

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

Adsorption des gaz à l'interface solide-gaz

L'adsorption est un phénomène de surface où il y a fixation ou bien accumulation des molécules de fluide à la surface d'un solide.

L'adsorption est une technique efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dont les constituants sont différents par leur structure chimique, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques

Le solide est appelé **adsorbant** et la substance qui s'adsorbe est **l'adsorbat** que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

1. Différents types d'adsorption

Deux types d'adsorption peuvent se produire selon la façon positionnement des molécules de fluide à la surface du support: * Adsorption physique. * Adsorption chimique.

1.1 Adsorption physique

L'adsorption physique (**Physisorption**) elle est non spécifique (elle est générale). Elle est similaire au processus de condensation, phénomène réversible. Les forces attirant les molécules fluides à la surface du solide sont relativement faibles et la chaleur libérée durant le processus d'adsorption (exothermique) est de 0,5 à 5 Kcal/mol. L'équilibre entre la surface du solide et les molécules de gaz est atteint rapidement.

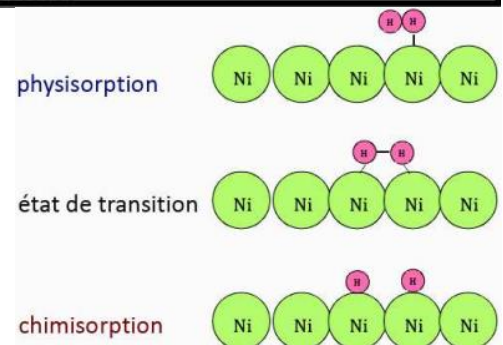
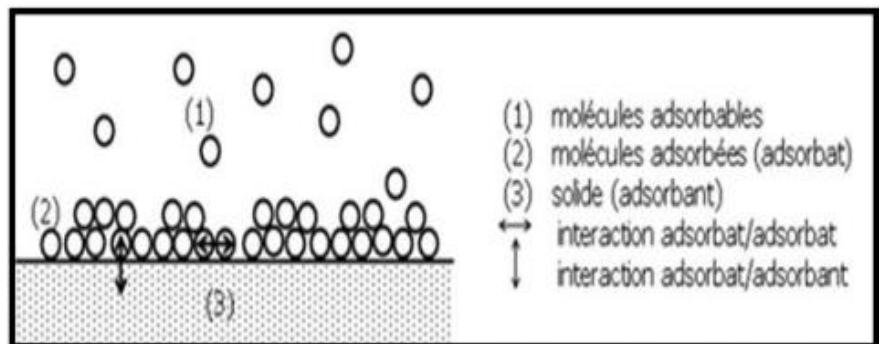
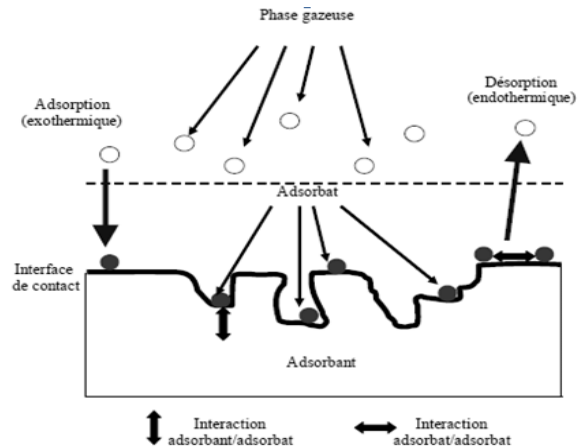
Dans ce type d'adsorption, la durée d'accumulation de la substance adsorbée est courte et la surface de l'adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé (Interactions par Forces de van der Waals)

1.2. Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique est une interaction chimique qui est due à la formation de fortes liaisons chimiques, entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par rapport à l'adsorption physique, selon Langmuir, les molécules adsorbées sont retenues à la surface par le même type de forces que celles ayant lieu entre les atomes dans les molécules.

