



ELSEVIER

Thermochimica Acta 339 (1999) 117–123

thermochimica
acta

www.elsevier.com/locate/tca

Données expérimentales et modélisation d'adsorption des systèmes $N_2(g)$ /montmorillonite potassique de Camp-Berteau et $N_2(g)$ /hydrotalcite carbonatée

Abdellah Elm'chaouri^{a,b,*}, Marie-Hélène Simonot-Grange^b

^aUniversité Hassan II, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Mohammédia, Morocco

^bUniversité de Bourgogne, Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, CNRS-URA 23, BP 138, Faculté des Sciences Mirande, 21004 Dijon Cedex, France

Received 24 March 1999; accepted 19 July 1999

Abstract

In this paper capacities of adsorption of nitrogen onto two clays at 77 K are compared and analyzed. One system is a montmorillonite of Camp-Berteau saturated by potassium cation and the second one is an hydrotalcite saturated by carbonate anion. Adsorbed amounts have been obtained using a volumetric technique. So it is shown that the smectite adsorbed more than the hydrotalcite at the same relative pressure of nitrogen.

The modelling of experimental data by various theories of adsorption as de Brunauer, Emmett et Teller (BET) and t-method are used to calculate the specific surface and to have access to the porosity of these materials at 77 K. Then it is shown that the adsorption of nitrogen on hydrotalcite is similar as that on the surface of oxides like the reference.

Two endothermic peaks are observed on DTA curves, the first peak may be attributed to dehydration and the second one to dehydroxylation in the case of smectite and to decomposition of carbonate ions in the case of hydrotalcite.

Les quantités adsorbées d'azote sur une montmorillonite potassique de Camp-Berteau et sur une hydrotalcite carbonatée sont obtenues à 77 K en fonction de la pression relative d'azote à partir d'une technique volumétrique par détente d'azote. Les isothermes de ces matériaux montrent que les capacités d'adsorption sur la smectite sont plus importantes que celles sur l'hydrotalcite.

Les modélisations des données expérimentales par la théorie BET et la méthode t montrent que la surface spécifique développée par la montmorillonite est trois fois supérieure à celle développée par l'hydrotalcite. Cette smectite présente, en plus, une microporosité qui ne paraît pas sur l'hydrotalcite. Cette étude met en évidence un mécanisme d'adsorption sur l'hydrotalcite analogue à celui qui s'effectue sur la surface d'un oxyde comme celui choisi pour référence.

Les courbes d'analyse thermique différentielle donnent deux pics endothermiques aussi bien pour la smectite que pour l'hydrotalcite. Dans le cas de la smectite, le premier pic, aux basses températures, est attribué au départ de l'eau physisorbée et faiblement liée, et le second est attribué à une deshydroxylation. Dans le cas de l'hydrotalcite, le premier pic est également attribué à l'élimination de l'eau faiblement liée, mais le second est expliqué par une décomposition des ions carbonates. La smectite est alors plus stable thermiquement que l'hydrotalcite. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Adsorption; Nitrogen; BET; t-method; K-montmorillonite; Hydrotalcite; DTA

*Corresponding author.

E-mail address: elmchaouri@hotmail.com (A. Elm'chaouri)

1. Introduction

Ce travail se situe dans le cadre de la recherche de matériaux ayant des propriétés d'élimination de polluants industriels, agricoles etc. Les argiles, connues par leurs propriétés d'échanges ioniques et leurs capacités d'adsorption très importantes, présentent une place de choix pour cet objectif. Ce travail s'inscrit également dans une série d'études fondamentales menées sur les propriétés physico-chimiques des minéraux argileux; il s'agit dans cet article de l'étude de deux types d'argiles lamellaires: une smectite que l'on appelle la montmorillonite de Camp-Berteau potassique et une argile anionique qu'est l'hydrotalcite carbonatée. La première provient d'un gisement marocain, puis lavée et caractérisée et la deuxième est synthétisée et caractérisée en laboratoire. L'espace interfoliaire de ces deux types d'argiles logent des ions de compensation de déficit de charges électriques assurant la neutralité électrique du réseau: d'une part, la montmorillonite présente un déficit de charges positives dû aux substitutions isomorphiques $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ compensé par des cations potassium, et, d'autre part, l'hydrotalcite présente un déficit de charges négatives compensé par des anions carbonates.

