

INVESTIGATION ELLIPSOMÉTRIQUE DE LA CRISTALLISATION DE LA GOETHITE EN MILIEU BASIQUE

A. HAMZAOUI *, M. SOUA **, M. EL MAAOUI **

* *Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie (mohamed.elmaaoui@fst.rnu.tn)*

** *I. S. E. T. Ksar Héhal, Tunisie*

(Soumis en juillet 2000, accepté en mai 2001)

ABSTRACT : The goethite precipitation from amorphous ferrihydrite in alkaline medium at 70°C has been studied by single wave length ellipsometric data. Optical parameters such as ψ , Δ , n and k of the precipitates obtained at different reaction times have been determined. Goethite content of the precipitates have been determined by XR diffraction and IR spectroscopy. Variations of n and ψ are particularly significant, the former decreases from 2.65 to 2.198 and the later increases from 1.09 to 7.40 degrees. Both of parameters are suitable to be used as goethite crystallisation indicators. At the same time, the colors of precipitates have been determined in the $L^*a^*b^*$ color space. b^* has been verified as simple indicator of goethite crystallisation and a positive relationship has been established between n , ψ and b^* .

Key words : *Goethite, Ferrihydrite, color, refractive index, crystallisation*

RESUME : La transformation de la ferrihydrite en goethite en milieu basique à $T = 70^\circ\text{C}$ a été étudiée par ellipsométrie utilisant la radiation monochromatique $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, les paramètres optiques ψ , Δ , n et k des précipités obtenus après différents temps de réaction ont été déterminés. La proportion de la goethite dans les précipités a été déterminée par diffraction des rayons X et spectroscopie IR. Nous avons montré que l'indice de réfraction n diminue de 2,65 à 2,198 et ψ croit de 1,09 à 7,40 degrés. Ces paramètres s'avèrent être des bon indicateurs de cristallisation de la goethite. Parallèlement nous avons déterminé les couleurs des précipités dans l'espace $L^*a^*b^*$ et vérifié que b^* est un indicateur simple de cristallisation. Finalement nous avons proposé une corrélation entre ψ , n et b^* .

INTRODUCTION

La précipitation de l'hydroxyde ferrique donne lieu à la formation d'un solide amorphe nommé ferrihydrite pour lequel plusieurs formules chimiques ont été proposées, on peut citer $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1], $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ [2] et $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [3]. Toutes ces formules sont équivalentes, elles peuvent être écrites par $\text{FeOOH} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ [4]. L'évolution de ce composé vers des produits plus stables tels que la goethite αFeOOH , l'akaganéite βFeOOH et l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ peut avoir lieu par un processus de transformation naturelle [5] ou par un traitement au laboratoire [6 – 8]. Les études effectuées traitent principalement de l'influence des différents additifs sur la cinétique de cristallisation et la nature des produits formés. La cinétique est suivie habituellement en séparant la ferrihydrite par dissolution dans l'acide oxalique et en dosant les autres oxydes de fer cristallisés après dissolution dans un acide fort [9 -11].

La ferrihydrite est formée de petites particules sphériques d'un diamètre de 15 à 30 Å environ constituées par des unités de quatre octaèdres Fe (O,OH, OH₂)₆ [12], l'ion ferrique admet un environnement local semblable à celui qu'il aurait dans la structure de la goethite et de l'akaganéite. Durant cette transformation, les unités sphériques s'associent entre elles pour former des bâtonnets qui évoluent pour donner des particules de goethite ayant une forme aciculaire [13].

La couleur caractéristique des oxydes de fer [14] est la résultante de l'interaction de la lumière avec l'échantillon. Pour une lumière incidente donnée (exemple lumière du jour), la couleur va dépendre des caractéristiques optiques du solide telles que l'indice de réfraction complexe, l'absorption, la dispersion et la réémission de la lumière mais également de la taille, de la forme de la particule et du taux de substitution du fer par d'autres cations [6].

Nagano et coll [15] ont suivi la cristallisation de la goethite à partir de la ferrihydrite par mesure de la variation de la couleur des mélanges.

La transformation de la ferrihydrite en goethite est accompagnée par un changement de l'état de cristallisation. Or généralement la transformation de l'état amorphe à l'état cristallin est toujours accompagnée par des variations des propriétés optiques et électriques, parmi les premières on peut citer la surface de réflexion, la transmission, l'absorption, la dispersion de la lumière et l'indice de réfraction, parmi les secondes on cite la constante diélectrique, la résistance et la capacitance [16].

A l'échelle microscopique les propriétés du matériau peuvent présenter des anisotropies locales ou des inhomogénéités. Les paramètres macroscopiques observés tel que la constante diélectrique, l'indice de réfraction et la conductivité sont alors des constantes effectives qui doivent être décrites complètement par une loi quasi statique [17].

Nous nous proposons quant à nous d'étudier la transformation de la ferrihydrite en goethite par le suivi de la variation des paramètres optiques ψ , Δ , n et k en fonction du temps de réaction. Ces paramètres sont déterminés avec une grande sensibilité par l'ellipsométrie qui est une méthode non destructive basée sur la mesure des changements dans l'état de polarisation de la lumière polarisée après réflexion sur la surface de l'échantillon [18]. Il est à signaler qu'aucune mention de cette approche n'est rapportée dans la littérature.

Dans cette publication, nous présentons l'investigation ellipsométrique de la transformation ferrihydrite en goethite en milieu alcalin et à $T=70^{\circ}\text{C}$, la cristallisation de la goethite en fonction du temps de réaction sera décrite et comparée à la variation des paramètres optiques n , ψ et b^* .