A cause de la chaleur d'adsorption élevée, l'énergie possédée par les molécules chimisorbées est différente de celles des molécules isolées.

Chimisorption : Formation de nouvelles liaisons chimiques (il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat) le processus est alors beaucoup moins réversible.



Adsorption physique versus adsorption chimique.

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Van der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique

Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

2. Paramètres affectant l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui est influencée par plusieurs paramètres liées au support et au substrat, il s'agit de :

2.1 Taille des molécules adsorbés

La disposition des molécules sur la surface du support peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support est à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat.

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du port d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

2.2 Vitesse d'adsorption Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, un exemple sur l'adsorption des gaz, c'est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage au travers d'une cartouche de masque à gaz ne dure qu'une fraction de seconde

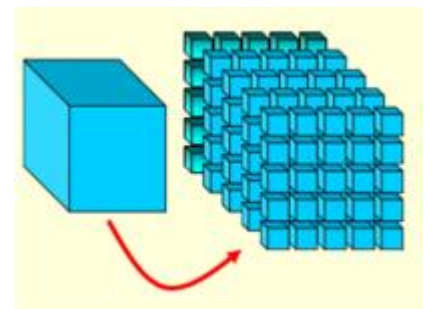
Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

Surface spécifique

La surface spécifique désigne la surface réelle d'un objet par opposition à sa surface apparente. Appelée aussi « Aire massique » la surface spécifique représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g .

Prenant l'exemple d'un cube, si on découpe ce cube en 125 petits cubes identiques la surface spécifique augmente de 5 fois de sa surface initiale. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale.



Porosité ///

4. Chaleur d'adsorption

L'adsorption de molécules de gaz se traduisant par leur immobilisation (elles sont restreintes dans leurs mouvements), elle s'accompagne d'une diminution d'entropie. Comme l'adsorption implique aussi une diminution d'énergie libre, on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique (***) que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative. Ainsi, on peut dire que tous les processus d'adsorption sont exothermiques.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad **$$

Le phénomène d'adsorption est forcément exothermique car : pour qu'une transformation chimique soit thermodynamiquement possible, il faut que $\Delta G < 0$. Or une molécule adsorbée se déplace dans un espace à deux dimensions (interface), donc sa mobilité est réduite par rapport à la phase gazeuse (avant adsorption). Ceci $\implies S \searrow \implies \Delta S = S_{ad} - S_{gaz} < 0$ dans ce cas pour avoir un $\Delta G < 0$ il faut absolument disposer d'une $\Delta H_{ad} < 0$ car $\Delta G_{ad} = \Delta H_{ad} - T \Delta S_{ad} < 0$, d'où l'exothermicité de l'adsorption.

5.Capacité d'adsorption

C'est la quantité de l'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant à une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g)

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (L).

m : Masse du support (g).

6.Les isothermes d'adsorption :

Sont des courbes expérimentales représentant les variations (masse ou volume) de l'adsorbat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, les quelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :

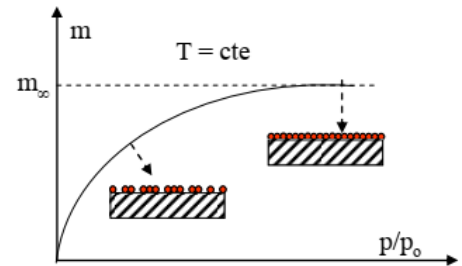
- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Classification des isothermes d'adsorption :

Les mesures expérimentales des quantités adsorbées V en fonction de la pression P à température constante T , peuvent être représentées sous la forme de courbes isothermes d'adsorption $V = f(P)$, ou $m = f(p/p_0)$.

