



REPUBLIQUE TUNISIENNE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE MONASTIR



**FACULTE DES SCIENCES DE MONASTIR**

**Ecole Doctorale : Matériaux, Dispositifs et Microsystèmes**

Thèse pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

Spécialité

**PHYSIQUE**

Présentée par

**Noujoud BENKAHLA**

Sujet :

---

**Etude cinétique d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux et potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant**

---

*Soutenue le 16/12/2023 devant la commission d'examen composée de :*

|                                  |                               |                           |
|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| <b>Adel KALBOUSSI</b>            | Professeur, FSM               | <b>Président</b>          |
| <b>Mounir BEN EL HADJ RHOUMA</b> | Professeur, IPEIM             | <b>Rapporteur</b>         |
| <b>Sabra HABLI</b>               | Maitre de Conférences, ISTEUB | <b>Rapporteur</b>         |
| <b>Malek GASSOUMI</b>            | Professeur, ISSATM            | <b>Examineur</b>          |
| <b>Foued MHIRI</b>               | Maître de Conférences, IPEIM  | <b>Directeur de thèse</b> |

---

*Laboratoire d'Études des Systèmes Thermiques et Energétiques (LESTE)  
Année universitaire 2022/2023*

# *Dédicaces*

*A mon cher père,*

*A ma chère mère,*

*A mon cher mari,*

*A ma chère fille,*

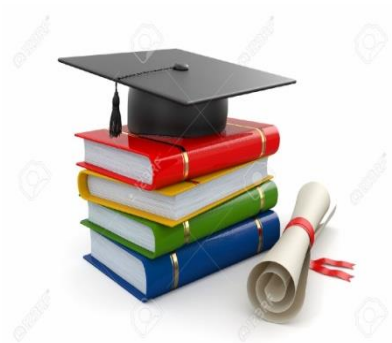
*A mon cher fils,*

*A mes chers frères,*

*A mes chers beaux-parents,*

*A tous qui sont chers et proches....*

*Je dédie ce travail.*



# **Remerciements**

*Tout d'abord et avant tout, je tiens à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance durant toutes ces années d'études.*

*Ce travail réalisé au sein de Laboratoire d'Etudes des Systèmes Thermiques et Energétiques (LESTE) à l'Ecole Nationale d'Ingénieur de Monastir est l'aboutissement d'un long parcours au cours duquel j'ai bénéficié de l'encadrement, des encouragements et du soutien de plusieurs personnes, et en particulier: Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Abdelmajid JEMNI, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir et ancien directeur du LESTE, pour m'avoir accueillie dans son équipe.*

*Je voudrais maintenant exprimer ma profonde gratitude et mon profond respect à mon encadrant Monsieur Foued MHIRI, Maître de Conférences à l'Institut Préparatoires aux Etudes d'Ingénieurs de Monastir (IPEIM) pour avoir dirigé mes travaux avec intérêt. Je lui suis également reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée, pour le temps qu'il m'a consacré et pour tous les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de la réalisation de ce travail. J'ai aussi beaucoup apprécié la richesse de ses qualités humaines et scientifiques.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Adel KALBOUSSI, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir (FSM), pour m'avoir fait l'honneur d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance de ma thèse.*

*Je remercie également Monsieur Mounir BEN EL HADJ RHOUMA, Professeur à l'Institut Préparatoires aux Etudes d'Ingénieurs de Monastir (IPEIM), et Madame Sabra HABLI, Maître de Conférences à l'Institut Supérieur des Technologies de l'Environnement de l'Urbanisme et du Bâtiment (ISTEUB) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse.*

*Je tiens à remercier Monsieur Malek GASSOUMI, Professeur à l'Institut Supérieur des Sciences Appliquées et de Technologie de Mahdia (ISSATM), pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Je souhaite remercier spécialement mes amis pour leurs soutiens et patiences tout au long de la thèse. Il m'est aussi agréable et plaisant de remercier tous les membres de l'équipe de*

*la Laboratoire, qui n'ont cessé de me prodiguer leurs conseils et leurs suggestions pertinents, qu'ils trouvent ici mon témoignage sincère et mon admiration.*

*A la fin de cette thèse, je tiens à remercier tous mes proches et en particulier mes chers parents et mon cher mari, qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*

## *Table des matières*

|  |    |
|--|----|
| <i>Introduction générale</i> .....   | 1  |
| <i>Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques des solides microporeux : le charbon actif et la zéolithe</i> ..... | 4  |
| <b>I. Introduction</b> .....   | 4  |
| <b>II. Propriétés communes des solides microporeux</b> .....   | 5  |
| <b>III. Charbon actif</b> .....  | 5  |
| <b>III.1. Mode de préparation</b> .....  | 5  |
| <b>III.2. Classification du charbon actif</b> .....  | 7  |
| a. Charbon actif en poudre (CAP) .....   | 7  |
| b. Charbon actif en grain (CAG).....   | 7  |
| c. Charbon actif en fibre (CAF) .....  | 7  |
| <b>III.3. Structure du charbon actif</b> .....   | 8  |
| <b>III.4. Surface spécifique du charbon actif</b> .....  | 9  |
| <b>III.5. Volume poreux et la taille des pores d'un charbon actif</b> .....  | 10 |
| <b>III.6. Principales applications du charbon actif</b> .....  | 11 |
| <b>IV. Zéolithes</b> .....   | 11 |
| <b>IV.1. Définition et Structure des zéolithes</b> .....   | 11 |
| <b>IV. 2. Classification des zéolithes</b> .....   | 13 |
| a. Classification des zéolithes selon leurs topologies.....  | 13 |
| b. Classification des zéolithes suivant leur composition chimique .....  | 14 |
| c. Classification des zéolithes selon le diamètre des pores .....  | 14 |
| <b>IV.3. Propriétés générales des zéolithes</b> .....  | 16 |
| <b>IV.4. Applications des zéolithes</b> .....  | 16 |
| <b>V. Les adsorbants utilisés</b> .....  | 17 |
| <b>V.1. Charbon actif AC35</b> .....   | 17 |
| a. Généralité sur le charbon actif AC35 .....  | 17 |
| b. Propriétés physicochimiques du charbon actif AC 35 .....  | 18 |
| <b>V.2. Zéolithe 13X</b> .....   | 18 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| a.     | Structure de la zéolithe 13X.....   | 18 |
| c.     | Propriétés physicochimiques de la zéolithe 13X .....                                | 20 |
| VI.    | Les adsorbats utilisés : Ethanol et Acétone .....                                   | 20 |
| VI.1.  | L'origine.....  | 20 |
| VI.2.  | Les effets sur l'homme et son environnement .....                                   | 21 |
| VI.3.  | Les caractéristiques des adsorbats utilisés.....                                    | 22 |
| VII.   | Conclusion.....   | 22 |
|        | Bibliographie du chapitre I .....   | 23 |
|        | <i>Chapitre II : Bibliographie sur l'adsorption dans un solide microporeux.....</i> | 26 |
| I.     | Introduction .....  | 26 |
| II.    | Phénomène d'adsorption .....  | 26 |
| II.1.  | Définition du phénomène d'adsorption.....   | 26 |
| II.2.  | Différents types d'adsorption.....  | 27 |
| a.     | L'adsorption physique (la physisorption) .....                                      | 27 |
| b.     | L'adsorption chimique (la chimisorption) .....                                      | 28 |
| III.   | Isothermes d'adsorption .....   | 29 |
| III.1. | Classification des isothermes d'adsorption .....                                    | 29 |
| III.2. | Modèles descriptifs des isothermes d'adsorption expérimentales .....                | 31 |
| a.     | Modèle de Langmuir .....  | 31 |
| b.     | Modèle de Freundlich .....  | 33 |
| c.     | Modèle de Langmuir-Freundlich.....  | 33 |
| d.     | Modèle de Temkin .....  | 34 |
| e.     | Modèle de Dubinin .....   | 34 |
| f.     | Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) .....                                  | 36 |
| IV.    | Cinétique d'adsorption .....  | 37 |
| IV.1.  | Transfert de matière dans le film (transfert externe) .....                         | 38 |
| IV.2.  | Transfert de matière dans les pores (diffusion interne ou intraparticulaire).....   | 39 |
| a.     | Diffusion de Knudsen.....   | 40 |
| b.     | Diffusion moléculaire .....   | 40 |

|  |           |
|--|-----------|
| d. Diffusion de Poiseuille .....   | 41        |
| <b>IV.3. Modèles cinétiques d'adsorption .....</b>   | <b>42</b> |
| <b>IV.3.1. Modèles cinétiques chimiques .....</b>  | <b>42</b> |
| a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre .....  | 42        |
| b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre .....   | 43        |
| c. Modèle d'Elovich .....  | 43        |
| <b>IV.3.2. Modèles cinétiques physiques .....</b>  | <b>44</b> |
| a. Modèle de diffusion intra-particulaire .....  | 44        |
| b. Modèle de diffusion de Fick .....   | 44        |
| c. Traitement d'un nouveau modèle mathématique (Amélioration de la loi de Fick).....                         | 46        |
| <b>V. Conclusion.....</b>  | <b>50</b> |
| <b>Bibliographie du chapitre II.....</b>   | <b>52</b> |
| <i>Chapitre III : Etude Expérimentale.....</i>   | <i>56</i> |
| <b>I. Introduction .....</b>   | <b>56</b> |
| <b>II. Procédés d'adsorption.....</b>  | <b>56</b> |
| <b>II.1. Procède en lit fixe .....</b>   | <b>56</b> |
| <b>II.2. Procède en lit fluidisé .....</b>   | <b>57</b> |
| <b>II.2.1. Classification des différents régimes de fluidisation .....</b>                                   | <b>58</b> |
| <b>II.2.2. Vitesse minimale de fluidisation.....</b>   | <b>59</b> |
| <b>II.2.3. Porosité du lit au minimum de la fluidisation.....</b>  | <b>61</b> |
| <b>II.2.4. Vitesse terminale de la fluidisation .....</b>  | <b>61</b> |
| <b>III. Etude expérimentale de l'adsorption de l'acétone et de l'éthanol sur le charbon actif AC 35.....</b> | <b>62</b> |
| <b>III.1. Aperçu sur l'adsorbant Charbon actif AC35 et les adsorbats : Acétone et Ethanol .....</b>          | <b>62</b> |
| <b>III.1.1. Charbon actif AC 35 en grain.....</b>  | <b>62</b> |
| <b>III.1.2. Les adsorbats utilisés .....</b>   | <b>62</b> |
| <b>III.2. Dispositif expérimental.....</b>   | <b>63</b> |
| <b>III.2.1. Conditions expérimentales.....</b>   | <b>64</b> |
| <b>III.2.2. Exploitation des mesures.....</b>  | <b>64</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| III.3. Représentation des isothermes cinétiques d'adsorption en lit fluidisé.....                          | 65        |
| III.4. Flux de la matière adsorbée .....   | 67        |
| III.4.1. Calcul du flux de la matière adsorbée à travers une surface sphérique de charbon actif AC 35..... | 67        |
| III.4.2. Etude de la variation de flux.....  | 67        |
| IV. Etude expérimentale du couple zéolithe-eau.....  | 70        |
| IV.1. Aperçu sur l'adsorbant Zéolithe 13X et l'adsorbat Eau .....  | 70        |
| IV.1.1. Zéolithe 13X.....  | 70        |
| IV.1.2. L'eau.....   | 70        |
| IV.2. Description du montage expérimental .....  | 70        |
| IV.3. Représentation des isothermes cinétiques.....  | 71        |
| IV.4. Etude de la variation de flux .....  | 72        |
| V. Conclusion.....   | 73        |
| Bibliographie du chapitre III .....  | 74        |
| <i>Chapitre IV : Etude du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant.....</i>                              | <i>77</i> |
| I. Introduction .....  | 76        |
| II. Généralité sur les interactions adsorbat-adsorbant .....   | 76        |
| III. Étude théorique du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant .....                                   | 79        |
| III.1. L'hypothèse .....   | 79        |
| III.2. Etude du flux de la matière adsorbée en fonction de dimension des pores .....                       | 79        |
| III.2.1. Etude mathématique du flux .....  | 81        |
| III.2.2. Validation du modèle mathématique .....   | 84        |
| III.3. Calcul du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant proposé.....                                   | 87        |
| III.4. Etude de la variation du potentiel d'adsorption .....   | 88        |
| IV. Conclusion.....  | 91        |
| Bibliographie du chapitre IV.....  | 92        |
| <i>Conclusion générale .....</i>   | <i>94</i> |



## *Liste des figures*

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I- 1:</b> Les étapes de fabrication du charbon actif. ....  | 6  |
| <b>Figure I- 2:</b> Structure schématique des pores de Charbon Actif en fibre (CAF) et de Charbon Actif en Grains (CAG) [8]. ....   | 7  |
| <b>Figure I- 3:</b> Structure chimique et poreuse du charbon actif [7 ,9].....  | 8  |
| <b>Figure I- 4:</b> Distribution de la taille des pores de charbons actifs en fonction de la matière première utilisée [11]. ....   | 9  |
| <b>Figure I- 5:</b> Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [13]. ....   | 9  |
| <b>Figure I- 6:</b> Répartition différentielle du volume de pores en fonction de la dimension des pores [15]. ....  | 10 |
| <b>Figure I- 7:</b> Tétraèdre $TO_4$ . ....   | 12 |
| <b>Figure I- 8:</b> Représentation schématique de la construction des zéolithes : a) unité primaire de construction, b) unités secondaires de construction (SBU) [22]. ....   | 13 |
| <b>Figure I- 9:</b> Structures de quelques zéolithes, montrant la structure des canaux et de cavités de chaque type de zéolithe. ....   | 15 |
| <b>Figure I- 10:</b> Distribution de taille de pore du charbon actif AC35 [17, 28, 29]. ....  | 17 |
| <b>Figure I- 11:</b> Structure de la zéolithe de type 13X. ....   | 19 |
| <b>Figure II- 1:</b> Représentation schématique de l'adsorption [7,8]. ....   | 27 |
| <b>Figure II- 2:</b> Adsorption physique d'un solide poreux: (1) Adsorption localisée sur des sites microporeuses; (2) Formation d'une monocouche; (3) Remplissage multicouches et(4) Condensation capillaire [9]. .... | 28 |
| <b>Figure II- 3:</b> Les différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification IUPAC [13, 14, 15]. ....  | 30 |
| <b>Figure II- 4:</b> Modèle de Langmuir. ....   | 31 |
| <b>Figure II- 5:</b> Modèle d'adsorption en multicouches : Modèle de B.E.T.....   | 37 |
| <b>Figure II- 6:</b> Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif [30,31, 32, 33]. ....   | 38 |
| <b>Figure II- 7:</b> Les quatre modes de transport de molécules à l'intérieur d'un milieu poreux [32]. ....   | 40 |
| <b>Figure II- 8:</b> Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbat au sein d'un grain : 1:Diffusion, 2: adsorption directe, 3: Désorption locale et instantané ou fluctuation [45]. ....                               | 47 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure III- 1:</b> Courbe de percée pour un lit fixe: $C_{\text{sortie}}$ : Concentration en sortie de lit fixe; $C_0$ : Concentration d'alimentation; $C_p$ : Concentration de sortie maximale tolérée (percée); $t_p$ : le temps de percée [1, 2]. | 57 |
| <b>Figure III- 2:</b> Régimes de fluidisation. Variation de la chute de pression du gaz à travers la couche de particules en fonction de la vitesse superficielle du gaz [3].   | 59 |
| <b>Figure III- 3:</b> Détermination de la vitesse minimale de fluidisation $U_{mf}$ par la méthode de Davidson et Harrison [8].   | 60 |
| <b>Figure III- 4:</b> Structure de charbon actif à base de noix de coco vue en microscopie électronique.  | 62 |
| <b>Figure III- 5:</b> Schéma représentatif de l'installation permettant de déterminer expérimentale les isothermes d'adsorption [13, 14, 15, 16].   | 63 |
| <b>Figure III- 6:</b> Isothermes expérimentales d'adsorption d'éthanol sur le charbon actif AC35, mesurées à différente température.  | 65 |
| <b>Figure III- 7:</b> Isothermes expérimentales d'adsorption d'Acétone sur le charbon actif AC35, mesurées à différente température.  | 66 |
| <b>Figure III- 8:</b> Représentation de la surface fermée selon le théorème de Gauss [13].  | 67 |
| <b>Figure III- 9:</b> Variation de flux de la quantité de matière adsorbée d'éthanol, mesurée à différentes températures.   | 68 |
| <b>Figure III- 10:</b> Evolution de flux de la quantité de matière adsorbée d'acétone, mesurée à différentes températures.  | 68 |
| <b>Figure III- 11:</b> Représentation schématique du montage utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption: A : mesure de la pression ; B : pompe à vide ; C : injection des fluides [13, 19].  | 71 |
| <b>Figure III- 12:</b> Isothermes expérimentales d'adsorption d'eau sur la zéolithe 13X, mesurées à différente température.   | 71 |
| <b>Figure III- 13:</b> Variation de flux de l'eau adsorbée par unité de temps, mesurée à différentes températures.  | 72 |
| <b>Figure IV- 1:</b> Illustration du potentiel d'adsorption $U$ sur une surface plane (a), un mésopore (b) et un micropore (c) [11].  | 79 |
| <b>Figure IV- 2:</b> Variation de flux de la quantité de matière adsorbée d'éthanol par le charbon actif 35AC en fonction de dimension des pores, mesurée à différentes températures.   | 80 |
| <b>Figure IV- 3:</b> Variation de flux de la quantité d'acétone adsorbée par le charbon actif 35AC en fonction de dimension des pores, mesurée à différentes températures.  | 80 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure IV- 4:</b> Variation de flux de la quantité d'eau adsorbée par la zéolithe 13X en fonction de dimension des pores, mesurée à différentes températures.....  | 81 |
| <b>Figure IV- 5:</b> Evolution de flux de la quantité de d'éthanol adsorbée par le charbon actif 35AC en fonction de dimension des pores, à T=30°C.....   | 81 |
| <b>Figure IV- 6:</b> Variation de $r_2^2$ en fonction l'inverse de la température inverse (1/T) pour le couple éthanol-charbon actif AC35.....  | 83 |
| <b>Figure IV- 7:</b> (a) Variation de $\ln(\Phi_1)$ en fonction de $\ln\left(1+(r/r_2)^2\right)$ . (b) Variation de $\ln(\Phi_2)$ en fonction de $\ln\left((r/r_2)^2\right)$ mesurée à différentes températures pour le couple acétone-charbon actif AC 35..... | 84 |
| <b>Figure IV- 8:</b> Variation des constantes B et A en fonction de la température pour le couple acétone-charbon actif AC35.....   | 84 |
| <b>Figure IV- 9:</b> Comparaison entre les flux expérimentaux et théoriques mesurés à différentes températures pour le couple Ethanol - Charbon actif AC35. ....  | 85 |
| <b>Figure IV- 10:</b> Comparaison entre les flux expérimentaux et théoriques mesurés à différentes températures pour le couple Acétone - Charbon actif AC35. ....   | 86 |
| <b>Figure IV- 11:</b> Comparaison entre les flux expérimentaux et théoriques mesurés à différentes températures pour le couple Eau-Zéolithe 13X.....  | 86 |
| <b>Figure IV- 12:</b> Variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction de la dimension des pores pour le couple Ethanol - Charbon actif AC35. ....   | 89 |
| <b>Figure IV- 13:</b> Variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction de la dimension des pores, mesurés à différentes températures pour le couple Acétone - Charbon actif AC35. ....   | 89 |
| <b>Figure IV- 14:</b> Variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction de la dimension des pores mesurés à différentes températures pour le couple Eau-Zéolithe 13X... ..  | 90 |
| <b>Figure IV- 15:</b> Variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction de la dimension des pores, à T = 100°C pour le couple Acétone - Charbon actif AC35.....   | 90 |

## *Liste des tableaux*

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I- 1:</b> Principales caractéristiques des solides microporeux [3,4, 5]. .....                     | 5  |
| <b>Tableau I- 2:</b> Principales caractéristiques du charbon actif [5, 16, 17]. .....                         | 11 |
| <b>Tableau I- 3:</b> Classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques. ....                    | 14 |
| <b>Tableau I- 4:</b> Classification des zéolithes selon le diamètre des pores. ....                           | 15 |
| <b>Tableau I- 5:</b> Principaux propriétés physicochimiques de charbon actif AC 35[17,27, 29,30]<br>.....     | 18 |
| <b>Tableau I- 6:</b> Propriétés physicochimiques de zéolithe 13X [28, 29, 30].....                            | 20 |
| <b>Tableau I- 7:</b> Caractéristique physico-chimiques des adsorbats : Ethanol et Acétone. ....               | 22 |
| <b>Tableau II- 1 :</b> Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [11].....             | 28 |
| <b>Tableau III- 1:</b> Plan d'expérience pour les essais en lit fluidisé [13].....                            | 64 |
| <b>Tableau III- 2:</b> Valeurs de vitesse au minimale de fluidisation en fonction de la température.<br>..... | 64 |

# *Nomenclature*

## **A**

A : Potentiel de Polanyi

Ar : Nombre d'Archimède

A : Section de la colonne ( $m^2$ ).

## **B**

b : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir

$B_0$  : paramètre visqueux d'écoulement ( $m^2$ ).

## **C**

$C_e$  : Concentration de l'adsorbé à l'équilibre (mg/L)

$C_i$  : Concentration initiale du soluté (mg/L)

$C_c$  : Constante BET

Cd : Coefficient de trainée

$C_0$  : Concentration de solvant à l'entrée ( $g.m^{-3}$ ).

$c_2$  : constante négative qui n'est rien d'autre que le potentiel d'interaction pour une surface plane (quand r tend vers l'infini).

## **D**

d : taille des pores (nm)

$d_p$  : diamètre des grains d'adsorbant (m),

$D_m$  : Coefficient de diffusion moléculaire ( $m^2.s^{-1}$ ),

$D_K$  : Coefficient de la diffusion de Knudsen ( $m^2.s^{-1}$ )

$D_S$  : Coefficient de la diffusion de la surface ( $m^2.s^{-1}$ )

$D_0$  : Facteur pré-exponentiel ( $m^2.s^{-1}$ )

## **E**

E : Energie d'adsorption ( $kJ.mol^{-1}$ ).

$E_0$  : Energie d'adsorption caractéristique d'un gaz de référence ( $J.mol^{-1}$ ).

$E_s$  : Energie d'activation ( $J.mol^{-1}$ )

## **G**

g : L'accélération due à la pesanteur ( $ms^{-2}$ ).

$G_a$  : nombre de Galilée de la particule

$G_0$ : Le débit molaire du gaz inerte ( $\text{mol s}^{-1}$ ).

## H

$h_{mf}$  : La hauteur de correspond au minimum de fluidisation (m).

## K

$K_f$  : Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )

$K_{lf}$ : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

$K_0$  : Constante d'équilibre de Temkin ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$k_f$  : Coefficient de transfert à la surface des grains ( $\text{m.s}^{-1}$ ),

$K_1$  : Constante de vitesse de l'adsorption pour le premier ordre ( $\text{s}^{-1}$ ),

$K_2$  : Constante de vitesse de l'adsorption pour le pseudo second ordre ( $\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$K_D$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g s}^{1/2}$ ).

## M

$m$  : masse d'adsorbant (g)

$m_0$  : masse d'adsorbât nécessaire pour former une couche mono-moléculaire

$M$  : masse molaire de l'adsorbat ( $\text{g mol}^{-1}$ ),

$m_p$ : masse totale des particules (kg).

$M_{lit}$ : La masse du lit de charbon actif AC35 (= 0.3 kg).

## N

$n$  : Une indication sur l'intensité d'adsorption

$n_{lf}$ : Paramètre d'hétérogénéité, varie entre 0 et 1.

$N_a$  : Quantité adsorbée à la pression relative  $P/P_S$ .

$N_{a0}$  : Quantité limite de remplissage des micropores ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ).

$N_{am}$  : Capacité de la monocouche ( $\text{mol g}^{-1}$ ).

$n_i(r_c, t_i)$  : nombre de mole adsorbée par un grain de rayon  $r_c$  à l'instant  $t_i$  (mol/grain).

## P

$P_S$  : Pression de saturation

$P$  : Pression d'équilibre

## Q

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_m$ : Quantité maximale que l'adsorbant peut adsorbée (mg/g).

$Q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

## **R**

R : Constante de gaz parfait ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

Re : nombre de Reynolds

r : rayon des pores (nm)

$Re_{mf}$  : nombre de Reynolds

$r_c$  : rayon d'un grain (mm)

$r_0$  : Dimension minimale des micropores pour que l'adsorption puisse avoir lieu.

$r_2$  : Dimension effectif de pore, déterminé expérimentalement à partir du point d'inflexion.

## **T**

T : Température (K).

t : temps de contact (s)

## **U**

$u_{sf}$  : vitesse superficielle d'écoulement ( $\text{m.s}^{-1}$ ),

$U_{mf}$  : La vitesse au minimale de fluidisation ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

U : Potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant (J).

## **V**

V : volume de la solution (L).

$V_m^a$  : Volume molaire à l'état adsorbé à la température donnée ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

## **W**

W: Volume de vapeur adsorbé condensé dans les micropores par gramme d'adsorbant à  $P/P_S$ .

$W_0$ : Volume total du système microporeux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

## **X**

$X_0$ : La fraction molaire partielle du solvant initiale dans l'air.

X: La fraction molaire partielle de solvant à l'instant t dans l'air.

## **Lettres grecques**

$1/n$  : affinité du soluté pour l'adsorbant.

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

$\Delta Q$  : Variation de l'énergie d'adsorption ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

$\beta$ : Coefficient d'affinité dépend de l'adsorbat.

$\Delta H_{ads}$  : Chaleur d'adsorption de la première couche

$\Delta H_{cond}$  : Chaleur de condensation de l'adsorbât.

$\mu$  : viscosité de la phase fluide (Pa.s),

$\rho$  : masse volumique de la phase fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

$\tau$  : tortuosité

$\varepsilon_p$ : Porosité

$\beta$  : constante d'Elovich (g/mg)

$\alpha$  : le taux initial d'adsorption initial (mg/g.s)

$1/w_2$ : Temps de relaxation de l'adsorption relatif à la quantité de la matière (s).

$1/\alpha$ : Distance minimale d'interaction du couple adsorbant-adsorbat (m)

$\delta$  : Constante caractérisant le couple adsorbant –adsorbat (sans unite).

$\tau$  : Temps de relaxation relatif à la fluctuation-dissipation d'énergie (s)

$\Delta L_{mf}$ : La hauteur du lit (m).

$\varepsilon_{mf}$ : La porosité minimale de fluidisation.

$\phi_s$  : Le facteur de sphéricité.

$\phi$  : Flux moyen d'adsorbat par unité de temps à travers une surface sphérique de rayon  $r_c$

$\epsilon_0$  : La permittivité du vide.

$\epsilon$  : la profondeur du puits de potentiel

$\sigma$  : la distance à laquelle l'énergie potentielle est nulle.

$\beta$  : Constante de proportionnalité ( $\text{mol s/m}^3\text{kg}$ ).



# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

La pollution générée par les activités humaines représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes. Les composés organiques volatils (COV) représentent une part importante des polluants, dont la plupart sont toxiques. On les retrouve dans les gaz émis par les installations industrielles, tels que l'acétone et l'éthanol, ainsi que dans de nombreux liquides couramment utilisés dans les applications domestiques et industrielles.

Pour ces raisons, l'étude de la protection de l'environnement est devenue un sujet de recherche majeur dans le monde scientifique et la recherche de moyens efficaces sans complexité et peu coûteux de traiter ces polluants, est devenue très importante. Suite à plusieurs recherches, l'adsorption a été utilisée, comme l'une des techniques les plus attractives et les plus pratiques dans un grand nombre d'applications environnementales. En effet, ils présentent des avantages certains en termes d'efficacité de traitement, de rusticité et de facilité de mise en œuvre, ce qui les rend particulièrement intéressants dans le traitement de l'air ou des gaz utilisés notamment dans l'élimination de familles de composés organiques volatils (COV), des molécules odorantes ou encore les dioxines et des furannes.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger des molécules d'une espèce appelée adsorbat dans le volume vide d'un solide microporeux et sur la surface, appelé adsorbant. Il existe plusieurs matériaux solides dans la littérature (charbons actifs, zéolites, alumines activées et gels de silice ...) utilisables dans les procédés de traitement de gaz contaminés par des COV. Parmi ces matériaux microporeux les plus utilisés aujourd'hui figurent les charbons actifs et les zéolithes qui se caractérisent par une grande surface spécifique, un volume poreux important et une structure poreuse très développée qui lui confère un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption.

Le mécanisme d'adsorption physique dans les solides microporeux est principalement déterminé par la texture poreuse de l'adsorbant. La classification IUPAC classe les pores en micro-, méso- et macropores en fonction de leur taille de pore «  $d$  ». Cette classification correspond à différents mécanismes d'adsorption, bien que le rapport de la taille de la molécule d'adsorbat par rapport à la taille des pores soit le facteur discriminant efficace.

Dans notre étude, l'adsorption dans les micropores ( $d \leq 20 \text{ \AA}$ ) se fait par remplissage volumique des micropores selon le modèle Dubinin-Astakhov (DA). Ce modèle a été proposé comme une relation semi-empirique entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption. Le

potentiel d'adsorption a été initialement proposé par Polanyi, fondé sur un argument thermodynamique. Avec cette approche, les interactions adsorbant-adsorbat sont grandement améliorées car les molécules de gaz et la taille des pores sont comparables et chaque molécule de gaz subit le champ de force généré par les parois des pores. De plus, un tamisage moléculaire peut avoir lieu si un composant est plus grand que l'ouverture des pores. Concernant l'adsorption aussi bien dans les mésopores ( $20\text{Å} < d \leq 500\text{Å}$ ) que dans les macropores ( $d > 500\text{Å}$ ), les molécules d'adsorbat sont organisées en plusieurs couches selon le modèle de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Les molécules appartenant à la couche en contact avec la surface solide sont fortement attirées tandis que les molécules de la région centrale du pore sont essentiellement à l'abri du champ de force. Lorsque la pression partielle dépasse une valeur critique (si la température d'adsorption est inférieure à la valeur critique), une condensation d'adsorbat en vrac se produit à l'intérieur du pore. Ce phénomène est appelé condensation capillaire. Les macropores ( $d > 500\text{Å}$ ) se comportent en adsorption de gaz comme des surfaces ouvertes. Ainsi, leur contribution à la capacité d'adsorption est généralement négligeable et leur rôle principal est de faciliter le transport au sein des particules d'adsorbant.

L'étude de la cinétique d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des adsorbats de la phase gazeuse à la phase solide. Elle a permis de mettre en évidence l'existence d'une distance maximale d'interaction adsorbat-adsorbant. L'existence d'une zone d'interaction autour de chaque grain, met en évidence l'existence de forces d'interaction à distance et par conséquent l'existence d'un potentiel adsorbat-adsorbant.

