

## ADSORPTION D'EAU SUR LA KAOLINITE

### INFLUENCE DE LA NATURE DES SITES ACTIFS

RAYMOND BLANC ET MARCELLE ESCOUBES

*Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, Université Claude Bernard, Lyon I (France)  
E.R.A., C.N.R.S. No. 300, Étude des Interphases*

(Reçu le 23 septembre 1974)

#### ABSTRACT

Water adsorption on kaolinite is a specific cooperative adsorption which does not satisfy the fundamental hypothesis of the BET theory.

The adsorption isotherms on different homoionic samples show the effect of the hydration energy of the active sites (exchangeable cations) on quantitative adsorption data.

The corresponding calorimetric curves present a maximum which characterizes interactions in the adsorbed phase. A relationship is apparent between these interactions and the electric field or the polarizability of the fixed cation, these factors determining the nature of the bond between the surface and cation.

From the experimental data, we may propose an approximative value for the number of molecules which compose the primary hydration sheath of the active sites.

#### RÉSUMÉ

L'adsorption d'eau sur la kaolinite est une adsorption spécifique coopérative qui ne répond donc pas aux hypothèses fondamentales de la théorie BET.

Les isothermes d'adsorption sur différents échantillons homoioniques traduisent l'influence de l'énergie d'hydratation des sites actifs (cations échangeables) sur les données quantitatives de l'adsorption.

Les courbes calorimétriques correspondantes manifestent toutes des maximums caractéristiques d'interactions en phase adsorbée. Celles-ci semblent liées au champ électrostatique et à la polarisabilité du cation fixé, ces facteurs déterminant la liaison entre la surface et le cation.

L'ensemble des données expérimentales permet de proposer un ordre de grandeur du nombre de molécules formant l'enveloppe primaire d'hydratation des sites actifs.

## INTRODUCTION

L'adsorption d'eau sur la kaolinite est une adsorption spécifique sur une surface hétérogène avec interactions latérales des molécules adsorbées, l'origine de ces manifestations étant attribuée aux cations échangeables superficiels.

En effet, la kaolinite possède la propriété de fixer des cations pour compenser le déficit de charges aux extrémités des feuillets, soit au niveau des ions aluminium soit par neutralisation des groupes silanols acides<sup>1</sup>.

Quantitativement, l'isotherme d'adsorption d'eau d'un kaolin naturel a pu être décrite<sup>2</sup> par l'équation de Halsey<sup>3</sup>:

$$p/p_0 = \exp - \frac{a}{RT\theta^r} \quad (1)$$

$\theta$  étant le taux de recouvrement et  $r$  une grandeur qui augmente avec la spécificité de l'adsorption.

Cette équation découle d'ailleurs des hypothèses de Fowler et Guggenheim<sup>4</sup>:

$$p = K \frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{2w\theta}{kT}$$

où  $w$  est un terme d'interaction.

Nous nous proposons d'analyser l'influence sur l'adsorption d'eau de la nature du cation échangeable superficiel c'est-à-dire de préciser quelles sont les grandeurs caractéristiques du cation qui régissent les données pondérales et calorimétriques de l'adsorption.

Pour cela on rappelle au préalable les notions suivantes :

(1) L'eau étant un adsorbat polaire, les forces d'attraction et de répulsion données par la théorie de London<sup>5</sup> et constituant le potentiel de Lennard-Jones<sup>6</sup> peuvent être négligées, les interactions avec la surface solide étant essentiellement de nature électrostatique<sup>7</sup>. Théoriquement les molécules de moment dipolaire,  $\mu$ , soumises au champ,  $F$ , créé par le cation s'orientent selon l'angle,  $\theta$ , par rapport au champ, l'énergie d'attraction étant

$$U_{(\mu)} = -\mu F \cos \theta$$

(2) Cependant il faut tenir compte des propriétés particulières de l'adsorbat, principalement au niveau des sites d'adsorption. Le cation est en fait lié au solide par des forces qui font intervenir son champ électrostatique mais aussi sa polarisabilité. On sait<sup>8</sup> que ce dernier facteur est prépondérant dans l'échange d'ions.