METHODES EXPERIMENTALES

Préparation des échantillons

La ferrihydrite a été préparée, à la température ambiante $\sim 20^{\circ}\text{C}$, à partir d'une solution 0,1M de nitrate ferrique dont le pH a été ajusté à 12,2 par addition d'une solution de NaOH 2M. Durant l'ajustement du pH, la solution a été agitée pendant 15 minutes [6]. Une partie de la suspension obtenue a été centrifugée. La phase solide a été lavée deux fois avec de l'eau distillée, séchée, broyée et identifiée par diffraction des rayons X. Le reste de la suspension a été subdivisé dans des flacons en polyéthylène de 250 ml qui sont placés dans une étuve portée à une température de 70°C . Pour ne pas avoir une modification de la vitesse de la transformation, les flacons n'ont pas été agités durant le vieillissement. A des intervalles de temps réguliers les précipités sont centrifugés, lavés, séchés et finement broyés afin d'avoir une taille uniforme des grains.

Méthodes analytiques

Les phases cristallisées ont été caractérisées par leurs diffractogrammes obtenus à l'aide d'un diffractomètre (DRX) du type RIGAKU poudre utilisant la radiation $K\alpha$ du Co, $\lambda = 1,788 \text{ \AA}$; la tension est de 50kV et l'intensité de 35mA.

Les spectres IR des échantillons étudiés ont été enregistrés de 350 à 4000 cm^{-1} par un spectromètre FT-IR PERKIN-ELMER Paragon 1000 PC sur des pastilles correspondant à un rapport massique échantillon/KBr égal à 1/200.

Les constantes optiques ont été obtenues à partir des données ellipsométriques en utilisant la radiation monochromatique $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

L'appareil utilisé est du type GAERTNER modèle L117 (220V; 50/60 Hz ; 3/9 Ampère), équipé d'une lampe laser "GAUTION" de type Hélium-Néon ($P = 1 \text{ mW}$; $\lambda = 632,8 \text{ nm}$). La lumière quasi monochromatique incidente, sous un angle Φ_0 égal à 70 degrés, est polarisée rectilignement; sa réflexion sur la surface de l'échantillon transforme sa polarisation en polarisation elliptique. Cette dernière est analysée par un second polariseur appelé analyseur. La détection est assurée par un photomultiplicateur (PMT). Pour la recherche de l'extinction, on exerce une action simultanée sur l'analyseur et le polariseur afin d'obtenir l'atténuation maximale de la réflexion totale, les angles A_1 et P_1 , exprimés en degrés, sont alors notés, l'extinction est ensuite vérifiée en imposant au polariseur et à l'analyseur respectivement les angles $P_2 = 90^\circ - P_1$ et $A_2 = 180^\circ - A_1$.

Le calcul des paramètres optiques Ψ , Δ , n et k a été effectué à partir des données expérimentales (A_1 , P_1 , A_2 et P_2) en programmant sur EXCEL les équations (1) à (6) qui sont valables dans le cas d'un film épais [18].

Les mesures ellipsométriques ont été effectuées sur des échantillons préparés de la même façon, sous forme de pastilles présentant des surfaces parfaitement planes et une épaisseur constante d'environ 1 mm. Pour chaque échantillon, les mesures ont été répétées 10 fois de telle sorte que la surface investiguée par le faisceau laser soit à peu près égale à 1 cm^2 . Les valeurs retenues sont des valeurs moyennes et la dispersion des résultats a été utilisée pour déterminer l'erreur de la mesure.

Les spectres de réflexion ultraviolet - visible - proche infrarouge (UV-VIS-NIR), ont été tracés sous incidence normale entre 250 et 1800 cm^{-1} en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (SHUMADZU). Une sphère intégratrice de diamètre 60 mm recouverte d'un matériau blanc standard (BaSO_4) a été installée pour condenser la lumière de la réflexion. Les échantillons servant pour la mesure ont été préparés en diluant les précipités dans du KBr et en pressant le mélange pour obtenir des pastilles avec un rapport 1/200. Nous avons utilisé le KBr pour garder une référence commune avec les analyses IR et colorimétriques.

Les mesures des couleurs ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotocolorimètre (CHROMAMETER, CR-200) muni du logiciel "data MASTER V2.0". Cet appareil comporte un système de pulsation lumineuse permettant d'avoir un éclairage stable et uniforme de l'objet, des cellules photoélectriques placées derrière des filtres standards mesurent la réponse spectrale selon la norme de la CIE (Commission Internationale d'éclairage), un circuit électronique détermine les valeurs exactes des trois couleurs standards ainsi que de la luminosité [19].

Le colorimètre permet une description rapide et quantitative de la couleur en terme des valeurs standards des systèmes de couleurs : Munsell, Yxy, XYZ, $L^*C^*H^*$ et l'espace des couleurs $L^*a^*b^*$ [15]. Ce dernier espace est le plus simple à utiliser pour décrire les couleurs des précipités. Il est basé sur les grandeurs suivantes [20].

- L^* : représente la luminosité "psychometric lightness", c'est le pourcentage de lumière réfléchi. $L^* = 0$ correspond au noir et $L^* = 100$ correspond au blanc parfait.

- a^* est la chromaticité psychométrique "psychometric chromaticness". Ce paramètre indique la quantité de lumière rouge réfléchi par le solide (a^* positif) et verte réfléchi (a^* négatif).

- b^* est la chromaticité psychométrique "psychometric chromaticness", il indique la quantité de lumière jaune réfléchi par le solide ($+b^*$) et de lumière bleue ($-b^*$).