Dans ce travail, nous proposons une approche mathématique du potentiel d'adsorption en fonction des dimensions des pores, afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux. Notre approche repose sur le concept de flux, où le flux de la quantité de matière qui traverse une surface fermée contenant un grain de solide microporeux est proportionnel à la variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant. Notre étude du potentiel d'adsorption en fonction de la dimension des pores nous a permis de montrer qu'il existe deux types des forces d'interactions : un type de force actif dans le cas d'adsorption dans les micropores et les mesopores et l'autre est actif pendant l'adsorption dans les macropores et sur la surface latérale des grains du solide microporeux. Pour ce travail, on a utilisé deux couples : le charbon actif AC35 avec de l'éthanol et de l'acétone, et la zéolithe avec l'eau. Les mesures de premier couple ont été réalisées sur un lit fluidisé à l'école de Mine de Nantes en France au laboratoire des systèmes énergétiques et environnement. Alors que les mesures cinétiques

d'adsorption de l'eau par la zéolithe 13X ont été réalisées à l'école nationale d'ingénieurs en Monastir au laboratoire d'études des systèmes thermique et énergétiques.

Notre manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente les propriétés physico-chimiques les plus courantes et les plus importantes des adsorbants tels que le charbon actif, la zéolithe et les adsorbats tels que l'éthanol, l'acétone.

Dans le deuxième chapitre, nous nous intéressons à étudier quelques notions fondamentales sur l'adsorption en précisant leurs types et caractéristiques. Ensuite, nous citons quelques modèles d'équilibre des isothermes d'adsorption qui ont été classés selon l'IUPAC « International Union of Pure and Applied Chemistry » et les modèles cinétiques d'adsorption déjà développée dans la littérature.

Le troisième chapitre décrit la méthode expérimentale développée pour obtenir les isothermes cinétiques d'adsorption. Aussi, dans ce chapitre, nous cherchons à déterminer et interpréter les isothermes d'adsorption et le flux de la matière adsorbée par unité de temps à différentes températures afin de comprendre l'interaction molécules adsorbat/adsorbant, ce qui a permis de comprendre le mécanisme d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux.

Dans le quatrième chapitre, nous décrivons un modèle mathématique du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant, en fonction des dimensions des pores. Ce modèle mathématique proposé est basé sur une hypothèse simple et évidente : le flux de la quantité de matière adsorbée est proportionnel à la variation du potentiel d'adsorption. Ensuite nous avons fait une comparaison entre l'étude expérimentale et l'étude mathématique pour vérifier la validation du modèle mathématique proposé. Cette validation justifie l'existence de deux modèles les plus couramment utilisés, Dubinin-Astakov (dans le cas du remplissage de microporeux) et BET (dans le cas d'une adsorption multicouche).

Les conclusions et les perspectives apportées par ce travail sont données à la fin du manuscrit.

*Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques  
des solides microporeux : le charbon actif et  
la zéolithe*

# *Chapitre I : Les propriétés physico-chimiques des solides microporeux : le charbon actif et la zéolithe*

## **I. Introduction**

Les solides microporeux sont des matériaux ayant un grand nombre de pores dans leur structure. L'existence de ces pores crée une grande surface spécifique et un volume poreux très important qui confèrent à ces matériaux de nombreuses applications dans les domaines de la santé, de l'énergie et de l'environnement. Ils sont utilisés, par exemple, comme adsorbants, tamis moléculaires, échangeurs d'ions ou catalyseurs.

Selon la définition de l'IUPAC agréée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Application, les pores sont classés en trois catégories par leur largeur de pore interne (la largeur de pore définie comme le diamètre dans le cas d'un pore cylindrique et comme la distance entre les parois opposées dans le cas d'un pore fendu) [1, 2] :

- ✓ Macropores : Le diamètre est supérieur à 50 nm.
- ✓ Mésopores : Le diamètre est compris entre 2 nm à 50 nm.
- ✓ Micropores : Le diamètre est inférieur à 2 nm.

Chaque type de pore joue un rôle spécifique dans les phénomènes d'adsorption. Les macropores ne sont pas importants pour la capacité d'adsorption, mais leur importance est due au fait qu'ils agissent comme des pores de transport de fluide vers les méso- et micropores. Les mésopores servent à transporter ce fluide vers les micropores. Les micropores (appelés pores d'adsorption) sont les sites d'adsorption et représentent la quasi-totalité de la surface offerte pour l'adsorption.

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés communes des solides microporeux en termes de porosité, de surface spécifique et de distribution de la taille des pores. Ensuite, nous donnons une idée générale des charbons actifs et des zéolithes en présentant leurs structures, leurs propriétés et leurs applications dans l'industrie. Enfin, nous terminons par les propriétés physico-chimiques les plus courantes et les plus importantes des adsorbants utilisés dans ce travail tels que Charbon Actif AC35 et Zéolithe 13X et des adsorbats tels que l'éthanol et l'acétone.

## II. Propriétés communes des solides microporeux

Il existe de nombreuses variétés de solides microporeux, tels que les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées etc, dont les caractéristiques physiques associées à ces différents matériaux sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau I- 1:** Principales caractéristiques des solides microporeux [3,4, 5].

| Solides microporeux           | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Taille des pores (nm) | Porosité interne | Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> ) |
|-------------------------------|--|-----------------------|------------------|--|
| Charbon actif                 | 400 à 2000                             | 1,0 à 4,0             | 0,4 à 0,8        | 300 à 600                                      |
| Tamis moléculaires carbonés   | 300 à 600                              | 0,3 à 0,8             | 0,35 à 0,5       | 500 à 700                                      |
| Zéolites                      | 500 à 800                              | 0,3 à 0,8             | 0,3 à 0,4        | 600 à 750                                      |
| Gels de silice                | 600 à 800                              | 2,0 à 5,0             | 0,4 à 0,5        | 700 à 800                                      |
| Alumines activées             | 200 à 400                              | 1,0 à 6,0             | 0,3 à 0,6        | 800 à 950                                      |
| Adsorbants à base de polymère | 100 à 700                              | 4,0 à 20              | 0,4 à 0,6        | 400 à 700                                      |

## III. Charbon actif

### III.1. Mode de préparation

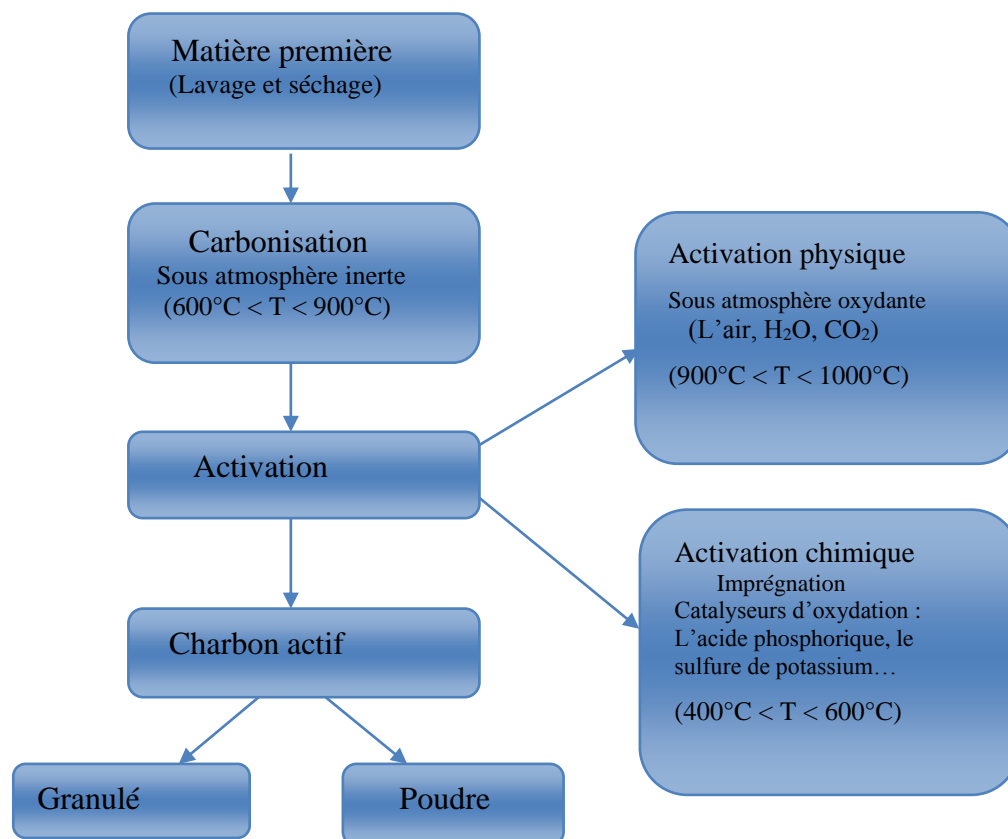
Les charbons actifs sont des adsorbants très utilisés industriellement. Ils peuvent être produits à partir de plusieurs types de matières premières, telles que le bois, le lignite, la coque de noix de coco, les coques de cacahuètes, les schistes bitumineux, les résidus d'agricultures, etc. Ces matières premières sont transformées en charbons actifs par l'un des deux processus suivants (**voir la figure I-1**) :

✚ Le processus physique se fait en deux traitements thermiques successifs : La carbonisation, première étape, est réalisée dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à 1000°C (comprises entre 600°C et 900°C selon la matière première) pour éliminer les hétéroatomes (N, H, O, S) contenus dans la matière première pour obtenir un solide riche en carbone avec une structure poreuse rudimentaire appelée carbonisât.

La deuxième étape est l'activation qui consiste en une oxydation ménagée du carbonisât réalisée à haute température (entre 900°C et 1000°C) en utilisant un agent gazeux faiblement oxydant pendant un temps donné. Les gaz les plus utilisés sont l'air, la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Le but de cette étape est de développer la structure poreuse en éliminant les

résidus de la carbonisation contenus dans les pores. Les charbons actifs produits par cette activation présentent une structure poreuse fine.

✚ Le processus chimique est une autre méthode d'élaboration du charbon actif. Elle est réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée de l'un de ces agents chimiques très oxydants et/ou déshydratants qui permettent à la fois de développer la microporosité et la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Le matériau est ensuite chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C, lavé et séché. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.



**Figure I- 1:** Les étapes de fabrication du charbon actif.



### III.2. Classification du charbon actif

Selon la nature de précurseur et selon leurs conditions opératoires de préparation et plus particulièrement de l'étape d'activation, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG), soit sous forme de fibre (CAF) [6,7].

#### a. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre est caractérisé par des particules ayant typiquement une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  ; la taille des particules est généralement comprise entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.

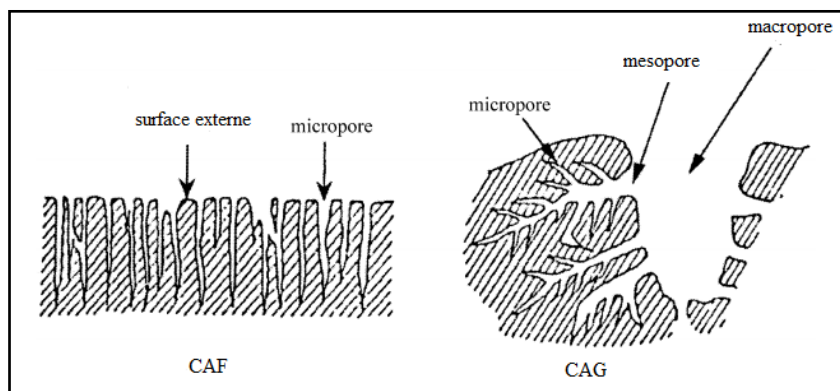
#### b. Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules de forme irrégulière, supérieure à 1 mm, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.

#### c. Charbon actif en fibre (CAF)

Les fibres de charbon actif (CAF) sont une forme relativement moderne de matériau de carbone poreux avec un certain nombre d'avantages importants : les CAF ont une surface spécifique apparente élevée, normalement comprise entre 1500 et 3000  $\text{m}^2/\text{g}$ , et une capacité d'adsorption élevée, ainsi que des taux d'adsorption très élevés à partir des phases gazeuse et liquide. Ils présentent des propriétés de surface et de taille de pores uniques.

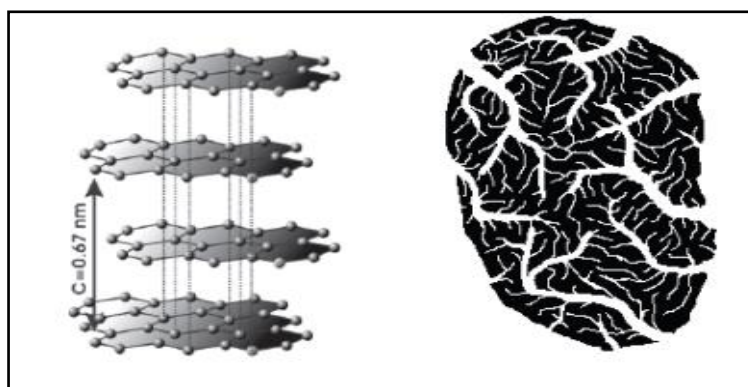
La structure poreuse du charbon actif granulaire conventionnel (CAG) est extrêmement complexe, hétérogène, incorporant des macropores, des mésopores et des micropores. Dans les CAF, en revanche, on pense que les micropores en forme de fente et presque uniformes s'ouvrent directement sur la surface externe (**voir la figure I-2**) [8].



**Figure I- 2:** Structure schématique des pores de Charbon Actif en fibre (CAF) et de Charbon Actif en Grains (CAG) [8].

### III.3. Structure du charbon actif

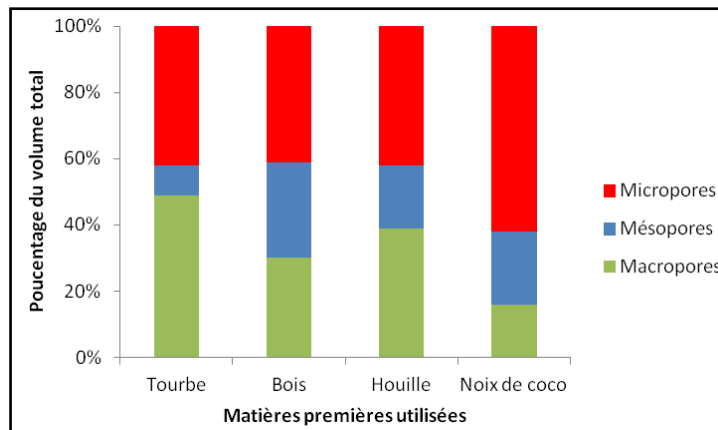
La structure du charbon actif est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques hexagonaux, appelés Unités Structurales de Base (USB), composés d'empilement de graphènes (**voir la figure I-3**). Malgré, l'arrangement de ces plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre ces feuilles de carbone des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs.



**Figure I- 3:** Structure chimique et poreuse du charbon actif [7 ,9].

La structure des pores du charbon actif et la distribution de la taille des pores (PSD) dépend de la nature de la matière première et le type d'activation. Ils jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption.

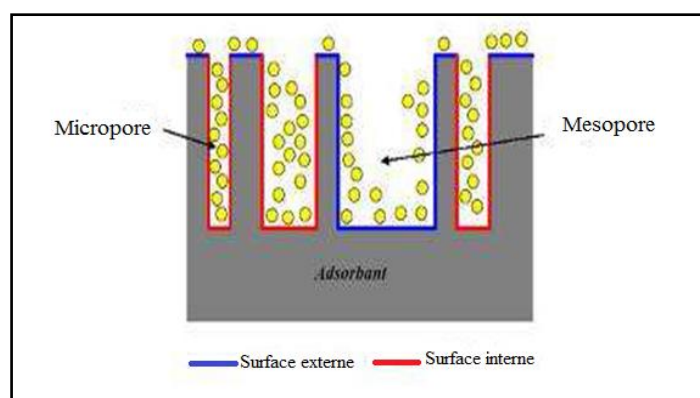
La distribution de la structure des pores dans un charbon actif est cruciale pour l'adsorption de molécules organiques de différentes tailles. Les proportions relatives de micropores, mésopores et macropores dans un charbon actif varient considérablement selon la matière première. Par exemple, les micropores dominent dans un carbone à base de coque de noix de coco et constituent 95 % de la surface interne disponible (**voir la figure I- 4**). Par conséquent, une telle structure permet l'adsorption de composés de faible poids moléculaire (par exemple le phénol peut accéder aux micropores). Contrairement à cela, les structures méso/macropores dominent dans les carbones à base de bois et de tourbe ; ces charbons sont donc idéaux pour l'adsorption de grosses molécules. Conformément à cela, ils sont souvent utilisés dans les processus de décoloration où l'élimination de grosses molécules est intéressante. La matière organique naturelle (MON) trouvée dans les approvisionnements en eau ne peut accéder qu'aux mésopores. Les bactéries ont généralement un diamètre compris entre 200 et 2000 nm ; ils ne peuvent donc avoir accès qu'aux macropores [10].



**Figure I- 4:** Distribution de la taille des pores de charbons actifs en fonction de la matière première utilisée [11].

### III.4. Surface spécifique du charbon actif

Par définition, la surface spécifique ou surface massique est une surface totale par unité de masse d'adsorbant (en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). La surface spécifique du charbon actif joue un rôle crucial dans l'adsorption de divers solutés et gaz. Tous les pores du charbon actif possèdent des parois, englobant deux types de surfaces distinctes : une surface interne, également appelée surface microporeuse, et une surface externe, comme illustré dans **la Figure I-5**. La surface interne, qui peut atteindre plusieurs milliers de mètres carrés par gramme dans de nombreux charbons actifs, représente environ 95% de la surface totale du charbon actif. En revanche, la surface externe, qui englobe les parois des méso- et macropores ainsi que les bords des feuillets aromatiques, est significativement plus petite et peut varier entre 10 et 200  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  dans la plupart des charbons actifs [10,12,13].



**Figure I- 5:** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [13].

Selon la matière première et les conditions de carbonisation/activation, la surface et les volumes de pores des charbons actifs varient dans une large gamme. La quantité de matière adsorbée peut être très importante en raison de la grande surface interne du charbon actif. A cet

égard, la surface interne, également appelée zone Brunauer-Emmett-Teller (BET), joue un rôle plus important que la surface externe. La surface BET est déterminée en mesurant le gaz adsorbé (généralement  $N_2$ ) à une pression donnée. Les charbons actifs utilisés dans la purification de l'air et des gaz ont généralement une surface BET allant de 800 à 1500  $m^2/g$ , tandis que ceux utilisés dans le traitement de l'eau ont généralement une surface BET de 500 à 1500  $m^2/g$  [10].

### III.5. Volume poreux et la taille des pores d'un charbon actif

Le volume des pores, défini comme la quantité de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts dans un gramme de solide, est une mesure cruciale de sa porosité ouverte. Cette caractéristique est exprimée en centimètres cubes par gramme d'adsorbant ( $cm^3.g^{-1}$ ). Pour le charbon actif, le volume poreux total est généralement compris entre 0,5 et 1  $cm^3.g^{-1}$ , ce qui équivaut à 50 à 70 % en volume [14].

Selon la classification de l'IUPAC, la distribution de la taille des pores du charbon actif est généralement tri-modale, comme illustré dans la figure I-6. Les micropores, définis comme les principaux sites d'adsorption, sont caractérisés par des dimensions inférieures à 2 nm. Les mésopores, qui facilitent le transport des molécules, ont des dimensions comprises entre 2 et 50 nm. Enfin, les macropores, où la condensation des molécules adsorbées n'a pas lieu, ont des dimensions supérieures à 50 nm.

En général, les micropores dominent la surface spécifique du charbon actif, atteignant jusqu'à 1000  $m^2/g$ , voire plus. Ils contribuent également de manière significative au volume poreux, estimé entre 0,15 et 0,5  $cm^3/g$ . Les mésopores représentent une fraction minimale du volume des pores, allant de 0,02 à 0,10  $cm^3/g$ , et contribuent à une petite fraction de la surface spécifique, ne dépassant pas 5 % de la surface totale. Les macropores jouent un rôle important dans le volume poreux, contribuant entre 0,2 et 0,5  $cm^3.g^{-1}$ , bien que leur surface spécifique soit négligeable [15] (voir Tableau I-2)

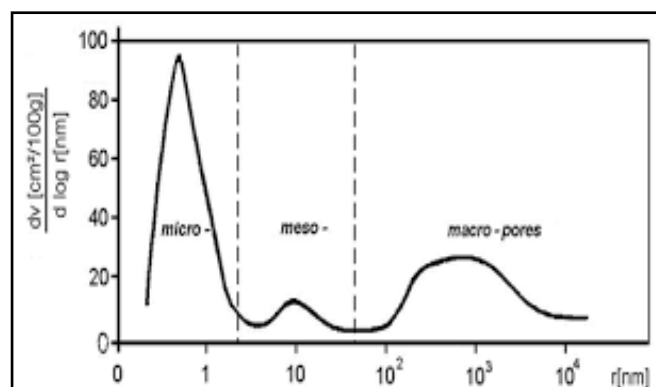


Figure I- 6: Répartition différentielle du volume de pores en fonction de la dimension des pores [15].

**Tableau I- 2:** Principales caractéristiques du charbon actif [5, 16, 17].

|                   | Diamètre des pores (Å) | Volumes poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|------------------------|--|---|
| <b>Micropores</b> | < 20                   | 0,15 - 0,5   | 100 - 1000  |
| <b>Mesopores</b>  | 20 – 500               | 0,02 - 0,1   | 10 - 100  |
| <b>Macropores</b> | > 500                  | 0,2 - 0,5  | 0,5 - 2   |

### III.6. Principales applications du charbon actif

Grace à ses propriétés, le charbon actif a des multiples applications que nous citerons dans ce qui suit :

- ✚ Traitement de l'air : Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives de l'air (récupérer les solvants et les hydrocarbures volatils dans l'air).

- ✚ La purification du biogaz : Elimination de H<sub>2</sub>S (hydrogène sulfuré), des siloxanes et des autres COV.

- ✚ Traitement de l'eau potable : Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques ou municipales (réduction des goûts et des odeurs).

- ✚ Traitement des eaux résiduaires : Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives des eaux industrielles, des lixiviats ou des eaux résiduaires urbaines.

- ✚ Industrie alimentaire : Décoloration ou Purification d'une grande variété d'aliments (des sirops de sucre et de glucose, des acides (citrique, tartrique et lactique), des huiles de table, des aromates alimentaires, des vins et vermouths, etc).

- ✚ Industrie : Purification et catalyse pour une large gamme d'applications industrielles (l'extraction d'or, la purification de produits (chimiques, organiques et minéraux...), la désulfuration du gaz naturel et des hydrocarbures...).

- ✚ Médical : Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre. Incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les filtres à odeurs et les masques. Aussi purification de nombreux produits pharmaceutiques (antibiotiques, vitamines, paracétamol...).

- ✚ Protection personnelle et collective : Production d'équipements individuels et collectifs de protection dans les domaines civils et militaires (les masques à gaz, des armes chimiques).

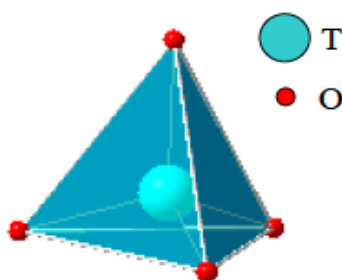
## IV. Zéolithes

### IV.1. Définition et Structure des zéolithes

Les zéolithes sont actuellement l'une des classes les plus importantes de matériaux microporeux en raison de leurs multiples applications en tant qu'échangeurs d'ions, tamis

moléculaires, catalyseurs et adsorbants. Elles ont été découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt [18,19] qui a observé que certains minéraux perdaient de l'eau lorsqu'elles étaient chauffées, il les appelait des zéolithes (du grec : zeo et lithos qui signifient littéralement bouillir et pierre). Les zéolithes deviennent alors une nouvelle classe de minéraux. Par la suite, d'autres zéolithes ont été découvertes. Certaines sont d'origine naturelle et d'autres sont synthétisées [20].

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés dont la structure est formée par un enchainement régulier et tridimensionnel de tétraèdres  $TO_4$ , (où T représente les éléments aluminium, silicium) qui sont connectées entre eux par les atomes oxygènes (**voir la figure I-7**). L'agencement de tétraèdres donne lieu à des canaux de dimensions bien réguliers et des cavités poreuses de forme et de tailles différentes d'une zéolithe à l'autre occupant par des cations de compensation échangeables et des molécules d'eau [19].



**Figure I- 7:** Tétraèdre  $TO_4$ .

Par définition, les zéolithes ont une structure microporeuse très régulière formée d'un réseau tridimensionnel ayant des pores de forme et de taille parfaitement homogènes dans lesquels les ions et les molécules peuvent se loger. Les pores d'une zéolithe peuvent représenter 50% de son volume.

Dans le cas du tétraèdre  $AlO_4$ , l'atome d'aluminium de valence III est chargé positivement (3+) et est entouré par quatre atomes d'oxygène apportant chacun une charge négative. Alors le tétraèdre  $AlO_4$  présente donc une charge négative excédentaire qui doit être compensée par un cation appelé, cation de compensation. Généralement, c'est un cation d'un métal alcalin ( $Na^+$ ,  $K^+$ ...), alcalino-terreux, de transition ou de protons, mais il peut être aussi un métal lourd (plomb, cuivre, nickel, cobalt, césium...), non-métallique ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ) ou organique. Ces cations jouent un rôle important dans la détermination des propriétés catalytiques, d'adsorption, et de séparation des zéolithes. Ils sont répartis au sein du réseau zéolithique où ils occupent des sites bien définis.

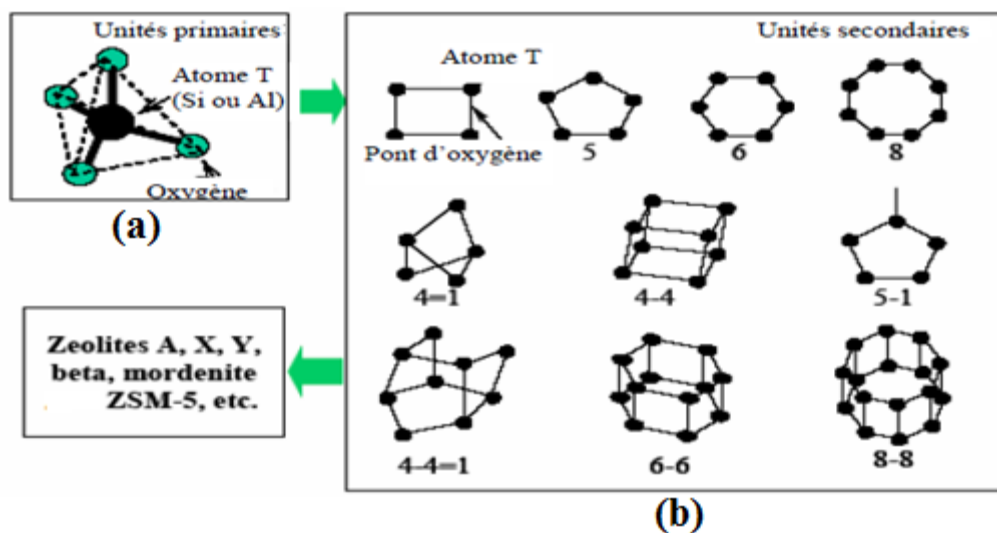
## IV. 2. Classification des zéolithes

Les zéolithes sont classées selon leur topologie, leur composition chimique et le diamètre des pores :

### a. Classification des zéolithes selon leurs topologies

Les zéolithes connues ont été classifiées selon les différentes unités secondaires de construction (Secondary Building Unit (SBU)). Ces SBU sont des aluminosilicates qui entrent dans la composition de base des charpentes zéolithiques.

Structurellement, l'arrangement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  qui constituent les unités structurales primaires du réseau cristallin, conduit à la formation d'unités secondaires de construction telles que les cubes, les prismes hexagonaux, les cubo-octaèdres, les cages, etc. (voir la figure I-8). Par conséquent, la connexion de ces unités donne naissance à des canaux et des cavités de dimensions bien régulières. La structure finale de la zéolithe est le résultat de l'assemblage des unités secondaire [21].



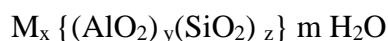
**Figure I- 8:** Représentation schématique de la construction des zéolithes : a) unité primaire de construction, b) unités secondaires de construction (SBU) [22].

Pour désigner les structures de la zéolithe, la Commission de Structure de l'International Zéolite Association (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules [20,23].

Les codes attribués les plus connus sont : FAU pour les matériaux ayant la topologie de la faujasite, les zéolithes X et Y, MOR pour la topologie de la mordenite, LTA pour la zéolithe A, et AFI pour la topologie des aluminophosphate (AlPO).

### b. Classification des zéolithes suivant leur composition chimique

La formule brute d'une zéolithe peut s'écrire sous la forme suivante [20,21, 22, 23, 24] :



Avec

M : cation de compensation, soit un métal alcalin  $\{Na^+, K^+, \dots\}$  ou alcalino-terreux  $\{Ca^{2+}, Ba^{2+}, \dots\}$ .

y : nombre d'atome de aluminium.

z : nombre d'atome de silicium.

y+z : représente le nombre de tétraèdre par maille élémentaire.

z/y : représente le rapport silicium/aluminium.

m : représente le nombre de molécule d'eau.

La différence entre les zéolithes réside dans la valeur du rapport silicium/aluminium. Ce rapport peut varier entre 1 (matériau faiblement silicique) et  $\infty$  (matériau purement silicique). Par exemple, ce rapport est égal à 2 pour la faujasite naturelle, entre 1 et 1,5 pour la zéolithe X et entre 1,5 et 3 pour la zéolithe Y, etc. (voir le tableau I-3)

**Tableau I- 3:** Classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques

| Composition chimique<br>(Quantité de silicium) | Valeur de rapport Si/Al | Nom de zéolithe  |
|--|-------------------------|--|
| Matériau faiblement silicique                  | 1- 1.5                  | A, X   |
| Matériau moyennement silicique                 | 2 - 5                   | Erionite, Chabazite, Faujasite<br>Mordénite, Y, L, $\Omega$ , etc. |
| Matériau fortement silicique                   | 5 - 500                 | ZSM-5, BEA, etc.   |
| Matériau purement silicique                    | $\infty$                | Si-ZSM-5, Si – ZSM-11, etc.  |

La valeur du rapport Si/Al est également une clé essentielle dans le contrôle de l'acidité, de la sélectivité et de la stabilité thermique. Par exemple, plus le rapport Si/Al augmente, plus la structure est stable et la surface est hydrophobe. En revanche, plus le taux de Si est faible, plus la concentration en cations compensateurs est élevée, le coefficient d'activité est faible, la surface est hydrophile et l'affinité pour l'eau et les autres molécules polaires est grande [5].

### c. Classification des zéolithes selon le diamètre des pores

Les zéolithes sont classées selon le diamètre des pores. Elles varient de quelques nanomètres à quelques angströms, déterminé à partir du nombre de tétraèdre présents dans les ouvertures



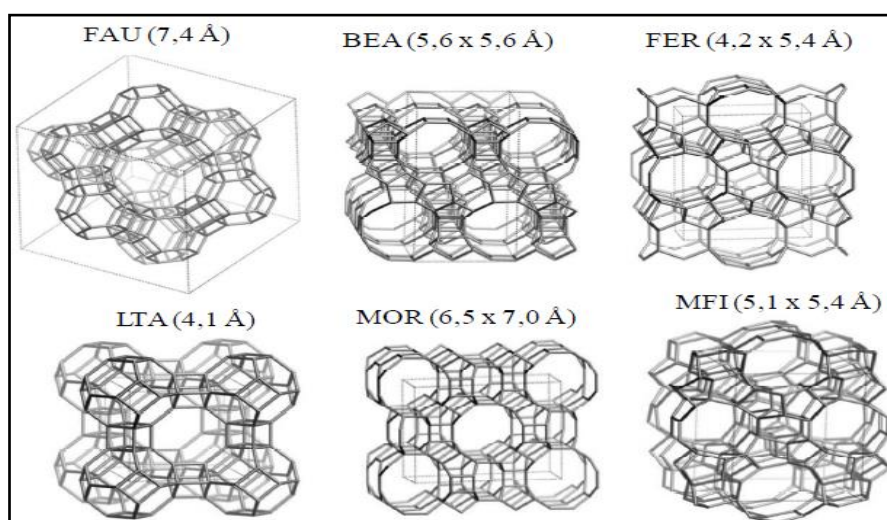
des anneaux qui entourent les pores. Les pores peuvent par exemple être cylindriques, sphériques, et indépendants ou connectés entre eux par des fenêtres.

