

ETUDE PAR DESORPTION THERMIQUE PROGRAMMEE DES PROPRIETES DES ARGILES MODIFIEES Impact sur la pollution de l'environnement

D. Nistor¹, N. D. Miron^{1}, G. G. Surpățeanu² et A. Azzouz¹*

¹Département T.C.C.P.A., Faculté d'Ingénierie, Université de Bacău, 157 Rue Mărășești,
5500 Bacău, Roumanie

²Département de Chimie Organique et Biochimie, Faculté de Chimie, Université 'Al. I. Cuza', 11,
Boul. Carol I, 6600 Iași, Roumanie

(Received July 7, 2003; in revised form December 28, 2003)

Abstract

The present work tries to emphasize the effect of acid/basic properties of montmorillonite type clays by ion exchange with cations of different natures. The acidity and basicity measuring was made by thermo programmed desorption (TPD)^{1,2}, using ammonia like basis agent and carbon dioxide like acid agent. With TPD method we can determine acid/basic proprieties by measuring of the quantity of the ammonia and carbon dioxide termodesorbed. Clays are crystalline aluminosilicates, similar with the zeolites, who presents the property of ion exchanging. That propriety can be applicated for pollutants cations from aquatic solutions. Ion exchanging propriety depends of a lot of factors: the cation nature, the valence and the ionic ray of the cation present in the impregnated solution. That's an advantage for depollution process of heavy metals by fixing of these metals by montmorillonite structure. By using TPD method we can obtaine a characteristic diagram.

Keywords: acid/basic properties of the microporous materials, montmorillonite, smectite type clays

Introduction

Depuis toujours l'homme se sert des roches argileuses pour l'usage quotidien. A part cet usage, différents spécialistes ont étudié leurs propriétés techniques et minéralogiques. L'argile est un composant de la couche superficielle de l'écorce terrestre. Elle se forme le plus souvent par l'altération des minéraux ou des roches sous l'action des eaux de surface. Leur apparition peut être liée à l'action des eaux hydrothermales, étant donné le lien étroit entre l'argile et l'eau. Suite à plusieurs études, les minéralogistes ont abouti à une définition générale des argiles. Ainsi, les argiles sont des silicates phylliciens ou semiphylliciens hydratés, constitués de particules de taille inférieure à 2 micromètres.

* Author for correspondence: E-mail: surpatea@univ-littoral.fr

D'autres minéraux ayant des structures semblables peuvent présenter une taille supérieure (exemple: les micas).

Les argiles sont des aluminosilicates cristallins rassemblant aux zéolites. Elles présentent des propriétés d'échangeurs de cations en milieu aqueux, dans des solutions aqueuses imprégnées [3, 4]. Cette capacité dépend de la valence et de la masse atomique des cations contenus dans ces solutions aqueuses. Ainsi, les argiles peuvent être employées pour la dépollution des eaux industrielles contenant des métaux lourds. Par échange d'ions, une telle argile peut acquérir des propriétés plus acides ou basiques, en fonction de la nature du cation introduit [5].

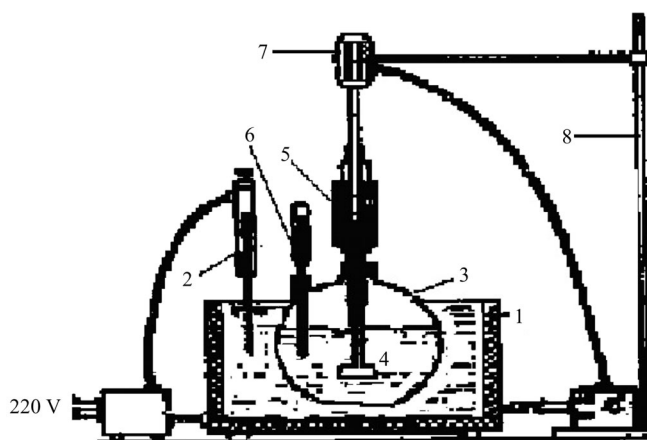


Fig. 1 Installation pour échange ionique: 1 – bain thermostatée, 2, 6 – thermomètres, 3 – ballon pour échange ionique, 4 – agitateur, 5 – fermeture hydraulique, 7 – réducteur de puissance, 8 – support

