilisée ( $0,22\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

L'influence de la granulométrie n'a pas été étudiée systématiquement. Toutefois, pour des surfaces spécifiques élevées, les quantités de stéarate et d'oléate adsorbées par rapport à la quantité de calcite sont bien plus importantes et démontrent, comme attendu, une plus grande aptitude à l'adsorption de sels d'acide gras.

La gamme des taux d'adsorption permise aux investigations est limitée vers les faibles valeurs par la sensibilité de la technique infrarouge. Les quantités adsorbées sont estimées à plus de 25 monocouches au seuil de détectivité.

Les méthodes par scintillation permettent d'accéder aux faibles taux d'adsorption, de l'ordre de la monocouche théorique. Elles ne mettent pas en évidence d'isotherme caractéristique d'une saturation de l'adsorption pour les sels d'acides gras saturés avec une longueur de chaîne alkyle supérieure à 14 (figure 15). Par contre, pour de faibles concentrations en oléate, un palier correspondant approximativement à une monocouche peut être détecté sur l'isotherme (figure 16). La saturation survient pour plus de 300 monocouches théoriques. Il est à noter toutefois que les nombreuses sources bibliographiques [28] sur le sujet sont très contradictoires sur l'observation du palier.

Les travaux concernant l'adsorption des molécules organiques comportant une fonction carboxylique en solvant organique, sont plus explicatives du phénomène initial d'adsorption.

La propriété d'adsorption par la fonction carboxylate est indéniable et la présence d'un palier sur l'isotherme d'adsorption correspondant à une monocouche [67] est clairement mise en évidence (figure 52).

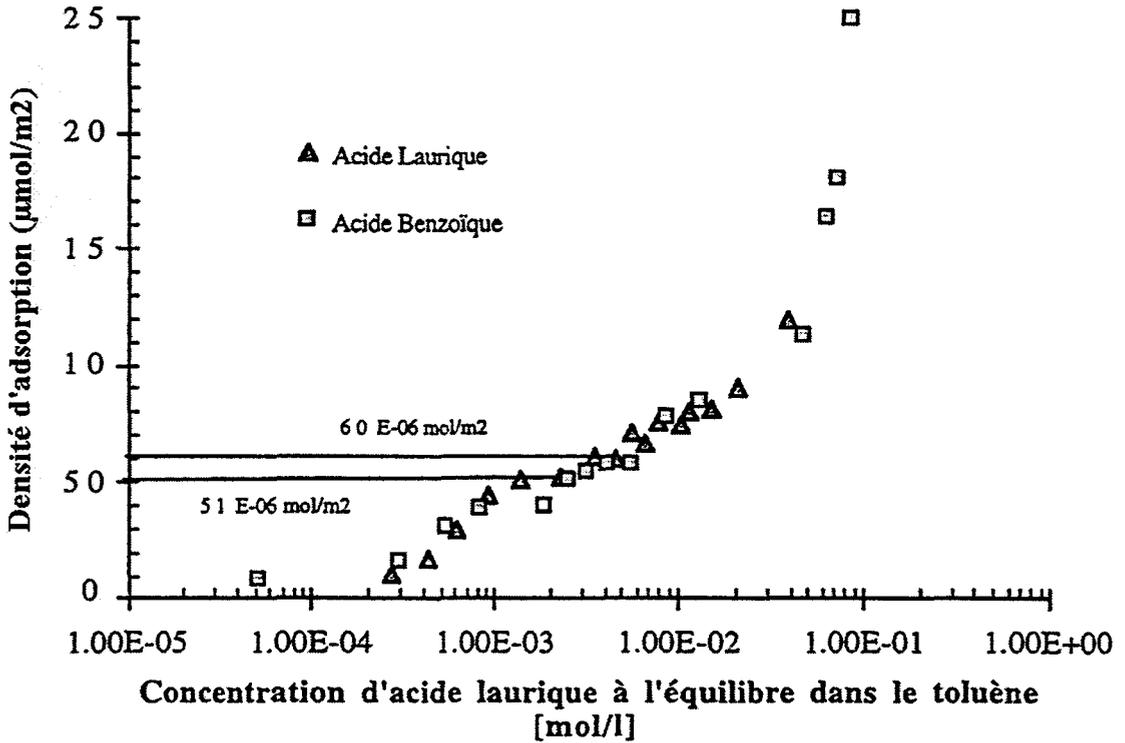
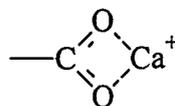
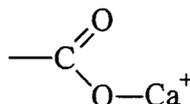


Figure 52 : Isothermes d'adsorption des acides laurique (C<sub>12</sub>) et benzoïque dans le toluène, d'après la référence [8]

L'adsorption sur d'autres minéraux, fluorite, apatite relève des mêmes phénomènes. En particulier, les spectrométries infrarouge mettent en évidence les mêmes caractéristiques spectrales des adsorbats (oléate, stéarate) que sur la calcite. Il est à signaler que le doublet des bandes dues au groupement



est détecté (figure 53) avec apparition aux faibles taux de recouvrement d'une bande unique caractéristique du groupement



Dans notre étude et dans nos conditions expérimentales, cette bande unique n'est jamais observée.

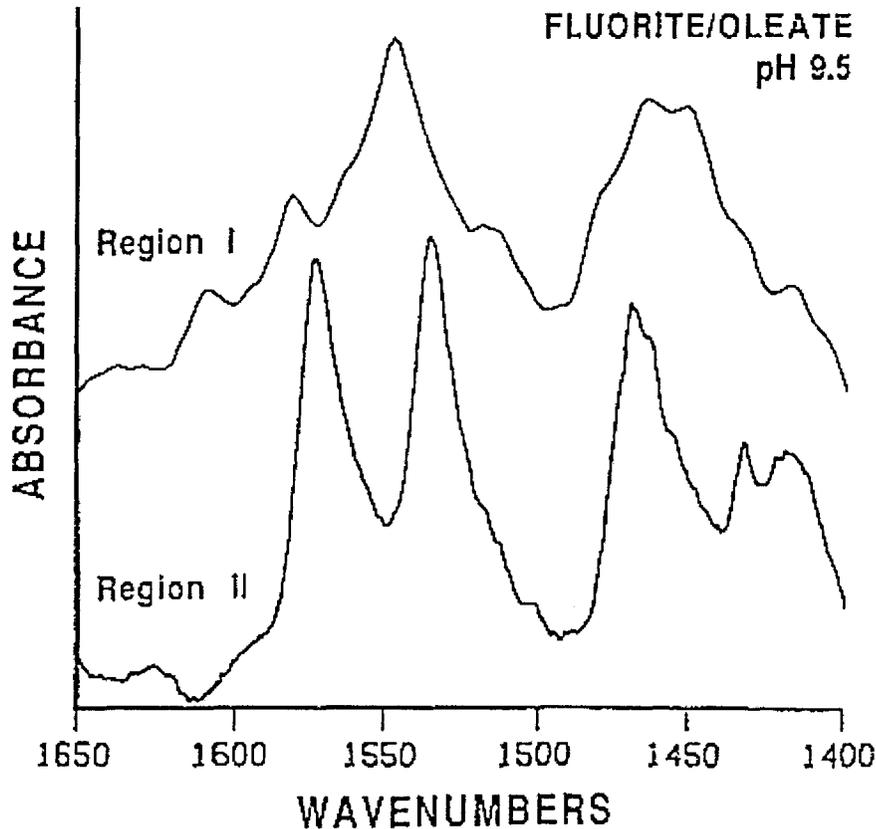


Figure 53 : Spectres *in situ* obtenus par FT-NIR/IRS correspondant à l'oléate chimisorbé (région I) et l'oléate précipité (région II) à la surface de fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) d'après la référence [110]

Il a été démontré, dans le cas de l'adsorption de l'acide benzoïque sur la calcite en milieu organique, que la présence d'eau, même à l'état de traces, perturbait beaucoup l'allure de l'isotherme d'adsorption. En particulier, le palier correspondant à une monocouche était de moins en moins apparent (figure 54). Il est facile d'imaginer, dans le cas d'une adsorption en milieu organique d'acide gras sur la calcite, un arrangement par monocouche. Par contre, en milieu aqueux, l'association en micelles et vésicules des sels d'acide gras implique une adsorption par hémimicelle ou hémivésicule sur une surface de calcite en perpétuel renouvellement.

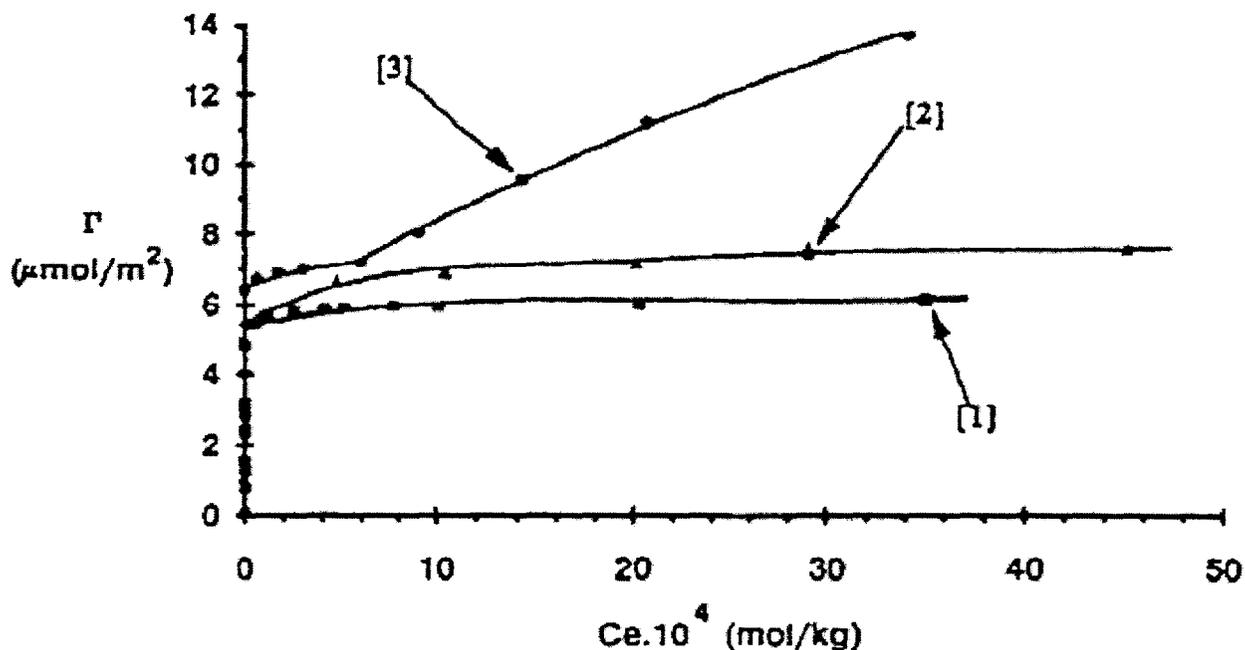


Figure 54 : Isothermes d'adsorption de l'acide benzoïque sur la calcite à partir du cyclohexane pour des quantités croissantes d'eau (1, 2 et 3), d'après la référence [67]

La solubilité de la calcite dans l'eau impose la présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{CaOH}^+$  et d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  en concentration non négligeable (environ  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ). La présence simultanée d'ions stéarate (ou oléate) avec les ions calcium, induit la formation de stéarate (ou d'oléate) de calcium dont la solubilité est régie en principe par le produit de solubilité. Pour le distéarate de calcium, celui-ci est estimé à  $10^{-18}$  ( $10^{-15,6}$  pour l'oléate [111]). Avec une concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  de  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , la précipitation doit intervenir pour une concentration en ion stéarate de  $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$  ( $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  pour l'oléate), concentration largement dépassée lors de l'ensemble de nos études. Toutefois, la précipitation n'est pas clairement détectée, ce qui implique que le distéarate de calcium (ou dioléate de calcium) est présent sous forme colloïdale, en particulier de vésicules. Ces vésicules sont vraisemblablement les vecteurs de l'adsorption des ions organiques sur la calcite.

## **VI-7 Conclusion**

Dans ce chapitre IV, l'utilisation de différentes techniques de spectrométrie d'absorption infrarouge met en évidence que la réflexion diffuse (DRIFTS) est la technique qui permet de détecter l'adsorption de sel d'acide gras sur des cristaux pulvérulents de calcite avec la plus grande sensibilité. Toutefois, la quantité détectable n'est pas inférieure à 1 % massique, soit l'équivalent de 25 monocouches théoriques de stéarate adsorbées, pour une surface spécifique de calcite de  $0,22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Quelle que soit la technique utilisée, l'espèce organique détectée est un sel de calcium pour la gamme de concentration étudiée. Les caractéristiques spectroscopiques de l'adsorbat (stéarate ou oléate) sont analogues aux sels de calcium massiques correspondant.

La technique *in situ* par réflexion totale atténuée qui privilégie l'analyse de la couche externe des cristallites aboutit aux mêmes conclusions avec une sensibilité proche de 1 % massique, et ne permet pas de détecter clairement les espèces de surface de la calcite avant adsorption en milieu aqueux.

La technique infrarouge apparaît donc adaptée pour une analyse qualitative et quantitative des espèces d'acide gras adsorbées sur la calcite, mais limitée à des taux d'adsorption supérieurs à 1 % en masse. Ce manque de sensibilité est à comparer avec l'extrême sensibilité de la méthode IRRAS [93] qui permet la détection d'une monocouche à la surface de l'eau. Pour un même phénomène physique, l'absorption infrarouge, la technique d'absorption réflexion par modulation de polarisation permet l'utilisation d'un phénomène coopératif qui n'est applicable qu'aux surfaces lisses de grande taille.

## **CHAPITRE V :**

# **MICROSCOPIE OPTIQUE ET MICROSPECTROMETRIE RAMAN CONFOCALE *IN SITU***

Afin de mieux caractériser le dépôt d'acide gras observé précédemment en absorption infrarouge, nous avons utilisé la diffusion Raman.

A condition de disposer d'une sensibilité suffisante, la spectroscopie Raman peut permettre de compléter les informations obtenues en absorption infrarouge. En effet, les règles de sélection étant différentes, certains modes non observables en spectroscopie infrarouge peuvent l'être en Raman. De plus, certains modes normaux de vibration de molécules organiques sont très sensibles à la structure ainsi qu'à la configuration moléculaire.

Ainsi en diffusion Raman, pour les systèmes que nous étudions, il sera possible d'observer les vibrations caractéristiques de nos deux composés, acide gras et calcite, sur une zone spectrale non perturbée par les raies du support. Les observations *in situ*, seront directement réalisables dans l'eau puisque ce milieu diffuse peu en Raman sur la zone spectrale étudiée, par opposition à l'absorption infrarouge. Il nous sera ainsi possible d'observer la région d'élongation des groupements CH sans être gêné ni par l'eau, ni par la calcite dont le spectre est avantageusement simple et bien connu en Raman. De plus, comme on l'a signalé dans le chapitre III, cette région est très sensible à l'organisation moléculaire des chaînes hydrocarbonées. Cependant, l'observation de cette zone seule n'est pas suffisante pour permettre l'identification claire des espèces adsorbées, et la détermination de leur nature chimique. A cet effet, nous avons également porté notre attention sur la zone 1000-850  $\text{cm}^{-1}$ , qui nous renseigne sur l'espèce adsorbée.

Nous avons utilisé la technique de microspectrométrie confocale Raman, technique de grande résolution spatiale, qui a permis la caractérisation des couches moléculaires de type Langmuir-Blodgett, à la surface de différents supports, et notamment à l'interface air-eau [93]. Elle permet l'étude individuelle de cristaux dont la taille avoisine 10  $\mu\text{m}$ .

### **V-1 Etude par spectrométrie Raman d'Acides gras adsorbés à la surface de la calcite polycristalline (~10 $\mu\text{m}$ )**

Avant l'observation au microscope, la solution contenant l'acide gras en contact avec les cristaux de calcite a été diluée par une solution équilibrée en carbonate de calcium pendant plusieurs jours, au même pH (8,5-9,5).

A l'aide du microspectromètre confocal XY 600 DILOR précédemment décrit, nous avons pu réaliser l'étude de l'adsorption de l'oléate et du stéarate sur la surface de la calcite aussi bien sur des cristaux séchés après adsorption, qu'*in situ* en solution. Pour chaque échantillon, les spectres sont obtenus par accumulation, à température ambiante, sur une plage spectrale d'environ  $700\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Les différentes plages contiguës sont mathématiquement assemblées par le logiciel d'acquisition EASY (DILOR). Les objectifs dits à air ont des grossissements x160, x100, x50 et x10, avec des distances focales et frontales différentes en fonction du grossissement. Nous avons également employé un objectif dit « à eau », permettant l'observation et l'excitation d'échantillons directement immergés. La puissance laser mesurée sur l'échantillon varie de 0 à 200 mW et des temps d'acquisition de 60 à 300 s ont été généralement employés afin de travailler avec un rapport signal/bruit favorable. Dans le meilleur des cas, la zone confocale analysée a une dimension latérale théorique inférieure à  $1\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre.

Dans la première partie (chapitre III) de notre étude, nous avons caractérisé les composés de référence, oléate et stéarate, sous forme de leurs sels de sodium et de calcium précipités, ainsi que la calcite. Les spectres caractéristiques sont rappelés figures 37, 38, 41 et 42 (du chapitre III) ainsi que sur figure 55.

Nos premières caractérisations par diffusion Raman, réalisées parallèlement à l'absorption infrarouge, se sont portées sur la réaction entre l'ion carboxylate et la calcite présente sous forme d'une suspension de cristaux de taille submicronique. En raison de leur taille submicronique, ces cristaux avaient une surface spécifique trop importante, et nécessitaient l'emploi de solutions d'acide gras concentrées, ce qui avait pour conséquence de provoquer le phénomène de flottation. Les microcristaux viennent s'agglomérer en surface de la solution ou au fond du récipient. Un spectre Raman de cette masse calcite-oléate obtenue pour un rapport massique équivalent à 50 % d'oléate est présenté sur la figure 56.

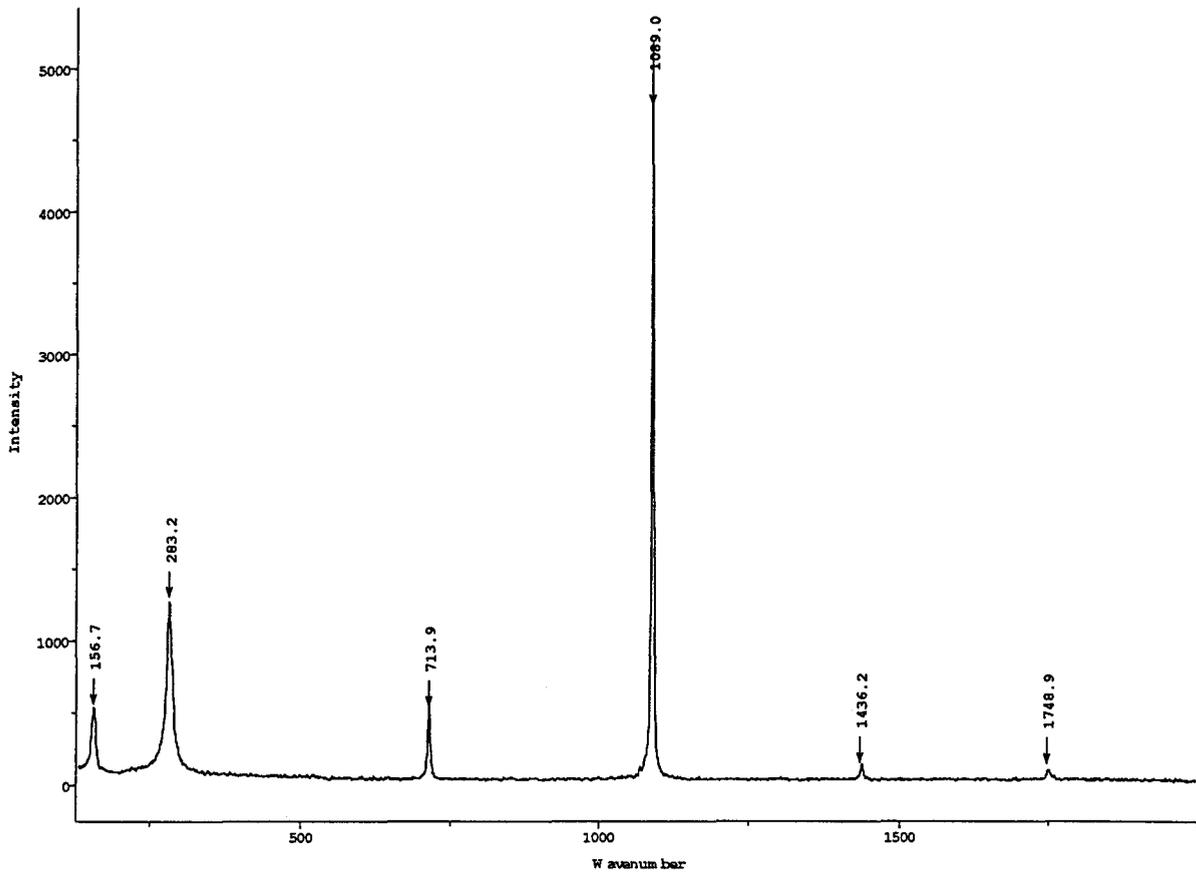


Figure 55 : Spectre Raman de calcite polycristalline

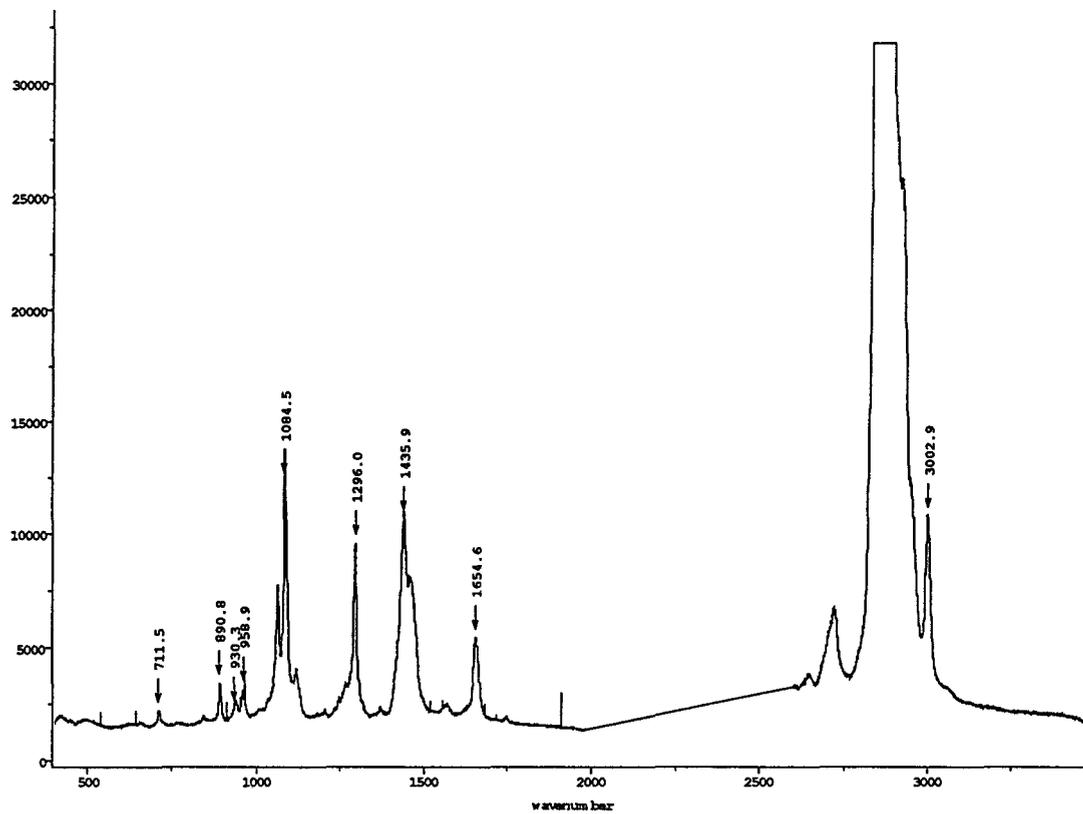


Figure 56 : Spectre Raman d'oléate adsorbé sur la calcite pour un rapport massique 50%

Ce spectre, réalisé sur la masse recueillie, compte tenu de la taille des cristallites, correspond à l'ensemble calcite-acide gras irradié par la laser. On peut remarquer que les raies caractéristiques de la calcite (1086 et 712  $\text{cm}^{-1}$ ) sont relativement faibles tandis que l'oléate adsorbé est très distinctement caractérisé dans la zone 1700-800  $\text{cm}^{-1}$ , et dans la région des vibrations de valence des groupements CH à 3050-2800  $\text{cm}^{-1}$ . La quantité d'acide gras employée apparaît donc trop importante pour réaliser une observation fine de la surface de la calcite et de l'acide gras adsorbé. De plus, afin de nous affranchir des problèmes rencontrés lors de l'échantillonnage infrarouge face à l'émersion de la calcite et aux problèmes de dépôts en surface de l'eau, nous avons réalisé la suite de nos mesures directement *in situ*, à l'interface calcite/eau, en immergeant directement l'objectif à eau dans la solution de contact.

La comparaison du spectre de la figure 56 et ceux des sels d'oléates précipités pris en référence dans le chapitre III (figures 41, 42), nous permet de tirer une première conclusion sur la nature de l'espèce chimique adsorbée, résultant de cette mise en contact à 50 % massique. La zone spectrale 1000-850  $\text{cm}^{-1}$  apparaît en effet caractéristique du sel de calcium correspondant à l'oléate.

## **V-2 Etude *in situ* par microspectrométrie Raman confocale**

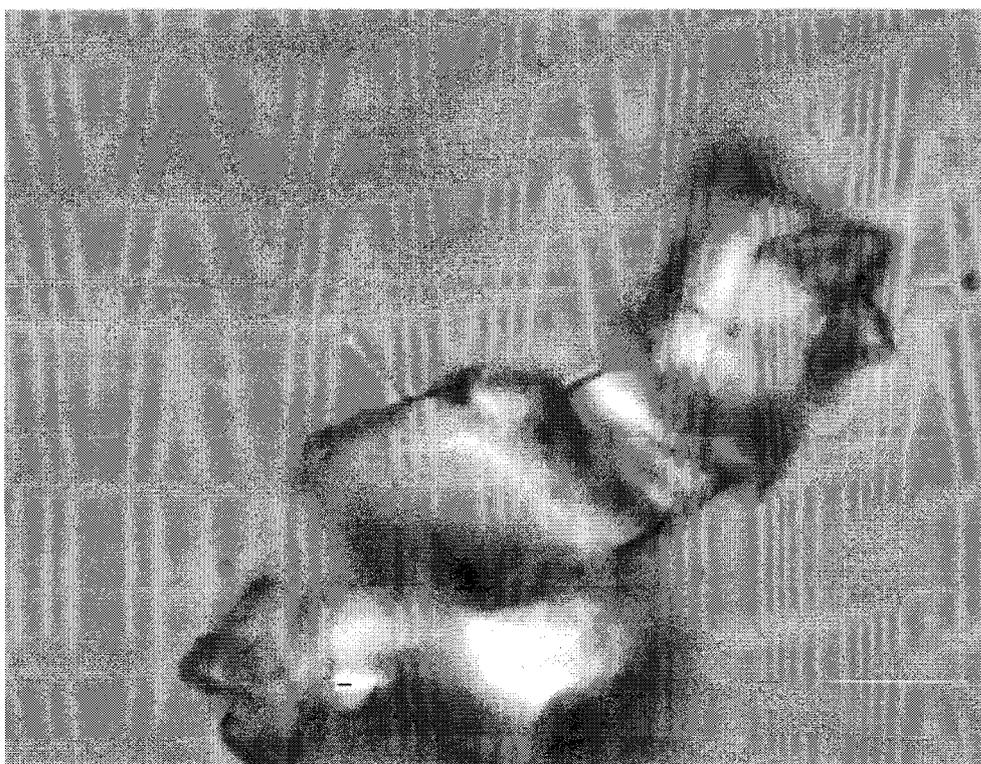
Alors que dans un premier temps nous avons pris l'hypothèse d'un recouvrement total de la calcite par une ou plusieurs monocouches d'acide gras, les premières analyses par microspectrométrie Raman confocale sur la surface des cristaux de calcite ne nous ont pas permis de détecter la moindre quantité d'acide gras et ceci quel que soit le temps d'acquisition et la puissance du laser employée. Nous avons donc, par la suite, essayé de repérer optiquement les défauts, dépôts et autres irrégularités à la surface des cristaux de calcite afin d'en obtenir un spectre significatif.

L'acquisition d'une image spectrale est relativement longue. En effet, après avoir déterminé la surface physique à couvrir, généralement d'une dizaine de microns de côté, et l'intervalle spectral à balayer, généralement une zone de 700  $\text{cm}^{-1}$ , nous déterminons le nombre de lignes et de points par ligne, sur lesquels le microspectromètre va réaliser les mesures. Ainsi, dans le cas d'une image de 100  $\mu\text{m}^2$ , avec une résolution spatiale souhaitée de 0,5  $\mu\text{m}$  et un temps d'acquisition de 20 s par point, on obtient un temps global d'acquisition pour une seule image, de 135 mn.

La répartition des intensités des spectres de diffusion Raman obtenus en référence (figures 37, 38, 41 et 42), oriente notre détection de l'acide gras adsorbé, sur la zone spectrale d'élongation des CH ( $3050-2800\text{ cm}^{-1}$ ) puisque c'est la zone de fréquences la plus intense donc la plus facilement détectable. Nos sondages sont donc réalisés de façon permanente sur la zone d'acquisition  $3150-2650\text{ cm}^{-1}$ . Si l'acide gras est détecté, nous réalisons par la suite, à condition que l'échantillon soit correctement orienté dans le plan focal d'observation, une accumulation vidéo et spectrale de la surface de la calcite.

#### V-2-1 Monocristaux de calcite ( $10\text{ }\mu\text{m}$ )

Notre étude s'est ensuite portée sur des cristaux aux dimensions plus importantes, de l'ordre de  $10\text{ }\mu\text{m}$  d'arêtes (origine SIGMA). Ces cristaux ont l'avantage d'être individuellement discernables comme le montre l'image de la figure 57, ce qui permet une recherche de dépôts d'acide gras plus aisée puisque les surfaces planes sont plus importantes. Ils ont malheureusement le désavantage d'être polycristallins en ce qui concerne leur germination, ce qui ne favorise pas la recherche de dépôts fins sur leurs surfaces planes puisqu'elles sont orientées de façon aléatoire.



**Figure 57 : Image vidéo ( $100\text{ }\mu\text{m} \times 75\text{ }\mu\text{m}$ ) de monocristaux de calcite**

### V-2-1-1 Gamme de concentration

Afin de préciser un seuil de détection de la technique confocale nous avons réalisé une série de mesures sur des échantillons de calcite exposés à des concentrations croissantes de stéarate de sodium. Rappelons que la surface spécifique molaire du stéarate, calculée à partir des mesures obtenues par AFM [91], est environ  $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$  alors que celle des sites cationiques de la calcite est de  $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ . La mise en contact a donc été réalisée sur une gamme de concentrations allant de  $6 \cdot 10^{-7}$  à  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  de stéarate correspondant, selon la surface exposée de calcite, à une gamme de 0,6 à 115 monocouches théoriques.

Les premières observations exploitables concernent des concentrations en oléate élevées. En effet, l'acide gras n'est observable optiquement et spectralement qu'à partir d'un taux de remplissage correspondant à 11 monocouches théoriques ( $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ). L'acide gras se présente alors sous l'aspect de petits grains déposés sur la surface des cristaux (figure 58).



**Figure 58 : Image vidéo (80  $\mu\text{m}$  x 60  $\mu\text{m}$ ) d'un cristal de calcite comportant des dépôts d'oléate**

En dessous de cette concentration, l'observation optique et l'analyse spectrale de la surface, n'ont pas permis la détection d'acide gras, même pour des temps d'acquisition longs (1 heure

à puissance maximale, 200 mW).

Lorsque la concentration augmente, on observe une augmentation du nombre de dépôts ~~augmente~~, jusqu'à un recouvrement quasi complet de la surface pour des concentrations équivalentes à plusieurs centaines de monocouches.

#### V-2-1-2 Adsorption de l'acide gras sur un cristal de calcite

La caractérisation spectrale de la surface d'un cristal de calcite exposé à une quantité d'acide gras équivalente à 30 monocouches théoriques est représentée sur la figure 59.

L'image vidéo obtenue est représentée dans le cadre a), alors que la surface balayée par le laser durant l'enregistrement de l'image spectrale est représentée dans le cadre b). L'image spectrale a été accumulée sur l'intervalle  $1400-700\text{ cm}^{-1}$ . Un spectre caractéristique de l'échantillon analysé est représenté en (d). Cette zone spectrale a été choisie car elle contient des signaux caractéristiques de l'acide gras et de la calcite.

En sélectionnant à partir de l'image spectrale, un intervalle de fréquence de  $10\text{ cm}^{-1}$  centré sur la vibration (cadre d) la plus intense de la calcite à  $1085\text{ cm}^{-1}$ , on obtient l'image Raman (en deux dimensions, 2D) correspondant à la répartition de la calcite sur la surface balayée (cadre c). On remarque une parfaite correspondance entre l'image vidéo et l'image spectrale.

En juxtaposant les profils d'intensités relatifs à cette même zone spectrale centrée à  $1085\text{ cm}^{-1}$ , on obtient une nappe de distribution en trois dimensions (3D) qui reflète parfaitement la présence de la calcite (cadre e). Il faut cependant interpréter cette représentation 3D avec prudence, car seule une tranche d'un micron d'épaisseur a réellement été sondée. Ce profil ne représente donc qu'une épaisseur du cristal sondé équivalente au maximum à 1 micron, et non pas toute sa hauteur. La technique étant cependant très sensible, on peut remarquer des variations de relief sur le cristal (b) que l'on retrouve sur l'image 2D et sur le profil 3D. On a donc la confirmation que le microspectromètre fonctionne bien en mode confocal puisque l'on peut observer ces variations d'intensité sur la surface de calcite.

En sélectionnant une plage spectrale centrée sur une vibration caractéristique du stéarate (cadre d) à  $1293\text{ cm}^{-1}$ , on peut obtenir la répartition de l'acide gras sur la surface représentée sur l'image Raman 2D (f). On voit parfaitement apparaître des taches plus intenses qui émergent de la surface quasi uniforme spectralement. Ces zones intenses correspondent au dépôt d'acide gras recherché, et sont observables optiquement sur le zoom vidéo (b).

