

DESHYDRATATION DE L'ALUN D'AMMONIUM

I. Résultats expérimentaux

F. Mauss¹, M. Murat³, J. M. Missiaen² et B. Guilhot¹

¹CRESA Centre SPIN Ecole des Mines de Saint-Etienne

²LTPCM ENSEE de Grenoble

³GEMPPM URA CNRS 341, INSA de Lyon, France

(Reçu, le 15 Septembre 1995)

Abstract

Dehydration of hydrated ammonium alum is a function of physical gaseous pressure. During dehydration, two kinds of partially dehydrated amorphous alum appears. These solids differ in texture and residual water composition.

Keywords: ammonium alum, dehydration

Introduction

L'alun d'ammonium est un hydrate cristallin se présentant sous forme de monocristaux octaédriques dont la taille est de l'ordre de 2 mm. Il s'agit d'un double sulfate d'aluminium et d'ammonium dont la formule chimique réduite est $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Ce produit est utilisé industriellement pour la préparation d'alumine de haute pureté. En effet la décomposition thermique de l'alun d'ammonium conduit en plusieurs étapes à l'alumine α . La première étape de cette décomposition est la déshydratation de l'alun d'ammonium hydraté dont l'étude expérimentale fait l'objet de cet article.

Données bibliographiques sur la déshydratation de l'alun d'ammonium

De différents travaux [1-10], il ressort que les conditions dans lesquelles est effectuée la déshydratation de l'alun d'ammonium sont très importantes. En effet, de celles-ci dépendent la formation des intermédiaires ainsi que l'allure de la courbe thermogravimétrique de déshydratation.

La déshydratation d'hydrates cristallins dépend de la pression de vapeur d'eau. Nous avons entrepris dans un premier temps, l'étude thermogravimétri-

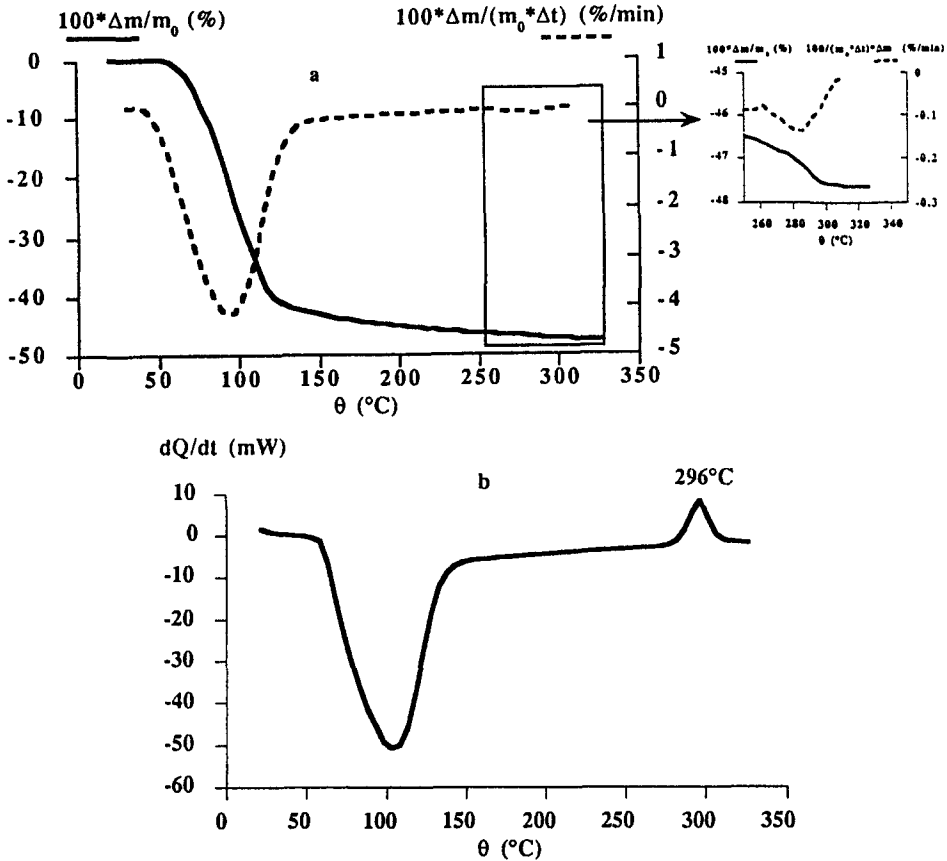


Fig. 1 Déshydratation sous 640 Pa (6,4 mbar) de pression de vapeur d'eau pure en TG-DSC. a) Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température avec zoom au dessus de 250°C. b) Flux de chaleur en fonction de la température

que de la déshydratation de l'alun sous différentes pressions de vapeur d'eau pure.

Déshydratation sous pression de vapeur d'eau pure

L'alun non broyé (20 mg) est déshydraté en TG-DSC (modèle TG-DSC 111 de Sétaram) sous des pressions de vapeur d'eau comprises entre 130 et 3990 Pa (1,3 à 39,9 mbar) avec une vitesse de montée en température de 5°C min^{-1} . Quelle que soit la pression de vapeur d'eau exercée au-dessus de l'échantillon, les courbes thermogravimétriques ont la même allure (figure 1). Sous ces pressions, la perte en eau se déroule en 2 étapes:

– la première perte de masse entre 20 et 270°C (la plus importante: 46,8% de la masse initiale) correspond à la transformation de l'alun hydraté à 12 molécules d'eau en un alun partiellement "déshydraté". Cet alun ne présente pas de pics de diffraction aux rayons X et nous le nommerons alun amorphe.

