Adsorption du méthanol par la montmorillonite (1)

Faïza Annabi-Bergaya

► To cite this version:

Faïza Annabi-Bergaya. Adsorption du méthanol par la montmorillonite (1). *Agronomie*, 1982, 2 (10), pp.947-950. hal-00884334

HAL Id: hal-00884334

<https://hal.science/hal-00884334>

Submitted on 1 Jan 1982

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Adsorption du méthanol par la montmorillonite (¹)

Faïza ANNABI-BERGAYA

C.N.R.S., Centre de Recherche sur les Solides à Organisation cristalline imparfaite, 1B, rue de la Férollerie, F 45045 Orléans Cedex.

RÉSUMÉ

*Adsorption,
Diffraction des R.X,
Infrarouge,
Méthanol,
Montmorillonite,
Microporosité.*

L'adsorption du méthanol gazeux par des montmorillonites Li, Na, Ba et Ca, a été simultanément caractérisée par trois techniques différentes : gravimétrie, diffraction des R.X et spectroscopie I.R.

Le recouplement des résultats a permis de mettre en évidence les points suivants :

1. Les quantités adsorbées, hors espace interlamellaire, sont loin d'être négligeables (environ 50 p. 100 du total adsorbé). Cette observation a été associée à l'existence d'une microporosité importante qui avait déjà été observée par PROST (1975) pour l'adsorption de l'eau par l'hectorite.

2. Le nombre de molécules directement liées au cation dépend de la nature de celui-ci. Il existe une corrélation directe entre le nombre de molécules coordonnées au cation et le champ créé par ce cation.

3. Deux types d'interaction influencent l'adsorption du méthanol :

a) l'interaction cation-dipôle d'une part,

b) la liaison hydrogène entre molécules adsorbées, d'autre part.

Ce deuxième type d'interaction a été sous-estimé jusqu'à présent ; il est probablement de première importance pour les liquides hautement associés, tels que l'eau par exemple.

SUMMARY

Adsorption of methanol by montmorillonite

*Adsorption,
X-Ray diffraction,
Infrared,
Methanol,
Montmorillonite,
Microporosity.*

The adsorption of methanol vapor by Li, Na, Ba and Ca montmorillonites has been followed simultaneously by three techniques : gravimetry, X-Ray diffraction and I.R. spectroscopy.

The combined results of these techniques showed that :

1. Adsorption outside the interlamellar space was far from being negligible (about 50 % of the total adsorption). This extralamellar adsorption was associated with the existence of significant microporosity, as already observed by PROST (1975) for the adsorption of water by hectorite.

2. The number of molecules directly coordinated to the cations depended on the nature of these cations. This number of molecules directly coordinated to the cation was correlated with the electrical field generated by the cation.

3. Adsorption of methanol was influenced by two types of interactions :

a) the cation-dipole interaction,

b) hydrogen bonding between adsorbed molecules.

This second type of interaction has been underestimated until now, and is probably of great importance for all highly associated liquids, such as water.

I. INTRODUCTION

Dans ce travail (ANNABI-BERGAYA, 1978), on a pu différencier qualitativement et quantitativement les différentes populations de méthanol adsorbé sur des montmorillonites homoioniques. Cette distinction a permis :

— d'une part, de mettre en évidence et d'estimer quantitativement une adsorption « extra-lamellaire » importante.

— d'autre part, de décrire les interactions au sein de la phase adsorbée.

Les facteurs invoqués pour décrire l'adsorption des molécules organiques par les montmorillonites sont nombreux (densité de charge du feuillet, sa distribution, nature du cation échangeable, etc...).

Dans le but de simplifier notre approche, nous n'avons utilisé qu'une seule montmorillonite, à savoir la montmorillonite de Camp Berteau, dont nous avons fait varier la capacité d'échange par rétrogradation du lithium à 240 °C (« Effet Hofmann-Klemen ») (HOFMANN & KLEMEN, 1950 ; GLAESER & MERING, 1967, 1971).

Le méthanol a été utilisé préférentiellement à l'eau, pour faciliter l'interprétation des spectres infrarouges.

