

Données expérimentales d'adsorption du système $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ /montmorillonite sodique de Camp-Berteau et modélisation

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

^a *Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech, Maroc*

^b *Université de Bourgogne, Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, CNRS – URA 23,
B.P. 138, 21004 Dijon Cedex, France*

Reçu le 25 mai 1994; accepté le 21 juillet 1994

Résumé

Les quantités adsorbées et les chaleurs d'adsorption de la vapeur d'eau de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau (Maroc) sont obtenues expérimentalement à 298 K en fonction de la pression relative par thermogravimétrie et calorimétrie sous pression de vapeur contrôlée. Ces données sont complétées par une adsorption d'azote à 77 K par volumétrie. Les modélisations BET, méthode *t* et FHH permettent de faire le décompte de la microporosité ($0,7 \text{ mmol g}^{-1}$) interagrégat, de la surface externe du matériau ($110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et de la surface interfoliaire ($300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Le retard à l'hydratation, caractéristique de cette smectite sodique, est retrouvée dans le modèle FHH par un abaissement du paramètre *s* (1,5). Enfin, les chaleurs d'adsorption précisent les étapes successives de l'hydratation en accord avec les modélisations utilisées.

Adsorption experimental data for $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ /Na-montmorillonite from Camp-Berteau and modelling

Abstract

Adsorbed amounts and heats of the $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ /Na-montmorillonite (Camp-Berteau, Morocco) system have been obtained using gravimetric and calorimetric techniques at 298 K as

* Correspondante.

a function of water vapour relative pressure. The study was completed by the adsorption of nitrogen at 77 K using a volumetric technique. BET theory, the t method and the FHH model were employed to analyse the results. These models led to values of the micropore volume (0.7 mmol g^{-1}), the external surface area ($110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the internal surface area ($300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The hydration delay of this Na-smectite is reflected by the decrease of the parameter s (1.5) of the FHH equation. The variations of heats of adsorption during hydration account for successive steps of swelling and cation migration, in agreement with the different models.

Keywords: Adsorption; BET; FHH; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; Na-montmorillonite; t -Method

1. Introduction

Des mesures en thermogravimétrie et en calorimétrie d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C sont effectuées sur une montmorillonite sodique de Camp-Berteau (Maroc) et les résultats sont analysés suivant différentes approches telles que la théorie Brunauer–Emmett–Teller (BET), la méthode t et la théorie Frenkel–Halsey–Hill (FHH). Ce travail complété par une adsorption d'azote, est réalisé afin d'estimer la part de la surface externe et celle de la surface interfoliaire lors du processus d'adsorption de la vapeur d'eau.

2. Analyse bibliographique

2.1. Structure — associations des particules des montmorillonites

La montmorillonite se présente sous forme de particules de petite taille ($< 2 \mu\text{m}$) constituées par l'empilement d'un nombre variable de feuillets. Ce minéral argileux est un phyllosilicate 2:1 du groupe des smectites qui présente un déficit de charge positive du feuillet compensé par des cations distribués sur les surfaces basales. La distorsion de la couche octaédrique engendrée par les substitutions isomorphiques ($\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$) entraîne un désordre caractérisant un empilement turbostratique. Suivant l'origine de l'échantillon de montmorillonite, le mode d'association des particules et l'état de désordre diffèrent. Dans le cas de la montmorillonite de Camp-Berteau, il existe une forte association des particules bord à bord [1] et le désordre est limité par une certaine tendance des feuillets à s'orienter mutuellement. En revanche, dans le cas de la montmorillonite de Wyoming, les particules sont isolées et non associées bord à bord.

2.2. Les isothermes d'adsorption–désorption

Quelle que soit l'origine de l'échantillon de montmorillonite, les travaux réalisés jusqu'à ce jour sont de deux sortes:

(a) Les isothermes d'adsorption ou de désorption effectuées en présence de vapeur d'eau, type de courbes le plus fréquemment trouvé dans la littérature. Le

domaine de pression exploré se situe à des pressions relatives inférieures à 0,98. Les techniques expérimentales sont alors de deux types: soit la pression de vapeur d'eau est imposée dans l'atmosphère ambiante à partir de solution d'acide sulfurique [2], soit la pression de vapeur d'eau est imposée par la "technique du point froid" en atmosphère pure [3].

(b) Les isothermes de désorption tracées à partir d'échantillons saturés par capillarité en présence d'eau (technique de succion) [4]. A partir de cet état de saturation, on atteint le domaine de pressions relatives $0,98 \leq p/p_0 \leq 1$. Dans ce cas, seule la technique des solutions d'acide sulfurique est utilisée.

Des isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau ont été tracées [5] pour des montmorillonites sodique, potassique, calcique et magnésienne à 25°C; elles montrent la présence d'une hystérèse et ne peuvent être rattachées à aucun type d'isotherme bien défini. Les isothermes de désorption à partir d'échantillons saturés par succion ont été déterminées sur des échantillons de montmorillonites de Wyoming et de Camp-Berteau [4]. Ces isothermes présentent deux domaines: le domaine $0,98 \leq p/p_0 \leq 1$, caractérisant un macrogonflement du matériau, et, le domaine $p/p_0 \leq 0,98$, comparable à celui trouvé par adsorption de vapeur d'eau et qui correspond à l'expansion structurale des feuillets. Dans ce dernier domaine, quelle que soit la provenance de la montmorillonite, les quantités d'eau fixées en présence de vapeur d'eau augmentent dans l'ordre $K^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$.

La forme asymptotique des isothermes dans le domaine $p/p_0 \geq 0,98$, la présence d'hystérèse et l'absence de paliers dans tout le domaine d'adsorption traduisent le comportement d'un minéral à charges octaédriques. Dans un tel type de minéral argileux, le mécanisme d'hydratation interfoliaire se produit après écartement des feuillets de manière continue et mise en place successive de chaque couche entière de molécule d'eau d'épaisseur voisine de 0,3 nm. Dans le cas de la montmorillonite sodique, deux écartements successifs de l'espace interfoliaire correspondent à la formation de la première, puis de la deuxième couche [6]. Dans le cas de l'échantillon calcique ou magnésien, le premier écartement correspond par contre au remplissage successif de deux couches.

On note dans la littérature [7–10] que, pour les smectites sodiques, les cations Na^+ sont engagés dans les cavités hexagonales des feuillets et les molécules d'eau s'adsorbent près des sites cationiques. L'absence d'ions Na^+ dans l'espace interfoliaire retarde l'hydratation de cet espace dans une première étape. En revanche, lorsque la deuxième couche est mise en place, les cations Na^+ se déchaussent des cavités pour rejoindre l'espace interfoliaire où ils s'entourent de molécules d'eau.

La structure de l'eau interfoliaire des montmorillonites a fait l'objet de nombreux travaux [7,11–15] dont il en ressort que, lorsque l'espace interfoliaire est hydraté à une couche, les molécules, d'eau se répartissent suivant deux plans différents dont chacun appartient à l'un des deux feuillets adjacents, la cation Na^+ restant dans la cavité hexagonale. Selon Mamy [7] les molécules d'eau se distribuent alors suivant des hexagones du type chaise où un cation Na^+ remplace une molécule d'eau. Ce modèle a été aussi adopté pour une hectorite hydratée à une couche [15]. Selon ce même auteur la mise en place de la deuxième couche d'eau modifie l'arrangement des molécules formant la première couche. Il semble alors que les propriétés de l'eau

interfoliaire soient celles de l'eau recouvrant des surfaces externes dès que le stade de formation d'une couche est dépassé.