Barrer a classé les zéolithes en 5 groupes [25]. Sand et al ont modifié la classification en 3 catégories définies par le nombre d'atomes T dans les ouvertures des pores [26] (Voir le tableau I-4 et la figure I-9) :

- Petits pores : sont constitués par des anneaux à 8 atomes qui ont des diamètres libres de 3 à 4.5 Å
- Moyen pores : sont constitués par des anneaux à 10 atomes qui ont des diamètres libres de 4.5 à 6 Å
- Grandes pores : sont constitués par des anneaux à 12 atomes qui ont des diamètres libres de 6 à 10 Å.

**Tableau I- 4:** Classification des zéolithes selon le diamètre des pores.

| Nom de zéolithe | Nombre de tétraèdre formant les pores | Diamètre des pores |
|-----------------|---------------------------------------|--------------------|
| Sodalite        | 4                                     | 2.6 Å              |
| Zéolithe A      | 8                                     | 4.1 Å              |
| ZSM-5           | 10                                    | 5.5 Å              |
| Faujasite       | 12                                    | 7.4 Å              |
| Mordenite       | 12                                    | 7 Å                |
| Beta            | 12                                    | 7.7 Å              |



**Figure I- 9:** Structures de quelques zéolithes, montrant la structure des canaux et de cavités de chaque type de zéolithe.

La variété de topologie et de composition chimique confère à ces zéolithes une grande variété de propriétés pour des applications en échange d'ions et en adsorption ainsi qu'en catalyse. Tout cela contribue à faire des zéolithes un matériau largement utilisé dans le monde industriel.

### IV.3. Propriétés générales des zéolithes

Grace à un réseau ouvert décrit par une structure en nid d'abeille de cavités et de canaux, les zéolithes présentent des propriétés remarquables :

✓ Un volume poreux important est associé à des tailles de pores parfaitement calibrées qui ne laissent pénétrer à l'intérieur de leur réseau que les molécules les plus petites. Il permet donc de séparer sélectivement des mélanges gazeux ou liquides selon leur taille.

✓ Une grande surface spécifique varie de 20 à 800 m<sup>2</sup>/g ce qui permet l'accès des molécules jusqu'aux cavités.

✓ La présence de cations compensateurs pouvant donner lieu à un échange réversible dans la structure cristalline des zéolithes.

✓ Une grande stabilité thermique.

✓ Une très forte capacité d'hydratation ou de déshydrations.

✓ Une grande capacité d'adsorption liée directement au volume des cages et des supercages, le volume libre offert par les zéolithes permet aux molécules de gaz de pénétrer dans les cavités, de s'y fixer et de s'y accumuler sous l'effet des forces électrostatiques régnant à l'intérieur.

### IV.4. Applications des zéolithes

Les propriétés des zéolithes induisent un certain nombre d'applications que nous citerons dans ce qui suit :

✓ Leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz.

✓ L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation.

✓ La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échange ioniques tel que l'adoucissement de l'eau.

✓ Lorsque le cation est remplacé par un proton, la zéolithe possède un caractère acide utilisé dans les réactions catalytiques, notamment dans l'industrie pétrolière.

✓ Selon leur structure rigide, la stabilité thermique et la disponibilité de différentes morphologies, les zéolithes sont utilisées dans la fabrication de dispositifs optiques et plus particulièrement dans les cellules solaires photovoltaïques.

✓ Leurs propriétés d'adsorption sont utilisées dans des procédés de purification et de déshydratation de gaz et de liquides dans l'industrie pharmaceutique ou dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.

Nous traitons dans le paragraphe suivant la structure et les propriétés physico-chimiques les plus fréquemment utilisées des adsorbants et des adsorbats que nous avons étudiés dans notre travail.

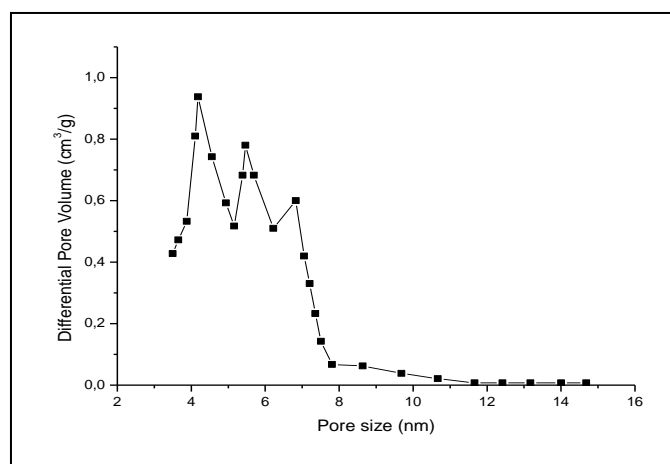
## V. Les adsorbants utilisés

### V.1. Charbon actif AC35

#### a. Généralité sur le charbon actif AC35

Le charbon actif utilisé dans notre travail est le charbon actif AC35 en grain. Il est obtenu à partir de la pyrolyse de matières organiques (la noix de coco) à haute température à 900°C, suivie d'une activation physique. Il se caractérise par une surface essentiellement non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il a tendance à être hydrophobe et organophile.

Les pores du charbon actif AC35 ont la forme d'une fente. Il se caractérise également par une grande surface spécifique, un volume poreux important et une structure poreuse très développée formée principalement de micropores et de mésopores de différentes tailles qui lui confèrent un rôle très important dans le processus d'adsorption [27, 28, 29] (voir la figure I-10).



**Figure I- 10:** Distribution de taille de pore du charbon actif AC35 [17, 28, 29].

La figure I-10 montre que la distribution de taille des pores du charbon actif AC35 présente trois pics. Le pic majoritaire est celui correspondant à la taille des pores les plus petites, on parle des micropores. Alors que les autres sont relatives à celles les plus élevées, ce qui correspond aux mesopores et macropores :

➤ Les macropores : Ils possèdent un rayon de courbure compris entre 200 et 1000 Å et une surface spécifique varié entre 0.5 et 2 m<sup>2</sup>/g. cette surface implique que ces macropores

possèdent une capacité d'adsorption très faible. Les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur de la particule de charbon actif.

➤ Les mésopores : Ils ont un rayon de courbure compris entre 15 Å et 200 Å et une surface spécifique de l'ordre de 10 à 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ces mesopores ne jouent un rôle appréciable dans l'adsorption qu'au voisinage de la saturation. Ils sont considérés alors comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

➤ Les micropores : Ils représentent généralement 95 % de la surface spécifique totale. Leur volume est de l'ordre de 0.4 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui leur confère un rôle très important dans le processus d'adsorption. Ils déterminent pratiquement la capacité d'adsorption d'un charbon actif.

### **b. Propriétés physicochimiques du charbon actif AC 35**

Les propriétés physico-chimiques du charbon actif AC 35 jouent un rôle crucial dans ses performances d'adsorption et de catalyse, étant donné que ces caractéristiques sont intrinsèquement liées à sa structure poreuse et à sa composition.

Les principales propriétés physicochimiques du charbon actif AC 35 sont présentées dans le tableau I-5.

**Tableau I- 5:** Principaux propriétés physicochimiques de charbon actif AC 35 [17, 27, 29, 30].

|  |   |
|--|---|
| <b>Origine</b>                                       | Noix de coco                                |
| <b>Activation</b>                                    | CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O (à 900°C) |
| <b>Température d'oxydation</b>                       | 203°C                                       |
| <b>Surface spécifique</b>                            | 1240 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>         |
| <b>Chaleur spécifique</b>                            | 0.84 à 0.912 KJ/Kg.K                        |
| <b>Volume poreux</b>                                 | 0.55 cm <sup>3</sup> /g                     |
| <b>Masse volumique</b>                               | 1400kg/m <sup>3</sup>                       |
| <b>Humidité</b>                                      | 10%   |
| <b>PH</b>  | 9   |
| <b>Conductivité thermique (<math>\lambda</math>)</b> | 0.17 w/mK                                   |

## **V.2. Zéolithe 13X**

### **a. Structure de la zéolithe 13X**

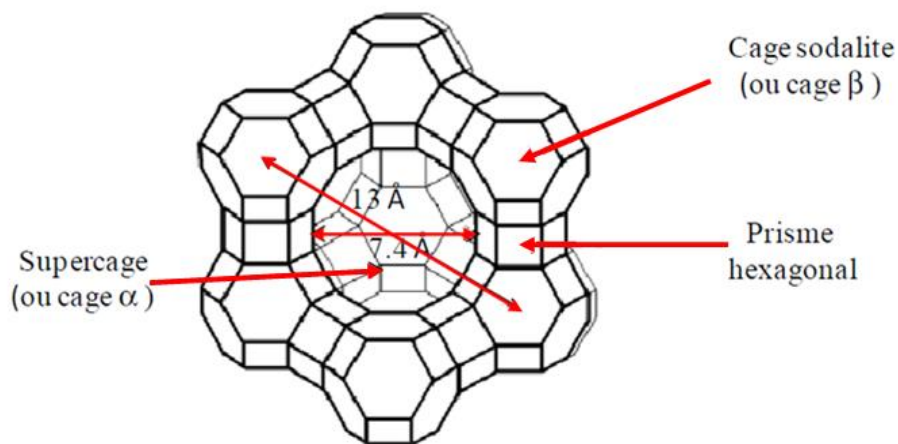
La structure de la zéolithe de type X est similaire à celle de la faujasite naturelle mais elle a un rapport Si/Al différent. Elle est basée sur un squelette aluminosilicate constituée d'un empilement de cubo-octaèdres ou l'octaèdre tronque appelés motif « sodalite » ou cavité  $\beta$

(Figure I-11) qui comporte huit faces hexagonales et six faces carrées, dont les sommets sont occupés par les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$ .

Cet assemblage s'effectue par les faces hexagonales, chaque cuboctaèdre est relié aux quatre autres par l'intermédiaire de prismes hexagonaux d'un diamètre 2.5 Å [30,31, 32].

L'arrangement tétraédrique des cubo-octaèdres et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités, appelées supercages (ou cages  $\alpha$ ) d'un diamètre 13 Å reliées entre elles par de larges pores formes d'anneaux à 12 atomes d'oxygène de diamètre de 7.4 Å (voir la figure I-11).

La zéolithe de type X cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille variant de 24,86 Å à 25,09 Å selon le nombre d'aluminium de la charpente et les cations de compensation (nature et nombre) [31,32].



**Figure I- 11:** Structure de la zéolithe de type 13X.

La maille élémentaire de la zéolithe 13X contient 192 tétraèdres comportant :

- 16 prismes hexagonaux de diamètre 2,5 à 2,6 Å
- 16 cages sodalités (cavité  $\beta$ ) de diamètre 5 à 6,6 Å
- 8 supercages (cage  $\alpha$ ) de diamètre 13 Å.

La formule brute d'une zéolithe 13X peut s'écrire sous la forme suivante :



Avec  $86 + 106 = 192$  : le nombre de tétraèdre par maille élémentaire

La zéolithe de type X est plus riche en aluminium que la faujasite naturelle. Le nombre d'ions d'aluminium par maille élémentaire varie de 77 à 96 pour la zéolithe X dont le rapport Si/Al varie entre 1 et 1,5.

La zéolithe 13X se présente sous deux formes commercialisées par UNION-CARBIDE [30] :

- Soit sous forme de poudre (13XP) de couleur blanche.
- Soit sous forme de grains (13XG) cylindre d'une longueur de 3.2mm dans lesquels un liant d'argile inerte représente 20% du poids.

La dénomination commerciale 13X est liée au diamètre intérieur de la cavité 13A°.

### c. Propriétés physicochimiques de la zéolithe 13X

Les différentes propriétés physicochimiques de la zéolithe 13X sont résumés dans le tableau suivant.

**Tableau I- 6:** Propriétés physicochimiques de zéolithe 13X [28, 29, 30].

|   |   |
|---|---|
| <b>Nom chimique</b>                       | $\text{Na}_{86} \{(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}\} 276 \text{H}_2\text{O}$ |
| <b>Diamètre des pores</b>                 | ~8A°  |
| <b>Volume de mésopores</b>                | 0165 cm <sup>3</sup> / g  |
| <b>Volume de micropores</b>               | 0.17 cm <sup>3</sup> / g  |
| <b>Surface de Langmuir</b>                | 571 m <sup>2</sup> / g  |
| <b>Masse de l'échantillon à granules</b>  | 2.37g   |
| <b>Masse de l'échantillon broyé</b>       | 2.49g   |
| <b>Masse volumique</b>                    | 1.43 g / cm <sup>3</sup>  |
| <b>Masse molaire</b>                      | 18391 g   |
| <b>Capacité thermique (C<sub>p</sub>)</b> | 0.7 KJ / kg K   |

## VI. Les adsorbats utilisés : Ethanol et Acétone

### VI.1. L'origine

L'éthanol et l'acétone sont deux types de composés organiques volatils (COV) fréquemment présents dans les polluants atmosphériques. Les COV comprennent une très large gamme de substances : hydrocarbures, aliphatiques, aromatiques, alcools, aldéhydes, cétones, esters, soufre, amines, chlore, etc [30, 33]. Les sources émettant des COV dans l'atmosphère sont nombreuses et appartiennent à de multiples secteurs liés aux activités anthropiques (au sein des foyers, les véhicules automobiles, les établissements industriels, la combustion du bois, etc.).

Au niveau industriel, ceux-ci sont principalement des procédés employant des solvants organiques tels que la chimie de base et fine, l'application de peinture, l'imprimerie et les adhésifs. D'autre part, les COV émis proviennent des gaz d'échappement des véhicules, de

l'évaporation des carburants automobiles dans les garages et les stations essence, mais aussi des combustibles (gaz naturel, carburants industriels et émis lors de diverses activités industrielles). Pour les zones urbaines, les principaux produits domestiques, les produits d'entretien, le tabac, les parfums et les cosmétiques, contribuent assez fortement à l'augmentation des émissions de COV.

## VI.2. Les effets sur l'homme et son environnement

Les COV sont toxiques et ont des conséquences préjudiciables sur la santé humaine et l'environnement. Les impacts des COV sur la santé proviennent principalement de leur inhalation et sont très différents selon le type de polluant, allant de la simple irritation cutanée à la génération de cancer. Par exemple, les aromatiques provoquent une irritation des yeux ou des voies respiratoires. Les aldéhydes sont de puissants irritants des muqueuses. Les benzènes sont cancérigènes.

Outre leur effet nocif sur l'homme, divers phénomènes induits par les COV se produisent dans l'atmosphère et entraînent des perturbations des phénomènes naturels et des pollutions environnementales. En particulier, les COV favorisent l'augmentation de l'ozone dans la basse atmosphère, par modification du cycle de Chapman, via des réactions radicalaires en présence des oxydes d'azote, de dioxygène et de rayonnement lumineux [33]. L'ozone présente certains dangers pour l'homme en affectant sa capacité respiratoire. Elle peut aussi avoir des répercussions climatiques car c'est un gaz à effet de serre. Certains COV contribuent directement à l'effet de serre, c'est notamment le cas du tétrachlorure de carbone.

Par conséquent, afin de réduire les émissions de COV, il est possible de diminuer la consommation de solvants ou de substituer des produits polluants par des produits moins ou pas nocifs. Cette technique représente une bonne alternative environnementale car elle ne nécessite pas une technique de traitement supplémentaire qui nécessite parfois un investissement très important. En revanche, modifier un procédé ou remplacer un produit implique une phase souvent longue et dense, de l'expérimentation en laboratoire à la mise en œuvre à l'échelle industrielle. Il est donc nécessaire de recourir à des techniques de traitement des effluents gazeux. Parmi elles figurent la condensation, la séparation membranaire, l'adsorption, l'oxydation catalytique et la bio-purification [33, 34, 35, 36].

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la technique d'adsorption qui est l'une des méthodes les plus pratiques et efficaces dans la récupération des COV par les matériaux microporeux.

### VI.3. Les caractéristiques des adsorbats utilisés

Les principales caractéristiques de ces adsorbats sont résumées dans le tableau suivant [17, 28, 29, 30] :

**Tableau I- 7:** Caractéristique physico-chimiques des adsorbats : Ethanol et Acétone.

| Adsorbat                                 | Ethanol                         | Acétone                           |
|--|---------------------------------|-----------------------------------|
| Formule brute                            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> |
| Masse volumique (Kg/m <sup>3</sup> )     | 789                             | 783                               |
| Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )     | 46.02                           | 58.08                             |
| T fusion (°C)                            | -114.14                         | -94.6                             |
| T ébullition (°C)                        | 78.24                           | 56.05                             |
| C saturation (g.m <sup>-3</sup> )        | 151                             | 555                               |
| Densité de vapeur (air =1)               | 1,59                            | 2                                 |
| $\Delta H_{ads}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | 48,6                            | 50,6                              |

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné en détail les solides microporeux, tels que le charbon actif et la zéolithe, mettant en lumière leurs propriétés physico-chimiques qui leur confèrent un rôle important dans le processus d'adsorption. Pour approfondir notre compréhension de ce processus fondamental, nous nous tournerons maintenant vers le deuxième chapitre, où nous explorerons diverses notions clés sur l'adsorption, en détaillant ses différents types et caractéristiques.



## Bibliographie du chapitre I

- [1] Carlos J. Durán-Valle. "Techniques Employed in the Physicochemical Characterization of Activated Carbons". Universidad de Extremadura Spain. Chapter 3. (2012) 38-39.
- [2] S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas, Matthias Thommes. "Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density", in: Particle Technology Series. Springer. (2004).
- [3] Chawki Djelloul. "Experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles". Université de Biskra. (2014).
- [4] Lian-Ming Sun, Francis Meunier. "Adsorption : aspects théoriques". Edition Techniques de l'ingénieur. (2007).
- [5] Julien Reungoat. "Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels". Université de Toulouse. Décembre 2007.
- [6] Sandhya Babel, Tonni Agustiono Kurniawan. "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water". Journal of Hazardous Materials B 97. (2003) 219–243.
- [7] Bahnes Zohra. "Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif". Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. (2018).
- [8] Yurii Matatov-Meytal, Moshe Sheintuch. "Catalytic fibers and cloths". Journal of Applied Catalysis A: General. 231 (2002) 1-16.
- [9] Vincent Rocher. "Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique". Thèse de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie. (2008).
- [10] Frederick Baker, Charles E. Miller, Albert J. Repik, E. Donald Tolles . "Activated Carbon". Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. (2014)1-34.
- [11] Marianne Miguet. "Adsorption de COV issue d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire". Université De Perpignan Via Domitia. (2015).
- [12] Fadi Al Mardini. "Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles". Université De Poitiers. (2008).
- [13] Carmen Manole Creangă. "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)". Institute National Polytechnique de Toulouse. (2007).
- [14] Lu Jinyan. Etude comparative sur les charbons actifs. Ecole Nationale Du Genie Rural Des Eaux Et Des Forêts (ENGREF). Février 2005.

- [15] [www.asseau.com/en/03-9.html](http://www.asseau.com/en/03-9.html)
- [16] Douglas M. Ruthven. "Principles of adsorption and adsorption processes". John Wiley & Sons, New-York. (1984).
- [17] Khaoula Hajji. "Etude comparative entre la cinétique physique et cinétique chimique dans le cas de l'adsorption d'un gaz par un solide microporeux". Université de Monastir. Thèse 2017.
- [18] Axel Fedrik Cronstedt. "Natural zeolite and minerals". Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm. (1756) **17**: 120.
- [19] Younès Bouizi. Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un cœur de zéolithe – Etude des processus de formation. Université de Haute Alsace. Thèse 2005.
- [20] Nadjiba Djeflal, Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants. Université larbi ben m'hidi. Thèse 2017.
- [21] Friedrich Schwochow, Lothar Puppe. Zeolites-Their Synthesis, Structure, and Applications. Angewandte. Chemie international. Edition. 1 Vol. 14 (1975) 1 No. 9, pp 620-628.
- [22] Nadia Toumi. "Synthese de matériaux composites micro-mesoporeux à partir de la zéolithe ZSM-5". Université d'Oran. Thèse 2006.
- [23] Zalfa Nour. "Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des Matériaux Nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques". Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier. 2011.
- [24] Edith Marie Flanigen, Johannes Carolus Jansen, Herman van Bekkum. Introduction to zeolite science and practice. Studies in Surface Science and Catalysis 1991, 137.
- [25] Richard Maling Barrer. "Molecular Sieves", Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 69(9-10), 786–802. 1965
- [26] Christopher J. Rhodes. "Properties and applications of zeolites". Science Progress (2010), 93(3), 223–284
- [27] Noujoud Benkahla, Foued Mhiri. "Study of the adsorbate–adsorbent interaction potential: Ethanol-activated carbon AC35". Environ Prog Sustain Energy. 2019.
- [28] Khaoula Hajji, Imen Boubaker, Foued Mhiri, Abdelmajid Jemni. "Study of the adsorption interaction potential in a microporous solid". International Journal of Advanced Research. 2016 ; 4 : 60-69.
- [29] Foued Mhiri. "Étude cinétique de l'adsorption d'un gaz par un solide microporeux", éditions universitaires européennes. 2016.
- [30] Foued Mhiri. "Etudes thermodynamique et cinétique de l'adsorption et de la désorption dans les milieux microporeux". Université de Tunis. Thèse 1996.

- [31] Christian Baerlocher, Lynne B. McCusker, David H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [32] Mekki Daouadji Charifa. "Elaboration et caractérisation des zéolithes de types X et LSX et étude de leurs applications dans l'environnement". Université des sciences et de la technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf, 2014.
- [33] Nicolas Kania. "Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau". Université d'Artois. Thèse 2010.
- [34] Peggy Fydrych. "Caractérisation et comportement de lignites activés vis-à-vis de l'adsorption de Composés Organiques Volatils". Université de Metz. Thèse 2001.
- [35] Chahrazed Djilani, Raja Zaghdoudi, Faycal Djazi, Bachir Bouchekima. "Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif". Revue des Energies Renouvelables Vol. 15 N°3 (2012) 407 – 415.
- [36] Christelle Vagner. "Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse". Université de Metz. Thèse 2003.

***Chapitre II : Bibliographie sur l'adsorption  
dans un solide microporeux***

# *Chapitre II : Bibliographie sur l'adsorption dans un solide microporeux*

## **I. Introduction**

Parmi les méthodes d'élimination des contaminants dans les effluents industriels ayant un impact sur la santé humaine et l'environnement, l'adsorption est considérée toujours comme l'une des technologies de décontamination les plus attractives et les plus efficaces [1, 2, 3].

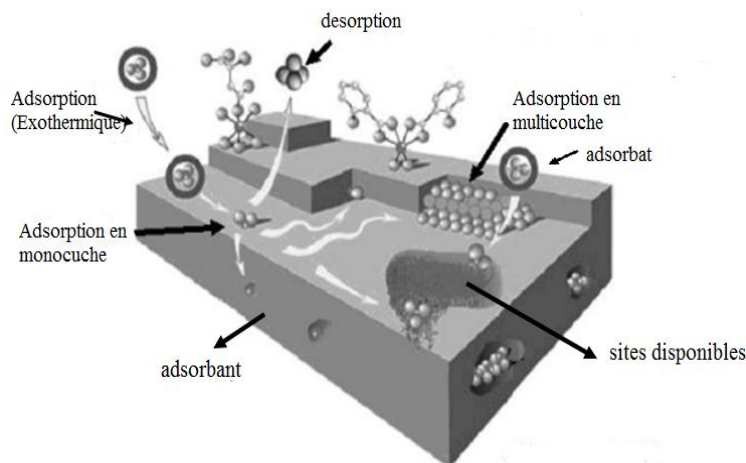
L'adsorption a été proposée pour la première fois en 1881 par Kayser [1], pour différencier la condensation de gaz à la surface et l'adsorption de gaz (un processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse). Ce phénomène est largement utilisé pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières [4], pétrochimiques et chimiques [5], aux applications environnementales et pharmaceutiques [6].

Ce chapitre est donc consacré à la description des différents phénomènes mis en jeu lorsqu'une molécule d'adsorbat se déplace puis s'adsorbe dans le solide adsorbant. Nous nous intéressons dans un premier temps, à étudier quelques notions fondamentales sur l'adsorption en précisant leurs types et leurs caractéristiques. Ensuite, nous citons les différents modèles utilisés pour décrire les cinétiques d'adsorption et les isothermes. Enfin, nous terminons ce chapitre par une proposition d'une nouvelle théorie de la cinétique d'adsorption d'un gaz dans un solide microporeux proposée par le Dr. Mhiri Foued [7].

## **II. Phénomène d'adsorption**

### **II.1. Définition du phénomène d'adsorption**

L'adsorption est le phénomène physico-chimique qui consiste à l'accumulation d'une substance à l'interface de deux surfaces non miscibles. C'est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées molécules d'adsorbats, se fixent sur l'une des sites possibles de l'autre milieu, appelée adsorbant (**voir la figure II-1**). De plus, ce phénomène résulte de l'existence de forces d'interaction agissant entre les molécules d'adsorbant et les molécules d'adsorbat, qui conduisent respectivement à deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.



**Figure II- 1:** Représentation schématique de l'adsorption [8,9].

## II.2. Différents types d'adsorption

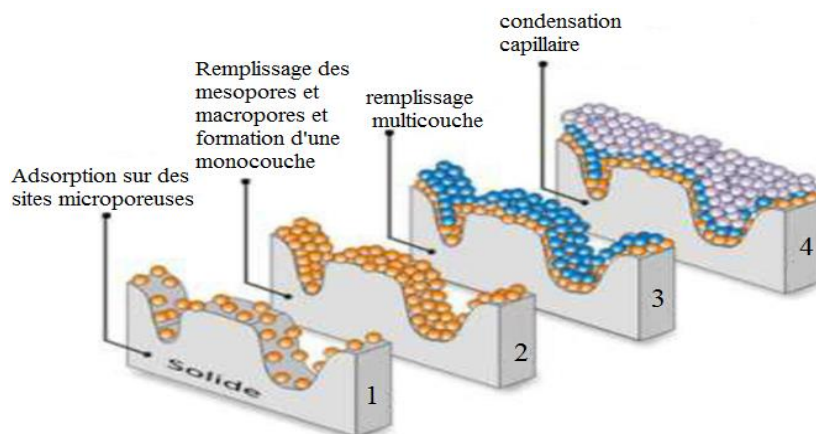
Selon les forces d'interaction, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

### a. L'adsorption physique (la physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption est une adsorption qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction (qui sont comme les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation) entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Cette adsorption se produit également sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbant.

De plus, si on considère les valeurs moyennes d'une adsorption jusqu'à saturation, on peut déduire qu'il n'y a pas de sites d'adsorption spécifiques, les molécules adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface. Contrairement à la chimisorption, la physisorption peut conduire à une couverture de surface par plus d'une couche. Le phénomène de physisorption à la surface d'un solide microporeux peut être représenté en 4 étapes comme le montre **la figure II- 2**. On peut observer l'augmentation du recouvrement de la surface d'un solide microporeux par l'adsorbant. Premièrement, où la taille des micropores est de même ordre de grandeur que celle des molécules d'adsorbant. Toutes les molécules sont capables d'interagir avec l'adsorbant et l'interaction adsorbant/adsorbant est relativement forte. L'adsorption est donc contrôlée par le volume des sites microporeuses.

À mesure que la taille des pores augmente, le potentiel d'interaction adsorbant-adsorbant diminue rapidement, une transition vers l'adsorption de surface des pores (ou multicouche) est observée, où le remplissage des pores plus larges résulte des effets coopératifs entre les interactions adsorbant- adsorbant et entre les molécules adsorbées.



**Figure II- 2:** Adsorption physique d'un solide poreux : (1) Adsorption localisée sur des sites microporeuses ; (2) Formation d'une monocouche ; (3) Remplissage multicouches et (4) Condensation capillaire [10].

### **b. L'adsorption chimique (la chimisorption)**

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation des liaisons chimiques entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Les énergies d'interactions peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole que dans le cas de l'adsorption physique ( $\sim 20$  kJ/mole) [11]. De plus ce phénomène est généralement lent et irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (elles sont directement liées à la surface d'un solide). De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liaisons chimiques (pouvant modifier la nature de l'adsorbat, puisque des ruptures de liaison peuvent se produire) a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif).

Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

**Tableau II- 1 :** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [12].

| Propriétés               | Adsorption physique                    | Adsorption chimique          |
|--------------------------|--|------------------------------|
| Type de liaison          | Liaison Van der Waals                  | Liaison chimique             |
| Température du processus | Relativement basse                     | Plus élevée                  |
| Chaleur d'adsorption     | 5 kcal/mol environ                     | 10 kcal/mol environ          |
| Cinétique                | Très rapide, non activée, irréversible | Activée, Lente, irréversible |
| Spécification            | Processus non spécifique               | Processus très spécifique    |
| La désorption            | Facile                                 | Difficile                    |
| Energie mise en jeu      | Faible                                 | Élevée                       |
| Couche formée            | Mono ou multicouches                   | Uniquement monocouche        |

### III. Isothermes d'adsorption

Afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux, nous allons exploiter les isothermes d'adsorption. Ces isothermes permettent l'étude de l'équilibre entre deux phases, à température constante. Elles se présentent sous la forme de courbes reliant la variation de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre, ou de la pression d'équilibre. Les expressions généralement utilisées sont écrites sous la forme :

✚ L'expression de la quantité adsorbée en fonction de la concentration du l'adsorbat à l'équilibre :  $Q_t = f(C_e)_T$

✚ L'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre :  $Q_t = f(P)_T$

Alors, chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante [13] :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (1)$$

$C_i$  : Concentration initiale du soluté (mg/L)

$C_e$  : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L)

$Q_e$  : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

$m$  : masse d'adsorbant (g)

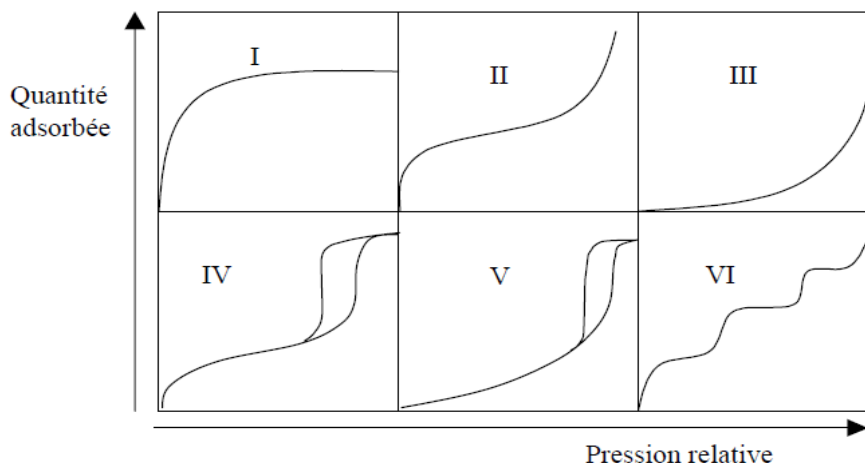
$V$  : volume de la solution (L).