- Isotherme de type I

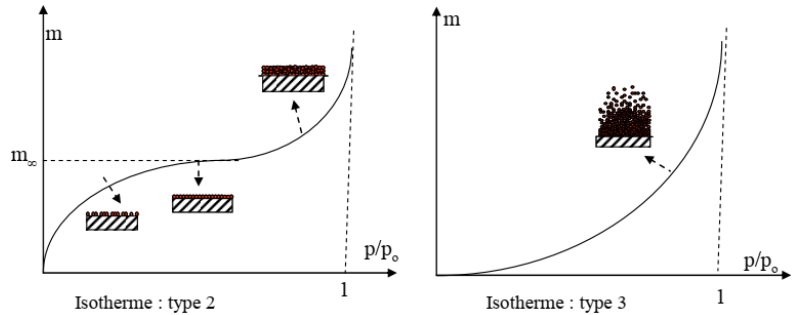
Isotherme de Langmuir, faible surface externe, adsorption monocouche à saturation, Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat (adsorption chimique)

**- Isotherme de type II**

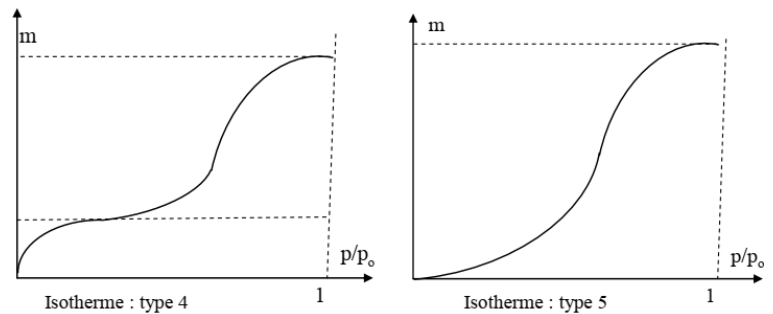
Isotherme en S, physisorption, adsorption multicouche sur des solides non (ou peu) poreux.

- Isotherme de type III

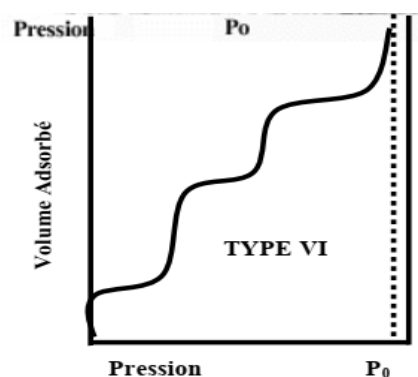
Elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction, donc il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption, de plus, la surface du solide n'est pas homogène.

**- Isotherme de type IV et V**

Caractérisent bien la présence de pores et de capillaires dans l'adsorbant : les parties inférieures de ces courbes sont analogues à celles des types II et III, et ceci pour les mêmes raisons, mais leurs parties supérieures pourraient s'expliquer par le remplissage des capillaires, qui est terminé à une pression inférieure à la pression saturante.

**-Isotherme de type VI**

Présente plusieurs "marche" : processus d'adsorption par couche, surface non poreuse uniforme, hauteur de la marche représente la capacité de la monocouche.

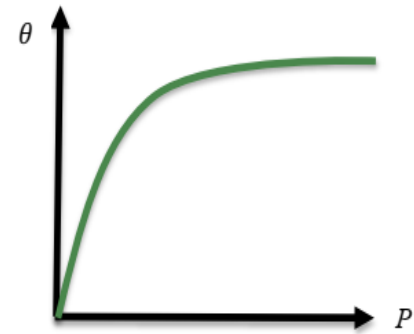
**7.Modèle d'isothermes d'adsorption**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation existant entre le développement de l'adsorption et la pression du gaz à adsorber à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

7.1. Isotherme de Langmuir :

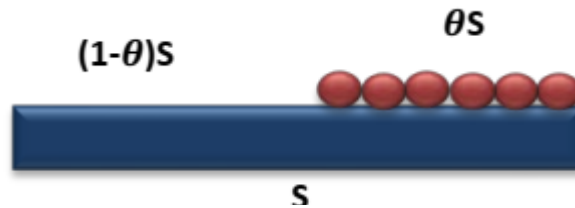
La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface du solide est uniforme, tous les sites sont identiques.
- ✓ Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption est localisée et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quel que soit le taux de recouvrement.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées à la surface.
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- ✓ L'adsorption se produit en monocouche.



