

Water vapour adsorption onto Ca^{2+} Camp–Berteau montmorillonite and comparison with properties of Na^+ sample

Abdellah Elmchaouri^{a,*}, Marie-Hélène Simonot-Grange^b, Rabii Mahboub^a

^a Département de Chimie BP 146, Faculté des Sciences et Techniques, Université Hassan II, 20650 Mohammédia, Maroc, France

^b Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides, UMR 5613, Université de Bourgogne-CNRS, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

Received 5 September 2002; received in revised form 14 November 2003; accepted 25 March 2004

Available online 28 May 2004

Abstract

In this paper, we present an analysis of the adsorbed amounts and adsorption heats of water vapour of Ca^{2+} Camp–Berteau montmorillonite. Measurements were obtained at 298 K using thermogravimetry and calorimetry as a function of relative pressure and the study was completed by the adsorption of nitrogen at 77 K. Experimental data were analysed with BET and *t*-method theories and compared with those of the Na^+ sample. A correlation was shown between models and two domains observed on the calorimetric curves. These domains have been attributed to a multilayer equivalent adsorption. However, the determination of the surface area of clays remains a difficulty. So, the areas of interlayer and external surfaces, and the interaggregate microporosity have been estimated from *t*-plot and BET theories. Exchanged cation effect on the adsorption process is clearly shown

Les capacités et les chaleurs d'adsorption de la vapeur d'eau par la montmorillonite de Camp–Berteau calcique sont mesurées à 298 K en fonction de la pression relative, par thermogravimétrie et calorimétrie. Le tracé de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K complète cette étude. Cette isotherme montre une pente abrupte au début d'adsorption qui s'expliquerait par la présence d'une microporosité interagrégat. Les données expérimentales sont trait es à partir des modèles BET et méthode-*t*, et, analys es comparativement avec celles obtenues précédemment avec la forme sodique de cette montmorillonite. Une corrélation est mise en évidence entre ces modèles et deux domaines observés sur les courbes calorimétriques, traduisant des domaines d'adsorption équivalent à une adsorption monocouche et multicouche. A partir de la méthode-*t* et du modèle BET, les aires des surfaces interfoliaires et externes, ainsi que la part de la microporosité interagrégat, ont été estim es. L'influence de la nature du cation compensateur de charge, sur le processus d'adsorption, est mise en évidence.

  2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Montmorillonite; Clay; Sorption; Water vapour; Surface area; BET; *t*-Method

Keywords: Mots clés; Montmorillonites; Adsorption–désorption; Vapeur d'eau; Azote; BET; Méthode-*t*; Surface interfoliaire; Surface externe

1. Introduction

Les phénomènes d'adsorption–désorption de la vapeur d'eau par des smectites homoioniques, en particulier les montmorillonites, ont été largement étudiés dans la littérature, [1–8]. Dans ces travaux, différentes approches ont été d velopp es afin d'apporter des précisions sur les mécanismes de rétention d'eau, la distribution et la répartition des molécules d'eau entre la surface externe et l'espace interfoliaire, d'évaluer les aires des surfaces et de déterminer

les grandeurs thermodynamiques mises en jeu au cours de ces processus. De même, plusieurs techniques et théories sont utilis es pour accéder aux aires de ces surfaces. Toutefois, plusieurs questions sur la manière dont s'organisent les molécules d'eau adsorb es et l'évolution des propriétés texturales en fonction de la pression relative restent sans réponse, et, sont encore sujet à discussion.

Une étude précédente [1] a été consacr e à l'adsorption de la vapeur d'eau par la forme sodique de la montmorillonite de Camp–Berteau de même souche que la montmorillonite calcique qui fera l'objet du présent travail. Cette étude a été r alis e à 298 K, par thermogravimétrie et par calorimétrie dans le but d'une meilleure compréhension macroscopique des mécanismes d'interactions eau-cation-feuillet de ce

* Corresponding author.

E-mail address: elmchaouri@hotmail.com (A. Elmchaouri).

minéral argileux. Complétées par des mesures d'adsorption d'azote à 77 K, les données expérimentales ont ensuite été traitées par différentes approches théoriques telles que les théories BET et la méthode-*t* [6]. Les résultats essentiels de cette étude ont montré que, phénoménologiquement, l'adsorption de la vapeur d'eau obéit au processus d'adsorption sur une surface et que le matériau posséderait une microporosité interagrégat. Les étapes successives de l'hydratation sont mises en évidence par la forme des courbes donnant les enthalpies dérivées d'adsorption en fonction de la pression relative. Le traitement des données a conduit à l'évaluation de la surface interfoliaire et de la surface externe. L'examen des données de la littérature [27–31] montre que la valeur de $a_m(\text{H}_2\text{O})$ varie selon la nature de l'adsorbant de 7,8 à 20 Å². Pour des smectites, les valeurs 10,6 et 10,8 Å² ont souvent été utilisées (montmorillonites saturées par des cations divalents ou monovalents [10,30] hectorites [10,27]). Cases et al. [32], se référant aux données de Ben Brahim [31], ont utilisé des valeurs différentes suivant la localisation des molécules d'eau: 14,8 Å² pour des molécules d'eau qui se trouvent à la surface externe d'une montmorillonite sodique, 7,8 Å² pour des molécules d'eau qui forment une couche homogène interfoliaire et 8,67 Å² pour les molécules d'eau qui forment deux couches homogènes interfoliaires. Devant la disparité des valeurs de l'aire de la molécule d'eau adsorbée; une discussion sera menée sur le choix de la valeur la mieux adaptée aux calculs.

Afin d'évaluer l'effet du cation compensateur de charges sur le processus d'adsorption–désorption et déterminer les étapes successives de l'hydratation, la même démarche expérimentale est suivie pour la forme calcique. Les résultats obtenus permettent une comparaison avec le pôle sodique. La part de contribution de la surface externe et celle de la surface interfoliaire dans le processus d'adsorption sont estimées.