– la deuxième perte de masse entre 270 et 340°C (de l'ordre de 0,9% de la masse initiale) donne lieu à un faible signal de dérivée de perte de masse et correspond au départ de ϵ_c mole d'eau par mole l'alun. Elle est liée à la cristallisation de l'alun amorphe en anhydre (voir annexe).

La présence d'alun anhydre cristallisé est confirmée par la diffraction de rayons X et l'enregistrement d'un pic exothermique. La superposition du pic de dérivée de DTG et du pic de DSC montrent que l'effet exothermique est lié à la perte de masse entre 270 et 340°C (figure 1 avec "zoom").

La quantité d'eau ϵ_c de l'alun éliminé lors de sa cristallisation dépend de la pression de vapeur d'eau. Sous 170 Pa (1,7 mbar), la valeur de ϵ_c est de 0,2 alors que sous 2260 Pa (22,6 mbar), elle est de 0,37. La courbe donnant le nombre de mole d'eau de l'amorphe en fonction de la pression de vapeur d'eau lors de sa cristallisation est représentée sur la figure 2. De même la température du maximum du pic de cristallisation est fonction de la pression de vapeur d'eau.

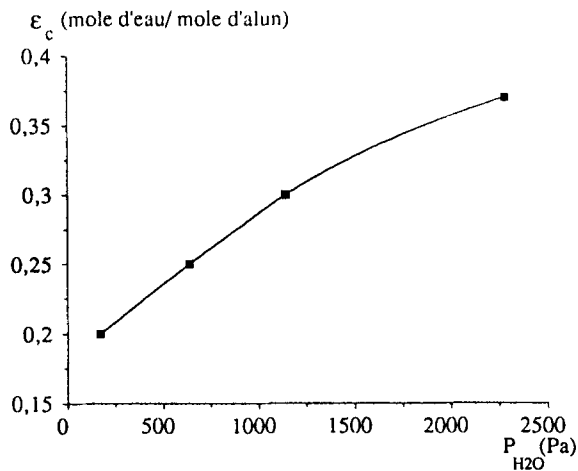


Fig. 2 Nombre de moles d'eau par mole d'alun amorphe (ϵ_c) perdues lors de la cristallisation en fonction de la pression de vapeur d'eau

Le relevé des températures de début de transformation des phases permet de tracer l'allure du diagramme $P_{H_2O} - T$ (ces données sont à considérer avec prudence compte tenu du fait que l'établissement d'un tel diagramme nécessiterait la détermination des températures à partir de recuits isothermes) (figure 3).

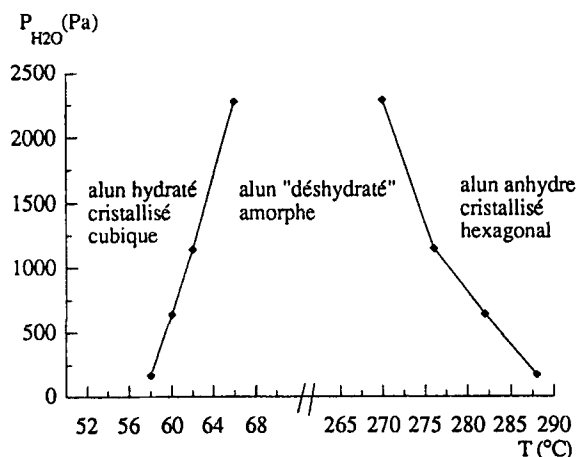


Fig. 3 Allure du diagramme de phase du système "alun hydraté - vapeur d'eau"

Déshydratation sous pression d'argon en TG-DSC

L'établissement d'une pression de vapeur d'eau se fait par la technique dite "du point froid". Notre appareillage est relié à un ballon à double paroi dans laquelle circule un liquide dont la température est rigoureusement réglée, soit par un cryostat, soit par une pompe thermo régulatrice "Lauda". L'enceinte interne du ballon contient de l'eau bidistillée. La température de l'eau fixe la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte de mesure. Aux pressions de vapeur d'eau supérieures à la pression saturante à la température ambiante, il convient d'éviter tout point froid susceptible de modifier la pression fixée par le ballon. Ceci est réalisé en plaçant l'ensemble de l'appareillage dans une enceinte chauffée par un radiateur électrique associé à un ventilateur. La température interne de l'enceinte est régulée par un thermomètre à contact, à une valeur légèrement supérieure à celle de l'eau du ballon. Cette méthode limite à 6650 Pa (66,5 mbar) la pression de vapeur d'eau pure dans nos thermobalances (la température de l'enceinte est alors fixée à 45°C, température limite pour le matériel électrique et les conditions de travail).

Pour produire à l'interface réactionnel de plus fortes pressions de vapeur d'eau, nous avons eu recours à une méthode indirecte. En exerçant une pression d'argon au-dessus de l'échantillon, nous ralentissons la diffusion de la vapeur d'eau de l'interface réactionnel vers l'extérieur du lit de poudre. Les effets décrits ci-dessous peuvent être reproduits avec un autre gaz.

Essais en TG-DSC (figure 4 et 5)

L'alun non broyé (20 mg) est déshydraté en TG-DSC à la vitesse de 5°C min⁻¹.