Avant d'effectuer les mesures des couleurs, une plaque standard (BaSO_4) est utilisée pour le calibrage de l'appareil. Les échantillons, purs ou dispersés dans le KBr, ont été montés sous forme

de pastilles sur le spectrophotocolorimètre. Le rapport massique de dispersion échantillon/KBr utilisé est égal à 1/200, il est le même que celui qui a été adopté pour les analyses IR et les courbes spectrales. Pour l'appareil utilisé, la précision de la mesure est de $\pm 0,7$ pour la valeur de L^* , $\pm 1,5$ % pour a^* et $\pm 1,0$ % pour b^* .

CONSIDERATIONS THEORIQUES

Equations fondamentales de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie par réflexion permet de déterminer ψ et Δ ainsi que le rapport ellipsométrique $\rho = \tan \psi \exp i\Delta$. Les équations (1) et (2) permettent d'obtenir ψ et Δ :

$$\Psi = \frac{[180 - (A_1 + A_2)] \cdot \Pi}{360} \quad (1) \quad \Delta = \frac{[360 - (P_1 + P_2)] \cdot \Pi}{180} \quad (2)$$

A_1 , A_2 , P_1 et P_2 sont les angles mesurés selon le mode opératoire défini précédemment.

Du point de vue signification physique, ψ est un angle tel que $\tan \psi$ est égal au module du rapport des amplitudes des champs réfléchis à la surface de l'échantillon suivant les polarisation parallèle et perpendiculaire, Δ est l'angle qui traduit le déphasage entre les deux composantes parallèle et perpendiculaire du champ réfléchi.

La détermination des paramètres optiques n et k est obtenue à l'aide des équations suivantes dans lesquelles Φ_0 est l'angle d'incidence.

$$\varepsilon_1 = \frac{[\sin \Phi_0]^2 \cdot [1 + (\tan \Phi_0)^2] \cdot [(\cos(2\Psi))^2 - (\sin(2\Psi))^2 \cdot \sin \Delta]}{[1 + \sin(2\Psi) \cdot \cos \Delta]^2} \quad (3)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_1 k_1 = N_0^2 \sin^2 \Phi_0 \tan^2 \Phi_0 \frac{\sin(4\Psi) \sin \Delta}{[1 + \sin(2\Psi) \cos \Delta]^2} \quad (4)$$

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{0.5}}{2}} \quad (5) \quad k = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{0.5} - \varepsilon_1}{2}} \quad (6)$$

Interaction d'un système hétérogène avec la lumière

Le système que nous considérons est hétérogène à l'échelle microscopique, en effet il comporte deux phases : la ferrihydrite qui est sphérique et la goethite qui est aciculaire. On peut alors se poser la question comment ce système peut il être considéré comme un système homogène à l'échelle macroscopique ? En d'autres termes, comment la valeur observée de l'indice de réfraction, qui est une valeur macroscopique, est elle affectée par l'hétérogénéité microscopique du milieu ?

Les paramètres essentiels gouvernant les problèmes d'interaction de la lumière avec un milieu hétérogène sont, à côté de la forme et de la composition, la longueur d'onde et le diamètre du faisceaux illuminant [21].

Berouel [22] étudie le cas simple d'un système composé de deux matériaux avec des constantes diélectrique relatives $\varepsilon_1 = \varepsilon_1 - i\varepsilon_1$ et $\varepsilon_2 = \varepsilon_2 - i\varepsilon_2$. Quand on considère la propagation d'une onde électromagnétique dans ce système microscopiquement hétérogène, on fait intervenir deux échelles de longueur: la première est la longueur d'onde λ et la seconde est la taille moyenne des

composants ξ . Il considère les deux conditions $k_1\xi \ll 1$ et $k_2\xi \ll 1$, dans lesquelles $k_i = (\varepsilon_i\mu_i)^{0.5} 2\pi/\lambda$ avec $i=1,2$, μ_i c'est la permittivité magnétique des espèces i [22]. Si l'une d'entre elles est vérifiée, la longueur d'onde ne peut pas résoudre les dispersions individuelles et le système apparaît homogène à l'onde incidente. Dans ce cas le système peut être décrit par une constante diélectrique effective ou, dans notre cas, par un indice de réfraction effectif.

Le système que nous étudions, contient des particules de goethite aciculaires de longueur variant entre 0,1 et 0,4 μm et de largeur variant entre 0,05 et 0,06 μm [6]. Nous avons également de la ferrihydrite amorphe formée de particules élémentaires sphériques dont le diamètre moyen est entre 15 et 30 Å. [12] ou 40Å [23]. La valeur de $\xi_{\text{ferrihydrite}}$ est très inférieure à la valeur de la longueur d'onde utilisée et la condition d'homogénéité est vérifiée.

RESULTATS ET DISCUSSION

Etude de la cristallisation par diffraction des rayons X

Les précipités de goethite obtenus après un temps de réaction x heures sont notés G_x . Nous avons donné sur la figure 1 les diffractogrammes de poudre des échantillons G_x pour différentes valeurs de x .

On constate que pour les temps de réaction faibles, on a deux pics symétriques larges qui se situent autour de 2,63 Å et 1,51Å, ils sont dus à la formation de l'hydroxyde de fer faiblement cristallisé et sont caractéristiques de la ferrihydrite ou de la proto-ferrihydrite [24, 25]. Les pics relatifs à la goethite prennent naissance à partir des bandes de la ferrihydrite, ceci confirme le fait que cette phase soit considérée par plusieurs auteurs [4 - 6] comme précurseur de cristallisation de la goethite. Les intensités des pics caractéristiques de la goethite, indiqués par G sur la figure 1, croissent avec le temps de réaction. La cristallisation devient significative après 3 heures, elle est complète après 24 heures, les intensités deviennent alors constantes. On peut donc conclure que la goethite est la seule phase cristallisée présente dans le solide final.