Les échantillons ont préalablement subi plusieurs cycles d'adsorption-désorption où l'adsorbat est du méthanol anhydre pour éliminer au maximum l'eau d'hydratation initiale. On admet avoir atteint cet objectif lorsque la bande

(¹) Exposé présenté à la journée « L'eau aux interfaces : relations entre les états de l'eau, l'organisation et les propriétés des systèmes argile-eau ». Versailles 5-6 octobre 1981.

de déformation angulaire de l'eau située à 1630 cm^{-1} devient négligeable.

Nous avons alors mesuré les isothermes gravimétriques. A chaque point de l'isotherme, c'est-à-dire pour la même pression à l'équilibre, nous avons enregistré les diagrammes de diffraction des rayons X et les spectres infrarouges.

II. ESTIMATION DE LA SURFACE EXTERNE

L'utilisation simultanée des isothermes de désorption et des diagrammes de diffraction des rayons X a permis de distinguer les molécules adsorbées en dehors de l'espace interlamellaire (A) de celles adsorbées dans l'espace interlamellaire (B + C) (fig. 1) (ANNABI-BERGAYA *et al.*, 1979).

Figure 1

Représentation schématique de la localisation des différentes populations de méthanol adsorbé.

Schematic representation of the localisation of the different populations of adsorbed methanol.

En effet, pour les échantillons de charge élevée, 2 couches de méthanol sont adsorbées ($d_2 = 16,5\text{ \AA}$) aux pressions relativement élevées, alors qu'une seule couche est retenue ($d_1 = 13,2\text{ \AA}$) à pression nulle. Entre ces 2 états, une interstratification 2 - 1 couches est observée. Au contraire, avec les échantillons où la charge est minimale, on observe que la distance interréticulaire ne varie pas quelle que soit la pression d'équilibre ($d = 9,6\text{ \AA}$).

A partir de ces résultats, pour les échantillons de charge élevée et en utilisant l'équation de Hendricks et Teller (HENDRICKS & TELLER, 1942) qui définit la fonction d'interférence Φ en fonction du vecteur réciproque S :

$$\Phi_s = \frac{2 p(1 - p) \sin^2 \Pi S(d_2 - d_1)}{1 - 2 p(1 - p) \sin^2 \Pi S(d_2 - d_1) - p \cos 2 \Pi S d_1 - (1 - p) \cos 2 \Pi S d_2}$$

p = proportion des espacements d_1 ,

nous pouvons calculer, connaissant la surface occupée par une molécule de méthanol (soit $25\text{ \AA}^2$), une isotherme interne correspondant au remplissage de l'espace interlamellaire. En retranchant cet isotherme interne de l'isotherme expérimentale gravimétrique, nous obtenons une isotherme externe correspondant au méthanol adsorbé hors de l'espace interlamellaire. Cette isotherme coïncide, aux erreurs expérimentales près, avec l'isotherme gravimétrique de l'échantillon ayant la densité de charge la plus petite et dont la distance interréticulaire ne varie pas.

Tout ceci prouve qu'une isotherme totale gravimétrique est bien la somme de 2 isothermes:

Isotherme totale = Isotherme interne + Isotherme externe

De plus l'isotherme externe serait indépendante de la charge de l'argile.

Le nombre de molécules adsorbées sur la surface externe représente plus de la moitié des quantités totales adsorbées. Nous avons conclu alors à l'existence d'une microporosité importante que nous avons estimée en appliquant la méthode de Dubinin (DUBININ, 1966) et dont le bien-fondé de son application a été vérifié par la règle de Gurvitsch (GREGG & SING, 1967) (le même volume microporeux est obtenu quel que soit l'adsorbat utilisé).

En conclusion, nous pouvons dire que la contribution de la surface externe à l'adsorption de molécules organiques a été sous-estimée dans les travaux antérieurs, bien que d'autres auteurs soient arrivés aux mêmes conclusions. PROST (1975) a déjà constaté l'adsorption d'une quantité non négligeable ($\approx 70\text{ p. }100$) de molécules d'eau en dehors de l'espace interlamellaire d'hectorites. CHASSIN (1975) a aussi mis en évidence la présence d'une phase externe importante en étudiant l'adsorption simultanée de l'eau et des diols par de la montmorillonite calcique.