En somme la réactivité du site superficiel d'adsorption (surface+cation) vis-à-vis de l'adsorbat est susceptible d'être fonction du champ électrostatique et de la polarisabilité du cation. Les interactions latérales entre molécules d'adsorbat peuvent être également indirectement fonction de ces deux grandeurs.

Les cations analysés sont :  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ .

Le minéral est un kaolin fourni par les Établissements Geoffroy-Jacquet (Lyon). Sa surface, mesurée par adsorption d'azote, est de  $11,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Il présente une densité de charges superficielles élevée :  $0,12 \text{ mequiv. g}^{-1}$  soit  $0,0105 \text{ mequiv. m}^{-2}$ , alors que cinq autres échantillons de kaolin de différentes origines ont donné une valeur comprise entre  $0,002$  et  $0,006 \text{ mequiv. m}^{-2}$ . Cette forte densité de charges peut s'expliquer par une très faible part des faces planes des particules intervenant dans la surface totale, celle-ci étant principalement constituée par la surface des bords des feuillets.

D'autre part la surface moyenne occupée par un site aluminium, calculée sur toute l'épaisseur du feuillet, étant environ  $34 \text{ \AA}^2$ , le nombre maximum de ces sites est donc de  $0,055 \text{ mequiv. g}^{-1}$ .

Nos échantillons homoioniques de kaolin sont préparés par lavages, d'abord avec une solution concentrée de sel correspondant, puis avec de l'eau permutée pour éliminer le sel en excès. Ils sont ensuite séchés à  $50^\circ\text{C}$ .

L'adsorption d'eau, à  $22^\circ\text{C}$ , est étudiée à l'aide d'un appareillage couplé de thermogravimétrie et microcalorimétrie<sup>2</sup> qui permet, après désorption sous vide, de mesurer, pour chaque pression relative d'eau, la quantité adsorbée et la chaleur dégagée par l'adsorption.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX — DISCUSSION

### *Analyse des isothermes d'adsorption*

*Influence de la quantité d'ions fixés.* La Fig. 1 montre que la quantité d'eau adsorbée est fortement influencée par le nombre de cations calcium fixés. Le premier échantillon correspond à la saturation en calcium de tous les sites actifs :  $0,123 \text{ mequiv. g}^{-1}$ ; le deuxième est obtenu par un lavage plus poussé et présente une teneur plus faible  $0,053 \text{ mequiv. g}^{-1}$ , qui peut correspondre à une fixation sur les sites localisés au niveau des ions aluminium, puisque les groupes silanols, très faiblement acides, ont dû se désorber au lavage. Le troisième échantillon, obtenu par un lavage acide, ne contient pas de calcium.

On remarque que l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée par la surface, sous l'influence des ions calcium, est sensiblement proportionnelle au nombre de ces ions pour des pressions relatives supérieures à  $0,55$ , mais que par contre, surtout aux faibles pressions et jusque vers  $0,4$ , la quantité d'eau retenue autour d'un cation est plus importante lorsque ceux-ci sont moins nombreux, c'est-à-dire lorsque l'espace libre autour d'un ion est plus grand.

Ceci montre la forte attraction de l'eau par l'ion calcium en même temps que la tendance à une certaine uniformité lorsque toutes les charges sont neutralisées par des ions calcium gros et donc très rapprochés : la surface présente alors un cation pour environ  $30 \text{ \AA}^2$ .

*Influence de la température de séchage du minéral.* L'adsorption d'eau est faite (Fig. 2) sur le kaolin-Ca non saturé après chauffage sous vide à différentes températures. On remarque peu de différence entre le comportement du produit chauffé à l'air à  $50^\circ\text{C}$  et celui chauffé sous vide à  $120^\circ\text{C}$ .