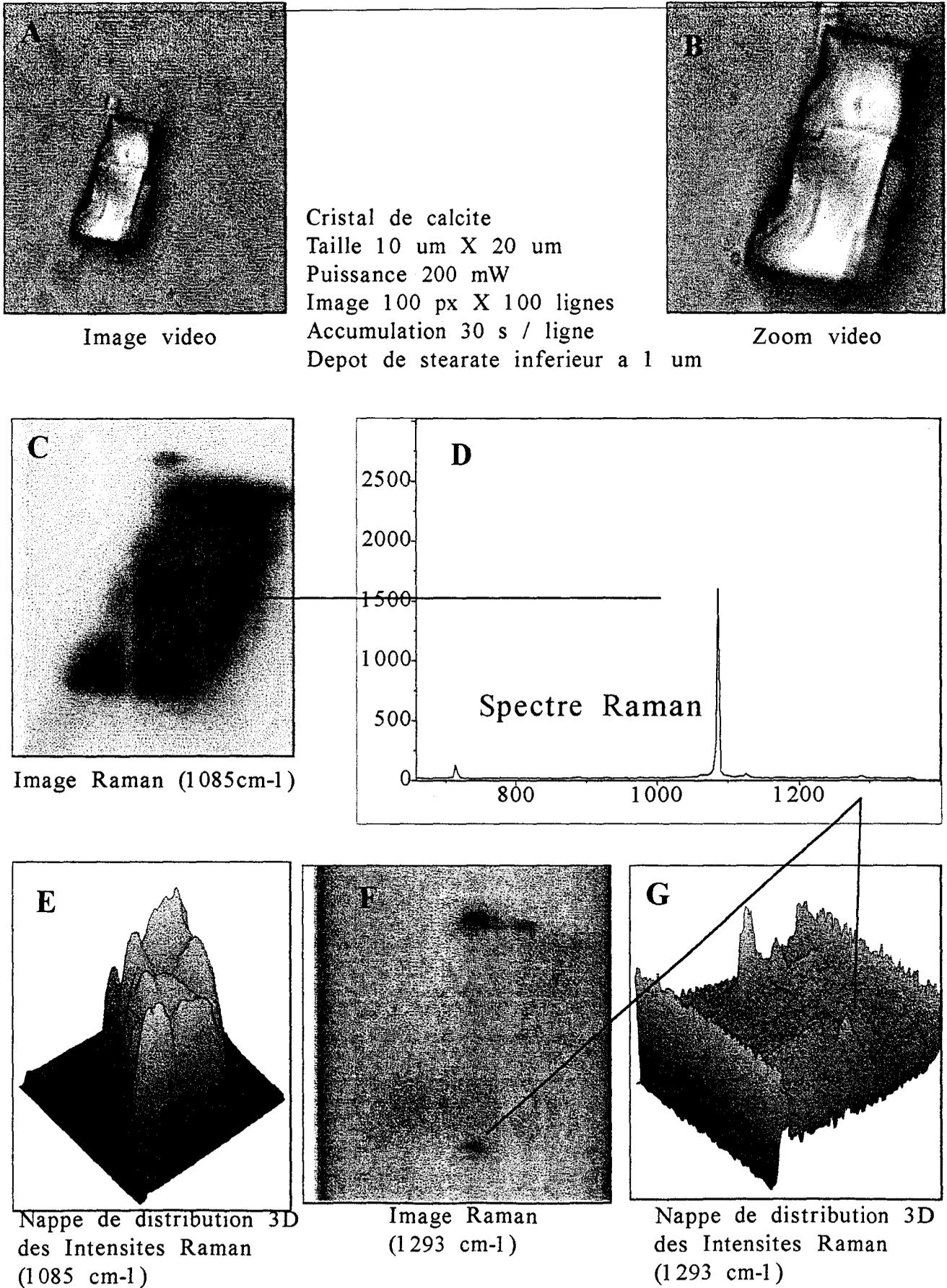


Figure 59 : Images Raman (700-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) de dépôts de stéarate sur la calcite

Une représentation de la répartition des dépôts d'acides gras est visible sur la nappe de distribution 3D (g).

La détection de l'acide gras peut également être réalisée sur la zone spectrale correspondant aux élongations CH. Les résultats obtenus sur le même échantillon que précédemment, dans la zone 3150-2600  $\text{cm}^{-1}$ , sont représentés sur la figure 60.

On peut noter immédiatement que la présence de l'eau, non détectée dans la zone 1400-700  $\text{cm}^{-1}$ , est ici responsable d'une bande de diffusion large et intense centrée à 3200  $\text{cm}^{-1}$ , qui se superpose au spectre de l'acide gras sur la zone 3150 à 1800  $\text{cm}^{-1}$  (cadre e). Les images vidéo du cristal et de la zone balayée, sont reproduits dans les cadres a) et b). En sélectionnant l'intervalle spectral 2852-2832  $\text{cm}^{-1}$ , centré sur la fréquence 2842  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du stéarate, les images représentent la distribution dans le plan de la face du cristal, des intensités Raman des chaînes hydrocarbonées de l'acide gras. On y voit apparaître clairement sur les représentations 2D (cadre d) et 3D (cadre c) des dépôts bien localisés, et de taille variable. On peut remarquer par comparaison avec la figure 59, qui présente la même surface échantillonnée dans une autre zone de fréquence, que le contraste des images est supérieur avec ce domaine spectral, conséquence directe de l'intensité relative de la zone d'élongation des CH. Il est ainsi possible de détecter des dépôts relativement petits. Ceci justifie complètement l'analyse préférentielle sur cet intervalle spectral (3150-2600  $\text{cm}^{-1}$ ). Cependant, il faut noter que dans ce cas, nous n'avons pas de moyen de visualiser simultanément la calcite, et donc relier directement l'image spectrale 2D à l'image vidéo. Enfin si le dépôt d'acide gras a pu être observé et localisé, l'analyse, est très longue (généralement 2 h par image spectrale), et l'évolution de l'échantillon au cours du temps n'a pas été pris en compte.

Après avoir observé le comportement des différents dérivés de la famille stéarique (chapitre III), nous avons comparé les valeurs des trois rapports obtenus lors de nos études par microspectrométrie Raman, aux valeurs obtenus dans le cas du stéarate de calcium (chapitre III figure 45). Les observations, réalisées à 298 K et représentées sur la figure 61, ont été décalées à 328 K pour une meilleure lisibilité.

Les valeurs des rapports présentées sont relativement dispersées, donc synonymes d'une faible homogénéité entre les différents échantillons. On peut cependant déterminer que les chaînes sont peu ordonnées et dans un état proche du sel fondu puisque les points sont dispersés aux valeurs élevées (bras aller et retour) de R3. Par contre, la comparaison à R1, nous laisse supposer une meilleure organisation, puisque les échantillons sont proche du bras

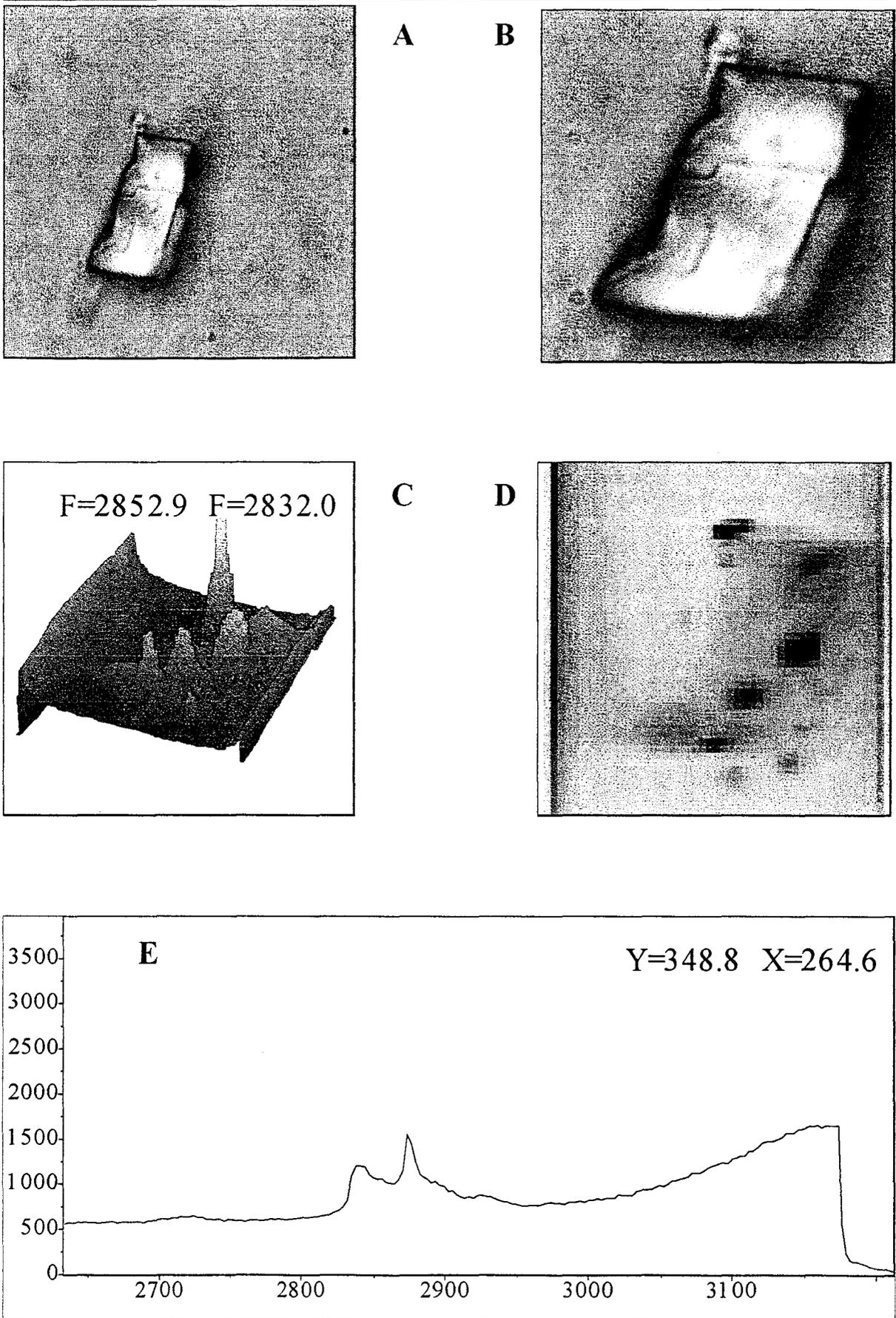
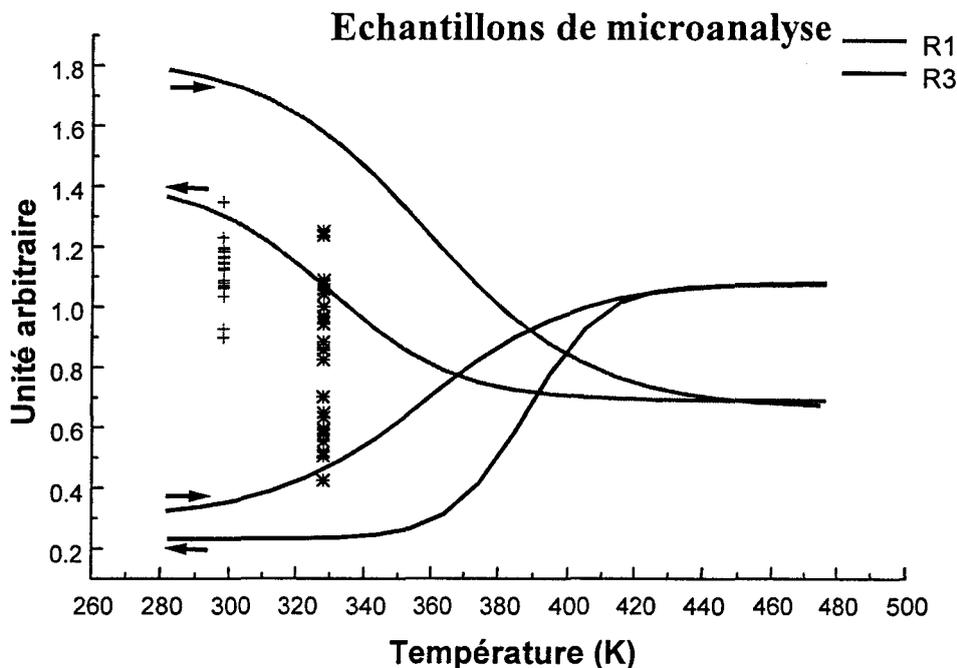


Figure 60 : Images Raman (2700-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) de stéarate adsorbé sur la calcite

retour de hystérésis, sans que celui-ci soit indicateur d'un très grand ordre à cette température, si on en croit la valeur chiffrée de  $R_1$ . On peut donc déterminer que les dépôts sont faiblement organisés, comparativement à une structure de référence de type cristal liquide.



**Figure 61 : Représentation des valeurs  $R_1(+)$  et  $R_3(*)$  pour les échantillons observés en microspectrométrie Raman confocale par comparaison à l'évolution des rapports du stéarate de calcium en fonction de la température**

Après avoir estimé de façon classique l'organisation des chaînes hydrocarbonées au moyens des trois rapports précédent, nous avons caractérisé les dépôts d'acide gras, en terme d'arrangement moléculaire des chaînes sur le même échantillon que précédemment. A partir des images spectrales extraites respectivement à  $2875$  et  $2840\text{ cm}^{-1}$ , nous avons représenté sur le cadre c de la figure 62, la répartition des espèces en fonction du rapport  $R_1$ . L'image spectrale 2D montre comme précédemment, la présence de six dépôts qui se répartissent, à partir des intensités observées, en deux types. Un premier type (taches sombres) correspond à un état désorganisé, symbolisé par le spectre (d), alors que le second (taches claires) correspond à un état plus ordonné. Ceci confirme bien la faible homogénéité des dépôts observés et ceci quelque soit la taille de ceux-ci, les dépôts les plus importants n'appartiennent pas tous au même type.

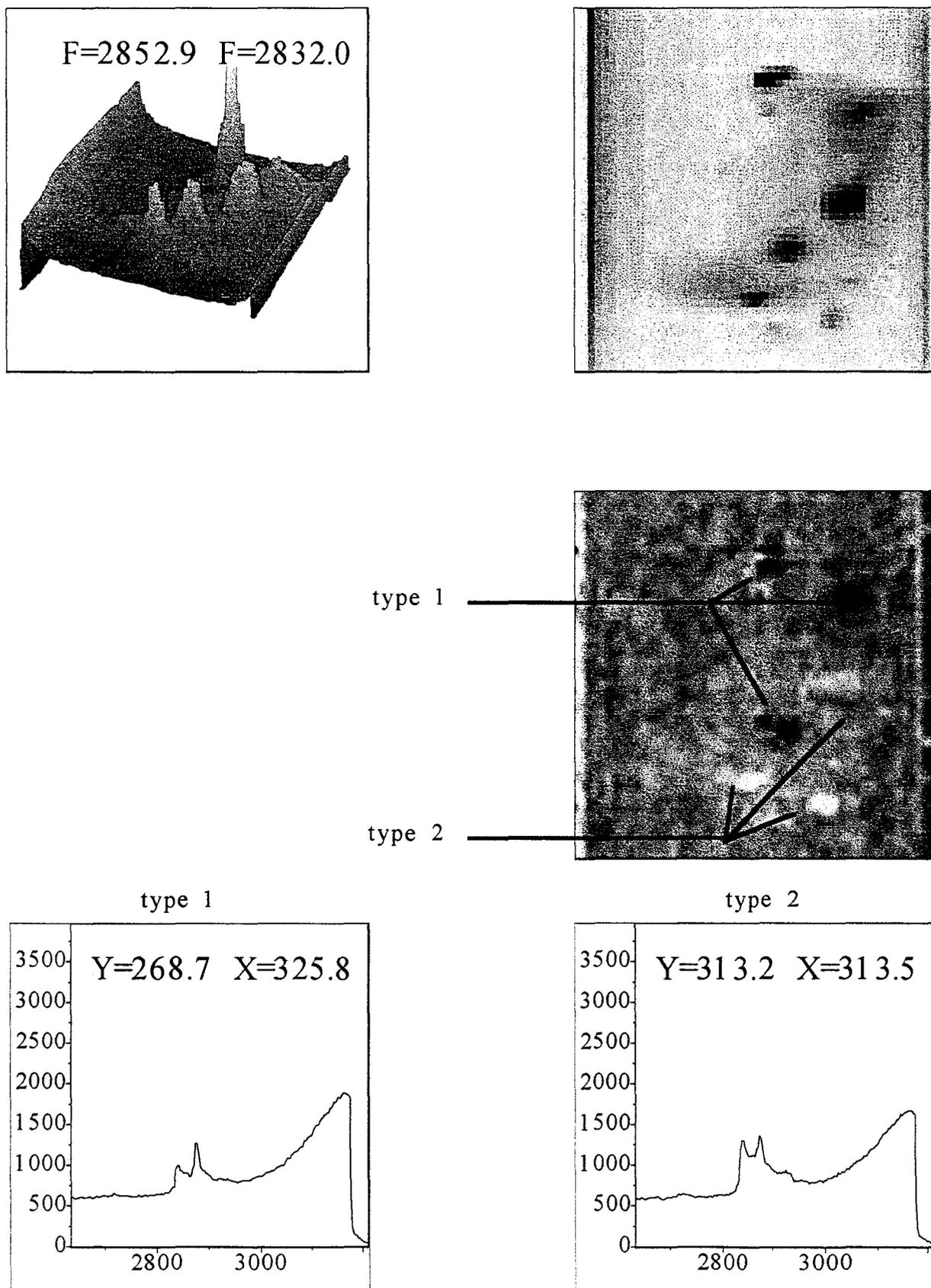
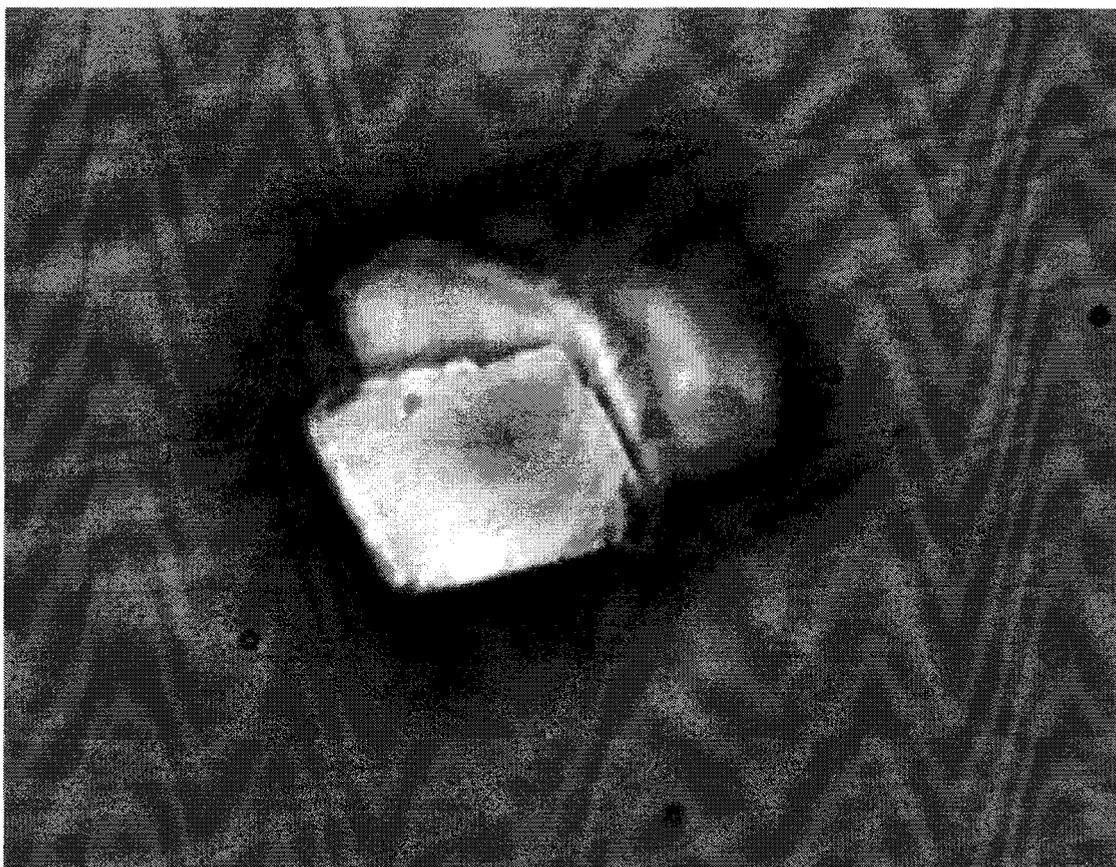


Figure 62 : Visualisation Raman ( $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) de l'organisation intermoléculaire d'un dépôt de stéarate sur la calcite

Les spectres obtenus dans la région  $1400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  nous indiquent encore une fois que c'est sel de calcium, ici le stéarate de calcium, qui forme les dépôts.

### V-2-1-3 Influence du laser

Pour une concentration en acide gras élevée équivalente à 300 monocouches de stéarate, nous avons pu observer la formation d'un dépôt d'acide gras suite à un impact laser (200 mW) sur la surface de la calcite. En effet, pendant le temps d'accumulation, on a pu observer en comparant l'image initiale et finale (figures 63 a, et b), l'apparition d'un dépôt dont le spectre Raman est caractéristique d'un acide gras.



**Figure 63 a) : Image vidéo (80  $\mu\text{m}$  x 60  $\mu\text{m}$ ) de la calcite avant irradiation laser à**

L'évolution du spectre de ce dépôt a été enregistré en fonction du temps et les spectres sont rassemblés sur la figure 64. L'augmentation de l'intensité des spectres indique que la quantité d'acide gras déposé croît, la modification du profil au cours du temps est à relier à une modification de l'organisation inter-chaîne quand la taille du dépôt augmente. La formation d'un tel dépôt n'a jamais été observée sous irradiation laser.



Figure 63 b) : Image vidéo (80  $\mu\text{m}$  x 60  $\mu\text{m}$ ) de la calcite après irradiation laser à 514,5 nm

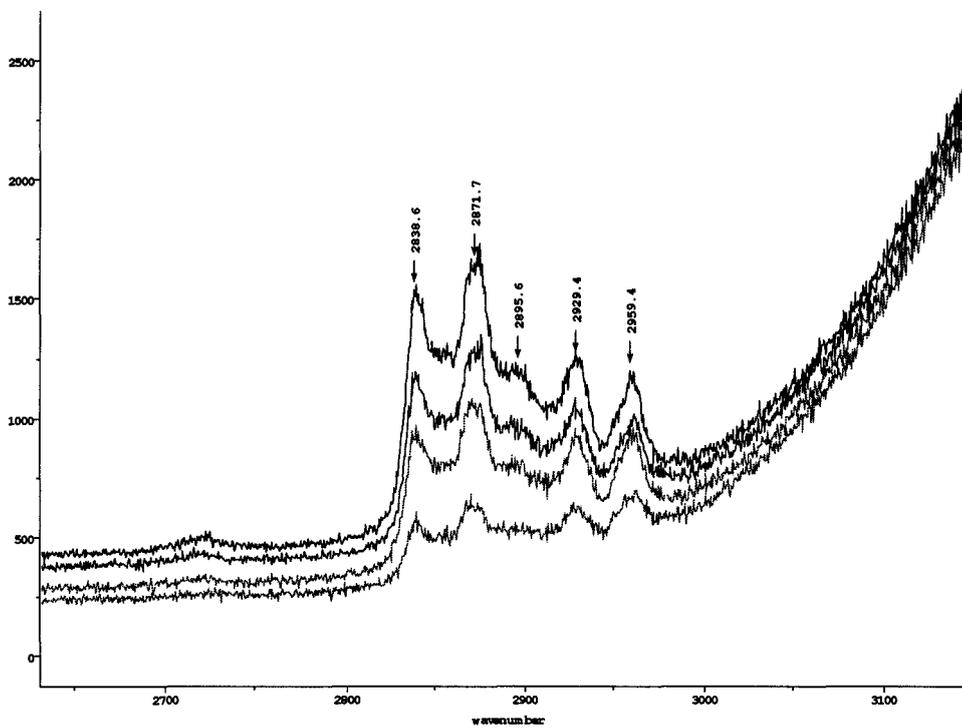


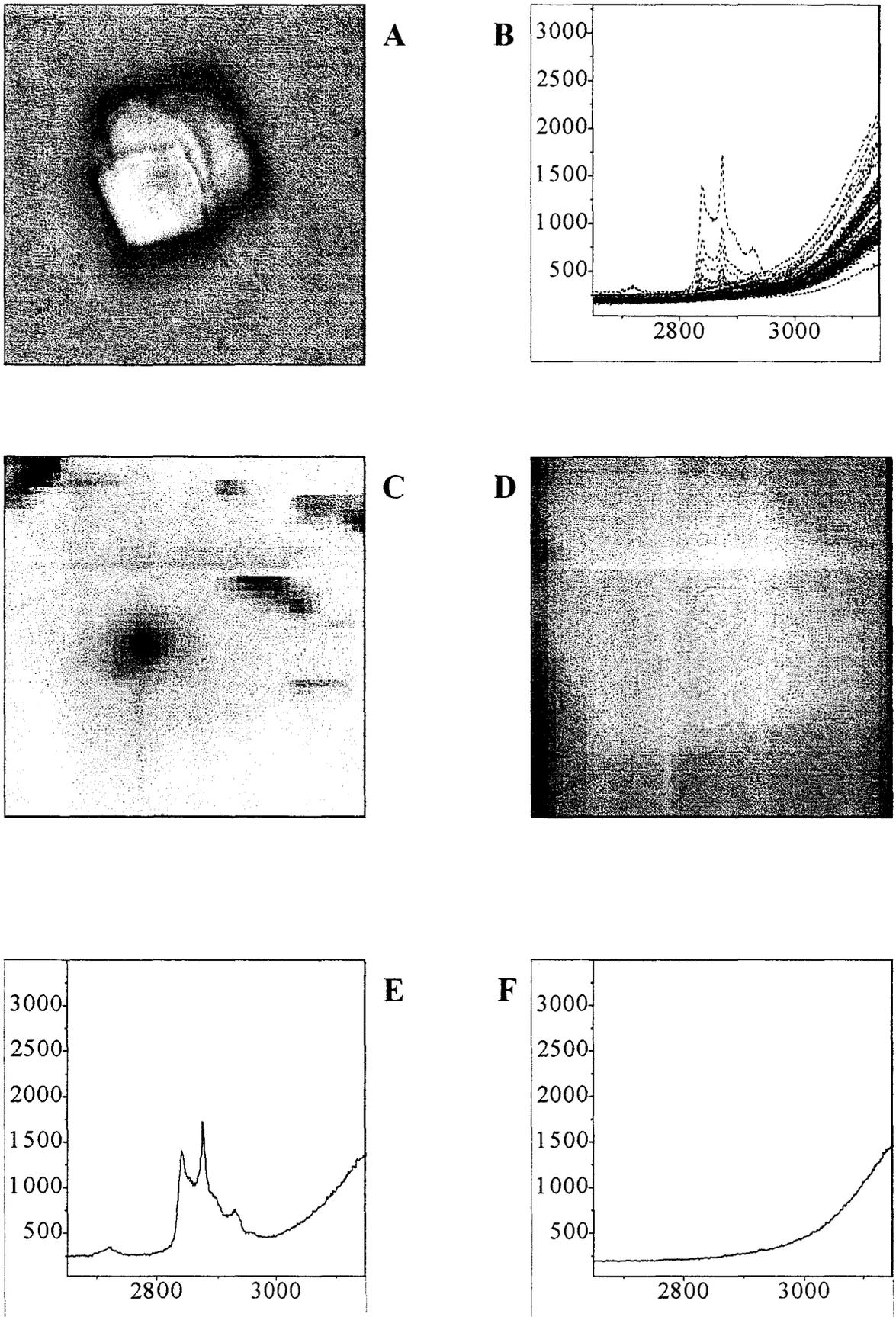
Figure 64 : Spectres Raman, du dépôt de stéarate, enregistrés en fonction du temps au cours de l'irradiation à 514,5 nm

L'image vidéo d'une surface de calcite après illumination d'un point pendant une heure est représentée sur la figure 65. Les spectres caractéristiques obtenus par excitation du dépôt d'acide gras et de la surface avoisinante sont représentés respectivement en (e) et (f). L'image 2D correspondant à l'acide gras déposé par laser (c) permet de bien visualiser la zone de dépôt. On peut deviner dans l'image (d), construite par sélection de la plage spectrale relative au support (f) à  $3100-3050\text{ cm}^{-1}$ , la présence du cristal de calcite dans la zone plus claire.

L'observation de ce phénomène a été également réalisée dans la zone spectrale  $1400-700\text{ cm}^{-1}$  (figure 66). On peut y distinguer séparément sur une des images 2D la calcite (a) à  $1085\text{ cm}^{-1}$ , et l'acide gras (c), à  $1293\text{ cm}^{-1}$ . Sur l'image (e), ont été superposés les répartitions des deux espèces, acide gras et calcite.

La formation de ce dépôt sous impact laser n'a pas fait l'objet d'investigations supplémentaires car ce phénomène n'entre pas dans l'objectif de notre travail. Cependant, en considérant que les acides gras en solution sont sous forme de micelles (pour les faibles concentrations) ou de vésicules (pour les concentrations plus élevées), l'échauffement local provoqué par ~~le~~ l'impact laser doit provoquer des courants de convection qui forcent les molécules d'acide gras à ce rapprocher et à interagir avec la surface de façon non conventionnelle.

Les spectres superposés dans l'ordre chronologique sur la figure 64 sont en effet très différents de ceux qui nous ont permis de caractériser l'état précipité (quasi-cristallin) et l'état fondu (chapitre III figure 43). Les valeurs des rapports R1 (1,12) et R3 (0,56) calculées à titre indicatif, caractérise ce dépôt dans un état proche de la température de transition, donc dans un état d'arrangement inter-chaîne intermédiaire Sans pouvoir donner plus de précision sur l'arrangement moléculaire de ces dépôts, on peut néanmoins dire qu'il est spectralement différents de ceux caractérisés jusque là. On peut de plus noter l'intensité relative importante des raies  $2929$  et  $2959\text{ cm}^{-1}$ , faible dans les modèles présentés jusque là.



**Figure 65 : Images Raman ( $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) d'un dépôt de stéarate obtenu par irradiation laser à  $514,5\text{ nm}$**

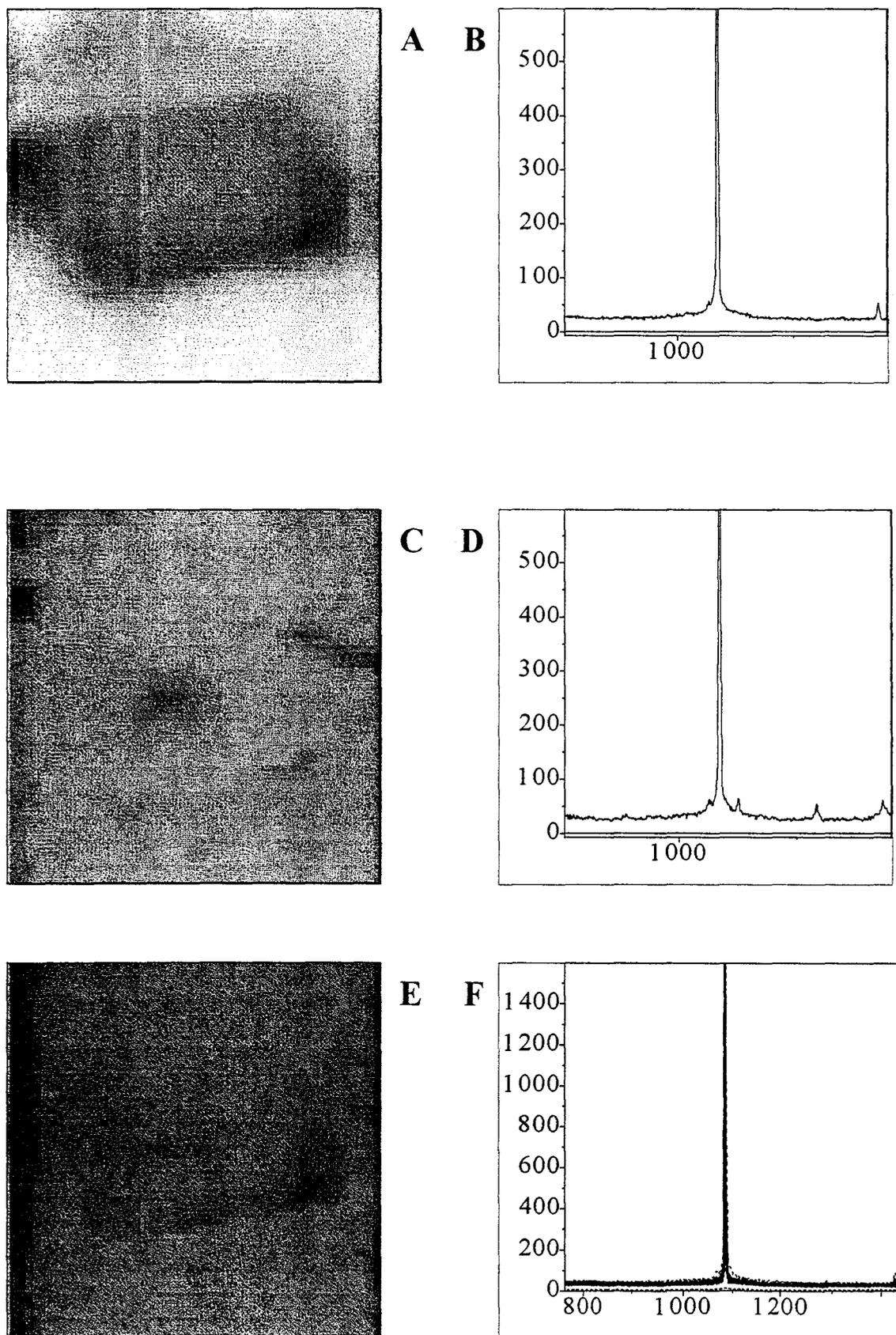


Figure 66 : Images Raman (700-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) d'un dépôt de stéarate obtenu par irradiation laser à 514,5 nm

### V-2-2 Adsorption d'acide gras à faible concentration sur des cristaux pseudocubiques de calcite (50 $\mu\text{m}$ )

Dans ce cas, les quantités d'acides gras mises en contact avec la calcite ont été diminuées afin d'éliminer toute adsorption parasite. L'emploi de cristaux aux dimensions plus importantes, nous a permis une observation et une caractérisation plus aisée de l'acide gras adsorbé. Ces cristaux précédemment caractérisés en microscopie électronique à balayage, sont représentés sur la figure 67. Ils ont des dimensions d'arêtes qui varient de 10 à 60  $\mu\text{m}$  de cotés, et présentent de très larges surfaces observables. De plus petite surface spécifique, ils ont été mis en contact avec des quantités plus faibles d'acides gras afin de ne pas saturer leur surface (15 équivalents monocouches).

La caractérisation par microspectrométrie Raman confocale, réalisée immédiatement après dilution de la solution en contact est résumée sur les figures 68 et 69.

On visualise la présence de la calcite (figure 68), considérée à 1085  $\text{cm}^{-1}$  (c) et 1430  $\text{cm}^{-1}$  (d) sur les images Raman 2D, qui décrivent bien la surface du cristal. Le dépôt d'acide gras est visualisé au moyen de plusieurs de ces bandes de diffusion, notamment à 1290 (e), 1130 (f) et 1060 (g)  $\text{cm}^{-1}$ . La puissance du laser est ici élevée au maximum afin de travailler dans un temps d'acquisition raisonnable, car les vibrations du stéarate considéré sont très peu intenses comparativement à celles de la calcite. Cependant, nous avons vérifié que le dépôt, présent au début de l'analyse n'était pas modifié par l'irradiation laser.

Sur la figure 69, nous avons représenté la nappe des intensités Raman 3D, relative à la calcite seule (a) et au stéarate seul (d). Par sélection d'une plage spectrale (1085-1060  $\text{cm}^{-1}$ ) comportant les vibrations caractéristiques des deux composées, 1085  $\text{cm}^{-1}$  pour la calcite et 1060  $\text{cm}^{-1}$  pour le stéarate, on peut visualiser le dépôt d'acide gras qui se superpose à la forme du cristal (c).

Une dernière exploitation de l'image spectrale de ce cristal, nous permet de préciser la nature du dépôt. En effet, à partir de l'observation des spectres du stéarate de sodium, introduit au départ de l'expérience, et de celui du précipité de stéarate de calcium, nous avons tenté de lever l'ambiguïté. Ainsi à partir de l'image spectrale réalisée sur ce cristal (figure 70), nous avons extrait, pour les fréquences caractéristiques des deux sels (h), les répartitions Raman 2D.