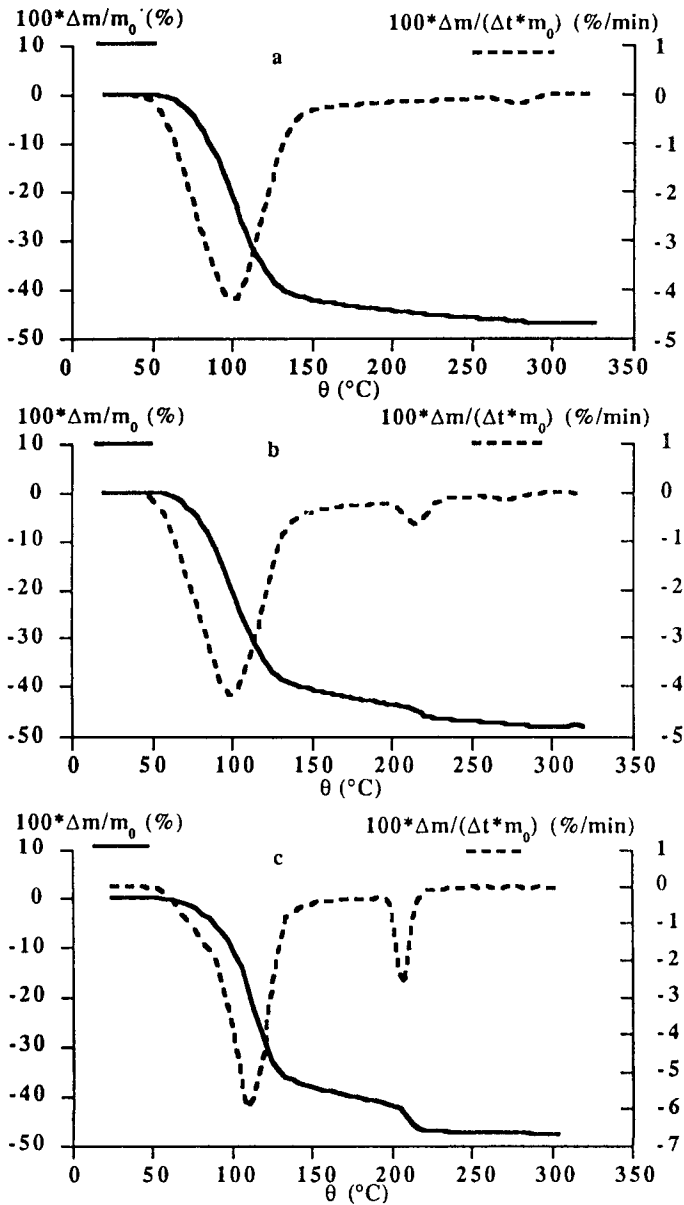


Fig. 4 Déshydratation de l'alun d'ammonium sous pression d'argon statique en TG-DSC. Enregistrement de la perte de masse et de sa dérivée en fonction de la température: a) "faible" pression d'argon (3990 Pa); b) pression intermédiaire d'argon (7980 Pa); c) "forte" pression d'argon (21280 Pa)

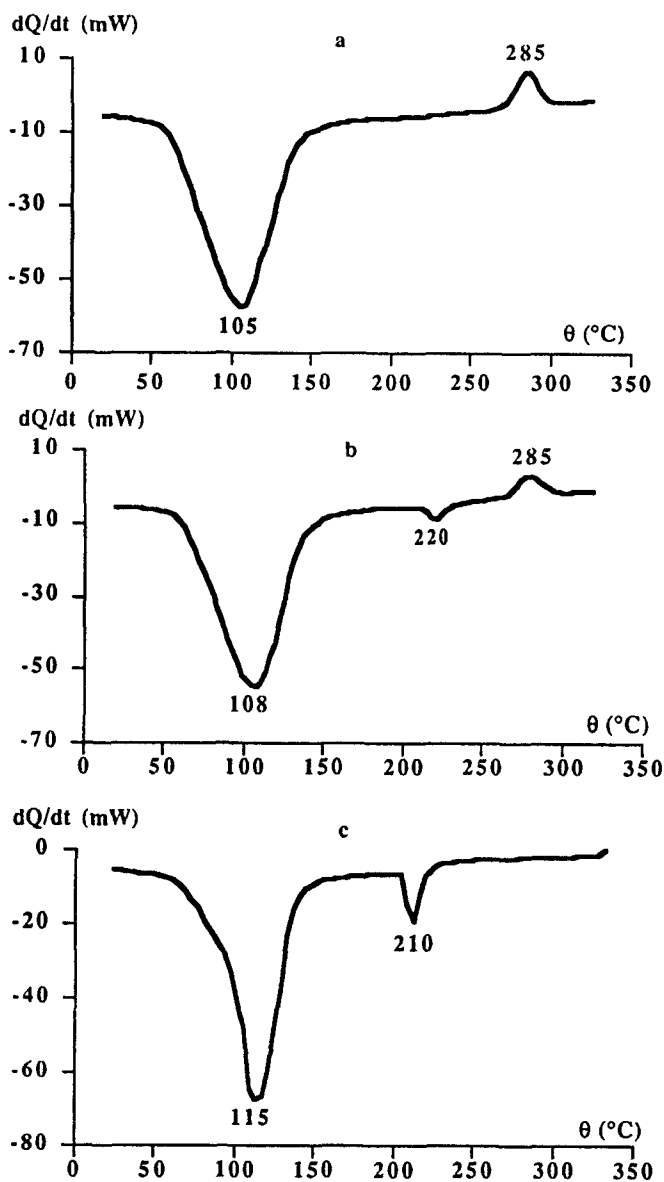


Fig. 5 Déshydratation de l'alun d'ammonium sous pression d'argon statique en TG-DSC. Enregistrement du flux de chaleur en fonction de la température: a) "faible" pression d'argon (3990 Pa); b) pression intermédiaire d'argon (7980 Pa); c) "forte" pression d'argon (21280 Pa)