L'allure de cette courbe permet de faire des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécule adsorbées ou non, etc., et de nombreux modèles ont été développés pour les représenter.

#### III.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en six catégories. Les évolutions de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative sont représentées pour les différents types d'isotherme d'adsorption pour des systèmes gazeux sur **la figure II-3**.





**Figure II- 3:** Les différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification IUPAC [14, 15, 16].

✚ **Type I :** L'isotherme de type I est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante. Ce palier correspond à la saturation des sites disponibles du solide. Ce type d'isotherme est principalement rencontré dans le cas de solides essentiellement microporeux pour lesquels la taille des pores est proche de la taille de la molécule d'adsorbant. Ainsi ce type est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus tard.

✚ **Type II :** L'isotherme de type II est caractérisé par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. C'est de type d'isotherme observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important (diamètre de pores supérieur à 50nm) dans lesquels l'adsorption à faible pression forme une monocouche qui, avec la pression, s'épaissit pour avoir aux hautes pressions de nombreuses couches adsorbées. Le point d'inflexion à basse pression indique que la première monocouche est complète et que l'adsorption en multicouche a commencé.

✚ **Type III :** Les isothermes de type III ne sont pas très fréquents. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbant. Cela s'explique que les interactions adsorbant/adsorbant sont plus faibles par rapport aux interactions adsorbats/adsorbats. Par conséquent il y a adsorption multicouche avant la formation complète de la monocouche à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène implique une adsorption sélective sur des sites actifs présents à la surface de l'adsorbant autour desquels les molécules adsorbées s'accumulent ce qui mène à la formation de clusters. C'est cette particularité qui explique la forme convexe de l'isotherme. C'est le cas de l'adsorption de l'eau

sur des surfaces hydrophobes par exemple le graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène.

✚ **Type IV et V** : Les isothermes de types IV et V sont caractérisés par une boucle d'hystérèse qui se manifeste lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues dans le cas de solides mesoporeux. Dans ce cas, il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. Ils présentent les mêmes parties initiales que les isothermes II et III et sont donc caractérisée par des interactions adsorbants/adsorbat respectivement fortes et faibles.

✚ **Type VI** : L'isotherme de type VI, correspond à l'adsorption multicouche par paliers sur une surface uniforme non-poreuse. La hauteur de chaque palier représente la capacité de chaque couche adsorbée, qui reste à peu près constante pour deux ou trois couches adsorbées.

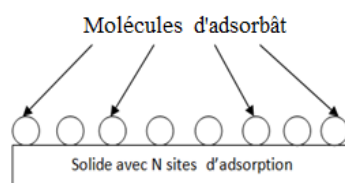
### III.2. Modèles descriptifs des isothermes d'adsorption expérimentales

Des modèles capables de rendre compte de l'allure des isothermes expérimentales ont été développés au début du XXe siècle. Les plus utilisés sont les suivants :

#### a. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est très utile pour décrire une adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [17] :

- ✚ Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- ✚ Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligées.
- ✚ L'adsorption se produit en monocouche (**voir la figure II-4**).
- ✚ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- ✚ Les molécules se fixent sur des sites bien définis de l'adsorbant (adsorption localisée).
- ✚ L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.
- ✚ Le phénomène d'adsorption est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).



**Figure II- 4:** Modèle de Langmuir.

A partir de ces hypothèses, l'équation de Langmuir à l'équilibre est exprimée par la relation suivante [17, 18, 19] :

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Avec

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_m$ : Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$C_e$ : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L)

$b$ : La constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir reliée à l'énergie libre d'adsorption ( $b \propto e^{-\Delta G/RT}$ ) (L/mg).  $R$  représente la constante des gaz parfaits et  $T$  la température d'adsorption.

$b$  représente aussi le rapport des constantes cinétiques d'adsorption et de désorption.

L'équation (2) peut également être mise en deux formes linéaires [17] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{La première forme : } \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b C_e} \\ \text{La deuxième forme : } \frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b} \end{array} \right.$$

En portant les valeurs de  $\frac{1}{Q_e}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$  ou les valeurs de  $\frac{C_e}{Q_e}$  en fonction de  $C_e$ , on obtient une droite dont la pente et la valeur à l'origine permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$  et la constante d'équilibre de Langmuir  $b$  respectivement.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel ( $R_L$ ) et qui se présente sous la forme suivante [17, 20] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + b C_0)} \quad (3)$$

Avec  $b$  : constante de Langmuir (L/mg).

$C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

La valeur de  $R_L$  indique le type d'isotherme :

- ✓ Si  $R_L$  est compris entre 0 et 1 : L'isotherme est favorable.
- ✓ Si  $R_L = 1$  : L'isotherme est linéaire.
- ✓ Si  $R_L > 1$  : L'isotherme est défavorable.
- ✓ Si  $R_L = 0$  : L'isotherme est irréversible.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il décrit les isothermes d'adsorption de type I. Ce modèle est uniquement valable pour une surface d'adsorption homogène.

### b. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été proposé comme un modèle semi-empirique en 1906 qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation [17, 18, 21] :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Avec

$K_f$  Caractérise le pouvoir adsorbant du support et  $1/n$  caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant. Ce sont des constantes de Freundlich, de sorte que  $K_f$  est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) et  $n$  représente une indication sur l'intensité d'adsorption et indique le type d'adsorption :

- ✓ Si  $n=1$  : Adsorption linéaire.
- ✓ Si  $n<1$  : Adsorption chimique.
- ✓ Si  $n>1$  : Adsorption physique.

Les paramètres de Freundlich  $K_f$  et  $n$  peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (4) pour donner l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

En portant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $(1/n)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_f$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$ .

### c. Modèle de Langmuir-Freundlich

Le modèle de Langmuir-Freundlich ou Langmuir modifié ou modèle de Hill est défini par une équation basée sur les isothermes de Langmuir et de Freundlich en même temps. Il décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut s'écrire [18, 22, 23] :

$$Q_e = \frac{Q_m (K_{lf} C_e)^{n_{lf}}}{1 + (K_{lf} C_e)^{n_{lf}}} \quad (6)$$

Où

$Q_e$  : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g),

$Q_m$  : Quantité maximale que l'adsorbant peut adsorbée (mg/g).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

$K_{lf}$  : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

$n_{lf}$  : Paramètre d'hétérogénéité, varie entre 0 et 1.

#### d. Modèle de Temkin

Temkin suppose que la chaleur d'adsorption des molécules dans la couche de recouvrement diminue linéairement avec le degré de recouvrement dû aux interactions adsorbant-adsorbé et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison de surface. L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante [24] :

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e) \quad (7)$$

Avec

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

$K_0$  : Constante d'équilibre de Temkin ( $L \text{ mg}^{-1}$ ).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/L).

$R$  : Constante de gaz parfait ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

$T$  : Température (K).

$\Delta Q$  : Variation de l'énergie d'adsorption ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (8)$$

Si on trace  $\theta = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite de la pente et d'ordonné à l'origine qui nous permettent le calcul de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante d'équilibre de Temkin  $K_0$ .

#### e. Modèle de Dubinin

Ce modèle est basé sur la théorie du potentiel formulée par Polanyi (1914). L'adsorption de gaz par des solides microporeux peut être explicitée par l'équation de Dubinin-Astakhov (DA) fondée sur la théorie de remplissage en volumes de micropores [25, 26] :

$$W = N_a V_m^a = W_0 \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n\right) \quad (9)$$

Avec

$A = RT \ln \left( \frac{P_s}{P} \right) = -\Delta G$  : C'est le potentiel de Polanyi qui représente le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide (à température T et à pression de saturation  $P_s$ ) et l'état adsorbé (à température T et à pression d'équilibre P).

W: Volume de vapeur adsorbé condensé dans les micropores par gramme d'adsorbant à  $P/P_s$ .

$N_a$  : La quantité adsorbée à la pression relative  $P/P_s$ .

$V_m^a$ : Le volume molaire à l'état adsorbé à la température donnée ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$W_0$ : Volume total du système microporeux (le volume maximal de vapeur adsorbé par unité de masse d'adsorbant) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) :  $W_0 = N_{a0} V_m^a$

Où

$N_{a0}$  : La quantité limite de remplissage des micropores ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

$E_0$ : L'énergie d'adsorption caractéristique d'un gaz de référence (ordinairement le benzène) ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$\beta$ : Le coefficient d'affinité dépend de l'adsorbat. Il est relié à l'énergie d'adsorption caractéristique d'un système adsorbat/adsorbant ( $\beta = \frac{E}{E_0}$ ).

L'exposant n représente l'hétérogénéité de la porosité et varie classiquement entre 1.5 et 3. En effet, plus la valeur de n est élevée, plus la structure du solide est homogène.

Pour  $n=2$ , on revient à l'équation classique de Dubinin-Radushkevich (DR) pour l'adsorption dans un adsorbant à structure uniformément microporeuse.

L'équation de DR s'écrit sous la forme suivante [26, 27] :

$$W = W_0 \exp \left( - \left( \frac{RT \ln \frac{P_s}{P}}{\beta E_0} \right)^2 \right) \quad (10)$$

L'équation (10) peut être exprimée sous forme linéaire :

$$\ln W = \ln W_0 - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln \left( \frac{P_s}{P} \right)^2 \quad (11)$$

$\beta$  est calculé à partir de la pente du tracé de  $\ln W$  en fonction de  $\ln \left( \frac{P_s}{P} \right)^2$  et l'énergie d'adsorption  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) peut être obtenue à partir des valeurs de  $\beta$  en employant l'équation suivante:  $E = \beta E_0$ . La valeur d'énergie d'adsorption fournit des informations très importantes sur le système adsorbant/adsorbat [28] :

✓  $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$  : La physisorption domine le mécanisme d'adsorption.

- ✓ E est entre 8 et 16 kJ mol<sup>-1</sup> : L'échange ionique est le facteur dominant.
- ✓ E > 16 kJmol<sup>-1</sup> : L'adsorption est dominée par diffusion intra particule.

De plus, Stoeckli a montré que l'énergie d'adsorption caractéristique du solide est une fonction inverse de la largeur moyenne L des micropores en forme de fente [25, 26]:

$$L = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (12)$$

Ainsi, l'aire de la surface des pores est reliée à leur volume et leur largeur par l'équation suivante :

$$S_{mic} = \frac{2000}{W_0 L} \quad (13)$$

La théorie de Dubinin n'est pas limitée au volume de remplissage des micropores. Cet auteur a suggéré qu'une modification de l'équation (DA), plus tard appelée l'équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK), pourrait être utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces non poreuses [26] :

$$W = N_a V_m^a = N_{am} V_m^a \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right) \quad (14)$$

Où

$N_{am}$  est la capacité de la monocouche (mol g<sup>-1</sup>).

#### **f. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T)**

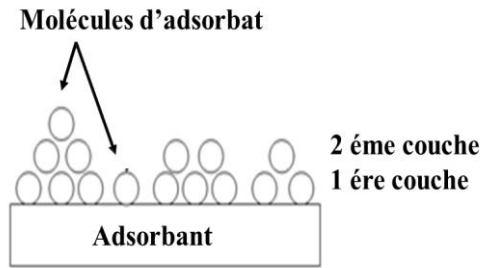
Brunauer, Emmett et Teller ont développé, en 1938, un modèle permettant de modéliser une adsorption multicouche (**voir la figure II-5**) [29]. Ce modèle est cité comme l'un des plus utilisés. La validité de l'équation pour l'adsorption en multicouches était l'une des insuffisances majeures de la théorie de Langmuir. Pour remédier à cela, Brunauer, Emmet et Teller ont proposé un modèle de l'adsorption appelé modèle de BET, basé sur les hypothèses suivantes :

- ✚ Les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

- ✚ La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation de l'adsorbât sur la couche du dessous.

- ✚ Dans toutes les couches adsorbées, sauf la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de condensation de l'adsorbât.

- ✚ A la pression de saturation, l'adsorbat se condense en phase liquide à la surface du solide, c'est-à-dire que le nombre de couches adsorbées peut devenir infini.



**Figure II- 5:** Modèle d'adsorption en multicouches : Modèle de B.E.T

L'équation de BET s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{P}{m(P_S - P)} = \frac{1}{m_0 C_c} + \frac{C_c - 1}{m_0 C_c} \frac{P}{P_S} \quad (15)$$

Avec

$\frac{P}{P_S}$  est la pression relative où  $P$  est la pression d'équilibre et  $P_S$  est la pression de saturation de l'adsorbât à l'état liquide,  $m$  est la masse adsorbée de l'adsorbât,  $m_0$  est la masse d'adsorbât nécessaire pour former une couche mono-moléculaire et  $C_c$  est une constante BET. Elle est donnée approximativement par l'équation suivante :

$$C_c = \exp\left(\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{cond}}{RT}\right) \quad (16)$$

Avec  $\Delta H_{ads}$  est la chaleur d'adsorption de la première couche et  $\Delta H_{cond}$  est la chaleur de condensation de l'adsorbât.

L'expression de  $C_c$  est en général valable dans le domaine de température et de pressions relativement moyennes  $0.05 \leq P/P_S \leq 0.35$ .

En traçant  $\frac{P}{m(P_S - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_S}$ , on obtient une droite. On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite  $m_0$  et  $C_c$ .

Brunauer, Emmett et Teller ont réalisé des progrès notables par rapport à la théorie originale de Langmuir. Cependant, il reste encore des détails où les deux théories ne tiennent pas compte de l'interaction intermoléculaire de l'adsorbât ou de l'inhomogénéité de la surface adsorbante.

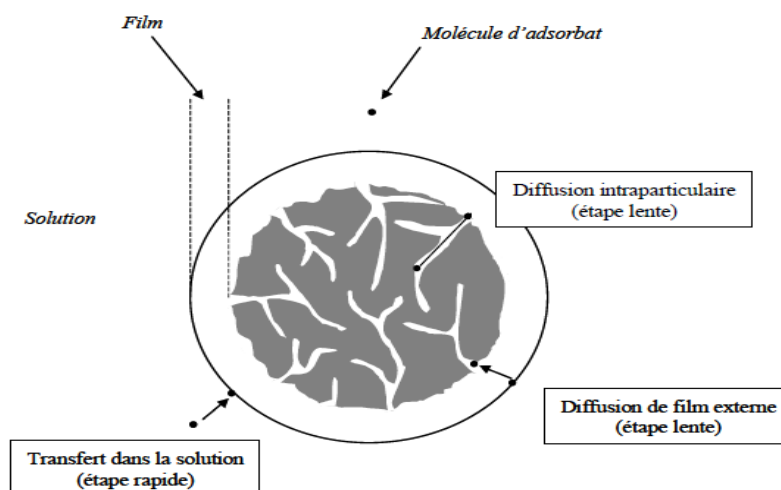
#### IV. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des adsorbats de la phase gazeuse à la phase solide. Elle devient de plus en plus importante car elle concerne de nombreux domaines tels que la sorption, la biorésorption, l'agrochimie, la pharmacochimie, les applications environnementales, la sécurité



et la séparation des molécules. Le phénomène d'adsorption d'un gaz dans un solide microporeux est le résultat d'un double phénomène : phénomène de transport (de l'extérieur vers l'intérieur du solide) et d'une diffusion (à l'intérieur du solide). La cinétique d'adsorption est limitée par les mécanismes de transport de matière de la phase gaz vers le solide microporeux. Ce dernier, représenté par **la figure II-6**, fait intervenir les étapes suivantes [30, 31, 32, 33] :

1. Le transfert des molécules d'adsorbat jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure le grain de l'adsorbant.
2. Le transfert des molécules à travers la couche limite jusqu'à la surface du grain de l'adsorbant (diffusion externe).
3. Le transfert des molécules de la surface du grain à l'intérieur des pores (diffusion interne ou intra-particulaire).
4. La réaction (physique ou chimique) des molécules à la surface interne de l'adsorbant.



**Figure II- 6:** Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif [30,31, 32, 33].

Chacune de ses étapes peut être cinétiquement limitant. La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les diffusions de film externe et intra-particulaire [30, 31, 33].

#### **IV.1. Transfert de matière dans le film (transfert externe)**

Le transfert de matière externe s'effectue par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant. Cette étape dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant, qui déterminent

notamment l'épaisseur du film, mais aussi du gradient de concentration de soluté entre la phase gazeuse et la phase solide.

Le coefficient de transfert ( $k_f$ ) peut être estimé à partir de la corrélation du nombre de Sherwood ( $Sh$ ), qui est valable pour les systèmes gazeux et liquides [31, 32] :

$$Sh = 2 + 0.6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (17)$$

Où

$Sh$  est le nombre de Sherwood :  $Sh = \frac{k_f d_p}{D_m}$

$Re$  est le nombre de Reynolds :  $Re = \frac{\rho u_{sf} d_p}{\mu}$

$Sc$  est le nombre de Schmidt :  $Sc = \frac{\mu}{\rho D_m}$

Avec

$k_f$  est le coefficient de transfert à la surface des grains ( $m.s^{-1}$ ),

$d_p$  est le diamètre des grains d'adsorbant (m),

$D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire ( $m^2.s^{-1}$ ),

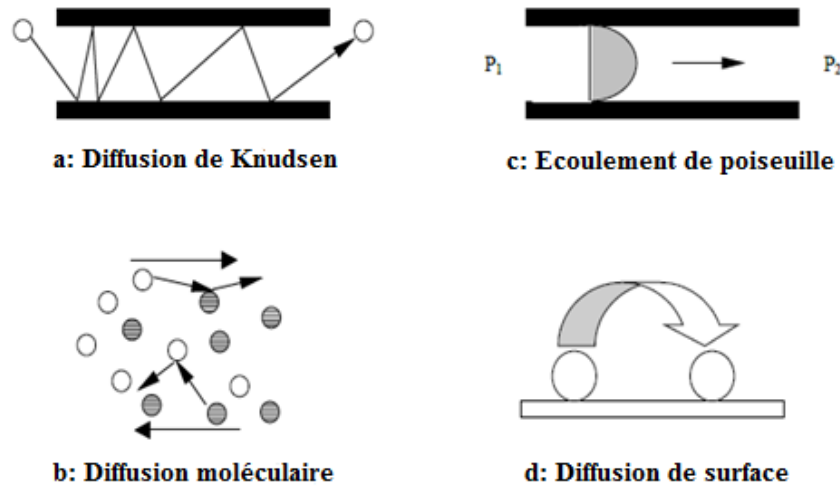
$u_{sf}$  est vitesse superficielle d'écoulement ( $m.s^{-1}$ ),

$\mu$  est la viscosité de la phase fluide (Pa.s),

$\rho$  est la masse volumique de la phase fluide ( $kg.m^{-3}$ ).

#### IV.2. Transfert de matière dans les pores (diffusion interne ou intraparticulaire)

Les molécules à la surface du grain doivent se déplacer vers les sites disponibles d'adsorbant. Ce déplacement de la molécule dans les pores est alors régi par les collisions avec la paroi et / ou les autres molécules. Cette étape dépend essentiellement de la taille de la molécule ainsi que du diamètre et de la géométrie des pores. Il existe quatre modes de transport des molécules au sein d'un adsorbant : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen, l'écoulement de Poiseuille et la diffusion de surface (**Figure II.7**). Les trois premiers modes sont ceux qui peuvent se produire lors de l'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un capillaire. La diffusion en surface est liée au phénomène d'adsorption.



**Figure II- 7:** Les quatre modes de transport de molécules à l'intérieur d'un milieu poreux [32].

### a. Diffusion de Knudsen

La diffusion de Knudsen se produit lorsque le diamètre moyen des pores est du même ordre de grandeur que la taille des molécules. Aussi lorsque le libre parcours moyen des molécules est supérieur au diamètre des pores, cela signifie que les collisions entre les molécules et la paroi du pore sont plus fréquentes que les collisions intermoléculaires (Figure II-7- a).

La diffusivité de Knudsen est calculée à partir de la formule théorique de la cinétique des gaz [32, 33] :

$$D_K = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (18)$$

Avec

$D_K$  est la coefficient de la diffusion de Knudsen ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $r$  est le rayon des pores (nm),  $M$  est la masse molaire de l'adsorbat ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K).

### b. Diffusion moléculaire

Dans le cas des pores de diamètre élevé, de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  ou plus, les molécules ont davantage de probabilité de rencontrer une autre molécule plutôt que la paroi des pores. Le libre parcours moyen des molécules est alors inférieur au diamètre des pores. Ainsi, le principal mécanisme de transport responsable du transfert de masse correspond à la diffusion moléculaire (voir la figure II-7-b). La résistance au transfert de matière se fait au travers des collisions entre les molécules, comme pour une phase fluide. Le solide induit seulement une contrainte à cette phase fluide selon deux facteurs. Le premier est le taux de vide accessible à la phase fluide

externe dans le solide. Le second facteur, appelé tortuosité, a pour effet de diminuer la vitesse globale de transfert. Le coefficient de diffusion effectif dans le cas d'un régime de diffusion moléculaire s'écrit [32, 33] :  $D_e = D_m \frac{\varepsilon_p}{\tau}$

Où

$D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\tau$  est la tortuosité,  $\varepsilon_p$  est la porosité. La taille et la géométrie des pores sont les seuls paramètres qui influent sur la valeur de la tortuosité. Il semble que ce facteur soit inversement proportionnel à la porosité du matériau.

### c. Diffusion de surface

La diffusion moléculaire ainsi que la diffusion de Knudsen sont toutes deux des phénomènes de transport de matière en phase gazeuse. Aux effets de ces deux phénomènes, il convient parfois d'ajouter l'influence du phénomène de diffusion dans la phase adsorbée à la surface du solide : On parle de diffusion de surface [32, 33, 34, 35]. C'est un phénomène actif de sauts d'un « site d'adsorption » - région de basse énergie - vers un site voisin (figure II-7. d).

Bien que la mobilité de la phase adsorbée soit faible par rapport à celle de la phase gazeuse, la concentration y est beaucoup plus élevée. Pour cette raison, la contribution de la diffusion de surface au flux de matière devient importante lorsque l'épaisseur de la phase adsorbée est grande par rapport au rayon du pore.

Le coefficient de la diffusion de la surface dû à la température peut être décrit par une équation analogue à celle de l'équation d'Arrhenius qui est largement utilisé dans la cinétique chimique [32, 33, 34, 35] :

$$D_s = D_0 e^{\left(\frac{-E_s}{RT}\right)} \quad (19)$$

Où

$D_0$  est le facteur pré-exponentiel ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $E_s$  est l'énergie d'activation ( $\text{J mol}^{-1}$ )

### d. Diffusion de Poiseuille

Dans le cas de pores larges, l'écoulement de poiseuille sera prédominant. La loi de Poiseuille est donnée par [34] :

$$J_v = - \frac{B_0 p}{\mu RT} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (20)$$

Où

$\frac{\partial p}{\partial r}$  représente le gradient de pression,  $\mu$  la viscosité du fluide ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) et  $B_0$  paramètre visqueux d'écoulement ( $\text{m}^2$ ).

Cet écoulement dépend du gradient de pression entre la sortie et l'entrée du capillaire. Dans les capillaires, le régime d'écoulement est alors laminaire. Cette contribution est généralement faible et est négligée par rapport aux contributions des autres modes de diffusion.

### IV.3. Modèles cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles relatifs à la cinétique d'adsorption existent dans la littérature scientifique. Ces modèles diffèrent les uns des autres par les hypothèses utilisées et sont parfois liés à des conditions expérimentales. Parmi ceux-ci, nous présentons : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre, le modèle d'Elovich, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle de diffusion de Fick.

#### IV.3.1. Modèles cinétiques chimiques

##### a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de Lagergren ou le modèle pseudo-premier ordre est largement utilisée pour décrire la cinétique d'adsorption liquide-solide. Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ , et la quantité adsorbée  $Q_t$  à cet instant  $t$  [33, 36, 37,38].

L'équation de pseudo-premier ordre est de la forme suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (21)$$

Avec

$K_1$  est la constante de vitesse de l'adsorption pour le premier ordre ( $s^{-1}$ ),  $t$  est le temps de contact (s) et  $Q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre ( $mg\ g^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation avec les conditions aux limites :  $\begin{cases} Q_t = 0 & \text{à } t = 0 \\ Q_t = Q_t & \text{à } t = t \end{cases}$  conduit à l'expression suivante :

$$\ln\left(\frac{Q_e - Q_t}{Q_e}\right) = K_1 t \quad \rightarrow \quad Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (22)$$

La linéarisation du modèle pseudo-premier ordre donne l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (23)$$

Si ce modèle est valide pour décrire la cinétique d'adsorption, alors les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant une droite linéaire avec  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ , où la pente de la droite est  $K_1$  et l'ordonnée à l'origine est  $\ln Q_e$ .

### b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de Ho et McKay [39] a été développé pour décrire l'équilibre entre les espèces en solution et les espèces adsorbées, en suggérant l'existence d'une chimisorption. Ce modèle suppose une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante, une indépendance du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation cinétique associée à ce modèle est la suivante [33, 37, 39, 40, 41] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (24)$$

Avec  $K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation avec les conditions aux limites :  $\begin{cases} Q_t = 0 & \text{à } t = 0 \\ Q_t = Q_t & \text{à } t = t \end{cases}$ , conduit à

l'expression suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (25)$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique  $K_2$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g), peuvent être déterminés expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ .

### c. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est une équation empirique utilisée pour décrire la cinétique d'adsorption chimique. Elle est souvent utilisée pour ajuster des données expérimentales, bien qu'elle ne fournisse pas de détails sur le mécanisme spécifique de l'interaction adsorbat-adsorbant [41, 42, 43]. L'équation d'Elovich est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (26)$$

Où

$Q_t$  est la quantité d'adsorption au temps  $t$  (mg/g),  $\beta$  est une constante d'Elovich (g/mg),  $\alpha$  est considérée comme le taux initial d'adsorption initial (mg/g.s) lorsque  $(\frac{dQ_t}{dt})$  tend vers  $\alpha$  pour  $Q_t$  tend vers zéro.

L'intégration de l'équation précédent avec les conditions aux limites :  $\begin{cases} Q_t = 0 & \text{à } t = 0 \\ Q_t = Q_t & \text{à } t = t \end{cases}$ ,

donne la forme suivante [42, 43] :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t_0 \quad (27)$$

Où  $t_0 = \frac{1}{\alpha\beta}$

Si  $t \gg t_0$ , l'équation précédente peut être simplifiée comme suit :

$$Q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (28)$$

### IV.3.2. Modèles cinétiques physiques

#### a. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé par une ou plusieurs étapes liées au transfert de soluté du cœur de la solution vers la surface et à l'intérieur du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide par rapport à la diffusion intra-particulaire. Ce dernier est exploré à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit [41, 42, 44] :

$$Q_t = K_d t^{1/2} + cte \quad (29)$$

Où

$K_D$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g s<sup>1/2</sup>). Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la taille et du nombre des pores à l'intérieur du matériau adsorbant. cte est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  est une droite passant par l'origine du repère, alors le processus n'est contrôlé que par diffusion intra-particulaire. Cependant, si la droite ne passe pas par l'origine (l'ordonnée à l'origine est élevée), cela montre que la diffusion interne n'est pas le seul facteur limitant la cinétique d'adsorption. Ensuite, la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) n'est significatif qu'au début du procédé. Cette étape est représentée par la première partie à droite suivie de la diffusion intra-particulaire.

#### b. Modèle de diffusion de Fick

La diffusion en milieu poreux peut s'exprimer comme étant le flux de molécules traversant une surface que définit la section de pores. Selon la première loi de diffusion de Fick, un flux molaire diffusif de l'espèce chimique  $i$  ( $j_i = \frac{J_i}{M_i}$ , de densité de courant  $J_i$  (mol/ (m<sup>2</sup>.s)), de concentration molaire  $C_i$  (mol/m<sup>3</sup>) traversant une section peut s'écrire comme le produit d'un

coefficient de diffusion  $D_i$  ( $m^2/s$ ) et le gradient de la concentration  $\nabla C_i$  ( $mol/m^3$ ) en régime permanent [45] :

$$j_i = -D_i \cdot \nabla C_i \quad (30)$$

Où le signe moins indique que le flux de matière qui traverse par unité de temps une surface unité placée perpendiculairement à la direction de diffusion étudiée, est dans le sens descendant de gradient de concentration et que sa valeur est proportionnelle au gradient.

Au cours de la migration moléculaire à travers les pores de la membrane, la concentration unidimensionnelle  $C(x, t)$  en un point quelconque du système dépend de la position  $x$  et aussi du temps  $t$ . Elle est une solution de l'équation du second ordre par rapport à la position, qui est donnée par la deuxième loi de Fick suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} \quad (31)$$

En trois dimensions, l'équation (30) s'écrit :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla j_i \quad (32)$$

En combinant les équations 30 et 32, on obtient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta C_i \quad (33)$$

Certains auteurs, en utilisant la loi de Fick et en négligeant les fluctuations ainsi que la distinction entre le transport et la diffusion, ont introduit plusieurs diffusivités, pouvant atteindre jusqu'à cinq [46] : la diffusivité du gaz, la diffusivité surfacique, la diffusivité intrinsèque surfacique, la self diffusivité théorique et la diffusivité apparente. Ce nombre élevé de diffusivités met en évidence la complexité du problème et la multitude de grandeurs à définir dans ces phénomènes. Une étude récente basée uniquement sur les rigueurs mathématiques, propose une modification de la loi de Fick. Cependant, cette étude ne présente aucune approche expérimentale et ne prend pas en compte les fluctuations de masse et de chaleur.

Pour remédier à cela, Mhiri et al ont développé un modèle mathématique de la cinétique d'adsorption dans des milieux solides microporeux. Cette approche intègre deux nouveaux termes dans la loi de Fick : le premier terme caractérise l'adsorption directe, représentée par la fonction aléatoire. Cette dépend de la vitesse moyenne mais pas de la vitesse elle-même. Le deuxième terme caractérise la fluctuation de la quantité adsorbée et la dissipation thermique, des phénomènes à l'origine de l'irréversibilité de l'adsorption et de la désorption [45].