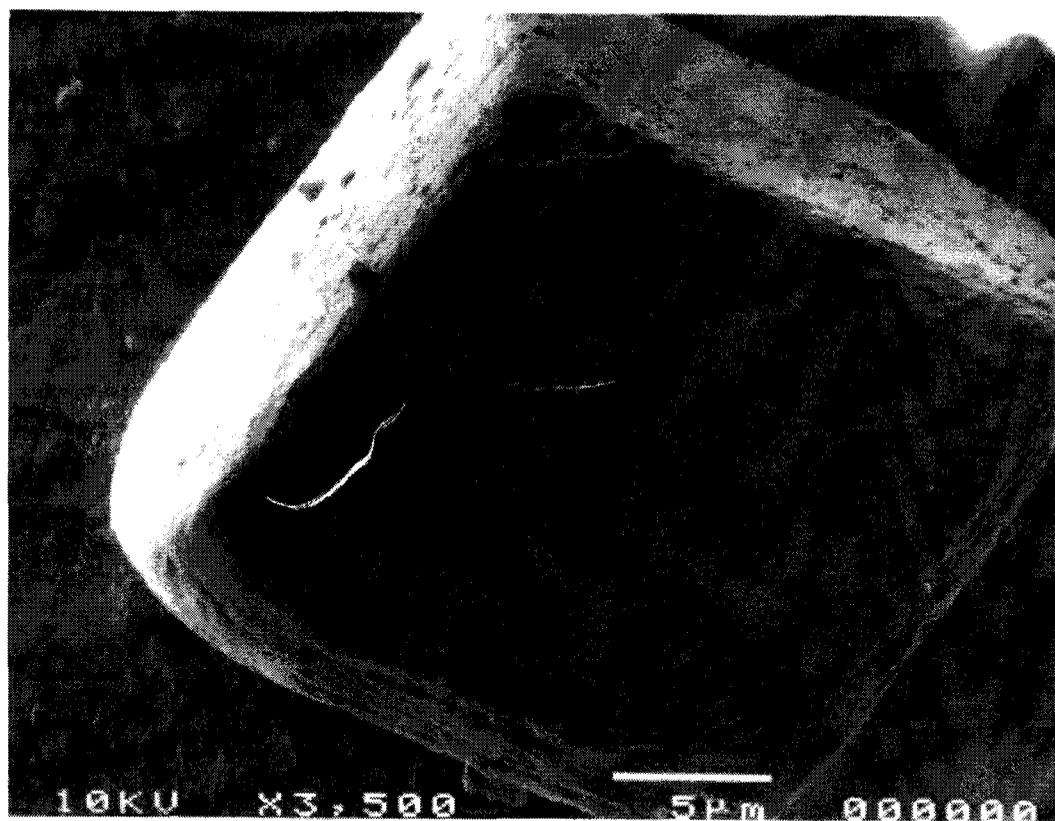
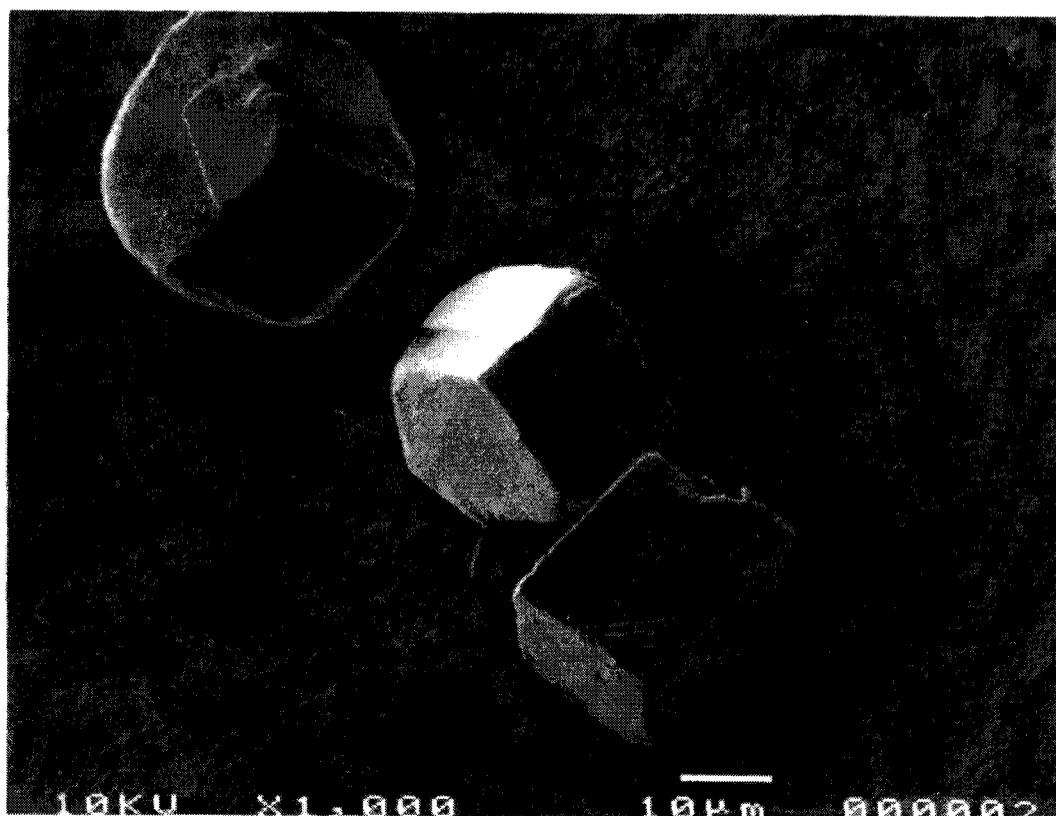
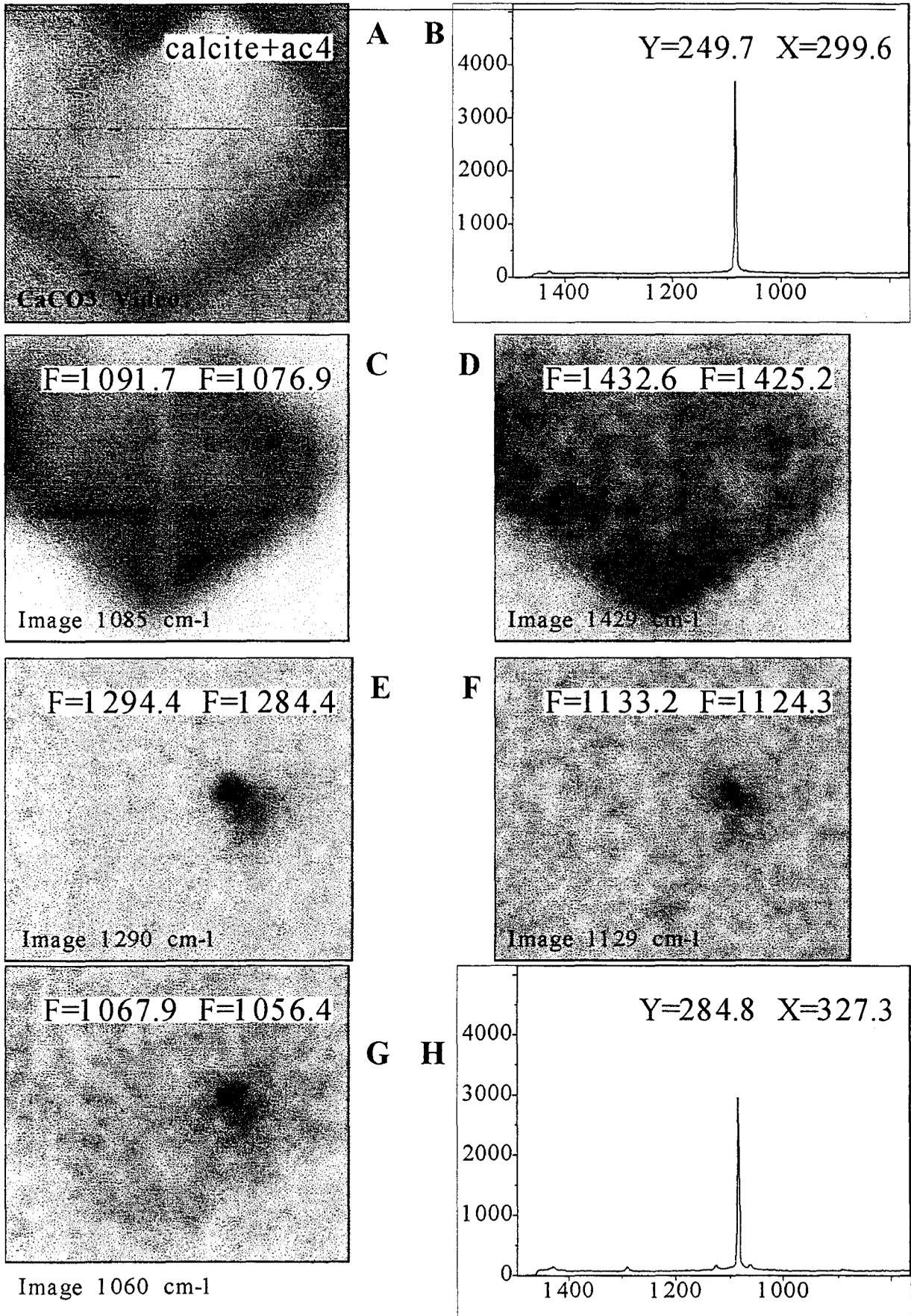
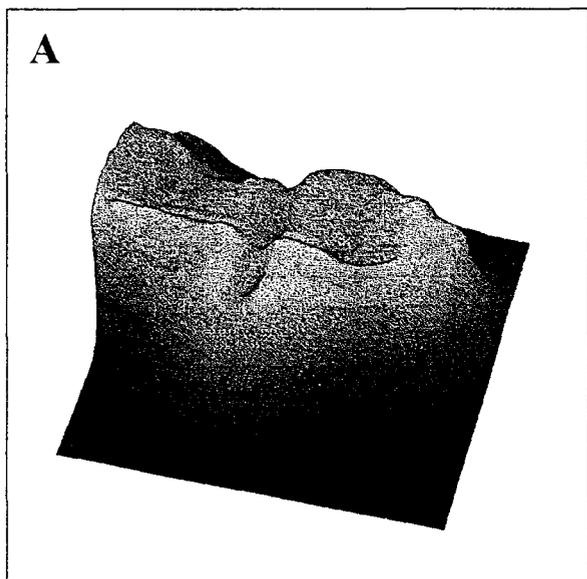


Figure 67 : Images par microscopie électronique à balayage de cristaux de calcite



**Figure 68 : Images Raman (700-1400 cm<sup>-1</sup>) du dépôt, pour chaque fréquence caractéristique du stéarate**



Distribution des intensités Raman  
à 1085  $\text{cm}^{-1}$  (calcite)

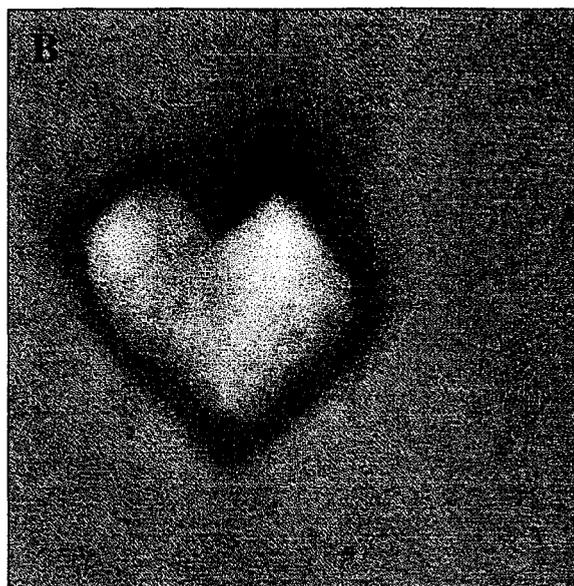
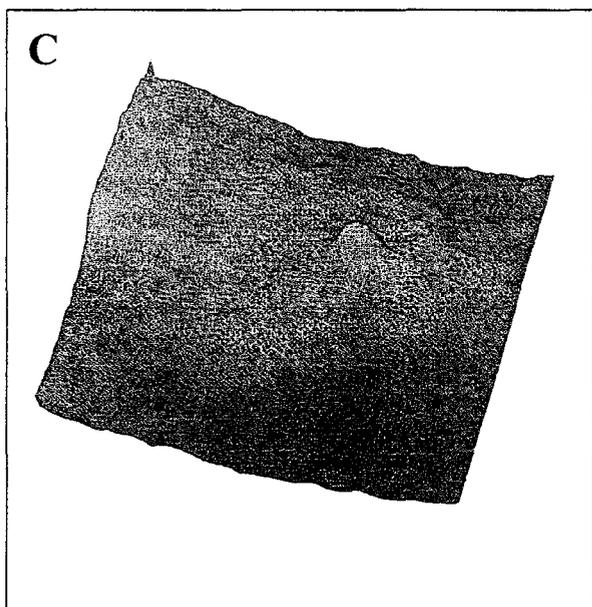
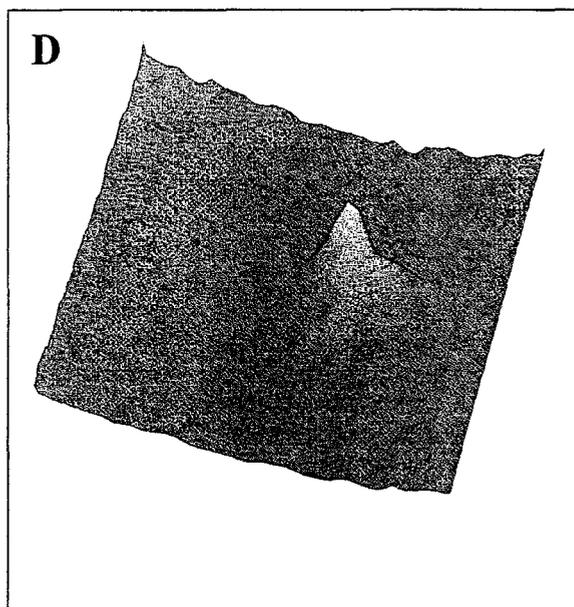


Image vidéo d'un cristal  
de calcite (20  $\mu\text{m}$  X 30  $\mu\text{m}$ )  
comportant un dépôt  
de stéarate de calcium

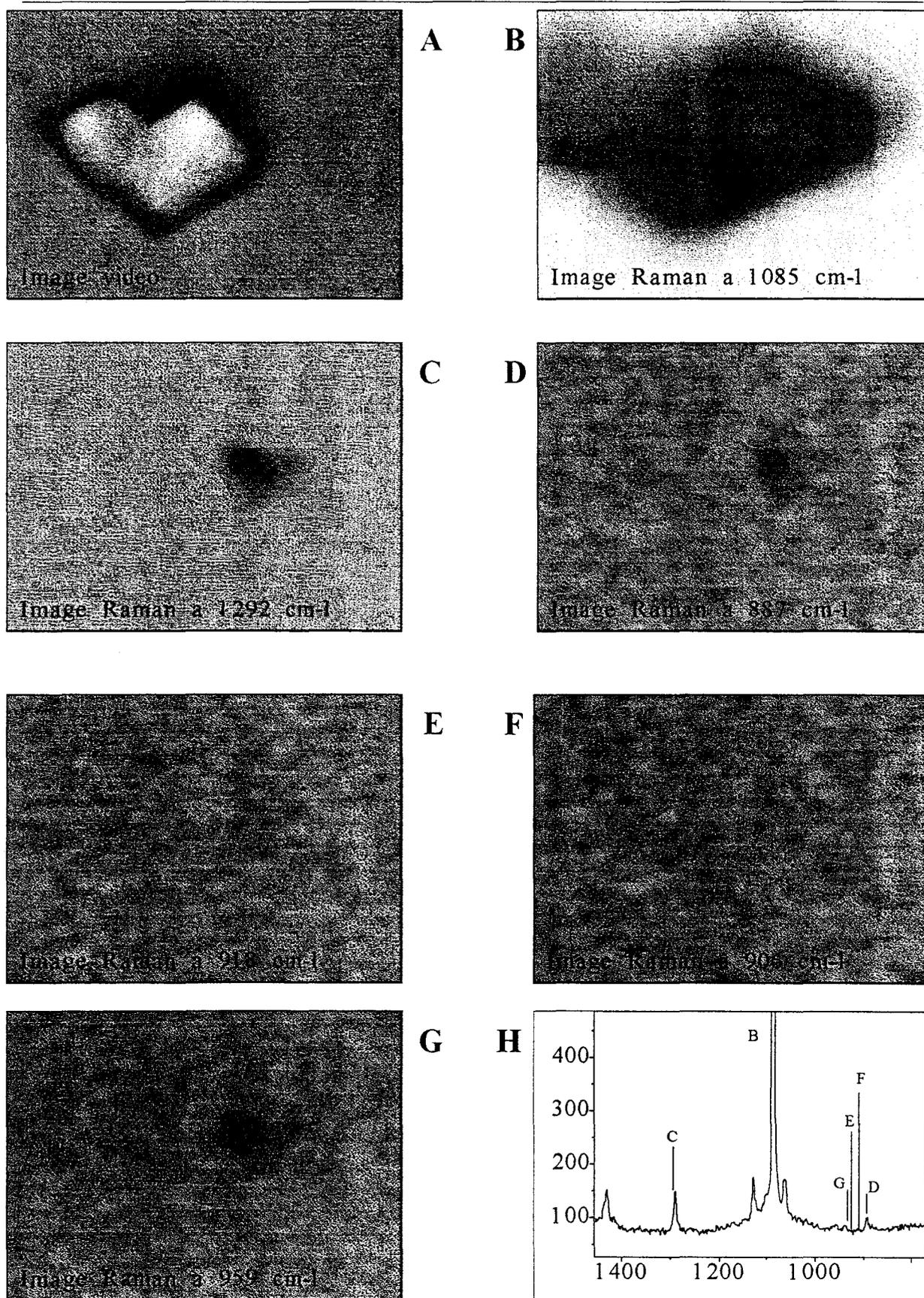


Distribution des intensités Raman  
de 1060  $\text{cm}^{-1}$  (stéarate)  
à 1085  $\text{cm}^{-1}$  (calcite)



Distribution des intensités Raman  
à 1292  $\text{cm}^{-1}$  (stéarate)

**Figure 69 : Images Raman (1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ ) du dépôt de stéarate sur la calcite**



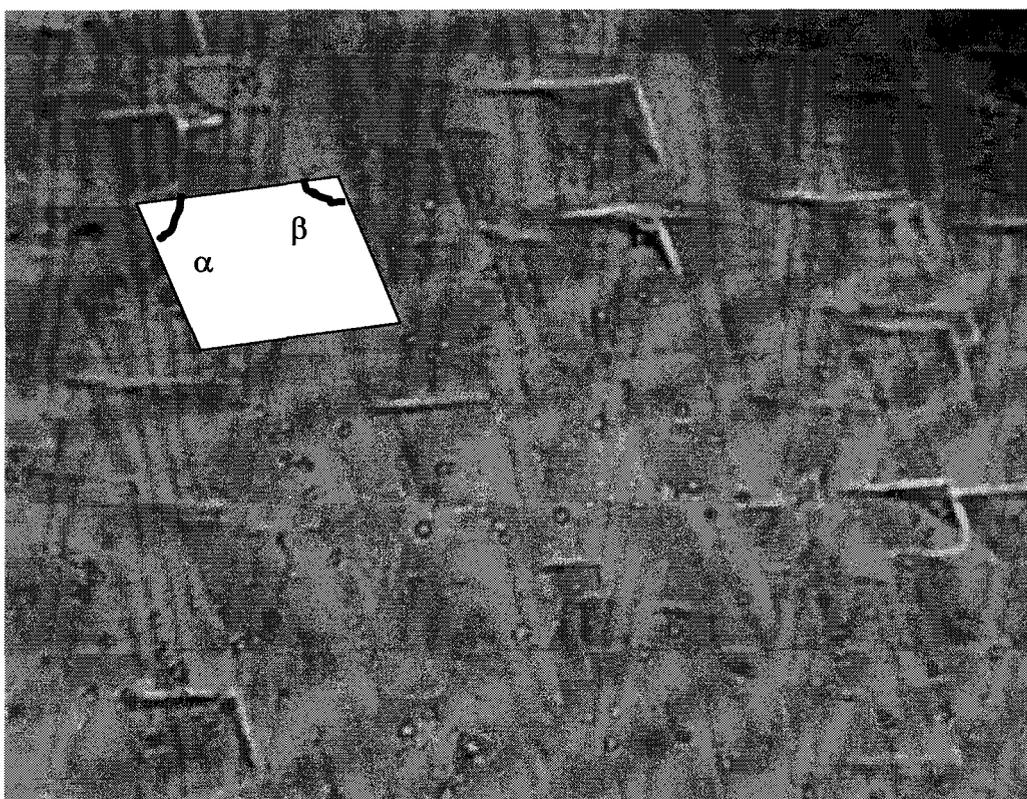
**Figure 70 : Spéciation du dépôt de stéarate sur la calcite, par imagerie Raman (700-1400 cm<sup>-1</sup>) à partir des fréquences caractéristiques des sels du stéarate**

Les images extraites à 1292 (c) et 887 (d)  $\text{cm}^{-1}$ , nous confirment bien la présence de l'acide gras, comme précédemment. Les extractions réalisées à 918 (e) et 906 (f)  $\text{cm}^{-1}$ , nous confirme l'absence respectivement de stéarate de sodium, et d'acide stéarique, par comparaison aux spectres de références. Par opposition, l'extraction réalisée à 960 (g)  $\text{cm}^{-1}$  nous confirme par contre la présence unique de stéarate de calcium précipité.

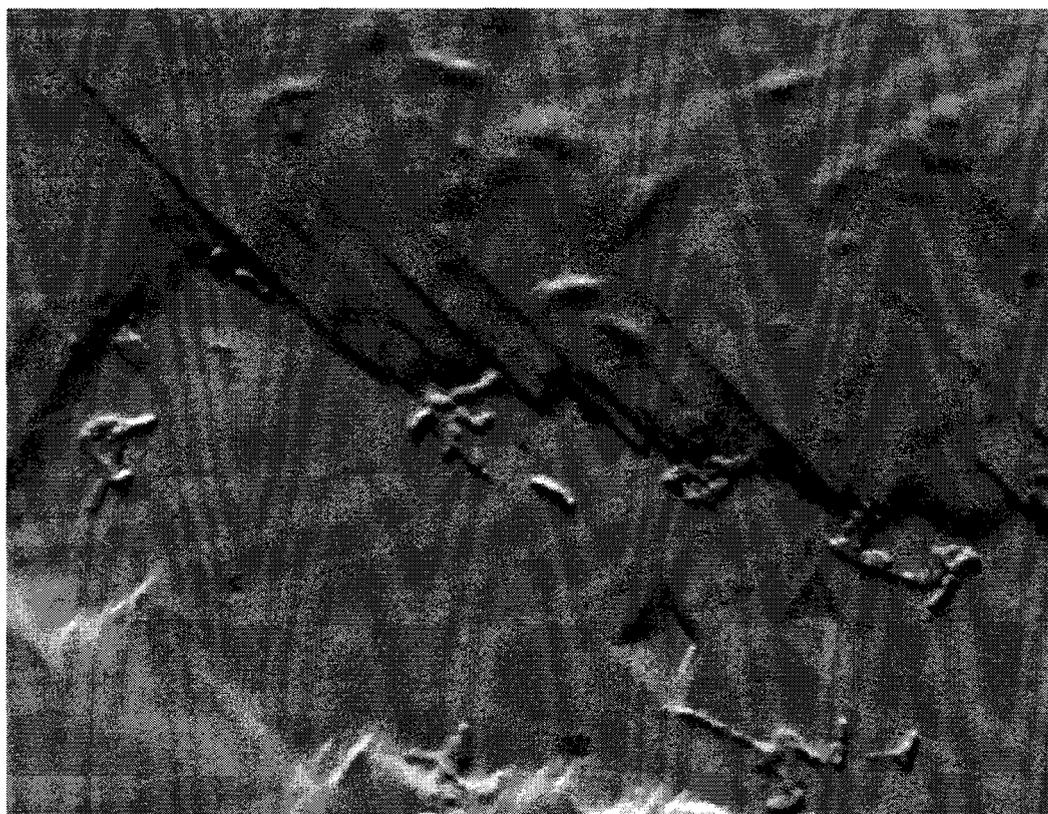
### V-2-3 Monocristaux de calcite taillés selon la face $\{10\bar{1}4\}$ (6 x 6 x 2 mm)

Afin de mieux visualiser les dépôts d'acide gras, et de pouvoir relier leur formation à l'état de la surface de la calcite, nous avons employé des macrocristaux, polis selon les faces de clivage naturel de la calcite  $\{10\bar{1}4\}$ , dont les dimensions sont (6mm x 6mm x 2mm). N'ayant physiquement qu'une petite surface spécifique, estimée empiriquement à  $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ , ce cristal à l'avantage d'avoir deux immenses surfaces planes dont les détails peuvent facilement être observés sous microscope. L'emploi de ce gros cristal nous a permis de travailler à des concentrations très faibles d'acide gras, ce qui évite la formation de vésicules multicouches dans la solution, donc au voisinage de la surface.

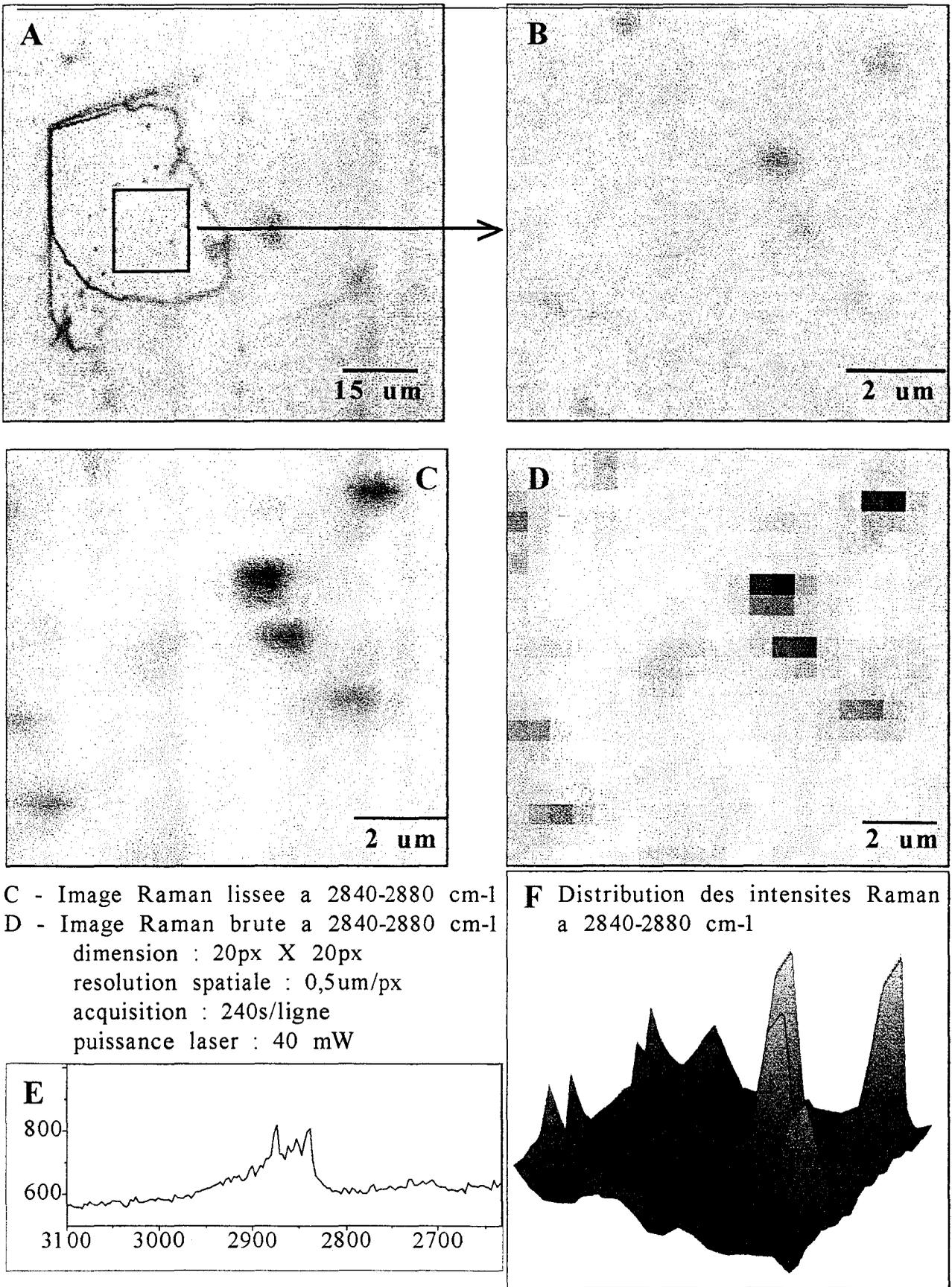
Visuellement, les monocristaux de calcite présentent une surface très plane, avec des rayures probablement attribuables au polissage qu'elles ont subi. Après une immersion prolongée dans l'eau, on voit apparaître une série de dièdres, dont les deux angles mesurés,  $\alpha = 78^\circ$  et  $\beta = 102^\circ$ , sont caractéristiques du plan de clivage naturel  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcite (figure 71 a, b). Ces dièdres, indiqués schématiquement sur la figure 71 a, soulignent une dépression par rapport à la surface la plus externe de la calcite. Ils sont le signe d'une dissolution importante de la calcite, on remarque que plus la calcite reste en contact prolongé avec l'eau et plus ces dépressions sont importantes. Si la solution de contact contient de l'acide gras, les dépressions sont moins marquées et les dépôts ponctuels apparaissent à la surface de la calcite comme précédemment.



**Figure 71 a) : Image vidéo (160  $\mu\text{m}$  x 120  $\mu\text{m}$ ) de la calcite au contact d'une solution de stéarate de sodium pendant 720 h**



**Figure 71 b) : Image vidéo (50  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$ ) de la calcite au contact d'une solution de stéarate de sodium pendant 720 h**



**Figure 72 : Images Raman (2700-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) de dépôts de stéarate, de taille submicronique, sur un monocristal de calcite**

Sur la figure 72 est résumée l'analyse du monocristal de calcite présenté en figure 71 a) et b) exposé à 30 équivalents monocouches d'oléate pendant 720 h.

L'image vidéo, ainsi qu'un agrandissement correspondant à la zone balayée sont représentés dans les cadres (a) et (b), et le spectre Raman correspondant à un pixel comportant de l'oléate est représenté en (e). La répartition de l'oléate est représentée brute dans le cadre (d) et lissée dans le cadre (c). Une représentation 3D des intensités intégrées sur l'intervalle 2840-2880  $\text{cm}^{-1}$  est indiquée dans le cadre (f). On remarque une très grande similitude entre l'image vidéo et l'image Raman extraite sur l'intervalle précédemment cité. L'image brute nous permet de bien discerner la taille des dépôts ponctuels dont le diamètre semble être inférieur à un micron.

### **V-3 Conclusion**

L'étude par diffusion Raman nous a permis de confirmer les conclusions déduites de la caractérisation réalisée en absorption infrarouge, et d'apporter des informations spécifiques, en particulier grâce à la résolution spatiale et aux conditions de mesures *in situ*. En effet, la diffusion Raman, en plus du fait de pouvoir travailler en milieu aqueux, nous permet d'accéder à des zones spectrales, inaccessibles par spectrométrie infrarouge

La technique d'imagerie confocale nous a permis de sonder la surface de la calcite, rendant possible la détection de grains d'acide gras de taille inférieure au micron. Elle nous a de plus permis de travailler *in situ*.

Nous avons pu clairement identifier la nature chimique du dépôt des acides gras sur la calcite, précisément le stéarate de calcium ou l'oléate de calcium.

L'acide gras a été détecté localement ( $\mu\text{m}$ ) et non réparti uniformément sur la surface de la calcite, dans le domaine de sensibilité des appareils. Il est vraisemblable toutefois, que les vésicules de stéarate ou d'oléate de calcium qui se forment inévitablement en milieu aqueux, s'adsorbent en une couche de quelques dizaines de nanomètres, non détectable par microspectrométrie Raman. La formation de microprécipités est par contre clairement détectée puisqu'ils peuvent être provoqués par irradiation laser.

## CHAPITRE VI

### MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE – SURFACE DE LA CALCITE

La microscopie optique et la microspectrométrie Raman confocale permettent une caractérisation de la surface de la calcite avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre cube. Les microscopies à champ proche [112, 113] et à force atomique (AFM) [114] permettent quant à elles une caractérisation topologique bien inférieure au micron. Ces techniques sont bien adaptées à l'étude des surfaces de la calcite avec une résolution qui peut parfois atteindre le niveau moléculaire [115, 22].

Bien que des travaux antérieurs par microscopie de force atomique sur la calcite en milieu aqueux apportent des résultats importants, nous avons tenté de caractériser par AFM nos échantillons de calcite monocristallins avant et après contact avec des sels d'acides gras. Les échantillons étudiés par AFM sont ceux, préparés pour les expériences de microspectrométrie Raman confocale, qui ont fourni des résultats détectables par cette méthode d'analyse, en particulier dans le cas de dépôts d'oléate.

#### VI-1 Préparation des échantillons

Les monocristaux de calcite ont été taillés selon la face  $\{10\bar{1}4\}$  puis polis avec une qualité optique. Ils ont une taille moyenne de 6,66 mm de côté par 2 mm d'épaisseur.

Les échantillons ont été immergés dans une solution aqueuse avec une concentration en oléate de sodium de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ , à l'exception d'un échantillon qui a été en contact 720 h, pour lequel la solution employée est de  $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ . Le volume de solution est constant et fixé à 100 ml.

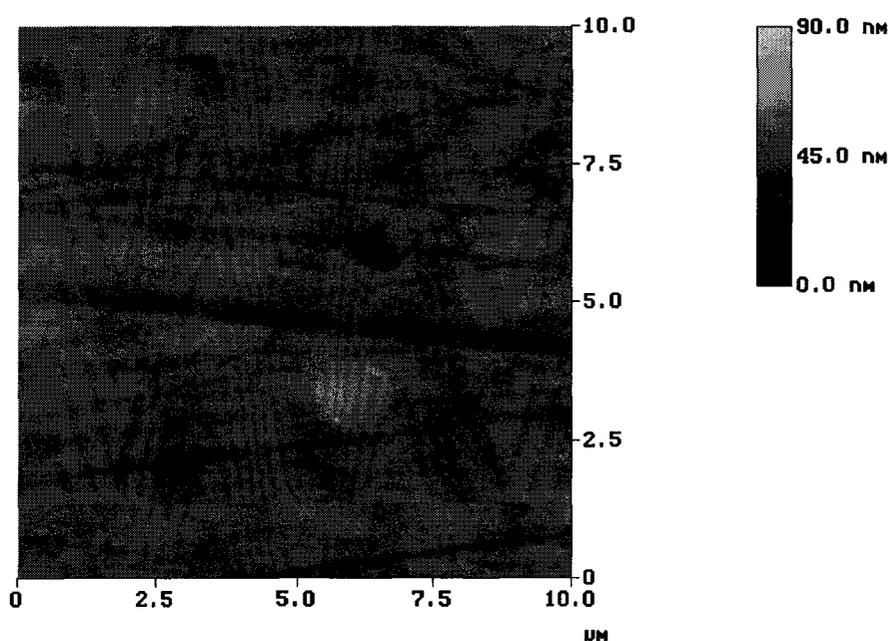
Les monocristaux de calcite observés par microscopie optique et microspectrométrie Raman confocale *in situ* en milieu aqueux ont été rincés abondamment avec de l'eau ultra-pure milliQ. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'étuve à 35 °C pendant 12 heures.