En exerçant différentes pressions d'argon entre 2700 et 36000 Pa (27 et 360 mbar), nous obtenons trois types de courbe de déshydratation. Pour simpli-

fier, nous parlerons de "faibles pressions", "fortes pressions" et "pressions intermédiaires" en relation avec le type de courbe thermogravimétrique observée.

Cas des "faibles" pressions

Pour des pressions d'argon statiques inférieures à 6000 Pa (60 mbar), nous obtenons la même allure de courbe thermogravimétrique (figure 4a et 5a) comparable à celle sous pression de vapeur d'eau pure.

Cas des "fortes" pressions

Au-delà d'une certaine pression exercée au-dessus de l'échantillon (environ 21000 Pa ou 210 mbar d'argon), les courbes thermogravimétriques ont tous la même allure. La figure 4c présente l'enregistrement de la déshydratation d'alun non broyé sous 21280 Pa (212,8 mbar) d'argon. L'analyse calorimétrique simultanée (figure 5c) montre que chacune des deux pertes de masse est accompagnée d'un effet endothermique. Ainsi, le pic de cristallisation de "l'amorphe faible pression" à 285°C a disparu. Par contre, nous notons l'apparition d'un pic endothermique à 210°C (ce pic avait déjà été observé lors des expériences sous balayage gazeux).

Cas des pressions intermédiaires d'argon

En déshydratant l'alun non broyé sous des pressions intermédiaires, nous observons trois pertes de masse (figure 4b). Les deux premières pertes de masse sont accompagnées d'un effet endothermique dont les maximums se situent vers 108°C et 220°C. La dernière perte de masse s'accompagne d'un effet exothermique vers 285°C (figure 5b). En augmentant la pression, le pic endothermique vers 220°C devient plus intense tandis que le pic exothermique vers 285°C diminue d'intensité jusqu'à sa disparition.

Remarque: dans tous les cas (déshydratation sous différentes pressions de vapeur d'eau ou d'argon) la perte de masse finale vers 340°C correspond à la perte de 12 molécules d'eau (47,7% de la masse initiale)

Identification des phases en présence (figure 7)

Cas des "faibles" pressions

Trois échantillons sont calcinés à 160, 260 et 360°C sous 3990 Pa d'argon en TG-DSC (conditions de préparation identiques que pour l'acquisition de la courbe thermogravimétrique de la figure 4a) puis subissent une trempée avant d'être analysés par diffraction de rayons X. Les diffractogrammes sont rassemblés sur la figure 6a et nous permettent de conclure à l'existence d'un alun amorphe à 160 et 260°C.