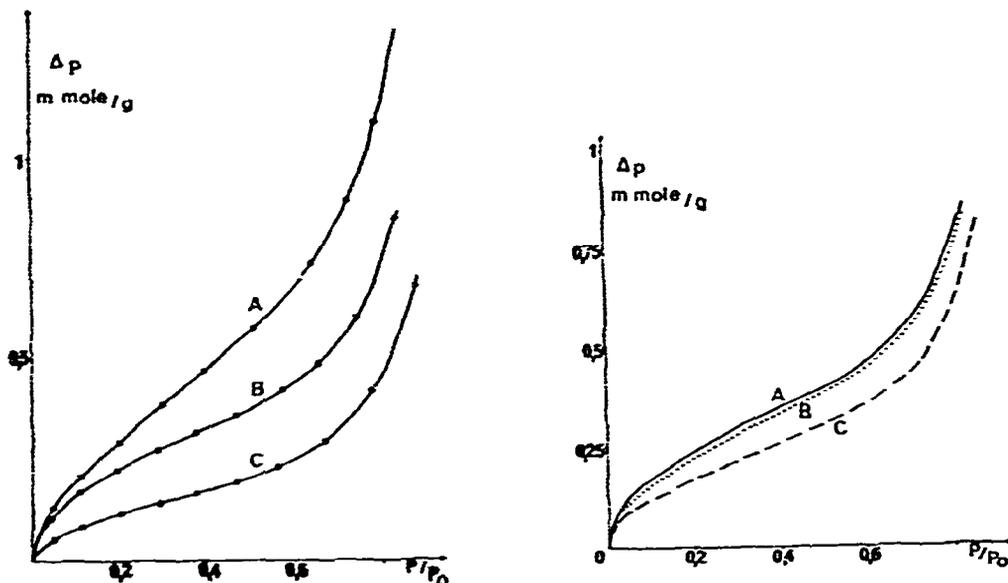


Fig. 1. Isothermes d'adsorption d'eau sur kaolin à différentes teneurs en calcium. A, 0,123 mequiv  $g^{-1}$ ; B, 0,053 mequiv.  $g^{-1}$ ; C, décationisé.

Fig. 2. Isothermes d'adsorption d'eau sur le kaolin-Ca après chauffage : A à 50 et 120°C; B à 200°C; C à 250°C. Les points expérimentaux correspondent sensiblement aux mêmes pressions relatives que sur la Fig. 1.

Une légère diminution de la quantité adsorbée se manifeste après le chauffage à 200°C, à la suite d'un début de déshydroxylation; ce phénomène est nettement amplifié par le chauffage à 250°C. La déshydroxylation superficielle entraîne donc un nouvel équilibre des charges qui tend à diminuer le pouvoir polarisant du cation.