Partie expérimentale

L'argile utilisée dans cette étude est de type montmorillonite purifiée par sédimentations répétées, puis traitement par ultrasons, afin de réduire la teneur en cendres, cristobalite et quartz. L'échange ionique a été réalisé par imprégnations répétées, dans une solution saturée de sels contenant divers cations, à température constante de 70–80°C, 5–6 h, sous agitation continue. Les cations formés, par échange ionique avec l'argile, induisent des propriétés acido-basiques aux argiles.

L'installation utilisée est présentée dans la Fig. 1.

Tous les échantillons échangés ont été sédimentés, lavés et séchés (étuve à 105°C) durant 24 h. Après les opérations de broyage et de tamisage, l'argile échangée (200 mg), ayant une granulométrie de 0.1–0.4 mm, a été introduite dans un réacteur TPD puis activée thermiquement à une température de 500°C, sous courant d'azote (d'air) séché sur NaOH. Les mesures par TPD s'effectuent entre 150 et 500°C, avec une vitesse de chauffe bien déterminée et prise d'échantillons à des intervalles fixes de température.

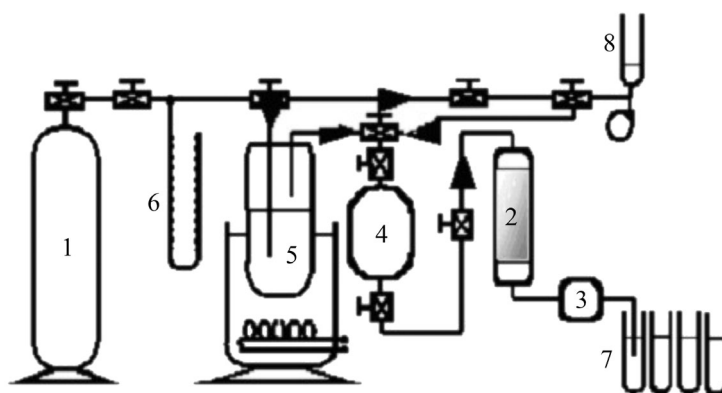


Fig. 2 Installation de calcination 'in situ' pour l'étude des propriétés acido-basiques des matériaux microporeux: 1 – bouteille de gaz, 2 – colonne de NaOH, 3 – réacteur pour TPD, 4 – récipient tampon, 5 – récipient d'ammoniac gaz, 6 – manomètre, 7 – flacons pour l'absorption des gazes, 8 – fluomètre

Matériaux et méthodes

Pour déterminer l'acidité et la basicité totale des argiles échangées ioniquement on utilise la désorption thermo-programmée (TPD). Le principe de fonctionnement est présenté dans la Fig. 2.

Par TPD on analyse l'induction des propriétés acides et/ou basiques dans les argiles de type smectite par échange d'ions, 'argiles modifiées chimiquement' avec des différents cations. Les mesures d'acidité et de basicité ont été réalisées par désorption thermo programmée d'ammoniac ou de dioxyde de carbone. La détermination d'acidité se fait par thermo-désorption d'ammoniac en argiles (notée NH_3 -TPD). De la même manière, pour déterminer la basicité on se sert de la thermo-désorption du dioxyde de carbone en argiles (CO_2 -TPD).

Expérimentalement, l'installation [6] incorpore des bouteilles de NH_3 ou de CO_2 , qui fournissent l'ammoniac (pour déterminer l'acidité) et de CO_2 pour la basicité. Une bouteille supplémentaire contenant azote en tant que gaz transporteur est attachés à cette installation. Deux filtres sont utilisés, à base de NaOH pour l'ammoniac et à base de H_2SO_4 pour le dioxyde de carbone. Il existe aussi un réacteur TPD ayant un rôle de stockage pour l'argile analysée. Après leur passage par le réacteur, l'ammoniac ou le bioxyde de carbone sont analysés chimiquement (par dosage) et chromatographiquement.