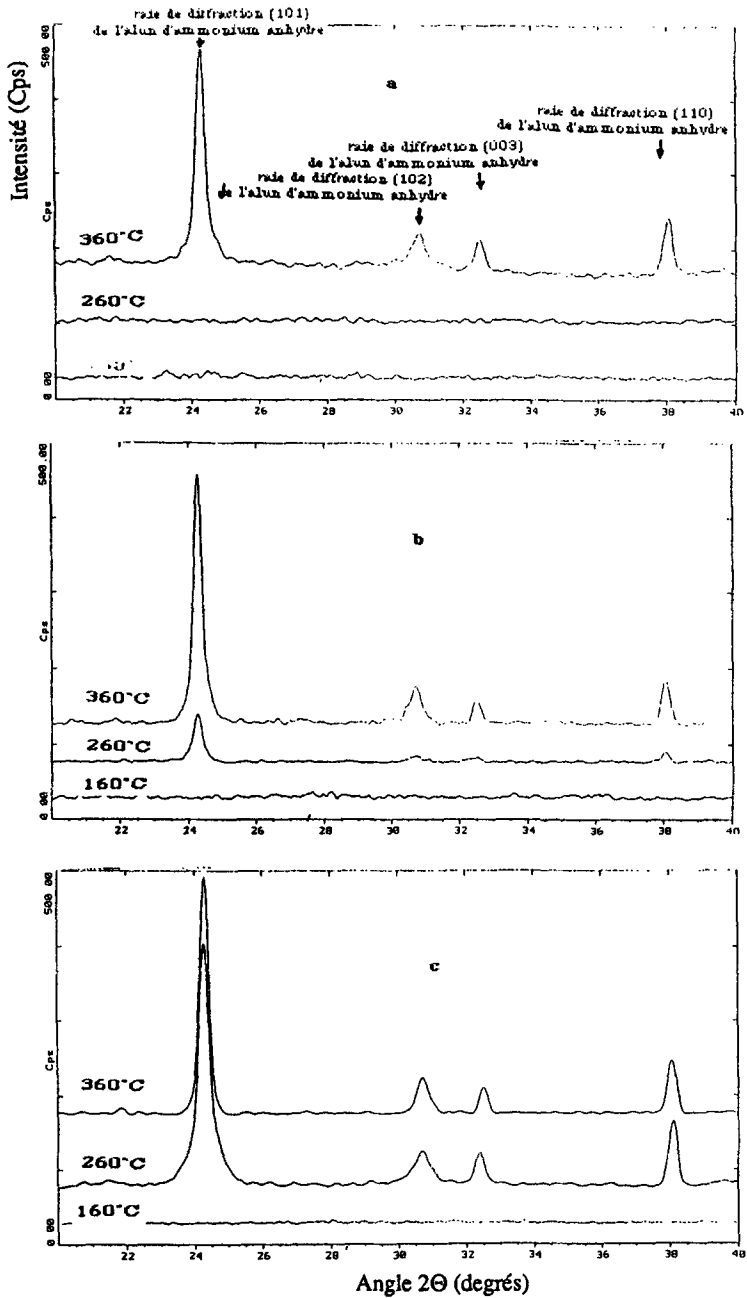


Fig. 6 Diffractogrammes de rayons X de l'alun déshydraté à 160, 260 et 360°C sous:
 a) "faible" pression d'argon (3990 Pa); b) pression intermédiaire d'argon (7980 Pa);
 c) "forte" pression d'argon (21280 Pa)

Cas des "fortes" pressions

La figure 7c rassemble les diffractogrammes de rayons X d'alun déshydraté à 160, 260 et 360°C sous 21280 Pa d'argon en TG-DSC (conditions de préparation identiques que pour l'acquisition de la courbe thermogravimétrique de la figure 4c). L'alun hydraté se transforme tout d'abord en alun amorphe (160°C). Les produits à 260 et 360°C sont anhydres cristallisés.

Cas des pressions intermédiaires

La figure 6b présente les clichés de diffraction de rayons X d'alun déshydraté sous 7980 Pa d'argon à 160, 260 et 360°C (conditions de préparation identiques que pour l'acquisition de la courbe thermogravimétrique de la figure 4b). Le produit cuit à 160°C après la première perte de masse est amorphe. Le produit cuit à 360°C après la troisième et dernière perte de masse est de l'anhydre cristallisé. Le produit cuit après la deuxième perte de masse présente les raies de diffraction de l'alun anhydre mais avec une intensité nettement plus faible que pour le produit recuit à 360°C.

Remarque: l'anhydre cristallisé quelque soit le traitement thermique utilisé à la même structure cristallographique. L'indexation du diffractogramme correspond à celui de la fiche de la godovokonite [11].

Caractérisation texturale des phases amorphes (figure 7)

Cas des "faibles" pressions

Le solide amorphe obtenu par déshydratation de l'alun d'ammonium à 160°C sous "faible" pression d'argon possède un nombre de mole d'eau par mole d'alun faible (0,36) à la température de cristallisation. Cette valeur ne dépend pas de la pression d'argon dans le domaine des "faibles" pressions.

Sa surface spécifique est de l'ordre de 10 à $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et il possède un rayon moyen de pore de $0,25 \text{ }\mu\text{m}$.

Cas des "fortes" pressions

Le solide amorphe obtenu par déshydratation de l'alun d'ammonium à 160°C sous "forte" pression d'argon contient 1,68 mole d'eau par mole d'alun à la température de cristallisation. Cette valeur ne dépend pas de la pression d'argon dans le domaine des "fortes" pressions. Sa surface spécifique est de l'ordre de $0,5$ à $0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et il possède un rayon moyen de pore de $3 \text{ }\mu\text{m}$.

Cas des pressions intermédiaires

Le produit amorphe obtenu par déshydratation de l'alun d'ammonium à 160°C sous pression intermédiaire d'argon (7980 Pa) contient 0,91 mole d'eau par mole d'alun à 160°C. Cette valeur dépend de la pression d'argon.