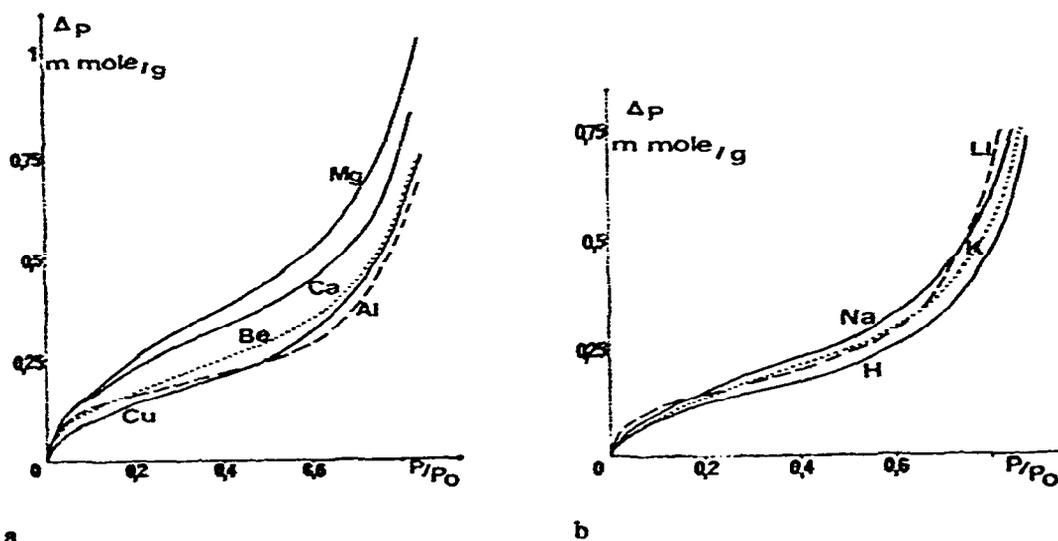


Fig. 3. Isothermes d'adsorption sur différents échantillons homoioniques de kaolin.

*Influence de la nature du cation fixé.* Les Figs. 3a et 3b montrent l'affinité très variable de l'eau pour les différents cations dont chaque échantillon contient approximativement le même nombre, correspondant au même degré de lavage.

Toutes les isothermes sont du type 2 mais leur dispersion rend compte de l'invalidité de la théorie BET dans le cas de l'adsorption d'une vapeur fortement polaire sur une surface hétérogène.

En effet les valeurs de la surface spécifique obtenues par application de la théorie BET, en admettant que l'aire d'une molécule d'eau<sup>9</sup> est  $10,6 \text{ \AA}^2$ , ce qui est parfois discutable<sup>10</sup> en particulier pour le recouvrement des faces planes des feuillets argileux<sup>11</sup>, varie de 8 à  $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , la plus faible étant donnée par le kaolin décationnisé appelé kaolin-H par analogie avec d'autres types d'argiles.

On remarque sur la Fig. 4 que l'augmentation d'adsorption d'eau par rapport au kaolin-H est fonction de l'énergie d'hydratation du cation (mesurée par Bernal et Fowler<sup>12</sup>), du moins aux faibles pressions relatives (par exemple  $p/p_0 = 0,1$ ) et que l'énergie d'hydratation, pour le kaolin-H, fournie par l'ordonnée à l'origine (Fig. 4), correspond à celle du proton hydraté<sup>13</sup> ( $90 \text{ kcal ion}^{-1}$ ).

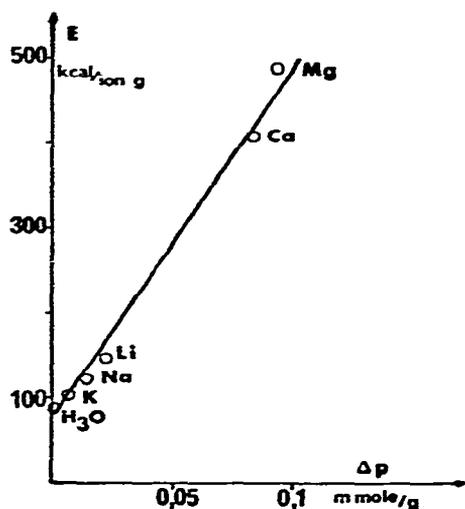


Fig. 4. Relation entre l'énergie d'hydratation des ions et l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée par rapport au kaolin-H, à  $P/P_0 = 0,1$ .

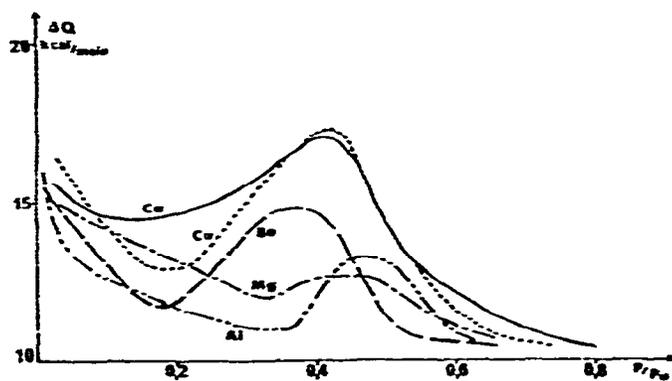
Cette valeur, très voisine de celle de l'ion potassium, explique le fort rapprochement de leurs deux isothermes.