Les images d'AFM ont été acquises en mode *Contact* et *Tapping*, par balayage horizontal de la gauche vers la droite à la fréquence de 1 Hz, avec une définition de 512 points par ligne. L'ensemble des images a été réalisé à l'air ambiant. Les profils ont été extraits des images

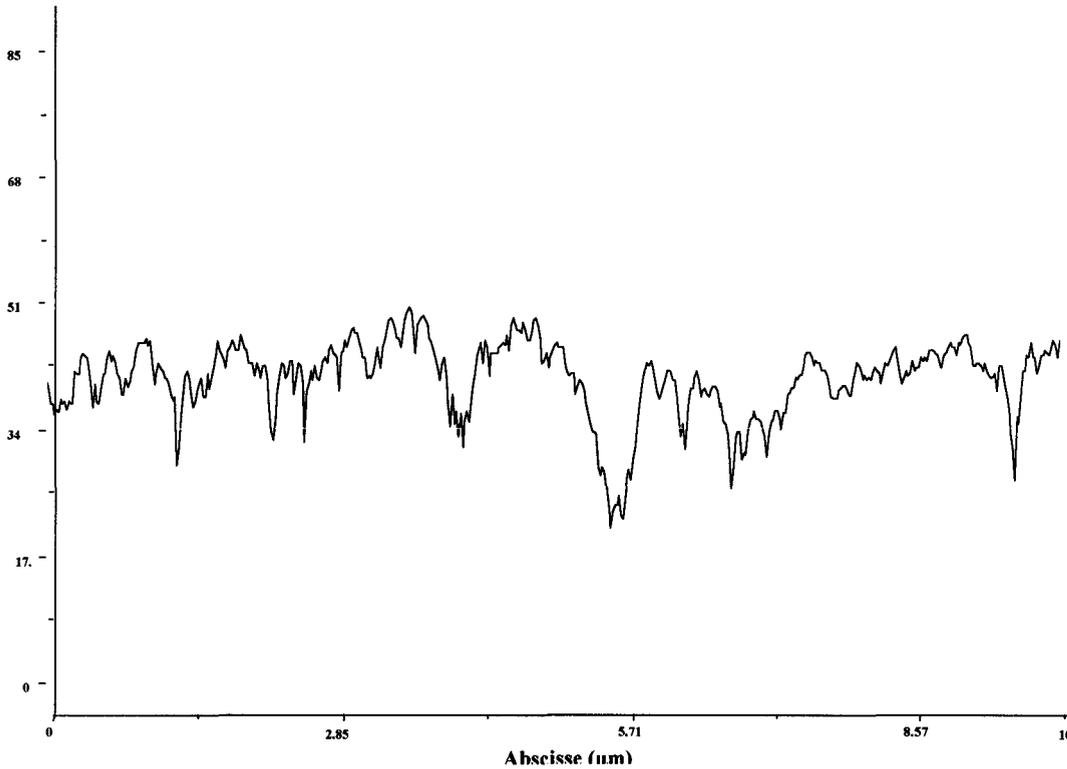
correspondantes, acquises en 256 niveaux de gris, puis retranscrits, via le logiciel Labspec de la société Jobin-Yvon, en hauteurs (données numériques) proportionnelles à l'échelle de variation des reliefs.

## VI-2 Calcite exposée à l'air ambiant

A grande échelle, la surface de la calcite semble lisse et sans aspérité, comme observé en microscopie optique. Une première caractérisation en mode contact nous révèle que la surface des cristaux commerciaux, quasiment propre, est d'une bonne planéité. Elle est fortement marquée par le polissage (figure 73), et montre des rayures profondes de 10 nm en moyenne, et 20 nm pour les plus importantes (figure 74).



**Figure 73 : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à l'air ambiant, mode *Contact*, échelle 10 µm**



**Figure 74 : Profil (nm) de la surface de calcite de la figure 73**

L'étude topographique en mode *Tapping* de cette même surface, montre à une échelle de 1000 nm (figures 75 a et b) que la surface globalement plane, présente une série de monticules de formes arrondies et bombées, plus ou moins enchevêtrés, entrecoupés par des dépressions disposées aléatoirement. Ces dépressions, qui ont une profondeur moyenne de 7 nm correspondent majoritairement à la jonction de deux monticules (figure 76), bien qu'il persiste des zones plus faibles en nombre et en surface, dépourvues de ces volumes arrondis. Les excroissances, telles qu'elles apparaissent sur les images dérivées (figure 75 b) ont un diamètre moyen de l'ordre de 50 nm.

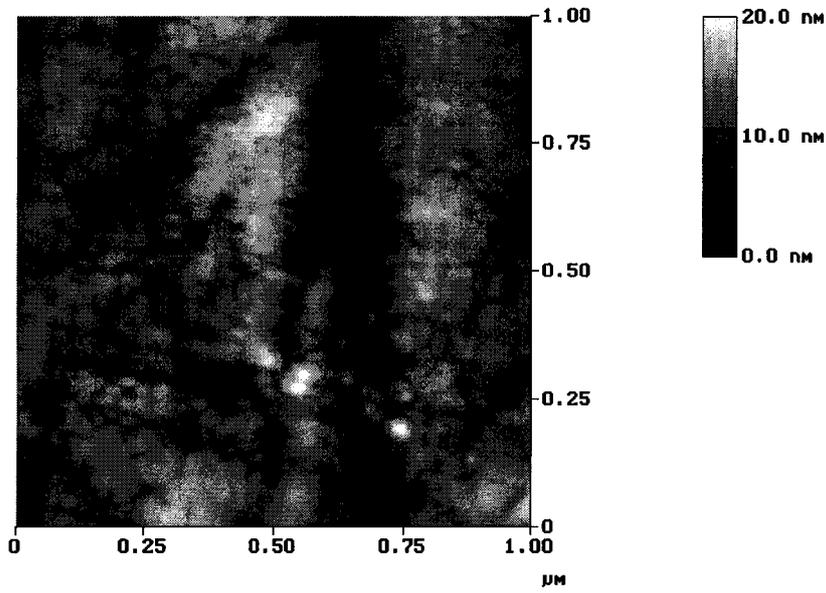


Figure 75 a : Image de l'échantillon de calcite de la figure 73, observé en mode *Tapping* ;échelle 1000 nm

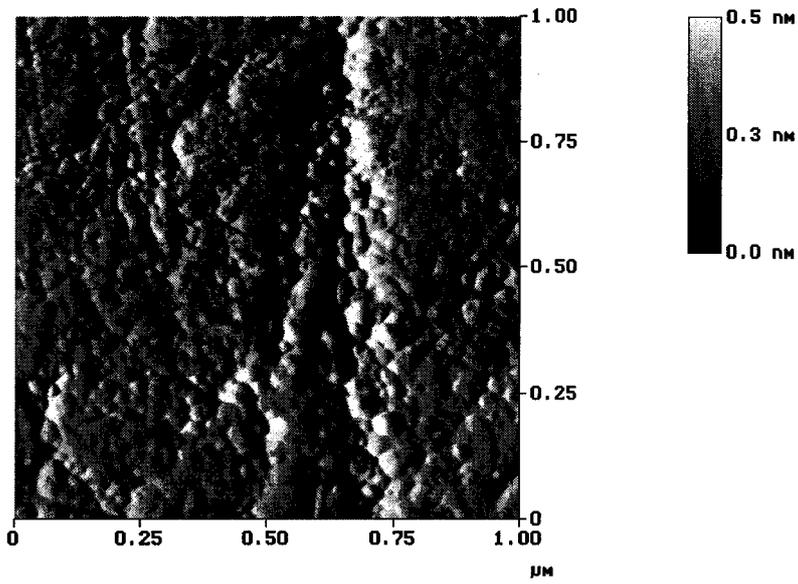
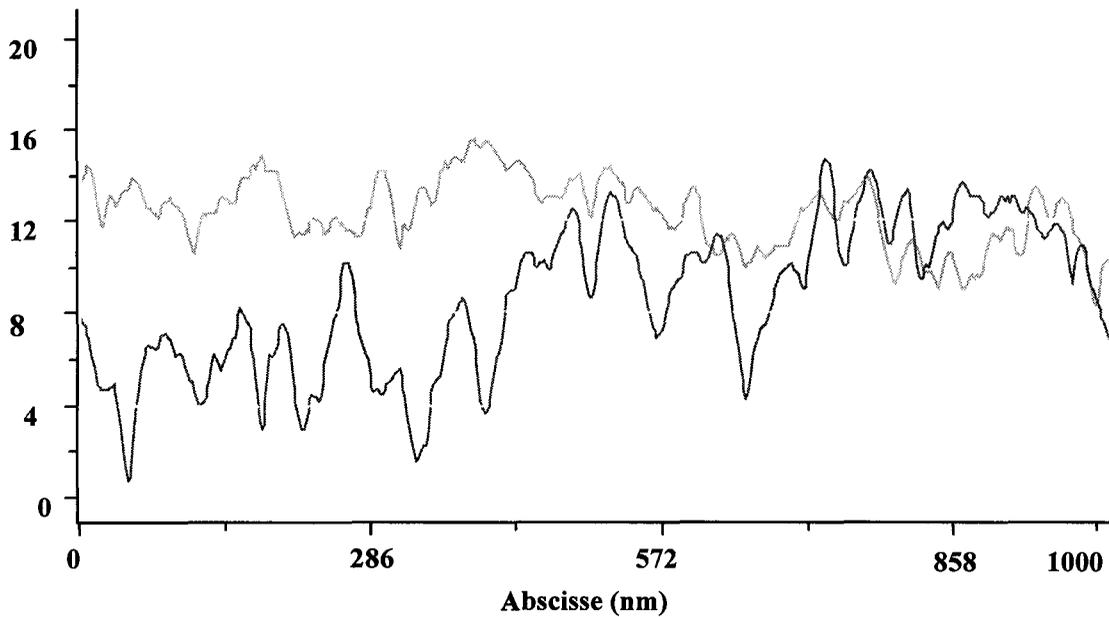


Figure 75 b : Image dérivée de la figure 75 a



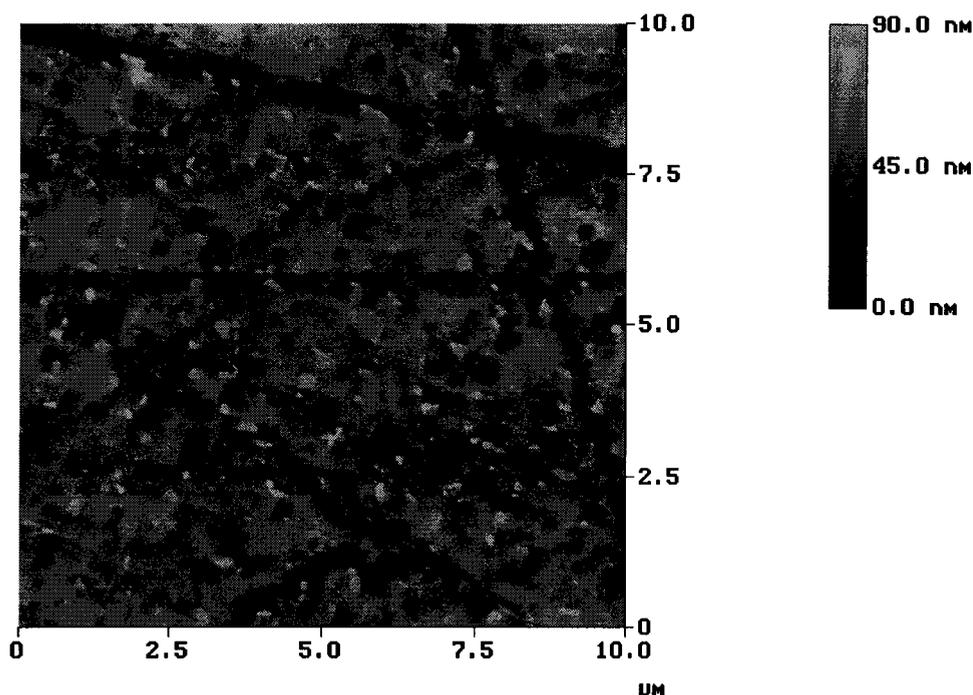
**Figure 76 : Profils (nm) des surfaces de calcite observées figure 75 a**

Ces observations sont en accord avec celles réalisées dans les travaux antérieurs sur de la calcite exposée à l'air ambiant ou à un milieu dont le pourcentage d'humidité est contrôlé [116, 23]. La surface voit en effet se développer, au contact de l'air humide, une série de dépressions et de monticules sur les plans cristallographiques  $\{10\bar{1}4\}$ , qui correspondent au clivage naturel de la calcite. Ce développement de relief sur la surface de la calcite est en accord avec les observations antérieures [117] réalisées sur de la calcite fraîchement clivée puis mise en contact avec l'eau pendant 15 mn. Ces études ont révélé la présence, après 6 jours d'exposition à l'air, de fortes dépressions dont la profondeur peut dépasser 10 nm.

Ce relief vallonné de la surface de la calcite est expliqué par la présence non seulement d'espèces hydratées en terminaison de la structure cristalline, mais également d'un certain nombre de couches capillaires d'eau, dont l'épaisseur peut atteindre 20 monocouches [118]. Au sein de cette couche de solution, des échanges ioniques peuvent avoir lieu, entraînant une réorganisation et une modification de la surface, celle-ci perdant localement au niveau des excroissances, son caractère cristallin.

**VI-3 Calcite en contact avec de l'eau**

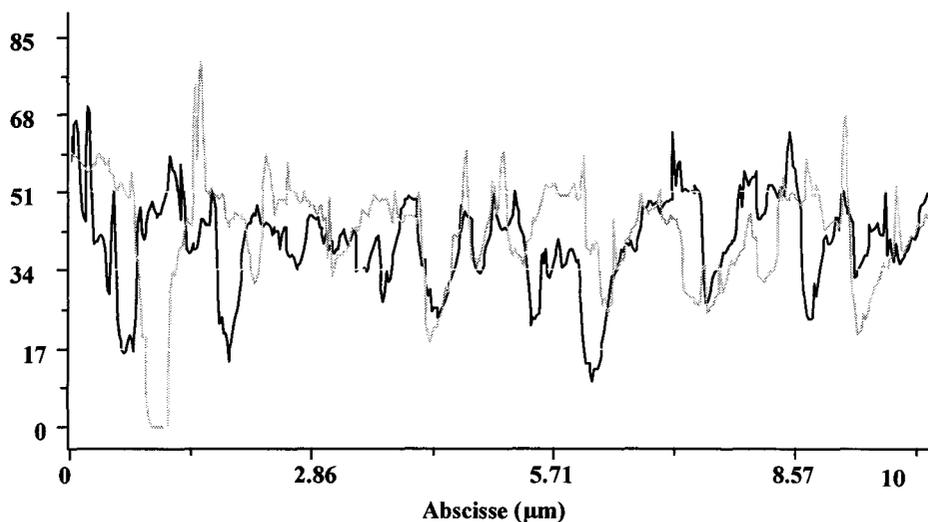
L'observation de la surface de la calcite mise en contact (1 à 2 heures) avec de l'eau ultra-pure (figure 77), révèle de profondes modifications de la surface de celle-ci.



**Figure 77 : Image de la surface d'un échantillon de calcite en contact 2 heures avec de l'eau ultra-pure ; mode *Contact*, échelle 10 µm**

La comparaison des profils (figure 78) montre une surface beaucoup plus hachée, moins arrondie. Les relevés effectués à différentes résolutions nous indiquent qu'à une échelle de 10 µm, la surface apparaît représentée par une succession de plans parallèles entre eux. La normale à ces plans présente une incidence non nulle par rapport à la surface macroscopique et leur surface particulière n'excède pas 100 nm de côté pour une mise en contact de 2 heures. Ces plans sont en fait orientés selon le plan de clivage naturel de la calcite  $\{10\bar{1}4\}$  et dessinent sur la surface une

série de dièdres orientés de façon unique, dont l'angle constant,  $\beta = 102,6^\circ$ , est caractéristique de la structure cristalline calcaire [117].



**Figure 78 : Profil de la surface de calcite de la figure 77**

On observe l'apparition de ces motifs géométriques après disparition des reliefs issus de l'exposition à la vapeur d'eau atmosphérique, au bout d'un temps suffisamment long de mise en contact avec de l'eau ultra-pure donc non équilibrée en carbonate de calcium. On peut donc supposer que la disparition des monticules observés précédemment, est dû à la dissolution des espèces hydratées de surface, qui n'avaient alors plus aucun lien cristallin avec le solide. Ces monticules laissent place à une surface qui, bien qu'hydratée, comme le prouvent les études d'AFM [117] réalisées tant dans l'eau, à l'air, que sous vide, retrouve une structure d'apparence cristalline.

La dynamique et les équilibres de dissolution/précipitation sont suffisamment rapides pour que, dans un temps très court à l'échelle géologique (15 mn), on puisse observer, par AFM [117], la modification de la surface après clivage, et notamment l'apparition de monticules et de dépressions sur cette même surface. Totalement immergé dans l'eau, la surface de la calcite se réorganise afin de minimiser son énergie de surface en développant un phénomène de dissolution/cristallisation qui indique le caractère dynamique de la surface. Il est à signaler que dans le cas d'un cristal de calcite fraîchement clivé, l'image AFM de la calcite obtenue dans l'eau présente une résolution atomique [22] figure 79.

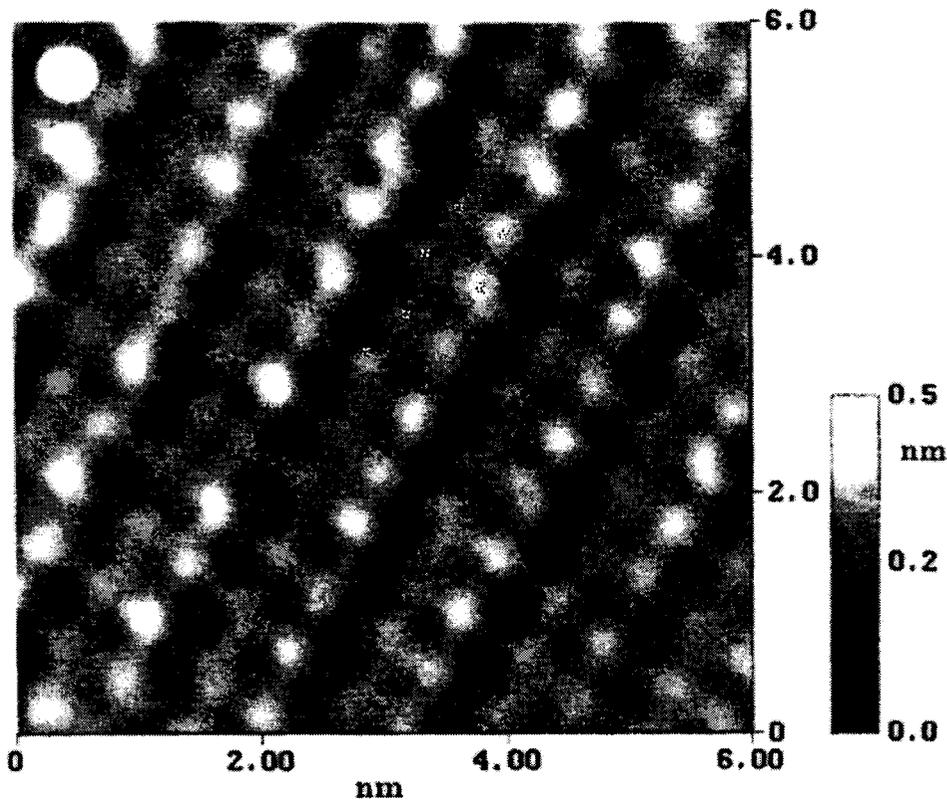


Figure 79 :Image AFM haute résolution de calcite clivée, immergée dans une solution équilibrée chimiquement avec le minéral, d'après la référence [22]

#### VI-4 Calcite en contact avec une solution d'oléate de sodium

Après avoir sommairement évalué l'effet de l'eau seule, sur un cristal de calcite, nous avons réalisé des images en mode *Tapping* sur des échantillons exposés à des quantités différentes d'oléate, pendant différents temps de contact. L'étude à grande échelle, 10  $\mu\text{m}$  (figure 80) et 5  $\mu\text{m}$  (figure 81), de la surface des échantillons de calcite exposés à la solution d'oléate, montre un phénomène d'aplanissement des aspérités.

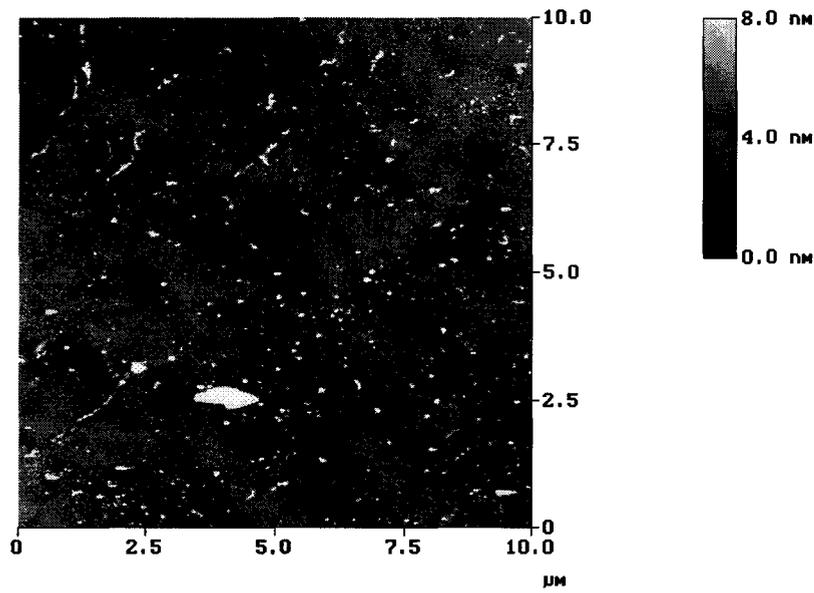


Figure 80 : Image de la surface d'un échantillon de calcite monocristalline exposé à une solution d'oléate de sodium pendant 720 heures ; mode *Contact*, échelle 10  $\mu\text{m}$

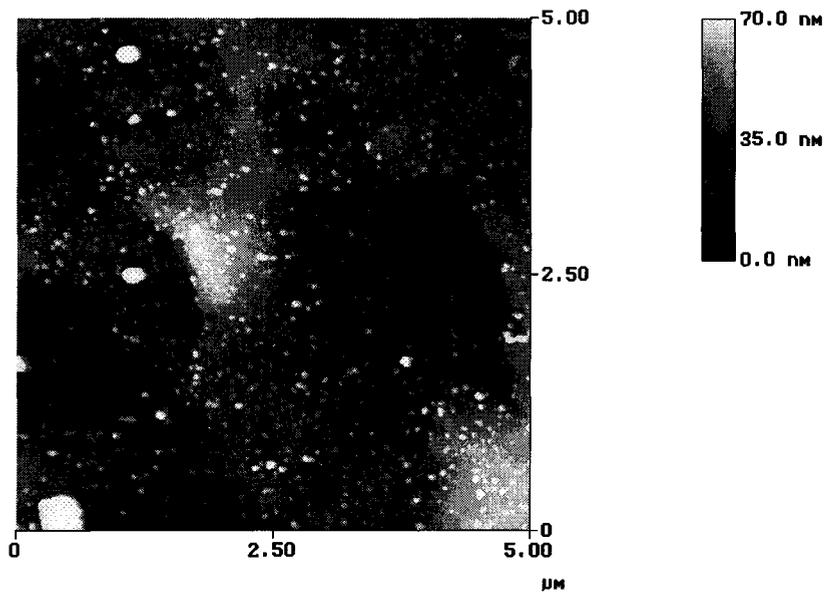
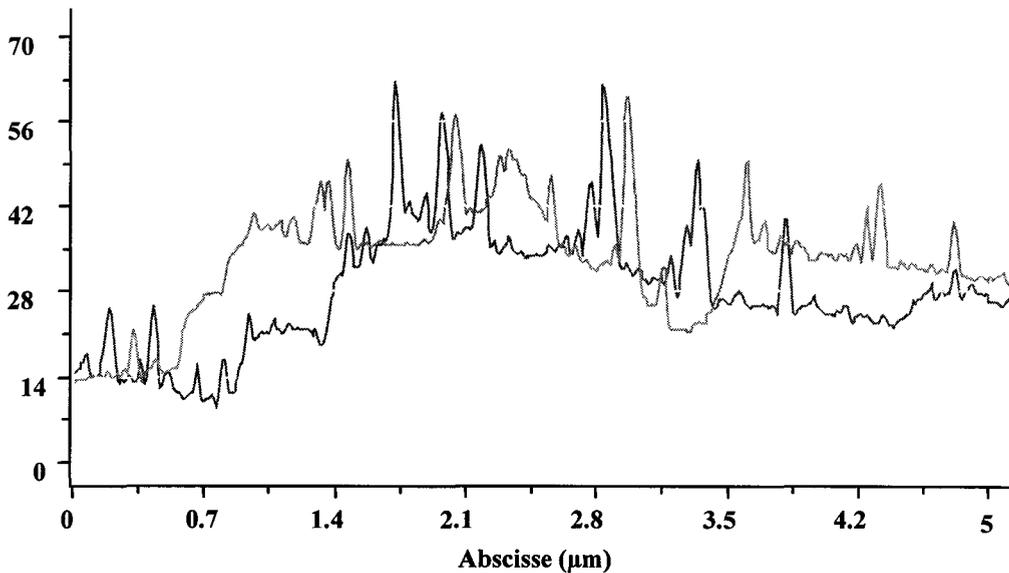


Figure 81 : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate de sodium pendant 8 heures ; mode *Contact*, échelle 5  $\mu\text{m}$

On remarque en effet une disparition de la structure cotonneuse et vallonnée au profit d'une surface très plane puisque la rugosité globale de la surface n'excède pas 8 nm (figure 82). On note également la présence plus discrète des dièdres caractéristiques montrant les plans de cristallisation de la calcite, indicateur de l'action de la dissolution en certains endroits. Enfin, on relève la présence de structures ponctuelles au fort relief puisqu'ils dépassent 15 nm de hauteur comme on peut l'observer sur le graphe de la figure 82.



**Figure 82 : Profils des surfaces observées figure 81**

La comparaison, à une échelle plus adaptée, 1  $\mu\text{m}$  (figure 83 a et b) ou 200 nm (figure 84 a et b) de ces échantillons avec les images de la surface de calcite non mouillée (figure 75 a et b), nous laisse supposer qu'il s'agit de dépôts de vésicules d'oléate de calcium. Cette hypothèse peut être confirmée par la comparaison des images dérivées. Ces monticules ont un diamètre variant de 20 à 100 nm, tailles bien en rapport avec des particules colloïdales.

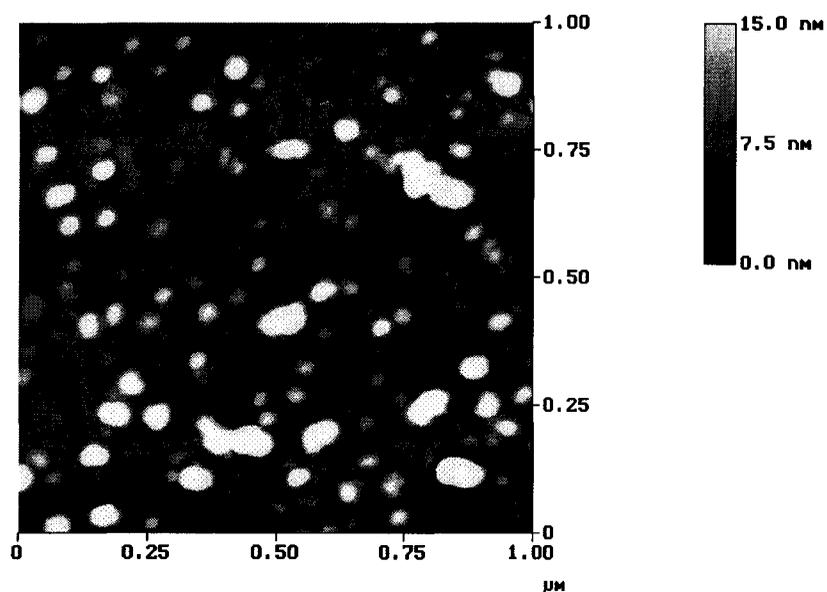


Figure 83 a : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate pendant 8 heures ; mode *Contact*, échelle 1 μm

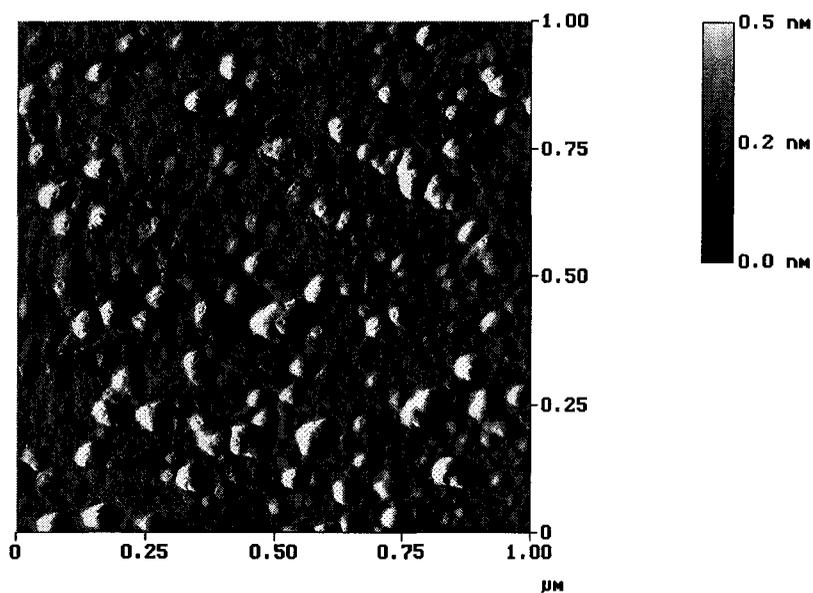


Figure 83 b : Image dérivée de la figure 83 a

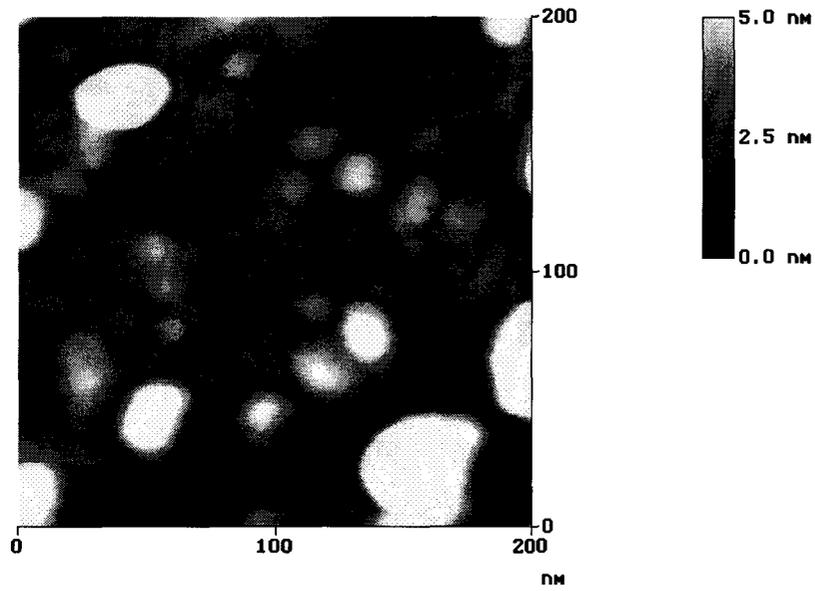


Figure 84 a : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate pendant 1 heure ; mode *Contact*, échelle 200 nm

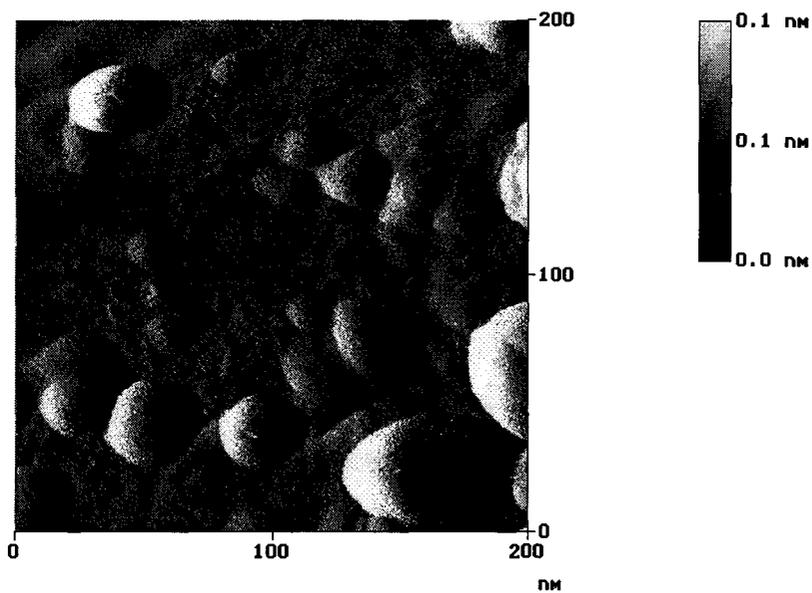


Figure 84 b : Image dérivée de la figure. 84 a

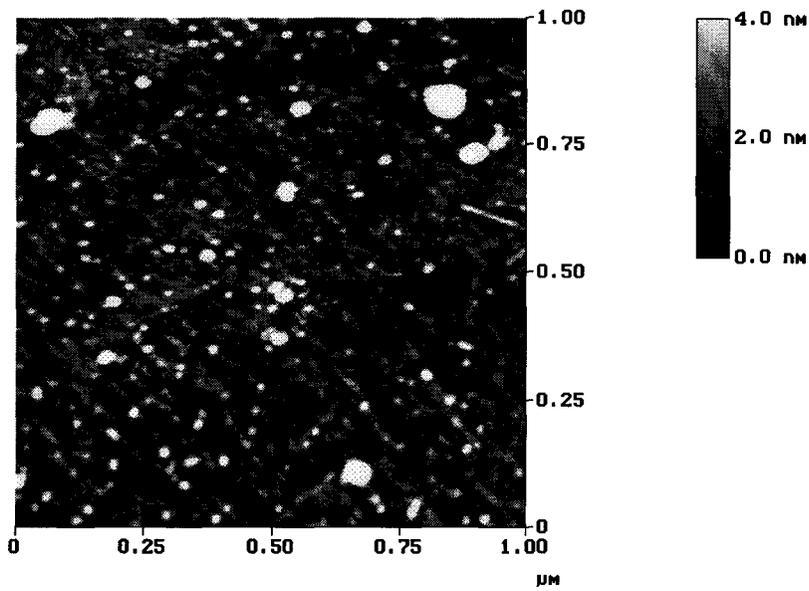


Figure 85 a : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate, pendant 720 heures ; mode *Contact*, échelle 1 μm

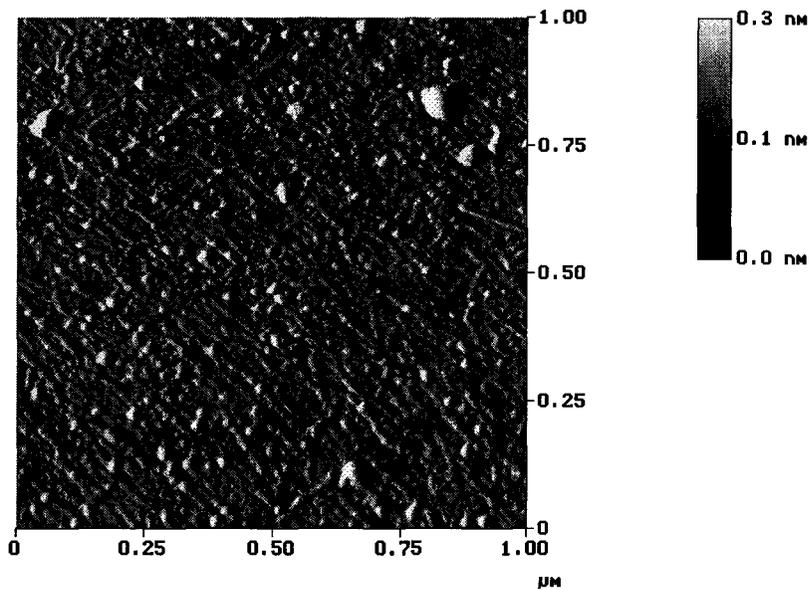


Figure 85 b : Image dérivée de la figure 85 a

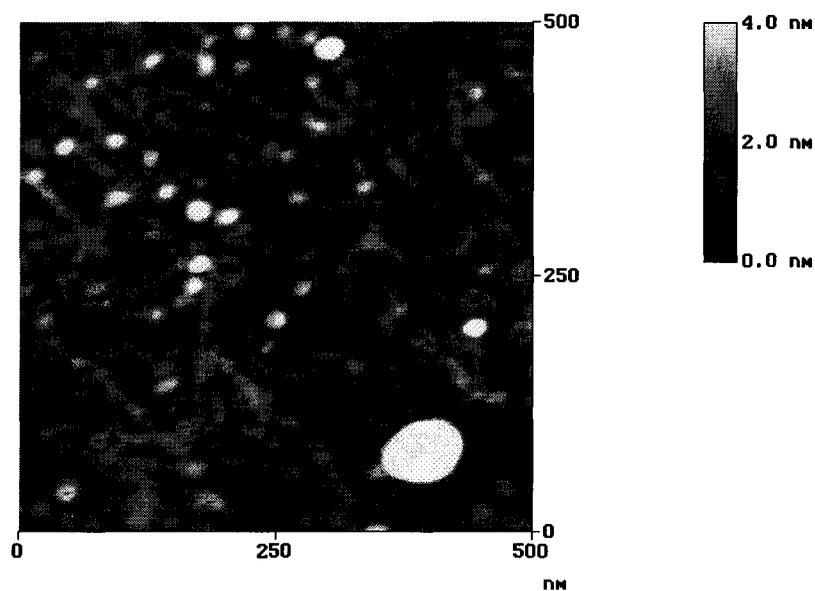


Figure 85 c : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate pendant 720 h ; mode *Contact*, échelle 500 nm