2. Matériaux et techniques expérimentales

2.1. Matériaux

La forme calcique de la montmorillonite de Camp–Berteau étudiée ici a été obtenue par échange cationique entre le minéral argileux naturel et des solutions de chlorure de calcium. Elle a été préparée suivant un protocole expérimental mis au point au Laboratoire de Pédologie et Géochimie de l'Université de Toulouse [34]. La souche utilisée a été en fin de préparation lavée, séchée et broyée jusqu'à obtenir une poudre dont les agrégats ont un diamètre inférieur à 125 µm. Dans le **Table 1** sont reportées la masse molaire et la capacité d'échange mesurée par déplacement des cations échangeables au BaCl₂ 0,25 M. La formule structurale de l'échantillon est la suivante

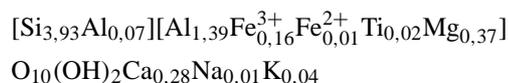


Table 1

Capacité d'échange C et garniture cationique des échantillons étudiés en meq/100 g d'argile séchée à 110 °C pendant 24 h

	CEC (total)	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	M
Mont–Ca	102,40	2,40	98,00	0,00	2,00	771,81
Mont–Na	101,54	2,90	1,80	96,84	0,00	762,14

CEC en meq, 1 meq = M.10⁻³/n avec *n* charge du cation et M masse molaire en g/maille O₂₀(OH)₄.

2.2. Conditions expérimentales

La thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau contrôlée (ATG) et la microcalorimétrie différentielle (ACD) à flux couplée par volumétrie ont été utilisées [1] pour réaliser l'adsorption de vapeur d'eau. Ainsi, avant toute mesure en ATG et en ACD, le solide est dégazé in situ à 110 °C sous un vide dynamique propre de 0,1 Pa (piège à zéolithe) pendant environ 24 h. Cet état constitue l'état initial de référence pour l'adsorption. Pour la désorption, réalisée uniquement en ATG, l'état de saturation défini à une pression relative de vapeur d'eau $p/p_0 = 0,98$ est choisi comme état initial de référence. Les expériences d'adsorption–désorption de la vapeur d'eau sont réalisées à 298 K dans le domaine de pressions relatives de vapeur d'eau $0,02 \leq p/p_0 \leq 0,98$. Tandis que pour l'adsorption d'azote, réalisée à 77 K par volumétrie et limitée au tracé de la branche d'adsorption, l'état de référence est le même que celui choisi pour l'adsorption de la vapeur d'eau. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats et quelle que soit la technique utilisée, les expériences ont été effectuées à l'aide d'au moins deux échantillons de la même souche. Les incertitudes relatives sont estimées 2% pour les quantités adsorbées, 1% pour les pressions et 5% pour les enthalpies d'adsorption.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Isothermes

3.1.1. Adsorption–désorption de la vapeur d'eau

L'isotherme d'adsorption–désorption de la vapeur d'eau à 298 K, de l'échantillon calcique, tracée en coordonnées (p/p_0 , *V*) (*V* est le volume d'eau adsorbée exprimée en cm³ par gramme d'argile activée) (**Fig. 1**) ne s'identifie à aucune des isothermes type de la classification IUPAC [9]. Elle est monotone, caractéristique des smectites à substitutions octaédriques. Dans le cas des montmorillonites saturées en cations divalents, la distance réticulaire augmente très rapidement dès les plus faibles pressions relatives jusqu'au stade qui correspond à deux couches d'eau. Cette distance se maintient sur un large domaine et s'explique par un arrangement octaédrique des molécules d'eau autour des cations compensateurs. Ce sont les hexahydrates préconisées par Hendricks et al. [35]. Ceci ne signifie pas que l'espace

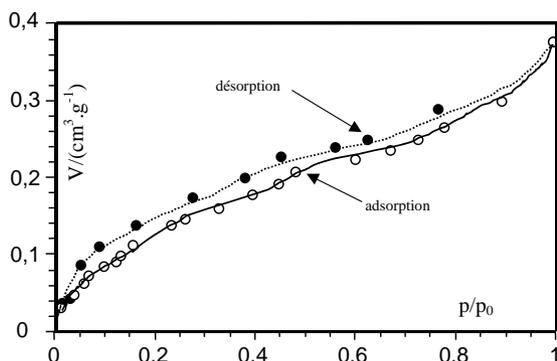


Fig. 1. Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau à 298 K par la montmorillonite calcique de Camp-Berteau.

interfoliaire est entièrement garni de molécules d'eau. La distance réticulaire augmente par sauts, et la quantité d'eau augmente progressivement. Dans ce cas, la distribution des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire ne serait pas homogène. Cette courbe, ainsi que celle de l'échantillon sodique, montrent toutes les deux une hystérèse qui ne se ferme pas même aux faibles pressions relatives; il faut réaliser un échauffement sous vide à 110 °C pour revenir à l'état initial pris comme référence pour l'adsorption. Ce phénomène de gonflement, plus exactement microgonflement, caractérisé par une expansion structurale s'obtient par adsorption de vapeur d'eau lorsque la pression relative varie de 0 à 0,99 et s'accompagne toujours d'une hydratation sur les surfaces basales des particules. Ces courbes isothermes ne mettent en évidence ni l'écartement des feuillets, ni la formation successive des couches d'eau, ni d'ailleurs la migration des cations compensateurs de charges de leurs cavités ditrigonales. Les résultats obtenus indiquent également que la quantité de matière adsorbée croît selon le cation dans l'ordre $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}$. Ces résultats, en accord avec ceux de la littérature [10,11], soulignent l'effet de la nature du cation compensateur de charges quelle que soit l'origine de la montmorillonite.

3.1.2. Adsorption d'azote

Contrairement à l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau, l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K, tracée en coordonnées $(p/p_0, n)$ (n est la quantité de matière adsorbée exprimée en millimoles par gramme d'argile activée) (Fig. 2) présente une pente initiale relativement importante qui laisse supposer, comme dans le cas de l'échantillon sodique, la présence d'une microporosité interagrégat. Ces micropores, qui ne seraient pas sondés par les molécules d'eau seraient alors "hydrophobes". La comparaison entre les isothermes d'adsorption d'azote et celles d'adsorption de vapeur d'eau pour un même échantillon, calcique ou sodique, est difficile à établir. En effet, la molécule d'eau, polaire, conduit à de fortes interactions cation-eau entre les feuillets tandis que, dans le cas de la molécule d'azote, apolaire, l'absence de telles interactions conduit à une adsorp-

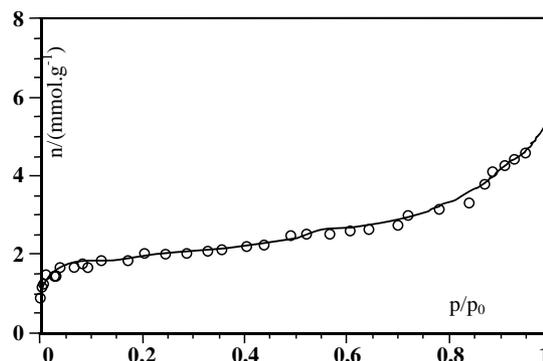


Fig. 2. Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K par la montmorillonite calcique de Camp-Berteau.

tion uniquement à la surface externe des feuillets. Par conséquent, l'analyse complémentaire des interactions de ces deux adsorbats avec le minéral conduirait à la compréhension du processus d'adsorption.