Ainsi les sites du kaolin-H sont effectivement des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  adsorbés et non des ions aluminium extraits du réseau par le lavage acide et placés ensuite en position échangeable (à noter du reste la différence entre les isothermes des kaolins-H et Al; il est vrai que pour des pressions supérieures à 0,6 les deux courbes deviennent voisines sans doute parce que l'ion aluminium fortement lié aux ions de la surface s'intègre alors au réseau).

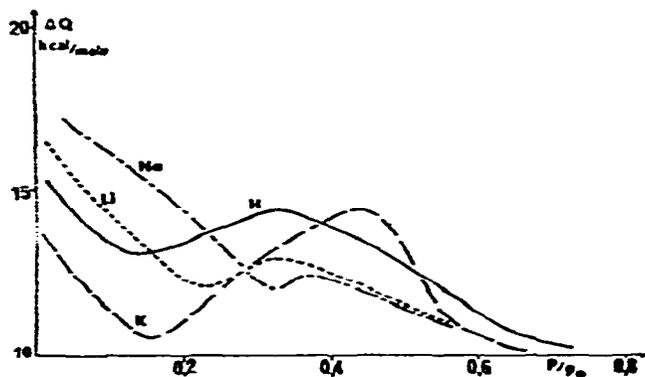
Il semble donc que l'énergie d'hydratation des sites ioniques soit un facteur prédominant des premiers stades de l'adsorption d'eau. Pour des pressions relatives plus élevées on observe que l'étalement des isothermes est conservé. Or nous avons montré, dans le cas du kaolin  $\text{Ca}^{2+}$  naturel<sup>2</sup> que se développe alors une adsorption multicouche coopérative. Ceci est valable pour l'ensemble des surfaces analysées et l'application de l'équation de Halsey (1) montre que le facteur  $r$  diminue régulièrement du kaolin-H ( $r = 2,9$ ) au kaolin-Mg ( $r = 1,6$ ). Ainsi l'action des ions est d'autant moins « spécifique », c'est-à-dire s'exerce à une distance du solide d'autant plus grande, que l'énergie d'hydratation du site ionique est plus grande : l'influence du cation sur les données quantitatives de l'adsorption se prolonge sur l'ensemble du domaine de pressions relatives.

#### Analyse des courbes calorimétriques

Toutes les courbes (Figs. 5a et 5b) présentent, au début de l'adsorption, une diminution régulière de la chaleur différentielle d'adsorption, l'eau se fixant d'abord sur les sites les plus énergétiques puis couvrant l'ensemble de la surface.



a



b

Fig. 5. Chaleur différentielle d'adsorption d'eau sur différents échantillons homoioniques de kaolin.

Pour une pression relative voisine de 0,4, les courbes présentent un maximum énergétique plus ou moins marqué attribuable aux interactions latérales entre molécules d'eau. Cet effet exothermique d'adsorption coopérative<sup>2-3</sup> se manifeste au moment où un nombre suffisant de molécules d'eau est groupé autour d'un même cation qui constitue, à la surface du kaolin, un site préférentiel d'adsorption de l'eau.

L'influence de la nature des sites ioniques sur la réactivité de la surface ne ressort pas clairement des données expérimentales. En effet cette réactivité, obtenue par mesure de l'énergie initiale d'adsorption est difficilement accessible du fait que le degré d'hydratation du cation au début de l'adsorption est mal connu et variable avec la nature de ce cation. Le chauffage du minéral ne nous permet pas non plus d'affirmer que l'on peut déshydrater entièrement les cations de surface sans modifier l'environnement du site.