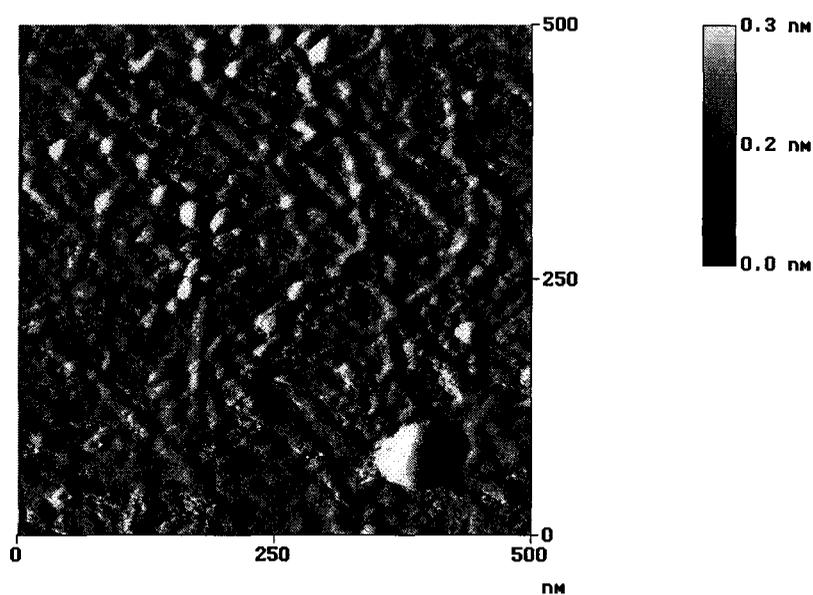


Figure 85 d : Image dérivée de la figure 85 c

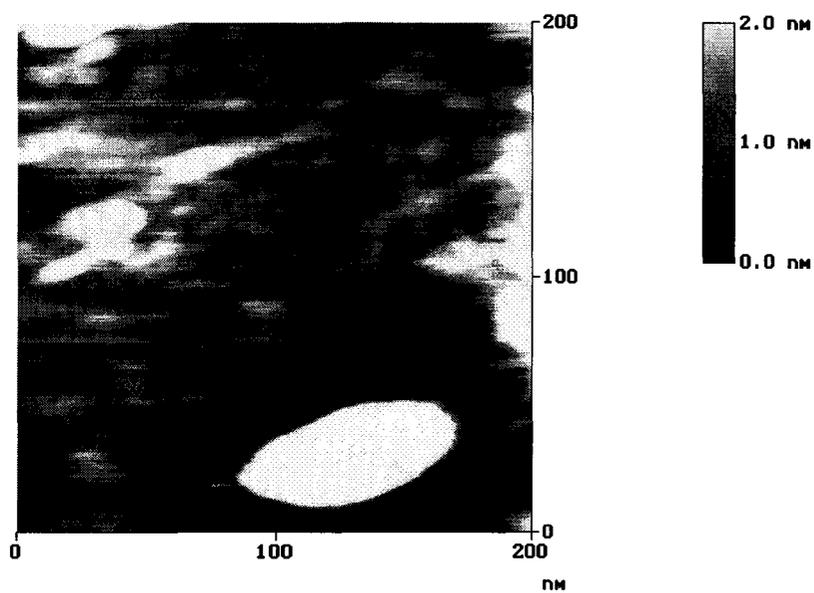


Figure 85 e : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate, pendant 720 heures ; mode *Contact*, échelle 200 nm

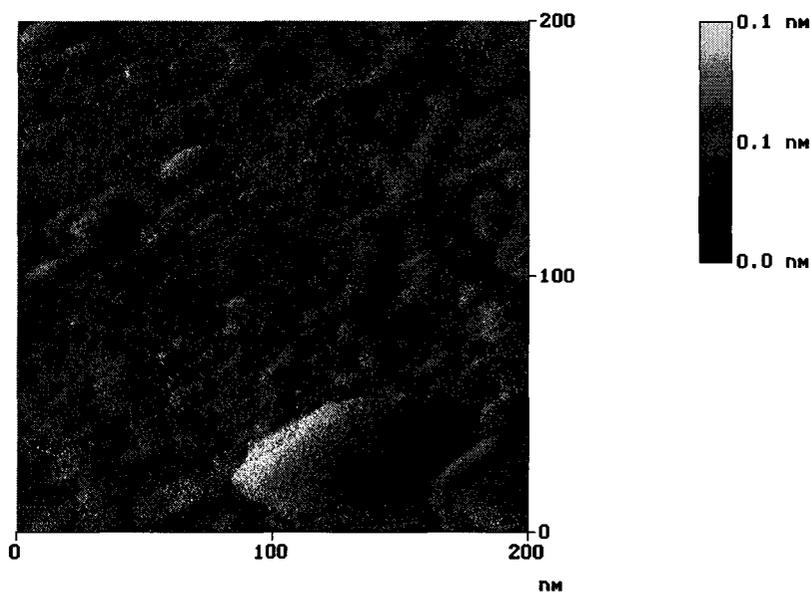


Figure 85 f : Image dérivée de la figure 85 e

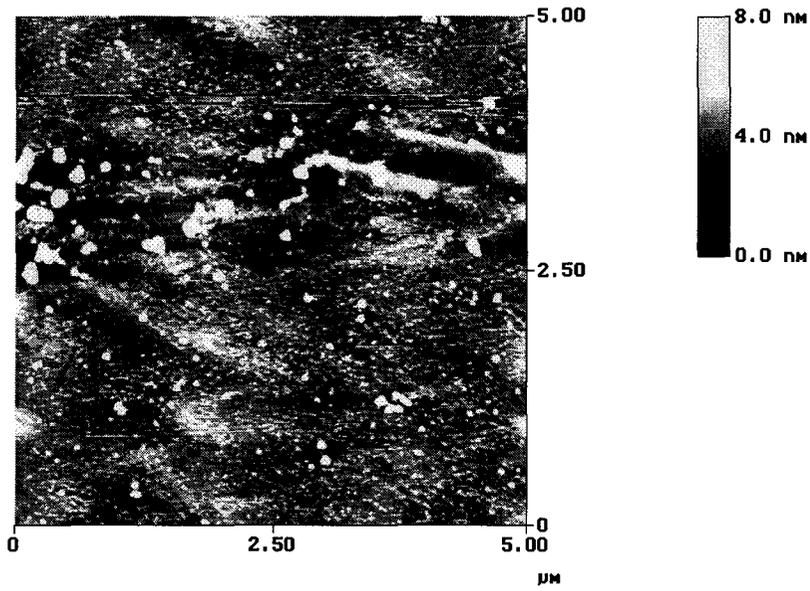


Figure 86 a : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate pendant 720 heures ; mode *Contact+Friction*, échelle 5 μm

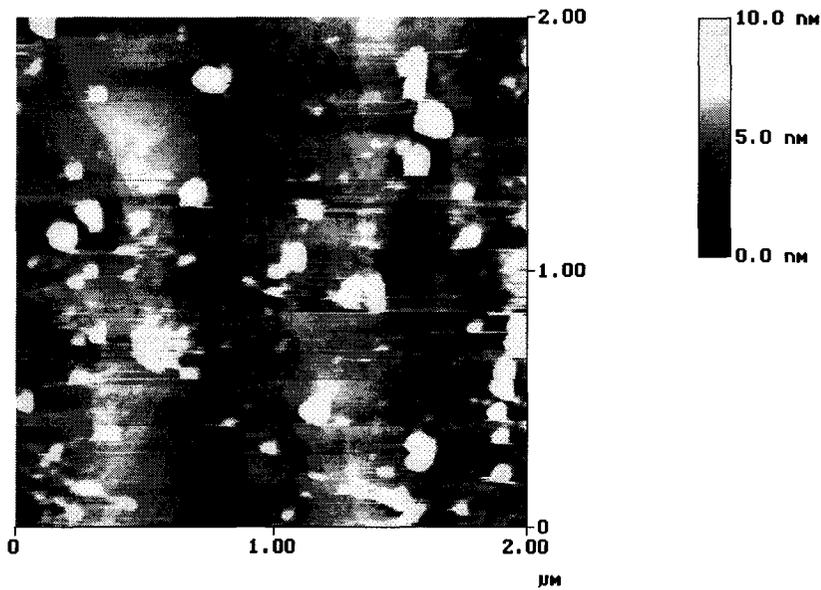
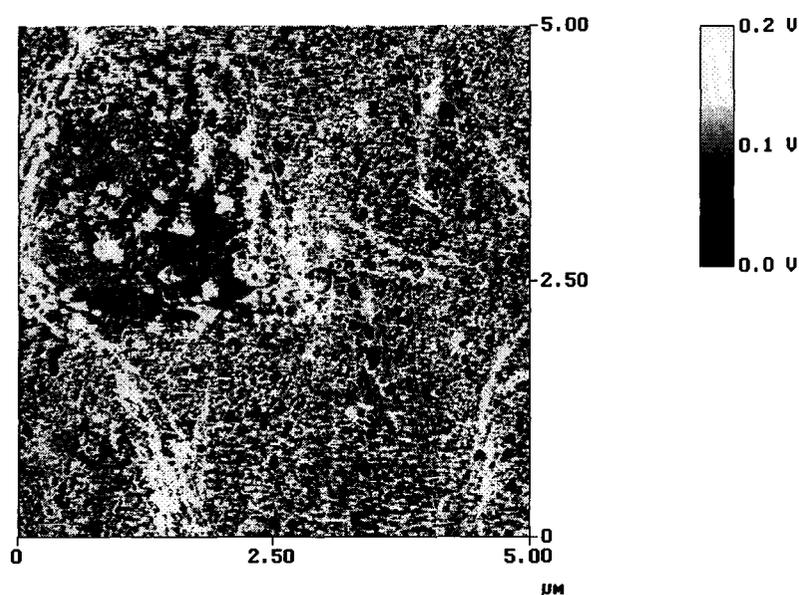


Figure 86 b : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate, pendant 720 heures ; mode *contact+friction*, échelle 2 μm

L'étude attentive de l'échantillon (figure 80 et figures 85 a, b, c, d, e et f) exposé 720 h à la solution d'acide gras nous a permis d'observer, dès l'échelle de 10  $\mu\text{m}$  et jusqu'à 200 nm, la présence de structures formant un réseau bidimensionnel sur la surface du cristal. Outre la présence des monticules, on détecte l'existence de filaments de faible largeur, environ 10 nm, et de grande longueur. Ils sont orientés de façon quasi parallèle et selon deux directions. Par comparaison à l'image relevée à 10  $\mu\text{m}$  sur le même échantillon quelques instants auparavant, on peut cependant supposer que le cristal n'a pas été déplacé, et donc que ses structures sont alignées selon les directions des dièdres correspondants à la dissolution.

Une caractérisation unique de la surface de cet échantillon en mode *Contact+Friction* nous a révélé la présence d'une structure fragile à la surface du cristal. Lors des différents changements d'échelles, notamment en passant de 5 à 2  $\mu\text{m}$  (figures 86 a et b), puis en revenant à 5  $\mu\text{m}$  (figure 86 c), on a pu observer une détérioration de la surface balayée par la pointe. On distingue en effet clairement la surface balayée après son passage en mode.



**Figure 86 c : Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate, pendant 720 heures ; mode *contact+friction*, retour à l'échelle 5  $\mu\text{m}$**

### **VI-5 Effet du temps d'exposition de la solution d'oléate sur la calcite**

La comparaison de profils représentatifs de la surface évaluée en AFM à différentes résolutions permet d'estimer l'effet du temps sur le contact entre la solution et la surface du cristal. Les surfaces de calcite observées sont représentées dans une projection en 3 dimensions sur une surface de  $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$  afin de mieux percevoir les modifications enregistrées (figures 87 a, b, c) et évaluées au moyen de profils (figure 87 d).

L'effet de l'eau est directement perceptible à l'échelle de  $10 \mu\text{m}$  puisque l'on remarque (figure 87 d) que si la surface semble peu accidentée à l'air (figure 73), elle l'est beaucoup plus dès que la calcite a été exposée à l'eau seule (figure 77) alors qu'elle apparaît presque lisse après 720 h au contact de l'acide gras (figure 80).

Il faut d'abord préciser que les grandes variations de relief correspondent aux rayures de polissage (voir les stries sur la figure 77). La surface de la calcite « sèche » présente des variations de l'ordre de  $7 \text{ nm}$  (figure 87 d). Par opposition, les tracés correspondant à la calcite « mouillée » à l'eau seule montre un profil très chaotique. Sa surface profondément marquée présente des variations brutales de relief, de l'ordre de  $30 \text{ nm}$ . Ceci peut s'expliquer par une cinétique de dissolution/précipitation rapide dans le cas de la calcite. Enfin la troisième courbe (figure 87 d), montre la superposition de l'effet de l'acide gras, après 30 jours de contact, à celui de l'eau. Le tracé est très plat, quasi horizontal, avec des variations de l'ordre de  $1 \text{ nm}$ , caractéristiques d'un relief très peu marqué, hormis les quelques sauts attribuables à la présence des monticules dont la hauteur varie entre  $2$  et  $3 \text{ nm}$ . La comparaison avec les 2 autres profils nous conduit à penser qu'à partir d'un temps de contact assez long, la surface de la calcite tend à se recouvrir d'une pellicule d'oléate de calcium. On peut également supposer que la présence de dépôts modifie l'équilibre en solution de la calcite, empêchant ou bloquant de façon plus ou moins réversible l'équilibre dissolution/précipitation du carbonate de calcium.

La présence d'oléate est donc venue niveler la surface de la calcite, en diminuant le relief originel observé sur la calcite au contact de l'air.

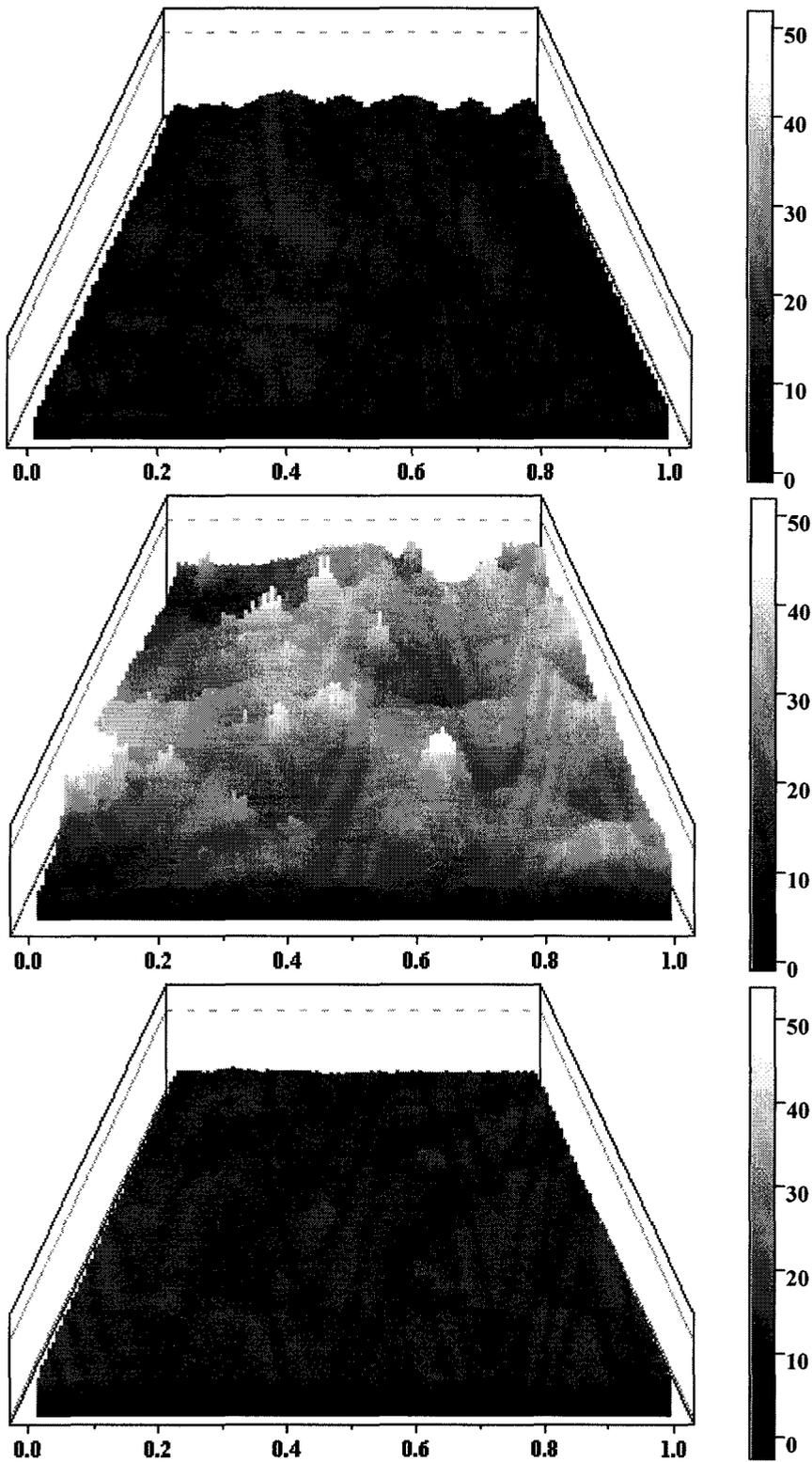
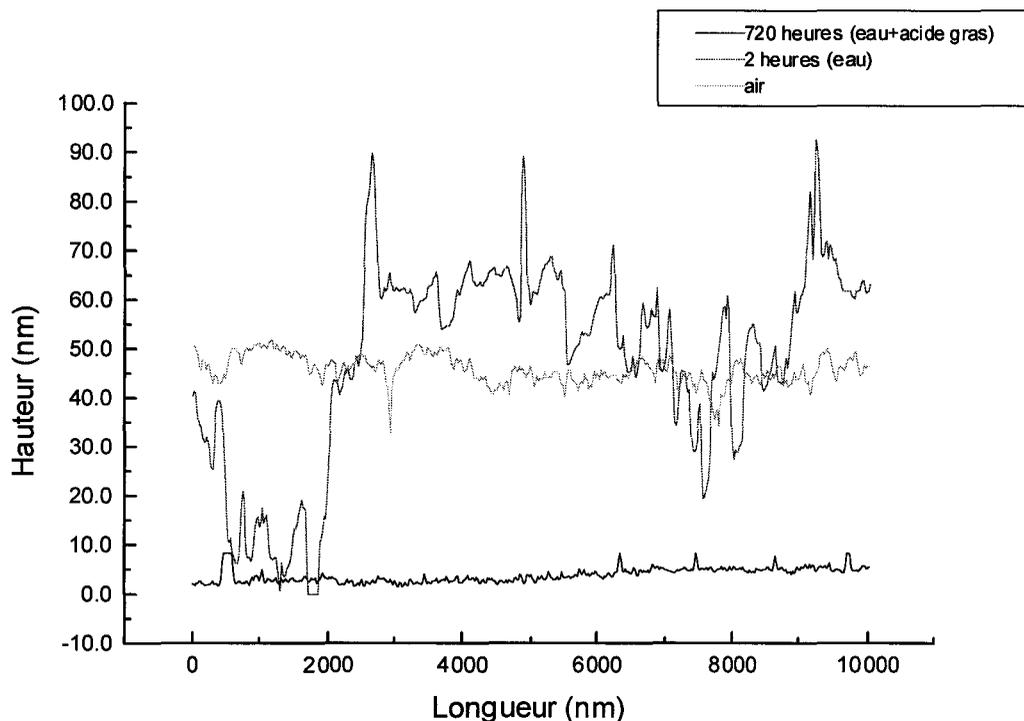


Figure 87 : Représentation en 3 dimensions de la surface de la calcite exposée, a) à l'air, b) à l'eau 2 heures, c) à une solution d'oléate 720 heures; dimensions représentées ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 50 \text{nm}$ )



**Figure 87 d : Profils des surfaces de calcite exposées à l'air, à l'eau et à une solution d'oléate**

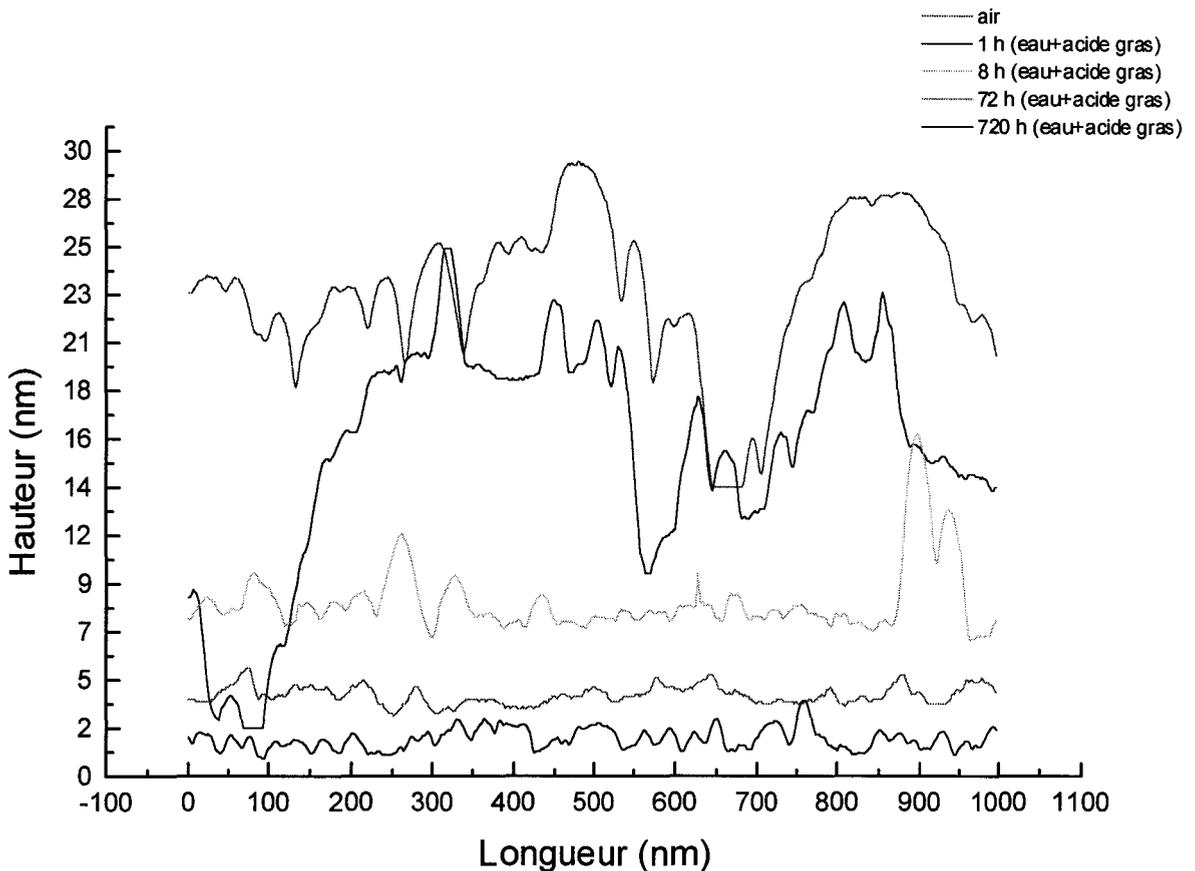
Une évaluation supplémentaire des profils sur un plus grand nombre d'échantillon, et à une résolution supérieure nous a permis de préciser les premières observations. La comparaison des profils issus d'acquisitions réalisées à une échelle de 1  $\mu\text{m}$  sur des échantillons exposés à une solution d'acide gras, durant des temps croissants est représentée ci-après (figure 88). Les images ayant servi pour l'élaboration de ces profils sont représentées sur les figures 75 a, 83 a, 85 a, 89 et 90.

On s'aperçoit, d'une manière générale, que l'amplitude et le diamètre des bosses, relatives aux monticules cités précédemment, décroît lorsque la durée d'exposition croît. Les dépôts d'oléate s'adsorbent à la surface de la calcite pour recouvrir la totalité de la surface.

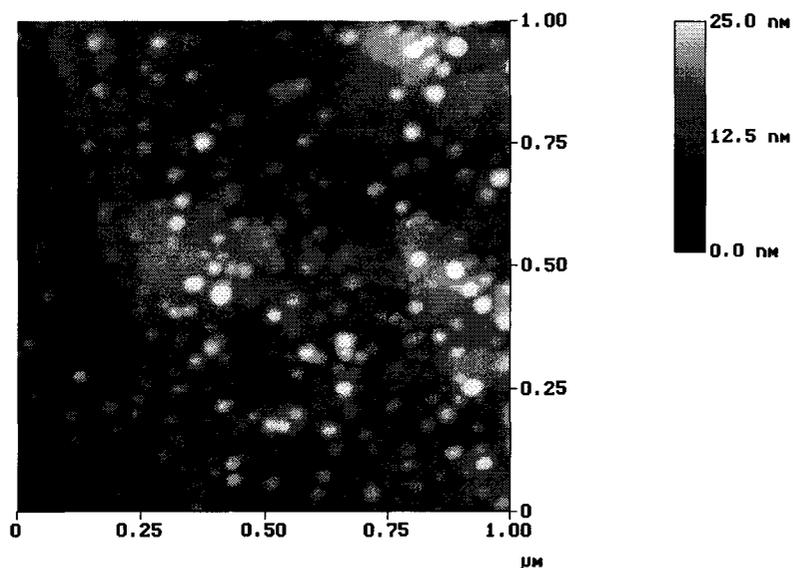
En renforcement de la précédente analyse de profil, on confirme que pour une durée suffisante de mise en contact avec une solution d'acide gras hydrophobe, la surface de la calcite révèle peu de variations de relief, seules quelques aspérités demeurent.

Concernant le seul échantillon exposé durant 720 h, on peut remarquer que son profil est plus escarpé parfois que les échantillons ayant séjourné moins de temps. Ces dépôts plus importants sont liés à la présence de particules qui sont susceptibles d'être détectées par microspectrométrie Raman, l'épaisseur totale étant inférieure au micron.

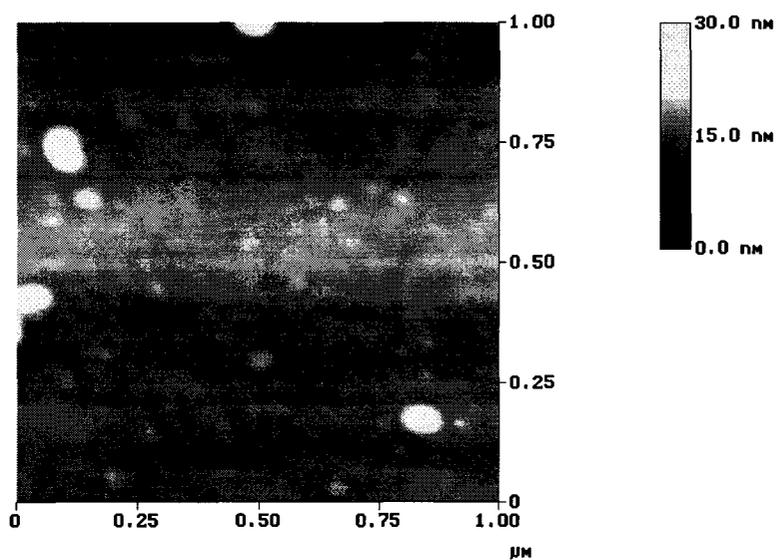
La comparaison des surfaces de calcite exposées à des concentrations différentes en acide gras n'a pas permis de dégager de tendances générales, compte tenu du petit nombre d'échantillons analysés, et donc faiblement représentatif. On peut cependant noter que la présence de filaments et une fragilité accrue, a été observée sur l'échantillon exposé 720 h à la plus petite concentration d'oléate.



**Figure 88 : Profils en fonction du temps d'exposition des surfaces de calcite à une solution d'oléate**



**Figure 89 :** Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate pendant 1 heure ; mode *Contact*, échelle 1 μm



**Figure 90 :** Image de la surface d'un échantillon de calcite exposé à une solution d'oléate pendant 72 heures ; mode *Contact*, échelle 1 μm

## **VI-6 Conclusion**

Nos résultats de microscopie à force atomique sur les échantillons de calcite exposés à l'air ambiant ou immergés dans l'eau sont comparables aux résultats déjà publiés. En milieu aqueux, la calcite se dissout en laissant une mosaïque.

Le fait d'utiliser des cristaux de calcite avec un poli optique a apporté des rayures visibles à la résolution de la technique. Il aurait été préférable d'utiliser de la calcite fraîchement clivée. La pollution à l'air ambiant humide apporte des monticules d'apparence non cristalline sur les surfaces de la calcite qui sont mis en contact avec des solutions d'oléate.

La mise en contact de la calcite avec la solution d'oléate provoque l'apparition de monticules qui pourraient correspondre à des vésicules d'oléate de calcium. Les aspérités dues à la dissolution de la surface de calcite ont disparues au contact de la solution d'oléate.

Au fur et à mesure des quantités d'oléate adsorbées, la surface devient lisse avec un comblement progressif des aspérités. Des amas correspondants à des dépôts d'oléate de calcium massiques sont obtenus après un long temps de contact. La taille de ces amas (1  $\mu\text{m}$ ) laisse supposer une détection par microspectrométrie Raman confocale.

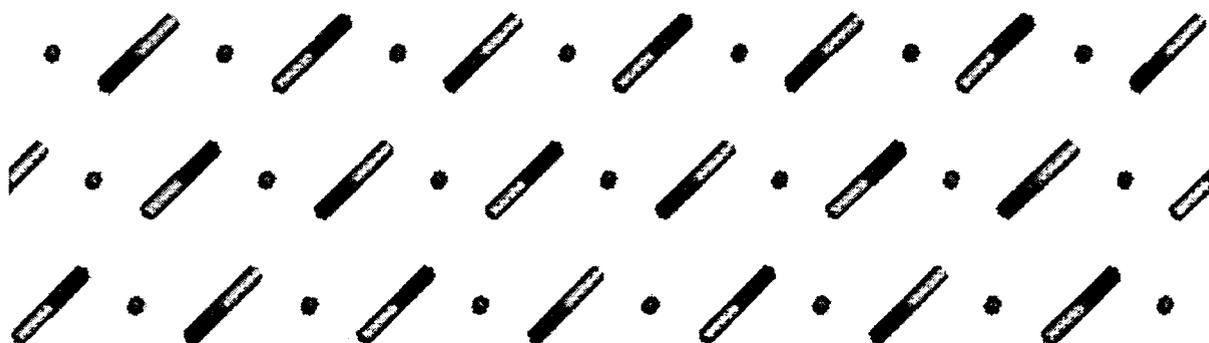
## CHAPITRE VII : MODELISATION DES INTERACTIONS ACIDE GRAS-CALCITE EN MILIEU AQUEUX

La modélisation moléculaire des interactions acides gras-calcite en milieu aqueux peut être abordée de différentes façons, tout d'abord par des concepts électrocinétiques [12] mais aussi par des théories basées sur la mécanique quantique et la mécanique classique. Les méthodes dites quantiques, et particulièrement les méthodes *ab initio*, consistent à résoudre l'équation de Schrödinger du système envisagé, par la détermination itérative d'un ensemble d'équations permettant d'obtenir les fonctions d'onde et les valeurs des énergies. Ce sont des méthodes qui sont coûteuses en terme de temps de calcul, et souvent dévolues à des petits systèmes moléculaires. Des travaux récents [67] basés sur la fonctionnelle de densité (DFT) ont permis l'étude d'un système défini par un cluster de 4  $\text{Ca}^{2+}$  et 4  $\text{CO}_3^{2-}$  simulant une surface de calcite {0001} en interaction avec une molécule d'acide benzoïque ou une molécule d'eau. Les résultats principaux de cette étude montrent que l'acide benzoïque se dissocie, et que le groupement carboxylate se positionne au voisinage d'un ion  $\text{Ca}^{2+}$ , alors que le proton,  $\text{H}^+$ , se fixe sur l'ion carbonate. De la même façon, une molécule d'eau se dissocie en un ion  $\text{OH}^-$ , qui se positionne sur le  $\text{Ca}^{2+}$  (formant  $\text{CaOH}^+$ ), et un proton, qui se positionne au voisinage de  $\text{CO}_3^{2-}$  (formant  $\text{HCO}_3^-$ ). Afin d'étudier un système modèle plus proche des conditions réelles, nous avons choisi une méthode de modélisation moléculaire basée sur la mécanique classique, à partir de potentiel atome-atome et de charge atomique localisée. Les bases essentielles de ces méthodes dites classiques sont exposées dans le chapitre II (II-2), avec les conditions des calculs de mécanique moléculaire (MM) et dynamique moléculaire (MD) ainsi que l'exploitation des résultats.

## VII-1 Définition du modèle

### VII-1-1 Plan de clivage

Les résultats de radiocristallographie relatifs à la calcite sont exposés dans le chapitre I. La face considérée est la surface la plus stable thermodynamiquement,  $\{10\bar{1}4\}$ . Cette face et ses équivalentes sont principalement concernées dans la morphologie cristalline et représentent le plan de clivage naturel de la calcite (figure 91 et chapitre I figures 1 et 2).



**Figure 91 : Structure moléculaire de la calcite selon le plan  $\{10\bar{1}4\}$**

La face clivée  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcite est une surface non polaire avec des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  connecté par un arrangement rhomboédrique. Les paramètres de cette face sont  $a = 4,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . On peut distinguer sur cette face deux types de carbonates équivalents qui sont discernables par l'orientation du plan du carbonate. Pour chaque groupe carbonate, un atome d'oxygène est inclus dans le plan du carbone et du calcium, alors qu'un atome d'oxygène est en dessous et au dessus du plan à une distance de  $0,8 \text{ \AA}$ .

### VII-1-2 Interface plan de clivage-eau

Les études AFM, XPS, LEED, ont révélé la présence d'une eau d'hydratation à la surface de la calcite, même sous vide poussé. Les études expérimentales (XPS [22]) et théoriques

antérieures [67] proposent des espèces de surface : l'hydrogénocarbonate,  $\text{HCO}_3^-$  et l'hydroxyde de calcium,  $\text{CaOH}^+$  (figure 3 chapitre I). Une étude [21] par LEED a également pu montrer que cette couche d'hydratation induisait une légère distorsion structurale du réseau de surface, due aux ions calcium et carbonates hydratés, ceci sur une profondeur qui ne dépassait pas un à deux atomes. Nous avons par conséquent envisagé au cours de nos simulations, la présence d'une seule et unique couche d'hydratation en surface de la calcite (figure 92).

