

Chapitre II : Adsorption physique et thermodynamique

1- Introduction

L'adsorption physique ou physisorption est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide.

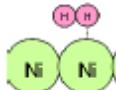
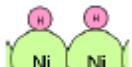
L'adsorption chimique ou chimisorption entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique.

Plusieurs critères permettent de distinguer entre ces deux phénomènes, parmi lesquels on peut citer :

- La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gazsolide ou gaz-liquide quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l'effet de l'agitation thermique est atténué). Par contre, la chimisorption ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes.
- La physisorption est un phénomène réversible, comme le phénomène de condensation. Les molécules adsorbées peuvent être enlevées de la surface ou désorbées en abaissant la pression par un simple pompage. La vitesse de désorption quant à elle, dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de condensation du gaz ; elle peut donc se révéler lente en raison du phénomène de diffusion. En revanche, le retrait d'une couche chimisorbée nécessite des conditions plus dures. Parfois, ce processus peut même être irréversible, comme c'est le cas par exemple du système oxygène-charbon de bois, dans lequel la désorption produit du CO et du CO₂ et non de l'oxygène.
- Généralement, l'adsorption d'un gaz est un phénomène exothermique, avec une chaleur de physisorption inférieure à 40 kJ.mol⁻¹, qui est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction. En revanche, la chaleur de chimisorption est souvent supérieure à 100 kJ.mol⁻¹.

Le schéma 1 regroupe les différences entre les deux adsorptions :

Schéma 1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

 Physisorption	 Chimisorption
<ul style="list-style-type: none"> • interactions faibles (VdW) • $T < T_{critique}$ • $\Delta H < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ • adsorption multicouches • E_a faible • Etat adsorbat non modifiée • réversible 	<ul style="list-style-type: none"> • interactions fortes (liaisons chimiques) • T élevées • $40 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta H < 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$ • adsorption monocouche • E_a élevée • l'interface G-S • réversible à haute T seulement

2 - Les adsorbants

Les adsorbants les plus répandus dans le domaine de la physisorption de gaz sont les zéolithes, le gel de silice, l'alumine activée, les nanotubes de carbone, les Metal Organic Frameworks (MOF) et enfin les charbons actifs.

- **Zéolithes**

Les zéolithes sont des alumino-silicates microporeux de formule globale (AlO_2M , $n\text{SiO}_2$) où M est souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Les zéolithes peuvent être utilisées comme adsorbants ou catalyseurs. En tant qu'adsorbant, elles disposent d'une surface spécifique comprise en 100 et 800 m^2/g et permettent par tamisage de retenir préférentiellement un adsorbat. Ses applications sont assez vastes : déshumidification de l'air, séparation oxygène / azote, traitement des vapeurs de COV, séparation d'hydrocarbures, séparation d'hydrocarbures, purification du dihydrogène, purification et ou désulfuration du gaz naturel ...

- ***Gels de silice***

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium synthétique Si(OH)_4 amorphe.

Deux grandes familles se distinguent : les gels de silice macroporeux et les microporeux. Ces écarts de texture poreuse sont liés aux méthodes de préparation employées pour les synthétiser. Vues leurs propriétés hydrophiles, les gels de silice sont utilisés pour des opérations de séchage au même titre que les alumines activées. Les gels de silice sont également utilisés comme phase stationnaire pour la chromatographie. La surface spécifique des gels macroporeux varient entre 300 et 400 m²/g. Pour les gels microporeux, la surface spécifique varie plutôt entre 600 et 800 m²/g.