Le dosage chimique pour l'ammoniac se fait par absorption dans une solution aqueuse de H_2SO_4 0.02N, suivi d'un titrage avec une solution NaOH 0.01N en présence de l'indicateur Tashiro (préparé à partir d'un mélange rouge de méthylène: bleu de méthylène 100:15). Le dosage chimique pour le bioxyde carbone se fait par absorption dans une solution NaOH 0.01N puis titrage avec une solution H_2SO_4 0.005N (en présence de phénolphtaléine).

Principe de fonctionnement

Une technique utilisée couramment pour la détermination de l'acidité totale est la thermodésorption de l'ammoniac. De la même manière, la basicité totale est déterminée par thermodésorption de dioxyde de carbone. La dépendance thermique du traitement des argiles par échange ionique est présentée dans la Fig. 3.

La TPD comporte plusieurs étapes:

- Chauffage: jusqu'à 500°C pour les matières non-calcinées et jusqu'à 300°C pour les matières calcinées. A 500°C les matières non-calcinées sont calcinées. Cette opération a une durée de 30 à 120 min. L'eau et l'agent structurant vont s'éliminer.
- Refroidissement: jusqu'à 150°C pour l'ammoniac et 100°C pour le dioxyde de carbone.
- Adsorption: l'échantillon est mis en contact avec un flux d'ammoniac ou de dioxyde de carbone pendant 15 min (temps de saturation). L'ammoniac non absorbé est éliminé par un purgeage d'azote durant 180 min.
- Désorption: la température monte à une vitesse de 2°C min⁻¹ par paliers de 25°C, de 150 ou 100 à 550°C.

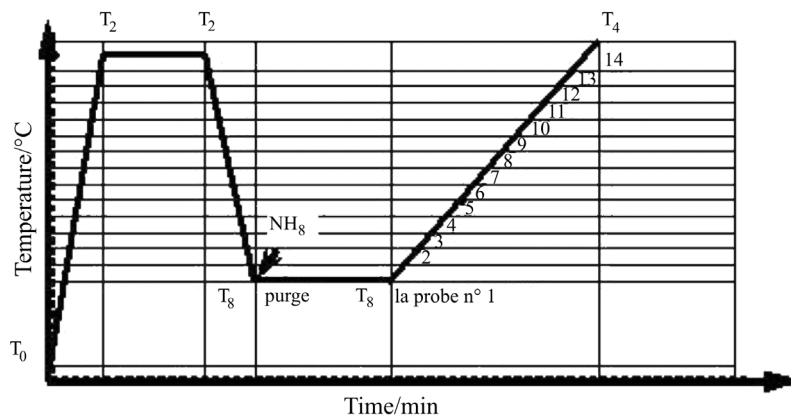


Fig. 3 Diagramme TPD

L'ammoniac et le dioxyde de carbone désorbés sont entraînés par l'azote vers un chromatographe phase gaz, muni d'un catharomètre, ayant un rôle de détecteur des pics de désorption, correspondant à chaque palier de température. Les pics sont enregistrés puis leurs surfaces quantifiées par un intégrateur.

Les quantités totales d'ammoniac et de dioxyde de carbone désorbés sont recueillies dans des flacons barboteurs contenant des solutions aqueuses de H₂SO₄ ou de NaOH respectivement (en concentration et volume connus).

La dépendance m (nombre de moles de NH₃ ou CO₂ absorbés par l'argile) en fonction de température est représentée dans des diagrammes. Pour exemplifier, dans la Fig. 4 est présentée la moyenne résultée suite à deux déterminations (diagrammes TPD) d'acidité pour la montmorillonite [Mt₂] échangée ioniquement avec le cation Na⁺.