3.2. Chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau

Deux techniques calorimétriques sont généralement employées pour déterminer les enthalpies d'adsorption; soit à partir d'immersion pour avoir des renseignements sur l'état de surface du solide [2–4,15], soit à partir de phase gazeuse pour avoir des informations directes sur les états d'hydratation du solide [1,13,21]. La seconde méthode, employée au cours de ce travail, est très peu rencontrée dans la littérature dans le cas des minéraux argileux. Les quantités de matière admises successivement dans le calorimètre correspondent à de petits incréments de pression. Les chaleurs d'adsorption mises en jeu sont alors assimilables à des enthalpies dérivées d'adsorption $\Delta_{\text{ads}}H_m(T)$ [19–23]

Les expériences sont alors réalisées dans les mêmes conditions que celles fixées pour les isothermes, soit la température de 298 K et des pressions relatives qui varient dans le domaine $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,90$. On rappelle que la chaleur d'adsorption mise en jeu est le résultat d'un phénomène global: l'adsorption (processus exothermique) due à l'expansion structurale caractéristique des smectites et la migration des cations dans l'espace interfoliaire (processus endothermique). En effet, les résultats de la littérature [12,13] font apparaître que (i) chaque saut discontinu d'écartement de feuillets est accompagné d'une adsorption de molécules d'eau et correspond à une augmentation brutale de la chaleur d'adsorption tandis que chaque variation continue d'écartement entraîne une augmentation progressive et non brutale de la chaleur d'adsorption (domaine d'interstratification) (ii) le mouvement des ions dans l'espace interfoliaire dû à leur solvatation (phénomène équivalent à une désorption) entraîne une diminution de la chaleur d'adsorption [12,21] (iii) l'adsorption d'eau sur la surface externe se traduit par une diminution progressive et lente de la chaleur d'adsorption; cette contribution au

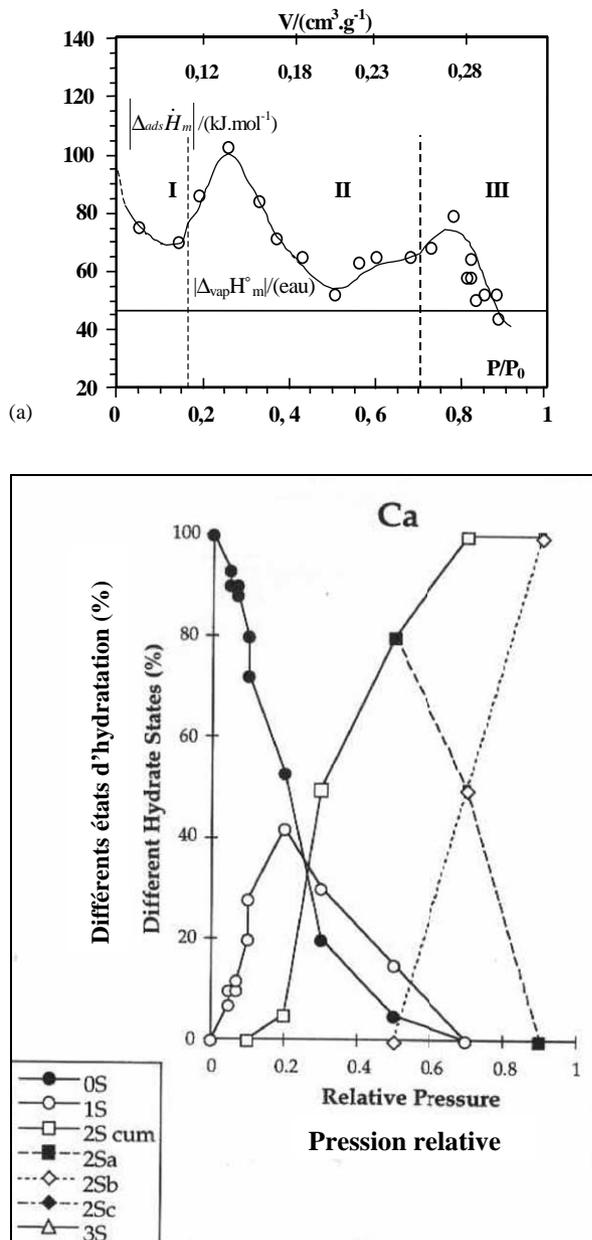


Fig. 3. (a) Enthalpie molaire dérivée d'adsorption de vapeur d'eau à 298 K par la montmorillonite calcique de Camp-Berteau. (b) Evolution des proportions des états d'hydratation en fonction de la pression relative durant l'adsorption et la désorption de vapeur d'eau par des montmorillonites de Wyoming [3,4].

phénomène d'adsorption est difficilement dissociable du phénomène d'adsorption interfoliaire.

Les chaleurs d'adsorption mesurées sont représentées dans un diagramme ($p/p_0 | \Delta_{ads} \dot{H}_m$) (Fig. 3a), désigné par la suite comme étant la courbe calorimétrique. Elle montre des extrema plus ou moins prononcés, liés à la prédominance, soit du phénomène d'adsorption, soit de la migration des cations compensateurs de charges. L'interprétation qui a été apportée pour l'échantillon sodique montre des différences par rapport à l'échantillon calcique. Le domaine

des faibles pressions relatives de vapeur d'eau, caractérisé par une courbe décroissante traduisant une adsorption de moins en moins énergétique jusqu'à $p/p_0=0,16$ serait attribué, pour le pôle calcique, à l'adsorption s'effectuant, aussi bien sur la surface externe que sur la surface interfoliaire développée par les feuillets ayant déjà subi un écartement équivalent à une couche d'eau. Tandis que, jusqu'à environ $p/p_0 = 0,15-0,20$, le pôle sodique présente le début de l'ouverture des feuillets à une couche.