Leurs isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sont ensuite réalisées par une technique volumétrique, puis analysées et interprétées à partir de deux différentes approches d'adsorption: la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) et la méthode de De Boer et Lippens (méthode-t). Les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) donnent deux pics endothermiques aussi bien pour la smectite que pour l'hydrotalcite. Dans le cas de la smectite, le premier pic, aux basses températures, est attribué au départ de l'eau physisorbée et faiblement liée, et le second est attribué à une deshydroxylation. Dans le cas de l'hydrotalcite, le premier pic est également attribué à l'élimination de l'eau faiblement liée, mais le second est expliqué une décomposition des ions

Tableau 1

Capacité d'échange en méq/100 g d'argile séchées (24 h) à 110°C

Système	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Somme
C-Bert-K	02.10	01.90	00.40	92.40	96.80

carbonates. La smectite est alors plus stable thermiquement que l'hydrotalcite.

2. Matériaux et techniques expérimentales

2.1. Matériaux

La montmorillonite de Camp-Berteau échangée au potassium a été préparée par échange cationique d'un échantillon naturel, provenant d'un gisement du Maroc, suivant un protocole mis au point au Laboratoire de Pédologie et de Géochimie de l'Université de Toulouse [1]. La souche utilisée a été, en fin de préparation, lavée et broyée jusqu'à une poudre dont les agrégats ont un diamètre inférieur à 125 µm. La composition chimique et la capacité d'échange est donnée dans le Tableau 1. L'hydrotalcite fait partie d'une grande famille des argiles anioniques de formule générale [2]: $|M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2|^{x+} |A_{x/n}^{n-}, mH_2O|^{x-}$ avec M^{II} , est le cation métallique divalent, M^{III} est le cation métallique trivalent et A^{n-} , est l'anion compensateur de charges. La structure est similaire à celle de la brucite [3] avec des couches chargées positivement et constituées d'un enchaînement d'octaèdres.

L'hydrotalcite carbonatée a été synthétisée selon le protocole publié dans de nombreux travaux bibliographiques [4–6]: il s'agit de coprécipitation de solutions de sels métalliques divalents ($MgCl_2$) et trivalents ($AlCl_3$) en milieu alcalin ($Na_2CO_3 + NaOH$). La littérature est très abondante sur les protocoles de synthèse de ces argiles anioniques, nous en avons choisi le plus simple dont sont rappelées les conditions

Tableau 2

Données de la synthèse de l'hydrotalcite

Système	MgCl ₂	AlCl ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	Mg/Al	pH	T _{agitation}
[MgAlCO ₃]	0.3 mol/l	0.1 mol/l	0.05 mol/l	1 mol/l	3	10	35°C

essentielles dans le Tableau 2. Le rapport Mg/Al est choisi égal à 3 pour que l'échantillon obtenu soit le plus proche d'un échantillon naturel. Toutefois, le gel formé est agité à 60°C pendant environ 24 h jusqu'à cristallisation, puis filtré, lavé à l'eau distillée et décarbonatée, et enfin, séché à l'étuve à une température d'environ 100°C pendant 48 h. L'analyse chimique du produit final aboutit à une composition chimique très proche de celle donnée dans la littérature [7], soit $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$.

2.2. Techniques et conditions expérimentales

Pour réaliser les isothermes d'adsorption d'azote, une technique volumétrique classique est employée. Préalablement à toute mesure, une masse d'environ 120 mg de l'échantillon est séchée in-situ à 110°C sous vide dynamique d'environ 10^{-3} mbar pendant 24 h, puis ramenée, toujours sous vide, à 77 K et ensuite soumise, par détente de gaz, aux pressions d'azote désirées. L'ATD est réalisée au moyen d'un microanalyseur thermique différentiel très sensible (type SETARAM BDLM4). La sonde permet d'opérer sur de petites quantités de produit. L'appareil comprend trois microcreusets identiques en platine, montés à égale distance les uns des autres. A chaque microcreuset est soudé un thermocouple PtRh6%–PtRh30%.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Isothermes

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sont représentées dans un diagramme ($p/p_0, n$) où p/p_0 , est la pression relative et n , est la quantité de matière adsorbée exprimée en (mmol/g) mmoles d'adsorbant par gramme d'argile activée dans les conditions précitées (Fig. 1). Les branches de désorption ne sont pas réalisées. Les isothermes d'adsorption s'apparentent avec celle de type II de la classification de l'IUPAC [8]. L'isotherme d'adsorption de la smectite est caractéristique d'une microporosité accessible aux molécules d'azote. Cette microporosité serait externe et engendrée par le mode d'arrangement des particules [9]. Une telle microporosité ne paraît pas sur l'échantillon de l'hydrotalcite. La superposition des courbes montre que, pour une même pression relative dans l'intervalle $0.002 \leq p/p_0 \leq 0.95$, la capacité d'adsorption de la smectite est supérieure à celle de l'hydrotalcite. Au-delà de cet intervalle cet ordre est inversé.

