



## Dénombrement des sites d'adsorption par mesure des propriétés de transport dans une bentonite-sodium déshydratée

### Counting of adsorption sites by measurement of transport properties in a dehydrated bentonite-sodium

A. Sassi<sup>1,\*</sup>, L. Bezzerouk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Recherche des Technologies Industrielles, Université de Tiaret, BP 78, 14000 Tiaret.

<sup>2</sup> Laboratoire de Synthèse et Catalyse, Université de Tiaret, BP 78, 14000 Tiaret.

Received 15 Jan 2016, Revised 04 Jun 2016, Accepted 07 Jun 2016

\*Corresponding author. E-mail: [sassi.ahmed14@gmail.com](mailto:sassi.ahmed14@gmail.com) (A. Sassi); Tel: +213 775589715

#### Abstract

The presence of negative charges on the surface as well as specific large surfaces, that these argillaceous materials develop, their confer an important properties of trapping of micropolluants contained in water. A conduction model in these disorganized solids was developed to count the number of adsorption sites, thanks to the introduction of the energetic parameter of the charge carriers. The application of an alternating electric field do appears a polarized conductivity and the current transport is due at a porters between these sites, where the electrical balance is locally disturbed, thereof constitute privileged adsorption centers; the implemented energies are in good agreement with theory.

*Keywords:* bentonite, sites, adsorption, organic compounds, conductivity, trapping.

#### Résumé

La présence de charges négatives en surface ainsi que les grandes surfaces spécifiques que développent ces matériaux argileux leurs confèrent d'importantes propriétés de piégeage des micropolluants contenus dans les eaux. Un modèle de conduction dans ces solides mal organisé a été développé afin de dénombrer le nombre de sites d'adsorption, grâce à l'introduction du paramètre énergétique des porteurs de charges. L'application d'un champ électrique alternatif fait apparaître une conductivité de polarisation et le transport du courant est dû à des porteurs entre ces sites, où l'équilibre électrique est localement perturbé, ceux-ci constituent des centres privilégiés d'adsorption; les énergies mises en œuvre sont en bon accord avec la théorie.

*Mots clés:* bentonite, sites, adsorption, composés organiques, conductivité, piégeage.

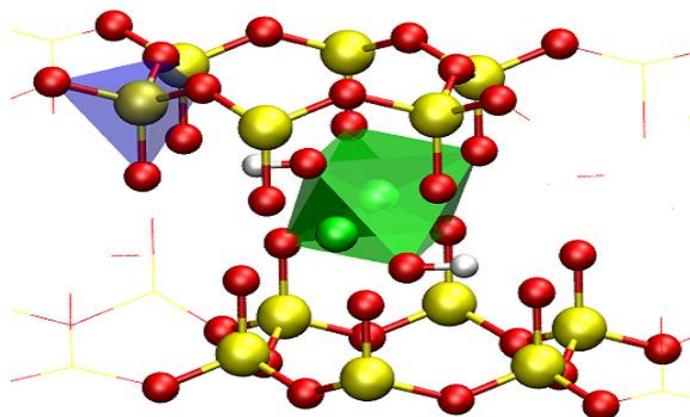
#### 1. Introduction

Les bentonites sont des matériaux connus depuis très longtemps, la structure de base est tridimensionnelle composée par la superposition de couches ; la maille est monoclinique avec deux motifs dont les paramètres cristallins sont les suivants :

$$a = 5,2 \text{ \AA} ; \quad 8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA} ; \quad 95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

Le paramètre (c) n'est pas constant et dépend de la nature du cation compensateur et de la quantité d'eau adsorbée, la distance entre les feuillets est donc variable dans la direction [001], à l'état sec pour les bentonites, elle est comprise entre 9,4 et 10 Å. Chaque cristal est constitué de quelques dizaines de feuillets qui déterminent les propriétés d'adsorption [1] qui sont le plus souvent semblables à celles des colloïdes.

Les bentonites sont des argiles gonflantes caractérisées par un feuillet constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (fig.1) et un certain nombre de couches d'eau.