Etude de la cristallisation par spectroscopie IR

Les spectres IR des précipités préparés à différents temps de réaction, à $\text{pH} = 12,2$ et à $T = 70^\circ\text{C}$ sont présentés dans la figure 2.

L'examen de ces spectres montre que les intensités des 4 bandes associées à la goethite augmentent en fonction du temps de réaction, il s'agit des bandes $\nu_{\text{OH}} = 3155 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}} = 890 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{\text{OH}} = 795 \text{ cm}^{-1}$ et la bande située à 640 cm^{-1} due à la vibration de la liaison Fe-O du réseau [26, 27]. On remarque par ailleurs que la résolution du massif centré sur 400 cm^{-1} , dû aux vibrations du squelette FeO_6 (ν_{as} , ν_{s} , δ) [28], s'améliore en fonction du temps de réaction.

Données ellipsométriques

Les données ellipsométriques nous ont permis de déterminer les valeurs expérimentales des angles A_1 , A_2 , P_1 et P_2 pour des échantillons G_x correspondants aux temps de réaction x heures.

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau I. Sur la figure 3, nous avons représenté pour chaque échantillon les valeurs maximales, minimales et moyennes de n en fonction du temps de réaction.

La figure 3 montre que la valeur de l'indice de réfraction n a subi un changement significatif durant la formation de la goethite. Les indices des précipités décroissent au cours du temps de réaction et se stabilisent après 24 heures.

Il n'existe pas de valeurs de référence publiées pour l'indice de réfraction de la ferrihydrite, cependant, la valeur de 2,65 que nous avons trouvée peut être rapprochée à la valeur de 2,4 attribuée à la limonite [29] (ancien terme englobant les oxyhydroxydes amorphes de fer naturels).

Les indices de réfraction publiés pour la goéthite sont égaux à 2,26 et 2,33 respectivement pour les radiations $\lambda_{Na} = 598,3$ nm et $\lambda = 542$ nm [30 -31]. Nous avons trouvé $n = 2,198$ après 24 heures de réaction pour $\lambda = 632,8$ nm, la différence observée est probablement due à la différence des longueurs d'ondes utilisées pour la mesure.

Nous considérons que k ne peut pas être considéré comme un indicateur de la cristallisation de la goéthite, en effet, sa variation n'a pas été régulière au cours de la cristallisation.

Nous avons représenté les courbes de variation de Ψ et Δ en fonction du temps sur la figure 4. Les variations de ces courbes en fonction du temps seront discutées dans la partie V.

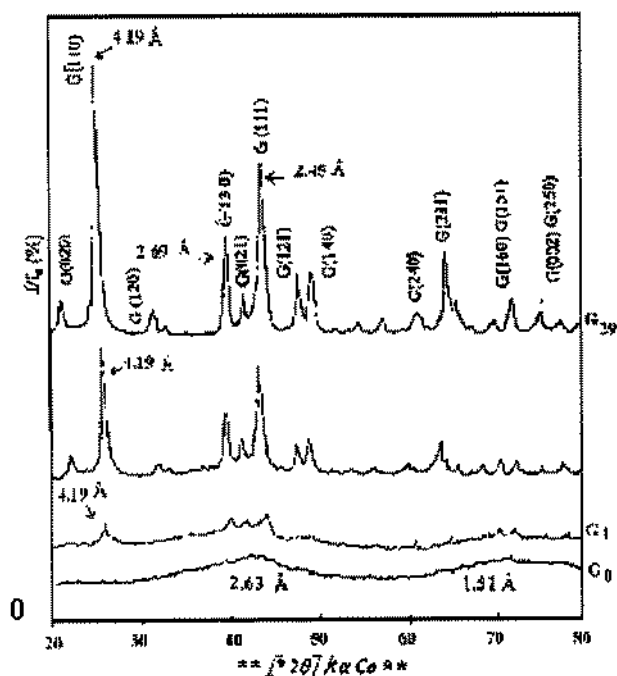


Figure 1 : Diffractogrammes des échantillons G_0 à G_{29} préparés après 0, 1, 3 et 29 heures de réaction. Les pics relatifs à la goéthite pure sont notés par la lettre G.

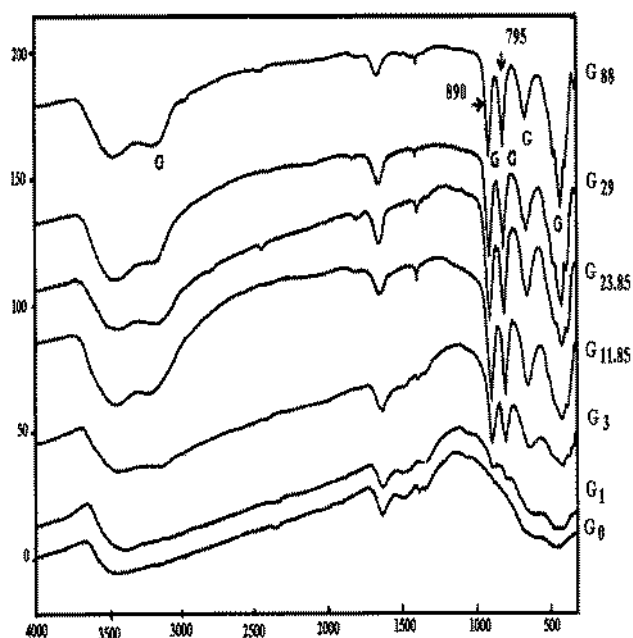


Figure 2 : Spectres IR des échantillons G_0 à G_{88} préparés après 0, 1, 3, 11.85, 23.85, 29 et 88 heures de réaction. Les bandes caractéristiques de la goéthite sont notées G.