3.2. Modélisations

3.2.1. La théorie BET

Les isothermes d'adsorption sont traitées par la théorie BET [10] (Fig. 2) dans le but d'évaluer la

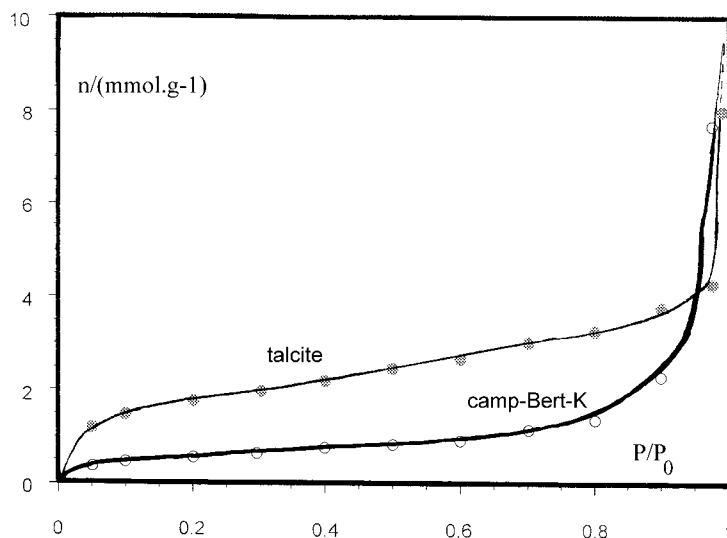


Fig. 1. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K par la montmorillonite potassique et l'hydrotalcite.

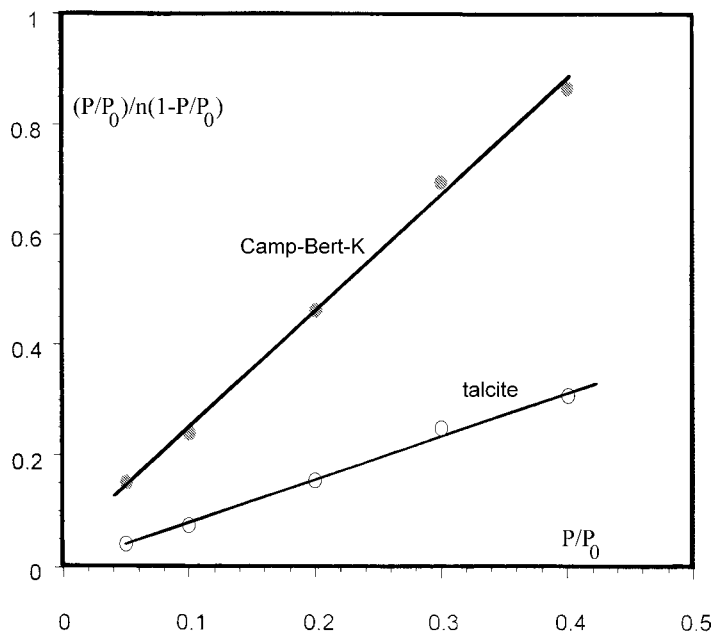


Fig. 2. Courbes BET des systèmes N_2 /montmorillonite potassique et N_2 /hydrocalcite à 77 K.

quantité de matière adsorbée pour former une monocouche, et le paramètre, C_{BET} , constante liée à l'énergie d'adsorption moyenne de la première couche par la formule: $C_{\text{BET}} = \exp((E_1 - E_l)/RT)$ où E_1 , est l'énergie d'adsorption de la première couche et E_l , est l'énergie de liquéfaction de l'azote pur. Cette constante renseigne sur les interactions adsorbant-adsorbant.