**Figure 1 :** Superposition de couches tétraédriques et octaédriques dans une argile du type 2:1 Rouge : oxygène, jaune : silicium vert : couche octaédrique, bleu : couche tétraédrique

Les propriétés de surface expliquent pour une grande part l'intérêt porté aux bentonites ; il existe de nombreuses méthodes pour les étudier et chacune d'elles éclaire les problèmes envisagés, ce qui les rend complémentaires. Les bentonites ont la possibilité d'hydratation qui dépend du cation compensateur [2], elles constituent un centre d'intérêt privilégié dans divers domaines fondamentaux et appliqués ; ce sont des argiles gonflantes de la famille des montmorillonites [3] caractérisées par un feuillet constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, la caractéristique essentielle de ces matériaux est de posséder un certain nombre de couches d'eau entre les feuillets d'où une distance variable selon la direction  $\langle 001 \rangle$  ; à l'état sec, cette distance est comprise entre 9,4 et 10 Å. Des substitutions isomorphiques [4] s'effectuent en couches octaédriques entre  $Al^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  ce qui crée un déficit de charges positives faisant apparaître un excès de charges négatives qui seront compensés par des cations échangeables dont le nombre définit la capacité d'échange cationique (CEC) qui dans le cas des bentonites est de l'ordre de 80 à 150 meq/100 d'argile sèche [5]. La propriété d'échange de cations nous a incités à tenter de voir comment ces propriétés d'échange pouvaient évoluer en fonction de la nature du cation ; il existe des difficultés pour évaluer les énergies du fait que ces matériaux sont mal cristallisés en comparaison avec les zéolites [6].

## 2. Matériau et méthodes

Le matériau étudié est une bentonite de l'ouest algérien, la composition chimique du matériau est donnée dans le (Tab. 1) ; elle se présente sous forme de poudre grise contenant du quartz et de la cristobalite qui doivent être éliminés préalablement ; elle est généralement polluée par la matière organique ; par sédimentation, on récupère la fraction argileuse de taille inférieure à (2µm) puis les impuretés organiques sont éliminées par l'eau oxygénée. Les espèces minérales qui présentent un comportement argileux doivent présenter un état divisé dont la plus grande particule ne doit pas excéder les deux micromètres, elles présentent dans l'eau des suspensions colloïdales plus ou moins stables ; les particules d'argile ont la capacité de glisser les unes sur les autres d'où la notion de plasticité de ces matériaux. La capacité d'échange cationique (CEC) est de l'ordre de 90meq/100g d'argile sèche ; pour avoir des suspensions stables, les échanges doivent être effectués avec des cations sodium à partir des solutions ioniques choisies, les échanges sont répétés plusieurs fois tant que la CEC n'est pas atteinte, la composition chimique après échange au sodium est portée dans le (Tab. 2).

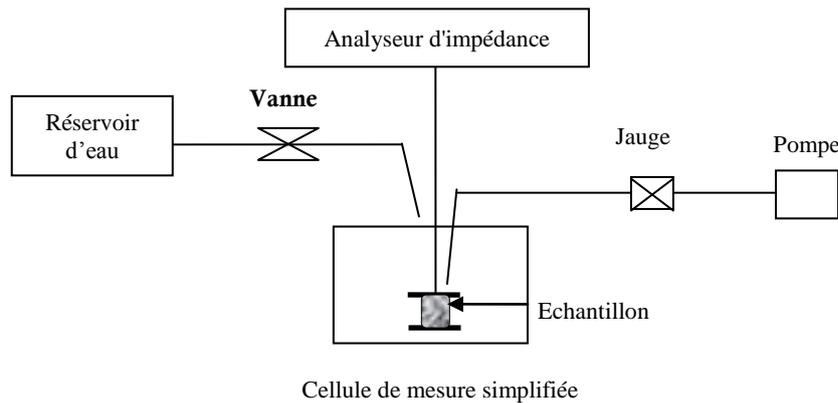
**Tableau 1 :** Composition chimique (% massique) de l'argile originale

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$SiO_2 / Al_2O_3$	$Na_2O$	$K_2O$	$CaO$	$TiO_2$
65,36	13,00	2,29	2,11	5,02	1,55	1,55	4,48	0,19

**Tableau 2 :** Composition chimique (% massique) après échange au sodium

Eléments	Si	Al	Na	Ti	Ca	Fe	Mg	K
Bentonite-Na	21,30	9,50	1,65	0,08	0,70	2,35	1,30	0,40