2.3. Chaleurs d'adsorption

Les chaleurs d'adsorption sont obtenues, soit par le calcul à partir des isothermes (chaleurs isostériques) [3,16,17], soit directement par mesures de chaleurs calorimétriques selon deux techniques que sont l'immersion [18,19] et l'adsorption en phase gazeuse [20,21]. La chaleur d'immersion renseigne sur l'état de surface du solide tandis que la chaleur d'adsorption en phase gazeuse est le résultat d'un phénomène global: adsorption (exothermique) due à l'expansion structurale et la migration des cations dans l'espace interfoliaire (endothermique) [22].

Quinson et al. [20] ont étudié une montmorillonite de Marnia (Algérie) en utilisant une thermobalance couplée à un microcalorimètre. Par cette technique, la prise de masse et la quantité de chaleur ont été mesurées simultanément in situ en procédant par incréments de pression. Les courbes donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée présentent des maxima importants qui traduisent, au cours des deux expansions successives du solide, l'hydratation première du cation compensateur et son complément de solvation quand ce cation se déchausse et passe dans la phase adsorbée. En outre, la forme, l'importance et la position de ces maxima dépendent de la nature du cation et du traitement thermique préalable subi par l'échantillon. De même, Prillard et coll. [5] mettent en évidence, en déterminant des chaleurs d'adsorption à partir de mesures par calorimétrie et thermogravimétrie (non couplées) pour quatre montmorillonites homoioniques de Wyoming, des extrema en adsorption et en désorption, dont la position est caractéristique du cation de compensation de charges. En particulier pour la montmorillonite sodique l'adsorption se fait d'une manière continue sur les surfaces interne et externe.

Cette littérature fait apparaître que, (i) chaque saut discontinu d'écartement de feuillets s'accompagne 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 (domaine d'interstratification) entraîne une augmentation progressive et non brutale de la chaleur d'adsorption, (ii) le mouvement des ions hors de leurs cavités (phénomènes équivalent à une désorption) entraîne une diminution de la chaleur d'adsorption, et (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 phénomène d'adsorption est difficilement dissociable du phénomène d'adsorption interfoliaire.

3. Techniques expérimentales — méthodologie — matériaux

Pour réaliser ce travail, deux techniques sont utilisées: la thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau contrôlée et la microcalorimétrie couplée à une technique de volumétrie.

3.1. Thermogravimétrie

La thermobalance employée est du type McBain [23], spécialement conçue et adaptée aux mesures des variations de masse par adsorption ou désorption, en maintenant au-dessus de l'échantillon une pression de vapeur d'eau contrôlée. L'établissement de cette pression est réalisée à l'aide de la méthode du "point froid" dont le principe est basé sur le caractère monovariant de la vaporisation de l'eau [24]. Le chauffage de l'échantillon est assuré, pour $15^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq 60^{\circ}\text{C}$, par un bain thermostatisé à circulation d'eau, et, pour $60^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq 110^{\circ}\text{C}$ par un four électrique.

3.2. Microcalorimétrie — volumétrie

L'appareil utilisé est un microcalorimètre différentiel isotherme à flux type Calvet conçu et mis au point par Barberi [25] (Arion-Electronique). Les deux cellules montées en opposition ont une hauteur de 25 mm et un diamètre de 9,4 mm. La sensibilité de l'appareil est de 60 mV W^{-1} et le bruit de fond est de $1 \mu\text{V}$. L'intégration du débit thermique conduit à la détermination des chaleurs mises en jeu en faisant intervenir un facteur d'étalonnage d'origine électrique utilisant l'effet joule. Le calorimètre fait partie d'un ensemble muni également d'un "point froid" permettant de réaliser des pressions de vapeur d'eau contrôlées.

Comme le montre le schéma, ce dispositif délimite trois parties (Fig. 1): (i) l'enceinte de volume V_0 (connu) qui sert à l'étalonnage préalable des volumes V_1 et V_2 , (ii) l'enceinte de volume V_1 qui sert à stocker le gaz avant de l'introduire dans l'enceinte V_2 contenant l'adsorbant, et (iii) le volume V_2 qui contient les cellules (enceinte calorimétrique). Les valeurs des volumes V_1 et V_2 sont obtenus par la méthode de détentes successives d'hélium à partir de V_0 .

3.3. Méthodologie et conditions expérimentales

Préalablement à toute mesure, soit en thermogravimétrie, soit en volumétrie-calorimétrie, les échantillons sont séchés in-situ à 110°C sous vide dynamique d'environ 10^{-3} mbar ($1 \text{ mbar} = 101,325 \text{ Pa}$) pendant 24 h.

3.3.1. Thermogravimétrie

Une masse d'échantillon argileux d'environ 14 mg est placée dans une nacelle en aluminium suspendue à l'extrémité du ressort de la balance. A partir de l'état initial, l'état séché, l'échantillon toujours sous vide, est porté à température choisie pour l'isotherme, 25°C . Puis afin de réaliser la plus faible pression relative, l'eau du "point froid" est amenée à la plus basse température que peut donner le cryostat utilisé (3°C). Enfin, les équilibres de températures (l'échantillon θ , et, point froid θ_0) étant réalisés, les compartiments enceinte réactionnelle contenant l'échantillon et le point froid, sont mis en communication. Une adsorption d'eau se produit jusqu'à l'obtention d'un palier de masse. Lorsque θ_0 est augmenté d'un incrément $\Delta\theta$, ce qui entraîne un incrément Δp de pression, une nouvelle adsorption se produit conduisant à un nouveau palier de masse donnant un autre point de l'isotherme.

L'expérience est conduite de cette manière jusqu'à la saturation, c'est-à-dire $\theta = \theta_0$. La branche d'adsorption est ainsi tracée. Celle de désorption sera obtenue à partir des conditions de saturation, à savoir 25°C et 31,6 mbar, en diminuant progressivement la température θ_0 par incrément $\Delta\theta$. En définitive, l'isotherme à 25°C est réalisée par "points d'équilibre statiques", en montée et en descente de pression, à partir d'états de référence bien définis. Les incertitudes expérimentales sont de: $\pm 0,02$ mg sur la masse, $\pm 0,5^\circ\text{C}$ sur la température et de $\pm 0,1$ mbar sur la pression.

3.3.2. Calorimétrie

Une masse d'échantillon d'environ 500 mg est placée dans la cellule puis soumise, comme en thermogravimétrie, aux conditions d'activation déjà citées pendant 48 h. L'échantillon est ensuite mis à la température de travail (25°C) jusqu'à l'obtention d'une ligne de base de pente nulle. Le déroulement de l'expérience s'effectue en deux étapes.

(i) Une première étape consiste à stocker une quantité de gaz dans le compartiment V_1 à la pression d'équilibre désirée $p_{i,k}$ (Fig. 1).

(ii) Une deuxième étape consiste à détendre cette quantité connue de gaz, dans le volume V_2 contenant l'adsorbant et attendre l'équilibre. Au cours de cette opération, un thermogramme est obtenu résultant de l'effet thermique mis en jeu lors de l'adsorption du gaz par l'échantillon. Avant de réaliser une nouvelle expérience, il faut attendre l'équilibre aussi bien thermique (ligne de base de pente nulle) et mécanique (valeur constante sur le lecteur de pression notée $p_{i,k}$).