- ***Alumines activées***

L’alumine activée généralement à 1000°C est principalement utilisée pour ses propriétés hydrophiles permettant de sécher des gaz ou des liquides. Sa surface spécifique avoisine les 300 - 400 m²/g. Il s’agit d’une forme déshydratée de l’hydroxyde d’aluminium III. En phase liquide cet adsorbant permet de piéger des composés organiques volatils présent dans l’eau comme les hydrocarbures chlorés. L’alumine activée est également connue pour purifier l’air ambiant de l’eau et du dioxyde de carbone. Elle est dans ce cas utilisée dans un procédé dans lequel la régénération se fait en élevant la température ou en abaissant la pression (Temperature Swing Adsorption ou Pressure Swing Adsorption). La société Air liquide l’utilise par exemple pour prétraiter l’air avant séparation cryogénique.

- ***Charbons actifs***

Le charbon actif est issu de matériaux naturels dont la structure biologique est à l’origine d’une distribution de pores aléatoire (macropores, mésopores et micropores).

L’activation du charbon se fait au dioxyde de carbone ou à la vapeur d’eau à haute température, elle permet d’augmenter la porosité du matériau qui devient adapté aux problématiques d’adsorption. Son utilisation date de l’Antiquité et ses applications concernent la dépollution de l’eau et de l’air. Contrairement au graphite, le charbon actif possède une

structure de cristaux aléatoire, les espaces entre ces cristaux sont parfois assimilés à des pores cylindriques tortueux.

La surface spécifique d'un charbon varie entre 600 et 1500 m²/g, la surface occupée par les micropores représente généralement plus de 95% de la surface totale du solide, le volume des micropores varie entre 0,15 et 0,70 cm³/g. Le charbon actif se présente sous la forme d'une poudre ou bien sous la forme de granulés. Les granulés sont couramment utilisés dans les filtres à air. Il est possible de régénérer le charbon actif soit en le chauffant soit en le mettant sous vide.

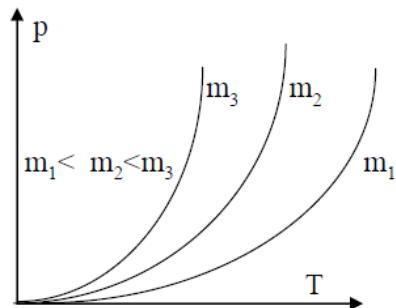
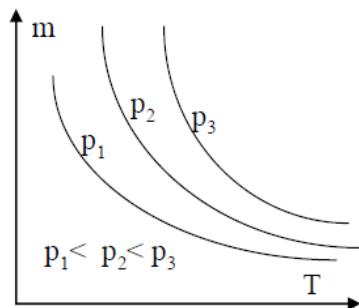
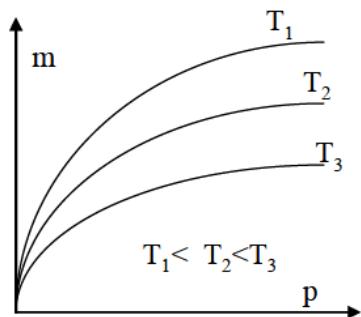
Vu le faible coût du charbon actif, il est particulièrement utilisé dans l'industrie. En phase liquide il peut permettre de traiter des effluents ou de décolorer des liquides. En phase gaz il peut désodoriser, capturer le dioxyde de carbone, retenir des composés organiques volatils COV.

3- Représentation d'un équilibre d'adsorption

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

- **les isothermes** où l'on porte la masse de soluté (m) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante.
- **les isobares** qui traduisent les variations de m en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse.