Les échantillons sont conditionnés sous forme de films (épaisseur de l'ordre de 0,3 mm) séchés puis placés entre deux électrodes de cuivre dans la cellule de mesure ; l'ensemble est assimilé à un circuit "RC" en parallèle, l'application d'un champ alternatif de fréquence donnée s'accompagne d'une réponse fournie par un analyseur d'impédance qui permet de relever les valeurs de la conductance et de la capacité, la conduite d'une expérience s'effectue selon la (Figure 2) ; par la technique de la spectroscopie d'impédance complexe (SIC), nous pouvons avoir accès aux phénomènes de polarisation où les grandeurs mesurables sont la conductivité et la permittivité ; lors des mesures en déshydratation on ferme le réservoir d'eau et on monte en température à environ 110 °C.



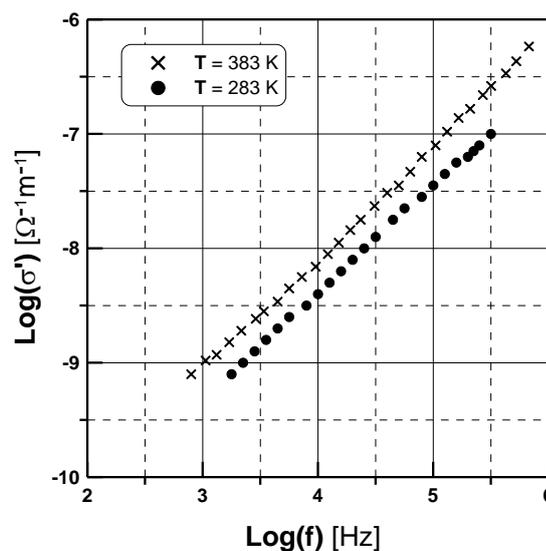
**Figure 2 :** Principe de mesure de la conductivité en fonction de la température de la bentonite sodium déshydratée

### 3. Résultats et discussions

Sur la figure 3 sont représentées en échelle logarithmique les variations de la conductivité en fonction de la fréquence d'une bentonite sodium déshydratée. Les mesures montrent qu'une conductivité de polarisation  $\sigma'(\omega)$  apparaît lorsque les échantillons sont soumis à un champ électrique alternatif ; cette conductivité peut être reliée le plus souvent à la pulsation du champ imposé par la relation

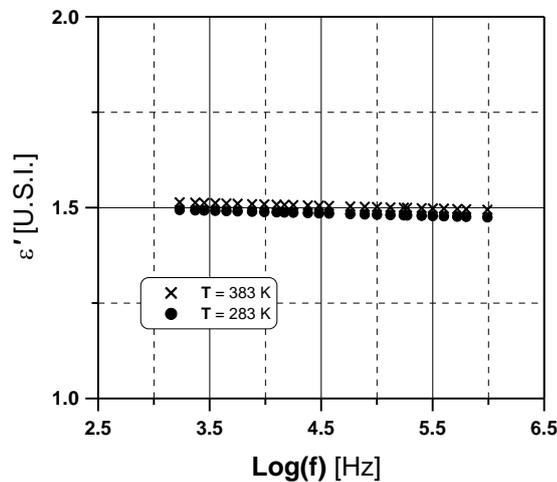
$$\sigma'(\omega) = A(T) \cdot \omega^s \quad (1)$$

$\sigma'$  : conductivité,  $\omega$  : pulsation et  $s$  : pente des droites.



**Figure 3 :** Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour une bentonite sodique sèche

On remarque que pour une température donnée, la conductivité croît linéairement avec la fréquence et on retrouve donc expérimentalement la loi bien connue (1). Sur la figure 4 sont représentées les variations de la permittivité réelle de la bentonite sodium déshydratée en fonction de la fréquence à différentes températures ; on remarque que la permittivité réelle est pratiquement indépendante de la fréquence et varie peu avec la température, ce comportement est relativement proche de celui d'un diélectrique parfait.