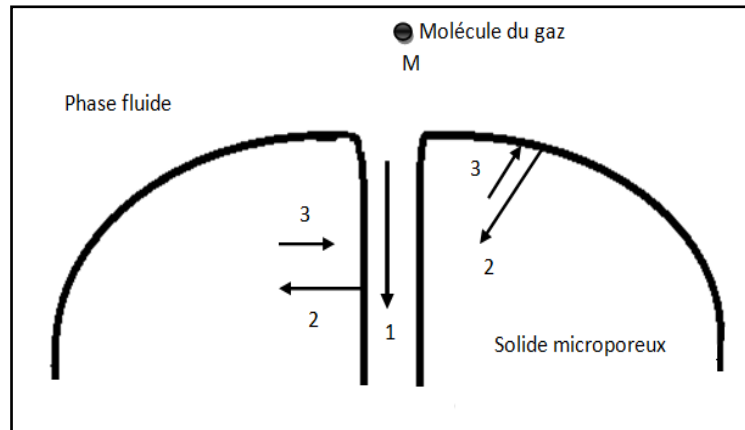


### c. Traitement d'un nouveau modèle mathématique (Amélioration de la loi de Fick)

L'approche de la cinétique d'adsorption basée sur la loi de Fick nécessite une modification de cette dernière, en particulier en tenant compte des fluctuations qui sont observées expérimentalement. La loi de Fick, que nous avons souvent l'habitude d'utiliser telle quelle ( $\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C$ ) présente des restrictions [45] :

- ✓ De nombreux phénomènes de transport obéissent à des équations plus compliquées que la loi de Fick, qui ne doit être saisie que comme une première (mais satisfaisante) approximation.
- ✓ Cette loi doit être considérée d'une manière statistique ou macroscopique, car il peut y avoir des fluctuations locales qui produisent, pour de courts intervalles de temps, un renversement de l'écoulement moléculaire en certains endroits.
- ✓ Elle ne prend pas en considération les effets des forces intermoléculaires.
- ✓ La loi de Fick n'est pas vérifiée lorsque la concentration est extrêmes faible, ou très élevée, ou varie brusquement sur une courte distance, de sorte que le raisonnement statistique n'est plus applicable.
- ✓ Par hypothèse D est indépendant de la concentration.
- ✓ Le mouvement du fluide de densité moyenne est irrotationnel, par hypothèse supplémentaire.
- ✓ Le milieu étant en équilibre à la température et y restant (transformation isotherme).
- ✓ Le phénomène de transport pur et simple est plus rapide que la diffusion (la diffusion croit moins vite que le transport pur et simple). Dans la loi de Fick les deux phénomènes ont même origine de temps et sont traités par la même équation horaire.

Dans le contexte général de l'adsorption d'un gaz dans un solide microporeux, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en trois étapes distinctes : premièrement, l'adsorption directe de l'extérieur associée à la surface externe sur l'adsorbant (phénomène de transport), deuxièmement, la diffusion de matière à l'intérieur de l'adsorbant, et enfin, l'échange de la matière adsorbée soumis à des fluctuations comme illustré dans **la figure II-8**.



**Figure II- 8:** Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbant au sein d'un grain : 1: Diffusion, 2: adsorption directe, 3: Désorption locale et instantané ou fluctuation [45,47,48,49,50].

Cette adsorption est un phénomène exothermique, c'est une autre cause de fluctuation de la matière. La surchauffe locale du solide provoque une désorption partielle de la quantité de matière adsorbée dans ce volume. Les molécules désorbées portent avec elles une certaine quantité d'énergie : Fluctuation de la matière et de l'énergie dans ce volume élémentaire.

Donc, ce phénomène décrit par une équation différentielle qui représente le résultat d'un bilan de matière adsorbée par un volume élémentaire :

**Accumulation d'adsorbant = grain par diffusion à l'intérieur de l'adsorbant + adsorption directe du milieu extérieur dans l'adsorbant + change de matière dû aux fluctuations.**

La représentation mathématique est de la forme suivante [46, 47,48, 49,50] :

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = D\Delta n(M, t) + A(M, t) + B(M, t) \quad (34)$$

Où

–  $n(r, t)$  est la concentration molaire de l'adsorbant en phase solide dans un volume élémentaire

–  $B(M, t)$  est le terme de fluctuation qui sera écrit sous la forme  $B(M, t) = Z(t) R(M)$  par séparation des variables. La fonction  $Z(t)$  caractérise le lien entre la fluctuation et la dissipation de matière et d'énergie du système en fonction du temps et  $R(M)$  est la fonction qui décrit la distribution de la matière.

–  $A(M, t)$  est le terme d'adsorption directe qui sera écrit sous la forme  $A(M, t) = b n(M, t)$

Avec  $b$  est supposé constant dans les conditions isobares, dépend de la section efficace macroscopique d'adsorption (effet de la surface sur l'adsorption et de la vitesse moyenne des molécules dans le gaz entourant le solide microporeux).

Alors l'équation (34) s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = D\Delta n(M,t) + b n(M,t) + Z(t)R(M) \quad (35)$$

Le grain d'adsorbant peut être considéré comme un objet sphérique de rayon moyen  $r_c$ . Le système ainsi constitué possède une symétrie sphérique, seule la variable spéciale  $r$  apparaît dans l'équation différentielle. Par séparation des variables, nous cherchons la solution sous la forme  $n(r,t) = Y(t) + R(r)$  avec les conditions initiales et aux limites :

$$\begin{cases} n(r,0) = 0 \\ n(r_c,\infty) = n_\infty \\ \left(\frac{\delta n}{\delta r}\right)_{r=0} = 0 \\ n(r_c,t) = n_{01} \end{cases}$$

Ces hypothèses conduisent à résoudre le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{dY(t)}{dt} + w^2 Y(t) = Z(t) \\ \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \alpha^2 R(r) = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \frac{dY(t)}{dt} + w^2 Y(t) = Z(t) \\ \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \frac{-b+w^2}{D} R(r) = 0 \end{cases}$$

Où

$$w^2 \text{ est un réel positif et } \alpha = \left(\frac{-b+w^2}{D}\right)^{1/2}$$

L'équation différentielle est linéaire, de premier ordre, ses coefficients sont constants et sa solution est donnée par :

$$Y(t) = Y(t_0)e^{-w^2(t-t_0)} + e^{-w^2(t-t_0)} \int_{t_0}^t Z(\tau) e^{w^2(t_0-\tau)} d\theta \quad (36)$$

Pour  $t_0 = 0$ , l'équation (36) devient :

$$Y(t) = Y(0)e^{-w^2 t} + e^{-w^2 t} \int_0^t Z(\tau) e^{w^2 \tau} d\tau \quad (37)$$

Pour résoudre l'équation (37), il faut déterminer l'expression de  $Z(t)$ . Alors  $Z(t)$  peut être écrit comme  $Z(t) = h(t) + g(t)$  tel que  $h(t)$  est une fonction qui caractérise la relation entre la

dissipation d'énergie et la fluctuation de matières et  $g(t)$  qui caractérise la relation entre la fluctuation de matière et la fluctuation d'énergie.

#### ✚ Etude de $h(t)$ :

Au début de l'adsorption ( $t$  faible), le nombre des sites vides est grand, ce qui permet un déplacement facile pour les molécules donc la fluctuation de la matière est importante. Mais à la fin de l'adsorption ( $t$  grand), le solide adsorbant est presque saturé, tous les sites sont occupés donc le libre déplacement des molécules est très faible, ce qui fait que la fluctuation de la matière est presque constante. Ce qui permet d'écrire l'expression de  $h(t)$  sous la forme :

$$h(t) = A(1 - e^{-t/\tau}) \quad (38)$$

Où  $(1 - e^{-t/\tau})$  représente le terme qui caractérise les valeurs moyennes de la fluctuation de la matière en fonction du temps et  $A$  est une constante (dans le cas isotherme) qui caractérise la dissipation moyenne de l'énergie.

#### ✚ Etude de $g(t)$ :

Au début de l'adsorption, la fluctuation de l'énergie doit être importante, ceci est dû au nombre élevé de choc entre les molécules d'adsorbat et entre la molécule adsorbée et les parois du solide de microporeux puisque les sites vides sont relativement grands et les molécules possèdent un libre de déplacement élevé. Mais lorsque les micropores du solide se remplissent, les sites vides diminuent c'est pour cela le libre de déplacement diminue ainsi que le degré de liberté de mouvement, ce qui conduit à une diminution de la fluctuation d'énergie. De plus la conduction de la chaleur par le solide microporeux tend vers le régime permanent avec le temps. Ceci nous permet de caractériser le terme de fluctuation de l'énergie par la fonction  $e^{-t/\tau}$ . Dans le cas isotherme, la valeur moyenne instantanée de la fluctuation de la matière due à la fluctuation de l'énergie est de la forme  $B(1 - e^{-w^2t})$ .

Où  $(1 - e^{-w^2t})$  représente le terme qui caractérise la quantité adsorbée en fonction du temps, et  $B$  correspond au pourcentage des molécules qui subissent une fluctuation de la position sous l'effet de la fluctuation de l'énergie.

Alors la fonction  $Z(t)$  s'écrit :

$$Z(t) = B e^{-t/\tau} (1 - e^{-w^2t}) + A(1 - e^{-t/\tau}) \quad (39)$$

Alors  $n(r_c, t)$  exprime sous la forme suivante [45]:

$$n(r_c, t) = 4\pi Y(t) \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(i\alpha)^j}{(j+1)!} e^{-i\alpha r_c} (j!) \sum_{\gamma=0}^j \frac{(-2i\alpha)^{j-\gamma-1}}{\gamma! [(j-\gamma)!]^2 (j-\gamma+1)} \left[ r_c^{j-\gamma+2} + \frac{j-\gamma+2}{i\alpha} r_c^{j-\gamma+1} + \frac{(j-\gamma+2)(j-\gamma+1)}{(i\alpha)^2} r_c^{j-\gamma} + \dots + \frac{(j-\gamma+2)!}{(i\alpha)^{j-\gamma+1}} r_c + \frac{2(j-\gamma+2)!}{(i\alpha)^{j-\gamma+2}} \right] \quad (40)$$

Un développement d'ordre un ( $j=1$ ) pour  $Z(t)$  est non constante, et  $n(r,0) = 0$ .

$$\frac{n(r_c, t)}{n_{\infty}} = Y(t) \left[ \left( r_c^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right) \cos(\alpha r_c) + \left( \frac{\alpha}{2} r_c^3 - \frac{2}{\alpha} r_c^2 \right) \sin(\alpha r_c) \right] + iY(t) \left[ \left( \frac{\alpha}{2} r_c^3 - \frac{2}{\alpha} r_c \right) \cos(\alpha r_c) - \left( r_c^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right) \sin(\alpha r_c) \right] \quad (41)$$

Avec

$$Y(t) = \delta(1 - e^{-t/\tau})(1 - e^{-w^2 t})$$

$\alpha, w^2, \delta, \tau$  Sont des coefficients caractéristiques du phénomène d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux.

$1/w^2$ : Temps de relaxation de l'adsorption relatif à la quantité de la matière (s).

$1/\alpha$ : Distance minimale d'interaction du couple adsorbant-adsorbé (m)

$\delta$ : Constante caractérisant le couple adsorbant-adsorbé (sans unité).

$\tau$ : Temps de relaxation relatif à la fluctuation-dissipation d'énergie (s)

On prend en considération uniquement la partie réelle de l'équation (41).

$$\frac{n(r_c, t)}{n_{\infty}} = \delta(1 - e^{-t/\tau})(1 - e^{-w^2 t}) \left[ \left( r_c^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right) \cos(\alpha r_c) + \left( \frac{\alpha}{2} r_c^3 - \frac{2}{\alpha} r_c^2 \right) \sin(\alpha r_c) \right] \quad (42)$$

C'est cette équation qui sera utilisée pour la vérification expérimentale du modèle théorique avec  $n_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} n(r_c, t)$  à  $T = 25^\circ\text{C}$ , c'est une constante de normalisation relative au couple.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique du processus d'adsorption tout en rappelant les différentes terminologies couramment employées dans ce domaine de recherche. Nous avons également présenté quelques modèles empiriques fréquemment cités dans la littérature. En outre, nous avons abordé les modèles issus de la cinétique d'adsorption, présentant des expressions plus générales et mettant en évidence la contribution de la cinétique à l'étude du mécanisme de l'adsorption d'un gaz par un solide microporeux.

Le phénomène d'adsorption d'un gaz dans un solide microporeux résulte d'une combinaison de deux processus distincts : le phénomène de transport et de diffusion. Dans ce contexte, le modèle mathématique le plus approprié pour décrire ce phénomène semble être l'approche théorique de la cinétique d'adsorption d'un gaz dans un solide microporeux, telle que proposée par Mhiri et al. Cette approche offre une expression théorique qui correspond de manière satisfaisante aux résultats expérimentaux.

**Bibliographie du chapitre II**

- [1] Vinod K. Gupta, Arshi Rastogi, Arunima Nayak, "Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material", *J Colloid and Interface Science*. 342 (2010) 135-141.
- [2] Pierre Le Cloirec, Catherine Faur, "Adsorption of organic compounds onto activated carbon-applications in water and air treatments", *Interface Science and Technology*. 7 (2006) 375-419.
- [3] Mariangela Grassi, Gul Kaykioglu, Vincenzo Belgiorno, Giusy Lofrano, "Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process", *Emerging Compounds Removal from Wastewater*. (2012) 15-37
- [4] Eman Abdelwahab Emam, "Clay adsorption perspective on petroleum refining industry", *J Industrial Engineering*. 2 (2018) 19-25.
- [5] James A. Ritter, Armin Ebner, "State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for hydrogen production in the chemical and petrochemical industries", *Separation Science and Technology*. 42 (2007) 123–1193.
- [6] Carmalin Sophia, Eder Lima, Nazneen Allaudeen, Sindu Rajan, "Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater- a review", *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 27573–27586
- [7] Mhiri Foued, "Étude cinétique de l'adsorption d'un gaz par un solide microporeux", éditions universitaires européennes, 2016.
- [8] M. JELLY. "Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération". (1977).
- [9] Marwa Atrous, "Modélisation des isothermes d'adsorption à l'état d'équilibre et cinétique de tétracycline sur différents types d'adsorbants par la physique statistique". Université de Monastir. Thèse 2021.
- [10] Estelle Soubeyrand Lenoir, "Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides", Université d'aix-marseille, 19 Décembre 2012.
- [11] Mohammed Abdelbassat Slassi, "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale", Université de Neuchâtel, 3 décembre 2002,
- [12] Bouzid Akila, Baali Hadjer, "Traitement des eaux polluées par une zéolite commerciale de type mordenite". 2017.
- [13] N'guessan Joachim Krou, "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques", Université de Toulouse, 12 Mars 2010
- [14] Douglas M. Ruthven. "Principles of Adsorption and Adsorption Processes". John Wiley and Sons, New York. (1984), pages 464.

- [15] Carmody Onuma, Frost Ray, Xi Yunfei., Kokot Serge. "Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels". *Surface Science*. 2007, *601*, pp: 2066–2076.
- [16] Marianne Miguet. "Adsorption de COV issue d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire". Université de Perpignan. Thèse 2015
- [17] Damien Leinekugel-Le-Cocq. "Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.)". Université Claude Bernard – Lyon 1. Thèse 2002.
- [18] Oualid Hamdaoui, Emmanuel Naffrechoux. "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters", *Journal of Hazardous Materials*, *147*, 381-394. (2007a).
- [19] Hamideh Radnia, Ali Asghar Ghoreyshi, Habibollah Younesi. "Isotherm and Kinetics of Fe (II) Adsorption onto Chitosan in a Batch Process". *Journal of Energy and Environment* 2 (3): 250-257, 2011.
- [20] Douglas M. Ruthven, "Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids". *Molecular Sieve*, 7, 1–43.(2008)
- [21] Thomas W. Weber, Ranjit K. Chakravorti, "Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers", *AIChE Journal* (Vol. 20, No. 2) 228-238, 1974.
- [22] Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem.* 57, (1906) 385–470.
- [23] Oualid Hamdaoui, Emmanuel Naffrechoux, "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters", *Hazardous Materials*, **147**, 401-411. (2007b).
- [24] Fadi Al Mardini. "Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles". Université De Poitiers. thèse 2008.
- [25] M.J Temkin, V. Pyzhev, "Recent modifications to Langmuir Isotherms", *Acta Physiochim. USSR* 12, 217–222, 1940.
- [26] Fritz Stoeckli, M. Victoria Lopez-Ramon, Deirdre Hugi-Cleary, André Guillot. "Micropore sizes in activated carbons determined from the Dubinin – Radushkevich equation", *Carbon* 39, issue 7, 1115-1116, 2001
- [27] Fritz.Stoeckli. "Dubinin's theory and its contribution to adsorption science", *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, Vol.50, No.12, 2265-2272, December 2001.
- [28] Mhiri Foued. "Etudes thermodynamique et cinétique de l'adsorption et de la désorption dans les milieux microporeux". Université de Tunis. Thèse 1996.
- [29] Adnan Ozcan, A Safa Ozcan. "Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, 252–259. 2005.
- [30] Stephen Brunauer, P.H. Emmett, E.Teller. *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60, 309



- [31] Fadi Al Mardini, "Etude d'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles", thèse 2006.
- [32] Manel Wakkel, "Contribution à l'étude de la séparation des protéines par chromatographie d'échange d'ions en milieu complexe. Effet du poids moléculaire sur l'équilibre et la cinétique de rétention", thèse 2017.
- [33] Marc Clause, "Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects". Thèse 2003.
- [34] Khaoula Hajji. "Etude comparative entre la cinétique physique et cinétique chimique dans le cas de l'adsorption d'un gaz par un solide microporeux". Université de Monastir. Thèse 2017.
- [35] Christelle Vagner, "Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse", thèse 2003.
- [36] Damien Leinekugel-Le-Cocq, "Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.)", thèse 2005.
- [37] HO Yuh -Shan, "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions", *Scientometrics* (2004), 59, 171-177.
- [38] Kumar Djamel Belaid, Smaïl Kacha, "Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois", *Revue des Sciences de l'Eau* 24(2) (2011) 131-144
- [39] Vimal Srivastava, Mahadeva Swamy, Indra D. Malli, Basheswar Prasad, Indra M. Mishra. "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics". *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, 272, 89-104. (2006).
- [40] Yuh Shan Ho, Gordon Mckay. "Sorption of dye from aqueous solution by peat". *Chemical Engineering Journal* 70 (1998)115 – 124.
- [41] Yuh Shan Ho, Gordon Mckay, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry* (1999), 34, 451–465.
- [42] Sandotin Lassina Coulibaly, "Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers". Université de Lorraine, thèse 2014.
- [43] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang. "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems". *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 366–373.
- [44] Ruey-Shin Juang, Muh-Lien Chen, "Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins", *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 813–820.
- [45] Walter J. Weber, J. Carrell Morris. "Kinetics of adsorption on carbon from solution". *Journal of the Sanitary Engineering Division*, Vol.89, issue 2 (1963).
- [46] Mhiri Foued, "Étude cinétique de l'adsorption d'un gaz par un solide microporeux", éditions universitaires européennes, 2016.

[47] Xiaojun Albert Cui, Robert Bustin, Greg Dipple. "Selective transport of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data". *Fuel.*, 83, 293-303. (2004).

[48] Mhiri Foued. and Jemni Abdelmajid. "Correlation between fluctuation and dissipation in the case of the adsorption of acetone and ethanol by activated carbon". *Environnemental Progress and sustainable Energy*, 30 (3), 294-302. (2011).

[49] Foued Mhiri, Abdelmajid Jemni, S. Ben Nasrallah. Kinetic Adsorption of Water and Carbon Dioxide in Zeolites, *Journal of Porous Media*. Vol. 12, 563-571, 2009

[50] Foued Mhiri, Abdelmajid Jemni. "Kinetic study for the adsorption of acetone and ethanol on activated carbon". *Journal of Porous Media* 13(4), 295-305 (2010).

[51] Mhiri Foued, "Kinetic study for the adsorption of vapour water adsorption on zeolite 13X and silica gel", IEEE 978-1-4673-1170-0/12©(2012)

## *Etude Expérimentale*

## *Chapitre III : Etude Expérimentale*

### **I. Introduction**

Les techniques d'adsorption sont largement répandues dans l'industrie. Il s'agit principalement de faire filtration particulaire, de l'épuration de l'air ou de l'eau ou de contrôle de débit (chimie sorption, bio-sorption, agrochimie, pharmaco-chimie, applications dans l'environnement, séparation des molécules (tamis moléculaire) et récupération des Composés Organiques Volatils (COV)). Dans le cadre de notre étude de l'adsorption d'un certain nombre de gaz sur deux solides microporeux, les travaux portent actuellement sur l'étude des procédés mettant en jeu des interactions solides-fluides dans des milieux complexes. Dans un premier temps, nous avons cherchés à déterminer et interpréter les isothermes cinétiques d'adsorption à différentes températures visant à comprendre l'interaction des molécules adsorbat/adsorbant, ce qui a conduit à une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption. Dans un deuxième temps, nous avons déterminé le flux de la matière adsorbée par unité de temps. L'étude du flux d'adsorption suit un processus en trois étapes: remplissage des micropores, suivi du remplissage des mésopores, puis remplissage des macropores et de la surface latérale.

### **II. Procédés d'adsorption**

On distingue différents types de mise en œuvre :

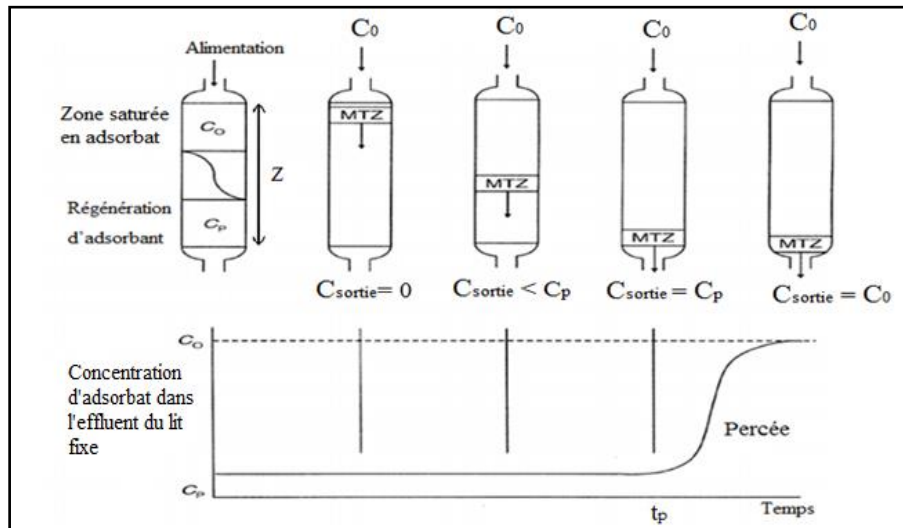
#### **II.1. Procède en lit fixe**

C'est la technique d'adsorption la plus ancienne. Cette opération est réalisée de manière cyclique avec interruption périodique de l'unité pour permettre la régénération de l'adsorbant [1]. Ce procédé comporte au minimum deux colonnes, l'une étant pour adsorption, l'autre pour désorption. Les colonnes d'adsorption sont souvent de forme cylindrique, verticales et comportent des plateaux perforés sur lesquels repose l'adsorbant. Le flux d'adsorbat traverse le lit fixe d'adsorbant de hauteur  $Z$  dans la colonne, et le transfert de masse se produit dans une zone appelée la zone de transfert de masse. À mesure que l'adsorbant se sature, cette zone se déplace progressivement à travers le lit vers la sortie, comme schématisé sur **la figure III-1**. Lorsque la percée de l'adsorbat commence à se produire, il est nécessaire de mettre le lit hors ligne afin de permettre la régénération de l'adsorbant. L'adsorbant est totalement saturé au moment appelé "temps de saturation", où tout l'adsorbat entrant atteint la sortie.

La capacité d'adsorption dépend de la concentration d'adsorbat  $C_0$ , de la hauteur du lit  $Z$  et de la vitesse de passage  $U_0$ . Elle peut être déterminée expérimentalement en traçant la courbe de percée. Cette courbe correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe,

alimenté en continu par une concentration d'adsorbant. Elle se caractérise par deux paramètres particulièrement importants :

- Le temps de percée  $t_p$ , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé, et la concentration en sortie atteint la limite fixée.
- La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.



**Figure III- 1:** Le diagramme montrant le profil de concentration, le transfert de masse et la courbe de percée dans l'adsorption en lit fixe:  $C_{\text{sortie}}$ : Concentration en sortie de lit fixe;  $C_0$ : Concentration d'alimentation;  $C_p$ : Concentration de sortie maximale tolérée (percée);  $t_p$ : le temps de percée [1, 2].

Le traitement des composés organiques volatils dans l'air se fait principalement par adsorption en lit fixe. Ce procédé a une efficacité proche de 100%, mais présente quelques faiblesses majeures : le lit fixe nécessite une grande quantité de matériau pour atteindre les performances désirées et l'exothermicité de la réaction d'adsorption entraîne des risques d'inflammation du matériau adsorbant.

## II.2. Procède en lit fluidisé

Cette technique consiste à mettre en circulation un fluide à travers une couche de particules solides, avec une vitesse suffisante pour mettre en suspension chaque grain. Ce procédé en lit fluidisé présente certains avantages. D'une part, la mise en circulation du solide peut permettre de réaliser des unités mixtes adsorption- désorption continues. D'autre part, étant donné que l'adsorption est une réaction exothermique, l'intensité des échanges de chaleur permet de traiter des effluents gazeux à fortes concentrations d'adsorbats en minimisant les risques d'inflammation du matériau adsorbant.

### II.2.1. Classification des différents régimes de fluidisation

La fluidisation est un phénomène intermédiaire entre l'état fixe et l'état fluide. Elle se produit dans la gamme de vitesses comprises entre la vitesse au minimum de fluidisation  $U_{mf}$  et la vitesse terminale de chute des particules  $U_t$ . Le mode usuel de mise en évidence d'un état fluidisé est la mesure de la perte de charge entre l'entrée et la sortie du système de lit fluidisé en fonction de la vitesse de circulation du gaz à l'intérieur de la colonne (**Figure III-2**).

La figure III-2 représente les différents régimes en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide [4]:

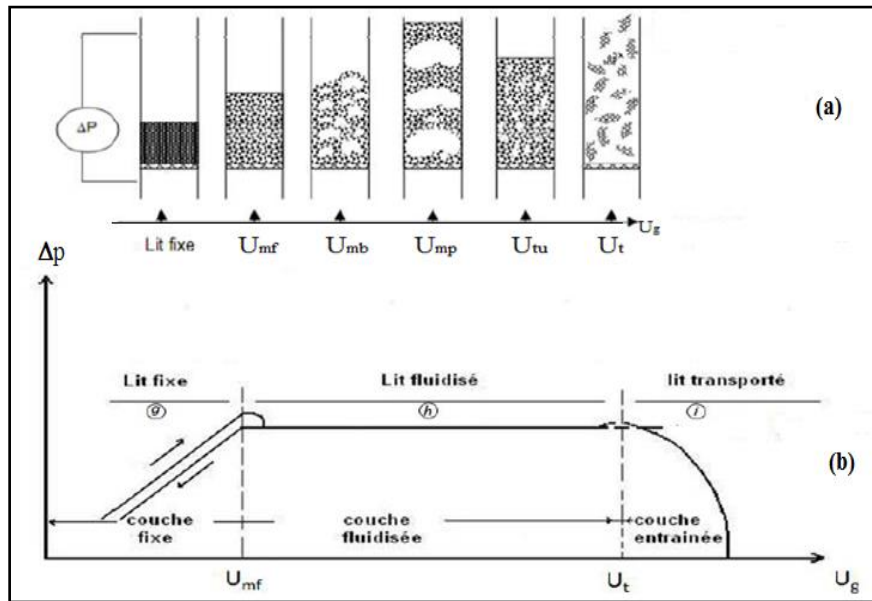
➤ Aux très faibles vitesses de gaz, les particules sont immobiles, et aucune fluidisation ne se produit. Le lit reste fixe, et le passage d'un courant ascendant de gaz à travers la couche de particules solides (lit) génère une perte de charge. Cette perte de charge est due aux frottements du fluide sur la surface des particules, au frottement du fluide sur lui-même, ainsi qu'au frottement du fluide sur les parois de la colonne.

➤ A la vitesse minimale de fluidisation  $U_{mf}$ , les forces de viscosité deviennent suffisamment élevées pour équilibrer le poids des particules. Ces dernières bougent alors légèrement et se mettent en suspension. Les particules solides s'éloignant légèrement les unes des autres, la section de passage du fluide augmente, et la vitesse diminue, ainsi que les frottements. La suspension reste homogène et aucune bulle n'apparaît dans ces conditions, les particules se comportent globalement comme un fluide, d'où le terme "lit fluidisé".

➤ Si l'on augmente encore la vitesse du gaz, le lit subit une expansion uniforme jusqu'à ce que la vitesse d'écoulement atteigne la vitesse minimale de bullage  $U_{mb}$ . Cela correspond à la formation de bulles au sein du lit fluidisé. La taille et la vitesse des bulles augmentent avec la vitesse d'écoulement du fluide et la hauteur du lit. Lorsque le diamètre des bulles devient comparable au diamètre de la colonne, on parle de "régime de pistonage".

➤ Au fur et à mesure que la vitesse de fluidisation augmente, la taille et le nombre des bulles croissent progressivement et l'agitation de la suspension devient de plus en plus violente. Cette agitation est produite par l'ascension des bulles et par le fait qu'elles entraînent une partie de la suspension dans leur sillage. À des vitesses importantes, la forme des bulles devient irrégulière. Ce régime est appelé "fluidisation turbulente".

➤ Quand la vitesse terminale de chute des particules  $U_t$  est dépassée, le solide est entraîné par le courant gazeux. Pour empêcher la vidange du lit, les particules sont récupérées dans des dispositifs de séparation, et un nouveau régime de fluidisation s'établit appelé lit transporté ou lit circulant. Dans ce régime, la pression différentielle diminue à cause d'une ségrégation forte dans le système.



**Figure III- 2:** (a) : Régimes de fluidisation. (b) : Variation de la perte de charge d'un lit en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide [3].

### II.2.2. Vitesse minimale de fluidisation

La vitesse minimale de fluidisation ( $U_{mf}$ ) est un paramètre essentiel pour caractériser le phénomène de fluidisation, elle est généralement déterminée expérimentalement à partir de la courbe de la variation de la perte de charge en fonction de la vitesse du fluide. Aux conditions minimales de fluidisation, Ergun propose l'expression suivante [5] :

$$\frac{\Delta P_{mf}}{\Delta L_{mf}} = 150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu U_{mf}}{\phi_s^2 d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho_g U_{mf}^2}{\phi_s d_p} \quad (1)$$

Avec

$\Delta L_{mf}$ : La hauteur du lit (m).

$d_p$ : Le diamètre des particules (m).

$\mu$ : La viscosité du fluide (Pa.s).

$\varepsilon_{mf}$ : La porosité minimale de fluidisation.

$\rho_g$ : La masse volumique du fluide ( $\text{kg/m}^3$ ).

$\phi_s$  : Le facteur de sphéricité.

Le phénomène de fluidisation se traduit par une égalité des forces de pesanteur et des forces de traînée. Au minimum de fluidisation, Kunii et Levenspiel définissent ainsi l'expression suivante [6]:

$$\frac{\Delta P_{mf}}{\Delta L_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \quad (2)$$

Où

$\rho_p$ : La masse volumique des particules ( $\text{kg/m}^3$ ).

$g$ : L'accélération due à la pesanteur ( $\text{ms}^{-2}$ ).