Ainsi la Fig. 6 montre une désactivation de la surface, produite par le chauffage à 120 °C, avec diminution de la chaleur d'adsorption initiale, phénomène déjà observé

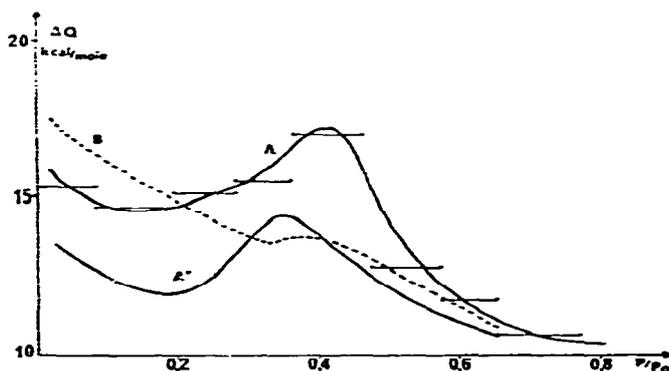


Fig. 6. Chaleur différentielle d'adsorption d'eau sur le kaolin-Ca après chauffage : A à 50 °C; A\* à 120 °C; B à 200 °C. Toutes les courbes calorimétriques sont obtenues par incréments de pression analogues à ceux de la courbe A.

par Fripiat et coll.<sup>14-15</sup>, qui supposent que le début de la déshydroxylation entraîne un déplacement du cation du site aluminium au groupe silanol proche, avec diminution de son pouvoir polarisant. Après chauffage à 250 °C, l'élévation de la chaleur d'adsorption initiale (environ 22 kcal mol<sup>-1</sup>) serait due à une réhydroxylation partielle.

L'influence de la nature des sites ioniques apparaît par contre de façon sensible au niveau de l'énergie d'interaction entre molécules d'adsorbat, celle-ci étant mesurée sur chaque courbe par la différence  $\Delta E_1$  entre la valeur du maximum énergétique et celle obtenue en prolongeant la partie décroissante initiale.

On observe là l'influence indirecte des caractéristiques du cation (champ électrostatique et polarisabilité) intervenant dans la liaison avec le solide et déterminant la réactivité du site ionique.

En fait il ressort des données expérimentales que, suivant le rayon ionique, l'un

ou l'autre facteur prédomine : lorsque le rayon est très faible, c'est-à-dire la polarisabilité négligeable,  $\Delta E_1$  est proportionnel au champ (Fig. 7).

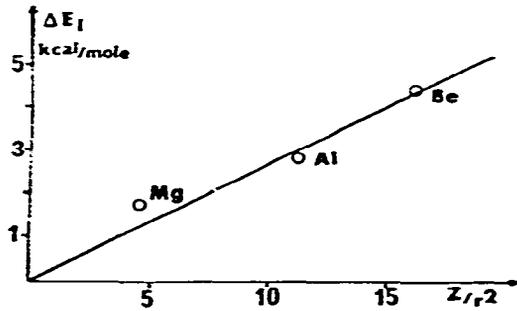


Fig. 7. Energie d'interaction en fonction du champ ionique.

Dans le cas plus général où le champ est moyen ou faible, la différence entre  $\Delta E_1$  et  $\Delta E_{IF}$  (énergie d'interaction due au champ, calculée à partir de la courbe précédente) semble alors fonction de la polarisabilité de l'ion (Fig. 8).