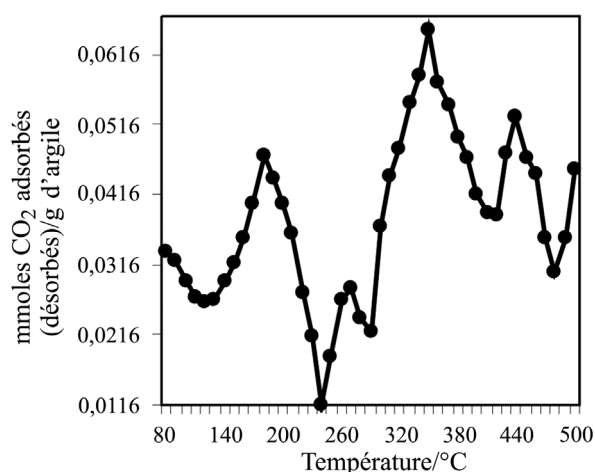


Fig. 4 Détermination de l'acidité (valeur moyenne) de la montmorillonite [Mt] échangée ioniquement avec Na⁺

Les diagrammes montrent que l'argile de type montmorillonite présente des propriétés acides évidentes. Ceci, étant donné que des quantités d'ammoniac thermo-désorbés ont été obtenues durant la TPD. En fonction de température, les quantités d'ammoniac résultées peuvent fournir des indications concernant la force d'acidité. Il faut noter que le calibrage des courbes est proche de zéro, avec un faible décalage, dû à l'utilisation des tuyaux qui présentent une absorption intrinsèque pour le gaz.

L'étude du diagramme indique l'existence d'une population désorbée (en mmoles) dans des paliers de température différents.

Trois classifications de la teneur en centres actifs sont connues [5–7]. Dans l'intervalle de température 150–230°C l'argile forme des liaisons ayant un faible caractère acide. De 240 à 380°C on considère que l'argile montmorillonite avec Na⁺ présente des centres actifs d'une teneur moyenne. Au-delà de 380°C l'argile modifiée chimiquement par la présence du Na⁺ compte des centres actifs très forts.

En analysant les diagrammes selon leur teneur en centres actifs, on constate que le cation de sodium, introduit dans la montmorillonite, transforme les propriétés de l'argile. Ainsi, on parle d'une argile chimiquement modifiée, qui forme des liaisons de nature physique (de type Van der Waals) dans le domaine de température 150–200°C, ayant une certaine population en centres actifs. La majorité des centres acides sont distribués dans l'intervalle de 200 à 350°C, qui correspond à la formation des liaisons plus puissantes dans l'argile. Il existe aussi un nombre important de centres dans le domaine de température 350–500°C. Dans ce domaine les liaisons qui apparaissent ressemblent aux liaisons covalentes.

Partant de cette étude nous avons étendu nos recherches sur l'échange ionique de la montmorillonite avec d'autres cations ayant un degré de pollution encore plus fort. Ainsi, le cas du cation Pb²⁺ a été étudié. La même technique a été employée, en travaillant avec des solutions saturées, imprégnées avec Pb²⁺. Après l'échange

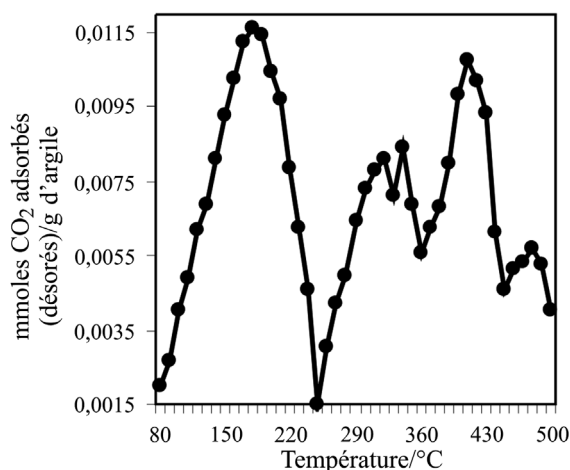


Fig. 5 Détermination de l'acidité de la montmorillonite [Mt] (valeur moyenne) échangée ioniquement avec Pb^{2+}

ionique, les argiles ont été analysées par TPD [8]. Les résultats obtenus sont présentés dans la Fig 5.