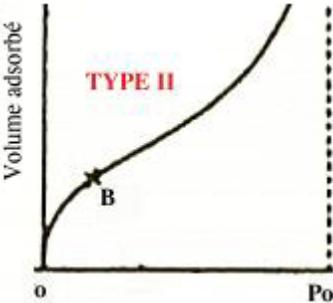
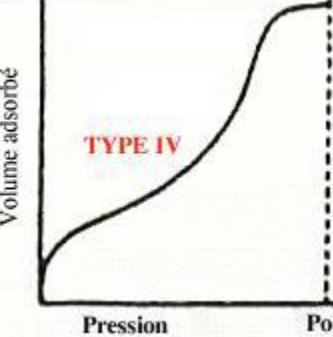
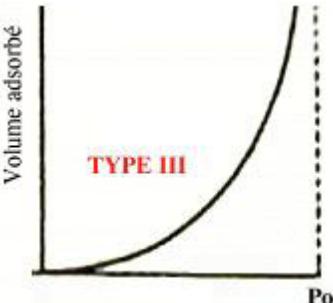
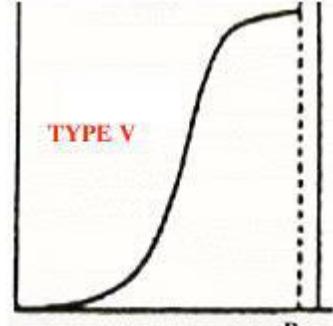
- les isostères qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse adsorbée constante.



Les isothermes d'adsorption-désorption sont les courbes les plus fréquemment rencontrées dans la littérature. Elles sont le plus souvent représentées par la quantité de matière adsorbée m en fonction de la pression relative de l'adsorbat (P/P_s) à la température T . Elles fournissent des indications concernant l'affinité d'adsorption dans le domaine des basses pressions et la capacité d'adsorption dans le domaine des hautes pressions. Elles permettent également d'accéder à la surface spécifique et de donner des informations sur la nature de la porosité (volume poreux, diamètre et distribution de taille des pores...). Ces isothermes d'adsorption sont classées selon leur allure en six catégories définies par la classification IUPAC (Sing et al., 1985).

Tandis que Brunnauer a réalisé une étude détaillée de l'adsorption des gaz et a montré que les isothermes pouvaient d'après leurs formes être classées en 5 types :

	Type I : Isotherme de Langmuir correspond au recouvrement du solide par une seule couche de gaz physisorbé : elle présente une asymptote horizontale pour $V=V_m$ caractéristique des solides non poreux ou ayant des pores de très petits (microporeux) dans lesquels les molécules de gaz ne peuvent pas pénétrer
--	---

 <p>TYPE II</p>	Type II : solide complètement recouvert d'un film monomoléculaire (point B) puis plusieurs couches de molécules gazeuses (physisorption) Solides macroporeux
 <p>TYPE IV</p>	Type IV : suit d'abord une courbe de type II puis plateau aux pressions élevées, = remplissage des pores puis adsorption à la surface du matériau. Solides mésoporeux. désorption présente une hystérésis = condensation dans les pores
 <p>TYPE III</p>	Type III : plusieurs multicouches de molécules gazeuses (partie droite de la courbe II), avec une formation de monocouche quasi-inexistante forte cohésion entre molécules adsorbées (Eabsorption & Eliquéfaction)
 <p>TYPE V</p>	Type V : courbe de type III (multicouche unique) puis plateau aux pressions élevées = remplissage des pores puis adsorption à la surface du matériau. désorption présente une hystérésis due à la condensation dans les pores.

4- Aspects énergétiques et thermodynamique d'adsorption

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption physique est un processus spontané qui entraîne le passage du système (adsorbat+adsorbant) à un état plus stable : la variation d'enthalpie libre du système est négative.

De manière globale, l'adsorbant n'est pas fondamentalement modifié par l'adsorption et sa variation d'entropie est négligeable tandis que l'adsorbat se structure à la surface du solide et sa variation d'entropie est négative. De plus, l'adsorption est un phénomène exothermique : la variation d'enthalpie du système est négative. Cette enthalpie est généralement décomposée selon deux termes : un terme de sorption (adsorption ou désorption suivant l'opération étudiée) des molécules d'adsorbat sur la surface solide et un terme de condensation de ces mêmes molécules après adsorption (ou évaporation à la désorption) .

À partir d'isothermes d'adsorption à différentes températures, on peut déduire par une relation thermodynamique simple la variation d'énergie des molécules lors de leur passage de l'état gazeux à l'état adsorbé. On constate qu'en règle générale l'adsorption est exothermique (libérant la chaleur d'adsorption).