D'où  $U_{mf}$  est donnée par :

$$150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu U_{mf}}{\phi_s^2 d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho_g U_{mf}^2}{\phi_s d_p} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \quad (3)$$

En multipliant l'équation 3 par  $\frac{d_p^3 \rho_g}{\mu_g^2 (1-\varepsilon_{mf})}$ , on obtient l'expression suivante :

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3} \left( \frac{d_p U_{mf} \rho_p}{\mu_g} \right) + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \left( \frac{d_p U_{mf} \rho_p}{\mu_g} \right) - \left( \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \right) = 0 \quad (4)$$

À l'aide du nombre d'Archimède  $Ar$  et d'un nombre de Reynolds  $Re_{mf}$ , cette équation peut s'écrire sous la forme [7] :

$$Ar = K_2 Re_{mf} + K_1 Re_{mf}^2 \quad (5)$$

Où

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (6)$$

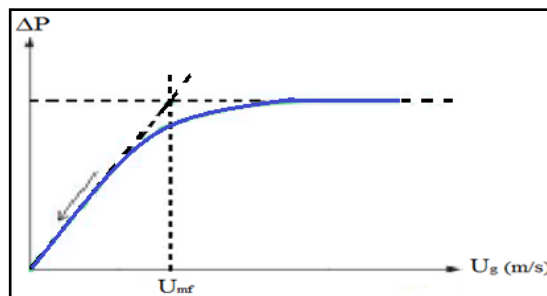
$$Re_{mf} = \frac{d_p \rho_g U_{mf}}{\mu_g} \quad (7)$$

$$\text{Et} \quad K_1 = \frac{1.75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \quad K_2 = \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \quad (8)$$

La vitesse minimale de fluidisation  $U_{mf}$  est également donnée par une relation de la forme suivante :

$$Re_{mf} = \left[ \left( \frac{K_2}{2K_1} \right)^2 + \frac{1}{K_1} Ar \right]^{0.5} - \frac{K_2}{2K_1} \quad (9)$$

Expérimentalement, la vitesse minimale de fluidisation peut également être déterminée par la méthode proposée par Davidson et Harrison :  $U_{mf}$  est la vitesse du gaz résultant de l'intersection graphique du palier horizontal de perte de charge et de la droite représentant la perte de charge à vitesse descendante (**Figure III-3**) [8].



**Figure III- 3:**Détermination de la vitesse minimale de fluidisation  $U_{mf}$  par la méthode de Davidson et Harrison [8].



### II.2.3. Porosité du lit au minimum de la fluidisation

La mesure de la porosité du lit ou le degré de vide ( $\varepsilon_{mf}$ ), est basée sur la mesure de la hauteur du lit  $h_{mf}$  [9,10]:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m_p}{h_{mf} A (\rho_p - \rho_g)} \quad (10)$$

Où

$m_p$ : La masse totale des particules (kg).

$h_{mf}$ : La hauteur de correspond au minimum de fluidisation (m).

A : la section de la colonne (m<sup>2</sup>).

Une autre méthode permet de déterminer la porosité du lit à partir de la perte de charge  $\Delta P_{mf}$  entre deux niveaux de la couche distants de  $\Delta h$  [11]:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\Delta P_{mf}/\Delta h}{(\rho_p - \rho_g)g} \quad (11)$$

### II.2.4. Vitesse terminale de la fluidisation

La vitesse terminale de la fluidisation est la vitesse de chute libre ( $U_t$ ) qui est atteinte lorsque les particules sont entraînées par le fluide et commencent à quitter la colonne de fluidisation.

Elle peut être exprimée par la relation suivante [12] :

$$U_t = \left[ \frac{4g d_p (\rho_p - \rho_g)}{3\rho_g C_d} \right]^{1/2} \quad (12)$$

Où

$C_d$  est le coefficient de traînée

Cette relation peut encore se mettre sous la forme suivante [4] :

$$C_d Re_{mf}^2 = \frac{4}{3} Ga \quad (13)$$

Avec

$Ga$  est le nombre de Galilée de la particule tel que :

$$Ga = \frac{d_p^2 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (14)$$

$$\text{Et} \quad Re_{mf} = \frac{\rho_g U_t d_p}{\mu_g} \quad (15)$$

Alors,  $C_d$  peut être déterminé à partir des relations suivantes [4] :

$$\text{➤ Si } Re_{mf} < 0.4 \quad C_d = \frac{24}{Re_{mf}} \quad (16)$$

$$\text{➤ Si } 0.4 < Re_{mf} < 500 \quad C_d = \frac{10}{\sqrt{Re_{mf}}} \quad (17)$$

$$\text{➤ Si } 500 < Re_{mf} < 200000 \quad C_d = 0.43 \quad (18)$$

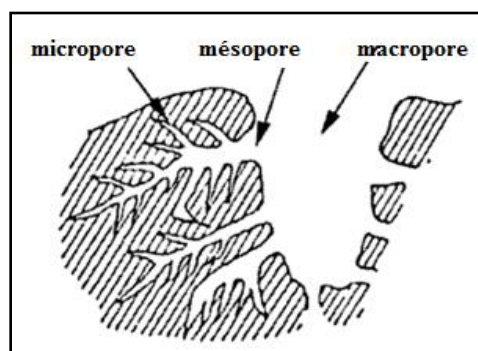
### III. Etude expérimentale de l'adsorption de l'acétone et de l'éthanol sur le charbon actif AC 35

#### III.1. Aperçu sur l'adsorbant Charbon actif AC35 et les adsorbats : Acétone et Ethanol

##### III.1.1. Charbon actif AC 35 en grain

L'adsorbant utilisé pour nos expériences est le charbon actif AC35 en grain. Nous avons utilisé une granulométrie, d'un diamètre compris entre 0.3 et 0.6 mm, de diamètre moyen 0.48 mm. Il est obtenu à partir de la pyrolyse de la noix de coco suivi d'une activation physique à haute température à 900°C. Les grains de charbon actif sont lavés à l'eau distillée puis placés dans une étuve à 105°C pendant 24 heures avant de les fluidiser pour les laver et éliminer les fines impuretés [13]. Il présente généralement une surface spécifique élevée, un volume poreux important et une structure poreuse très développée constituée principalement de micropores et mésopores qui lui confèrent un fort pouvoir adsorbant (**Figure III-4**).

Les différentes propriétés physico-chimiques du charbon actif AC35 ont été décrites au chapitre I.



**Figure III- 4:** Structure poreuse de charbon actif AC 35 à base de noix de coco.

##### III.1.2. Les adsorbats utilisés

Les adsorbats utilisés pour notre expérience sont :

- Une cétone : l'acétone
- Un alcool : l'éthanol

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces adsorbats sont également résumées dans le chapitre I.

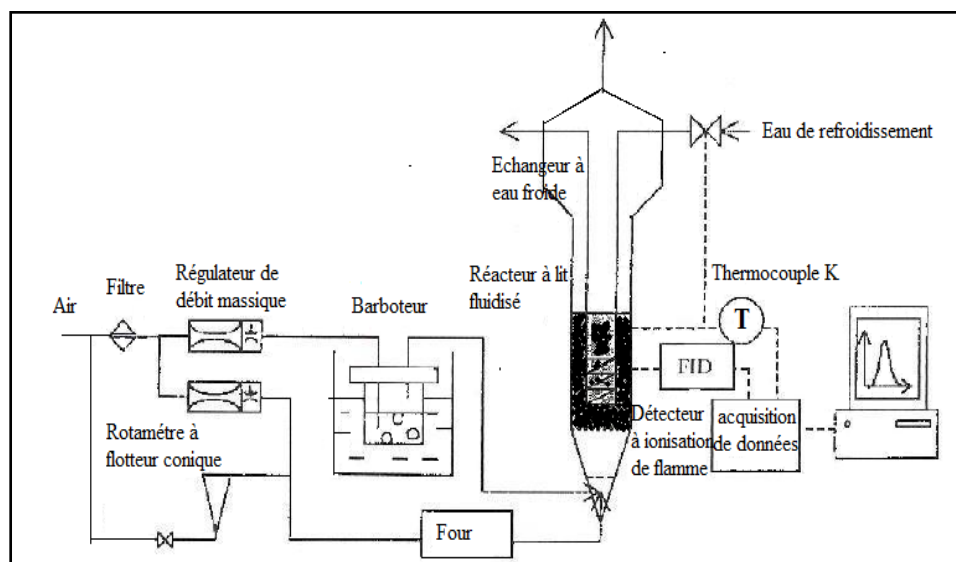
La concentration de l'adsorbat est mesurée dans la phase gaz par un analyseur FID (Déetecteur à Ionisation de Flamme) COSMA Graphite 355 et par un chromatographe en phase gazeuse. Le premier appareil prélève par aspiration continue un échantillon de phase gaz

circulant dans le lit durant les essais. Le chromatographe est utilisé pour étalonner le FID et pour étalonner les concentrations d'adsorbats souhaitées.

### III.2. Dispositif expérimental

Toutes nos expériences ont été réalisées dans une installation expérimentale conçue au Laboratoire des Systèmes Energétiques et Environnement à l'Ecole de Mine de Nantes en France (**Figure III-5**). Cette installation a été effectuée pour étudier les performances d'adsorption de composés organiques volatiles sur matériaux adsorbants. Celui-ci est principalement composée de :

- ❖ Un réacteur à lit fluidisé, de diamètre 100 mm, contenant une quantité de charbon actif.
- ❖ Un four tubulaire d'une puissance de 0.81 kW permettant de chauffer le gaz à l'entrée pour fonctionnement isotherme.
- ❖ Un contrôle de température de l'air est réalisé dans la boîte à vent de la colonne par un régulateur PID (Eurotherm 2132) agissant sur la puissance en amont.
- ❖ L'échangeur à eau froide formant de 18 spires de cuivre et d'un régulateur PID, permet d'évacuer l'énergie libérée durant l'adsorption.
- ❖ Le système de barbotage est thermostaté pour éviter les fluctuations de la concentration de saturation de la température ambiante.
- ❖ Un bain thermostaté dont la température peut varier de 30 à 100°C.



**Figure III- 5:** Schéma représentatif de l'installation permettant de déterminer expérimentale les isothermes d'adsorption [13, 14, 15, 16].

### III.2.1. Conditions expérimentales

Les essais isothermes d'adsorption sont réalisés en lit fluidisé où les particules d'adsorbants sont maintenues en suspension par l'effluent. Le procédé en lit fluidisé présente un intérêt notable pour le traitement de l'air en raison de certains avantages. En particulier, le temps de séjour des particules dans le système est court, ce qui favorise une réaction rapide. De plus, la quantité de charbon actif AC 35 nécessaire est limitée, ce qui contribue à une utilisation plus efficace des matériaux.

Les conditions expérimentales sont développées dans le tableau III-1 suivant :

**Tableau III- 1:** Plan d'expérience pour les essais en lit fluidisé [13].

| Essai            | Composé | Système   | $C_0$ (g.m <sup>-3</sup> ) | $U_0/U_{mf}$ | $H_{mf}$ (cm) | Fonctionnement  |
|------------------|---------|-----------|----------------------------|--------------|---------------|---|
| 1<br>2<br>3<br>4 | Acétone | Dynamique | 30                         | 2            | 12            | Isotherme 30°C<br>Isotherme 50°C<br>Isotherme 75°C<br>Isotherme 100°C |
| 1<br>2<br>3<br>4 | Ethanol | Dynamique | 30                         | 2            | 12            | Isotherme 30°C<br>Isotherme 50°C<br>Isotherme 75°C<br>Isotherme 100°C |

Avec

$C_0$  : La concentration de solvant à l'entrée (g.m<sup>-3</sup>).

$H_{mf}$  : La hauteur de lit correspond au minimale de fluidisation (cm).

$U_{mf}$  : La vitesse au minimale de fluidisation (m.s<sup>-1</sup>).

Les valeurs de vitesse au minimale de fluidisation en fonction de la température sont donnée dans le tableau suivant [14].

**Tableau III- 2:** Valeurs de vitesse au minimale de fluidisation en fonction de la température.

| T (°C)                         | 30°C | 50°C  | 75°C  | 100°C |
|--------------------------------|------|-------|-------|-------|
| $U_{mf}$ (m. s <sup>-1</sup> ) | 0.23 | 0.210 | 0.195 | 0.18  |

### III.2.2. Exploitation des mesures

Les isothermes cinétiques d'adsorption d'éthanol et d'acétone sur le charbon actif AC35 ont été étudiées par Foued Mhiri et al [13,16] en utilisant la méthode par bilan matière. En exprimant que la variation du débit molaire partiel de l'adsorbat entre l'entrée et la sortie de la colonne équivaut à la quantité d'adsorbat adsorbé par unité de temps, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\text{Entrée} - \text{Sortie} = \text{Accumulation}$$

$$G_0(X_0 - X) = M_{lit} \frac{dn}{dt} \quad (19)$$

Avec

$$X = \frac{x}{1-x} \quad \text{Et} \quad x = \frac{C_0 RT}{M P}$$

Où

$X_0$ : La fraction molaire partielle du solvant initiale dans l'air.

$X$ : La fraction molaire partielle de solvant à l'instant  $t$  dans l'air.

$G_0$ : Le débit molaire du gaz inerte ( $\text{mol s}^{-1}$ ).

$M_{lit}$ : La masse du lit de charbon actif AC35 (= 0.3 kg).

$M$ : La masse molaire du solvant ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

$C_0$ : La concentration massique du solvant en entrée de la colonne ( $C_0 = 30 \text{ g m}^{-3}$ ).

$P$ : La pression (Pa).

$T$ : La température (K).

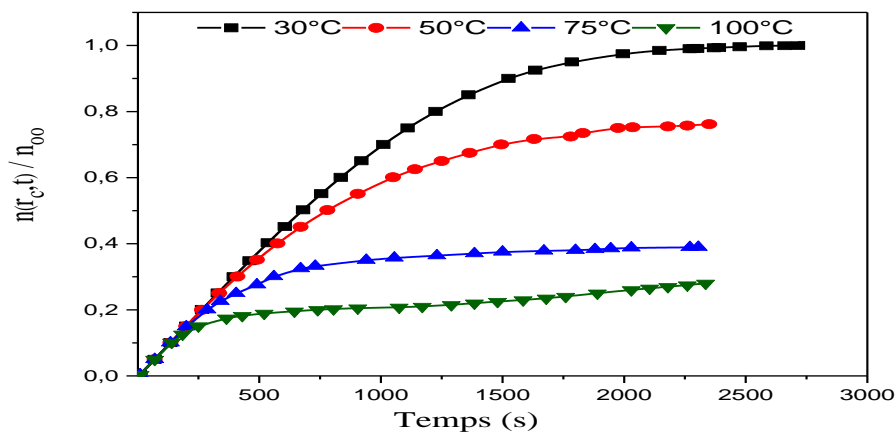
A partir l'équation (19), on déduit l'expression de la quantité d'adsorbat adsorbé :

$$n = \frac{X_0 G_0}{M_{lit}} \int_{t=0}^{t=t_f} \left(1 - \frac{X}{X_0}\right) dt \quad (20)$$

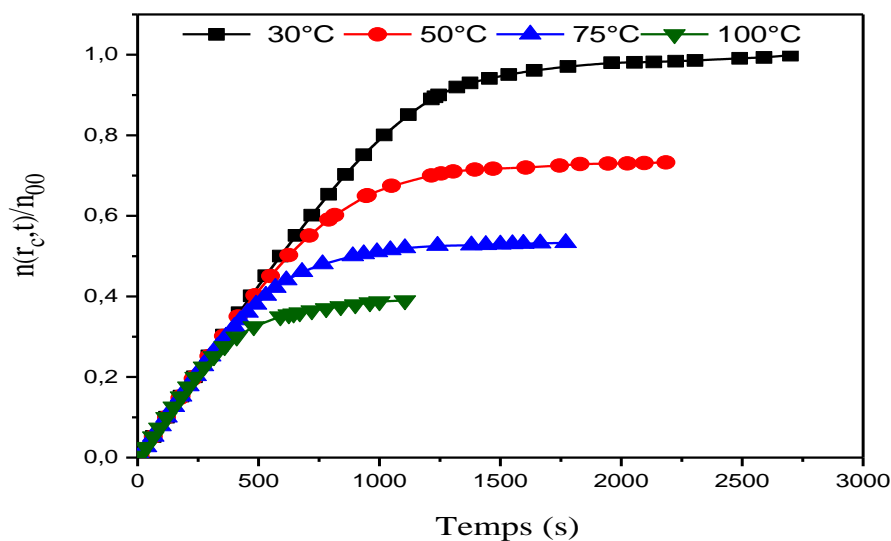
En intégrant l'équation précédente, elle nous conduit directement à la valeur de  $n$ . Nous utilisons la méthode des trapèzes pour déterminer la valeur de l'intégrale. Nous obtenons la capacité d'adsorption en fonction du temps.

### III.3. Représentation des isothermes cinétiques d'adsorption en lit fluidisé

À différents instants, nous avons déterminés les mesures de la quantité de matière adsorbée par le charbon actif AC35 à des intervalles de temps égaux de 5 secondes. Les résultats obtenus sont illustrés dans **les figures 6 et 7**.



**Figure III- 6:** Isothermes expérimentales d'adsorption d'éthanol sur le charbon actif AC35, mesurées à différentes températures.



**Figure III- 7:** Isothermes expérimentales d'adsorption d'Acétone sur le charbon actif AC35, mesurées à différentes températures.

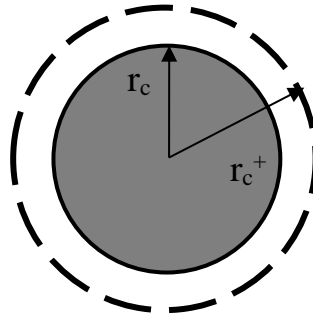
Les figures 6 et 7 montrent l'évolution relative de la quantité de matière adsorbée par le charbon actif AC 35 en fonction du temps. On observe que ces isothermes d'adsorption sont des isothermes de type I dans la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) [17], caractérisées par une augmentation rapide de la quantité adsorbée suivie d'un plateau approximativement horizontal. Ce plateau correspond à la saturation du charbon actif AC35 en l'adsorbat : Dans le cas de l'éthanol, la quantité maximale adsorbée par le charbon actif AC35 à 30°C est de l'ordre de 10,158 mol/kg. Dans le cas de l'acétone, la quantité maximale adsorbée par le charbon actif AC35 à 30°C est de l'ordre de 10,692 mol/kg.

Ainsi, le traçage d'isotherme montre que la température a également une influence sur la quantité adsorbée et le temps nécessaire pour atteindre la saturation. L'augmentation de la température provoque la diminution de la quantité adsorbée ceci bien visible à la saturation. Pour la faible concentration de l'adsorbat, la variation de la température n'a pas des effets remarquables. De plus, l'augmentation de la température d'un gaz implique automatiquement une augmentation de la vitesse et du libre parcours moyen des molécules. L'augmentation du libre parcours moyen réduit considérablement la probabilité pour que la molécule puisse entrer dans l'un des pores [18]. Une fois la molécule dans l'un des pores, son libre parcours sera dicté par la géométrie du pore. Cela augmente l'intensité des forces d'interaction adsorbat-adsorbant et amènera la molécule à se lier à l'un des sites adsorbants disponibles.

### III.4. Flux de la matière adsorbée

#### III.4.1. Calcul du flux de la matière adsorbée à travers une surface sphérique de charbon actif AC 35

Soit un grain de charbon actif AC 35 de rayon moyen  $r_c = 0.24$  mm et une masse moyenne de  $8.1 \times 10^{-8}$  kg, placé dans une enceinte fermée. Par injection continue d'adsorbat, on maintient la concentration dans l'enceinte constante  $C_0$ . Considérons une surface sphérique de rayon  $r_c^+$ , légèrement supérieur à  $r_c$  et de même centre que le grain même (**figure III-8**).



**Figure III- 8:** Représentation de la surface fermée selon le théorème de Gauss [13].

Le flux moyen d'adsorbat par unité de temps à travers une surface sphérique de rayon  $r_c^+$  est égal à la quantité de matière adsorbée par le grain de rayon  $r_c$  pendant le même intervalle de temps puisque  $r_c^+$  est légèrement supérieur à  $r_c$ . Il est défini par l'expression suivante :

$$\Phi = \frac{\Delta n(r_c, t)}{\Delta t} \quad (21)$$

Avec 
$$\Delta n(r_c, t) = n_{i+1}(r_c, t_{i+1}) - n_i(r_c, t_i) \quad (22)$$

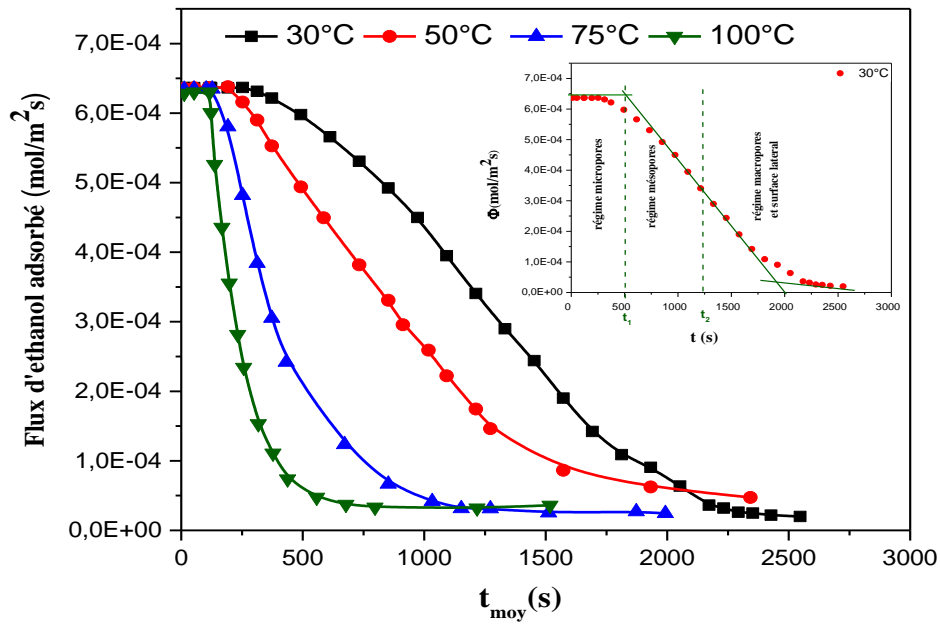
Où

$n_i(r_c, t_i)$  est le nombre de mole adsorbée par un grain de rayon  $r_c$  à l'instant  $t_i$  (mol/grain).

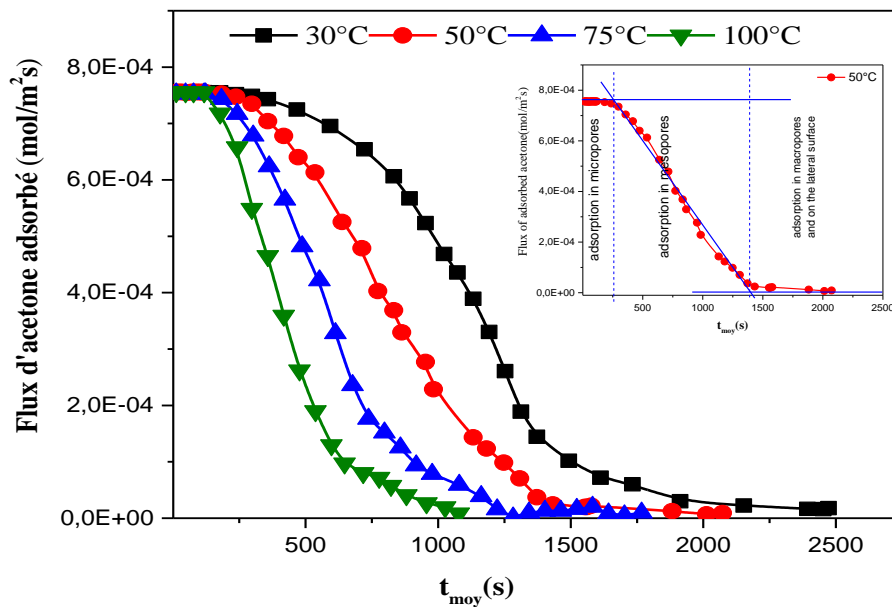
Et 
$$\Delta t = t_{i+1} - t_i = 5s \quad (23)$$

#### III.4.2. Etude de la variation de flux

Les figures 9 et 10 présentent la variation de flux de la quantité de matière adsorbée d'éthanol et d'acétone par unité de temps, mesurée à différentes températures :



**Figure III- 9:** Variation de flux de la quantité de matière adsorbée d'éthanol, mesurée à différentes températures.



**Figure III- 10:** Evolution de flux de la quantité de matière adsorbée d'acétone, mesurée à différentes températures.



Selon les **Figure 9 et 10**, on constate que l'évolution de flux passe par trois régions :

✚ La première région : C'est la région correspondant à une adsorption dans les micropores. Pendant ce régime, le flux de la quantité de matière par unité de temps est presque constant, qu'il est le plus élevé et que les interactions adsorbat-adsorbant sont les plus fortes. On peut également dire que le remplissage des micropores participe généralement 95% de la surface spécifique totale. Leur volume est de l'ordre de  $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  [15], ce qui leur confère un rôle très important dans le processus d'adsorption. Ils déterminent pratiquement la capacité d'adsorption d'un charbon actif AC35.

✚ La deuxième région : Cette région concerne l'adsorption dans les mésopores. Au cours de ce régime, la variation de flux décroît linéairement. Cette décroissance est due à une diminution des intensités des forces d'interaction adsorbat-adsorbant et par conséquent l'adsorption est moins forte. Les mésopores ont une surface spécifique de l'ordre de 10 à 200  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [15]. Ils ne jouent un rôle appréciable dans l'adsorption qu'au voisinage de la saturation. Au début de l'adsorption, ils agissent comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

✚ La troisième région : Cette région concerne l'adsorption dans les macropores et sur la surface latérale. Alors on note que le remplissage de ces pores se produit dans l'intervalle de temps le plus élevé et que le flux de matière adsorbée est le plus faible et les interactions entre les molécules adsorbées et les surfaces des macropores et latérale de l'adsorbant sont aussi faibles. Sa capacité d'adsorption n'est pas importante parce que leur surface spécifique est comprise entre 0.5 et 2  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [15], mais leur importance réside dans le fait qu'ils agissent comme des pores de transport aux mésopores et micropores.

Ainsi les résultats montrent que La croissance de la température d'un gaz implique une décroissance du flux de la quantité de matière adsorbée, pour les deux régions mésopores, macropores et la surface latérale, suite à l'agitation thermique des molécules du gaz adsorbat. Pour les micropores, le flux est resté constant quel que soit la température utilisée. Ce résultat expérimental est donc une nouvelle preuve de la forte intensité des forces d'adsorption. De plus, le charbon actif AC 35 est un matériau poreux dont les surfaces externe et interne présentent un fort potentiel de fixation par adsorption de diverses molécules contenues dans des fluides qui entrent en contact avec lui.

## IV. Etude expérimentale du couple zéolithe-eau

### IV.1. Aperçu sur l'adsorbant Zéolithe 13X et l'adsorbat Eau

#### IV.1.1. Zéolithe 13X

Les zéolithes 13 X sont des aluminosilicates hydratés. Leur structure se caractérise par un arrangement tridimensionnel de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  liés entre eux par les atomes d'oxygène. Les zéolithes sont capables d'adsorber des molécules organiques et minérales en phase gaz sans aucune modification structurale. Cette adsorption est due à leur surface spécifique élevée (100 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ ), à des effets de surface hydrophobe-hydrophile, à leur volume poreux important et à leur taille de pores uniforme. Les zéolithes interviennent dans le traitement des gaz industriels. De plus, ces zéolithes manifestent une affinité particulièrement élevée pour l'eau, se traduisant par une capacité d'adsorption pouvant atteindre jusqu'à 30% en poids, sans aucune variation de leur volume.

Les différentes propriétés physico-chimiques de Zéolithe 13X ont été détaillées au chapitre I.

#### IV.1.2. L'eau

L'eau est un liquide naturel de formule chimique  $\text{H}_2\text{O}$  et de masse volumique  $997\text{kg}/\text{m}^3$ , inodore, incolore et transparent à l'état pur. C'est une molécule polaire et un bon solvant, capable de solubiliser de nombreuses molécules. Son point de fusion est de  $0^\circ\text{C}$  et son point d'ébullition est de  $100^\circ\text{C}$ .

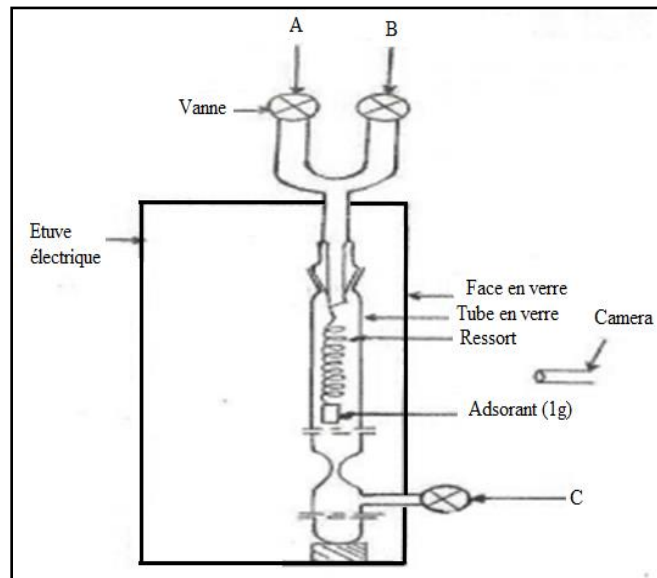
### IV.2. Description du montage expérimental

Toutes les mesures concernant la cinétique d'adsorption de l'eau par la zéolithe 13X ont été réalisées sur un lit fixe à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs en Monastir au Laboratoire d'Etudes des Systèmes Thermique et Energétiques [19] (**Figure III-11**).

Pendant l'expérience, la variation de pression reste faible (environ 5 mb) et la température est maintenue constante pour chaque isotherme. Initialement, l'adsorbat utilisé est sec ( $n_0=0$ ).

La zéolithe 13X a été préalablement déshydratée et conservée sous vide à la température ambiante. On place 1g de zéolithe 13X dans le support et on l'introduit dans le tube en verre, on connecte les vannes A, B et C et on règle la pompe à vide. Quand on atteint un vide satisfaisant, on commence le chauffage à l'aide d'un four électrique et on continue à pomper jusqu'à la stabilisation de la température voulue. Devant le four, on place la caméra et on prend le premier négatif pour la longueur initiale du ressort, Le support est marqué par un trait rouge qui servira de référence pour les mesures des longueurs du ressort.

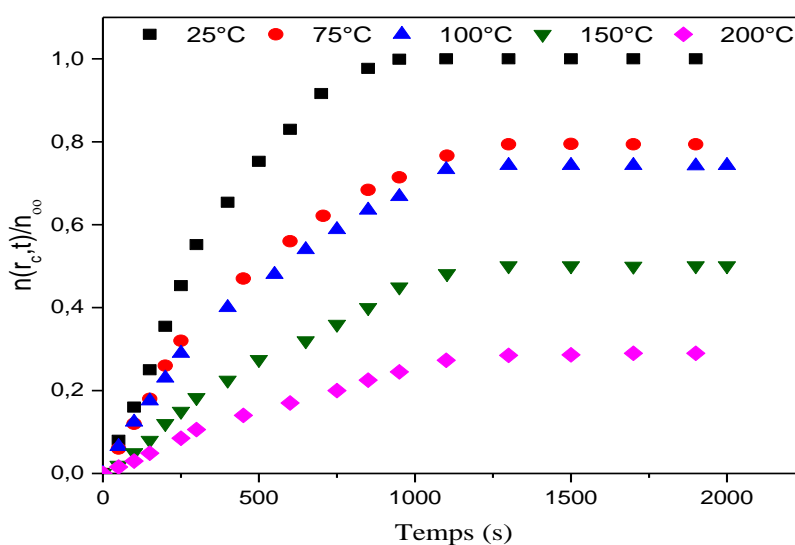
On ouvre la vanne d'entrée de l'adsorbat C et on prend des négatifs à intervalles de temps réguliers. A l'issue des mesures, pour chaque isotherme, on développe les négatifs et on détermine la quantité adsorbée à chaque instant connaissant l'allongement du ressort (la précision de mesure d'allongement est de 0,002 mm).