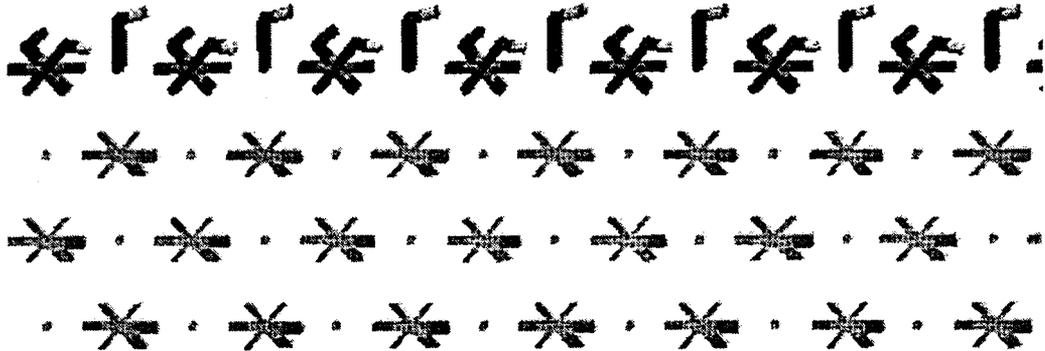


Figure 92 : Structure moléculaire de la calcite hydratée à l'interface avec la plan  $\{10\bar{1}4\}$

Dans le cas où nous avons considéré la présence de l'eau, la surface a donc été considérée comme uniquement recouverte d'espèces hydratées monochargées,  $>\text{CaOH}^+$  et  $>\text{CO}_3\text{H}^-$ , où  $>$  représente le minéral.

Les charges atomiques localisées utilisées dans notre étude découlent de travaux antérieurs  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  [82]. Les charges atomiques localisées de  $\text{CaOH}^+$  et de  $\text{HCO}_3^-$  ont été calculées par une méthode quantique semi-empirique (PM3) à partir des populations de Mulliken. Les diverses valeurs des charges atomiques sont données sur le tableau 13.

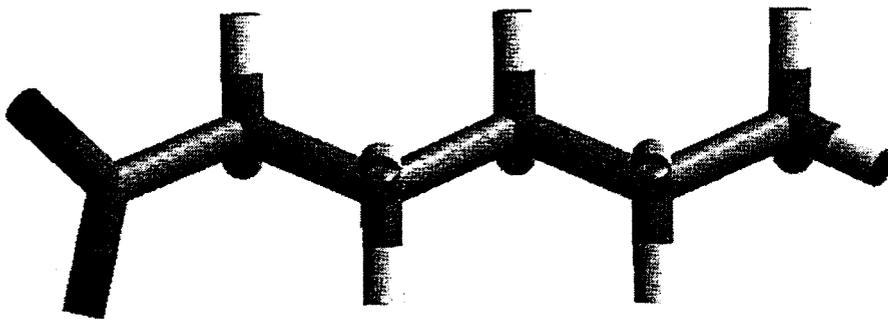
La calcite, en équilibre avec la solution qui l'entoure, est considérée en milieu basique, dans l'intervalle de pH rencontré au cours de nos expérimentations, soit, dans le domaine 8,5-10. Dans cette zone de pH, la surface de la calcite est très faiblement chargée, puisque proche du pH de son point de charge nulle (ZPC). Nous avons donc imposé à notre système de modélisation, une charge globale de la calcite nulle, en respectant localement la charge de -2 pour le carbonate, -1 pour l'hydrogénocarbonate, et de ces cations à +2 pour le calcium, +1 pour le monohydroxyde de calcium.

Molécule/Atome	H	C	O	Ca
H <sub>2</sub> O	0,41 e		-0,82 e	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,258 e	0,786 e	-0,798 ; -0,606 ; -0,640 e	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0,985 e	-0,995 e	
Ca <sup>2+</sup>				2 e
CaOH <sup>+</sup>	0,213 e		-0,417 e	1,203 e
C <sub>n-1</sub> H <sub>2n-1</sub> COO <sup>-</sup>	0,050 e	-0,103 ; 0,425 e	-0,636 e	

**Tableau 13 : Charges atomiques localisées employées dans les modèles classiques**

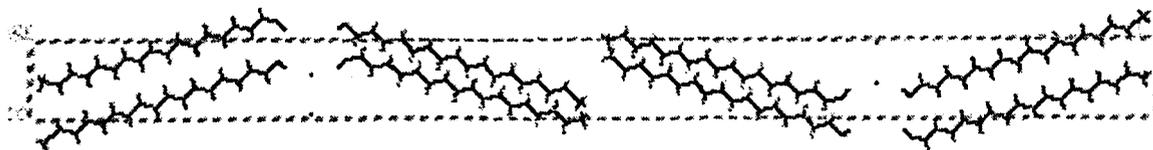
### VII-1-3 Sels d'acides gras

L'ion hexanoate a été choisi pour représenter la famille des acides gras, avec un pôle carboxylique une faible taille moléculaire, comparativement au stéarate, ce qui permet de travailler avec des temps de calculs courts. L'ion hexanoate isolé a une conformation privilégiée calculée par la méthode PM3 et ses charges atomiques sont déduites des populations de Mulliken (figure 93) et indiquées dans le tableau 13 précédent.



**Figure 93 : Structure de l'ion hexanoate**

La structure de l'ion isolé stéarate découle des données radiocristallographiques du distéarate de calcium. Un calcul des populations de Mulliken est réalisé, après recherche de la conformation d'énergie minimale (PM3) (figure 94). Les valeurs des charges atomiques sont voisines de celles trouvées dans le cas de l'ion hexanoate tableau 13.



**Figure 94 : Structure cristallographique du distéarate de calcium**

La simulation des héli-micelles et héli-vésicules est effectuée à partir d'éléments de la structure cristalline du distéarate de calcium de plus ou moins grandes dimensions (figure 94).

### **VII-2 Calculs de modélisation**

Les bases théoriques des calculs de mécanique moléculaire et de dynamique moléculaire sont développées dans le chapitre II-2. Les valeurs des potentiels atome - atome proviennent des différentes sources implantées dans le logiciel *Céarius*<sup>2</sup> de *Molecular Simulation Inc.* Le champ de force des coordonnées internes de la molécule organique est issu de Dreiding II-1 [81]. Les interactions O...O, H...H, C...C, et Ca...O, H ou C diagonales et hors diagonales sont issues du champ de force précédent. Toutefois certaines adaptations aux conditions de notre système se sont avérées nécessaires. La reconnaissance des atomes est effectuée sur la base de leur hybridation par le logiciel *Céarius*<sup>2</sup>. Les charges localisées sont considérées comme constantes au cours de l'ensemble de nos modélisations. Selon le type de calcul effectué, certains atomes sont considérés comme fixes, les ions sont considérés comme rigides, et dans la mesure du possible le maximum d'atomes sont pris comme mobiles.

### **VII-3 Solvatation des ions**

Afin de pouvoir tenir compte de la solvatation des ions présents en solution, nous avons réalisé des calculs préliminaires sur les ions que nous avons employés au cours de nos simulations. Ainsi, après avoir estimé l'énergie de l'ion seul dans le vide par minimisation de son énergie potentielle, nous avons réalisé un calcul portant sur l'ion solvaté à l'intérieur d'une « boîte » d'eau après qu'il ait subi une phase de dynamique moléculaire sur une durée

de relaxation de  $10000 * 1 \text{ fs}$  soit  $10 \text{ ps}$  à  $300 \text{ K}$ (figure 95).

Les énergies exprimées en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , représentent la moyenne de 10 calculs dans des conditions identiques (équation 10).

$$E_{\text{solvation}} = E_{\text{eau+ion}} - E_{\text{eau}} - E_{\text{ion}} \quad \text{Equation 10}$$

Les énergies des ions isolés sont :

- $\text{CaOH}^+ = -3,234$
- $\text{HCO}_3^- = -15,234$ .

Une boîte contenant 34 molécules d'eau représentant un volume de  $(10,36 \text{ \AA})^3$  avec une densité de 1 :

- Boîte  $\text{H}_2\text{O} = -1040 (\pm 20)$ .

Boîte de 34 molécule d'eau contenant un  $\text{CaOH}^+$  sans augmentation de volume, pour une concentration en ion  $\text{CaOH}^+$  de  $1,63 \text{ mol.l}^{-1}$

- Boîte  $\text{H}_2\text{O}+\text{CaOH} = -1110 (\pm 30)$  stabilisation de  $70 (\pm 50)$

L'énergie de solvation de  $\text{CaOH}^+$  est estimée à  $70 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

- Boîte de 34 molécules d'eau contenant  $\text{HCO}_3^-$  sans augmentation de volume, pour une concentration en ion  $\text{HCO}_3^-$  de  $1,63 \text{ mol.l}^{-1}$

Boîte  $\text{H}_2\text{O}+\text{HCO}_3 = -1140(\pm 30)$  stabilisation de  $100 (\pm 50)$ .

L'énergie de solvation de  $\text{HCO}_3^-$  est estimée à  $100 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

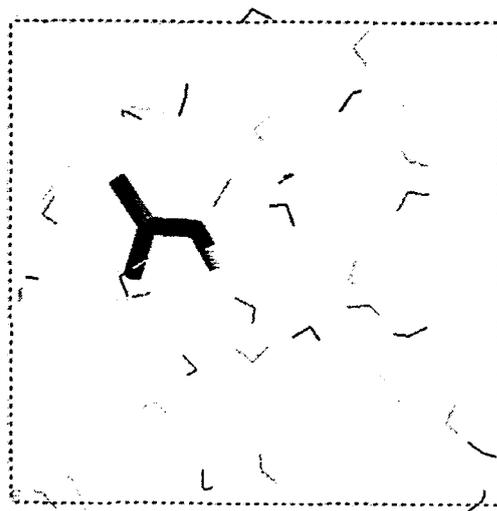


Figure 95 : Solvation de l'ion hydrogénocarbonate dans l'eau

Les calculs réalisés montrent l'effet de la solvation puisque l'énergie finale du système est inférieure en valeur à la somme des énergies initiales. On observe donc une stabilisation de l'énergie totale du système importante qui correspond à la solvation des ions via la création de liaisons hydrogènes entre les ions libres et les molécules d'eau.

Le même effet est observé dans le cas de l'hexanoate introduit dans une boîte d'eau aux dimensions supérieures (24 Å x 24 Å x 24 Å) contenant plus de 450 molécules d'eau car on observe après un calcul de dynamique à 300 K pendant 50 ps, une variation de l'énergie de l'ordre de 130 kCal.mol<sup>-1</sup> (à une concentration équivalente de 1,2 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> en hexanoate) alors que la molécule isolée possède une énergie de 16 kCal.mol<sup>-1</sup>.

Un calcul similaire sur une boîte de 50 Å de côté, contenant 1700 molécules d'eau et une molécule de stéarate, a été réalisé en dynamique moléculaire sur un temps de 10 ps à 300 K. Après simulation par une de dynamique, et minimisation d'énergie, la conformation moléculaire de l'ion stéarate apparaît distordue.

#### **VII-4 Interactions sels d'acide gras-calcite neutre**

Nous avons considéré une surface de calcite issue d'un clivage selon le plan  $\{10\bar{1}4\}$ , de charge globalement nulle sans considérer l'hydratation. C'est un modèle qui peut représenter l'interaction d'un ion isolé avec une surface de calcite en solvant organique.

Les atomes de la calcite sont considérés comme fixes, et ceux de l'ion hexanoate ou stéarate sont considérés comme mobiles.

Nous avons tout d'abord cherché à déterminer un ou plusieurs sites spécifiques d'interaction et d'adsorption entre l'hexanoate et la surface de la calcite. Une étude a été réalisée par minimisation de l'énergie du système (figure 96).

La molécule hydrocarbonée chargée, en approche de la surface, est principalement soumise à une interaction de type coulombienne, et de type Van der Waals. La molécule placée à initialement dans un plan parallèle à la surface est tout d'abord attirée par son pôle

carboxylate, ce qui entraîne une brusque variation de l'énergie du système principalement causée par l'interaction électrostatique. La molécule se présente donc verticalement par rapport à la surface, en minimisant la distance entre le pôle carboxylique et le plan externe de la calcite. Enfin, la molécule vient s'aplatir sur la surface de la calcite, ce qui apparaît comme la configuration la plus stable.

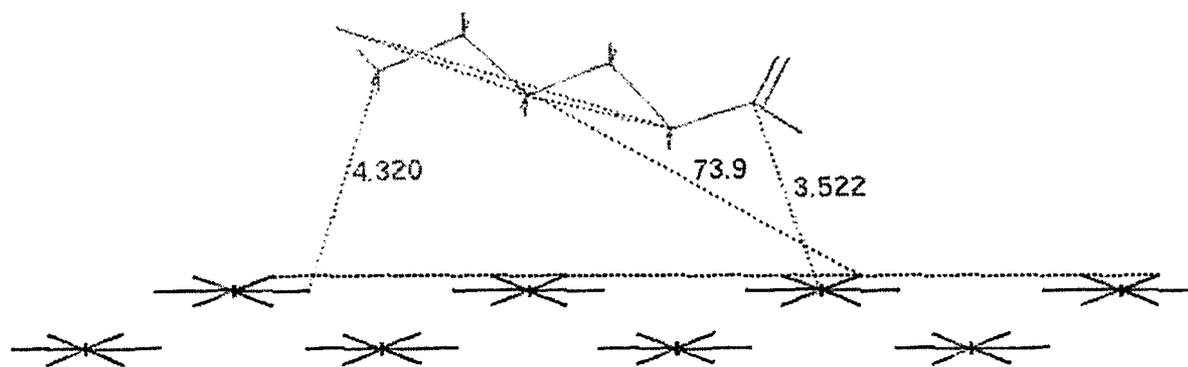


Figure 96 : L'ion hexanoate sur la surface de la calcite  $\{10\bar{1}4\}$  anhydre

Le pôle carboxylique se positionne logiquement à proximité d'un ou de deux sites calcium de surface (figure 97). Lors de son adsorption l'ion moléculaire peut venir interagir avec la surface selon différentes conformations. Le groupement carboxylate  $-\text{CO}_2^-$  peut en effet se disposer de façon parallèle, dans une coordination de type bidentate, ou perpendiculairement au plan externe de la calcite avec une coordination monodentate (figure 97).

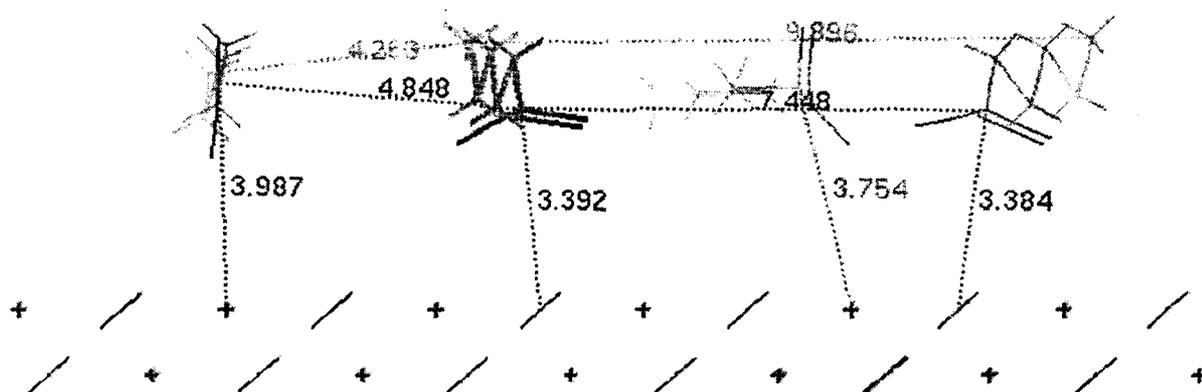


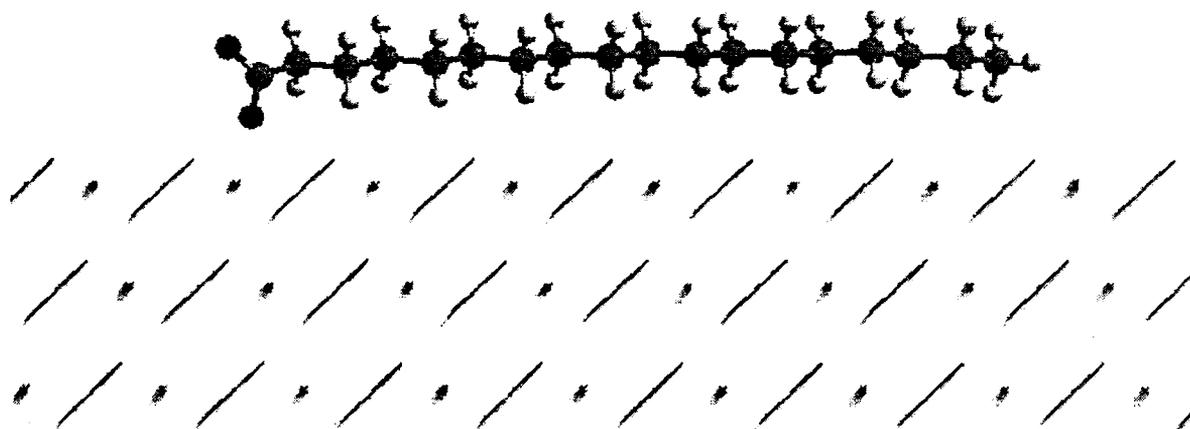
Figure 97 : Positionnement des fonctions carboxylates par rapport aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  de la surface anhydre de la calcite

Le plan de la chaîne hydrocarbonée est orienté généralement de façon parallèle à la surface calcaire. Les distances moyennes entre les deux oxygènes du carboxylate et le calcium de la calcite le plus proche, obtenues après un calcul de minimisation sont reportées dans le tableau 14 suivant.

	distance O <sub>1</sub> -Ca (en Å)	distance O <sub>2</sub> -Ca (en Å)
carboxylate monodentate	2,49 ± 0,02	4,31 ± 0,22
carboxylate bidentate	2,55 ± 0,05	3,13 ± 0,43

**Tableau 14 : Distances carboxylate-surface de calcite**

L'interaction d'une seule molécule de stéarate à la surface de la calcite a été considérée afin de préciser si l'on pouvait prévoir un positionnement sur la même face cristallographique, dans une interaction de type monodentate. La molécule est dans sa configuration la plus stable lorsque sa chaîne est orientée perpendiculairement à l'axe des calcium précédents (figure 98), avec une coordination carboxylate-Ca<sup>2+</sup> de type monodentate.



**Figure 98 : Ion stéarate adsorbé sur une surface de la calcite anhydre**

Dans le cas de plusieurs ions hexanoate, les calculs réalisés par minimisation de l'énergie en mécanique moléculaire sur un dépôt de chaînes préorganisées (figure 99) et alignées ne permettent pas de mettre en évidence une tendance de chaînes hydrocarbonées à demeurer dans un arrangement compact (figure 100). En effet, en prenant comme état initial 18 molécules d'hexanoate dans une organisation quasi cristalline avec les chaîne aliphatiques alignées, on s'aperçoit que les chaînes tendent à s'éloigner du fait de leur encombrement

stérique. On peut en fait observer que les chaînes externes s'éloignent rapidement et « s'étalent » sur la surface de la calcite. La cohésion des chaînes aliphatiques à travers une interaction de type Van der Waals n'est donc pas observée, les molécules semblant interagir de façon indépendante avec la surface.

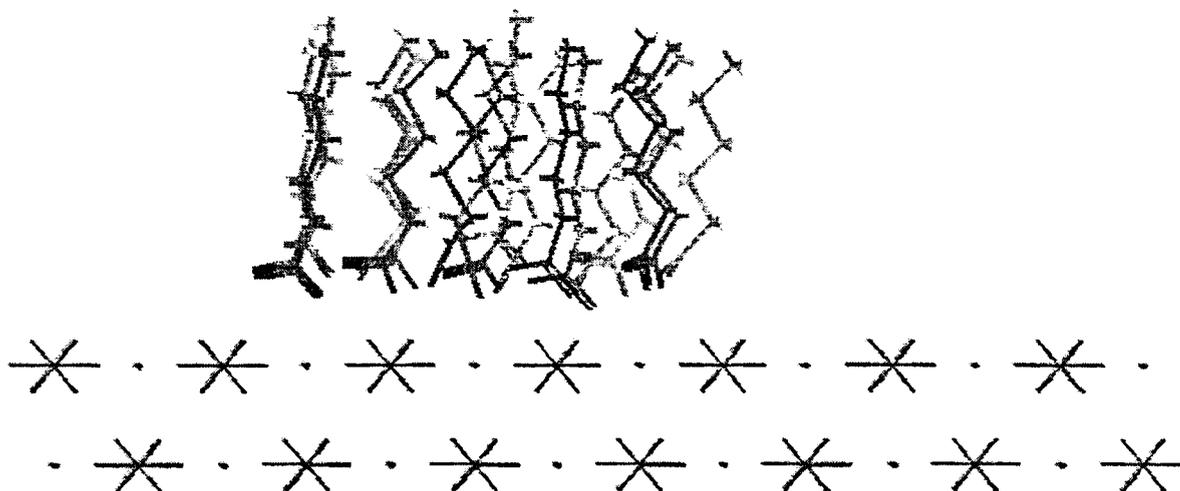


Figure 99 : Chaînes d'hexanoate avant simulation dynamique

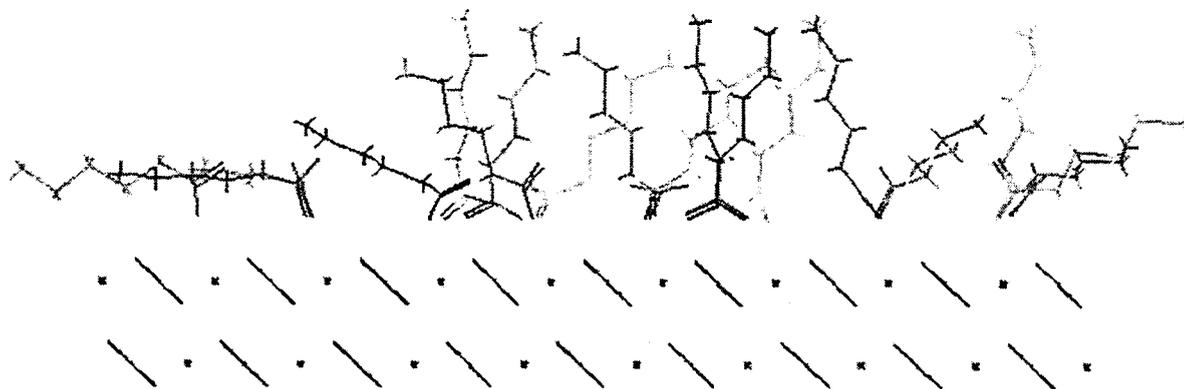
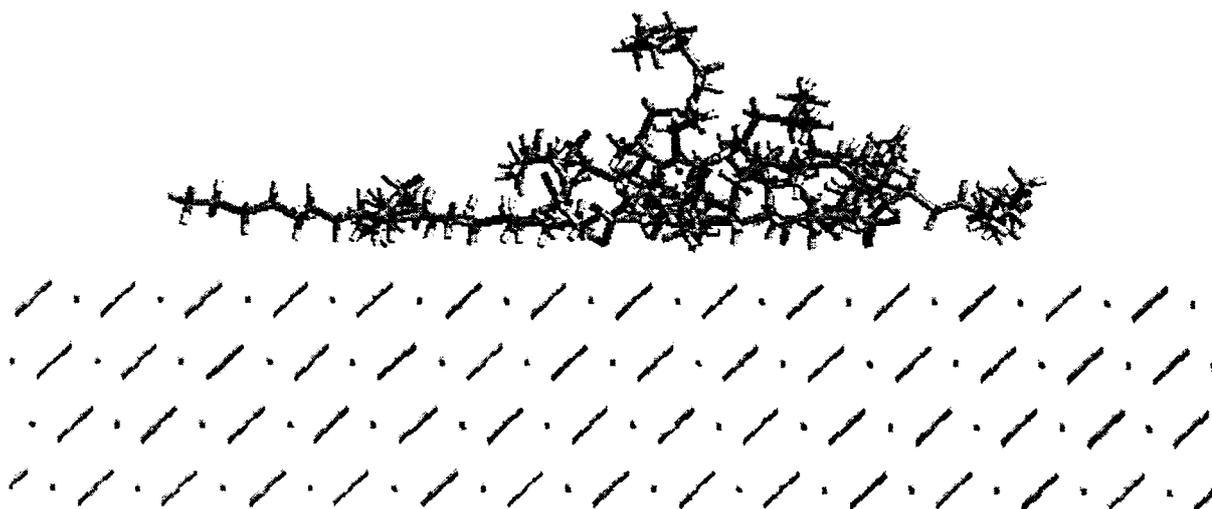


Figure 100 : Chaînes d'hexanoate après simulation dynamique

Dans le cas de plusieurs ions stéarate, afin de pouvoir observer un éventuel effet lié à la longueur de chaîne, et de façon similaire à l'étude sur les chaînes plus courtes, nous avons réalisé quelques calculs de minimisation sur l'adsorption de plusieurs molécules de stéarate sur la calcite. Les résultats obtenus sont de même nature que ceux relatifs aux chaînes plus courtes, ceci malgré une interaction latérale entre les chaînes plus importante.

Un calcul réalisé en dynamique moléculaire par recuit simulé en trois cycles entre 300 et

900 K par pas de 10 K avec une relaxation de 1 ps, sur ce même modèle montre que les molécules demeurent à la surface de la calcite, mais sans arrangement particulier (figure 101).



**Figure 101 : Chaînes de stéarate sur la calcite anhydre après simulation dynamique**

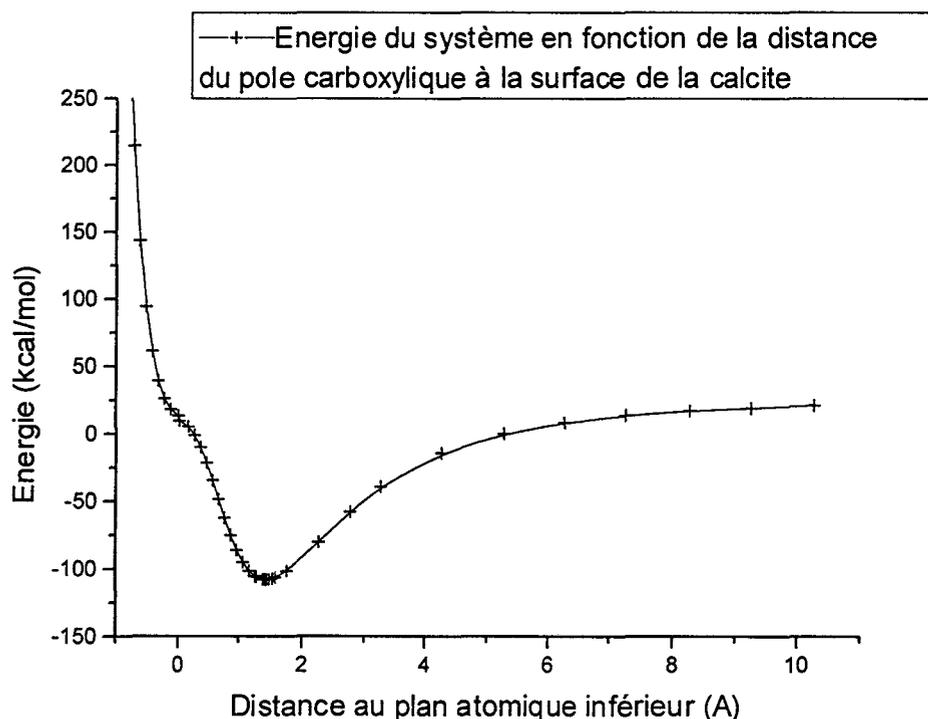
On peut donc conclure que l'interaction électrostatique entre le pôle carboxylique et la surface est suffisamment forte pour maintenir la molécule sur le minéral, mais que l'interaction des chaînes hydrocarbonées est trop faible pour pouvoir supposer une cohésion des chaînes entre elles, et ceci tant au travers d'un calcul de minimisation d'énergie que d'une relaxation modélisée par dynamique sur quelques picosecondes.

### **VII-5 Interaction sels d'acide gras-calcite chargée positivement**

Dans le but de modéliser un équilibre dynamique de la surface de la calcite avec le milieu extérieur, nous avons par la suite considéré une surface de calcite avec quelques défauts surface. Nous avons par conséquent envisagé la substitution d'ions carbonates à la surface de la calcite remplacé stœchiométriquement par des carboxylates lors de la réaction d'adsorption. On considère dans ce cas que le carboxylate est venu compléter un site vacant à la surface de la calcite chargée positivement. Nous avons pour cela déterminer la structure la plus stable, correspondant à l'adsorption d'un carboxylate en lieu et place d'un carbonate de la calcite.

Dans un premier temps, nous avons évalué la structure la plus stable du système

(calcite+lacune)-carboxylate, en calculant son énergie. Ainsi nous avons porté sur le graphe (figure 102) l'énergie du système en fonction de la distance du carboxylate au plan de la calcite.



**Figure 102 : Energie du système ion stéarate-calcite en fonction des distances C...Ca**

On observe que la courbe reproduite correspond à une courbe potentielle de Morse, avec une distance  $R_0$  pour laquelle l'énergie est minimum et qui correspond à la structure la plus stable. On peut noter que la barrière énergétique à franchir est faible pour pouvoir pénétrer à l'intérieur du site, ce qui favorise un mécanisme de simple échange carbonate carboxylate à la surface de la calcite. Par la suite, on relève l'énergie correspondant à la rotation de la molécule dans le site, à cette distance  $R_0$  entre le plan de la calcite et celle de l'ion carboxylate, afin de déterminer la position la plus stable du carboxylate à l'emplacement d'un carbonate. La barrière de rotation représenté sur la figure 103 suivante révèle des extrema locaux, dont les minima d'énergie correspondent aux configurations les plus stables.

La position du carboxylate substitué est proche du carbonate d'origine si l'on considère le dièdre O-C-O qui vient presque s'aligner avec les carbonates alentours comme le montre la figure 104.

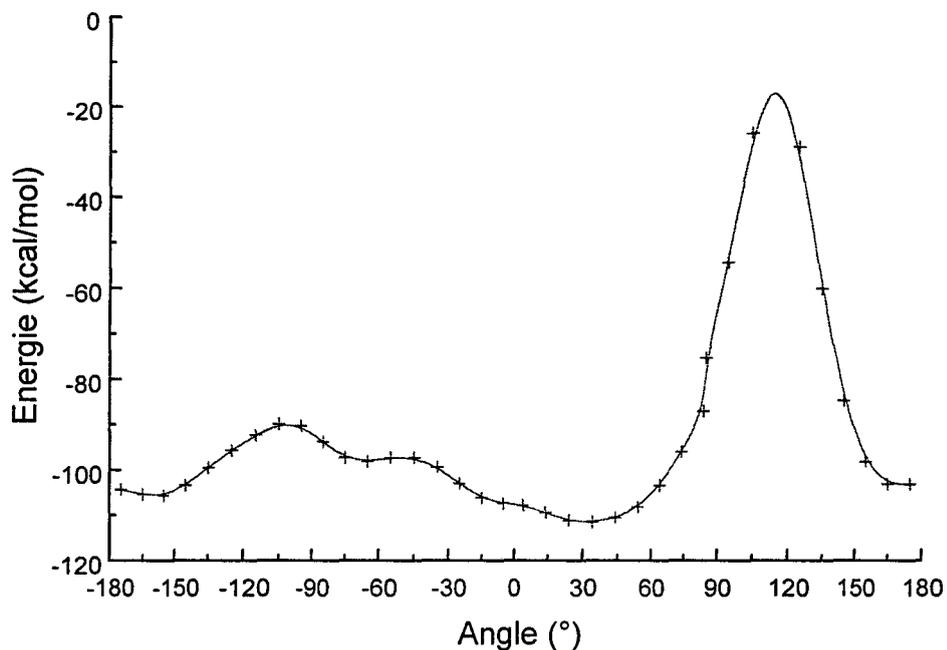


Figure 103 : Energie du système ion stéarate-calcite en fonction de l'angle entre le carboxylate  $-\text{CO}^{2-}$  et un plan de référence appartenant à la calcite

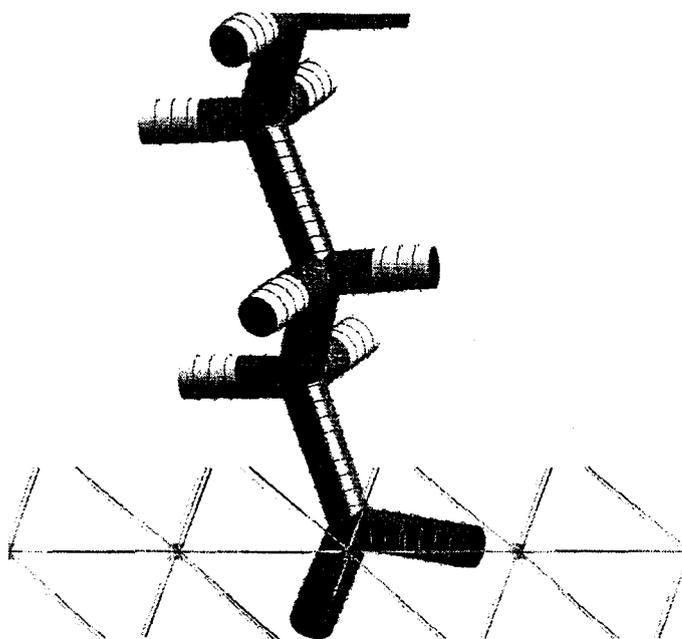
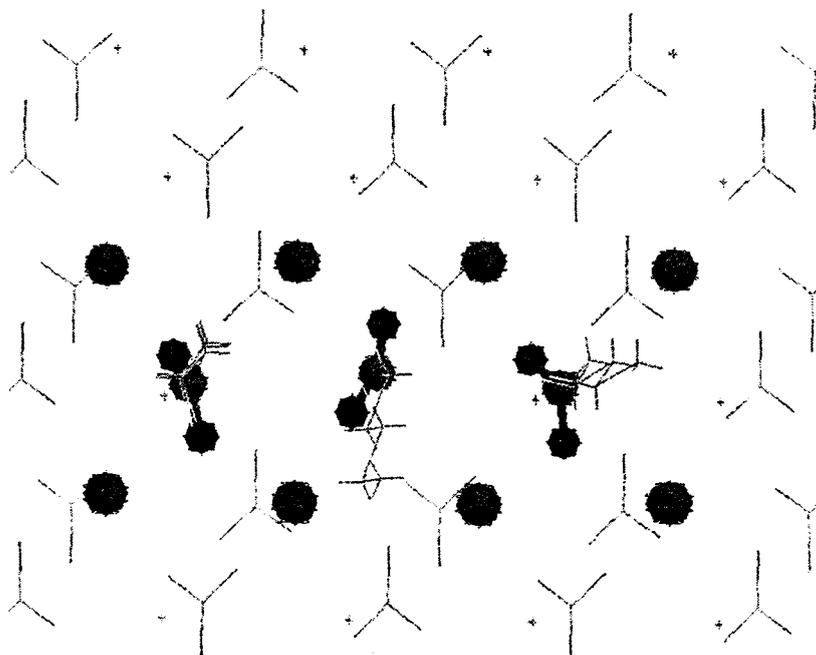


Figure 104 : Position d'équilibre du pôle carboxylique à la surface de la calcite

Le léger décalage est probablement causé par la présence des hydrogènes portés par le

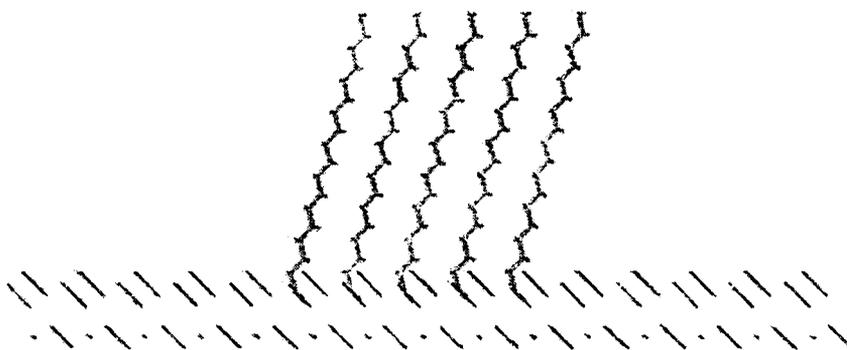
deuxième carbone de la chaîne aliphatique. Le plan passant par les atomes O-C-O du carboxylate a tendance à s'orienter selon une diagonale passant par deux atomes de calcium opposés délimitant le site anciennement vacant, sans qu'il y ait similitude entre deux sites deux sites voisins comme le montre la figure 105.