Dans le domaine $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.40$, la représentation des données expérimentales dans le diagramme:

$$\left[\frac{p}{p_0}, \frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} \right]$$

est une droite, aussi bien pour la smectite que pour l'hydrocalcite. La pente et l'ordonnée à l'origine de ces droites permettent d'accéder à n_m et C_{BET} (Tableau 3). De même, connaissant la valeur de C_{BET} pour chaque échantillon, on en déduit l'énergie moy-

enne d'adsorption de la première couche de l'adsorbant (Tableau 3). Pour chacune de ces deux argiles, les valeurs de ces énergies montrent que les forces d'interactions de la première couche de l'adsorbant avec la surface du solide sont plus intenses que celles de la liquéfaction de l'azote. L'énergie d'adsorption relative à l'échantillon de la montmorillonite est supérieure à celle relative à l'échantillon de l'hydrocalcite traduisant probablement des interactions plus importantes entre le quadripôle de la molécule d'azote avec la surface de la smectite.

La surface spécifique, S_{BET} est déterminée par la relation:

$$S_{\text{BET}} = \frac{N}{V} a_m V_m = 4.37 V_m$$

où N , est le nombre d'Avogadro, V , le volume molaire de l'azote vapeur, soit $22414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, V_m , est le volume correspondant à la monocouche et a_m , est la section moyenne d'une molécule d'azote prise égale à 16.2 \AA^2 . La masse volumique de l'adsorbant assimilé au liquide est égale à 0.81 g cm^{-3} à 77 K.

Comme on pouvait le prévoir à partir des valeurs de n_m , la valeur de la surface spécifique de l'échantillon potassique est trois fois supérieure à celle de l'hydro-

Tableau 3
Données du modèle BET

Système	C_{BET}	n_m (mmol/g)	ΔE (kJ/mol)	S_{BET} (m^2/g)
C-Bert-K	1000	1.298	4.42	125
[MgAlCO_3]	100	0.443	2.29	43

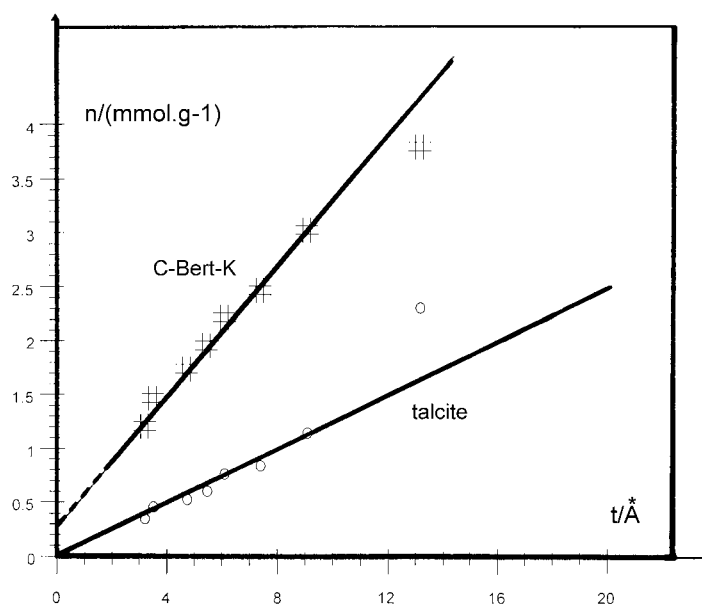


Fig. 3. Courbes- t des systèmes N_2 /montmorillonite potassique et N_2 /hydrotalcite à 77 K.

talcite. Pour cette dernière argile, d'autres études [11,12], montrent que la surface spécifique dépend du rapport $M^{\text{II}}/M^{\text{III}}$, de la durée et la température de cristallisation [13,14]. Il faut noter également que l'état séché des smectites est un état ininterstratifié 0–1, la molécule d'azote de diamètre environ 3.54 Å, supérieur à l'écartement des feuillets, soit 2.9 à 3 Å, ne pourrait s'adsorber dans l'espace interfoliaire: l'adsorption s'effectue alors sur la surface externe des feuillets [9].