Quant au second domaine, situé à $0,20 \leq p/p_0 \leq 0,70$ pour le pôle calcique et caractérisé par une variation brutale de la chaleur d'adsorption et la présence d'un maximum à $p/p_0=0,25$, il correspond à l'ouverture des feuillets 0–2 couches qui, probablement, a déjà débuté dans le premier domaine. En effet, il est connu que, la forme calcique présente un écartement à deux couches [3,4,17] dès les plus faibles pressions relatives de vapeur d'eau (états interstratifiés 0–2); le minimum observé dans ce domaine correspond à une valeur de l'enthalpie supérieure à celle de la vaporisation de l'eau et la quantité de matière adsorbée dans cette étape est environ 6 mmol g^{-1} . L'enthalpie atteint une valeur d'environ 105 kJ mol^{-1} avec une quantité de matière adsorbée de l'ordre de $8,3 \text{ mmol g}^{-1}$. Ce maximum est suivi d'une diminution de l'enthalpie qui atteint une valeur de l'ordre de 55 kJ mol^{-1} et une quantité de matière adsorbée d'environ 11 mmol g^{-1} . Ce domaine est attribué dans le cas de l'échantillon sodique, au deuxième écartement des feuillets suivi du déchaussement des ions Na^+ qui n'intervient que lorsque $p/p_0 = 0,40$ [16] et à leur solvation dans l'espace interfoliaire (pic à maximum étalé). Il faut rappeler que les montmorillonites calciques s'hydratent à deux couches à de très basses pressions relatives et que cette hydratation s'étend sur un large domaine où s'effectue la formation du complexe $[\text{Ca}(\text{OH})_6]^{2+}$ octaédrique qui stabilise la structure double couche. Les distances basales notées dans la littérature varient de 15,5 à 15 Å pour des pressions relatives qui varient de 0,87 à 0,20 [17]. Toutefois, des mesures de diffraction aux rayons X restent à réaliser pour ce minéral afin d'apporter plus d'informations sur l'organisation des espèces dans l'espace interfoliaire.

Pour les pressions relatives qui se situent à $p/p_0 \geq 0,70$, on observe une variation relativement continue de la courbe calorimétrique traduisant de faibles variations de chaleur d'adsorption qui s'expliqueraient par l'ouverture des derniers feuillets à 0–2 couches et l'hydratation homogène à deux couches. Alors que, dans le cas de l'échantillon sodique, il s'opère une hydratation d'états interstratifiés 1–2 avec une contribution de l'adsorption sur la surface externe dans tout le domaine des pressions. Ces analyses sont corroborées par les résultats obtenus par Cases et al. [3,4] pour des montmorillonites homoioniques de Wyoming aussi bien saturées par des cations monovalents que par des cations divalents. Ces auteurs ont déterminé, à 30 °C, l'évolution des proportions des différents états d'hydratation en fonction de la pression relative (Fig. 3b) durant les phénomènes d'adsorption et désorption de vapeur d'eau. Ils rapportent

que, depuis les faibles pressions relatives, l'échantillon calcique de cette série présente effectivement des états interstratifiés jusqu'à la pression relative égale à 0,70. Au delà de cette humidité l'état d'hydratation homogène à deux couches s'est alors installé.

4. Modélisation

Le traitement des données expérimentales est faite à partir de la théorie BET et de la méthode-*t*.

La transformée linéaire de la théorie BET, représentée dans le diagramme $[p/p_o(p/p_o)/n(1 - p/p_o)]$, (domaine de validité $0,05 \leq p/p_o \leq 0,35$) conduit au calcul de la quantité de matière équivalente à la monocouche, n_m exprimée en mmol g^{-1} , et de la constante énergétique C_{BET} sans unité (Table 2a,b).

Dans le cas d'adsorption d'azote, la constante C_{BET} très élevée (> 700 , Table 2a) est en faveur d'une microporosité interagrégat. D'autre part, l'énergie d'adsorption de la première couche, E_1 , a pratiquement la même valeur quel que soit le cation compensateur de charges.

Dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau, la quantité de matière équivalente à la monocouche, n_m est de 6,6 en mmol g^{-1} . Cette valeur s'identifie à celle déterminée dans le premier domaine de la courbe calorimétrique où le processus d'adsorption est décrit par le modèle BET. Au delà de ce domaine, le modèle ne peut pas décrire toute l'allure de la courbe calorimétrique présentant des extréma, ni d'ailleurs la totalité de l'isotherme. La constante C_{BET} faible, (de 19 pour l'échantillon calcique et 12 pour l'échantillon sodique, Table 2b), est en faveur d'une adsorption équivalente à une monocouche sur une surface; l'énergie d'adsorption de cette première couche, E_1 , dépend de la charge du cation compensateur de charges. La valeur de cette énergie relative à l'échantillon à cations divalents est légèrement supérieure à celle de l'échantillon sodique. Cette différence peut être at-

tribuée à l'influence du complexe formé autour du cation, qui est une sphère d'hydratation à $12\text{H}_2\text{O}$ par cation divalent et seulement de 2 à $3\text{H}_2\text{O}$ par cation monovalent [18]. Toutefois, quel que soit le cation, l'énergie d'adsorption de la première couche d'eau, E_1 , est peu différente de celle de liquéfaction de la vapeur d'eau ($\Delta H_L(\text{eau}) = -43,9 \text{ kJ/mol}^{-1}$). Cette faible différence s'explique par le fait que l'argile n'a pas été entièrement déshydratée. En effet, les premières molécules s'adsorbent très énergétiquement dans l'espace interfoliaire en formant des "cales" diminuant les forces de cohésion interfoliaire; les molécules suivantes s'adsorbent alors avec beaucoup moins d'énergie [16]. L'activation des échantillons n'a eu vraisemblablement aucun effet sur les molécules "cales" et l'énergie E_1 , déduite du modèle BET, est statistiquement significative des molécules d'eau remplissant un espace interfoliaire en partie expansé, et, recouvrant la surface externe des particules.