**Figure 4 :** Evolution de la permittivité réelle en fonction de la fréquence et à différentes températures relative à une bentonite sodique sèche

#### 4. Analyses et interprétations

Le processus peut être décrit en considérant chaque paire de sites comme un dipôle. Les protons sont des particules qui se répartissent suivant une distribution de Fermi-Dirac. La conductivité de polarisation [7], [8] peut se mettre sous la forme :

$$\sigma'(\omega) = \int_1^N \int_{R_0}^{R_\infty} \alpha(R) \cdot \rho(R) \frac{\omega^2 \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} dn \cdot dR \quad (1)$$

$n$  : nombre de paires de sites distants de  $R$  qu'on peut constituer avec  $N$  sites,

$\alpha(R)$  : polarisabilité liée à une charge en déplacement sur  $R$ ,

$\rho(R)dR$  : probabilité de réaliser un saut sur une distance comprise entre  $R$  et  $R+\Delta R$ ,

$\tau$  : temps de relaxation.

Chaque saut de porteur  $n$ 'est possible qu'entre deux sites intimement liés ; cela suppose que le nombre de paires doit être égal au nombre de sites [9] [10], la conductivité de polarisation peut s'écrire sous la forme

$$\sigma'(\omega) = N \int_{R_0}^{R_\infty} \alpha(R) \cdot \rho(R) \frac{\omega^2 \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} dR \quad (2)$$

$\alpha(R)$  est une fonction bien connue [11] qui peut se mettre sous la forme

$$\alpha(R) = \frac{e^2 R^2}{3kT} \quad (3)$$

$\rho(R)dR$  : densité de probabilité dépend de ( $W$ ) hauteur de la barrière de potentiel pour réaliser un saut [12].

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{W}{kT}} \quad (4)$$

Il est plus commode de faire un changement de variable qui permet d'exprimer la valeur de  $\rho(R)dR$  en fonction de  $\tau$ .

$$\rho(R)dR = g(\tau)d\tau = \frac{kT}{W_M} \frac{d\tau}{\tau} \quad (5)$$

$W_M$  : énergie potentielle du proton piégé dans son site, on établi une relation entre  $W$ ,  $W_M$  et  $R$  [13].

$$W_M - W = \frac{2e^2}{\varepsilon \cdot R} \quad (6)$$

On obtient finalement l'expression :

$$\sigma'(\omega) = \frac{4N \cdot e^2}{3W_M} \left( \frac{e^2}{\varepsilon \cdot W_M} \right)^2 \left( \frac{1}{\tau_0} \right)^\beta \omega \int_{\tau_0}^{\tau_\infty} \tau^\beta \frac{\omega}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} d\tau \quad (7)$$

où

$$\beta = \frac{2kT}{W_M} \quad (8)$$

L'exploitation de cette relation permet bien de retrouver la forme expérimentale

$$\sigma'(\omega) = A(T) \cdot \omega^s \quad (1'')$$

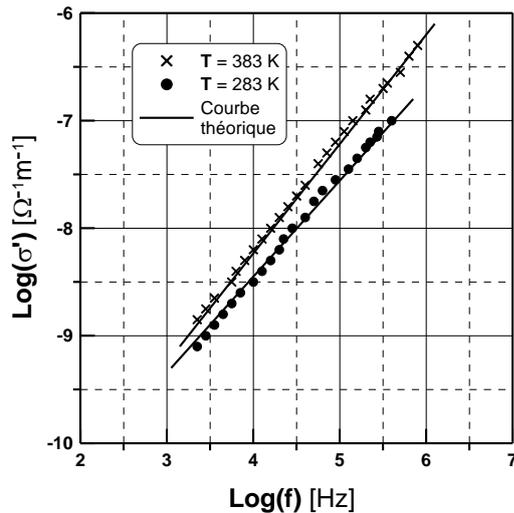
on aboutit par analogie avec la loi de Debye à l'expression de la permittivité réelle en fonction de la fréquence [14] ; les paramètres déterminés à partir de cette étude sont portés dans le (Tab.3).