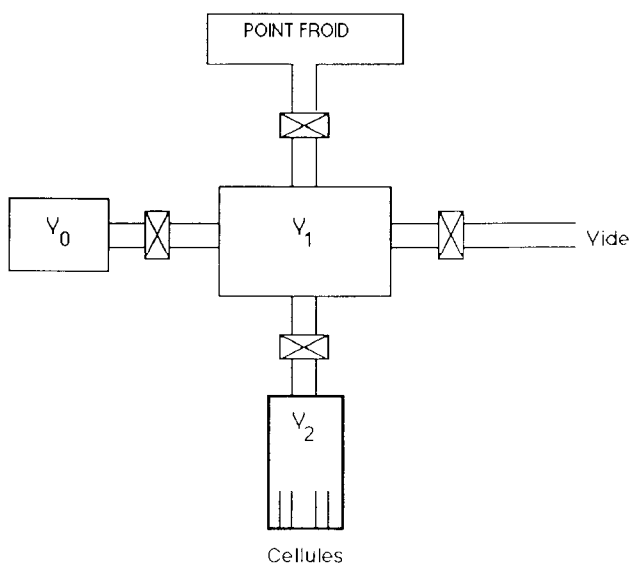


Fig. 1. Schéma du montage calorimétrie–volumétrie couplées.

Pour une expérience k , il est alors possible de déterminer simultanément la quantité Δn_k de gaz adsorbé et la quantité de chaleur dégagée, lorsque la pression évolue de $p_{i,k}$ à $p_{f,k}$. La quantité de matière Δn_k est alors donnée par l'expression

$$\Delta n_k = \frac{1}{RT} [V_1(p_{i,k} - p_{f,k}) - V_2(p_{f,k} - p_{f,k-1})]$$

$p_{f,k-1}$ étant la pression d'équilibre finale de l'expérience précédente $k-1$. La quantité totale de gaz adsorbé sous la pression finale $p_{f,k}$ est alors obtenue en faisant la somme de toutes les quantités Δn_k des expériences comprises entre 1 et k .

La quantité de chaleur dégagée est enregistrée sous forme de pic. A l'aide d'un étalonnage effectué par effet joule, l'intégration du thermogramme à l'aide d'un planimètre conduit à l'évaluation de la chaleur dégagée lors de l'adsorption de chaque quantité Δn_k . Un calcul d'erreur conduit à une incertitude relative de 10% sur les valeurs de ces chaleurs.

3.4. Minéral étudié

La montmorillonite de Camp-Berteau (Maroc) échangée au sodium a été préparée par échange cationique d'un échantillon naturel suivant un protocole expérimental mis au point au Laboratoire de Pédologie et de Géochimie de l'Université de Toulouse [26]. 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 formule structurale de l'échantillon est $[\text{Si}_{3,93}\text{Al}_{0,07}][\text{Al}_{1,39}\text{F}_{0,16}\text{Fe}_{0,01}\text{Ti}_{0,02}\text{Mg}_{0,37}\text{Ca}_{0,28}\text{Na}_{0,01}\text{K}_{0,04}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Sa composition chimique et sa capacité d'échange sont consignées dans le Tableau 1.

Tableau 1
Composition chimique de la montmorillonite de Camp-Berteau et capacité d'échange, c.e. *

Espèce	m/%	Cation	c.e./meq par 100 g
SiO ₂	60,7	Mg ²⁺	2,90
Al ₂ O ₃	19,00	Ca ²⁺	1,80
MgO	3,79	Na ⁺	96,84
CaO	4,00	K ⁺	0,00
Fe ₂ O ₃	3,24		
FeO	0,14		
TiO ₂	0,42		
NiO	0,00		
Na ₂ O	0,11		
K ₂ O	0,41		

* $\left(1 \text{ meq} \frac{\text{M}}{n} \times 10^{-3}, \text{ avec } n \text{ charge du cation}\right)$.

4. Considérations théoriques

Pour les expériences calorimétriques, on procède par incrément de pression Δp . Le système initialement dans un état (p_i, T_i, n_i) évolue vers un état final $(p_i + \Delta p, T_i, n_i + \Delta n)$. Au cours de cette réaction le volume de la cellule contenant l'adsorbant est constant, et, l'adsorption s'effectue en système ouvert à température constante. Dans ces conditions, la chaleur mesurée est une enthalpie intégrale moyenne dans le domaine de quantité de matière adsorbée Δn_a .

En effet, selon Letoquart et al. [27] la chaleur molaire mesurée sous les conditions précitées est reliée à l'énergie interne par l'expression

$$Q_m(T) = \tilde{U}_{m,a}(T) - U_{m,g}(T) - RT + \Delta p \frac{V_{\text{adsorbant}}}{\Delta n_a}$$

$$\tilde{U}_{m,a}(T) = \frac{1}{\Delta n_a} [n_k U_{m,a,k}(T) - n_{k-1} U_{m,a,k-1}(T)]$$

avec, $U_{m,a,k}(T)$, l'énergie interne molaire de l'adsorbant à l'équilibre à l'état final (défini par une quantité adsorbée n_k sous la pression p_k à la température T), $U_{m,a,k-1}(T)$, l'énergie interne molaire de l'adsorbant à l'équilibre à l'état initial (défini par une quantité adsorbée n_{k-1} sous la pression p_{k-1} à la température T), et, $\Delta n_a = n_k - n_{k-1}$, la quantité de matière adsorbée entre deux états d'équilibres successifs (définis sous les pressions p_k et p_{k-1} à la température T).

Or, dans les conditions expérimentales utilisées, le terme $\Delta p(V_{\text{adsorbant}}/\Delta n_a)$ est inférieur à 1%. Il est donc négligé, et, la chaleur molaire devient une enthalpie intégrale molaire moyenne

$$Q_m(T) = \tilde{H}_{m,a}(T) - H_{m,g}(T)$$

Les incréments de quantité de matière adsorbée Δn_a étant petits, cette enthalpie est assimilée à une enthalpie dérivée

$$Q_m(T) = \Delta_a \dot{H}_m(T)$$

5. Résultats expérimentaux et discussion

5.1. Isotherme d'adsorption–désorption de la vapeur d'eau à 25°C

5.1.1. Résultats

L'isotherme (Fig. 2) est représentée dans un diagramme à double échelle d'ordonnée $(p/p_0, n)$ et $(p/p_0, V)$: l'une prend en compte les quantités molaires d'eau adsorbée par gramme d'argile activée à 110°C, n , quantités calculées directement à partir des mesures expérimentales ($n = m/18$), l'autre considère les volumes d'eau adsorbés par gramme d'argile activée à 110°C, V , en supposant que l'eau adsorbée est comparable à un liquide ($V = m/\rho$ avec $\rho_{\text{eau},25\text{C}} = 0,99707 \text{ g cm}^{-3}$).