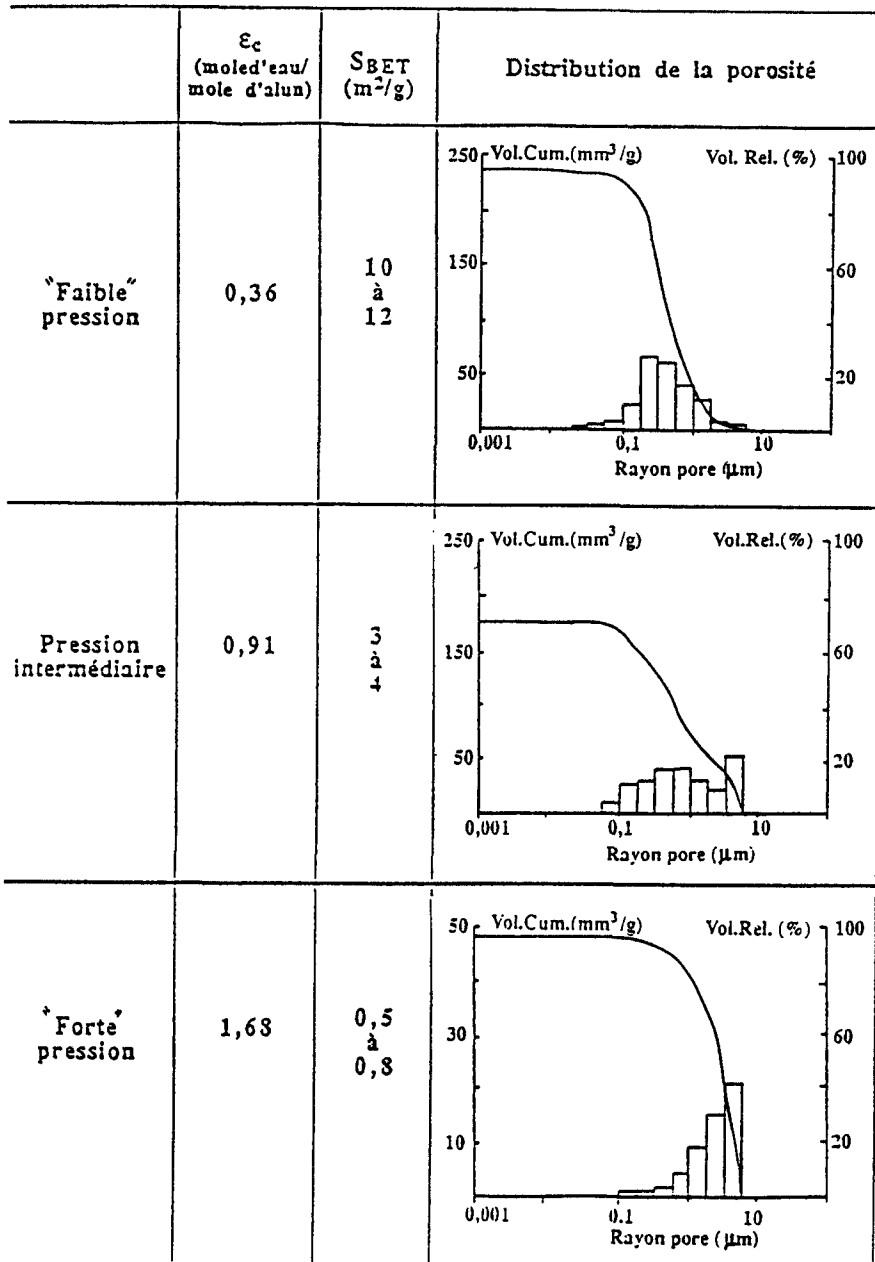


Fig. 7 Caractéristiques physico-chimiques des solides amorphes obtenus sous: a) "faible" pression d'argon (3990 Pa); b) pression intermédiaire d'argon (7980 Pa); c) "forte" pression d'argon (21280 Pa)

Sa surface spécifique est de l'ordre de 3 à 4 m² g⁻¹. Il présente une double distribution de tailles de pores.

Remarque: la surface spécifique est obtenue par la méthode BET par adsorption d'azote ou de krypton à la température de l'azote liquide (utilisation du Sorptomatic 1800 de Carlo Erba Strumentazione) et la répartition de porosité est déterminée par le porosimètre à mercure (Porosimètre 2000 de Carlo Erba Strumentazione). Les solides analysés ont subi au préalable un dégazage sous vide pendant 2 heures à 100°C.

Evolution morphologique de l'alun d'ammonium au cours de sa déshydratation (figure 8)

Cas des "faibles" pressions d'argon

Au cours de la déshydratation sous de "faibles" pressions d'argon le solide amorphe conserve la forme des grains initiaux. Il semble avoir réagi uniformément.

Cas des "fortes" pressions d'argon

La morphologie des grains initiaux de l'alun d'ammonium disparaît lors de sa déshydratation sous de "fortes" pressions d'argon. L'alun d'ammonium semble avoir réagi de manière uniforme et l'ensemble a pris l'aspect d'une "meringue" (texture expansée).

Cas des pressions intermédiaires d'argon

Lors de la déshydratation d'alun non broyé sous une pression intermédiaire d'argon statique la forme des grains est conservée. Cependant l'analyse microscopique d'un fragment de grain montre 2 zones bien distinctes. Si la surface d'un de ces grains est identique à celle obtenue sous "faible" pression, il n'en est pas de même de l'intérieur. En effet au coeur du grain on observe la formation d'une texture en "rose des sables" caractéristique des phénomènes de recristallisation à partir d'une solution.

Conclusion

Cas des "faibles" pressions d'argon ($P < 6000$ Pa)

Au cours de la déshydratation sous de "faibles" pressions d'argon, il se forme un alun amorphe. Cet amorphe garde la forme des grains initiaux, possède une porosité de l'ordre de 0,23 cm³ g⁻¹ et un rayon moyen de pores d'environ 0,25 μm. Il cristallise en alun anhydre vers 285°C en perdant 0,36 mole d'eau par mole d'alun. La cristallisation de cet amorphe que nous nommerons "amorphe faible pression" s'accompagne d'un effet exothermique.