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\sigma'(\omega)}{\sigma'(\omega \rightarrow 0)} \quad (9)$$

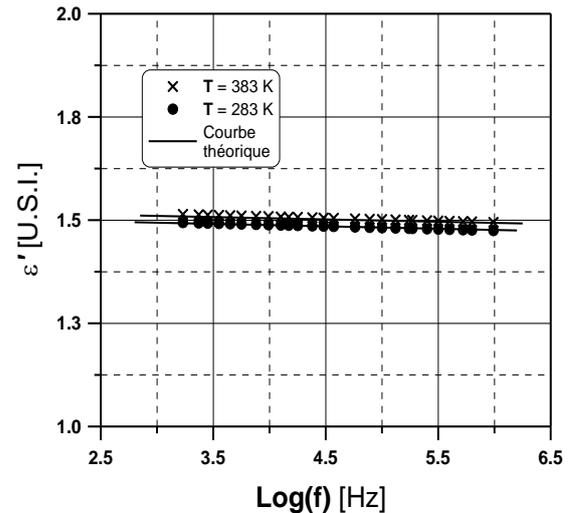
**Tableau 3 :** Paramètres déterminés à partir des mesures expérimentales de la conductivité de polarisation

Températures (°K)	$W_M$ (eV)	$N \times 10^{-16}/\text{cm}^3$	$\varepsilon'$ (USI)	Pente s
283	2,50	3,10	1,52	0,98
318	2,50	3,42	1,51	0,98
328	2,48	3,61	1,51	0,98
338	2,45	4,0	1,50	0,98
353	2,50	4,90	1,50	0,97
368	2,40	4,82	1,51	0,97
383	2,30	5,50	1,50	0,97
398	2,37	5,73	1,49	0,97
407	2,35	6,13	1,50	0,97
417	2,30	6,30	1,49	0,97

**Figures 5 et 6 :** sont représentés les points expérimentaux et les courbes théoriques correspondant à l'exploitation d'une série de mesures [15] ; la coïncidence observée conforte le bien fondé de l'interprétation par le modèle proposé. Les principaux paramètres ainsi calculés sont portés dans le tableau 3 (où nous avons choisi deux températures de mesure).



**Figure 5 :** Comparaison des résultats expérimentaux à la théorie pour la variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour une bentonite sodique sèche



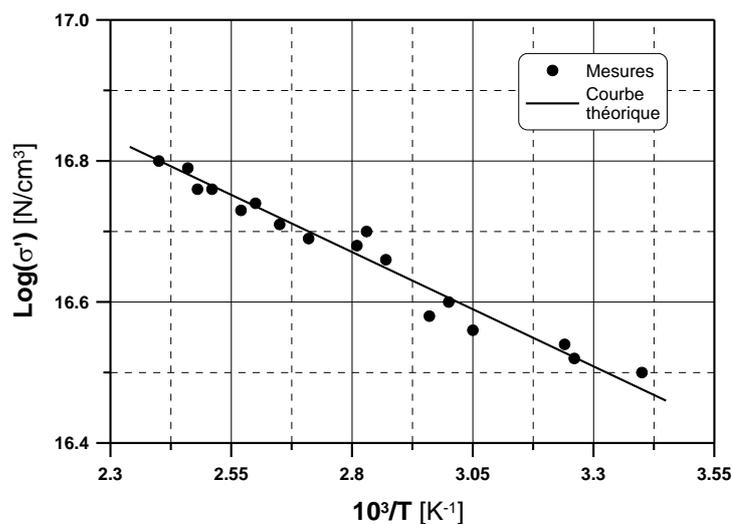
**Figure 6 :** Comparaison des résultats expérimentaux à la théorie pour l'évolution de la permittivité réelle en fonction de la fréquence et à différentes températures relative à une bentonite sodique sèche

**Figure7 :** Sont représentés les variations du nombre de sites en fonction de l'inverse de la température ; on peut constater que le nombre de sites participant à la conductivité varie en fonction de la température, suivant une loi de la forme :

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (10)$$

On peut déduire les valeurs de :  $N_0 = 3,5 \cdot 10^{17} \text{ sites / cm}^3$  et  $\Delta E = 0,062 \text{ eV}$ .

Le nombre d'équivalent correspondant à la surface accessible est de  $0,605 \cdot 10^{-3} / \text{g}$ , en adoptant comme masse molaire de la bentonite sodium la valeur  $742 \text{ g}$  et pour masse volumique  $2,6 \text{ g/cm}^3$ , on obtient la valeur de  $2 \cdot 10^{17} \text{ sites/cm}^3$ . Il est remarquable de comparer les valeurs déterminées à partir de nos mesures et celles calculées [16] ; la valeur de l'énergie que nous avons trouvée est tout à fait semblable à la modification d'énergie potentielle provoquée par le déplacement d'une charge au voisinage d'un ion ( $\text{Na}^+$ ) dans une bentonite déshydratée [17].