3.2.2. La méthode t

Afin de mettre en évidence la microporosité, on fait appel à la méthode t [15] qui consiste à décrire l'épaisseur statistique, t , des couches adsorbées en fonction de la pression relative, p/p_0 (Fig. 3). Le principe de cette méthode appliqué à la montmorillonite sodique de Camp-Berteau a fait l'objet d'un article précédent [9] et l'on rappelle que le principe repose sur la comparaison de l'isotherme de l'échantillon étudié à celle d'un échantillon de référence non-poreux à la même température: si le matériau étudié est non-poreux, alors la fonction $n = f(t)$ est une droite passant par l'origine. En revanche, si le matériau présente une microporosité, la linéarité de cette fonction ne s'observe qu'à partir d'une certaine valeur de t ,

et la droite ne passe pas par l'origine. Dans les deux cas, la surface est proportionnelle à la pente de la droite. Dans le second cas la quantité de l'adsorbant accessible aux micropores est atteinte en extrapolant la portion linéaire jusqu'à l'axe des ordonnées. Il faut souligner aussi que le choix de l'échantillon de référence est très important et repose sur la valeur de C_{BET} et sur la structure [16,17]. Dans ce travail les données de Gregg and Sing [18] sont utilisées car elles sont les plus adéquates.

Ainsi, dans le cas de la montmorillonite potassique, la courbe t est une droite, ne passant pas par l'origine, met en évidence la présence d'une microporosité évaluée par la quantité de matière accessible aux micropores interagrégats, n_{μ} . Cette quantité de matière est convertie en surface équivalente des micropores, S_{μ} . La valeur de la surface, déterminée à partir de la pente de la portion linéaire de cette courbe est de l'ordre de $113 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, légèrement différente de celle obtenue à partir de la théorie BET. La surface totale développée par cette smectite est en fait la somme de la surface externe déterminée à partir de la pente de la droite et la surface équivalente aux micropores. Les valeurs numériques sont consignées dans le Tableau 4.

Dans le cas de l'hydrotalcite, la courbe t est une droite qui passe par l'origine traduisant l'absence de

Tableau 4
Données de la méthode t

Système	n_{μ} (mmol/g)	S_{μ} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{total} (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)
C-Bert-K	0.380	37	113	150	125
[MgAlCO ₃]	0	0	44	44	43

toute microporosité de cet échantillon. La valeur de la surface déterminée à partir de la pente de la droite est identique à celle déterminée par la méthode BET. Ainsi le mécanisme d'adsorption de l'azote sur cet échantillon de l'hydrotalcite s'identifie à celui de l'adsorption sur une surface identique à celle de l'oxyde de référence et non sur un matériau poreux. On note également que pour $t \leq 10 \text{ \AA}$, la courbe t de l'hydrotalcite présente une déviation vers le haut qui s'expliquerait par une condensation capillaire.

3.3. Analyse thermique différentielle (Fig. 4)

Pour avoir des informations sur le comportement des échantillons en fonction de la température, les courbes ATD sont réalisées sur 5 mg de produit. Une montée de température est effectuée de la température ambiante (20°C) jusqu'à environ 800°C à la vitesse de 600°C/h. Les courbes mettent en évidence deux pics endothermiques aussi bien pour la smectite que pour l'hydrotalcite. Dans le cas de la smectite, le premier pic, situé entre 90°C et 120°C, est attribué au départ de l'eau physisorbée et faiblement liée aux surfaces externes des particules [19], et le second, qui se situe au-delà de 700°C, est attribué à une deshydroxylation [20]. Ce dernier pic traduit une stabilité importante de cet échantillon. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres auteurs [20,21].

Dans le cas de l'hydrotalcite, le premier pic, situé vers 220°C, est également attribué à l'élimination de l'eau faiblement liée, mais le second, plus intense vers 400°C, est expliqué par une décomposition des ions carbonates [22]. La smectite est alors plus stable thermiquement que l'hydrotalcite.

4. Conclusion

A partir des modélisations BET et méthode- t des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur la