L'allure de l'isotherme d'adsorption–désorption de la vapeur d'eau par la montmorillonite sodique de Camp-Berteau est caractéristique d'un minéral argileux

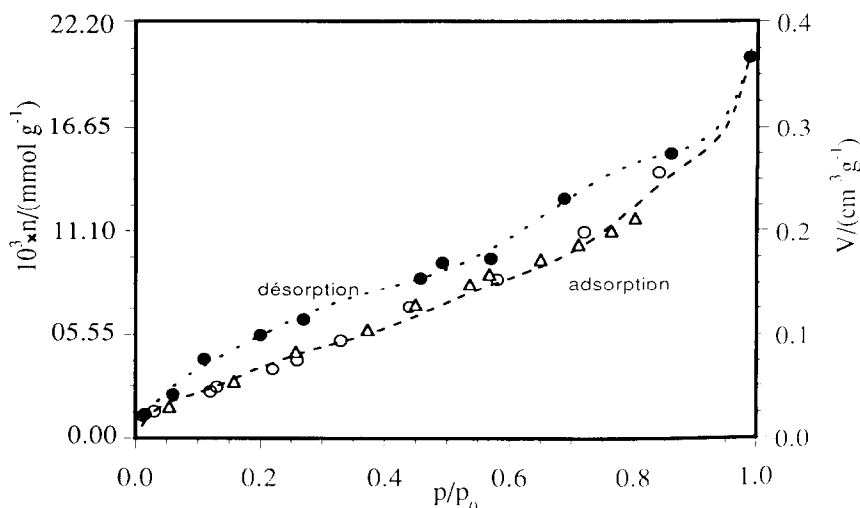


Fig. 2. Isotherme d'adsorption–désorption de vapeur d'eau à 298 K par la montmorillonite sodique de Camp-Berteau.

à substitution octaédrique [28]. L'isotherme présente une hystérèse dans tout le domaine de pressions relatives exploré ($0,05 \leq p/p_0 \leq 0,98$) et n'a pas une allure des isothermes types de la classification IUPAC [29]. Il y a une parfaite concordance entre la branche de l'isotherme d'adsorption obtenue par thermogravimétrie et par volumétrie. La présence de la boucle d'hystérèse traduit le phénomène d'irréversibilité dû à l'expansion structurale. Celle-ci est le résultat d'une part, de l'ouverture des feuillets et d'autre part, du fait que cette ouverture ne se produit pas simultanément pour tous les feuillets.

5.1.2. Modélisation

Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption et de désorption, les résultats sont modélisés à partir de trois théories.

- (i) La théorie BET [30], valable dans le domaine des pressions relatives $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$ qui conduit à l'analyse de l'adsorption monocouche.
- (ii) La méthode t [31], qui permet de faire la part de la microporosité et de la surface lors du processus d'adsorption.
- (iii) Le modèle FHH [31–34], utilisé dans le domaine des pressions relatives $0,3 \leq p/p_0 \leq 0,8$, qui caractérise le mécanisme d'adsorption multicouche.

5.1.2.1. La modélisation BET. Le modèle BET est utilisé dans le but d'évaluer le paramètre n_m (ou V_m), quantité de matière (ou volume) recouvrant la surface libre d'un solide, et, le paramètre C , constante liée à la chaleur d'adsorption de la première couche, qui donne des informations sur les forces des interactions adsorbant–adsorbant.

Dans le cas des minéraux argileux, il ne faut pas oublier que l'état d'activation de l'échantillon (état séché) ne correspond pas à un état anhydre. Pour la montmoril-

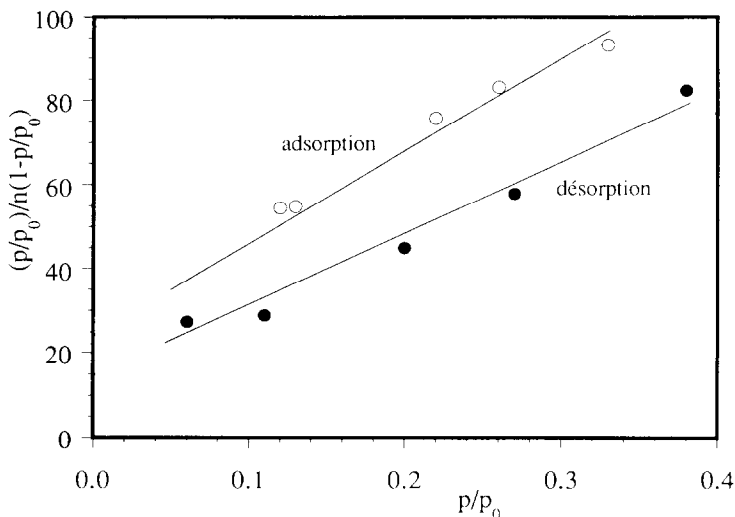


Fig. 3. Courbe BET du système H₂O(g)/montmorillonite sodique de Camp-Berteau à 298 K.

lonite sodique de Camp-Berteau, l'étude de la perte de masse en fonction de la température et des diffractogrammes RX correspondants montrent que l'état d'activation est un état d'hydratation compris entre 0 et 1 couche. Dans le système d'axe $(p/p_0, (p/p_0)/n(1-p/p_0))$ le modèle BET donne une droite de pente $(C-1)/Cn_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Cn_m$, valeurs conduisant au calcul des paramètres C et n_m (ou V_m). La linéarité s'observe dans le domaine $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$ (Fig. 3).

Les résultats de la modélisation BET relative à l'adsorption et la désorption de la vapeur d'eau dans le cas de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau, consignés dans le Tableau 2 font apparaître que l'énergie relative à la monocouche, E_1 , est légèrement supérieure à celle de liquéfaction de la vapeur d'eau ($43,9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Cette faible valeur de l'énergie d'adsorption s'explique par le fait que l'argile n'a pas été entièrement déshydratée. En effet, d'après Mamy [7], les premières molécules s'adsorbent très énergétiquement dans l'espace interfoliaire en formant des cales et

Tableau 2

Données du modèle BET du système H₂O(g)/montmorillonite sodique de Camp-Berteau

Processus et référence	C_{BET}	$(E_1 - E_l)/$ (kJ mol ⁻¹)	$S_{\text{BET}}/$ (m ² g ⁻¹)	$n_m/$ (mmol g ⁻¹)	$V_m(\text{liquide})/$ (cm ³ g ⁻¹)
Adsorption (Ce travail)	12	6,2	262	4	0,072
Désorption (Ce travail)	15	6,7	361	5,5	0,099
Adsorption [17]			200	3	0,054
Désorption [16]	4	3,4	444	6,8	0,123
Désorption [4]	11,4	5,9	378	5,7	0,103
Théorique [17]			358	5,5	0,099

diminuant les forces de cohésion interfeuillelet; les molécules suivantes s'adsorbent alors avec beaucoup moins d'énergie. L'activation de l'échantillon de montmorillonite Camp-Berteau n'a donc eu vraisemblablement aucun effet sur les molécules "cales" et l'énergie déduite du modèle BET est statistiquement significative des molécules d'eau remplissant un espace interfoliaire expansé, et, recouvrant la surface externe des particules.

La quantité de matière de la monocouche conduit au calcul de la surface spécifique. Les résultats consignés dans le Tableau 2 ont été obtenus en prenant pour l'aire d'une molécule d'eau la valeur de $10,8 \text{ \AA}^2$ [15]. La valeur de cette surface spécifique obtenue à partir de la branche de désorption est analogue à celle trouvée par d'autres auteurs, tandis qu'en adsorption la valeur se situe dans l'intervalle des deux valeurs trouvées dans la littérature (Tableau 2). Cette surface spécifique comprend la surface interne (espace interfoliaire) augmentée de la surface externe (surface des particules ou agrégats). Pour faire la part de ces deux contributions, une adsorption d'azote à 77 K a été réalisée. En effet, l'état séché étant un état interstratifié 0-1 l'azote ne s'adsorbe que sur la surface externe du minéral car le diamètre de la molécule d'azote (0,365 nm) est supérieur à l'écartement des feuillets (0,3 nm).