**Figure III- 11:** Représentation schématique du montage utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption : A : mesure de la pression ; B : pompe à vide ; C : injection des fluides [13, 19, 20].

### IV.3. Représentation des isothermes cinétiques

Dans cette partie, la quantité d'eau adsorbée par la zéolithe 13X a été mesurée à un intervalle du temps entre deux valeurs de 50 secondes. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III-12.



**Figure III- 12:** Isothermes expérimentales d'adsorption d'eau sur la zéolithe 13X, mesurées à différentes températures.

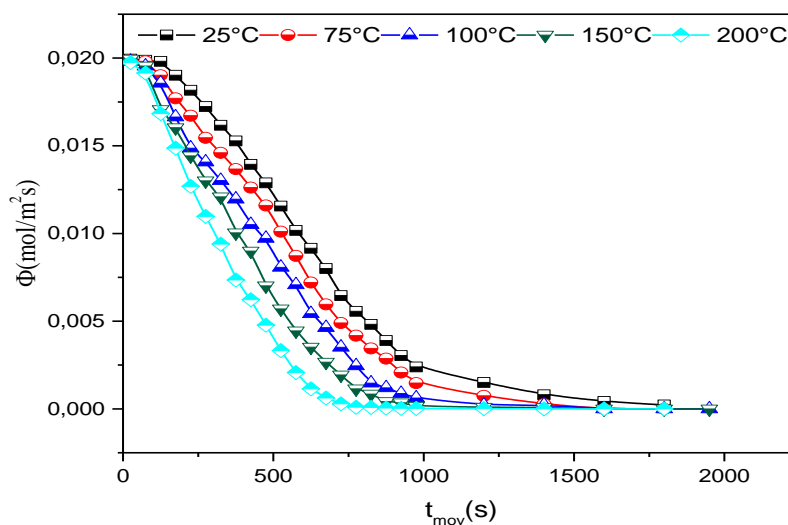
La figure 12 présente l'évolution relative de la quantité d'eau adsorbée par la zéolithe 13X en fonction du temps. Ces isothermes d'adsorption sont de type I, présentées d'une augmentation rapide de la quantité adsorbée suivie d'un plateau horizontal. Ce plateau correspond à la saturation de zéolithe en eau. Ce type d'isotherme est formé en deux zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'adsorbat sur l'adsorbant :

✚ Zone 1 : cette zone concerne le remplissage des micropores de la zéolithe 13X. Elle est caractérisée par l'action des forces d'interaction classique et des forces électrostatiques entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à le recouvrement de la surface de l'adsorbant. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface.

✚ Zone 2 : L'isotherme est linéaire à la saturation.

De plus, ce résultat montre que la quantité d'eau adsorbée diminue en fonction de la température. L'adsorption physique est exothermique. L'élévation de température empêche les molécules adsorbées de se fixer facilement à la surface de l'adsorbant.

#### IV.4. Etude de la variation de flux



**Figure III- 13:** Variation de flux de l'eau adsorbée par unité de temps, mesurée à différentes températures.

La variation du flux d'eau adsorbée, mesurée à différentes températures passe par trois régimes (Figure III-13). On constate que l'adsorption est plus forte dans le premier régime que celle correspondant à l'adsorption dans les micropores en raison des fortes forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation.

Au fur et à mesure que la dimension du pore augmente, la variation de flux décroît linéairement. Cette décroissance est due à des diminutions des interactions adsorbat-adsorbant et par conséquent l'adsorption est moins forte. Cette région concerne l'adsorption dans les mésopores. Enfin, le dernier régime concerne l'adsorption dans les macropores et sur la surface latérale. Le flux de matière adsorbée est le plus faible, ce qui implique que les interactions entre les molécules d'eau et les surfaces des macropores et latérale de zéolithe sont faibles.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différents procédés d'adsorption. Ensuite, nous avons représenté les isothermes cinétiques de type I qui dépendent des interactions solide-fluide et fluide-fluide. Enfin, nous avons effectué une étude expérimentale du flux de la quantité de matière adsorbée en fonction du temps : Le mécanisme d'adsorption dans les macropores est très différent de celui observé dans les mésopores et micropores. Alors que les macropores sont assez larges et peuvent être considérés comme des surfaces presque planes. En revanche, l'adsorption dans les micropores est presque entièrement dominée par les interactions entre les molécules et la surface des pores. De plus, l'adsorption dans les mésopores ne dépend pas uniquement de l'interaction fluide-solide mais aussi des interactions attractives entre les molécules fluides, ce qui peut conduire à l'apparition de la condensation capillaire.

**Bibliographie du chapitre III**

- [1] W. John Thomas, Barry Crittenden. "Adsorption Technology and Design". Process and Cycle, chap 5, 96, 1998.
- [2] Carmen manole creangă, "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)", Thèse, 14 mai 2007
- [3] Arezki Bounaceur. "Interaction lit fluidisé de particules solides-rayonnement solaire concentré pour la mise au point d'un procédé de chauffage de gaz à plus de 1000 K". Thèse 2008.
- [4] Lynda Aiche Belkadi, "Modification des propriétés de surface de poudres en lit fluidise assiste par une post", Université de Toulouse, Thèse, 2009.
- [5] Ergun Sabri. "Fluid flow through packed columns". Chemical Engineering Progress. (1952 ) 48, pp 89-94.
- [6] Daizo Kunii, Octave Levenspiel, «Fluidization Engineering», Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
- [7] Wen C. Y, Yu Y. H. "A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity" American Institute of chemical engineers, pp. 610-612, 1966.
- [8] John Frank Davidson. "Fluidization". Academic Press, London, N.Y., 1971, 847 pages.
- [9] Katia Tannous, Mehrdji Hemati, C. Laguerie, "Caractéristiques au Minimum de Fluidisation et Expansion des Couches Fluidisées de Particules de la Catégorie D de Geldart", Powder Technology, 80, 55- 72,1994.
- [10] Murachman Bardi, "Hydrodynamique et transferts thermiques dans les lits fluidisés par les gaz", Thèse de doctorat, 4 Avril 1990.
- [11] Doichev. K, Akhmakov .S, "Fluidization of polydisperse systems" Chemical Engineering Science, 34, pp. 1357-1359, 1979.
- [12] Wen Ching Yang, "Handbook of Fluidization and Fluid Particles Systems", Taylor and Francis group LLC, New York Basel, 2003.
- [13] Mhiri Foued, "Etude cinétique de l'adsorption d'un gaz par un solide microporeux", éditions universitaires européennes, (2016), p63
- [14] Mhiri Foued, Jemni Abdelmajid. "Correlation between fluctuation and dissipation in the case of the adsorption of acetone and ethanol by the activated carbon". Environ Prog Sustain Energy. 2011;30: 294-302.

- [15] Noujoud Benkahla, Foued Mhiri. "Study of the adsorbate–adsorbent interaction potential: Ethanol-activated carbon AC35", *Environ Prog Sustain Energy*.2019.
- [16] Hajji Khaoula, Boubaker Imen, Mhiri Foued, Abdelmajid jemni. "Study of the adsorption interaction potential in a microporous solid". *International Journal of Advanced Research*, Volume 4, Issue 4, 60-69, (2016).
- [17] Sait Yorgun, Naile Vural, Hakan Demiral, "Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl<sub>2</sub> activation", *J Microporous and Mesoporous Materials*. 122 (2009) 189–194
- [18] Marcelo Alonso, Edward J. Finn. "Physique Générale : Champs et Ondes", Inter Editions; 1977 Chap. 24.
- [19] Mhiri Foued, "Kinetic study for the adsorption of vapour water adsorption on zeolite 13X and silica gel", *First International Conference on Renewable Energies and Vehicular Technology*, 2021.
- [20] Noujoud Benkahla, Foued Mhiri. "Adsorbate-adsorbent interaction potential: Water - Zeolite 13X". *Mor. J. Chem.*, 2023, Volume 11, Issue 02, Page 371-382

***Chapitre IV : Etude du potentiel d'interaction  
adsorbat-adsorbant***



## ***Chapitre IV : Etude du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant***

### **I. Introduction**

L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de mettre en évidence l'existence d'une distance maximale d'interaction adsorbat-adsorbant [1, 2, 3, 4]. L'existence d'une zone d'interaction autour de chaque grain met en évidence l'existence de forces d'interaction à distance et par conséquent l'existence d'un potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant.

Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de forces peuvent exister simultanément au cours du processus d'adsorption physique. Les forces les plus importantes sont les forces intermoléculaires d'attraction de type van der Waals et de type électrostatiques.

Dans la littérature scientifique, ces forces d'interaction entre les molécules de l'adsorbant et celles de la substance adsorbée sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple.

Dans ce cadre, nous proposons un modèle mathématique du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant, en fonction des dimensions des pores, pour comprendre le mécanisme d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux. Ce modèle proposé est basé sur le concept du flux : le flux de la quantité de matière adsorbée est proportionnel à la variation du potentiel. Ensuite notre étude de potentiel d'adsorption nous a permis de montrer qu'il existe deux types de forces d'interactions : le premier type est actif dans le cas d'adsorption dans les micropores et les mesopores et le second est actif pour les macropores et sur la surface latérale des grains du solide microporeux.

### **II. Généralité sur les interactions adsorbat-adsorbant**

A l'interface gaz/solide, une molécule de gaz a une énergie cinétique relativement importante qui est liée à sa vitesse en phase gazeuse. Cette molécule perdra de l'énergie cinétique et sera extrêmement moins mobile dans les pores d'un solide par la présence de forces d'interaction exercées par la surface elle-même, mais aussi par d'autres molécules adsorbées. Les interactions entre les molécules du système peuvent être décomposées en trois termes :

- Interactions de type électrostatique.
- Interactions liées aux forces de Van der Waals.
- Interactions liées aux forces répulsives.

Si la surface est chargée, les interactions prédominantes seront les interactions électrostatiques entre molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules de gaz dans le champ électrique de la surface de l'adsorbant produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se retrouve dans le cas d'adsorbants dits hydrophiles (Zéolithes). La surface de ces adsorbants interagit plus fortement avec les adsorbats polaires tels que l'eau.

L'interaction électrostatique est alors décrite par l'équation de Coulomb [5] :

$$U_{coul} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \quad (1)$$

Tel que la sommation se fait sur les charges des molécules  $q_i$  et  $q_j$ ,  $r_{ij}$  est la distance entre ces charges, et  $\epsilon_0$  représente la permittivité du vide.

Ensuite, un autre type d'interaction présent entre toutes les molécules est l'interaction liée aux forces de Van der Waals. Ces forces sont des forces intermoléculaires dues à une interaction électrique de faible intensité entre deux molécules, résultant de trois effets physiques différents: effet d'orientation (force de Keesom), effet d'induction (forces de Debye) et effet de dispersion (forces de London) [6].

✓ Force de Keesom : Cette force résulte de l'interaction entre deux dipôles électriques permanents et n'a donc lieu qu'entre molécules polaires.

✓ Force de Debye : Elle résulte de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Cette interaction peut avoir lieu entre une molécule polaire et une autre qui peut être polaire ou apolaire.

✓ Force de dispersion de London : Elle résulte de l'interaction intermoléculaire entre deux dipôles induits instantanés due aux fluctuations des nuages électroniques des molécules.

Ces interactions sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Ce dipôle instantané produit un champ électrique qui va polariser les molécules voisines, et engendrant des forces d'attraction.

Ce type d'interaction est dominant dans le cas des adsorbants hydrophobes dont la surface est essentiellement apolaire comme le charbon actif.

Le dernier terme permet de prendre en compte la répulsion entre les électrons de deux molécules lorsque leurs nuages électroniques sont trop proches. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de dispersion et de répulsion sont en général regroupées dans un seul terme dit « dispersion-répulsion ». La somme du terme attractif et du terme répulsif conduit alors au potentiel de Lennard-Jones (également appelé potentiel L-J, potentiel 6-12 ou potentiel 12-6) très utilisé en simulation [5, 6] :

$$U_{L-J}(r) = U_{rép} + U_{disp} = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2)$$

Tel que le terme global attractif en  $1/r^6$  représente les forces de dispersion, dominant à grande distance. Le terme répulsif ( $1/r^{12}$ ) représente les forces de répulsion due à l'exclusion de Pauli, dominant à courte distance.  $\epsilon$  et  $\sigma$  sont les paramètres de Lennard-Jones.

Où

$\epsilon$  permet de caractériser la profondeur du puits, c'est-à-dire l'intensité de l'interaction.  $\sigma$  caractérise la position de la distance d'équilibre.  $r$  est la distance entre les molécules.

Toutefois, une autre forme couramment utilisée pour modéliser les interactions répulsives est la fonction exponentielle. Le potentiel de dispersion-répulsion résultant est dit potentiel de Buckingham [7]. L'expression s'écrit alors sous la forme suivante [8] :

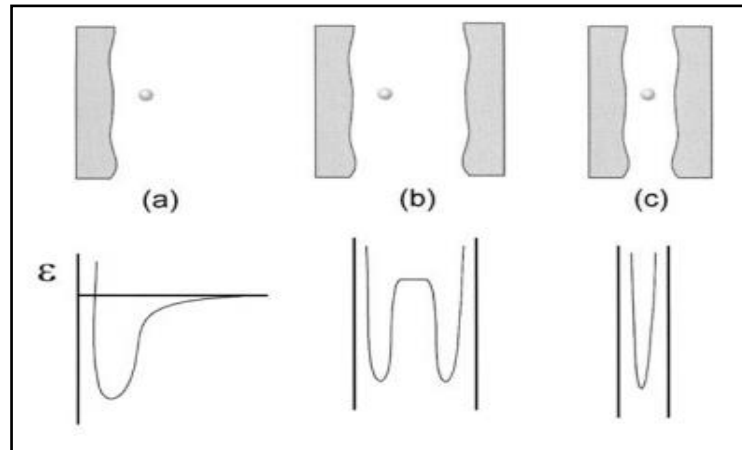
$$U_{Buck} = \alpha e^{-\frac{\beta}{r}} - \frac{\gamma}{r^6} \quad (3)$$

Où

$\alpha$  caractérise l'intensité de la répulsion,  $\beta$  la portée et  $\gamma$  l'intensité des interactions de dispersion.

D'autre part, l'apparition du phénomène d'adsorption physique dans les solides microporeux implique l'existence d'un potentiel d'interaction qui est dû aux interactions entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant ainsi que des effets du confinement sur l'état et la stabilité thermodynamique des molécules adsorbées dans les pores. Derijcke et al ont utilisé comme base dans leur analyse des interactions dues au potentiel, le paramètre de confinement  $s$ , avec  $s = d/L$ , où  $d$  est la distance moyenne d'équilibre entre la molécule et la paroi du pore et  $L$  est le diamètre moyen des pores [9,10]. Si les valeurs du paramètre ( $s$ ) inférieures à l'unité correspondant à la situation la plus stable (interaction maximale entre les molécules de fluide et les parois des pores), Ceci montre que quel que soit la valeur du diamètre des molécules, ces dernières peuvent pénétrer dans les pores avec des tailles plus petites car leur section transversale effective de van der Waals est réduite dans un environnement microporeux suite à l'effet de confinement (**Figure IV-1c**). Ainsi l'adsorption dans les micropores est distincte des phénomènes d'adsorption se produisant dans les mésopores. Comme illustré sur la figure IV-1b, le potentiel de pores dans les mésopores n'est plus dominant au cœur des pores. Par conséquent, le comportement d'adsorption dans les mésopores dépend non seulement de

l'attraction fluide-paroi, mais aussi des interactions attractives entre les molécules de fluide, ce qui peut amener à l'apparition d'une condensation capillaire. À mesure que la taille des pores augmente (les macropores sont larges qu'ils peuvent être considérés comme des surfaces presque planes), le potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant diminue rapidement, une transition vers l'adsorption de surface est observée.



**Figure IV- 1:** Illustration du potentiel d'adsorption  $U$  sur une surface plane (a), un mésopore (b) et un micropore (c) [11].

### III. Étude théorique du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant

#### III.1. L'hypothèse

Dans notre étude, nous avons formulé une hypothèse simple et évidente : Le flux de la quantité de matière traversant une surface fermée est proportionnel à la variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction des dimensions des pores. Cette hypothèse novatrice a été proposée par notre équipe et s'appuie sur la théorie de l'adsorption et de la diffusion des gaz à travers un matériau microporeux :

$$\Phi = \beta \frac{dU}{dr} \quad (4)$$

Avec

$\Phi$  est le flux de la quantité adsorbée ( $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ )

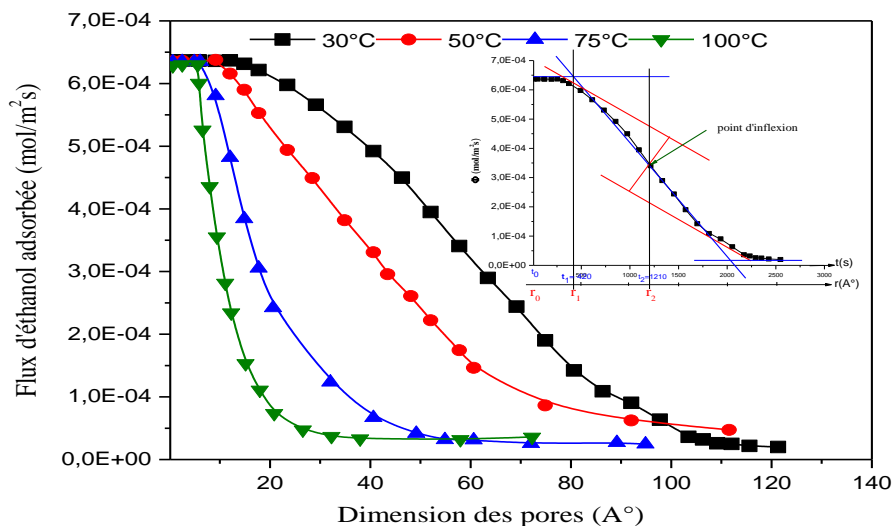
$U$  est le potentiel d'interaction dû aux forces d'interaction adsorbat-adsorbant (J).

$\beta$  est la constante de proportionnalité ( $\text{mol s}/\text{m}^3\text{kg}$ ).

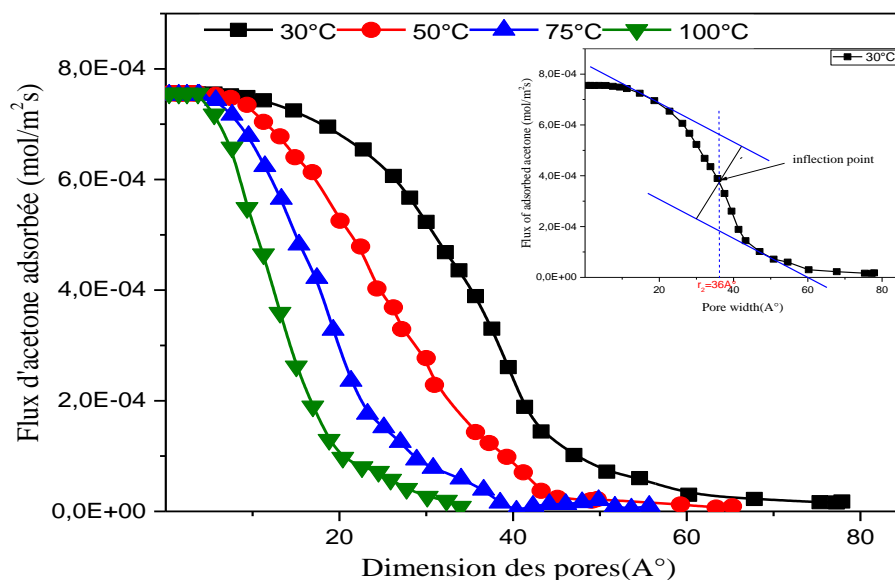
#### III.2. Etude du flux de la matière adsorbée en fonction de dimension des pores

Nous effectuons un passage de la variable temporelle à la variable spatiale (dimension des pores) en utilisant la règle des trois (règle de proportionnalité). C'est une méthode mathématique qui est utilisée lorsqu'il y a évidemment une proportionnalité entre deux

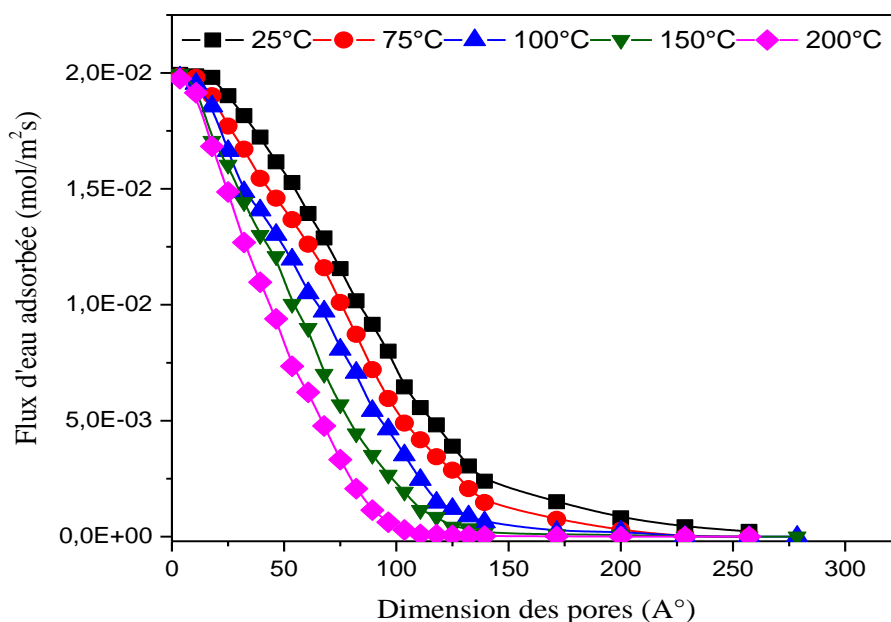
variables. A partir de la connaissance de la valeur maximale des dimensions microporeux (20Å), nous déterminons la dimension correspondant à chaque instant d'adsorption. Les figures 2, 3 et 4 montrent la variation de flux de la quantité de matière adsorbée en fonction de la dimension des pores, mesurée à différentes températures pour différents couples.



**Figure IV- 2:** Variation de flux de la quantité de matière adsorbée d'éthanol par le charbon actif 35AC en fonction de dimension des pores, mesurée à différentes températures..



**Figure IV- 3:** Variation de flux de la quantité d'acétone adsorbée par le charbon actif 35AC en fonction de dimension des pores, mesurée à différentes températures.



**Figure IV- 4:** Variation de flux de la quantité d'eau adsorbée par la zéolithe 13X en fonction de dimension des pores, mesurée à différentes températures.

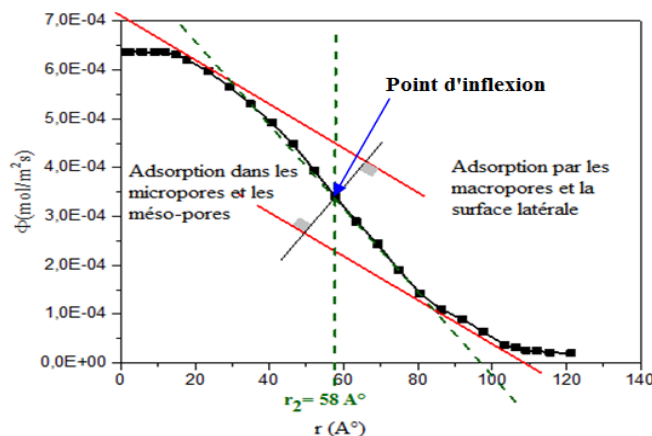
### III.2.1. Etude mathématique du flux

Dans le cadre de l'étude mathématique, On constate que l'évolution du flux de la matière adsorbée en fonction de dimension des pores, possédant un point d'inflexion, décrite par deux équations. L'une, correspond à l'adsorption dans les micropores et les méso-pores [ $r_0 < r \leq r_2$ ] et l'autre correspond à l'adsorption par les macropores et la surface latérale du grain du solide microporeux [ $r_2 \leq r$ ] (**Figure IV- 5**).

Avec

$r_0$  est la dimension minimale des micropores pour que l'adsorption puisse avoir lieu.

$r_2$  est la dimension effectif de pore, déterminé expérimentalement à partir du point d'inflexion.



**Figure IV- 5:** Evolution de flux de la quantité de d'éthanol adsorbée par le charbon actif 35AC en fonction de dimension des pores, à  $T=30^\circ\text{C}$ .

### a. Les équations proposées du flux

Chacune des courbes de variation de flux de la matière adsorbée par les solides microporeux dans l'intervalle  $[r_0 < r \leq r_2]$  est similaire à la courbe du gain en fonction de la pulsation pour un circuit passe bas en électricité. Alors la première équation du flux est définie par :

$$r_0 < r \leq r_2 \quad \Phi_1 = \frac{B}{1+(r/r_2)^2} \quad (5)$$

Ensuite, dans l'intervalle  $[r_2 \leq r]$  et à partir des courbes, on constate qu'il s'agit d'un potentiel coulombien de la forme  $1/r^2$ . La deuxième équation proposée est alors décrite par :

$$r_2 \leq r \quad \Phi_2 = \frac{A}{\left(\frac{r}{r_2}\right)^2} \quad (6)$$

La variation du flux est continue en  $r_2$ , on peut dire que  $\Phi_1(r_2) = \Phi_2(r_2)$  ce qui donne  $B = 2A$ .

### b. Vérification des valeurs expérimentales de $r_2$

Soit  $\sigma$  la section efficace, c'est la section nécessaire pour que la molécule soit adsorbée. Cette section est proportionnelle à la probabilité pour que la molécule soit adsorbée et à la section réelle :  $\sigma = P\sigma_0$

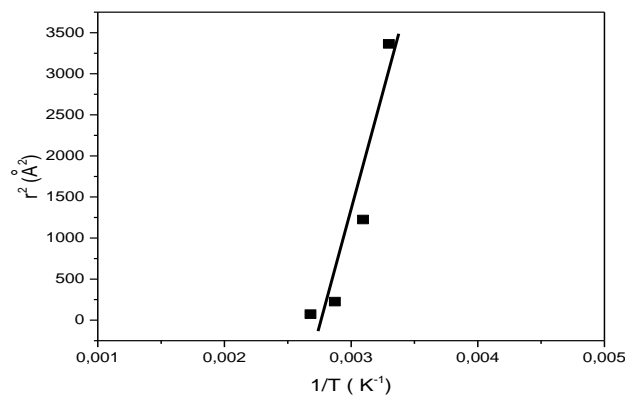
Ainsi en théorie cinétique des gaz, la probabilité  $P$  est inversement proportionnelle au libre parcours moyen d'une molécule [12], ce dernier est proportionnel à la température  $T$  [13]. Par conséquent, la surface efficace est alors inversement proportionnelle à la température :

$$\sigma = \frac{K}{T} \sigma_0 \quad (7)$$

La surface étant de forme sphérique :  $\sigma = \Pi r_2^2$ , alors la vérification des valeurs expérimentales de  $r_2$  se fait selon la relation suivante :

$$r_2^2 = \frac{K}{T} r_0^2 \quad (8)$$

La figure 6 illustre une variation de  $r_2^2$  en fonction de l'inverse de la température  $\frac{1}{T}$ . Le rayon efficace décroît en fonction de la température, ce qui implique que la probabilité d'adsorption d'un adsorbat par l'adsorbant diminue. C'est-à-dire que les interactions entre les molécules adsorbées et l'adsorbant seront faibles en raison de l'agitation thermique des molécules adsorbées à l'état gazeux. Ensuite, les forces d'interaction adsorbat-adsorbant sont plus fortes dans le régime micropores relativement aux autres régimes. Il s'agit d'un remplissage des sites disponibles dans la région micropore et d'une adsorption monocouche dans les autres régions.



**Figure IV- 6:** Variation de  $r_2^2$  en fonction l'inverse de la température inverse ( $1/T$ ) pour le couple éthanol-charbon actif AC35.

### *c. Déterminations des paramètres A et B :*

A partir des équations (5 et 6) et de la continuité d'écoulement dans  $r_2$ , on détermine les paramètres A et B :

$$\ln(\phi_1) = \ln(B) - \ln(1 + (r/r_2)^2) \quad (9)$$

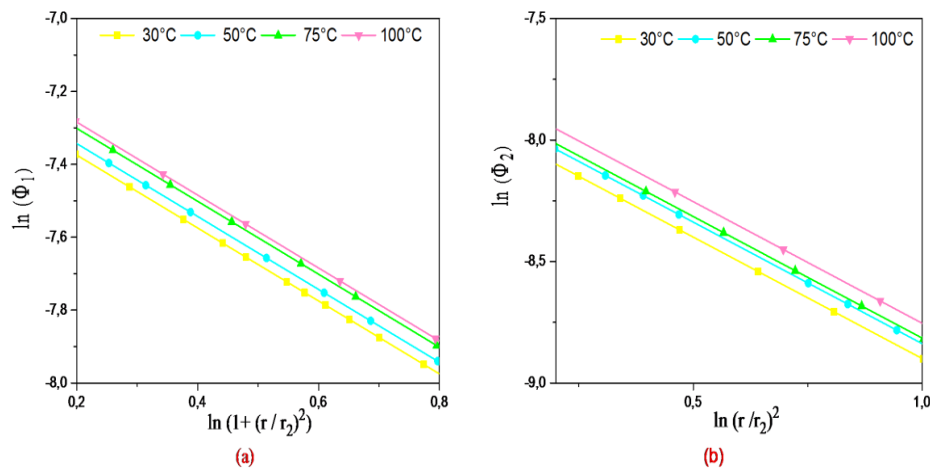
$$\ln(\phi_2) = \ln(A) - \ln((r/r_2)^2) \quad (10)$$

La courbe représentative de  $\ln(\phi_1)$  en fonction de  $\ln(1 + (r/r_2)^2)$ , est une droite, ce qui nous permet de déduire la valeur de la constante B. Du même raisonnement, on détermine la valeur de la constante A, en traçant la droite  $\ln(\phi_2)$  en fonction de  $\ln((r/r_2)^2)$  (**Figure IV-7**).

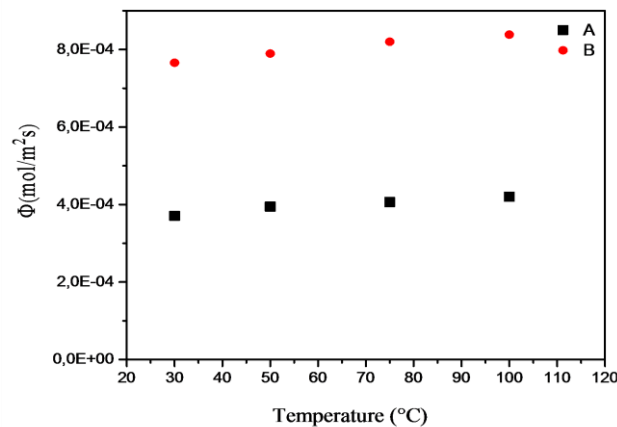
Pour vérifier que le paramètre B est presque égal à 2 A, nous avons tracé les courbes des paramètres A et B en fonction de la température (voir **Figure IV-8**). Il est à noter que ces paramètres varient linéairement en fonction de la température. Ainsi, l'élévation de la température empêche les molécules adsorbées de se fixer facilement à la surface adsorbant, en raison de l'agitation thermique des molécules adsorbée à l'état gazeux.