La méthode-*t* [6] repose sur l'analyse de l'isotherme tracée dans le diagramme (t, n), t étant l'épaisseur statistique moyenne des couches adsorbées), représentée par une droite passant par l'origine (surface) ou non (micropore + surface). Le choix de l'isotherme de référence, pour l'étude menée ici, est basée sur le critère d'une analogie énergétique (même C_{BET}) [25] et chimique (alumine, silice). Les données utilisées sont celles de Gregg & Sing [24] pour l'azote et de Hagymassy et al. [26] pour la vapeur d'eau. Dans

Table 2a

Données du modèle BET en adsorption du système $\text{N}_2/\text{montmorillonite}$ à 77 K

	$C_{\text{BET}}(\text{N}_2)$	$ \Delta E /(\text{kJ/mol})$	$ E_1 /(\text{kJ/mol})$	$n_m^{\text{N}_2}/(\text{mmol/g})$
Mont-Ca	1676	4,75	10,4	1,475
Mont-Na	1129	4,50	10,1	1,800

$\Delta H_L(\text{azote}) = -5,6 \text{ kJ/mol}$: enthalpie de liquéfaction du diazote à 77 K;
 $a_m(\text{N}_2) = 16,2 \text{ \AA}^2$.

Table 2b

Données du modèle BET en adsorption du système $\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{montmorillonite}$ à 298 K

	$C_{\text{BET}}(\text{H}_2\text{O})$	$ \Delta E /(\text{kJ/mol})$	$ E_1 /(\text{kJ/mol})$	$n_m^{\text{H}_2\text{O}}/(\text{mmol/g})$
Mont-Ca	19	7,3	51,2	6,61
Mont-Na	12	6,2	50,1	4,00

$\Delta H_L(\text{eau}) = -43,9 \text{ kJ/mol}$: enthalpie de liquéfaction de l'eau à 298 K.

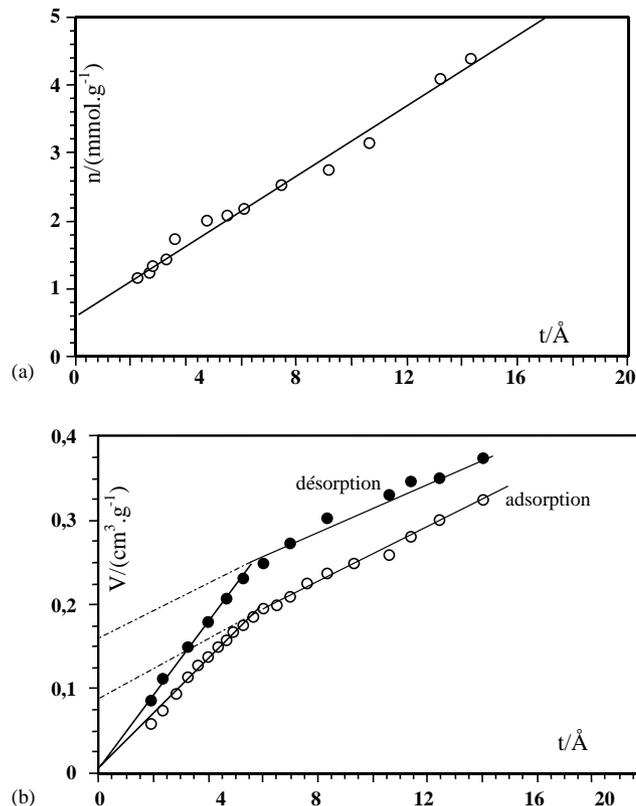


Fig. 4. (a) Courbe *t* d'adsorption d'azote à 77 K par la montmorillonite calcique de Camp-Berteau. (b) Courbe *t* d'adsorption de vapeur d'eau à 298 K par la montmorillonite calcique de Camp-Berteau.

Table 3a

Données de la courbe t en adsorption d'azote à 77 K

	$n_{\text{micropore}}^{\text{N}_2}/(\text{mmol/g})$	$S_{\text{micropore}}^{\text{N}_2}/(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{ext}}^{\text{N}_2}/(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{totale}}^{\text{N}_2}/(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{BET}}^{\text{N}_2}/(\text{m}^2/\text{g})$
Mont–Ca	0,65	63	88	151	143
Mont–Na	0,70	68	110	178	174

$$S_{\text{totale}}^{\text{N}_2} = S_{\text{micropore}}^{\text{N}_2} + S_{\text{ext}}^{\text{N}_2}$$

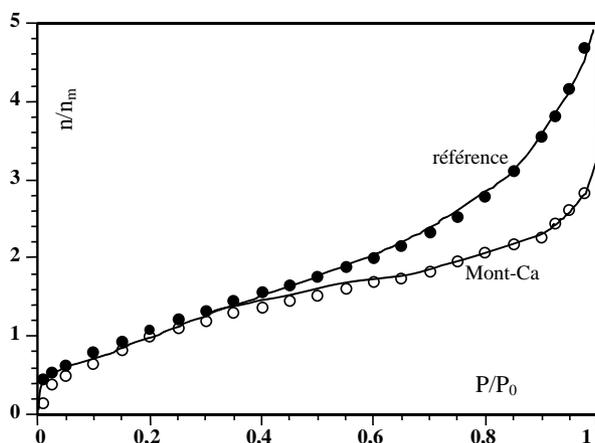


Fig. 5. Isothermes normalisées de l'adsorption de vapeur d'eau à 298 K par la montmorillonite calcique de Camp–Bertheau et par l'échantillon de référence.

tous les cas, $f(t)$ linéaire ou affine, l'aire du matériau est proportionnelle à la pente de la portion linéaire [24].

Les courbes t relatives à l'adsorption d'azote (Fig. 4a) s'identifient au cas d'un matériau qui présente une microporosité, résultat effectivement pressenti par la forme des isothermes. La quantité de matière, $n_{\text{micropore}}$, (Table 3) adsorbée dans les micropores croît dans l'ordre $\text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$. En revanche, les courbes t relatives à l'adsorption de la vapeur d'eau (Fig. 4b) s'identifient à celles d'un matériau non microporeux. Si dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par l'échantillon sodique, les points (t, n) sont bien alignés dans un large intervalle d'épaisseur statique, 0–12 Å, la courbe t de l'échantillon divalent présente deux linéarités avec une cassure suivie d'une déviation vers le bas par rapport à la courbe de référence à partir de $t = 6 \text{ \AA}$ [$p/p_0 \sim 0, 40$], observée dans la représentation normalisée de l'isotherme ($p/p_0, n/n_m$), n/n_m étant le nombre statistique de couches adsorbées (Fig. 5) [24]. Ce phénomène peut être attribué à une seconde expansion structurale de certains feuillettes offrant aux molécules d'eau un espace interfoliaire global plus petit que celui accessible à $t \leq 6 \text{ \AA}$. Il faut remarquer qu'à $t = 6 \text{ \AA}$, l'échantillon calcique fixe l'équivalent de deux couches statistiques d'eau.