4-1- isotherme de Gibbs-Duhem

Pour connaître l'évolution d'un système il faut bien évaluer les échanges de travail. Ces échanges peuvent être importants lorsqu'on crée ou qu'on déforme une surface ou une interface. On peut intuitivement s'en convaincre en remarquant que toute création de surface nécessite d'aller chercher des atomes en volume et de les ramener en surface après avoir fourni l'énergie nécessaire à la rupture d'un certain nombre de liaisons. Il est également évident que le travail à fournir est proportionnel à l'aire, créée, soit :

$$2A = 2L_x$$

puisque il y a deux faces, ainsi la surface étudiée Figure1 doit fournir un travail résistant égal à :

$$2W_s = 2FLx = 2FA = 2\gamma A \rightarrow W_s = \gamma A$$

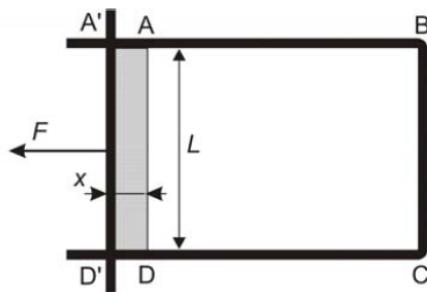


Figure 1 : Déplacement d'une lame métallique subi une force F

Une fois la division en phases volumiques, surfaciques et linéaires réalisée entre la lame et le fluide, chaque phase est dotée d'identités thermodynamiques qui lui sont propres. Pour une surface, l'équation de Gibbs-Duhem s'écrit :

$$d\gamma = \sum \Gamma_i \cdot d\mu_i - S \cdot dT_i$$

avec :

γ : la tension de surface ,

i : les différentes espèces fluides,

Γ_i : les concentrations surfaciques d'excès de chaque espèce, ou adsorptions,

μ_i : leurs potentiels chimiques,

S_i : l'entropie surfacique et

T : la température.

Dans le cas d'isotherme ($dT = 0$), cette équation est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption de Gibbs. Elle permet de relier les variations de la tension de surface aux variations de potentiel chimique des espèces adsorbées par l'isotherme :

$$d\gamma = \sum \Gamma_i \cdot d\mu_i$$

Sachant que l'énergie interne du système est reliée à la tension superficielle et le potentiel chimique par :

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

En remplaçant l'expression de dU de cette équation dans l'entropie libre, on obtient la relation liant l'énergie libre G de Gibbs à la tension superficielle.

$$dG = dU + VdP + PdV - SdT - TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

L'équation d'adsorption de Gibbs peut alors être réécrite comme :

$$dG = \gamma dA + VdP - SdT$$

Ainsi pour une pression et température constantes, on a :

$$dG = \gamma dA$$

Il est à noter que la relation traduit le fait que l'énergie libre de Gibbs dépend de la tension superficielle et l'air moléculaire occupée par les molécules adsorbées. L'évolution d'une surface se fait par diminution du produit γA .

4- 2-Energie de dispersion méthodes dialyse

L'interaction entre une molécule adsorbée et la surface du solide est due d'une part à des forces de dispersion (forces dites de London) ce sont des forces attractives d'une portée relativement longue et d'autre part à des forces de répulsion qui deviennent prépondérantes à courte distance (quand les atomes sont tellement proches que leurs nuages électroniques s'interpénètrent). L'énergie de dispersion entre deux molécules peut être exprimé par l'expression

$$E_d = -\frac{C}{r^6}$$

r : distance entre les centres des atomes.

C : constante qui dépend de la polarisabilité dynamique des atomes.

E_d : énergie de dispersion entre deux molécules.

4-3- Théorie du potentiel de l'adsorption de Polanyi (Modèle phénoménologique)

Ce modèle est une approche purement thermodynamique associant la notion de potentiel d'adsorption à celle du taux de remplissage.