L'étude des diagrammes montre que les argiles, par échange ionique, peuvent englober dans leur matrice des cations des métaux. Il s'agit ainsi des cations très polluants, comme le Pb^{2+} . Donc ce traitement des eaux usagées avec des argiles par échange ionique contribue à la dépollution en métaux, plus particulièrement en métaux lourds. Le même étude des diagrammes montre qu'il existe plusieurs domaines de température ayant des populations variables des centres acides. Dans le domaine des basses températures la population des centres actifs est faible. Les liaisons existantes sont

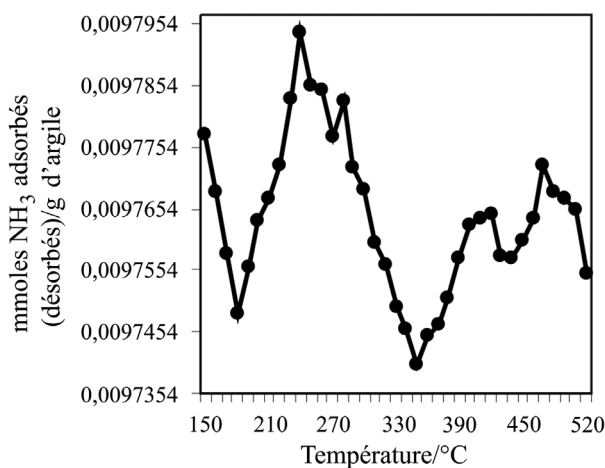


Fig. 6 Détermination de la basicité de la montmorillonite [Mt] (valeur moyenne) échangée ioniquement avec le cation Na^{+}

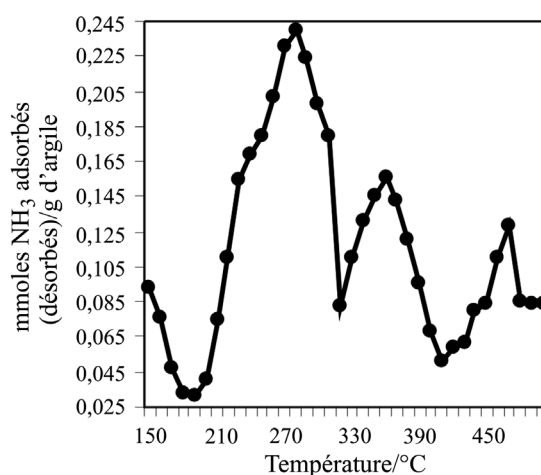


Fig. 7 Détermination de la basicité de la montmorillonite [Mt] (valeur moyenne) échangée ioniquement avec le cation Pb^{2+}

de type Van des Waals. La population des centres acides dans l'intervalle de température de 200 à 310°C augmente. Au delà de 310°C deux pics sont obtenus. Il existe donc dans palier une grande population en centres actifs, liés par des liaisons fortes.

Des résultats semblables ont été obtenus en travaillant de la même manière avec le dioxyde de carbone. L'objectif de cette étude complémentaire était de vérifier le caractère basique de ces argiles. Les figures contenant les diagrammes de basicité sont présentées ci-dessous (Figs 6 et 7).

Conclusions

Les argiles peuvent réaliser des échanges ioniques avec différents ions, certains provenant des métaux polluants. Ainsi, cette technique peut être employée avec succès pour la dépollution des eaux contaminées. Par échange ionique des centres d'acidité ou de basicité apparaissent dans la structure des argiles. L'argile pure est neutre du point de vue électrique, mais le dopage avec des cations induit un déséquilibre électrique dans la matrice de l'argile. Ceci se traduit par l'apparition des centres acides ou basiques plus ou moins forts. Cet aspect est analysé par la TPD.