Représentation de l'isotherme de LANGMUIR.

Variation de la fraction de la surface occupée en fonction de la pression.



Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface.

Soient S la surface réelle du solide et θ la fraction de ce solide recouvert par des molécules

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} = \frac{V}{V_m}$$

$$\theta = \frac{\text{nombre de molécules sorbées}}{\text{nombre maximal de molécules pouvant être sorbées}}$$

Avec :

$b = \frac{k_{ads}}{k_{dés}}$ le coefficient d'adsorption c'est une constante d'équilibre qui indique l'affinité de l'adsorbat envers la surface (capacité d'adsorption à la saturation).

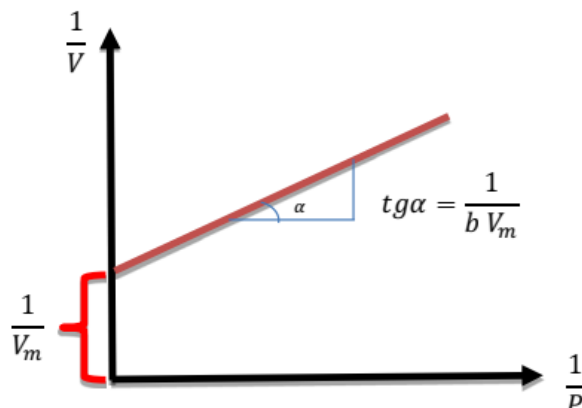
V : volume adsorbé par quantité d'adsorbat.

V_m : volume maximale adsorbable qui correspondant au recouvrement par une couche monomoléculaire de soluté sur toute la surface accessible du solide.

À une pression quelconque, il est préférable de transformer la fonction hyperbolique $\theta = f(P)$ en une fonction linéaire ; sous la forme :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{b V_m} \times \frac{1}{P}$$

$\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{P}\right)$ est une droite d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m}$ et de pente $\frac{1}{b V_m}$, ce qui permet de déterminer les constantes b et V_m .



Représentation linéaire de l'isotherme de LANGMUIR.

Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (F et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en site localisé. Il peut être décrit par l'équation :

$$V = K_F P^{1/n}$$

Avec :

K_F et n : constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Des valeurs de $n > 1 \Rightarrow n \in [2,10] \Rightarrow$ On a une adsorption favorable.

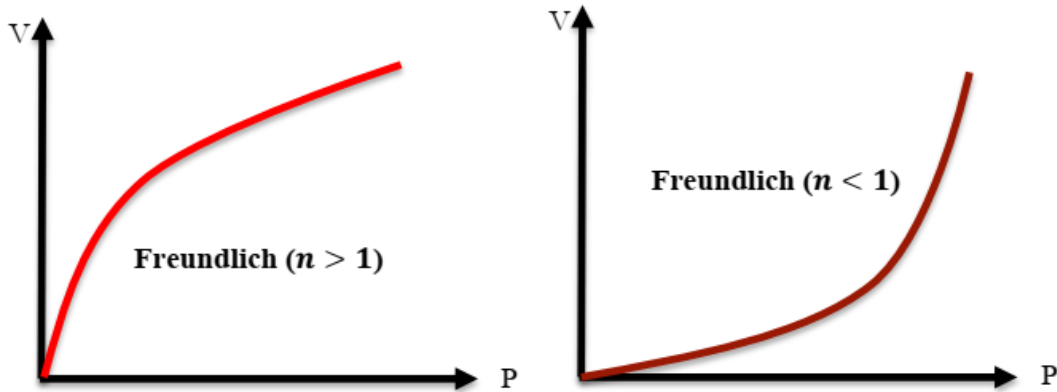
Des valeurs de $n < 1 \Rightarrow$ on a une faible adsorption.