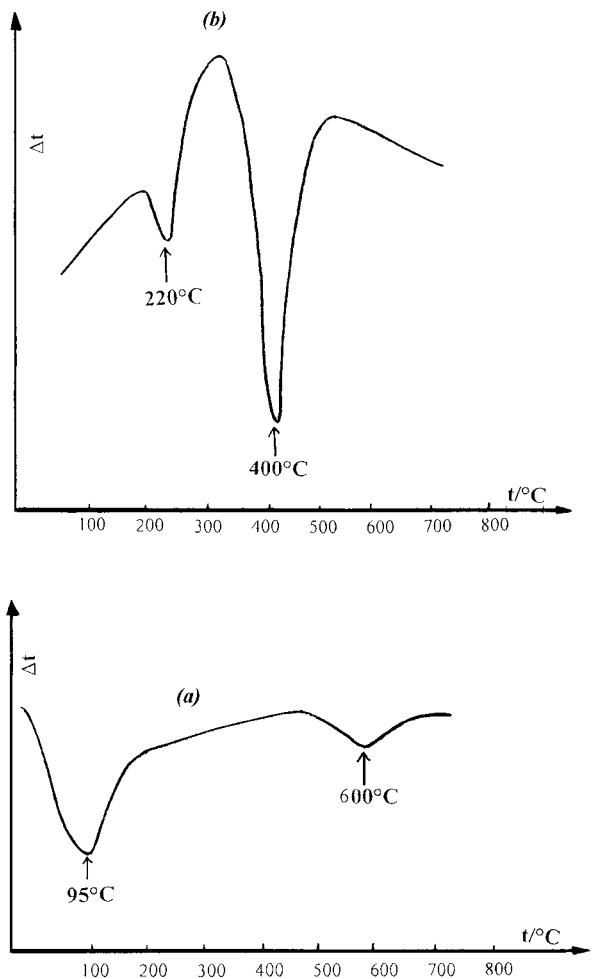


Fig. 4. Courbes d'ATD (a) montmorillonite potassique de Camp-Berteau et (b) hydrotalcite.

montmorillonite potassique de Camp-Berteau et l'hydrotalcite carbonatée, cette étude comparative montre, pour ces deux échantillons, les propriétés suivantes:

La smectite possède des capacités d'adsorption d'azote plus importantes que celles de l'hydrotalcite dans le domaine $0.002 \leq p/p_0 \leq 0.95$ et présente une microporosité interagrégat qui ne paraît pas sur cet échantillon de l'hydrotalcite. De même, la smectite développe une surface totale supérieure à celle de l'hydrotalcite.

Le mécanisme d'adsorption sur l'hydrotalcite est identique à celui sur une surface non poreuse comme celle de l'oxyde de référence.

Les courbes ATD montrent que la smectite est plus stable thermiquement que l'hydrotalcite.

Ainsi, en vue d'une application en phase gazeuse, la montmorillonite potassique de Camp-Berteau s'avère plus intéressante que l'hydrotalcite carbonatée.

References

- [1] M.W. Kamel, thèse Sci., Toulouse, 1981.
- [2] A. Serna, J.L. Rendon, J.E. Iglesias, *Clays and Clay Minerals* 30(3) (1982) 180.
- [3] R. Allman, *Acta Cryst.* 24 (1968) 972.
- [4] M. Sasaki, N. Mikami, T. Ikeda, K. Hayashi, T. Yasunga, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4413.
- [5] C. Misra, A.J. Pirrota, *Clays and Clay Minerals* 40(2) (1992) 145.
- [6] S. Miyata, A. Okada, *Clays and Clay Minerals* 25 (1976) 14.
- [7] G.W. Brindley, *Am. Mineralogist* 64 (1979) 836.
- [8] IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem. Soc.* 57 (4) (1985) 603.
- [9] A. Elm'chaouri et, M.H. Simonot-Grange, *Thermochim. Acta* 249 (1995) 21–40.
- [10] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [11] W.T. Reichele, *Solide State Ionics* 22 (1986) 135.
- [12] W.T. Reichele, *J. Catal.* 94 (1995) 547.
- [13] F.M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1546.
- [14] M.A. Ulibarri, J. Connerjo, M.J. Hernandez, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1168.
- [15] J.H. De Boer, B.G. Linsen, Th.J. Osinga, *J. Catal.* 4 (1965) 643.
- [16] K.S.W. Sing, *Chem. Ind.* (1968) 1520.
- [17] A.J. Lecloux, J.P. Pirard, *J. Coll. Inter. Sci.* 70 (1979) 265.
- [18] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, 1982.
- [19] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, *minéralogie des argiles, T1 et T2*, Masson, 1982.
- [20] D. Bonnin, *Thèse Sci. Univ. Pierre et Marie Curie, Paris*, 6, 1981.
- [21] R.C. Mackenzie, *Mineralogical Society, London*, 1957.
- [22] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals* 33 (1975) 369.