Mesure du changement de la couleur

Les pastilles correspondantes aux précipités G_0 à G_{88} diluées dans le KBr présentent un changement de couleur visible à l'œil nu. Les mesures des paramètres $L^*a^*b^*$ des échantillons G_x ont donné les valeurs indiquées dans le tableau II. On voit que L^* , qui représente la luminosité et que a^* , qui représente la composante rouge du système, varient peu. Par contre, le temps a une influence significative sur les valeurs de b^* , celles-ci augmentent continûment et deviennent constantes au delà de 24 heures (Tableau II).

Etant donné que la cristallisation de la goéthite dépend du temps de réaction figure 1, on peut associer la cristallisation à la variation des couleurs selon l'axe b^* . La valeur de b^* peut être un indicateur quantitatif de la variation des couleurs durant la cristallisation. Ces résultats sont en accord avec ceux de Nagano et coll [15].

Tableau I : Valeurs moyennes des paramètres ellipsométriques des échantillons G_x , préparés à différents temps de réaction x , ($x = 0, 1 \dots 88$ heures).

Echantillon	P ₁	A ₁	P ₂	A ₂	Ψ (rd)	Δ (rd)	n	k
G ₀	119	1,1	208,9	178,9	0,0191	0,5602	2,6562 ± 0,006	0,0479
G ₁	123,6	1,2	208,9	178,6	0,0226	0,4799	2,6150 ± 0,012	0,0488
G ₃	128,1	3	220	176,8	0,0541	0,1937	2,4997 ± 0,020	0,0549
G ₄	129	3	220,6	175,6	0,0645	0,2024	2,4550 ± 0,015	0,0450
G ₆	129	4,8	220	174,5	0,0898	0,1920	2,3500 ± 0,010	0,0688
G _{7,35}	129	6,3	220	174,5	0,1029	0,1919	2,2987 ± 0,016	0,0768
G _{11,85}	130	6	220,1	173,2	0,1117	0,1722	2,2648 ± 0,009	0,0736
G ₁₅	126,9	7,6	220,6	174,6	0,1134	0,2181	2,2490 ± 0,006	0,0996
G ₁₈	126,1	7,7	220,6	173,6	0,1230	0,2321	2,2214 ± 0,003	0,1065
G _{20,3}	128,6	4	220,3	169,3	0,1282	0,1937	2,2019 ± 0,001	0,0916
G _{23,85}	127,9	4,9	220,1	170,1	0,1291	0,2094	2,1986 ± 0,002	0,0996
G ₂₉	127,9	4,8	220,2	170,2	0,1294	0,2096	2,1986 ± 0,003	0,099
G ₄₅	127,8	4,9	220,3	170,1	0,1299	0,2095	2,1986 ± 0,001	0,1043
G ₈₈	128	4,9	220,1	170,0	0,1305	0,2093	2,1982 ± 0,001	0,0996

Courbes spectrales de réflexion

La figure 5 donne les courbes de réflexion spectrales dans le domaine du visible des précipités G_x préparés à des intervalles de temps x de réaction différents.

L'observation des courbes spectrales en visible révèle l'existence d'une bande large de réflexion située aux alentours de 590 nm. La variation la plus sensible se situe au voisinage de la radiation jaune $\lambda = 590$ nm, indiquant une augmentation graduelle de la quantité de lumière jaune réfléchi en fonction du temps de réaction.

Soit R_0 et R_x les valeurs des quantités de lumières réfléchies respectivement par les échantillons G_0 et G_x . Comme $R_x - R_0$ et b^* augmentent en fonction du temps de réaction. Nous avons cherché une corrélation entre ces grandeurs, la figure 6 montre l'existence d'une corrélation linéaire.

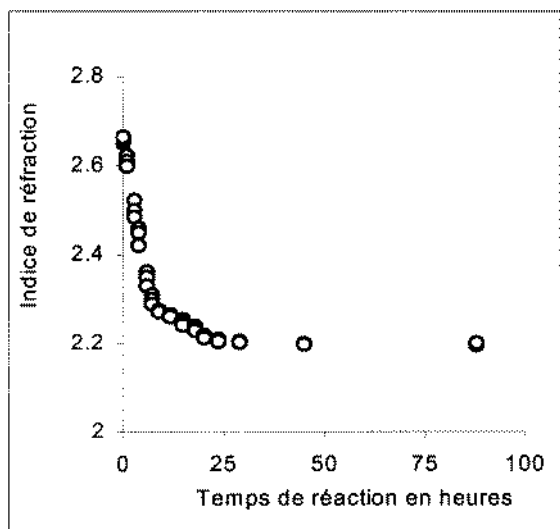


Figure 3 : Variations des indices de réfraction des échantillons préparés à différents temps de réaction pour $\lambda = 632,8 \text{ nm}$

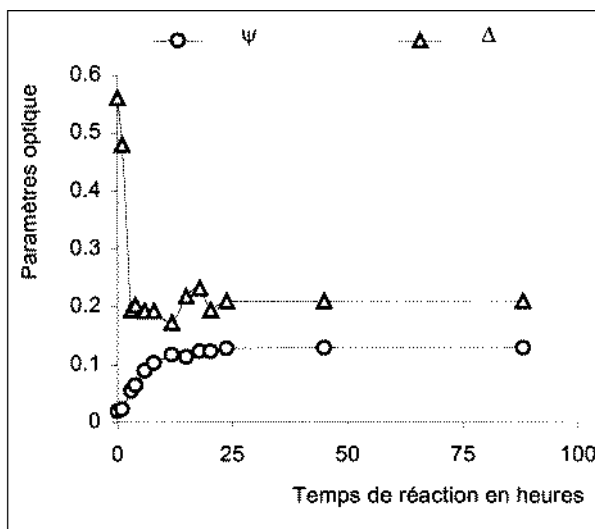


Figure 4 : Courbes de variation de ψ et Δ en fonction du temps de réaction

Tableau II : variations des paramètres des couleurs en fonction des temps de réaction des précipités préparés à pH = 12.2 et à T= 70°C