**Figure 105 : Position d'équilibre de plusieurs carboxylates dans des sites voisins d'adsorption sur la calcite (en gras les ions Ca et les carboxylates)**

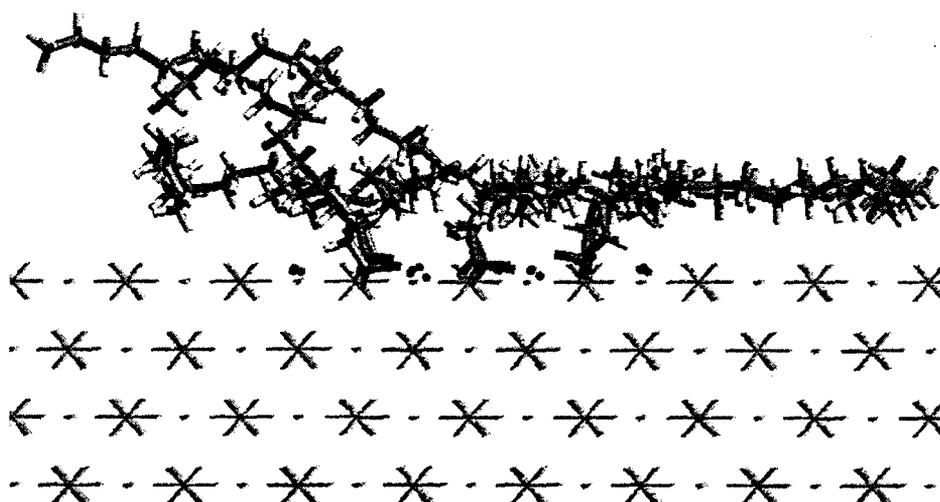
Les calculs de minimisation dans le cas de plusieurs chaînes implantées de façon contiguë montrent que l'édifice construit est stable et qu'il n'est pas énergétiquement défavorisé. Le modèle de la monocouche théorique de type Langmuir-Blodgett, adsorbée à la surface reste donc valable. L'effet d'une relaxation dynamique d'une molécule d'hexanoate par recuit simulé sur 5 ps au cours d'un cycle de 300 à 600 K laisse la molécule ancrée à l'intérieur de son site, preuve que l'interaction est forte.

Nous avons de façon similaire porté notre attention sur un système plus proche des conditions réelles (hémi-micelles), comportant 9 molécules de stéarate substituée à 9 carbonates voisins. Nous avons ainsi pu juxtaposer au départ de la simulation une structure quasi cristalline de stéarate à une structure calcite (figure 106). Afin de mieux représenter le système dynamique d'échange d'ion en surface de la calcite, nous avons laissé relaxer les ions calcium qui jouxtent ces stéarates alors que le reste de la structure calcite reste fixe.



**Figure 106 : Représentation d'hémimicelle de stéarate à la surface de la calcite anhydre**

Après une première minimisation, nous avons vérifié que la structure était stable, et notamment que les ions calcium, n'étaient pas éjectés de la structure. nous avons ensuite soumis le système à une phase de relaxation par recuit simulé de 10 cycles entre 300 et 900 K par pas de 10 K et sur des intervalles de 0,2 ps. Le comportement de l'édifice constitué par les chaînes en début du cycle de relaxation montre que les chaînes tentent à rester alignées, malgré une attraction forte vers la base minérale qui incline l'ensemble. On note cependant que les pôles carboxyliques demeurent inclus dans la surface du minéral. En fin de recuit simulé (figure 107), l'ensemble des chaînes hydrocarbonées est parallèle à la surface disponible de la calcite.



**Figure 107 : Structure moléculaire d'hémimicelle de stéarate à la surface de la calcite après simulation dynamique**

Les pôles carboxyliques restent solidement attachés à la calcite, et les ions calcium, qui n'occupent plus très exactement leurs emplacements d'origine restent prisonniers des carbonates et carboxylates alentours.

### **VII-6 Interactions calcite-eau**

Afin de tenir compte des espèces de surface déterminées par spectroscopie XPS [22] et attendues par modélisation quantique [67], nous avons construit une surface en tenant compte de la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CaOH}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  au contact de la surface de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  avec un ensemble de molécules d'eau représentatif. A cet effet, un cristal de calcite de dimensions  $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$  a été construit, la première couche de la face superficielle a été modifiée en  $\text{CaOH}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$ . Pour limiter les effets de bord, les ions les plus extérieurs à la surface sont considérés comme fixes. Tous les atomes du cœur de la calcite sont également fixes et l'ensemble des molécules d'eau sont mobiles. Il est à signaler que le système n'a pas pu être considéré comme périodique, toutefois les dimensions importantes du fragment de cristal suggèrent que le système est représentatif d'un cristal de calcite en milieu naturel.

Un calcul de dynamique moléculaire par recuit simulé vers 1000 K pendant 30 ps suivi par un calcul de minimisation d'énergie révèle que la structure de la calcite est peu modifiée (figure 108). Seuls les ions de surface subissent un déplacement conséquent par rapport à la structure de départ (figure 109).

La fonction de distribution radiale des atomes Ca de la couche superficielle montre que les déplacements des Ca ne sont pas très importants (figure 110). Il en est de même pour les  $\text{HCO}_3^-$  de la couche superficielle. Les distances inter-ions mesurées par les distances C...C présentent de faibles déplacements par rapport à la structure de départ.

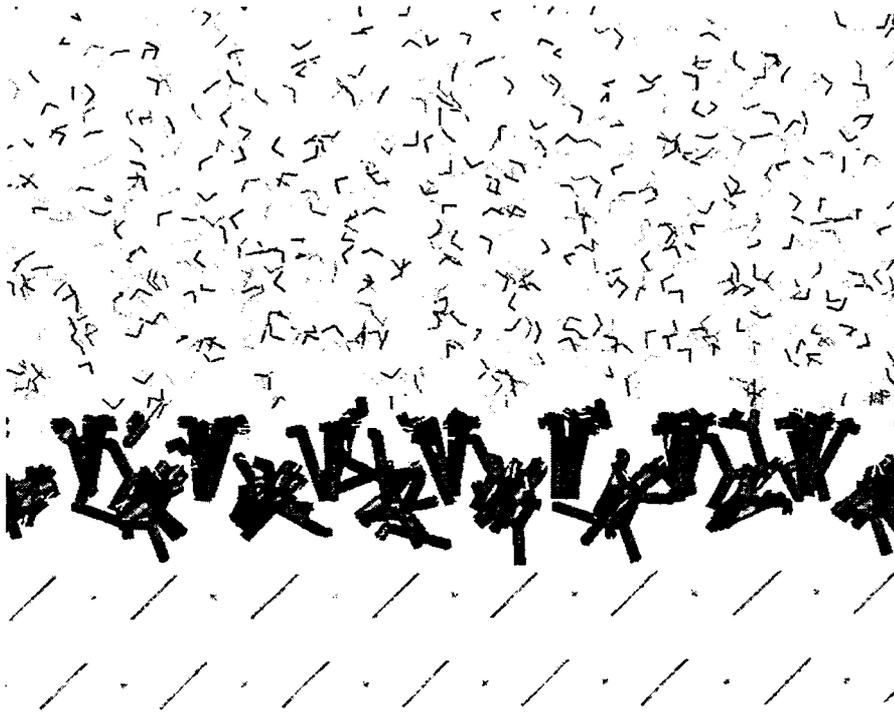
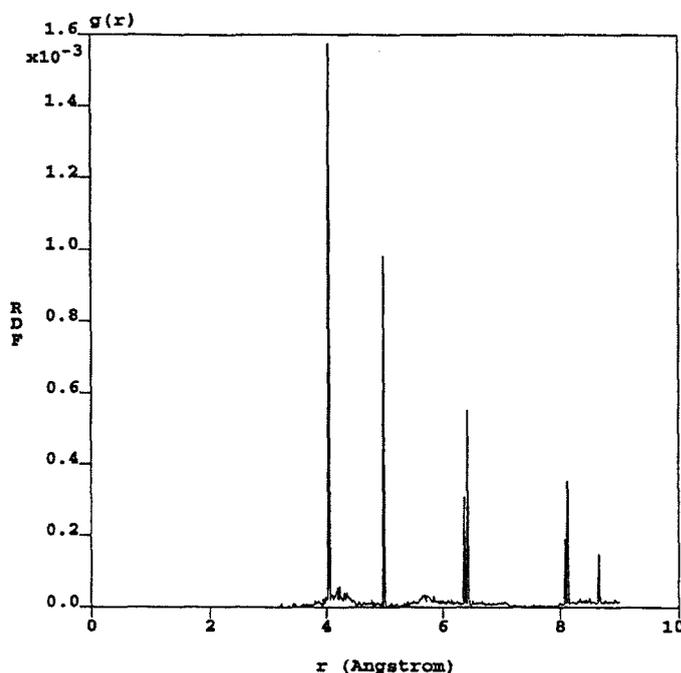


Figure 108 : Structure moléculaire de l'interface calcite-eau en milieu aqueux



Figure 109 : Disposition des atomes de calcium, après modélisation de l'hydratation de surface de la calcite (voir simulation figure 108).

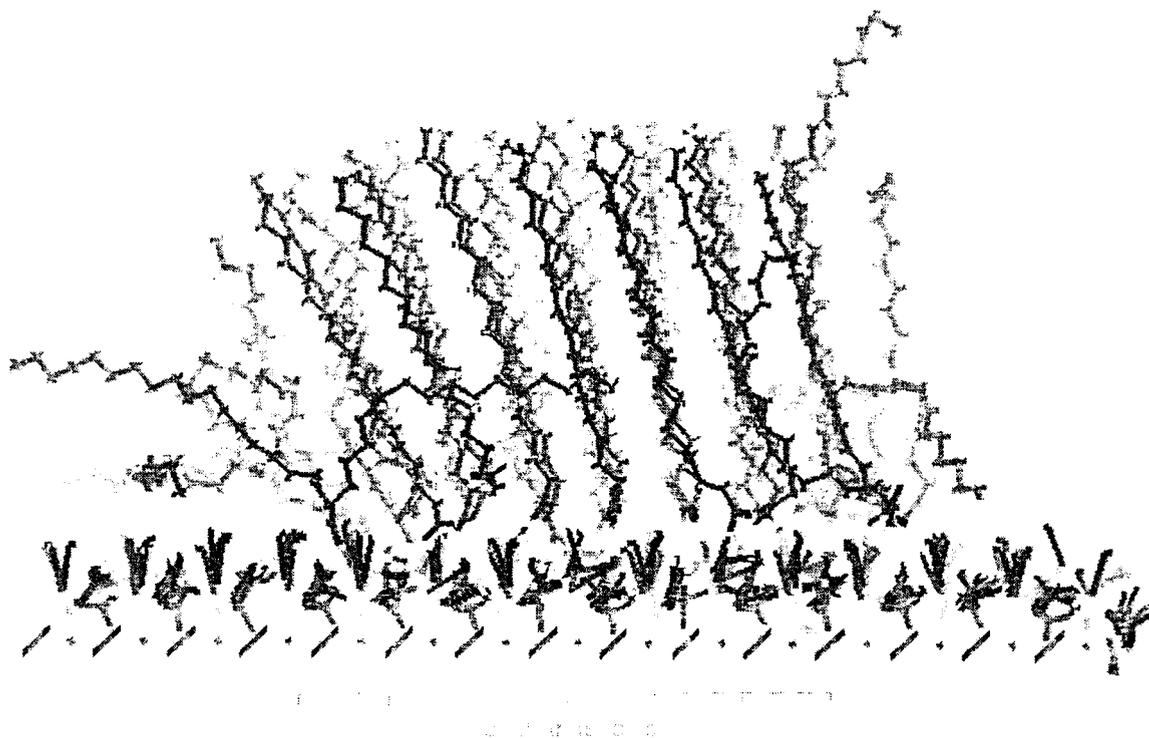


**Figure 110 : Distribution des distances radiales Ca...Ca du modèle présenté figure 108**

### VII-7 Interactions ions stéarate-calcite en milieu aqueux

Afin de nous rapprocher encore plus du cas réel, nous avons pris en compte la présence de l'eau tant sur la surface hydratée de la calcite que dans le milieu environnant le stéarate. Une première étape de minimisation a été réalisée sur la structure globale, en permettant à l'ensemble des molécules de relaxer, à l'exception de la seconde couche atomique de la calcite qui modélise ici la structure fixe et cristalline du minéral (figure 111). Par rapport aux calculs précédents, la taille du cristal de calcite a été diminuée afin de raccourcir les temps de calcul.

Compte tenu du nombre d'atomes du système, un premier modèle est réalisé en absence d'eau liquide. Après recuit simulé et minimisation de l'énergie la structure hydratée de la calcite neutre est relativement stable et ne conduit pas à une détérioration de cette surface. De plus, comme précédemment, les molécules de stéarates déposées à la façon de couches de Langmuir-Blodgett restent en interaction avec la surface en se détachant l'une après l'autre du bloc initial pour venir s'allonger sur la surface de la calcite.



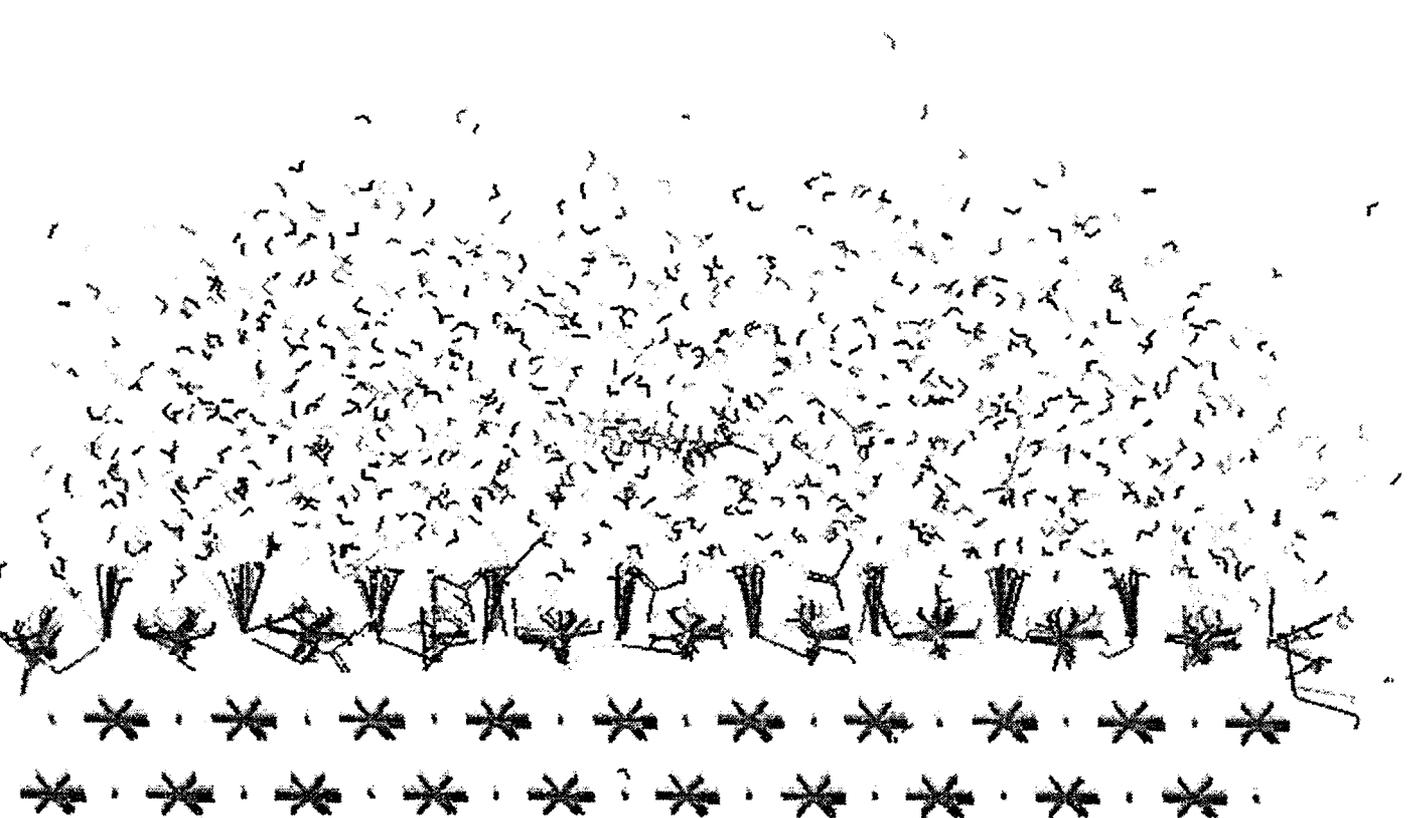
**Figure 111 : Chaînes de stéarates à la surface de la calcite hydratée après simulation dynamique**

Lorsque les stéarates sont implantés par substitution à des carbonates hydratés, donc par rapport à une calcite chargée, la gêne stérique procurée par les premiers atomes de la chaîne hydrocarbonée confère à l'édifice une plus grande stabilité. Les chaînes ont en effet une tendance moindre à s'aplatir sur la surface.

Une étude de dynamique à 300 K pendant 550 ps réalisée sur des chaînes non implantées, montre que le temps de relaxation de l'ensemble des chaînes est bien supérieur à celui que l'on peut lui consacrer à l'occasion d'un calcul approprié. Nous avons donc abandonné l'étude d'un modèle de monocouche à la surface de la calcite pour nous concentrer sur le cas d'un seul ion carboxylate en présence d'eau. Les calculs réalisés sur cette structure importante montrent une fois de plus que l'ensemble du système est stable, notamment dans le cas de la surface de calcite relaxée. En effet bien qu'hydratés, les ions de surface tendent à rester en place ce qui confirme la possibilité de présence d'eau et d'espèces hydratées à la surface de la calcite.

Dans le cas où la molécule est libre en solution (figure 112), donc séparée de la surface par une épaisseur de quelques couches d'eau, la molécule sur un intervalle de 160 ps ne semble pas interagir ou se rapprocher de la surface. L'ensemble des molécules d'eau semblent donc

se comporter comme un écran vis-à-vis de notre modèle. Le temps fourni à la molécule pour se rapprocher de la surface n'est donc pas suffisant à l'échelle moléculaire de la diffusion du stéarate dans l'eau. Par contre quand l'ion stéarate est substitué à un ion hydrogénocarbonate de la surface, après calcul celui-ci reste stable dans son site d'adsorption. Toutefois les temps de simulation de la dynamique sont très courts  $\sim 100$  ps par rapport au temps de diffusion des ions en solution. Il n'est donc pas surprenant que les calculs ne puissent prévoir des déplacements ioniques et des dissolutions (en dehors du problème de rupture de liaison chimique).



**Figure 112 : Interaction d'un ion stéarate en solution à proximité de la calcite hydratée après simulation dynamique**

## **VII-8 Conclusions**

Les calculs de mécanique moléculaire et de dynamique moléculaire permettent de vérifier ou de mettre en évidence des phénomènes moléculaires qui expliquent les observations expérimentales opérées lors de l'adsorption de sels d'acides gras sur la calcite en milieu aqueux.

Un défaut inhérent aux calculs basés sur la mécanique classique, est la non prise en considération de la réaction chimique, protonation/déprotonation en particulier. La déprotonation de la fonction carboxylique et l'hydratation sont bien mises en valeur dans un travail précédent par une méthode quantique pour un modèle de 4 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) et une molécule organique. Par contre nos calculs de mécanique classique permettent d'aborder les études de dynamique conformationnelle cristalline de systèmes comportant un grand nombre d'atomes. Les modèles traités sont relatifs à la calcite clivée selon une surface  $\{10\bar{1}4\}$  avec des ions de surface  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CaOH}^+$ , des groupes de molécules amphiphiles et des molécules d'eau.

Les énergies de solvation des ions  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et stéarates ont été calculées.

L'adsorption d'ion hexanoate et stéarate sur la surface de la calcite procède d'une substitution de  $\text{HCO}_3^-$  par la fonction carboxylate dans la complexation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  de surface.

Il n'a pas été possible de simuler un modèle plus réel de l'adsorption d'une micelle ou d'une vésicule de sels d'acides gras qui sont les formes sous lesquelles les ions amphiphiles sont présents en solution aqueuse. Toutefois, l'effet coopératif des chaînes alkyles a été mis en évidence dans le phénomène de recouvrement de la surface de la calcite par les ions amphiphiles.

## CHAPITRE VIII - INFLUENCE DE LA CALCITE SUR LE TRANSPORT D'ESPECES ORGANIQUES ET METALLIQUES EN MILIEU AQUEUX PAR LES SELS D'ACIDES GRAS

L'agrégation des molécules anioniques des sels d'acides gras en milieu aqueux sous formes de micelles et de vésicules donne la possibilité de création de micro-domaines hydrophobes. Dans une micelle directe, les chaînes alkyles internes peuvent solubiliser des hydrocarbures ou tout autre composé hydrophobe. De même, les fonctions hydrophiles des carboxylates des micelles et vésicules peuvent être associées à des ions métalliques.

Les molécules du type  $\beta$ -carotène, l'hématine (porphyrine de fer III) peuvent représenter des résidus d'organismes vivants. Le naphthalène et le dinoseb (6-*sec*-butyl-2,4-dinitrophénol) peuvent quant à eux représenter une pollution organique et sont solubilisés par les molécules amphiphiles anioniques.

De très nombreuses études se sont intéressées à caractériser l'effet des cations métalliques sur le mécanisme de dissolution/précipitation de la calcite [119]. Notre propos est de mettre en présence des espèces métalliques avec les molécules amphiphiles anioniques afin d'évaluer leur influence sur l'adsorption avec la calcite en milieu aqueux.

### VIII-1 Adsorption et longueur de chaîne des sels d'acides gras

Afin d'évaluer les aptitudes à l'adsorption des acides gras sur la calcite en fonction de la longueur des chaînes hydrocarbonées, nous avons porté notre étude par microspectrométrie Raman sur des acides carboxyliques à chaînes plus courtes, en C14 et C6. En effet, en considérant les études antérieures [8] portant sur l'interaction des acides gras sur différents minéraux carbonatés, on remarque que le composé en C14 (acide myristique) est le composé à chaîne le plus court dont l'adsorption sur la calcite a lieu en milieu aqueux, et il est le plus soluble de ces homologues à longue chaîne. Afin de minimiser la précipitation des composés moins solubles tels que le stéarate et de favoriser l'adsorption chimique par rapport à la précipitation, nous avons réalisé une étude utilisant le myristate de sodium. De la même façon, et pour vérifier que l'adsorption n'est pas obtenue pour des composés à chaîne plus courte,

nous avons étudié l'adsorption de l'acide hexanoïque (ou caproïque). Ces études, effectuées pour des concentrations équivalentes de 10 à 300 monocouches d'acide gras déposé sur la surface de la calcite, ont été analysées comme précédemment par microspectrométrie confocale Raman. Aucune détection Raman, ni observation optique de dépôt n'a été possible sur les surfaces du minéral. Sans preuve tangible du dépôt dans le cas du myristate, on peut néanmoins supposer que la technique de détection employée n'est pas assez sensible pour l'observation de quelques monocouches d'acide gras à la surface du minéral. Il est fort probable toutefois que l'adsorption est effective, car l'aspect optique de la surface indique un recouvrement. Nous avons également tenté de travailler avec un composé dont la réactivité micellaire modèle est bien connue de nos jours, le dodécylsulfate de sodium, SDS. En estimant que sa surface moléculaire est du même ordre de grandeur que celle des composés carboxyliques, nous avons réalisé une adsorption pour une couverture équivalente de 0,5 à 400 monocouches théoriques. Pour des concentrations inférieures à 100 monocouches théoriques, la détection de dépôts n'a pas été possible, et au-delà, on observe la formation de très gros amas tridimensionnels de précipité de SDS, sans pouvoir distinguer réellement l'espèce, comparativement aux spectres du sodium ou du calcium. Les acides carboxyliques à chaîne courte ne s'adsorbent pas sur la calcite en milieu aqueux alors qu'ils s'adsorbent en phase organique strictement anhydre [67]. La réponse à cette question peut être donnée par la nature dynamique de l'interface eau-calcite. Une longueur de chaîne suffisante permet la formation de micelles à partir des sels de sodium des acides gras en milieu aqueux. La faible solubilité des sels de calcium des acides gras [8] avec de longues chaînes alkyles, entraîne la formation en milieu aqueux de vésicules de tailles plus importantes qui vont s'adsorber sur la calcite et constituer un film protecteur de quelques dizaines de nanomètres.

### **VIII-2 Micelles de sels d'acides gras vecteurs d'espèces hydrophobes en milieu aqueux**

Afin de modéliser une réaction entre des espèces organiques polluantes et le minéral calcite en présence de molécules amphiphiles anioniques, nous avons préparé des solutions micellaires, de naphthalène, de  $\beta$ -carotène, d'hématine et de dinoseb, dans l'oléate de sodium ou le SDS. Les composés considérés ne sont pas directement solubles dans l'eau. Ils ont été dissous dans une solution micellaire d'oléate de sodium à  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup> à une concentration estimée à  $10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>. Après une exposition aux ultrasons pour homogénéiser les solutions, celles-ci sont analysées par spectrométrie Raman de résonance. Le phénomène de résonance

survient lorsqu'on excite la diffusion Raman par une radiation dont la longueur d'onde correspond à une bande d'absorption électronique du composé. C'est un moyen d'exalter la sensibilité de la technique pour détecter des concentrations de l'ordre de  $10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup> pour le  $\beta$ -carotène par exemple.

Avec les radiations excitatrices disponibles sur les microspectromètres Raman du laboratoire, 451,9 ; 488 ; 514,5 nm. Seul le  $\beta$ -carotène en solution micellaire d'oléate de calcium à  $10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> peut être détecté par spectrométrie Raman. Nous avons donc focalisé nos investigations sur le  $\beta$ -carotène (figure 113, 114).

Les conditions d'acquisition des spectres sont très difficiles, malgré la faible puissance d'irradiation excitatrice à 514,5 nm employée. Ceci est préjudiciable à la qualité des spectres mais nécessaire afin d'éviter une destruction de l'échantillon sous l'impact du laser.

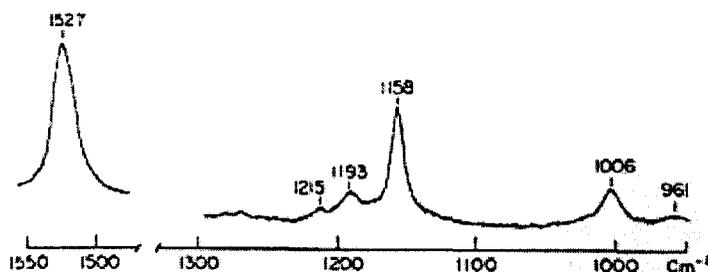


Figure 113 : Spectre Raman de résonance du  $\beta$ -carotène dans le *n*-hexane [103]

La mise en contact de la solution micellaire avec la calcite dans des proportions correspondant de 3 à 300 monocouches d'oléate, provoque l'apparition de dépôts d'oléate de calcium sur la surface de la calcite. La majorité de ces dépôts détectables par microspectrométrie Raman sont analogues à ceux déjà étudiés lors de la caractérisation de l'adsorption d'oléate seul sur la calcite. Par contre, des particules sombres de taille submicroniques sont observées. Il n'a pas été possible de caractériser ces particules par microspectrométrie Raman. Toutefois, l'extrême sensibilité de l'impact laser indique que ces particules sont des particules de  $\beta$ -carotène massique, probablement issu de la réorganisation des micelles en hémimicelles ou hémivésicules adsorbées. Dans quelques cas minoritaires, nous avons pu mettre en évidence des dépôts d'oléate sur calcite comportant du  $\beta$ -carotène massique.

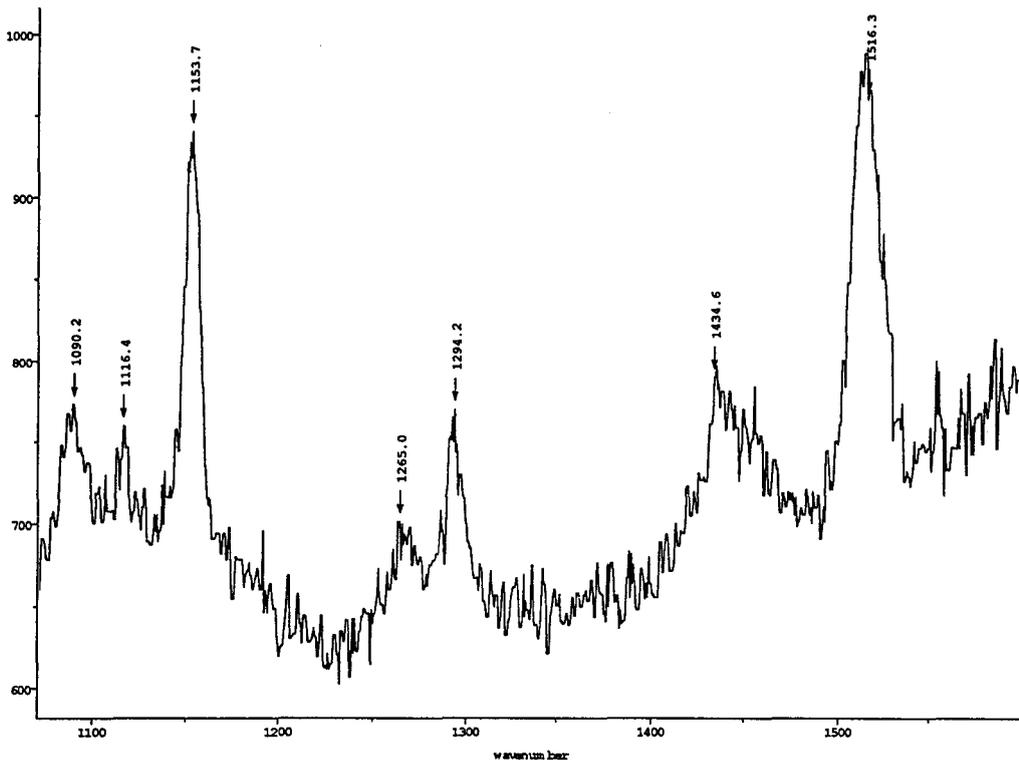
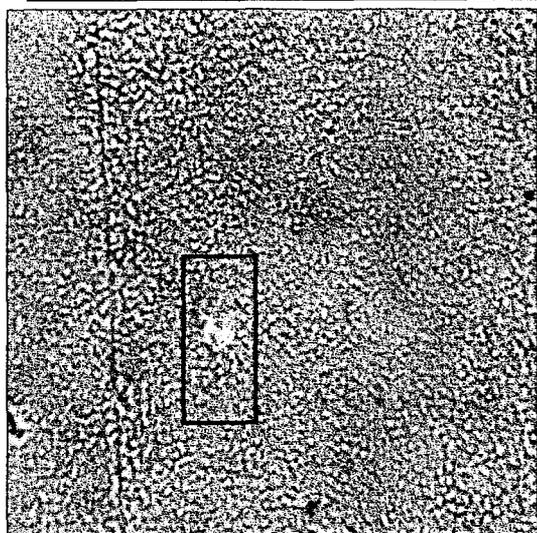


Figure 114 : Spectre Raman de résonance du  $\beta$ -carotène à  $10^{-4}$  mol.l $^{-1}$  dans une solution micellaire d'oléate de sodium  $10^{-2}$  mol.l $^{-1}$

La figure 115 montre une image Raman d'un dépôt de ce type, avec des conditions d'acquisition des spectres à la limite de sensibilité de la technique (1 s d'accumulation par pixel).

L'image du  $\beta$ -carotène ( $1515\text{ cm}^{-1}$ ) apparaît superposée à celle de l'oléate ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre Raman de l'oléate dans la région des elongations C-H renseigne sur un faible degré d'organisation des chaînes alkyles dans le dépôt. Le cas d'un  $\beta$ -carotène associé à l'oléate adsorbé apparaît comme un phénomène physique mineur par rapport à l'oléate adsorbé seul. Le  $\beta$ -carotène semble être exclu de ces dépôts, et libéré de la micelle lors de la formation de vésicules d'oléate de calcium, il précipite sous forme massique.

Les autres molécules organiques, l'hématine, le dinoseb et le naphthalène, considérées de par leur comportement de sonde par la technique de Raman de résonance, et supposées mimer un polluant organique piégé par les tensio-actifs, n'ont pas pu être détectées *in situ*, adsorbées au sein des dépôts en surface de la calcite.



Oleate de calcium sur calcite  
 image video 60 x 48 um  
 image raman beta carotene  
 20 um x 6 um  
 Puissance : 0 mW  
 20px x 20px  
 1s / pixel  
 image raman oleate  
 20 um x 6 um  
 Puissance : 1000 mW  
 20px x 20px  
 1s / pixel

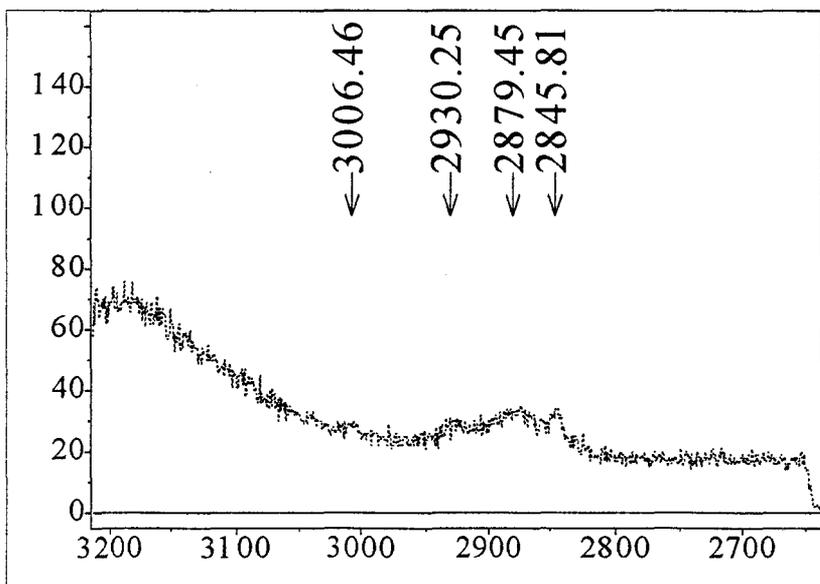
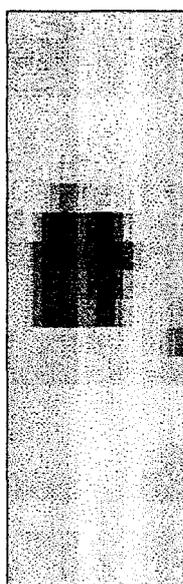
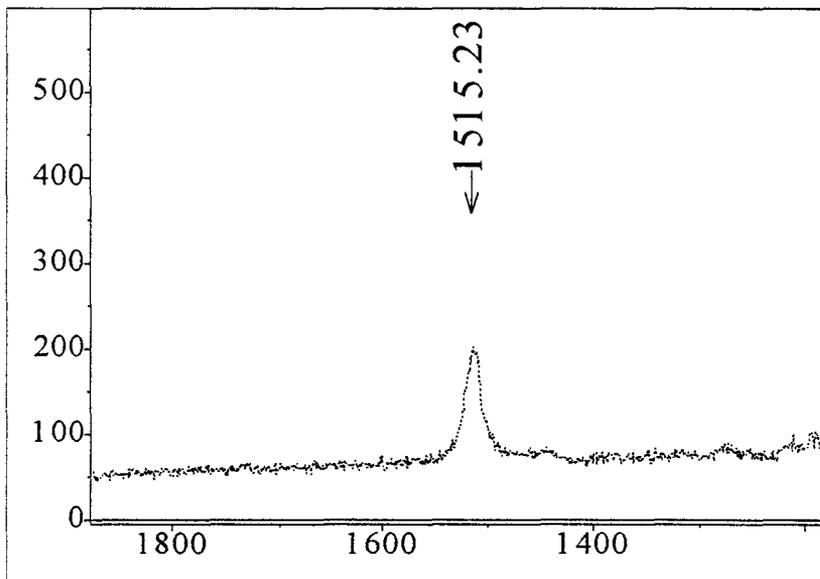
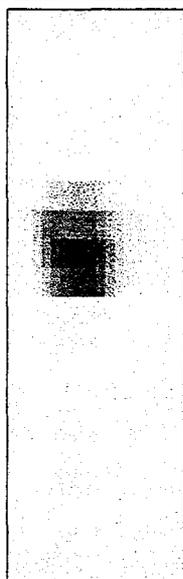


Figure 115 : Images Raman et vidéo de dépôts de  $\beta$ -carotène et d'oléate sur la calcite.

