

## Etude physico-chimique multi-échelle de minéraux argileux nanostructurés pour une gestion raisonnée des ressources minérales

L'halloysite est un phyllosilicate 1:1 dioctaédrique de la famille des kaolins couramment observé dans les sols et comme produit d'altération des roches. Des gisements très importants sont présents dans le monde et exploités. Bien que la kaolinite et l'halloysite présentent une chimie quasi identique, la différence majeure est due à la présence d'une couche d'eau en position interfoliaire pour ce dernier. De plus, ce minéral possède des morphologies variées : tubulaire, sphérique ou encore plate. Les halloysites présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques encore mal expliquées mais qui présentent un intérêt significatif pour l'industrie en particulier de par sa morphologie tubulaire ou ses propriétés d'hydratation quasi irréversibles. In fine, les halloysites, au sens large, présentent des morphologies variées à l'échelle nanométrique, des capacités de rétention de phosphate non négligeables, des capacités d'échanges cationiques importantes (pouvant aller jusqu'à 40-50 cmolc kg<sup>-1</sup>), des sélectivités pour le potassium ou l'ammonium très élevées, ainsi que d'importantes réactivités vis-à-vis de molécules organiques, ce qui leur confèrent une importance majeure pour des applications polymères très recherchées actuellement. Leurs propriétés physico-chimiques peuvent fortement affecter leurs performances, d'où la nécessité d'une caractérisation détaillée de ces objets dans des conditions in situ pour mieux comprendre leurs comportements dans différents environnements susceptibles d'affecter leur potentiel applicatif.

L'étude d'échantillons à l'échelle nanométrique nécessite l'utilisation de techniques adaptées telles que la spectroscopie Raman exaltée de pointe (TERS) sous atmosphère contrôlée. Cette technique de caractérisation à l'échelle nanométrique consiste à coupler microscopies à sonde locale (microscopie à force atomique AFM ou à effet tunnel STM) et de diffusion Raman et à tirer ainsi profit des avantages des deux techniques, à savoir la haute résolution spatiale (latérale et axiale) de la première et la spécificité chimique et structurale mais aussi la haute résolution spectrale de la seconde. Elle se développe depuis une quinzaine d'année, mais de manière plus marquée depuis ces dernières années aussi bien en biologie qu'en science des matériaux.

L'objectif de ce projet de thèse est donc de mieux comprendre l'évolution des propriétés physico chimiques d'halloysites de différents environnements afin d'optimiser leur valorisation.

Le projet débutera avec la caractérisation d'argiles de différentes morphologies et aux propriétés cristalochimiques contrastées par microscopie électronique en transmission (MET), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) ou en Raman. Ces argiles seront des minéraux naturels fournis par des industriels mais également des minéraux de synthèse formés en conditions hydrothermales et obtenus via différents protocoles connus dans le but de contrôler l'ensemble des caractères cristalochimiques. Ceci permettra de sélectionner des argiles aux propriétés et structures bien différentes pour les études par TERS postérieures, tout en étant d'intérêt pour des applications industrielles.

Des informations sur leur cristalochimie d'une façon générale et sur certaines propriétés macroscopiques d'intérêt (capacité d'échange, de rétention, charges de surface, interstratification...) seront ainsi obtenues.

L'étude par TERS de ces échantillons, effectuée dans une cellule environnementale, permettra d'obtenir une cartographie chimique et structurale dans des conditions in situ avec une résolution spatiale inégalée par les techniques spectroscopiques conventionnelles. Cette caractérisation à l'échelle nanométrique est inédite et indispensable à la compréhension des propriétés physico-chimiques des minéraux argileux. L'ensemble des données obtenues seront utilisés et comparés aux données XAS et  $\mu$ XAS qui seront acquises sur rayonnement synchrotron.

**Date Limite de candidature : Le 25 mars 2019**

**Transmission des candidatures (responsable, n° tél, adresse) :**

Mme A. Courtin-Nomade / [alexandra.courtin@unilim.fr](mailto:alexandra.courtin@unilim.fr)

M. E. Joussein / [emmanuel.joussein@unilim.fr](mailto:emmanuel.joussein@unilim.fr)

M. S. Bonhommeau / [sebastien.bonhommeau@u-bordeaux.fr](mailto:sebastien.bonhommeau@u-bordeaux.fr)

**Lieu de travail (indiquer si plusieurs lieux, si déplacements fréquents) :**

Cette thèse se déroulera entre deux laboratoires, le GSM/ISM dépendant de l'Université de Bordeaux et le PEREINE-GRESE dépendant de l'Université de Limoges. Une telle collaboration se justifie par la complémentarité des compétences dans ces deux groupes. En effet, le GSM/ISM dispose de compétences internationalement reconnues en spectroscopie optique, et plus particulièrement en spectroscopie vibrationnelle (dont le TERS) dans le cadre de ce projet. Parallèlement, le PEREINE-GRESE a une profonde expertise de plus de 10 ans sur la caractérisation physico-chimique des systèmes argileux et de leur valorisation. L'étudiant.e sera inscrit.e à l'Université de Limoges dans l'école doctorale n°614 Chimie, Écologie, Géosciences, Agrosociences – CEGA.

**Domaine de compétence :** physico-chimie, chimie, spectroscopie et environnement

**Salaire mensuel** ~1600 € net/mois