Echantillon	G ₀	G ₁	G ₃	G ₄	G ₆	G _{7,35}	G _{11,8}	G ₁₅	G ₁₈	G _{20,3}	G _{23,85}	G ₂₉	G ₄₅
L*	65,4	60,2	62,5	68,9	63,5	65,0	68,2	67,2	62,9	66,8	66,9	69,3	70,8
a*	4,3	5,8	4,6	5,1	6,4	8,45	9,1	8,85	9,7	8,45	8,1	7,8	7,3
b*	11,25	12,85	24,5	27,5	33,2	34,2	36,22	40,2	41,05	42,85	45,6	44,1	44,9

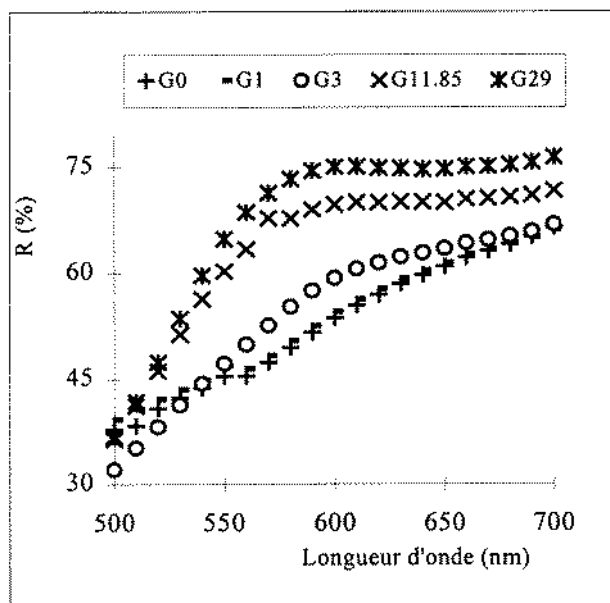


Figure 5 : Evolution des courbes de réflexion en Visible des précipités en fonction du temps de réaction

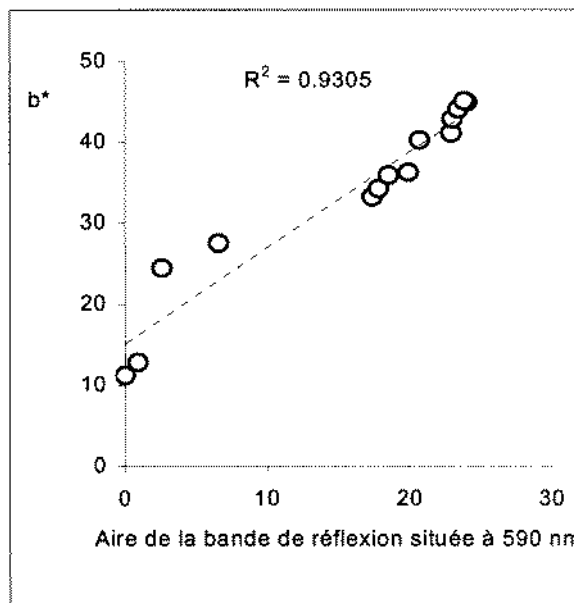


Figure 6 : Corrélation entre la valeur de b^* et l'intensité de la lumière réfléchié à 590 nm

QUANTIFICATION DE LA CRISTALLISATION PAR LES PARAMETRES OPTIQUES

Pour une évaluation quantitative de la cristallisation de la goethite à partir de la ferrihydrite, le taux de cristallisation de la goethite en fonction du temps de cristallisation a été déterminé par diffraction des rayons X et par spectroscopie infra rouge. L'aire du pic principal de diffraction des rayons X situé à 4,19 Å et l'aire de la bande infrarouge situé à 890 cm⁻¹ sont choisies comme indicateurs de la proportion de goethite [15].

Le taux de cristallisation de la goethite est alors défini en utilisant les diffractogrammes des rayons X et les spectres IR par l'équation suivante :

$$C_{DRX, IR} (\%) = \frac{[C_{88} - C_x] \cdot 100}{C_{88}}$$

La figure 7 présente les variations de C_{DRX} et C_{IR} en fonction du temps de réaction. L'examen des courbes de la figure 7 montre que la proportion de la goethite croît jusqu'à un temps de réaction de 25 heures puis devient constante au delà de ce temps. La cristallisation de la goethite à partir de la ferrihydrite semble suivre une cinétique pseudo homogène de premier ordre, qui indique une augmentation exponentielle de la quantité de goethite formée et une décroissance exponentielle du résidu en ferrihydrite [8, 32]. Les équations des courbes représentées dans la figure 7 sont de la forme $f = A - B \exp(-k \cdot x)$. f peut être l'aire du pic principal de DRX ou l'aire du pic principale IR, x est le temps de réaction, A , B et k sont des constantes. La proportion déterminée par DRX est presque égale à celle déterminée par spectroscopie IR.

Dans le but de voir si les paramètres optiques n , ψ , Δ et b^* peuvent être considérés comme des indicateurs simples de cristallisation, nous allons étudier les variations de ces paramètres en fonction de C_{DRX} (%). Les figures 8 et 9 ont été tracées en exprimant les valeurs de ψ et de Δ en degré afin d'avoir des échelles comparables pour tous les paramètres, nous constatons que n , ψ et b^* varient linéairement avec le taux de cristallisation déterminé par DRX. De plus ces paramètres présentent une corrélation entre eux (voir figure 10). On note qu'aucune corrélation n'a été trouvée entre le paramètre Δ et le taux de cristallisation (Figure 9).