Or, l'isotherme d'adsorption d'azote (Fig. 4), montre la présence d'une microporosité non négligeable (adsorption importante en tout début de courbe) ce qui n'est pas le cas pour l'isotherme d'adsorption d'eau (Fig. 2). Ce phénomène est bien mis en évidence dans la représentation normalisée (Fig. 5) ($p/p_0, n/n_m$). Ce résultat est corroboré par les valeurs du paramètre C du modèle BET: en effet, pour l'azote C a une valeur très grande tandis que pour l'eau la valeur est de l'ordre de 12 (Tableaux 2 et 3) (Fig. 6). Pour accéder à la surface externe, il faut donc éliminer la contribution de la microporosité. Ceci est réalisé à partir de la méthode t .

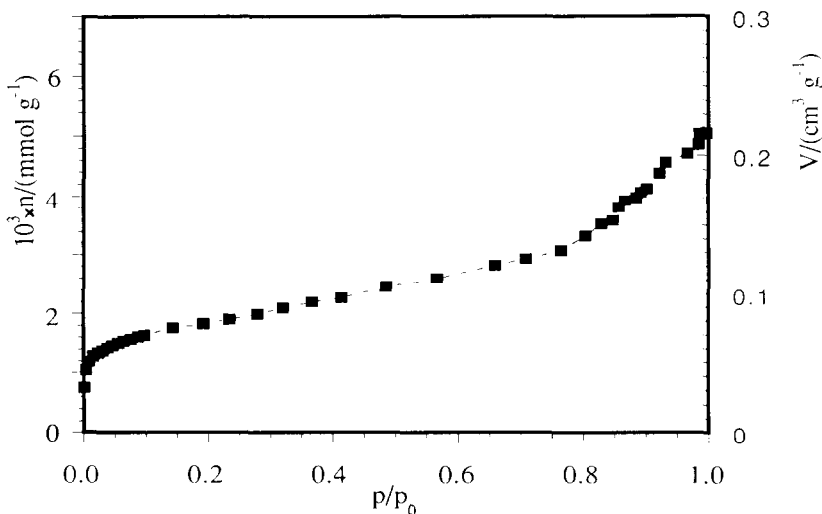


Fig. 4. Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau.

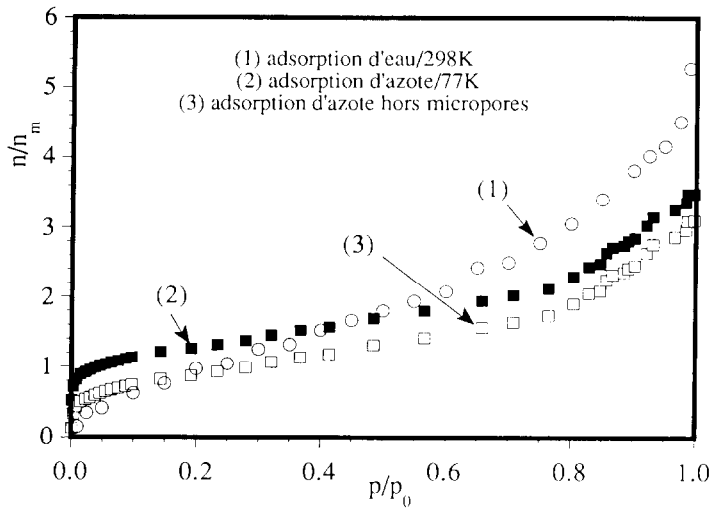


Fig. 5. Isothermes normalisées d'adsorption de la vapeur d'eau (298 K) et d'azote (77 K) de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau.

Tableau 3

Données du modèle BET du système N_2 /montmorillonite sodique de Camp-Berteau

Référence	C_{BET}	$(E_1 - E_i)/$ (kJ mol ⁻¹)	$S_{BET}/$ (m ² g ⁻¹)	$n_m/$ (mmol g ⁻¹)	$V_m(\text{liquide})/$ (cm ³ g ⁻¹)
Ce travail	> 1000	4,5	174	1,8	0,062
Fripiat et al. [17]			80		

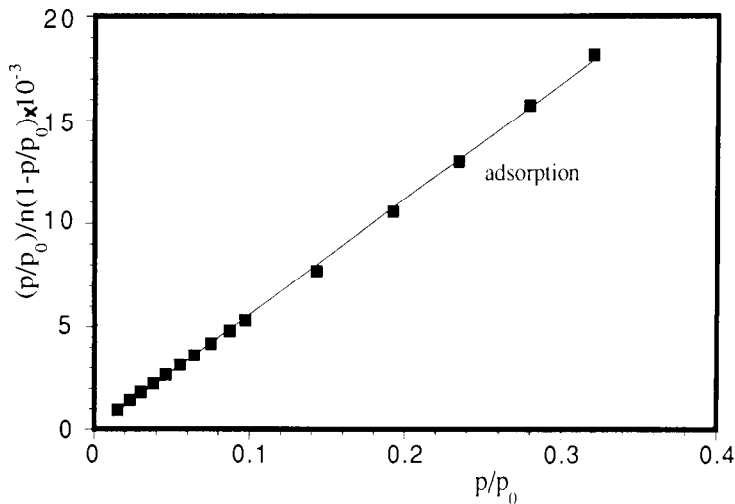


Fig. 6. Courbe BET du système N_2 /montmorillonite sodique de Camp-Berteau à 77 K.

5.1.2.2. *Courbe t*. La méthode *t* de De Boer et al. [31] consiste à décrire la variation de l'épaisseur statistique, $t = \sigma n/n_m$ (σ , épaisseur d'une couche monomoléculaire) des couches adsorbées en fonction de la pression relative p/p_0 . Le principe de cette méthode repose sur la comparaison de l'isotherme de l'échantillon étudié à celle d'un solide de référence non poreux à la même température.

En effet, l'isotherme du matériau étudié est une fonction $g(p/p_0, n) = 0$ et la courbe *t* du matériau de référence $h(p/p_0, t) = 0$. Suivant l'hypothèse que l'épaisseur statistique des couches adsorbées sur des surfaces analogues (énergétiquement ou/et chimiquement) ne dépend que de la pression relative, il est alors possible de substituer p/p_0 par *t* dans la fonction *g* à l'aide de la fonction *h* pour obtenir une isotherme du type $f(t, n) = 0$. Il s'en suit que si le matériau étudié est non poreux la courbe $n = f(t)$ est une droite passant par l'origine. En revanche, si le matériau présente une microporosité, la linéarité ne s'observe qu'à partir d'une certaine valeur de *t* et ne passe pas par l'origine. Dans les deux cas la surface du matériau est proportionnelle à la pente de la portion linéaire ($S = \text{pente} \times M/\rho(l)$, M = masse molaire de l'adsorbat, $\rho(l)$ = masse volumique de l'adsorbat liquide à la température de l'isotherme) et dans le deuxième cas l'ordonnée à l'origine donne la quantité d'adsorbat accessible aux micropores.