5. Détermination des aires des surfaces

L'ensemble des résultats obtenus, à partir des deux modèles appliqués au cours de ce travail, conduit à la détermi-

nation des aires des surfaces: une surface "équivalente" des micropores interagregats, une surface externe et une surface interfoliaire. En effet, dans le cas d'adsorption d'azote, la quantité de matière, $n_{\text{micropore}}^{\text{N}_2}$, adsorbée dans les micropores déterminée par la méthode- t est convertie en surface "équivalente", $S_{\text{micropore}}^{\text{N}_2}$. Les valeurs calculées sont consignées dans le Table 3a, ainsi que celles de $S_{\text{ext}}^{\text{N}_2}$ (méthode t) et $S_{\text{BET}}^{\text{N}_2}$. Les résultats montrent que la somme de la surface "équivalente" des micropores, $S_{\text{micropore}}^{\text{N}_2}$ et de la surface externe, $S_{\text{ext}}^{\text{N}_2}$ est du même ordre de grandeur que la surface calculée à partir de la transformée BET, $S_{\text{BET}}^{\text{N}_2}$. Ainsi, le modèle BET, appliqué à l'adsorption d'azote, conduit à une mesure d'une surface externe globale comprenant les micropores et la surface externe. En prenant, a priori la valeur communément admise, $a_m(\text{N}_2) = 16, 2 \text{ \AA}^2$ [24], les valeurs de l'aire de la surface spécifique déterminées à partir du modèle BET, $S_{\text{BET}}^{\text{N}_2}$ sont supérieures à celles trouvées dans la littérature (Table 3b) obtenues à partir de la même méthode. La différence s'expliquerait par la présence d'une microporosité dans les échantillons étudiés. En effet, lorsque la part de la surface équivalente des micropores est soustraite de la valeur globale, les valeurs de la littérature et de ce travail s'identifient.

Dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau, la quantité de matière équivalente à celle de la monocouche, $n_{\text{BET}}^{\text{H}_2\text{O}}$ conduit au calcul de la surface spécifique, $S_{\text{BET}}^{\text{H}_2\text{O}}$. Toutefois, comme il est précité, le choix de la valeur de l'aire de la molécule d'adsorbat, $a_m(\text{H}_2\text{O})$, est très controversé et devant la disparité des valeurs de l'aire de la molécule d'eau adsorbée, cette valeur de $S_{\text{BET}}^{\text{H}_2\text{O}}$ n'a pas été prise a priori, mais, un raisonnement inverse a été retenu, qui consiste à déduire d'abord $a_m(\text{H}_2\text{O})$ de la valeur expérimentale de la surface obtenue à partir de la méthode- t (basée sur la seule hypothèse, communément utilisée, que l'épaisseur de la molécule H_2O est de 3 Å, ce qui correspondrait à la variation interréticulaire d_{001}), puis la comparer aux valeurs de la littérature. Les valeurs de $a_m(\text{H}_2\text{O})$ ainsi calculées sont consignées dans le Table 4. Les calculs ont été menés aussi bien en adsorption qu'en désorption. Les valeurs de $a_m(\text{H}_2\text{O})$, employées dans la suite, sont ainsi des valeurs moyennes entre celles obtenues par adsorption et désorption, car elles reflètent l'aire moyenne d'une molécule d'eau adsorbée à la surface externe et dans l'espace interfoliaire. On note qu'elles varient dans le sens $\text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$ et sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par certains auteurs à partir de considérations théoriques

Table 3b
Surfaces BET à l'azote données dans la littérature

Adsorbat: azote conditions	$S_{\text{BET}}^{\text{N}_2}/(\text{m}^2/\text{g})$		Référence
	Mont–Ca	Mont–Na	
Activation à 140 °C sous air, branche adsorption	–	33	Mooney et al. [33]
Activation à 150 °C sous vide, branche désorption	80	80	Fripiat et al. [11]
Activation à 110 °C sous vide, branche désorption	88,5	96,4	Kehrès [10]
Activation à 300 °C sous vide, branche désorption	–	110	Trillo et al. [29]
Activation à 110 °C sous vide, branche désorption	–	33,2	Cases et al. [32]
Activation à 110 °C sous vide, branche adsorption	143	125	Elm'chaouri and Simont-Grange [1]
Activation à 110 °C sous vide, branche adsorption microporosit� soustraite	88	110	Elm'chaouri and Simont-Grange [1]

Table 4
Surfaces BET du système H₂O (g)/montmorillonite à 298 K et différentes valeurs de l'aire monomoléculaire de l'eau

	$n_m^{\text{H}_2\text{O}}/(\text{mmol}/\text{g})$		$S_{\text{BET}}^{\text{H}_2\text{O}}/(\text{m}^2/\text{g})$		$S_{\text{ext}}^{\text{H}_2\text{O}}/(\text{m}^2/\text{g})$		$a_m/\text{�}^2$			
	Adsorption	D'�sorption	Adsorption	D'�sorption	Adsorption	D'�sorption	a_m^{ads}	$a_m^{\text{d�s}}$	a_m^{moy}	$a_m^{\text{R�f}}$
Mont–Ca	6,61	7,61	345	397	327	428	09,3	08,2	08,8	8,7 [1]
Mont–Na	4,00	5,50	262	361	260	340	10,3	10,8	10,6	10,8 [3]

et spectroscopiques et rapport es dans la littérature [27,30,31].