Cette représentation graphique démontre la validité de la relation entre A et B, renforçant ainsi la confiance dans notre modèle. La linéarité des variations en fonction de la température confirme la stabilité de la relation, ce qui permet de corroborer les résultats obtenus.





**Figure IV- 7:** (a) Variation de  $\ln(\Phi_1)$  en fonction de  $\ln(1 + (r/r_2)^2)$ . (b) Variation de  $\ln(\Phi_2)$  en fonction de  $\ln(r/r_2)^2$  mesurée à différentes températures pour le couple acétone-charbon actif AC35.

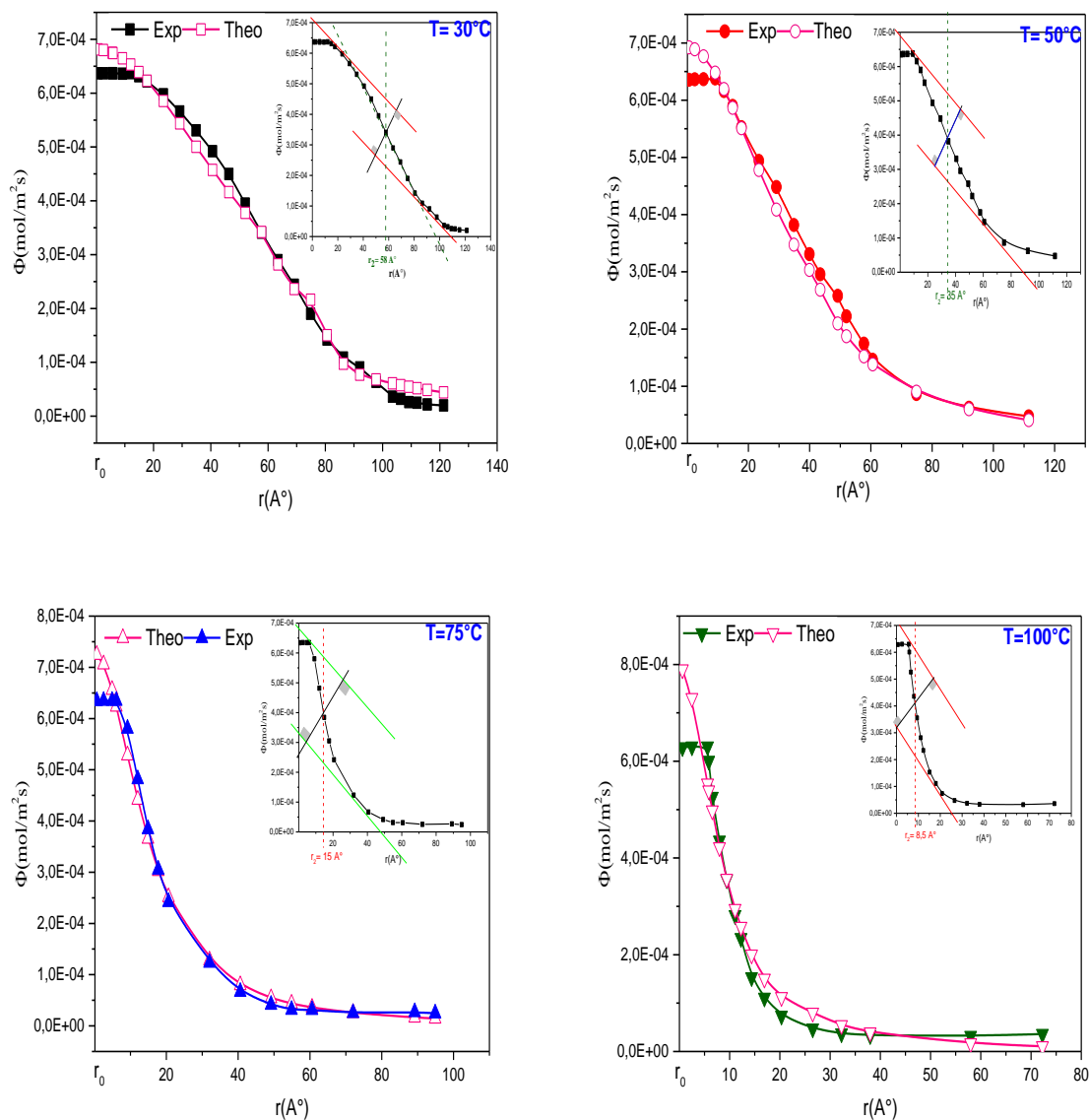


**Figure IV- 8:** Variation des constantes B et A en fonction de la température pour le couple acétone-charbon actif AC35.

### III.2.2. Validation du modèle mathématique

La comparaison entre le flux théorique et le flux expérimental permet de vérifier la validité du modèle mathématique. Une bonne concordance entre les deux résultats est observée sur les courbes représentant la variation du flux de la matière adsorbée en fonction de la dimension des pores ( $\Phi = f(r)$ ), comme illustré sur les figures 9, 10 et 11.

Mathématiquement, on déduit que les trois régions trouvées expérimentalement sur la courbe du flux en fonction de la dimension des pores sont réduites à deux : adsorption dans les micropores et les mesopores (un remplissage en volume), adsorption multicouche dans les macropores et sur la surface latérale des grains du solide microporeux. Ces résultats justifient l'existence de deux modèles les plus couramment utilisés, Dubinin-Astakov [14] (dans le cas du remplissage de microporeux) et BET [15] (dans le cas d'une adsorption multicouche).



**Figure IV- 9:** Comparaison entre les flux expérimentaux et théoriques mesurés à différentes températures pour le couple Ethanol - Charbon actif AC35.

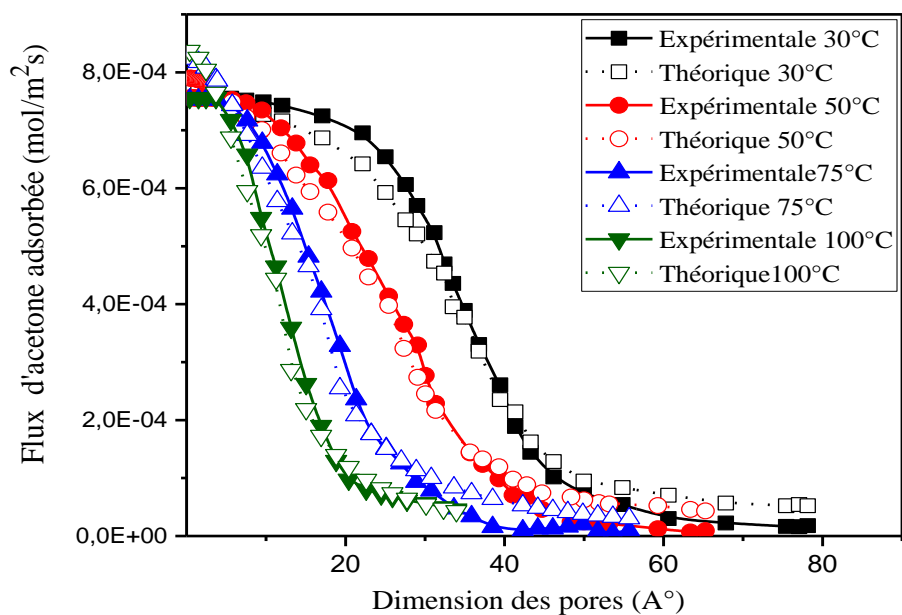


Figure IV- 10: Comparaison entre les flux expérimentaux et théoriques mesurés à différentes températures pour le couple Acétone - Charbon actif AC35.

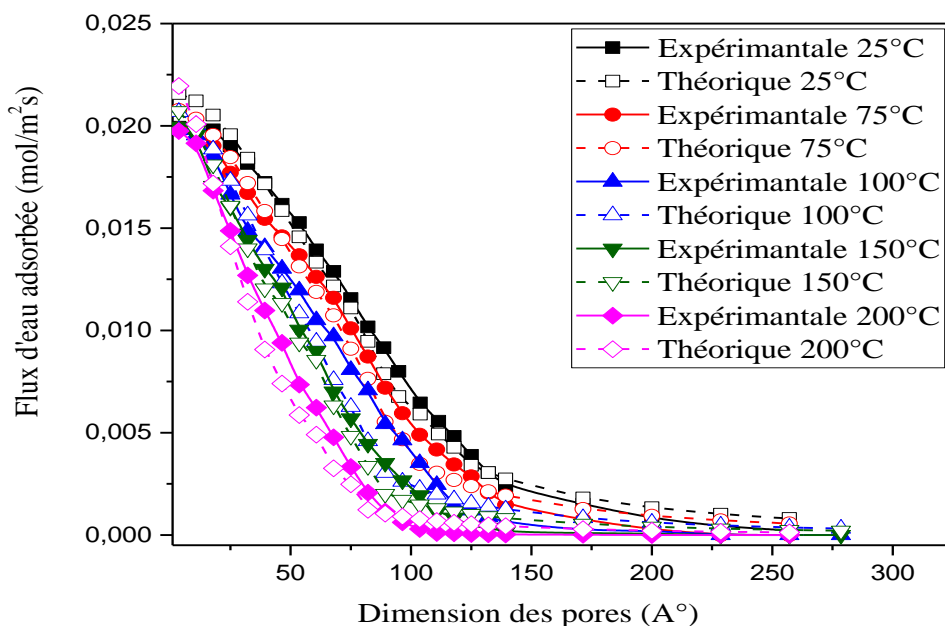


Figure IV- 11: Comparaison entre les flux expérimentaux et théoriques mesurés à différentes températures pour le couple Eau-Zéolithe 13X.

### III.3. Calcul du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant proposé

Dans cette partie, notre objectif a été de déterminer les équations mathématiques proposées pour le potentiel d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux. Ces équations proposées sont basées sur le concept du flux : Le flux de la quantité de matière adsorbée est proportionnel à la variation du potentiel d'adsorption.

À partir l'expression (4), nous pouvons déduire l'expression de la variation du potentiel d'adsorption :

$$U(r) = \frac{1}{\beta} \int \phi(r) dr \quad (11)$$

Ensuite, les équations mathématiques du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction des dimensions des pores sont définies par :

✚ Adsorption dans les micropores et les mésopores :

$$\phi_1(r) = \beta \frac{dU_1}{dr} = \frac{B}{1+(r/r_2)^2} \rightarrow U_1 = \frac{B r_2}{\beta} \text{Arc tan}\left(\frac{r}{r_2}\right) + c_1 \quad \text{pour } r_0 < r \leq r_2 \quad (12)$$

✚ Adsorption par les macropores et la surface latérale :

$$\phi_2(r) = \beta \frac{dU_2}{dr} = \frac{A}{\left(\frac{r}{r_2}\right)^2} \rightarrow U_2 = -\frac{A r_2}{\beta \left(\frac{r}{r_2}\right)} + c_2 \quad \text{pour } r_2 \leq r \quad (13)$$

✚ Détermination la relation entre les constantes  $c_1$  et  $c_2$  :

La fonction  $\Phi(r)$  est continue sur l'intervalle  $[r_0, \infty[$ , la dérivée du potentiel  $\frac{dU}{dr}$  existe et elle est continue sur le même intervalle, ce qui implique que le potentiel  $U(r)$  est continué sur cet intervalle.

$$\text{Alors } U_1(r_2) = U_2(r_2) \quad (14)$$

$$\frac{B r_2}{\beta} \text{Arc tan}(1) + c_1 = -\frac{A r_2}{\beta} + c_2 \quad (15)$$

$$\text{Ou } B = 2A$$

$$c_1 = -\frac{B r_2}{\beta} \left\{ \text{Arc tan}(1) + \frac{1}{2} \right\} + c_2 \quad (16)$$

$$\text{Donc } U_1 = \frac{B r_2}{\beta} \left\{ \text{Arc tan}\left(\frac{r}{r_2}\right) - \text{Arc tan}(1) - \frac{1}{2} \right\} + c_2 \quad (17)$$

$$U_2 = -\frac{B r_2^2}{2\beta r} + c_2 \quad (18)$$

Avec  $c_2$  est une constante négative qui n'est rien d'autre que le potentiel d'interaction pour une surface plane (quand  $r$  tend vers l'infini).

### III.4. Etude de la variation du potentiel d'adsorption

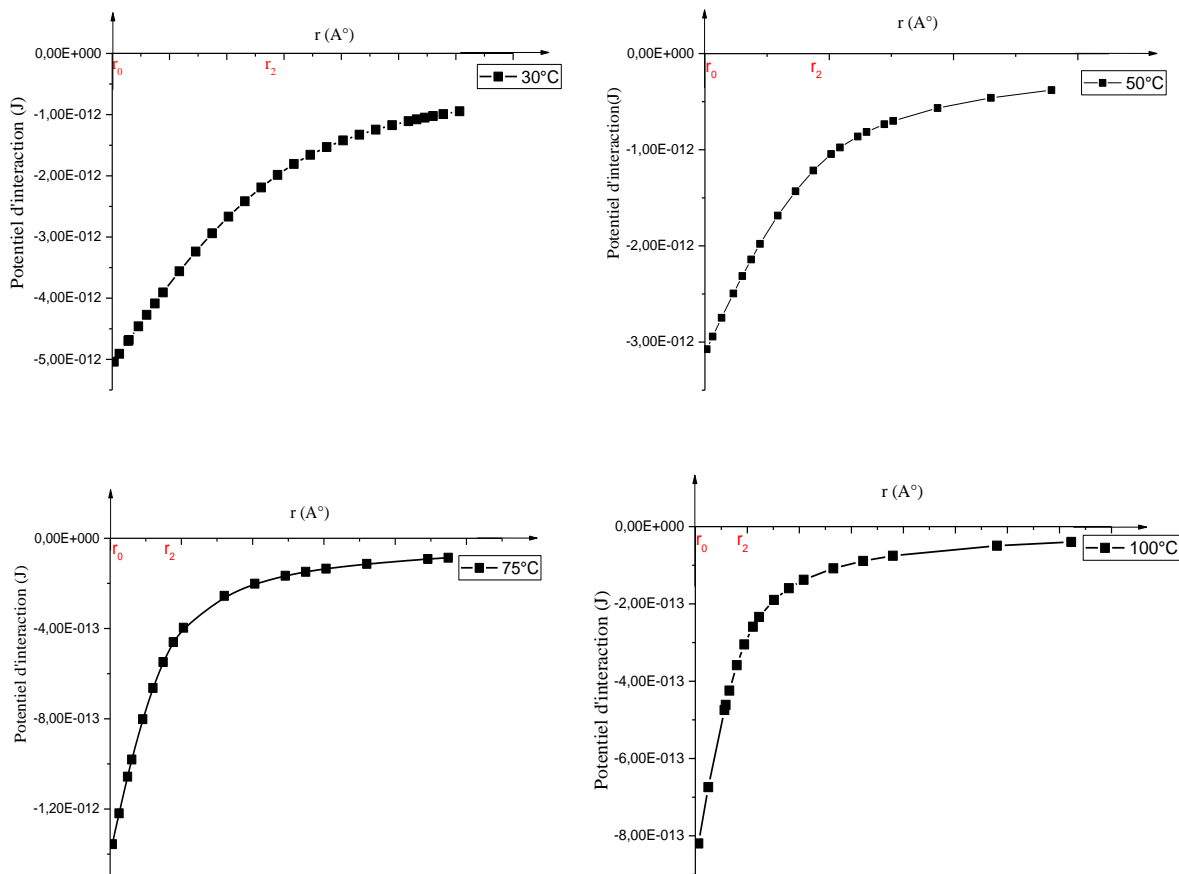
Les figures 12, 13 et 14 montrent la variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction de la dimension des pores, déterminée à différentes températures. Mathématiquement, nous pouvons diviser les courbes en deux parties qui permettent de décrire l'adsorption dans chaque classe de pore :

➤ La première partie,  $r_0 < r \leq r_2$ , est décrite par la fonction Arc tangente. Sur cet intervalle, la variation du potentiel d'adsorption est croissante en fonction de la dimension des pores. Cette croissance implique une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Dans ce domaine, l'adsorption consiste en un remplissage des sites disponibles, englobant les micropores et les mésopores, jusqu'à atteindre leurs saturations.

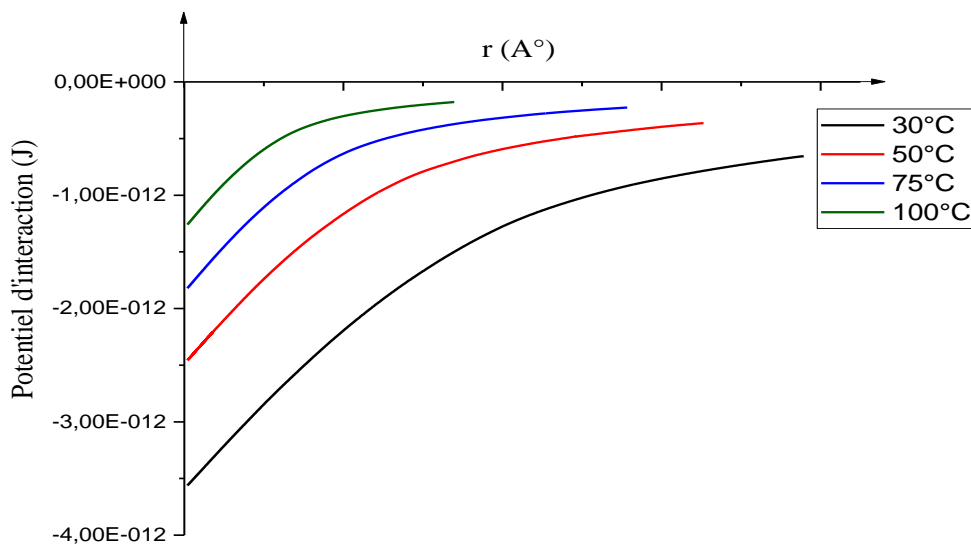
➤ La deuxième partie, pour  $r_2 \leq r < \infty$ , la courbe est décrite par un potentiel de type  $1/r$ . sur cet intervalle, la limite du potentiel lorsque  $r$  tend vers l'infini, est la constante  $c_2$  qui représente le potentiel d'adsorption sur une surface plane. Pour ce domaine, il s'agit d'une adsorption en monocouches et multicouches dans les macropores et à la surface latérale des grains du solide adsorbant.

Ainsi les résultats montrent que la température a également une influence sur la variation du potentiel d'adsorption. L'augmentation de température empêche les molécules adsorbées d'être facilement captées par les sites disponibles de l'adsorbant du fait de l'agitation thermique des molécules adsorbées à l'état gazeux. Ceci implique une diminution rapide du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant, une transition vers une adsorption à la surface plane est observée.

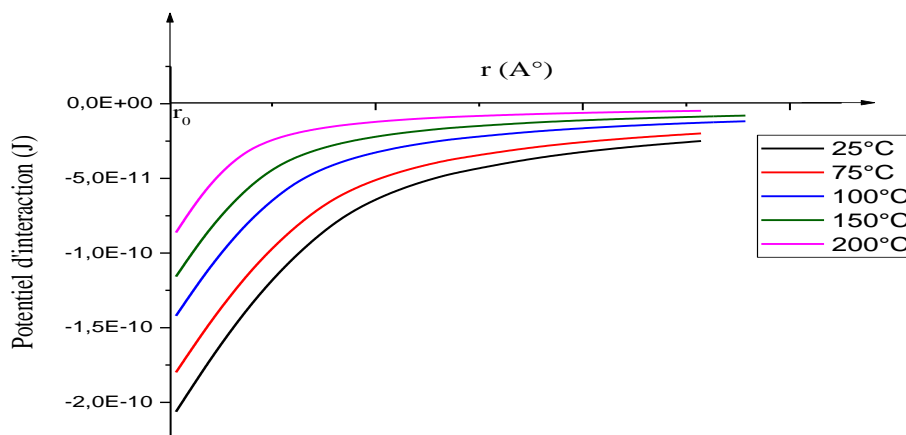
Finalement, l'existence de deux équations mathématiques pour le potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant implique physiquement l'existence de deux types de forces d'interactions entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant, un type de force est actif dans le cas de l'adsorption par les micropores et les mésopores et l'autre type est actif pendant l'adsorption par les macropores et la surface latérale des grains.



**Figure IV- 12:** Variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction de la dimension des pores pour le couple Ethanol - Charbon actif AC35.



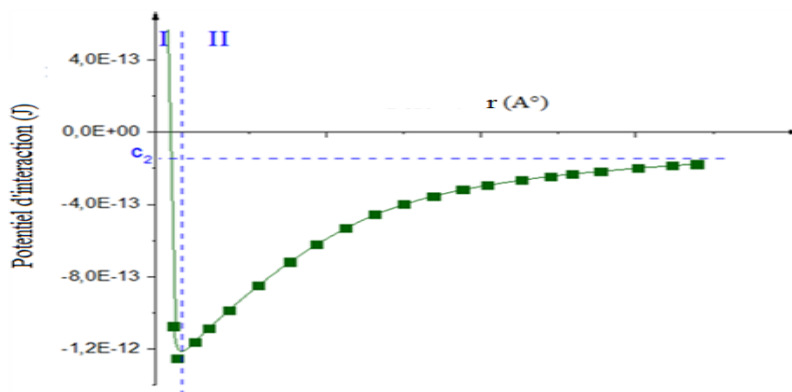
**Figure IV- 13:** Variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction de la dimension des pores, mesurés à différentes températures pour le couple Acétone - Charbon actif AC35.



**Figure IV- 14:** Variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction de la dimension des pores mesurés à différentes températures pour le couple Eau-Zéolithe 13X.

Les courbes du potentiel d'adsorption en fonction de la dimension des pores pour différentes températures déterminées dans notre étude ont été observées par Eddy Bernard [16] qui a utilisé plusieurs méthodes pour étudier le potentiel de physisorption sur une surface métallique. Ces résultats ont également été corroborés par Auriane Knorst-Fouran qui a utilisé un programme fortran basé sur la technique de Monte Carlo et qui prend en considération les interactions entre particules fluides [17]. Mohammed Abdelbassat Slasli, par modélisation du phénomène d'adsorption sur les solides microporeux à l'aide de la technique de Monte Carlo [18] est arrivé aux mêmes résultats. Pour les couples qui impliquent les forces d'interactions électrostatiques (forces ioniques), Vladimir Canseco Ruiz a utilisé les théories DLVO pour quantifier l'énergie potentielle d'interaction, il atteint des résultats similaires à ceux obtenus sauf que pour ce type de couples il existe des forces attractives et répulsives [19].

La recherche citée précédemment est essentiellement basée sur le potentiel de Lennard-Jones [figure IV- 15]. La partie I de la courbe est une partie théorique. La partie II a été démontrée par nos travaux, elle est en concordance avec ce qui existe.



**Figure IV- 15:** Variation du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant en fonction de la dimension des pores, à  $T = 100^{\circ}\text{C}$  pour le couple Acétone - Charbon actif AC35.

#### **IV. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons confirmé que le modèle proposé pour étudier le potentiel d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux est valide, et les courbes théoriques concordent bien avec les courbes expérimentales. Ce modèle est essentiellement basé sur des observations expérimentales.

Les résultats expérimentaux mettent en évidence que l'adsorption d'un gaz par un solide microporeux se déroule en trois étapes : d'abord, le remplissage des micropores, suivi du remplissage des mésopores, puis du remplissage des macropores et de la surface latérale des grains du solide microporeux.

Mathématiquement, Ces trois étapes se réduisent à deux : l'adsorption dans les micropores et les mesopores, ainsi que l'adsorption dans les macropores et sur la surface latérale. Cela implique l'existence de deux types de forces d'interaction entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant, chaque type des forces correspond à l'une des étapes.



**Bibliographie du chapitre IV**

- [1] Mhiri Foued, Jemni Abdelmajid, Ben Nasrallah Sassi, "Kinetic adsorption of water and carbon Dioxide in zeolites", *Journal of porous media*. 12 (2009) 563-571.
- [2] Mhiri Foued, Jemni Abdelmajid, "Kinetic study for the adsorption of acetone and ethanol on activated carbon", *Journal of porous media*. 13 (2010) 295-305.
- [3] Mhiri Foued, Jemni Abdelmajid, "Correlation between fluctuation and dissipation in the case of the adsorption of acetone and ethanol by the activated carbon", *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 30 (2011) 294-302.
- [4] Mhiri Foued, "Kinetic study for the adsorption of vapour water adsorption on zeolites 13X and silica gel", *International Journal of Chemical Engineering*. 5 (2012).
- [5] Fouad Oulebsir, "Transport de Fluides dans les Matériaux Microporeux". Université de Pau et des Pays de l'Adour. Thèse 2017.
- [6] Graham Davies, Nigel A. Seaton. "Development and Validation of Pore Structure Models for Adsorption in Activated Carbons". *Langmuir*, 15 (1999), 6263-6276.
- [7] R. Buckingham, « The classical equation of state of gaseous Helium, Neon and Argon », *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 168, 1938, p. 264-283
- [8] Marie Jeffroy, "Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales", *Faculté des sciences d'Orsay*. 2010
- [9] Derijcke I, Jean Pol Vigneron, Philippe Lambin, Amand Albert Lucas, Eric G. Derouane. "Physisorption in confined geometry". *J. Chem. Phys.* 94, 4620-4627 (1991)
- [10] Eric G. Derouane. "On the physical state of molecules in microporous solids". *Microporous and Mesoporous Materials* 104, 46-51 (2007)
- [11] S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas, Matthias Thommes. "Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density", in: *Particle Technologies*. Springer. 2010.
- [12] Sydney Chapman, Thomas George Cowling. "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases". Cambridge University Press, 1990 - 423 pages
- [13] Mean Free Path, "Molecular Collisions", [Hyperphysics.phyastr.gsu.edu](http://Hyperphysics.phyastr.gsu.edu) (consulté le 8 novembre 2011)
- [14] Fritz Stoeckli. "Dubinin's theory and its contribution to adsorption science", *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, Vol.50, No.12, 2265-2272, December 2001
- [15] Stephen Brunauer, P.H. Emmett, E.Teller. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-315. (1938).
- [16] Mohammed Abdelbassat Slasli, "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale". Université de Neuchâtel. (2002).
- [17] Bernard Eddy. "Interaction de Physisorption d'une Molécule de Dihydrogène Avec une Surface Métallique". Université Paris-Est Marne-la-Vallée; 2017:87-100.

[18]. Knorst-Fouran Auriane. "Contribution à L'étude de Propriétés Interfaciales D'alcanes Confinés par Simulation Moléculaire de Type Monte Carlo". Université de Pau et des Pays de l'Adour, p33; 2010:64-65.

[19] Vladimir Canseco Ruiz. "Transport de Colloïdes en Milieu Poreux: Étude Expérimentale". Vol 1. Bordeaux; 2009:95-96.

## *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

Vu la complexité du phénomène d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux et les résistances mises en jeu lors de ce phénomène, j'ai voulu mettre en évidence les forces qui interviennent au cours des interactions adsorbant-adsorbé en utilisant les potentiels d'adsorption. L'étude du potentiel d'interaction adsorbant-adsorbé en fonction des dimensions des pores revêt un grand intérêt dans le développement de technologies telles que la fabrication de solides microporeux adaptés à chaque couple adsorbant-adsorbé selon leurs utilités.

Dans la première partie, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du solide microporeux, telles que la porosité, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores qui jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Ensuite, nous avons donné un rappel fondamental sur le phénomène d'adsorption en décrivant les modèles usuels et empiriques les plus utilisés pour traiter l'adsorption des gaz contaminés par les COV.

Dans la seconde partie, le traitement des effluents polluants gazeux chargés en composés organiques volatils est effectué classiquement par l'adsorption sur des solides microporeux dans un réacteur à lit fluidisé. Ce procédé présente l'avantage de réduire la quantité de charbon actif nécessaire et le temps de séjour, le rendant ainsi plus efficace. En raison de l'intensité de l'échange gaz-solide, il permet également de minimiser le risque d'inflammation. Dans ce travail, nous avons exploité trois types d'isothermes cinétiques d'adsorption : l'éthanol et l'acétone sur le charbon actif AC35 et l'eau sur la zéolithe 13X. Ces isothermes d'adsorption obtenus sont des isothermes de type I dans la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT), caractérisées par une augmentation rapide de la quantité adsorbée suivie d'un plateau approximativement horizontal. Ainsi, le tracé isotherme montre que la température a également une influence sur la quantité adsorbée et le temps nécessaire pour atteindre la saturation. Ensuite, nous avons présenté une approche du potentiel d'adsorption pour la compréhension des forces d'interaction impliquées dans le mécanisme d'adsorption d'un gaz par un solide microporeux. Cette approche proposée est déduite de la notion de flux, où le flux de la quantité de matière qui traverse une surface fermée est proportionnel à la variation du potentiel d'interaction adsorbant-adsorbé. Par la suite, une comparaison entre l'étude expérimentale et l'étude mathématique a été réalisée pour vérifier la validité du modèle mathématique proposé, qui est purement expérimental. Ce modèle nous a permis de mettre en évidence l'existence de deux types de forces d'interaction : un type de force agissant lors de

l'adsorption dans les micropores et les mésopores, et un autre actif pendant l'adsorption dans les macropores et sur la surface latérale des grains du solide microporeux.

L'expérience montre que le potentiel d'adsorption est constant et le plus élevé pour les micropores et qu'il diminue linéairement dans le cas des mésopores, enfin il est faible pour les interactions à la surface latérale de l'adsorbant quand la saturation est presque atteinte. La tangente coupe la courbe dans la partie relative à l'adsorption dans les mésopores, ce qui implique un changement de type de forces d'interaction adsorbant-adsorbant. Enfin, nous avons démontré que les courbes du potentiel d'adsorption en fonction des dimensions des pores pour différentes températures déterminées concordent avec celles existant dans la littérature, telles que le potentiel de Lennard-Jones.

#### ✚ Les perspectives

Comme perspectives nous proposons les points suivants :

- ✓ En utilisant la connaissance du potentiel d'adsorption, il serait possible d'estimer et de développer un modèle mathématique pour la force d'interaction adsorbant-adsorbant en fonction des dimensions des pores.
- ✓ La détermination de la variation du potentiel d'adsorption en fonction de la concentration de l'adsorbant en l'adsorbant pourrait être explorée, en particulier dans le cas de l'adsorption d'un gaz par un solide microporeux.
- ✓ Ce modèle proposé nous permettra d'effectuer des études de quantification de l'énergie échangée au cours de l'adsorption ; ce qui permettra de modéliser les échangeurs de chaleur spécifiques à chaque couple adsorbant-adsorbant pour éviter le risque de l'inflammation observé sur certaines machines.
- ✓ L'étude de potentiel d'adsorption en fonction des dimensions des pores permettra de fabriquer des solides microporeux spécifiques pour chaque couple adsorbant-adsorbant en fonction leurs utilités. Par exemple, pour le stockage d'un produit toxique dans un solide microporeux, le rayon des pores du matériau devrait se situer dans la plage où le potentiel est le plus élevé, assurant ainsi une interaction adsorbant-adsorbant significative.