D'une part, comme on pouvait le prévoir à partir de l'allure de l'isotherme, la courbe *t* à l'azote de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau relève du deuxième cas (Fig. 7). La quantité d'azote accessible aux micropores est alors estimée à $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ et l'aire de la surface externe à $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Or, on remarque que la somme de "l'aire équivalente" correspondant à la quantité d'azote accessible aux micropores, $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, et de l'aire de la surface externe, $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, est du même ordre de grandeur que l'aire de la surface BET (Tableau 3). La méthode BET ne permet donc pas d'atteindre ici la surface externe du matériau. Elle renseigne sur

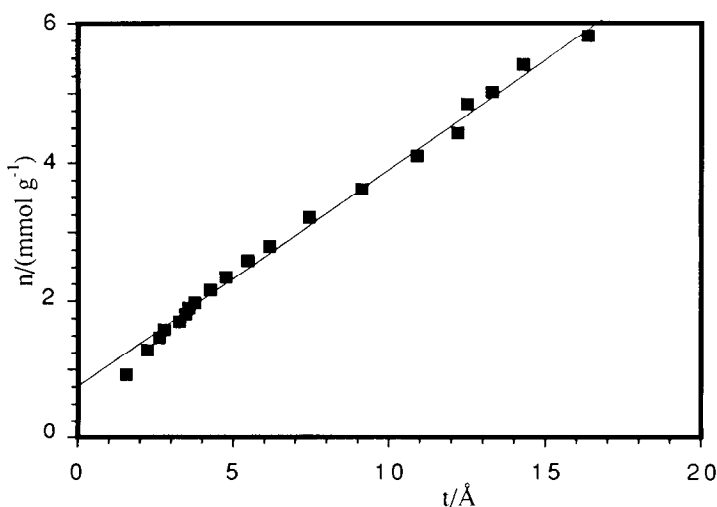


Fig. 7. Courbe *t* d'adsorption d'azote à 77 K de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau.

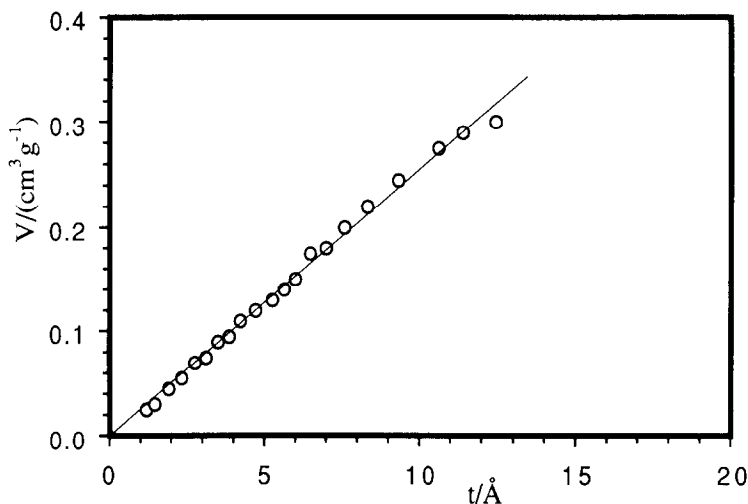


Fig. 8. Courbe t d'adsorption de vapeur d'eau à 298 K de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau.

une surface globale correspondant à celle de la microporosité (interagrégats) et la surface externe du minéral argileux.

D'autre part la courbe t de la vapeur d'eau (Fig. 8) montre dans un large domaine de pression relative ($p/p_0 < 0,95$) une droite passant par l'origine qui conduit à l'aire d'une surface comparable à celle obtenue par la méthode BET (Tableau 2). Ce résultat, joint au fait que l'isotherme normalisée (Fig. 9) d'adsorp-

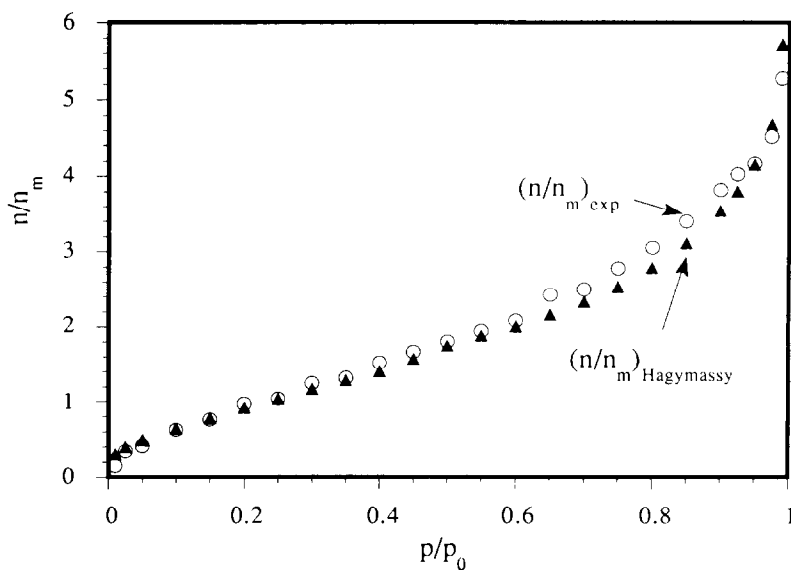


Fig. 9. Isothermes normalisées d'adsorption de vapeur d'eau de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau: \circ , ce travail; \blacktriangle , silices et silicates de Réfs. [35].

tion de la vapeur d'eau s'identifie à celle obtenue sur une série de silices et de silicates non poreux pour une même valeur de C_{BET} (analogie énergétique) [35], montre que dans le domaine de pression étudié le mécanisme d'adsorption de la vapeur d'eau s'identifie bien à celui de l'adsorption sur une surface et non dans un matériau poreux.

La comparaison des deux isothermes normalisées d'adsorption de vapeur d'eau et d'azote (Fig. 5) montre qu'au début de l'adsorption ($p/p_0 < 0,4$) la quantité d'eau adsorbée est faible et que les molécules d'eau n'accèdent pas aux micropores. Il est donc probable que les cations compensateurs de charges, sites hydrophiles, soient répartis en très faible quantité sur la surface externe formée par les surfaces basales. De plus, dans le cas de la montmorillonite sodique, il est bien connu que les cations Na^+ situés entre les feuillets sont localisés au fond des cavités hexagonales, et que de ce fait l'hydratation interfoliaire est faible. Cette hydratation devient plus importante à partir de $p/p_0 = 0,4$ pression relative de vapeur d'eau à partir de laquelle les cations Na^+ se déchaussent, migrent dans l'espace interfoliaire et s'hydratent.

Si en chaque point de l'isotherme d'adsorption d'azote la contribution de l'adsorption dans les micropores est soustraite, la courbe normalisée (Fig. 5 courbe 3) de l'azote coïncide approximativement avec celle de la vapeur d'eau jusqu'à $p/p_0 = 0,25$. Au delà de cette valeur, l'isotherme de vapeur d'eau est située bien au-dessus de celle de l'azote, montrant ainsi l'hydratation de l'espace interfoliaire.

Enfin, ces résultats conduisent à faire la part des aires de la surface interfoliaire et de la surface externe. Cette dernière de l'ordre de $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, est déterminée à partir des données de la courbe t à l'azote (Tableau 4) et la surface interfoliaire de l'ordre de $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ est donnée par la relation [16]

$$S_i = 2(S_{\text{BET}(\text{eau})} - S_{\text{ext}(\text{N}_2)})$$

5.1.2.3. La modélisation FHH. La modélisation FHH conduit à l'analyse de l'isotherme dans le domaine de l'adsorption multicouche. Elle est complémentaire à la modélisation BET. Le modèle, basé sur les forces d'interaction adsorbant–surface conduit à l'équation

$$\ln\left(\frac{p_0}{p}\right) = K_{\text{FHH}}\left(\frac{n_m}{n}\right)^3$$

avec $K_{\text{FHH}} = a/RT$ où a est en principe un paramètre calculable à partir des propriétés de l'adsorbant et du gaz adsorbable, et représente une fonction de

Tableau 4
Données des courbes t de la vapeur d'eau et de l'azote de la branche d'adsorption