Ceci suggère que, dans l'étude d'espèces adsorbées par des smectites, il faut tenir compte qu'une fraction importante est en dehors de l'espace interlamellaire.

III. NATURE DES LIAISONS DANS L'ESPACE INTERLAMELLAIRE

La spectroscopie infra-rouge a permis de séparer, dans l'espace interlamellaire, les molécules (B), au voisinage immédiat des cations, des autres molécules (C) (fig. 1) (ANNABI-BERGAYA *et al.*, 1980, 1981). En effet, la décomposition du massif de vibration de valence OD de l'alcool adsorbé par une montmorillonite Ca a permis d'isoler une bande à 2607 cm^{-1} attribuée aux molécules d'alcool directement liées au cation saturant la C.E.C. de l'argile. Cette hypothèse est supportée par plusieurs observations:

— La fréquence observée correspond à celle d'un monomère perturbé: elle est comprise entre les fréquences de vibration du monomère et du dimère isolés dans des matrices d'argon (tabl. 1).

TABEAU 1

Fréquences des vibrations de valence OH ou OD dans le méthanol adsorbé, le méthanol solide et dans différentes espèces de méthanol obtenues par isolation matricielle dans l'argon à 20°K .

OH or OD stretching vibration frequencies in adsorbed methanol, solid methanol and in various species obtained by matrix isolation in argon at 20°K .

OH	OD	Espèces
3 660	2 706	Monomère
	2 650*	Méthanol-Mt-Na
	2 640*	Méthanol-Mt-Li
	2 635*	Méthanol-Mt-Ba
3 520*	2 607*	Méthanol-Mt-Ca
3 510	2 600	Dimère
3 260	2 415	Polymère
3 200		Alcool Solide

* Valeurs expérimentales.

* Experimental values.

— L'intensité intégrée diminue avec la densité de charge de l'argile.

— Cette bande persiste même après chauffage vers 300 °C sous vide, suggérant une forte interaction cation-méthanol.

— La fréquence de vibration dépend de la nature du cation ; plus le champ électrique créé par le cation est faible et plus la fréquence observée est élevée (tabl. 1).

Par ailleurs, la décomposition quantitative des spectres nous donne le nombre de molécules directement liées au cation. Ce nombre est presque constant dans un large domaine de pression, mais varie avec la nature du cation. Une corrélation directe existe entre ce nombre et le champ créé par ce cation. On observe que ce nombre est inférieur au nombre de molécules qui pourraient entourer directement le cation compte tenu des encombrements stériques ; il ne représente que 50 p. 100 des quantités adsorbées dans l'espace interlamellaire. Dans l'autre moitié, les molécules sont probablement liées entre elles par liaison hydrogène, ce qui est en accord avec le fait que les molécules de méthanol ont une grande tendance à s'associer entre elles ou avec toute autre molécule susceptible de former une liaison hydrogène.

En résumé, nous pouvons dire que 2 types d'interactions influencent l'adsorption du méthanol :

- liaison cation-dipôle,
- liaison hydrogène intermoléculaire.

Ce 2^e type d'interaction a été auparavant sous-estimé. Il est probablement de première importance pour les liquides hautement associés, tels que l'eau par exemple (KNÖZINGER, 1975).

IV. MODÈLES

Pour rendre compte de ces 2 types de liaison et de toutes les données expérimentales (espacement basal, nombre de molécules B et C) (tabl. 2), nous nous sommes inspiré de l'organisation du méthanol solide (TAUER & LIPSCOMB, 1952) pour présenter nos modèles (ANNABI-BERGAYA *et al.*, 1981) :

— Dans le cas de la montmorillonite-Li, les liaisons hydrogène dominant entièrement les liaisons cation-dipôle. Grâce à son petit rayon, l'ion lithium peut être incorporé dans la chaîne d'alcool sans trop de perturbation.

— Dans le cas des montmorillonites Na et Ba, les

TABEAU 2

Paramètres des modèles.
Parameters of models.