Remarque ; Autre forme d'équations empirique de type : $\frac{x}{m} = k P^n$ Où x est la quantité de gaz en milligrammes ou en moles adsorbée sur m grammes de solide (k et n constantes expérimentales, n est toujours $0 < n < 1$)

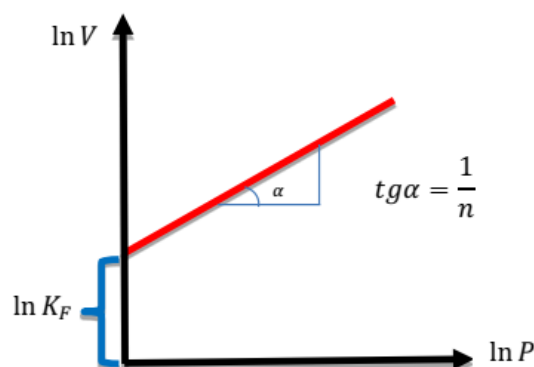
L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\ln V = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln P$$

Ainsi, si l'on porte $\ln V$ en fonction de $\ln P$, on doit obtenir une droite en pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.



Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich.



Evaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle de Freundlich

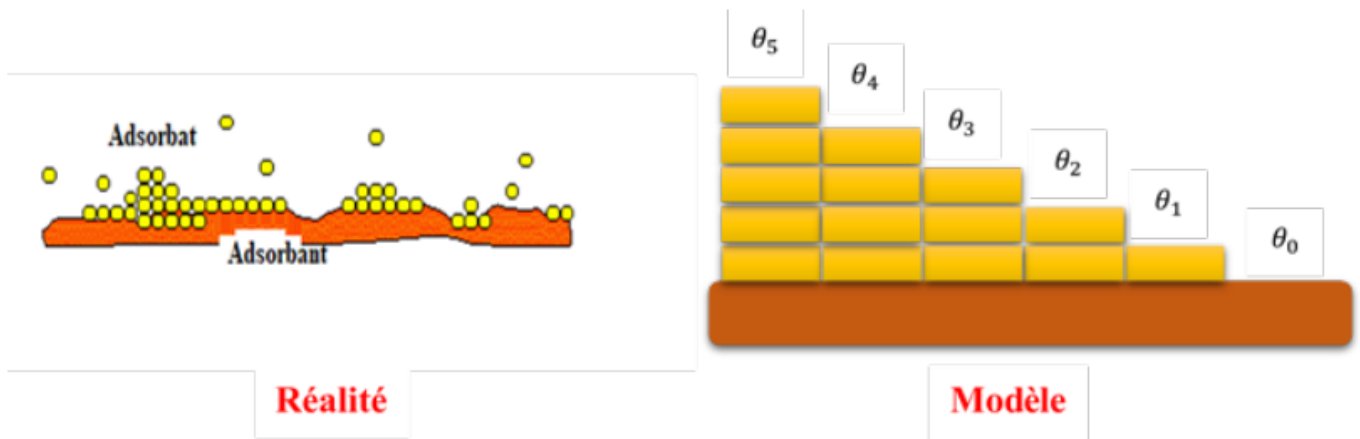
Isotherme B. E. T. (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par LANGMUIR. Les hypothèses de cette isotherme reposent sur :

* Formation de multicouches.

* La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.

* Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.



Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couche est:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]}$$

Avec :

P : Pression du gaz.

P_0 : Pression de la vapeur saturante (pression de liquéfaction).

$\frac{P}{P_0}$: Pression réduite.

C : Paramètre en fonction de la température, de la chaleur d'adsorption et de la chaleur de liquéfaction.