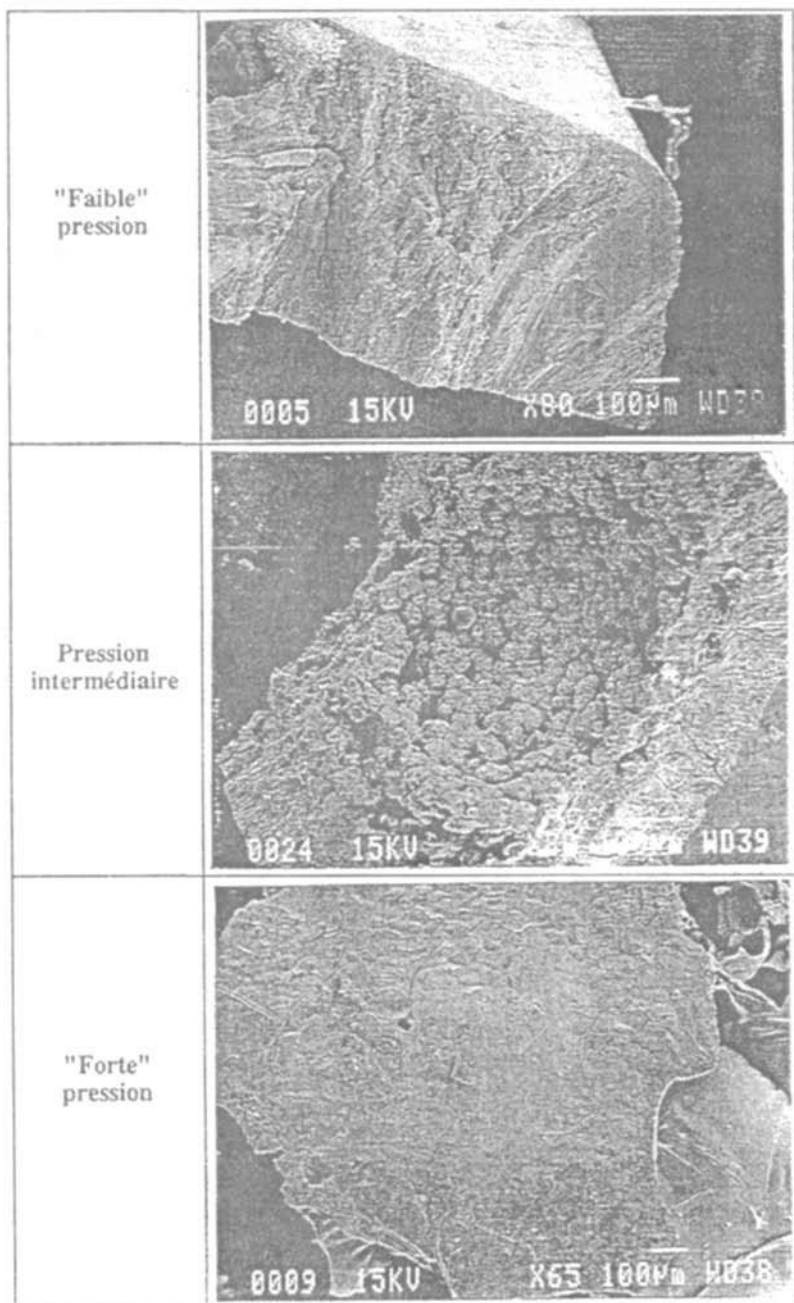


Fig. 8 Observation au MEB d'un fragment d'un grain d'alun déshydraté sous: a) "faible" pression d'argon (3990 Pa); b) pression intermédiaire d'argon (7980 Pa); c) "forte" pression d'argon (21280 Pa)

Cas des "fortes" pressions d'argon ($P > 21280$ Pa)

Au cours de la déshydratation sous "forte" pression, l'alun subit une transformation texturale. Il perd sa forme de grains facettés et présente l'aspect d'une "meringue". Ce phénomène est probablement à relier à la formation d'un état "liquide" au cours de la déshydratation. Cet état a d'ailleurs été observé au cours d'une déshydratation à l'air. La formation de la "meringue" se produirait lors de la solidification de cet état "liquide". La déshydratation sous "forte" pression d'argon entraîne la formation d'un alun amorphe qui diffère de l'amorphe obtenu sous "faible" pression d'argon par sa texture et sa constitution. Nous le nommerons pour cette raison "amorphe forte pression". Cet alun amorphe possède une porosité d'environ $0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ avec un rayon moyen de pore de l'ordre de $3 \mu\text{m}$ et cristallise en anhydre vers 210°C . Au cours de cette transformation un important départ d'eau (1,68 mole d'eau/mole d'alun) est enregistré ce qui explique l'effet endothermique.

Cas des pressions intermédiaires d'argon (entre 6000 et 21280 Pa)

La déshydratation d'alun sous une pression intermédiaire d'argon statique conduit à la formation d'un produit amorphe par DRX. L'analyse de la courbe thermogravimétrique de déshydratation, des diffractogrammes de rayons X aux différentes températures et de la distribution de tailles de pores nous laisse supposer que le produit amorphe à 160°C serait un mélange des 2 amorphes "faible" et "forte pression". Le mélange d'amorphes cristalliserait en deux étapes (obtention d'un pic endothermique vers 220°C pour la fraction d'amorphe "forte" pression, et d'un pic exothermique vers 285°C pour la fraction d'amorphe "faible pression").

Conclusion générale sur l'étude expérimentale de la déshydratation

Lorsque de l'alun est déshydraté sous faible pression de vapeur d'eau pure, les grains gardent leur faciès initial. Il se forme avant la phase cristallisée anhydre, une phase amorphe dont le nombre de mole d'eau par mole d'alun est fonction de la pression de vapeur d'eau et de la température de déshydratation [12].

La déshydratation sous différentes pressions d'argon statiques nous a permis de mettre en évidence pour les fortes pressions d'argon le changement de texture des grains d'alun en une texture "meringuée". Lors de la déshydratation sous "faible" et "forte" pressions d'argon nous observons des intermédiaires amorphes de texture et de composition différentes. Aux pressions intermédiaires d'argon, il se forme probablement un mélange des 2 amorphes "faible" et "forte" pression.