La combinaison des valeurs des aires des surfaces déduites à partir des isothermes d'adsorption d'azote et de vapeur d'eau, permettent d'accéder aux valeurs de la surface interfoliaire, S_{int} . Aux valeurs des pressions relatives consid r es et sur la base de l'interprétation de la valeur de la quantité adsorbée à la monocouche obtenue par le modèle BET, les molécules d'eau couvrent une part de la surface externe et entre les feuillets. Par conséquent, puisqu'une proportion de la quantité adsorbée à la monocouche est ins r e entre les faces de deux feuillets vis à vis, alors l'aire de la surface interfoliaire est obtenue par une relation établie par Monney [33]: $S_{\text{int}} = 2(S_{\text{BET}}^{\text{H}_2\text{O}} - S_{\text{BET}}^{\text{N}_2})$ en remplaçant $S_{\text{BET}}^{\text{H}_2\text{O}}$ par $S_{\text{ext}}^{\text{H}_2\text{O}}$ obtenue par la méthode- t , pour les raisons pr cit es li es à la valeur de $a_m(\text{H}_2\text{O})$.

Une valeur moyenne de l'aire de la surface interfoliaire est obtenue en menant les calculs aussi bien à partir de la branche d'adsorption qu'à partir de celle de désorption et les valeurs de $S_{\text{int}}^{\text{moy}}$, ainsi que celles du rapport $S_{\text{int}}^{\text{moy}}/S_{\text{ext}}^{\text{N}_2}$ sont port es dans le Table 5a. Ce rapport montre l'importance de la contribution de l'espace interfoliaire dans le processus d'adsorption de la vapeur d'eau en relation avec l'influence du cation compensateur de charge. En effet, le pôle sodique présente une surface externe ($110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) supérieure à celle de l'échantillon calcique ($88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alors que c'est ce dernier échantillon qui manifeste une adsorption interfoliaire plus importante; ce qui est conforme aux remarques

Table 5a
Longueurs caractéristiques de la maille (en à) des argiles  tudi es, suivant les trois axes [34]

	a	b	d_{001}
Mont–Ca	5,18	8,97	9,68
Mont–Na	5,17	8,96	9,64

faites précédemment, à savoir que l'ouverture des feuillets s'opère et une adsorption interfoliaire prend place dès les pressions relatives basses pour l'échantillon de cations divalents. Les valeurs des surfaces interfoliaires d termin es au cours de ce travail sont comparables à celles mesur es sur des montmorillonites de même origine, en particulier, les valeurs obtenues par Tardy et al. [10] (Table 5b).

Les valeurs de la surface spécifique, rapport es dans la littérature et d termin es à partir de la méthode BET appliqu e à l'adsorption de vapeur d'eau sont très dispers es (Table 6); celles de ce travail se situent dans le domaine des valeurs observ es. Il faut rappeler que ces matériaux développent différentes surfaces en raison de leurs origines et de leur désordre turbostratique. Ce qui signifie qu'il n'existe aucune cohérence dans la disposition des feuillets les uns par rapports aux autres, le seul ordre s'établit suivant l'axe c , perpendiculaire au plan des feuillets. Ces différences, difficiles à interpréter de la même manière pour l'ensemble des smectites, proviennent de plusieurs facteurs dont on ne cite que l'origine de la montmorillonite, l'indice de turbostratie de l'échantillon et les conditions expérimentales d'activation. Les valeurs obtenues dépendent également du choix de la valeur de l'aire de la molécule d'eau.

Le décompte de ces surfaces nécessite une comparaison avec la surface géométrique calcul e à partir de paramètres théoriques de la maille. Ainsi, dans le cas où les molécules d'eau adsorb es forment une couche complète, la surface géométrique totale du solide est obtenue en faisant intervenir les paramètres a et b de la maille (Table 5a), soit $S_{\text{g om}} = 2N(ab)/M$, (N est le nombre d'Avogadro). Les résultats numériques sont notés dans le Table 5b; la différence constat e entre $S_{\text{g om}}$ et la surface totale obtenue à partir des données BET et de la méthode- t , provient probablement des  tats interstratifiés et du désordre turbostratique des échantillons. En effet, dans la réalité un certain nombre de feuillets restent fermés car l'ouverture ne s'opère pas de manière ho-

Table 5b

Bilan des surfaces développées par le système H₂O (g)/montmorillonite

	$S_{\text{ext}}^{\text{N}_2}/$ (m ² /g)	$S_{\text{ext}}^{\text{H}_2\text{O}}/(\text{m}^2/\text{g})$			$S_{\text{int}}/(\text{m}^2/\text{g})$			$S_{\text{int}}^{\text{H}_2\text{O}}/(\text{m}^2/\text{g})$ [10]	$S_{\text{int}}^{\text{moy}}/$ $S_{\text{ext}}^{\text{N}_2}$	$S_{\text{geom}}/(\text{m}^2/\text{g})$ [10]	$a_m/\text{Å}^2$ ^a
		Adsorption	Désorption	Moyenne	Adsorption	Désorption	Moyenne				
Mont–Ca	88	327	428	378	478	680	579	411	6,6	720	18
Mont–Na	110	260	340	300	300	460	380	346	3,5	730	30

^a Valeurs déduites de la surface géométrique.

Table 6

Surfaces BET à l'eau données dans la littérature

Adsorbat: vapeur d'eau conditions	$S/(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$		$a_m/\text{Å}^2$	Référence
	Ca ²⁺	Na ⁺		
Désorption	–	445	10,6	Mering et al. [14]
140 °C sous air, adsorption	–	440	10,8	Mooney et al. [33]
140 °C sous air, adsorption	428			Tarasevich et al [30]
	311	10,8		
	202			
150 °C sous vide, désorption	450	200	11	Fripiat et al. [11]
110 °C sous vide, désorption	411	378	10,6	Kehrès et al. [10]
110 °C sous vide, désorption	–	116,8	14,8 (1 Couche) 7,8 (2 couches)	Cases et al. [32]
110 °C sous vide, ads. (BET)	345	262	8,7 (Na) 10,8 (Ca)	
110 °C sous vide, dés. (BET)	–	361	10,8 (Ca)	
110 °C sous vide, ads. (méthode- <i>t</i>)	327	260	8,2 (Na) 10,8 (Ca)	Elm'chaouri and Simonot-Grange [1]
110 °C sous vide, dés. (méthode- <i>t</i>)	428	340	9,3 (Na) 10,3 (Ca)	

mogène pour l'ensemble des feuillets. Les valeurs adoptées dans ce travail sont inférieures à celles déduites de la surface géométrique qui devraient être utilisées si toute l'intégralité de la surface était tapissées d'une couche de molécule d'eau et qui seraient de l'ordre de 18 Å² pour l'échantillon calcique et 30 Å² pour l'échantillon sodique; a priori, la surface du solide rapportée à une molécule d'eau est supérieures à 10,8 Å².