Adsorbant	$S_{\text{externe}}/$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$n_{\text{micropore}}/$ (mmol g^{-1})	$S_{\text{micropore}}/$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$S_{\text{globale}}/$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Azote	110	0,7	68	178	174
Eau	260	0	0	260	262

l'énergie d'adsorption de la première couche. D'une manière plus générale l'exposant 3 est ajusté expérimentalement à une valeur s , et, le paramètre a est déterminé empiriquement. A cet effet, la constante K_{FHH} et l'exposant s sont obtenus par le tracé de la droite

$$\ln \frac{n}{n_m} = -\frac{1}{s} \ln \left(\ln \frac{p_0}{p} \right) + \frac{1}{s} \ln K_{\text{FHH}}$$

dans le système d'axe

$$\left(\ln \ln \frac{p_0}{p}, \ln \frac{n}{n_m} \right)$$

Dans le cas de l'adsorption de l'azote sur une série de silice, de chromate et de zirconie [36,37], plusieurs auteurs trouvent une valeur de s de l'ordre de 2,7 pour des surfaces spécifiques comprises entre 120 et 380 m² g⁻¹. Les déviations observées sont expliquées soit par l'existence d'une microporosité (augmentation de s) [38], soit par l'existence d'une mésoporosité (diminution de s), soit par la taille des particules de l'adsorbant (a et s croissent avec la taille de la particule) mais pratiquement pas à partir de la structure de la surface de l'adsorbant.

Dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau des valeurs de s , de 1 et 1,3 sont signalées avec pour adsorbants respectivement le graphite [39] et l'iodure d'argent [40]. Une application du formalisme FHH sur une série d'adsorbants hydrophiles (silice et alumine) et hydrophobes (silice) [41] constitués de particules de forme et de taille différentes, montre que l'hydrophobie entraîne une diminution de s d'une valeur moyenne de 2,5 à 1,2 ainsi qu'une diminution très importante du facteur énergétique a .

Pour le système H₂O(g)/montmorillonite sodique de Camp-Berteau (Fig. 10), on distingue, dans le domaine de pressions relatives 0,2–0,8, une portion de droite dont l'équation et les paramètres caractéristiques sont

$$\ln(n/n_m) = -0,675 \ln(\ln p/p_0) + 0,200$$

$$a = 3,34 \text{ kJ mol}^{-1} \quad s = 1,5$$

Statistiquement, à la limite inférieure, $p/p_0 = 0,2$, la monocouche est atteinte tandis qu'à la limite supérieure, $p/p_0 = 0,8$, on observe la formation de trois couches (surface totale: interne et externe).

La même modélisation faite dans le cas de l'adsorption de l'azote (Fig. 10) montre une linéarité dans le domaine de pressions relatives 0,04–0,93 avec

$$\ln(n/n_m) = -0,192 \ln(\ln p/p_0) + 0,400$$

$$a = 5,14 \text{ kJ mol}^{-1} \quad s = 5,21$$

L'augmentation de s dans le cas de l'adsorption d'azote par rapport à la valeur 2,7 est en faveur de la présence d'une microporosité. Par contre, la valeur relativement basse de s observée dans le cas de l'adsorption de l'eau est en faveur d'une "relative hydrophobie" qui ne peut s'expliquer ici que par le retard d'hydratation caractéristique de cette smectite sodique.

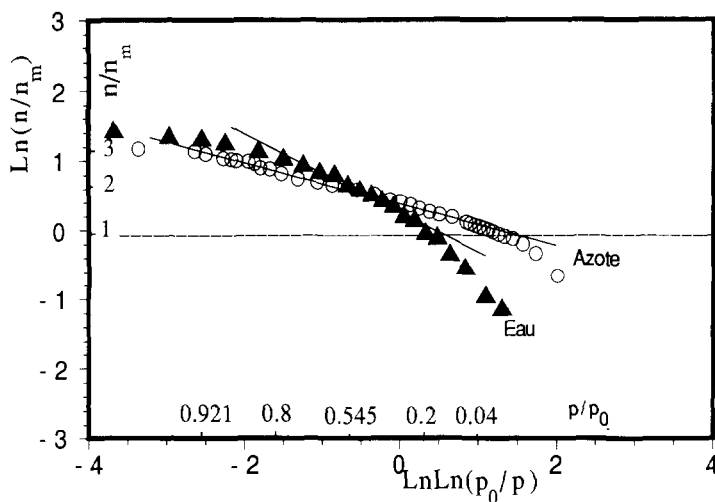


Fig. 10. Courbes FHH d'adsorption de vapeur d'eau (298 K) et d'azote (77 K) de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau.

5.2. Chaleurs calorimétriques

Le profil de la courbe représentant l'enthalpie d'adsorption (exprimée en valeur absolue) en fonction de la pression relative (ou de la quantité d'adsorbat) est caractéristique d'une smectite (Fig. 11). Elle présente des extrema liés à la prédom-

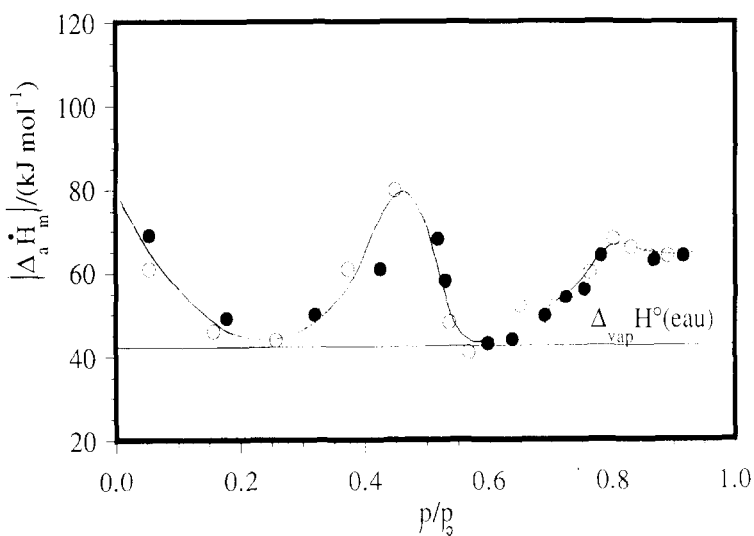


Fig. 11. Enthalpie molaire d'adsorption de vapeur d'eau à 298 K de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau en fonction de la pression relative.

inance du phénomène d'adsorption à la surface du matériau ou interfoliaire et à la migration des cations. En effet, l'effet thermique mesuré est le résultat de deux effets compétitifs de signes opposés: un effet exothermique dû à l'adsorption de la vapeur d'eau et un effet endothermique dû à l'expansion structurale et à la migration des cations compensateurs de charges dans l'espace interfoliaire.

Trois domaines sont à distinguer. (i) Le premier domaine défini pour des pressions relatives inférieures à 0,25, montre une décroissance de la valeur de l'enthalpie, traduisant un phénomène de moins en moins énergétique au fur et à mesure de l'adsorption de vapeur d'eau, jusqu'à une valeur proche de celle de vaporisation de l'eau. La quantité d'eau adsorbée dans cette étape est de $0,09 \text{ g g}^{-1}$ et le processus d'adsorption est bien décrit par le modèle BET. (ii) Le deuxième domaine défini pour des pressions relatives comprises entre 0,25 et 0,65 montre une croissance de la valeur de l'enthalpie jusqu'à 80 kJ mol^{-1} , suivie, à partir de $p/p_0 = 0,45$, d'une diminution brutale de cette enthalpie jusqu'à une valeur proche de celle de vaporisation de l'eau. La quantité d'eau adsorbée dans cette étape est de $0,105 \text{ g g}^{-1}$ et le processus d'adsorption est ici décrit par le modèle FHH. (iii) Le troisième domaine, défini pour des pressions relatives supérieures à 0,65 présente une augmentation de l'enthalpie suivie d'un maximum étalé vers $p/p_0 = 0,8$ de l'ordre de 65 kJ mol^{-1} . Jusqu'à $p/p_0 = 0,8$ le modèle FHH décrit le phénomène d'adsorption.