Cation	r_i (Å)	Δ (Å)	B	B + C	σ (Å ²)
Na	0,97	3,0	1	2	31
Li	0,68	3,0	1	3	19
Ba	1,34	3,0	2	5	24
Ca	0,99	3,5	4	4	25
Méthanol solide	—	3,2	—	—	17

r_i : rayon ionique.

r_i : ionic radius.

Δ : d_{001} — 9,7 Å.

B : nombre de molécules directement liées au cation déterminé par spectroscopie infrarouge.

B : number of molecules directly coordinated to the cation as determined by I.R. spectroscopy.

B + C : nombre statistique de molécules par cation à la monocouche, déterminé par la diffraction des rayons X.

B + C : average number of molecules per cation at the monolayer coverage, determined by X-Ray diffraction.

σ : surface apparente occupée par une molécule, déterminée à partir de l'isotherme interne à la monocouche.

σ : packing area of methanol molecules determined from the internal isotherm at the monolayer coverage.

différents paramètres que nous avons à considérer conduisent à des modèles avec des segments de chaîne de longueur variable.

— Dans le cas de la montmorillonite Ca, la situation est à l'opposé de la montmorillonite-Li ; l'ion calcium est alors l'élément organisateur brisant la chaîne et réorganisant la structure.

V. CONCLUSION

Ces modèles montrent clairement l'importance des liaisons hydrogène entre molécules, interaction qui impose l'organisation du méthanol dans l'espace interlamellaire. Le cation, dont l'importance n'est pas à négliger, influe sur cette organisation, soit par un effet stérique, soit par un effet de champ électrique ou électronique.

Reçu le 19 février 1982.

Accepté le 29 juin 1982.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Annabi-Bergaya F., 1978. *Organisation de molécules polaires adsorbées par la montmorillonite*. Thèse Doctorat d'Etat, Université d'Orléans, 118 p.

Annabi-Bergaya F., Cruz M. I., Gatineau L., Fripiat J. J., 1979. Adsorption of alcohols by smectites. I. Distinction between internal and external surfaces. *Clay Miner.*, **14**, 249-258.

Annabi-Bergaya F., Cruz M. I., Gatineau L., Fripiat J. J., 1980. III. Nature of the bonds. *Clay Miner.*, **15**, 225-237.

Annabi-Bergaya F., Cruz M. I., Gatineau L., Fripiat J. J., 1981. IV. Models. *Clay Miner.*, **16**, 115-122.

Chassin P., 1975. *Etude des interactions montmorillonite calcique-eau-diols. Hydratation des complexes montmorillonite-diols*. Thèse Faculté des Sciences Paris, 110 p.

Dubin M. M., 1966. *Porous structure and adsorption properties of active carbons. Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 2, 51-120. Ed. P. L. Walker Jr.

Glaeser R., Mering J., 1967. Effet de chauffage sur les montmorillonites saturées de cations de petit rayon. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **265**, 833-835.

Glaeser R., Mering J., 1971. Migration des cations Li dans les smectites di-octaédriques (effet Hofmann-Klemen). *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **273**, 2399-2402.

Gregg S. J., Sing K. S. W., 1967. *Adsorption Surface Area and Porosity*, 121-194. Acad. Press, London, N. Y.

Hendricks S. B., Teller E., 1942. X-Ray interference in partially ordered layer-lattices, *J. chem. Phys.*, **10**, 147-167.

Hofmann U., Klemen R., 1950. Verlust der Austauschfähigkeit von Lithium-ionen und Bentonit durch Erhitzung. *Z. anorg. allg. Chem.*, **262**, 95-99.

Knözinger H., 1975. *H-Bonds in systems of adsorbed molecules*. 1303-1318 (In : *The Hydrogen Bond*, Vol. III, Ed. Schuster P., Zundel G., Sanderly C.).

Prost R., 1975. Etude d'hydratation des argiles : interaction eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau. II. Etude d'une smectite (hectorite). *Ann. agron.*, **26**, 5, 463-535.

Tauer K. J., Lipscomb W. N., 1952. On the crystal structures, residual entropy and dielectric anomaly of methanol. *Acta crystallogr.*, **5**, 606-612.