Les résultats montrent que le nombre de centres acides ou basiques, ainsi que la distribution de la force d'acidité ou de basicité dépendent de la nature du cation introduit. De même, les cations monovalents induisent une très faible acidité et une certaine basicité, due à leur faible taux d'hydratation. Au contraire, le phénomène inverse est constaté dans le cas des cations polyvalents.

L'analyse TPD avec NH_3 met en évidence que le nombre des sites acides augmente avec le nombre de cations dissous. Aussi, leur force d'acidité varie avec le degré de solvatation du cation introduit. Une large distribution d'acidité est observée. Celle-ci dépend à la fois de la quantité d'ammoniac désorbé que de la température.

Les argiles naturelles retiennent des petites quantités de NH_3 désorbé. Au contraire, la quantité d'ammoniac désorbé retenue par les argiles modifiées est plus importante. Ceci s'explique par le fait qu'une partie des sites acides n'est pas disponible à l'ammoniac, étant bloqués avec différentes espèces se trouvant dans la structure cristalline de l'argile.

L'échange cationique induit une augmentation de l'acidité des sites acides dans l'argile et une baisse de basicité. Les argiles échangées avec Na^+ présentent une faible acidité, mais une forte basicité. Ce fait est dû à leur degré d'hydratation et à un faible effet de polarisation face à Pb^{2+} .

Les analyses NH_3 -TPD et CO_2 -TPD montrent que toutes les argiles échangées ioniquement présentent des sites basiques à côté des centres acides. Il n'existe pas des argiles acides pures. La distribution de la force d'acidité dépend de la température de désorption: plus elle augmente, plus la quantité d'ammoniac retenue est élevée. Ceci signifie que la force d'acidité la plus élevée correspond aux températures les plus élevées. L'échange cationique implique une diminution de la basicité et une augmentation de l'acidité. La montmorillonite échangée ioniquement avec Na^+ (NaMt) se comporte comme une espèce basique. De la même manière, l'échange ionique avec Pb^{2+} conduit à une espèce d'argile à caractère acide (PbMt). Par leur capacité d'échange ionique, les argiles peuvent être considérées des très bonnes surfaces de rétention pour les métaux polluants.

Du point de vue cinétique, la vitesse d'échange ionique est assez accélérée. Ainsi, il convient d'affirmer que cette méthode représente une bonne solution pour la dépollution des métaux lourds et polluants.

Références

- 1 V. M. Raki, V. T. Dondur, R. V. Hercigonja and V. Andri, *J. Therm. Anal. Cal.*, 72 (2003) 761.
- 2 V. A. Pokrovskiy, *J. Therm. Anal. Cal.*, 62 (2000) 407.
- 3 A. Azzouz and T. Sajin, *Materiale zeolitice în tehnologii noi*, Editura Tehnica-Info, Chişinău 2002.
- 4 A. Azzouz, D. Messad and D. Nistor, *Vapor Phase Aldol Condensation over Fully Ion-Exchanged Montmorillonite-Rich Catalysts*, *Applied Catalysis*, 2002.
- 5 A. Vaccari, *Catalysis Today*, 41 (1999) 53.
- 6 F. Bergaya and M. Vayer, *Applied Clay Science*, 12 (1997) 275.
- 7 S. Haydar, *J. Therm. Anal. Cal.*, 52 (1998) 345.
- 8 D. Nistor, A. Azzouz and I. Siminiceanu, *Contributions sur la préparation et la caractérisation d'argiles modifiées pour des processus de dépollution, II. Conception et réalisation d'une installation de calcination in-situ pour l'étude des propriétés acido-basiques des matériaux microporeux. Actes du Deuxième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – Cofroca 2002*, p. 293.