Le pic du deuxième domaine s'explique par une ouverture brutale de feuillets (augmentation de $|\Delta_a \dot{H}_m|$) suivie de la migration des cations et de leur hydratation (diminution de $|\Delta_a \dot{H}_m|$). D'après les données de la littérature, il ne peut en fait s'agir que d'une ouverture 1–2 puisque c'est au cours de la formation de la deuxième couche que les cations Na^+ se déchaussent de leurs cavités [7]. Ce déchaussement des cations se produit lorsque $p/p_0 = 0,4$ valeur à laquelle une diminution brutale de $\Delta_a \dot{H}_m$ est observée. A partir de ce raisonnement, le premier domaine ne peut être attribué qu'à une adsorption sur une surface externe et le remplissage 0–1 couche. Enfin, le troisième domaine doit correspondre à des états interstratifiés 1–2.

En effet, les phénomènes thermiques observés pendant l'adsorption sont conformes à ceux observés par d'autres auteurs [20,42] à savoir en particulier que la limite supérieure de remplissage de la première couche interfoliaire se situe à une pression relative de 0,25 et que le déchaussement des ions Na^+ n'intervient pas avant une pression relative de l'ordre de 0,40 au cours de l'hydratation de la deuxième couche. Ces résultats sont aussi corroborés par ceux de Mamy [7] et de Mering et Glaeser [8] à savoir que, jusqu'à une pression relative de 0,95, la montmorillonite sodique ne s'hydrate pas au delà de deux couches. Il est à noter également que la smectite étudiée au cours de ce travail présente des états 0–1 couche lorsqu'elle est mise sous vide, et, un état à deux couches lorsqu'elle est placées quelques jours en présence de vapeur d'eau dans un dessiccateur.

6. Conclusion

Les modélisations BET, méthode *t* et FHH des capacités d'adsorption de vapeur d'eau à 298 K et de l'azote à 77 K conduisent à faire le part de la microporosité

interagrégat de la montmorillonite sodique de Camp-Berteau, de sa surface externe et de sa surface interfoliaire. De plus, le retard à l'hydratation interfoliaire de cette smectite sodique se retrouve dans le modèle FHH par un abaissement de la valeur du paramètre s .

Des mesures directes de chaleurs d'adsorption en microcalorimétrie sous pression de vapeur d'eau, mettent en évidence les étapes successives de l'hydratation en accord avec les modélisations des données expérimentales des capacités d'adsorption.

Références

- [1] J. Mering et A. Oberlin, Electron optical study of smectites, 15th Natl. Conf. Proc., Clays Clay Miner., (1967) 3.
- [2] R. Karen et I. Shainberg, Clays Clay Miner., 23 (1975) 193.
- [3] A. Elm'chaouri et M.H. Simonot-Grange, Proc. 9th Int. Clay Conf., Strasbourg, France, 28 Aug–2 Sept. 1989, Sci. Géol. Mém. 87 (1990) 35.
- [4] A. Keherès, Thèse, Univ. P. Sabatier, Toulouse, 1983.
- [5] M.H. Simonot-Grange, S. Prillard et F. BelHamidi-Elhannouni, Interactions solide–liquide dans les milieux poreux, Technip., Paris, 1985, p. 159.
- [6] R. Glaeser et J. Mering, C.R. Acad. Sci. Paris, 267 (1968) 463.
- [7] J. Mamy, Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite: propriétés diélectriques et structure du film d'eau, Ann. Agron., 19(2/3) (1968) 175.
- [8] J. Mering et R. Glaeser, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 78 (1954) 519.
- [9] H. Pezerat et J. Mering, Bull. Gr. Fr. Argiles, 10 (1985) 25.
- [10] H. Pezerat et J. Mering, C.R. Acad. Sci., 265 (1967) 529.
- [11] U. Hoffmann, K. Endell et D. Wilm, Z. Kristallogr., 86 (1933) 340.
- [12] W. Bradley, E. Grim et L. Clark, Z. Kristallogr., 97 (1937) 216.
- [13] B. Hendricks et E. Jefferson, Am. Mineral., 23 (1938) 863.
- [14] H. Pezerat et J. Mering, Bull. Groupe Fr. Argiles, 10 (1958) 25.
- [15] R. Prost, Etude de l'hydratation des argiles: interactions eau–minéral et mécanismes de la rétention d'eau, Ann. Agron., 26 (1975) 5, 463.
- [16] R.W. Mooney, A.G. Keenan et L.A. Wood, J. Am. Chem. Soc., 74(6) (1952) 1367.
- [17] J.J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet et J. André, J. Phys. Chem., 69 (1965) 2185.
- [18] H. Van Olphen, J. Colloid Sci., 20 (1965) 822.
- [19] J.M. Cases, I. Berend, M. François, Jin Hong Min, F. Thomas, J.Y. Bottero, C.H. Pons, D. Tchoubar et G. Besson, Rev. Inst. Fr. Pét. Ann. Combust. Liq., 47(2) (1992) 232.
- [20] J.F. Quinson, M. Escoubes et R. Blanc, Bull. Groupe Fr. Argiles, 24 (1972) 49.
- [21] S. Prillard, Thèse Univ., Dijon, 1983.
- [22] I. Barshad, 8th Natl. Conf. on Clays Clay Miner., (1960) 84.
- [23] J.W. McBain et A.M. Baker, J. Am. Chem. Soc., 48 (1926) 690.
- [24] M.H. Simonot-Grange, Clays Clay Miner., 27(6) (1979) 423.
- [25] P. Barberi, Brevet CEA, N° EN, 701-9-831, 1970.
- [26] M.W. Kamel, Thèse Sci., Toulouse, 1981.
- [27] C. Létouart, F. Rouquerol et J. Rouquerol, J. Chem. Phys., 3 (1973) 559.
- [28] R. Glaeser et J. Mering, C.R. Acad. Sci., 265 (1967) 833.
- [29] IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the Determination of surface area and porosity, Pure Appl. Chem., 57(4) (1985) 603.
- [30] S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
- [31] J.H. De Boer, B.G. Linsen et Th.J. Osinga, J. Catal., 4 (1965) 643.
- [32] J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Oxford University Press, London, 1946.
- [33] G. Halsey, J. Chem. Phys., 16 (1948) 931.
- [34] T.L. Hill, Adv. Catal., 4 (1952) 212.

- [35] J. Hagymassy, J.R.S. Brunauer et R.Sh. Mikhaïl, *J. Colloid Interface Sci.*, 29 (1969) 485.
- [36] A.A. Rahman, Ph.D. Thesis, Brunel University, 1977.
- [37] F.S. Baker, Ph.D. Thesis, Brunel University, 1974.
- [38] P.J.M. Carrott, A.I. McLeod and K.S.W. Sing, *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface*, Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 403.
- [39] G.E. Boyd et H.K. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2383.
- [40] A.E. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.*, 28 (1968) 243.
- [41] A. Bencharaa, Thèse, Université Paris VII, 1991.
- [42] Ju.I. Tarasevich et F.D. Ovcharenko, *Adsorption des Minéraux Argileux*, Nauka, Moscow, 1975, p. 132.