Le gaz est supposé se comporter comme un gaz parfait, le film liquide à la surface de l'adsorbant est incompressible et l'énergie de formation de la surface liquide est supposée négligeable devant l'énergie d'adsorption.

Pour illustrer le calcul du potentiel d'adsorption de Polanyi, nous considérons un solide S placé dans une atmosphère de vapeur d'adsorbat à la pression **P**. Il est d'usage de définir le potentiel d'adsorption **E** comme le travail accompli par les forces d'adsorption pour faire passer une mole d'adsorbat de la phase gazeuse à la phase adsorbée. Le potentiel chimique μ_L du liquide en équilibre avec sa vapeur est de la forme :

$$\mu_L = R \cdot T \cdot \ln(P_s)$$

P_s est la pression de saturation à la température T , R est la constante du gaz parfait. Lorsque la phase adsorbée est loin de la saturation et le potentiel chimique devient :

$$\mu_v = R \cdot T \cdot \ln(P_v)$$

P_v est la pression d'équilibre du gaz, l'expression du potentiel d'adsorption de Polanyi s'écrit :

$$G = \mu_L - \mu_v = R \cdot T \cdot \ln(P_s/P_v)$$

Le potentiel d'adsorption est donc défini comme étant l'écart d'énergie libre entre la phase gazeuse à la pression de saturation P_s , et la phase adsorbée à la pression d'équilibre du gaz P .

4-4-L'équation de Clapeyron (chaleur isostérique de la sorption)

HUCKEL a montré que la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} , qu'il a initialement appelé chaleur isothermale d'adsorption était liée à la chaleur différentielle d'adsorption H_{ad} par la relation :

$$q_{st} = H_{ads} + RT$$

Le terme **RT** représente le travail effectué par une mole lors de l'adsorption.

D'un point de vue pratique, c'est la chaleur différentielle d'adsorption qui a le plus d'intérêt puisque c'est elle que l'on doit prendre en compte pour les calculs des unités d'adsorption. Elle peut être facilement déduite de la connaissance de la chaleur isostérique d'adsorption, qui elle-même peut être facilement évaluée à partir des équilibres d'adsorption.

La chaleur d'adsorption est une donnée primordiale pour le calcul des bilans énergétiques d'un cycle à adsorption, celle-ci est reliée aux isothermes d'adsorption par l'équation de Clapeyron :

$$H_{ads} = -R \cdot b(m) \cdot \exp[a(m) + b(m) / T]$$

Et on a :

$$\ln(p) = a(m) + b(m) / T$$

$a(m)$ et $b(m)$ sont des fonctions polynomiales en fonction de la masse adsorbée (Tableau1).

Tableau 1 : Coefficients de l'équation du Clausius- Clapeyron

Coefficient	Charbon-actif/Méthanol	Zéolithe 13X/Eau	Coefficient	Charbon-actif/Méthanol	Zéolithe 13X/Eau
b0	-6003,58	-7698,85	a0	20,33	13,42
b1	63,15	214,98	a1	$65,30 \cdot 10^{-3}$	1,10
b2	-2,60	-18,45	a2	$-1,66 \cdot 10^{-3}$	$-73,17 \cdot 10^{-3}$
b3	$40,53 \cdot 10^{-3}$	0,15	a3	$5,23 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$

Remarque : H_{ads} pour le couple gel de silice/eau est considérée constante et égale à

$$2,8 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg}$$

5- Utilisation d'adsorption

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans un large domaine (l'extraction, l'épuration, la dépollution.....)

a- Séparations gazeuses

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

b- Séparations liquides

Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures.

Toutes les techniques de mise en contact d'un fluide et d'un solide divisé peuvent être utilisées en adsorption.

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous ou non dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle) : exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces ;
- Le traitement des eaux résiduelles industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables ;
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...) ;
- l'action catalytique en tant que support de catalyseur