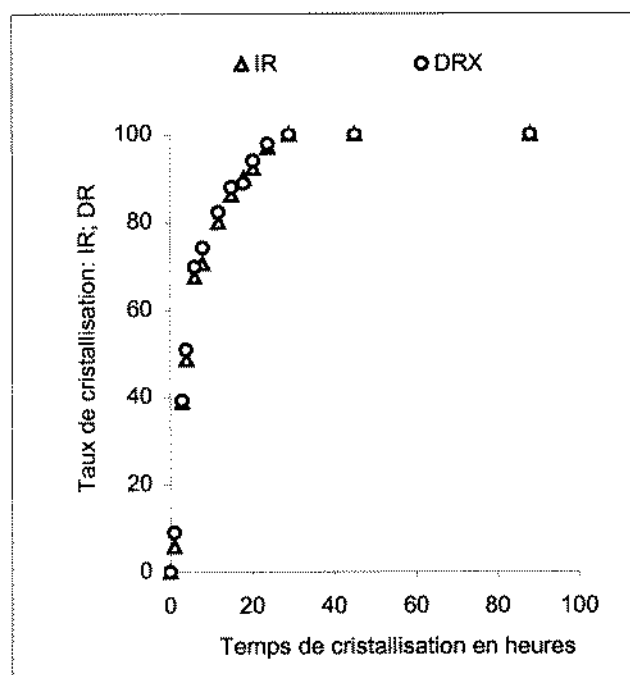


Figure 7 : Taux de cristallisation C_{DRX} (%) et C_{IR} (%) de la goethite synthétisée à pH=12.2 et à T=70°C

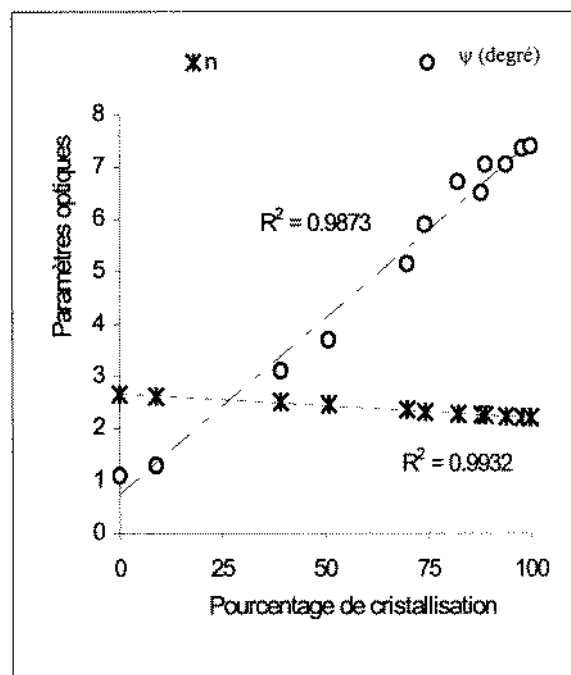


Figure 8 : Corrélation du paramètre ψ et de l'indice de réfraction n avec C_{DRX} (%)

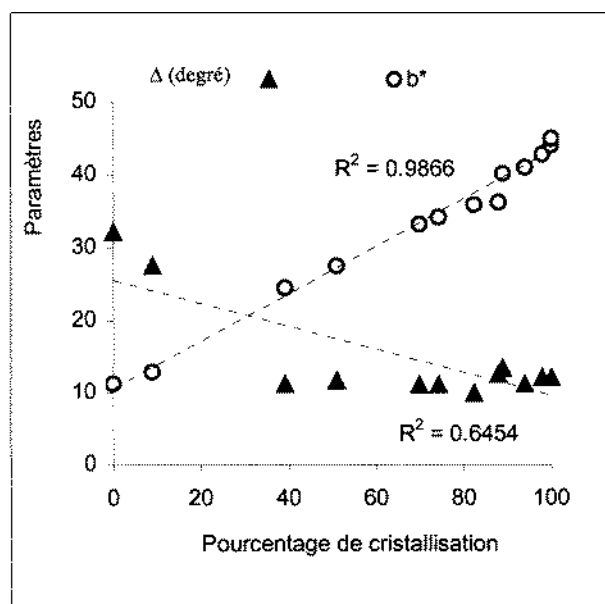


Figure 9 : Corrélation entre b^* et Δ avec $C_{DRX}(\%)$

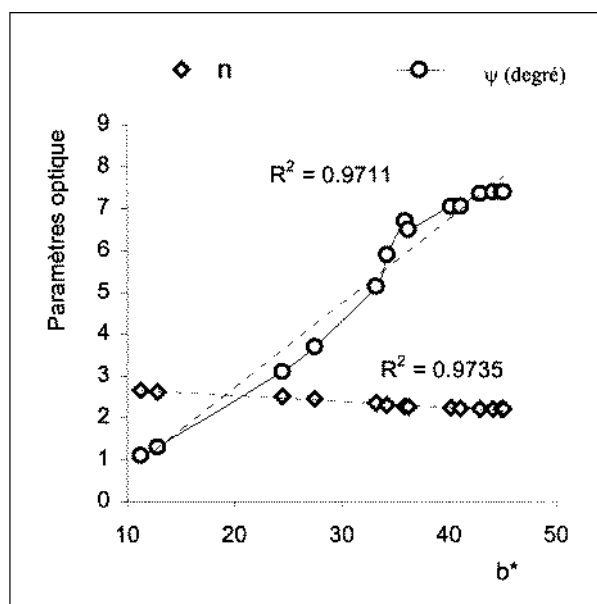


Figure 10 : Corrélation entre les paramètres optiques ψ et n avec b^*

Les proportionnalités de n et ψ avec le degré de cristallisation de la goéthite montrent que ces paramètres peuvent être considérés comme étant des indicateurs simples de cristallisation de la goéthite à partir de la proto-ferrihydrate.