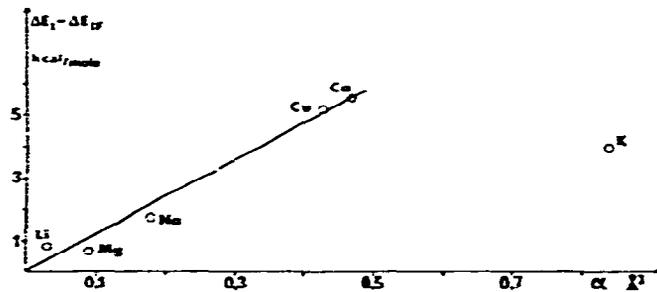


Fig. 8. Energie d'interaction en fonction de la polarisabilité<sup>16-18</sup>.

L'ion potassium constitue par sa taille ( $r = 1,33 \text{ \AA}$ ) et sa monovalence un cas limite, car l'influence de la proximité de deux sites ( $3,2 \text{ \AA}$ ) ne peut plus être négligée. Cette proximité perturbe probablement les orientations des dipôles et diminue leurs interactions à l'intérieur de chaque groupe.

#### *Etude comparée des courbes calorimétriques et gravimétriques*

On a remarqué que le maximum énergétique des courbes de chaleur d'adsorption se situe pour une pression relative voisine de 0,4. Si on se rapporte dans chaque cas à l'isotherme correspondante, on peut calculer le nombre de molécules d'eau alors présentes à la surface et le rapporter au nombre de sites cationiques. La valeur obtenue définit en quelque sorte une « enveloppe » primaire d'hydratation du cation à l'intérieur de laquelle le champ électrique est suffisamment fort pour maintenir orientées et groupées les molécules d'eau. Celles-ci manifestent alors entre elles le maximum d'interactions latérales.

Le tableau suivant montre la concordance entre le nombre de molécules formant cette enveloppe primaire des sites ioniques et le nombre d'hydratation des mêmes cations<sup>13</sup> :

	$H_3O^+$	$K^+$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$
Nombre d'hydratation	3	3	4	10	13
Nombre de molécules par ion au maximum $\Delta E_i$	3	5	6	12	17

Il est intéressant de remarquer que dans le cas du  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  en particulier le nombre de molécules adsorbées par cation (donc pour  $68 \text{ \AA}^2$  de surface) au niveau du maximum énergétique correspond à 2 ou 3 couches. On voit à quel point ce maximum ne caractérise pas ici la fin du remplissage de la monocouche.

#### CONCLUSION

Nous avons étudié l'adsorption d'eau en fonction de la nature des cations compensateurs de surface d'un kaolin présentant une densité de charge particulièrement élevée. Les données gravimétriques et calorimétriques attestent dans tous les cas d'une adsorption multicouche coopérative sur surface hétérogène mais elles varient très nettement en fonction de grandeurs caractéristiques du cation telles que : énergie d'hydratation, champ de force, polarisabilité, nombre d'hydratation.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 Van Compernelle, *Thèse*, Louvain, 1959.
- 2 M. Escoubes, J. F. Quinson, J. Gielly et M. Murat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1972) 1689.
- 3 G. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 931.
- 4 R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1949.
- 5 F. London, *Z. Phys.* 63 (1930) 245; *Z. Phys. Chem.*, B11 (1930) 222.
- 6 J. G. Kirkwood, *Phys. Z.* 33 (1932) 57.
- 7 S. J. Gregg et K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London and New York, 1967.
- 8 H. Martin et H. Laudelout, *J. Chim. Phys.*, (1963) 1086.
- 9 P. H. Emmett et S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1553.
- 10 W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952.
- 11 J. Mamy, *Thèse*, Paris, 1968.
- 12 J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1 (1933) 515.
- 13 J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970.
- 14 J. J. Fripiat et P. Dondeyne, *J. Chim. Phys.*, 57 (1960) 543.
- 15 J. J. Fripiat et M. C. Gastuche, *Bull. Soc. Chim.*, (1958) 626.
- 16 L. Pauling, *Proc. Roy. Soc., London*, A114 (1927) 181.
- 17 Bottcher, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 65 (1946) 19.
- 18 A. Heydweiller, *Phys. Z.*, 26 (1925) 526.