6. Conclusion

L'étude des interactions entre les molécules d'eau, les cations compensateurs de charges et les feuillets des échantillons homoioniques de la montmorillonite de Camp–Bertheau est basée sur l'analyse des isothermes et des chaleurs d'adsorption de la vapeur d'eau. Les mesures sont réalisées respectivement par thermogravimétrie et calorimétrie à 298 K dans le domaine des pressions relatives $0,02 \leq p/p_0 \leq 0,98$. Cette étude est complétée par les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K qui montre une adsorption importante aux basses pressions relatives qui laisse supposer la présence d'une microporosité interagréat dans ces matériaux.

Les résultats expérimentaux montrent que la capacité d'adsorption d'eau croît dans le sens montmorillonite sodique < montmorillonite calcique et soulignent le rôle des cations compensateurs de charges dans les mécanismes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau, aussi bien celle de l'échantillon sodique que de

l'échantillon calcique, sont continues et ne mettent en évidence ni l'écartement des feuillets, ni la formation successive des couches, ni la migration des cations. En revanche, les courbes calorimétriques, résultat d'un terme relatif à un effet exothermique (adsorption) et un terme endothermique (écartement des feuillets et migration des cations), présentent des maxima et des minima.

Le traitement des données par les théories BET et méthode-*t* renseigne sur les mécanismes d'adsorption. En effet, la théorie BET décrit le domaine d'adsorption équivalent à la formation de la monocouche et la méthode-*t* décrit un processus global d'adsorption de vapeur d'eau analogue à celui qui s'effectue sur une surface non poreuse. Les données obtenues à partir de ces théories conduisent au calcul de la part de la microporosité et celles des surfaces externe et interfoliaire. Les aires des différentes surfaces développées par les minéraux argileux dépendent de plusieurs facteurs. Par conséquent, il faut noter que les valeurs rapportées dans la littérature sont très dispersées. Il apparaît alors clairement qu'une mesure de surface d'un matériau n'a de sens que si l'état du matériau est parfaitement caractérisé par ses conditions de préparation et d'activation. En plus, le choix de l'adsorbat pour la mesure de la surface d'une smectite est fonction de la finalité de l'étude et de l'utilisation ultérieure du matériau.

References

- [1] A. Elm'chaouri, M.H. Simonot-Grange, *Thermochim. Acta* 249 (1995) 21.

- [2] A. Elm'chaouri, M.H. Simonot-Grange, *Thermochim. Acta* 339 (1999) 117.
- [3] I. Berend, J.M. Cases, M. Francois, J.P. Uriot, L.J. Michot, A. Masion, F. Thomas, *Clays Clay Miner.* 43 (3) (1995) 324–336.
- [4] J.M. Cases, I. Berend, M. Francois, J.P. Uriot, L.J. Michot, F. Thomas, *Clays Clay Miner.* 45 (1) (1997) 8–22.
- [5] X. Guillot, M. Al-Mukhtar, F. Bergaya, J.M. Fleureau, C.R. Geosci. 334 (2002) 105–109.
- [6] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* 4 (1965) 319.
- [7] A. Delville, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2033.
- [8] F.R. Chang, N.T. Skipper, G. Sposito, *Langmuir* 11 (1995) 2734.
- [9] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem. IUPAC* 57 (4) (1985) 603–619.
- [10] A. Kehres, Thèse, Univ. P. Sabatier Toulouse Fr., 1983.
- [11] J.J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncellet, J. Andre, *J. Phys. Chem.* 69 (7) (1965) 2185.
- [12] I. Barshad, *Clays Clay Miner. (Eighth National Conference)*, 1960, p. 84.
- [13] J.F. Quinson, M. Escoubes, R. Blanc, *Bull. Gr. Fr. Argiles* 24 (1972) 49.
- [14] J. Mering, R. Glaeser, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.* 78 (1954) 519.
- [15] R. Keren, I. Shainberg, *Clays Clay Miner.* 28 (3) (1980) 204.
- [16] J. Mamy, *Ann. Agro.* 19 (2–3) (1968) 175.
- [17] R. Glaeser, J. Mering, *C.R. Acad. Sci. Paris Fr.* 267 (1968) 463.
- [18] A.F.K. van Groos, S. Guggenheim, *Am. Mine.* 72 (1987) 292.
- [19] A. Elm'chaouri, Thèse, Univer. Bourgogne, Dijon, Fr., 1990.
- [20] C. Letoquart, F. Rouquerol, *J. Cim. Phys* 3 (1973) 559.
- [21] M.H. Simonot-Grange, F. Belhamidi-Elhannouni, *Thermochim. Acta* 77 (1984) 311.
- [22] A.M. Zahra, M. Laffite, *Analisis* 6 (4) (1978) 133–144.
- [23] H. Van Olphen, *J. Colloid Sci.* 265 (1965) 822.
- [24] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [25] R.S. Mikhail, S. Brunauer, E.E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 45.
- [26] J. Hagymassy, J.R.S. Brunauer, R.S. Mikhail, *J. Colloid Interface Sci.* 29 (3) (1969) 485.
- [27] R. Prost, *Ann. Agro.* 26 (5) (1975) 463.
- [28] H. Naono, R. Fujiwara, M.J. Yagi, *J. Colloid Interface Sci.* 76 (1) (1980) 74.
- [29] J.M. Trillo, J. Poyato, M.M. Tobias, M.A. Castro, *Clay Miner.* 25 (4) (1990) 485.
- [30] Ju. I. Tarasevich, F.D. Ovrachenko, *Adsorption Sur des Minéraux Argileux*, Nauka, URSS, 1975.
- [31] J.B. Brahim, G. Besson, C. Tchouard, *Proceedings of the Fifth Meeting of the European Clay Gr.*, 1985, p. 65.
- [32] J.M. Cases, I. Berend, G. Besson, M. Francois, J.P. Uriot, F. Thomas, J.E. Poirier, *Langmuir* 8 (11) (1992) 2730–2739.
- [33] R.W. Mooney, A.G. Keenan, L.A. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (6) (1952) 1367.
- [34] M.W. Kamel, Thèse Sci., Univ. Toulouse, France, 1981.
- [35] B. Hendricks, R. Nelson et T. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1457–1464.