CONCLUSION

Ce travail montre que la cristallisation de la goéthite à partir de la ferrihydrate est accompagnée par une variation continue des paramètres optiques mesurés, les variations de n et Ψ sont particulièrement significatives et peuvent être utilisées comme indicateurs de cristallisation. Une corrélation entre ces paramètres et le paramètre b^* de l'espace des couleurs $L^* a^* b^*$ a été établie.

REMERCIEMENT

Nous remercions *Mr Belgacem Said*, du laboratoire de physique de la matière condensées à la F. S. T., et son équipe, pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée au cours des mesures ellipsométriques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Towe. K. M, W. F. Bradley, *J. Colloid. Interface Science.*, **1967**, *24*, p383- 392.
- [2] Russel. J. D, *Clay.Min.*, **1979**, *4*, p109-113.
- [3] Fleischer. M. G, Y Chao, and A. Kato, *Am. Mineral.*, **1975**, *6*, p485 - 486.
- [4] Jiamin. Zhao, Frank. E, Huggins. Zhen Feng, and Gerald. P, Hufman, *Clays and Clay Minerals.*, **1994**, *42*, 6737-746.
- [5] Johnston.J. Hand Lewis, D.G, *Geochimica Cosmochimica acta.*, **1983**, p1823-1827.
- [6] Schwermann. U, Cornell. R. M,eds : *Iron oxides in laboratory*, VCH Verlagsgesellschaft mdH, Weinheim. **1991**.
- [7] Cornell R M, Schwertmann U, *The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrence and uses* weihin., **1996**.

- [8] Lewis D. G, Schwertman U, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **1980**, 78, p543- 553.
- [9] R, M, Cornell & Giovanolli , *Clays & Clay. Minerals .* , **1985**, 33 , p442 - 443.
- [10] Cornell , Giovanolli , *Clays & Clay Minerals.*, **1987** , 35 , 21-28.
- [11] Cornell. R, M . Giovanolli, & Schneider , *Clays. & Clay Minerals*, Vol 37 , N°5. , **1989**, p374 - 381.
- [12] Manceau A. Combe J M & Calas. G , *Clays and Clay Minerals.* **1990** , 38 , p331- 334.
- [13] J, Combes; A Manceau; G Calas & J Y Bottero , *Geochimica Cosmochimica acta.* , **1988**, 53 , p583-594.
- [14] Torent. J, Schwertmann . U, Fecher. H, & alferez. F, *Soil. Sci.* **1983** ,136 , 354-358.
- [15] T. Nagano, S. Nakashima , K. Osada, & M. Sengo , *Clays & Clay Minerals.* , **1992**, 40, p600 - 607.
- [16] Stanford R. Ovshinsky, *Journal of Applied. Photographic Engineering.* , **1997**, 3, p35 – 39.
- [17] Damaschke. G, Gouesbet. G Gréhan & C. Tropea, *Trans. Sci. Techno.*, **1998**, 7, 1337-1340.
- [18] B. Aigus , M. Froment et co-auteurs , Surfaces interfaces et films minces. Dunod (Paris) 417-450. , **1990**
- [19] Sugiyama , M. *Chromato Meters / Minolta Techno Report, Minolta Camera ,Co. Ltd , Osaka* **1986**.
- [20] Hunt; R & W. G, Colors terms, Symbols & Thier Usage: In Optical radiation Measurement, F. Grum & C. J. Bartleson, eds. *Academic press.* New York, **1980**, p 11-31.
- [21] Kerker M (ed) . *Selected Papers on Light Scattering part 1 & 2.* (Bellingham, WA : SPIE), **1988**.
- [22] C. Brosseau, & A. Beroual , *Eur. J. A . Phys.* , **1998**, 6, 23-25.
- [23] Dousma J . & De Bruyn P.L, *J. Colloid. Interface. Sci.* , **1978**, 64, 154, 170.
- [24] Churkov F C. Zvyagin BB. Ermilova L P and Gorshov A I. Newdataon iron oxides in the weathring Zone “*Int. Clay Conf, Madrid*”. Bo1., **1972**. p397-404
- [25] H, D, Ruan & R, J, Gilkes : *Clays & Clay Minerals.*, **1995**, 43 (2) , 196 - 211.
- [26] Nobuoka S. Asai. T Ato K. Odan K. Bando Y . , *Japenes. Patent.*, **Apr 1991**, 97, 627.
- [27] A Richard. Nyquist & Ronald O Kagel. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds 3800-45 cm⁻¹*. Chemical Physics Research. Laboratory. The Dow Chemical Company Midland : *Michigan Academic press.*, **1971**
- [28] K Nakamoto. Infrared and Raman spectra of inorganic and Coordination Compounds, 3 th edition, Wiley-Inter-Science. New York. **1978**.
- [29] J.Girault. Caractère Optique des minéraux Transparents. *Table de détermination.*, Wiley-Inter-Science. New York. **1971** , P. 173 et 177.
- [30] Roberty. C. Weast, PH.D. Hand Book of Chemistry and Physics. 52nd.edition **1971-1972**, p 101-106.
- [31] U. Schwertmann, Philippe. Cambier & Enver. Murad , *Clays & Clay Minerals.* , **1985**, 33 , 369 - 378.
- [32] U. Schwertmann & Enver. Murad, *Clays & Clay Minerals.* , **1983**, 31 , 277 - 284.