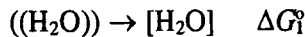
L'analyse détaillée des courbes thermogravimétriques et l'essai d'interprétation du rôle de la pression gazeuse fera l'objet d'un prochain article [13].

Annexe

Remarques sur le phénomène de cristallisation accompagné d'un départ d'eau [12]

De même que certains hydrates divariants [14] sont stabilisés par une certaine teneur en eau, l'amorphe peut être stabilisé par l'eau en solution solide. Lorsque la température augmente, la quantité d'eau en solution solide diminue et l'effet stabilisant est moindre. En deçà d'une certaine teneur en eau, l'effet stabilisant n'est plus suffisant et il y a cristallisation de la phase anhydre, en même temps que l'eau, qui n'est pas soluble dans cette phase, est rejetée sous forme de vapeur.

En effet, si on considère l'équilibre d'insertion-désinsertion d'eau dans l'amorphe:



La fraction de sites occupés x vérifie:

$$\Delta G_1^\circ + RT \ln \frac{P}{x} = 0$$

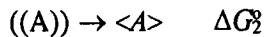
soit encore:

$$x = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} = P \exp \frac{\Delta G_1^\circ}{RT} \quad (1)$$

où ε : quantité d'eau contenue dans l'amorphe en équilibre.

Si l'eau est fortement liée à l'amorphe, $\Delta G_1^\circ \gg 0$, et la teneur en eau (x ou ε) dans l'amorphe en équilibre diminue avec la température.

Par ailleurs, si on considère la réaction de cristallisation de l'anhydre:



L'enthalpie libre de cette réaction peut s'écrire:

$$\Delta G = \Delta G_2^\circ + RT \ln \frac{1}{1-x} = \Delta G_2^\circ + RT \ln (1 + \varepsilon)$$

La phase amorphe étant instable, $\Delta G_2^\circ < 0$. Par contre le deuxième terme de la somme est positif: la phase amorphe est stabilisée par la présence d'eau en solution. La variation du deuxième terme de la somme avec T est complexe, car ε varie avec T selon (1). Par contre, ce terme tend vers 0 quand ε tend vers 0. Par conséquent, partant d'une température où l'amorphe est stable, si on aug-

mente la température, ϵ diminue (d'après (1)), et le terme $RT \cdot \ln(1 + \epsilon)$ devient nécessairement inférieur en valeur absolue à ΔG_2° à partir d'une température critique T_c (teneur en eau critique ϵ_c). Il y a alors réaction spontanée de cristallisation, et rejet de l'eau dans la phase gazeuse.

Remarques sur les variations d'enthalpie observées au cours de la transformation des amorphes "faible" et "forte" pression en anhydre [12]

Le signal thermique observé au cours de la transformation des amorphes "faible" et "forte" pression est la somme d'un effet exothermique lié à la cristallisation de l'amorphe en anhydre et d'un effet endothermique produit par le départ d'eau simultané.

Dans le cas de l'amorphe "faible" pression le départ d'eau est faible (0,36 mole d'eau par mole d'alun), et l'effet exothermique prédomine sur l'effet endothermique ce qui explique l'observation en DSC d'un pic exothermique vers 285°C.

Dans le cas de l'amorphe "forte" pression le départ d'eau est plus élevé (1,68 mole d'eau par mole d'alun), et l'effet endothermique prédomine sur l'effet exothermique ce qui explique l'observation en DSC d'un pic endothermique vers 210°C.

Bibliographie

- 1 K. Kohler, W. Franke et G. Henning, Z. Anorg. Allg. Chem., 340 (1965) 68.
- 2 F. Krauss, A. Fricke et H. Querrengässer, Z. Anorg. Allg. Chem., 181 (1929) 38.
- 3 R. F. Phillips, J. Chem. Soc., (1952) 2578.
- 4 P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, (1956), 2e Ed. Masson, Paris Tome 6.
- 5 H. H. Emons, R. Naumann et K. Köhnke, Z. Anorg. Allg. Chem., 577 (1989) 83.
- 6 T. Sato, F. Ozawa et S. Ikoma, J. Appl. Chem. Biotechnol., 28 (1978) 811.
- 7 M. Harmelin, J. Thermal Anal., 1, (1969) 137.
- 8 P. J. Pizzolato et H. A. Papazian, J. Amer. Ceram. Soc., 53 (1970) 289.
- 9 J. F. Hepburn et R. F. Phillips, J. Chem. Soc., (1952) 2569.
- 10 G. P. Acock, W. E. Garner, J. Milsted et H. J. Willavays, Proc. Roy. Soc. London, 189 (1947) 508.
- 11 Fiche ASTM n° 23-1, National Bureau of Standards, (1972), Mono. 25, Sec. 10,5.
- 12 Thèse F. Mauss EMSE (1994).
- 13 F. Mauss, M. Murat, J. M. Missiaen et B. Guilhot, Déshydratation de l'alun d'ammonium II. Interprétation des résultats, Article à paraître dans J. Thermal Anal.
- 14 M. Soustelle, B. Guilhot, J. J. Gardet, G. Watelle et J. C. Mutin, Bull. Soc. Chim., 12 (1970) 4509.