L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous la forme linéaire :

$$\frac{1}{V \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

L'équation () est en général valable dans le domaine $0,05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,35$ où l'on obtient une

droite en traçant $\frac{1}{V \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)}$ en fonction de la pression relative $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ de la phase gazeuse en solution, on

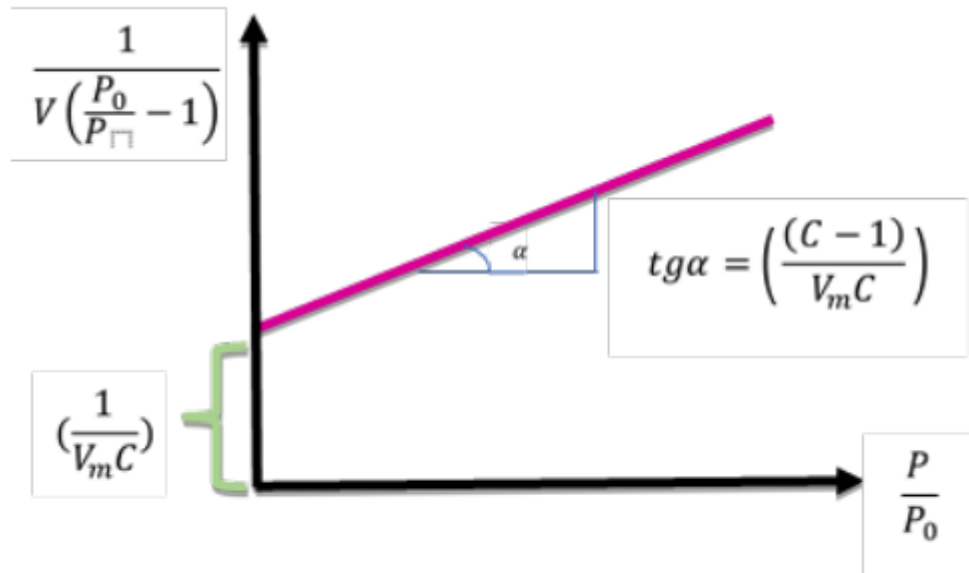
obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine $\left(\frac{1}{V_m C} \right)$ et la pente $\left(\frac{(C-1)}{V_m C} \right)$ permettent

d'évaluer le volume V_m qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant

suivant une couche monomoléculaire de soluté et C est la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = e^{\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{cond}}{RT}}$$

ΔH_{ads} est la chaleur d'adsorption de la première couche et ΔH_{cond} la chaleur de liquéfaction (condensation).



Représentation linéaire de l'isotherme de B.E.T.

Evaluation de la surface spécifique

La surface spécifique est une donnée importante pour caractériser les solides. Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche V_m . La capacité de la monocouche V_m est exprimée le plus souvent en cm^3 de gaz par gramme de solide, ce volume est ramené dans les conditions normales de pression et de température (cm^3 à T.P.N). Nous allons évaluer cette surface comme suit :

$$S = \frac{V_m}{22400} \varepsilon \mathcal{N} 10^{-20} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right)$$

Avec :

V_m : Volume maximal adsorbable.

ε : Surface occupée par une molécule (\AA^2).

Détermination de l'aire moléculaire :

Si on suppose, pour simplifier, que les molécules de l'adsorbat adsorbé sont sphériques et qu'elles présentent à la surface un arrangement hexagonal compact, on peut en déduire une valeur de ε selon l'équation suivante :

$$\varepsilon = f \left(\frac{M}{\mathcal{N} \rho_L} \right)^{2/3}$$

Où f : facteur de remplissage qui correspond à un arrangement hexagonal $f = 1,091$.

M : masse molaire de l'adsorbat.

\mathcal{N} : nombre d'Avogadro.

ρ_L : masse volumique de l'adsorbat adsorbé, à l'état liquide et à la température de l'adsorption.