**Figure 7 :** Variation du nombre de sites participant à la conductivité en fonction de la température dans une bentonite sodique sèche

## Conclusion

Les mécanismes de transport du courant dans ces matériaux sont liés à des sauts de protons entre des sites intimement liés et la notion de désordre protonique est un élément interprétatif utilisable dans le cas des bentonites déshydratées et échangées par le cation sodium ; la notion de sauts de cations échangeables peut être envisagée, elle fera l'objet d'une autre étude ; nous avons pu montrer expérimentalement l'existence d'une conductivité de polarisation. Nous avons envisagé un calcul conduisant à déterminer le nombre de sites responsables des propriétés de transport des charges ce qui laisse supposer que ces sites participent au mécanisme d'adsorption ; les rapprochements que nous avons fait sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons pu montrer que la permittivité réelle est une fonction pratiquement indépendante de la fréquence et varie peu avec la température, ce comportement est proche de celui d'un diélectrique parfait [18]. Les énergies que nous avons pu déterminer possèdent des valeurs semblables à celles définies au cours de la réhydratation [19]. Le déplacement des protons d'un site à un autre dépend de la structure du matériau [20] [21]. Les sites dénombrés par cette méthode peuvent constituer des centres de piégeage des gaz et en particulier la sorption du CO<sub>2</sub> où les mécanismes d'hydratation des bentonites jouent un rôle non négligeable [22] et [23].

## Références

1. Daniel D.E., Shan H.Y., Anderson J.D., Effects of partial wetting on the performance of the bentonite component of a geosynthetic clay liner, *Proceedings Geosynthetics'93*, Vancouver B. C. (1993) 1483-1496.
2. Mering J., Glaeser R. *Bul. Sté Fr. Min. Crist.*, LXXVII (1954) 519.
3. Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des argiles*, Tomes 1 et 2, Masson, Paris (1982).
4. Mering J., *Bul. Sté chim. Fr.*, 218D 16(v) (1949).
5. Matrod A.B., Thèse de Doctorat, Montpellier (1985).
6. Pamba M., Thèse de Doctorat, Montpellier (2000).
7. Giuntini J.C., Jabobker A. et Zanchetta J.V., *Solid State Ionics* 14 (1984) 249.
8. Pollak J.M., *Phil. Mag.* 53 (1971) 519.
9. Elliot S.R., *Sol. St. Communications* 27 (1978) 749.
10. Pollak M. and Geballe T.H., *Phys Rev.* 122 (1961) 1742.
11. Philibert J. and Adda Y., *La diffusion dans les solides*, PUF (1969).
12. Giuntini J.C., Thèse de Doctorat, Montpellier (1981).
13. Giuntini J.C. et al., *J. of Non Crist. Sol.* 85 (1986) 79.
14. Giuntini J.C. et al., *Clay Min.* 32(1997) 13.
15. Sassi A., Thèse de Doctorat, Montpellier (1987).
16. Calvet R., Thèse de Doctorat, Paris (1972).
17. Calvet R., Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs, *Ann. Agr.* 24 (1973) 77-217.
18. Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J., Schroeder P.A., Dielectric properties of smectite clays, *J. Phys.Chem.Sol.* 57, 12 (1996) 1897-1906.
19. Laird D.A. et Shang C., Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in 2:1 expanding phyllosilicates, *Clay and Clay Min.* 45 (1997) 681-689.
20. Aliouane H. et al., Investigation and protonic conductivity of H-montmorillonite, *Solid State Ionics* 148 (1-2) (2002) 103-110.
21. Rhouta B. et al. Proton Conductivity in Al-Stevensite pillared clays, *M.J. Condensed Mater.* 7 (1) (2006) 77-81.
22. Cases J.M., Bérend I., François M., Uriot J.-P., Michot L.J., Thomas F., Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite 3. The Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> exchanged forms, *Clay and Clay Min.* 45 (1997) 8-22.
23. Cases J.M., Bérend I., François M., Uriot J.-P., Thomas F., Poirier J.E., Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite 1. The Sodium Exchanged Form, *Langmuir*, 8 (1992) 2730-2739.