### **VIII-3 Micelles de sels d'acides gras : vecteurs d'espèces métalliques**

De très nombreuses études se sont intéressées à caractériser l'effet des cations divalents sur la chimie de la calcite, et notamment sur le mécanisme de dissolution précipitation [119]. Une étude récente a fait le point sur des interactions des carbonates de calcium avec différentes espèces métalliques [120]. Ainsi, les recherches ont pu mettre en évidence l'effet des différents ions. Par exemple  $Mg^{2+}$  semble être un inhibiteur de précipitation de la calcite pour des concentrations supérieures à  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , de même que  $Fe^{2+}$ , qui est le plus puissant inhibiteur de précipitation connu de la calcite, et ceci dès  $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ , avec un effet bloquant à la fois sur la dissolution et la précipitation. Des cations comme  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ont un impact moins prononcé que les précédents en gênant simplement la précipitation de la calcite par compétition avec le calcium.  $Mn^{2+}$  a par contre une très forte affinité pour la calcite puisque des études récentes [120] ont montré que l'adsorption de manganèse tant sous forme de précipité de surface que de chimisorption, était très importante, et cela pour des concentrations bien inférieures à la limite de solubilité du carbonate de manganèse  $MnCO_3$ . Ainsi les auteurs ont pu observer que même pour des concentrations très faibles en  $Mn^{2+}$ , ils observaient finalement la formation d'une solution solide à la surface de la calcite. Les résultats obtenus par RPE montrent que si le cuivre est principalement localisé à la surface en formant localement un précipité d'hydroxycarbonate, le manganèse se retrouve dilué dans la calcite massive, en substituant parfaitement le calcium. Enfin, le cadmium [121],  $Cd^{2+}$  se combine à la surface de la calcite via un mécanisme d'adsorption et de recristallisation en fonction du temps de contact observé.

Nous avons voulu confronter les résultats observés dans le cas de l'adsorption des métaux sur la calcite, à notre cas d'étude, c'est à dire en présence de matière organique.

Les études de diffusion Raman sur les minéraux carbonatés [122] sont nombreuses et mettent en évidence une forte similitude de structure cristalline de ces matériaux. Il en découle de très fortes analogies spectrales. Les différences dans les spectres Raman caractéristiques de chaque minéral, ont orienté notre recherche sur quelques métaux détectables par cette technique, dont  $Fe^{2+}$  dans la sidérite ( $FeCO_3$ ) et la kutnahorite ( $CaFe(CO_3)_2$ ),  $Zn^{2+}$  dans la smithsonite ( $ZnCO_3$ ),  $Mg^{2+}$  dans la magnésite ( $MgCO_3$ ) et la dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ ), et enfin  $Mn^{2+}$  dans l'ankérite ( $CaMn(CO_3)_2$ ). La substitution des cations  $Ca^{2+}$  par des ions métalliques

$M^{2+}$ , dans le réseau de la calcite, sont très peu perceptibles sur les spectres Raman, surtout aux concentrations expérimentales

Nous avons donc dans une première partie, tenté de caractériser à notre tour l'interaction entre les cations divalents précédemment cités, et la calcite sous sa forme polycristalline.

Pour chaque métal,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , une gamme de concentration à partir du chlorure équivalent (de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup>) a été réalisée et mise en contact prolongé (60 jours) avec une suspension de calcite. Les échantillons ont ensuite été séchés puis analysés par microspectrométrie Raman confocale.

Pour des concentrations en cations trop élevées, on observe visuellement une précipitation du carbonate ou hydrogénocarbonate correspondant, ne permettant plus de visualiser la surface de calcite. On a observé également la précipitation de l'hydroxyde correspondant au cation du fait du pH élevé (8-9) imposé par la calcite. A titre d'exemple, on peut observer sur la figure 116 le cas du cuivre qui a précipité sur la calcite, en formant optiquement de petits nodules bleus dont on présente le spectre Raman.

Pour des concentrations en espèce métallique, représentatives des teneurs des milieux naturels, qui n'imposaient pas de précipitation, la formation du carbonate correspondant à la surface de la calcite n'a pu être observée par diffusion Raman.

On a cependant pu montrer par une étude par absorption UV-visible par réflexion diffuse, que le cadmium était retenu en quantités détectables sur la surface de la calcite.

En présence de sels d'acides gras comme l'oléate, les sels métalliques  $CuCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $MgCl_2$  forment les sels oléate de  $Cu(II)$ ,  $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$  (figure 117).

Le cadmium se retrouve de façon sensible sur la surface de la calcite ( $5 \cdot 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>) en présence d'oléate. On peut donc supposer que le cadmium s'est déposé conjointement à l'oléate.

En milieu aqueux, selon la valeur des produits de solubilité respectifs, les anions oléates sont organisés en micelles ou en vésicules qui vont s'adsorber sur la calcite. La spectrométrie Raman ne permet pas de différencier clairement le dépôt d'oléate de calcium ou d'oléate métallique.

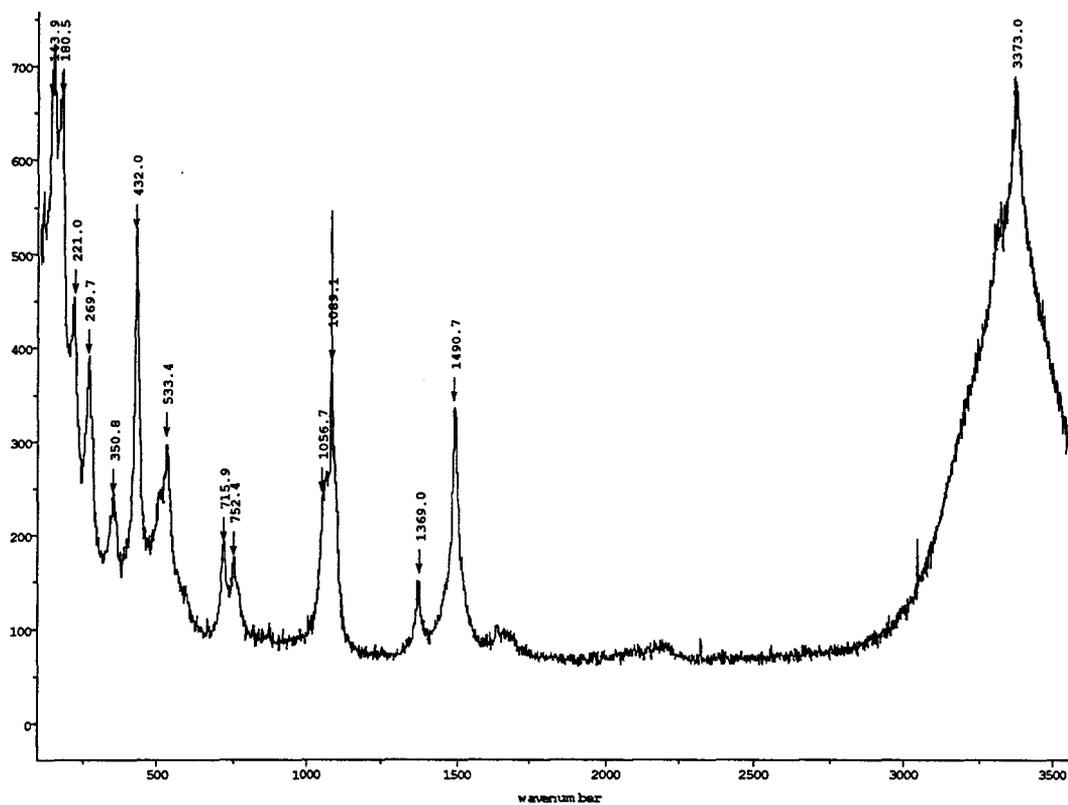


Figure 116 : Spectre Raman de calcite immergée dans une solution de chlorure de cuivre  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

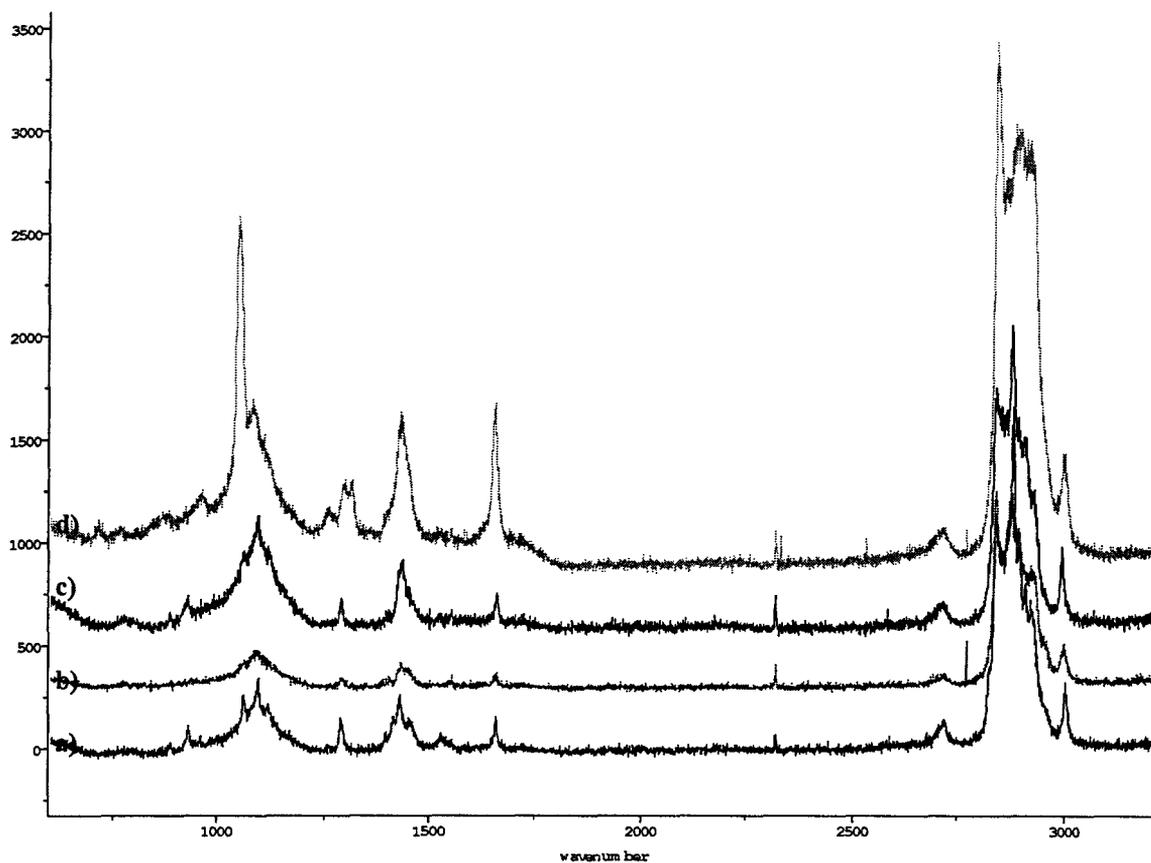


Figure 117 : Spectres Raman de précipité d'oléate a) de Cd, b) Mg, c) Ba , d) Cu.

#### **VIII-4 Conclusion**

L'étude entreprise dans ce dernier chapitre n'est pas exhaustive, elle met toutefois en évidence l'incidence de l'organisation moléculaire des sels d'acides gras en milieux aqueux, sur le milieu naturel et les polluants qu'il contient.

Les sels d'acides gras, par leur chaîne alkyle d'une longueur suffisante, peuvent former des micelles et/ou des vésicules en milieu aqueux en fonction de la nature des cations métalliques.

Les micelles constituent des micro-domaines hydrophobes pouvant participer aux transport d'espèces hydrophobes. Les fonctions carboxylates peuvent s'associer avec les cations métalliques du milieu aqueux pour former des vésicules avant une précipitation.

Le  $\beta$ -carotène dont le rôle habituel au sein des bicouches lipidiques est de rigidifier la structure moléculaire, ne semble pas se comporter de manière attendue, puisque l'acide gras qui le contient semble très désordonné.

La présence de calcite en milieu aqueux libère des ions calcium qui sont compétitifs dans l'association avec les fonctions carboxyliques des acides gras. La formation de vésicules de sels de calcium avant l'adsorption peut faciliter le relargage des molécules hydrophobes et espèces métalliques associées aux micelles.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'étude de l'adsorption des acides gras sur la calcite en milieux aqueux a été entreprise dans le but principal de comprendre les phénomènes fondamentaux qui régissent l'interaction en milieu aqueux, entre un minéral, la calcite, et les acides gras d'origine naturelle, ainsi que leurs contributions au transport et à la fixation des polluants organiques et métalliques dans l'environnement.

Le rappel des connaissances en 1994 (Chapitre I) des interfaces calcite-eau-molécules amphiphiles met en évidence que les acides gras munis de longues chaînes alkyles s'adsorbent préférentiellement sur la calcite en milieu aqueux par l'intermédiaire de la fonction carboxylate. L'adsorption s'effectue par monocouches successives et n'est pas uniforme.

Les techniques expérimentales, analyses élémentaires, méthodes spectroscopiques vibrationnelles et microscopiques ainsi que les méthodes de modélisation moléculaire utilisées dans ce travail ont permis de dégager des résultats intéressants dans le domaine.

Il a été montré que les spectrométries d'absorption infrarouge et de diffusion Raman sont adaptées à la détection, la qualification, la quantification et l'étude de la répartition des acides gras à la surface de la calcite en milieu aqueux. Les spectres Raman et infrarouge fournissent des indications précieuses sur la fixation et de l'organisation moléculaire des acides gras à la surface de la calcite.

Dans le chapitre IV, l'utilisation de différentes techniques de spectrométrie d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence que la réflexion diffuse (DRIFTS) est la technique la plus sensible pour détecter l'adsorption de sels d'acides gras sur des poudres de calcite (~1%). Quelle que soit la technique utilisée (transmission, réflexion diffuse et réflexion totale atténuée), l'espèce organique détectée est un sel de calcium. La quantité d'acide gras adsorbée peut être de l'ordre de 50 % en masse dans le cas de l'oléate.

La spectrométrie Raman permet de confirmer les observations réalisées en absorption infrarouge. L'apport essentiel de la microspectrométrie Raman (Chapitre V) concerne la répartition spatiale des sels d'acides gras adsorbés.

L'adsorption en milieu aqueux s'opère de façon hétérogène. Les dépôts de taille parfois submicronique, sont constitués d'oléate ou de stéarate de calcium, dont le degré d'organisation des chaînes alkyles varie de façon importante.

Les résultats de microscopie à force atomique (AFM, Chapitre VI) mettent en évidence une adsorption d'oléate et de stéarate par l'intermédiaire de vésicules d'environ 20 nanomètres, qui tapissent petit à petit la surface de la calcite. La précipitation de surface en certains points fait apparaître des dépôts de taille submicronique observables par microspectrométrie Raman.

L'interprétation au niveau moléculaire (chapitre VII) des observations expérimentales a nécessité des modèles complexes, hydratation et solvation des ions de la calcite, formation de micelles et de vésicules à partir d'espèces amphiphiles. La complexité des modèles moléculaires est limitée par les possibilités des moyens de calcul.

Il y a compétition entre la solvation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  de la calcite et la complexation des ions de surface  $\text{Ca}^{2+}$  par la fonction carboxylique du sel d'acide gras. Une calcite chargée positivement fixe d'autant mieux la molécule par une augmentation de l'énergie électrostatique. Les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles stabilisent les hémimicelles ou hémivésicules de surfaces en milieu aqueux. Toutefois, dans l'échelle de temps (100 ps) de la simulation dynamique, il n'a pas été possible de simuler une solvation ou une adsorption.

Le chapitre VIII a mis en évidence certains aspects importants des conséquences de l'organisation en micelles et vésicules des sels d'acides gras sur le transport des polluants organiques et métalliques. Les micelles constituent des micro-domaines hydrophobes qui peuvent solubiliser des produits organiques, hydrocarbures en particulier.

Les fonctions carboxylates peuvent s'associer avec les cations métalliques pour former des vésicules. La présence de calcite en milieu aqueux libère des ions calcium qui sont compétitifs dans l'association avec les acides gras. La formation de vésicules de sels de calcium d'acides gras peut faciliter le relargage des molécules hydrophobes et espèces métalliques associées aux micelles.

Notre contribution au problème de l'interaction minéraux-matière organique et son rôle dans le transport des polluants, a mis en évidence que l'interprétation au niveau moléculaire, bien qu'incomplète, est une voie inévitable pour aboutir à une connaissance rationnelle des phénomènes. Par les microscopies et nanoscopies à champ proche et à force atomique, les observations expérimentales approchent le niveau moléculaire. De même, des systèmes de plus en plus complexes sont simulés par les méthodes de modélisation.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] HITES R.A., LAFLAMME R.E. et WINDSOR J.G. Jr., *Adv. Chem. Ser.* **185**, 289 (1980)
- [2] GSCHWEND P.M. et SCHWARZENBACH R.P., *Mar. Chem.* **39**, 187 (1992)
- [3] WELLS M.L. et GOLDBERG E.D., *Mar. Chem.* **41**, 353 (1993)
- [4] BALISTRIERI L.S. et MURRAY J.W., *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1151 (1987)
- [5] PINNAVAIA T.J., *Science* **220**, 365 (1983)
- [6] WÄNGNERUD P. et JÖNSSON B., *Langmuir* **10**, 3542 (1994)
- [7] ROHL A.L., GAY D.H., DAVEY R.J. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 642 (1996)
- [8] ZULLIG J.J. et MORSE J. W., *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1667 (1988)
- [9] VAN CAPPELEN P., CHARLET L., STUMM W. *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3505 (1993)
- [10] HOLMGREN A., WU L. et FORSLING W., *Spectrochim. Acta* **50A**, 1857 (1994)
- [11] ONO H. et DENG Y., *J. of Colloid Interface Sci.* **188**, 183 (1997)
- [12] CICERONE D.S., REGAZZONI A.E. et BLESA M.A., *J. Colloid Interface Sci.* **154(2)**, 423 (1992)
- [13] CHAVE K.E., DEFFEYES K.L., WEYL P.K., *et al.*, *Science* **137**, 33 (1962)
- [14] CHAVE K.E. et SUESS E., *Limnol. Oceanogr.* **15**, 633 (1970)
- [15] SUESS E., *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 157 (1970)
- [16] BERNER R.A., *Science* **153**, 188 (1966)
- [17] BROWDER J.S., BALLARD S.S. et KLOCEK P., « Handbook of Infrared Optical Materials », Marcel DEKKER Ed., New York, 228 (1991)
- [18] HURLBUT C.S. et KLEIN C., « Manual of Mineralogy », 19<sup>th</sup> Ed., John WILEY & Sons Inc., New York, 295 (1977)
- [19] HECHT E., « Optics » 2<sup>nd</sup> Ed., ADISSON-WESLEY Publishing Co., Menlo Park CA., (1989)
- [20] DE LEEUW N.H. et PARKER S.C., *J. Chem., Faraday Trans.* **93**, 467 (1997)
- [21] STIPP S.L. et HOHELLA M.F., *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1723 (1991)
- [22] STIPP S.L., EGGLESTON C.M. et NIELSEN B.S., *Geochim. Cosmochim. Acta* **58(14)**, 3023 (1994)

- [23] GRATZ A.J., HILLNER P.E. et HANSMA P.K., *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 491 (1993)
- [24] HILLNER P.E., MANNE S. et HANSMA P.K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **95**, 191 (1993)
- [25] BERNER R.A. et MORSE J.W., *Am. J. Sci.* **274**, 108 (1974)
- [26] MORSE J.W., *Mar. Chem.* **20**, 91 (1986)
- [27] AGAR G.E. et SOMASUNDARAN P., *J. Colloid Interface Sci.* **24**, 433 (1967)
- [28] YOUNG C.A., « Characterisation of adsorbed oleate at calcite and fluorite surfaces by infrared and Raman spectroscopies », Ph. D. Dissertation, University of Utah (1995)
- [29] GARRELS R.M. et CHRIST C. L., *Solutions, minerals and equilibria*, Jones and Bartlett publishers, Boston.].
- [30] HUNTER R.J., *Introduction to modern colloid science*, Oxford University Press (1992)
- [31] SOMASUNDARAN P. et AGAR G.E., *J. Colloid interface Sci.* **24**, 433. (1967)
- [32] THOMPSON D.W. et POWNALL P.G., *J. Colloid Interface Sci.* **131**, 74 (1989)
- [33] FUERSTENAU M.C., GUTIERREZ G. et ELGILLANI D.A., *Transactions of AIME* **241**, 319 (1968)
- [34] GIANNIMARAS E.K. et KOUTSOUKOS P.G., *Langmuir* **4**, 855 (1988)
- [35] CHARLET L., WERSIN P. et STUMM, W., *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2329 (1991)
- [36] [DZOMBAK, D.A. et MOREL, F.M.M., *Surface complexation modeling*, J. Wiley & Sons, New York (1990)
- [37] MISHRA S.K., *Int. J. Miner. Processing* **5**, 69 (1978)
- [38] LATTES A. et RICO I., *Pour la Science* **44**, n°173 (1992)
- [39] KORTZINGER A., SCHULZ-BULL D. E., PETRICK G. *et al.*, *J. Geophys. Research*, **99(C2)**, 3407 (1994)
- [40] ACKMAN R.G. et SIPOS J.C., *Comput. Biochem. Physiol.* **15**, 445 (1965)
- [41] MALTA V., ZANNETTI R. et FERRERO MARTELLI, A., *J. Chem. Soc. B*, 548 (1971)
- [42] ADRIAN M., DUBOCHET J., LEPAULT J. *et al.*, *Nature* **308**, 32 (1984)
- [43] LAGUITTON-PARSQUIER H., « Etude de la diffusion de molécules fluorescentes solvatochromiques à l'intérieur de micelles en vue de la détermination du profil de leur potentiel chimique », Thèse de doctorat, Université de Paris XI (1995)
- [44] DEROUICHE A. et TONDRE, C. *Colloids and Surfaces* **48**, 243 (1990)
- [45] BRATTER P., MOLLER P. et ROSICK J., *Earth Planet Sci. Lett.* **14**, 50 (1972)
- [46] BANCROFT G.M., BROWN J.R. et FYFE W.F., *Chem. Geol.* **19**, 131 (1977)

- [47] McBRIDE M.B., *J. Soil. Sci. Soc. Am.* **43**, 693 (1979)
- [48] STUMM W. et LECKIE J.O., « *Advances in Water Pollution Research* » Vol.2, Pergamon Press, Oxford, 26 (1970)
- [49] HEYDEMANN A., *Geochim. Cosmochim. Acta* **15**, 305 (1959)
- [50] McBRIDE M.B., *J. Soil. Sci. Soc. Am.* **44**, 26 (1980)
- [51] LAHANN R.W. et CAMPBELL R.C., *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 629 (1980)
- [52] HAMILTON J.H., JOHNS J.W. et BRADFORD H., *Bulletin of the University of Utah*, 40 (1950)
- [53] COGHILL W.H. et GREEMAN O.W., U.S. Bureau of Mines Report of Investigation n°2877 (1928)
- [54] SOMASUNDARAN P., *J. Colloid Interface Sci.* **31**, 557 (1969)
- [55] GAUDIN A.M., GLOVER H., HANSEN M.S. *et al.*, Flotation Fundamentals, Part 1, Paper D, Utah Engineering Experiment Station (1928)
- [56] FUERSTENAU M.C. et MILLER J.D., *Transactions of AIME* **238**, 153 (1967)
- [57] RYBINSKI W.V. et SCHWUGER M.J., *Berlin Bunsenges Physika Chemika* **88**, 1148 (1984)
- [58] RAO K.H., ANTTI B.M. et FORSSBERG E., *Colloids and Surfaces* **34**, 227 (1988)
- [59] ANTTI B.M. et FORSSBERG E., *Miner. Engineer.* **2**, 217 (1989)
- [60] PECK A.S., U.S. Bureau of Mines Report of Investigation n°6202 (1963)
- [61] MILLER J.D. et HISKEY J.B., *J. Colloid Interface Sci.* **41**, 567 (1972)
- [62] PECK A.S. et WADSWORTH M.E., Proceedings of the VIIth International Mineral Processing Congress, GORDON & BREACH Science Publishers, New York, 259 (1965)
- [63] THOMAS M.M. et CLOUSE J.A., *Thermochim. Acta*, 140, 245 (1989)
- [64] THOMAS M.M. et CLOUSE J.A., *Thermochim. Acta*, 140, 253 (1989)
- [65] LAGERGE S., ROUSSER P., ZOUNGRANA T. *et al.*, *Colloids Surf. A : Physicochem. Engineer. Aspect* **80**, 261 (1993)
- [66] MADSEN L. et LIND I., Internat. Symp. Oilfield Chem., Houston (1997)
- [67] LEGENS C., « Etude du mécanisme d'adsorption de l'acide benzoïque sur la calcite ; incidence sur la mouillabilité », Thèse de Doctorat, Université de Paris VI (1997)
- [68] BLIGH E.G. et DYER W.J., *Can. J. Biochem. Physiol.* **37**, 911 (1959)
- [69] METCALFE L.D., SCHMITZ A.A. et PELKA J.R., *Analyt. Chem.*, **33**, 363 (1961)
- [70] FARHENFORT J., *Spectr. Chem. Acta* **17**, 698 (1961)
- [71] CAREY P.R., « Biochemical Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopies », Academic Press : Molecular Biology, New York (1982)

- [72] JÜRGENS E., GEWTS J., RICHTER W. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **84**(7), 3726 (1986)
- [73] LARSSON K. et RAND R.P., *Biochim. Biophys. Acta* **326**(2), 245 (1973)
- [74] ZIMBA C.G., HALLMARK V.M., SWALEN J.D. *et al.*, *Applied Spectr.* **41**(5), (1987)
- [75] PALLISTER D.M., LIU K.L., GOVIL A., *et al.*, *Applied Spectr.* **46**(10), 1469 (1992)
- [76] DECKERT V. et KIEFER W., *Applied Spectr.* **46**(2), 322 (1992)
- [77] BARBILLAT J., DHAMELINCOURT P., DELHAYE M. *et al.*, *J. Raman Spectrosc.* **25**, 3 (1994)
- [78] BURKERT U. et ALLINGER N.L., *Am. Chem. Soc. ACS Monograph* n°177 (1982)
- [79] LENNARD-JONES J.E., *Proc. Phys. Soc.* **43**, 461 (1931)
- [80] RAPPE A.K., CASEWIT C.J., KOLWELL K.S., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992)
- [81] MAYO S.L., OLAFSON B.D. et GODDARD W.A. III, *J. Phys. Chem.* **94**, 8897 (1990)
- [82] PAVESE A., CATTI M., PRICE G.D., *et al.*, *Phys. Chem. Minerals* **19**, 80 (1992)
- [83] ALLEN M.P. et TILDESLEY D.J., *Comput. Simul. Liq.*, Oxford Univ. Press, Oxford (1987)
- [84] BHAGAVANTAM S. et VENKATARAYUDU, *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **9**, 224 (1939)
- [85] KRISHNAN R.S., *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **22**, 182 (1945)
- [86] PORTO S.P.S, GIORDMAINE J.A. et DAMEN T.C., *Phys. Rev.* **147**(2), 608 (1966)
- [87] STROBL G.R., *J. Polym. Sci. Symp.* **59**, 121 (1977)
- [88] GRUGER A. et VOGEL-WEILL C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **238**, 215 (1994)
- [89] VOGEL C., CORSET J. et DUPEYRAT M., *J. Chim. Phys.* **76**(10), 909 (1979)
- [90] UMEMURA J., TAKEDA S. HASEGAWA T., *et al.*, *Spectrochim. Acta* **50A**(8/9), 1563 (1994)
- [91] SIMON-KUTSHER J., GERICKE A. et HUHNERFUSS H., *Langmuir* **12**, 1027 (1996)
- [92] DUBREUIL N., « Etude de films mixtes d'acide gras et d'enzyme élaborés par la technique de Langmuir-Blodgett », Thèse de doctorat, Université de Rouen (1995)
- [93] CASTAINGS N., « Caractérisation de films monomoléculaires déposés sur substrats solides ou à l'interface air-eau par spectroscopie infrarouge PM-IRRAS et microspectroscopie Raman confocale », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1994)
- [94] VERGOTTEN G., « Mouvements de vibration intra et intermoléculaires de molécules chaînes », Thèse de Doctorat, Université de Lille (1977)
- [95] KANEKO F., YAMAZAKI K., KOBAYASHI M. *et al.*, *Spectrochim. Acta* **50A**(8/9), 1589 (1994)
- [96] BULKIN B.J., KRISHNAMACHARI N., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1109 (1972)

- [97] LARSON K., *Chem. Phys. Lipids*, **10**, 165 (1973)
- [98] GABER B.P. et PETICOLAS W.L., *Biochim. Phys. Acta*, **465**, 260 (1977)
- [99] RABE, J.P., SWALEN J.D. et RABOLT J.F., *J. Chem. Phys.* **86**, 1601 (1987)
- [100] DIERKER S.B., MURRAY C.A., LEGRANGE J.D. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **137**, 453 (1987)
- [101] ABBATE S., ZERBI G. et WUNDER S.L., *J. Phys. Chem.* **86**, 3140 (1982)
- [102] ZERBI G. et ABBATE S., *Chem. Phys. Lett.* **80(3)**, 455 (1981)
- [103] CLARK R.J.H. et HESTER R.E., *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 11 (1984)
- [104] SNYDER R.G., SCHERER J.R. et GABER B.P., *Biochim. Biophys. Acta*, **601**, 47 (1980)
- [105] MENDELSON R., SUNDER S. et BERNSTEIN H.J., *Biochim. Biophys. Acta*, **419**, 563 (1976)
- [106] GABER B.P., YAGER P. et PETICOLAS W.L., *Biophys. J.*, **21**, 161 (1978)
- [107] GONG W. Q., PARENTICH A., LITTLE H.L. *et al.*, *Langmuir* **8**, 118 (1992)
- [108] LOVELL V.M., GOOLD L.A. et FINKELSTEIN N.O., *Int. J. Miner. Process.* **1**, 183 (1974)
- [109] HU J.S., MISRA M. et MILLER J.D., *Int. J. Miner. Process.* **18**, 73 (1986)
- [110] KELLAR J.J., YOUNG C.A., KNUTSON K. *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* **144**, 381 (1991)
- [111] FUERSTENAU M.C. et PALMER B.R., *Flotation*, AIME **1**, 148 (1976)
- [112] BINNING G., ROHRER H., GERBER C. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982)
- [113] BINNING G., ROHRER H., GERBER C. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983)
- [114] BINNING G., ROHRER H., GERBER C. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- [115] RAINA G., GAULDIE R.W., SHARMA S.K., *et al.*, *Ferroelectr. Lett.* **17**, 65 (1994)
- [116] STIPP S.L.S., GUTMANNBAUER W. et LEHMANN T., *Am. Miner.* **81**, 1 (1996)
- [117] STIPP S.L.S. et EGGLESTON C.M., *Symposium for Mineral Surfaces*. San Francisco (1992)
- [118] CHIARELLO R.P., WOGELIUS R.A. et STURCHIO N.C., *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4103 (1993)
- [119] GUTJAHR A., DABRINGHAUS H. et LACMANN R., *J. Crystal Growth* **158**, 296 (1996)
- [120] NASSRALLAH-ABOUKAIS N., BOUGHRIET A., FISCHER J.C. *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92(17)**, 3211

[121] VAN DER WEIJDEN R.D., VAN DER WEIJDEN C.H. et COMANS R.N.J., *Mar. Chem.* **47**, 65 (1994)

[122] HERMAN R.G., BOGDAN C.E., SOMMER A.J., *et al.*, *Appl. Spectrosc.* **41(3)**, 437 (1987)



## **Résumé**

L'étude de l'adsorption des molécules d'acides gras saturés ( $C_nH_{2n+1}CO_2H$ ) et monoinsaturés ( $C_nH_{2n-1}CO_2H$ ) sur le carbonate de calcium (calcite) en milieu aqueux a été entreprise dans le cadre de la caractérisation des interactions entre la matière organique d'origine naturelle et les minéraux des sols et sédiments.

Les principaux résultats expérimentaux sont issus des investigations par des techniques basées sur la vibration moléculaire, et utilisables dans les conditions *in situ* : spectrométrie d'absorption infrarouge par réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) et diffusion Raman. Ces résultats mettent en évidence une importante adsorption pour les acides gras à longue chaîne alkyle ( $n=17$ ), les acides stéarique et oléique. L'adsorption s'effectue par la fonction carboxylate qui complexe les ions calcium de la surface de la calcite.

L'apport spécifique de la microspectrométrie Raman confocale est la mise en évidence de la répartition très hétérogène des dépôts ainsi que l'organisation des chaînes alkyles, à la résolution du micromètre. La microscopie à force atomique (AFM) a montré la nature hétérogène de l'adsorption, sous la forme de vésicules d'oléate ou de stéarate de calcium d'environ 20 nm. Ces vésicules se forment à partir de micelles d'oléate ou de stéarate du milieu aqueux lors de la mise en présence avec la calcite. Les calculs de mécanique et de dynamique moléculaire ont conforté les résultats expérimentaux.

Le rôle des acides gras dans le transport des polluants organiques et métalliques a été évalué, la présence de calcite pouvant par exemple provoquer un relargage de polluants.

---

**Title :** MICROSCOPIC ASPECTS OF FATTY ACID-CALCITE INTERACTIONS IN AQUEOUS MEDIA

---

## **Abstract**

The study of fatty acids (stearic and oleic acids) adsorption on calcium carbonate (calcite) has been carried out to characterise the interactions between natural organic matter and soil and sediment minerals.

*In situ* infrared attenuated total reflectance (ATR) and Raman spectroscopies have been used to study the interaction of long chain fatty acids ( $n=18$ ) onto calcite in water. They provided evidence of the adsorption through the complexation of surface calcium ions by the carboxylate function of fatty acids.

Using confocal Raman microspectrometry, we have shown heterogeneous deposits spreading and alkyl chains layout, at the the microsize scale. Moreover, atomic force microscopy (AFM) confirms this non-homogeneous aspect of adsorption onto calcite, revealing vesicle-like structures of about 20 nm in size, made of calcium stearate or calcium oleate. Molecular modelling calculations have completed these analyses.

Fatty acid involvements in organic and metallic pollutants conveying have been evaluated and calcite presence can lead to pollutant throwing out.

---

**Discipline :** SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE

---

**Mots clés :** acide stéarique, acide oléique, calcite, adsorption, absorption infrarouge, microspectrométrie Raman confocale, microscopie de force atomique, modélisation moléculaire.

---

LASIR - USTL – CNRS, Bât. C5.  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex