

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN - MOHAMED BOUDIAF
FACULTÉ DE CHIMIE
Département de Génie Chimique

*Module : Procédés d'Adsorption et séparations membranaires
M1-GPE*

Procédés d'Adsorption

Introduction Aux Procédés d'Adsorption

1^{ère} Partie

BENHAMOU Abdellah



Définition :

Historiquement, ce sont les égyptiens, 3750 ans avant JC, qui ont expérimenté la science de l'adsorption mais ce n'est qu'en 1773 que les premières expériences d'adsorption de gaz par le charbon de bois ont été décrites par Scheele et Fontana.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles; c'est donc un phénomène de surface. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface d'un solide. Ce phénomène est dû à des forces de Van Der Waals et des liaisons hydrogène entre les atomes ou les groupements d'atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant en contact du solide



L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme *surface* doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

Il existe 5 types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës :

- ✓ **Gaz/solide**
- ✓ Gaz/liquide
- ✓ Liquide/liquide
- ✓ **Liquide/solide**
- ✓ Solide/solide

Et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celles où elles constituent des mélanges.



Généralement, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz/solide et liquide/solide. Le solide qui est siège de cette adsorption est appelé « *adsorbant* »: le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé « *adsorbat* »



Principe:

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide, ce phénomène est utilisé pour *recupérer* les *molécules indésirables de fluide* (gaz ou liquide) dispersées dans un solvant.

La fixation provient de l'établissement entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals (type électrostatique de faible intensité avec des énergies d'interaction entre 5 et 40KJ/mol).

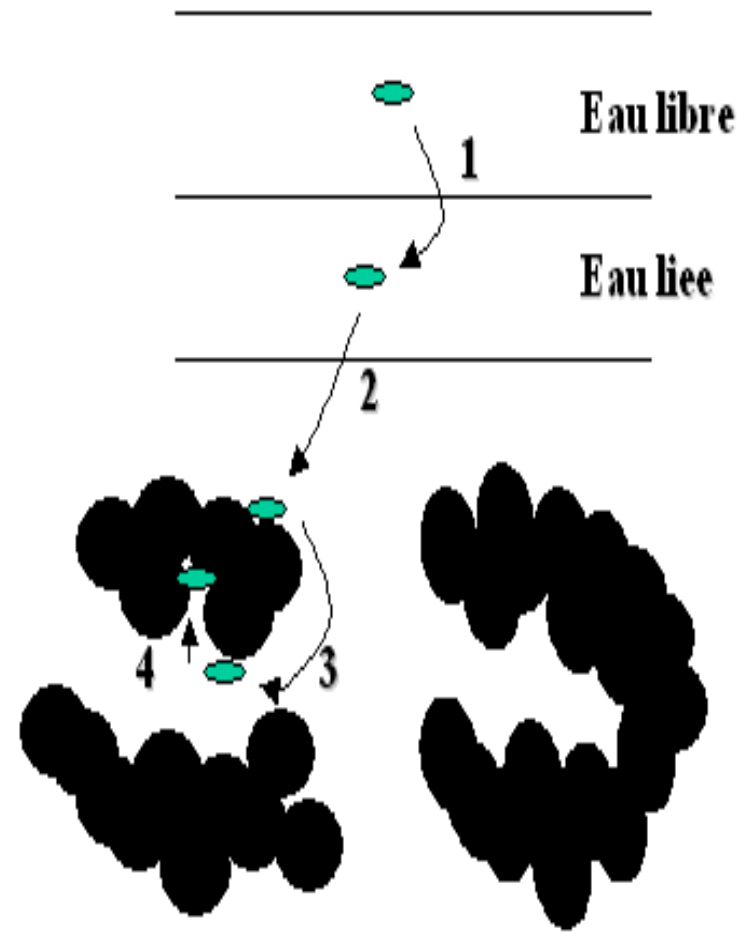


Etape 1 Transfert de la particule
Très rapide

Etape 2 Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon
Rapide

Etape 3 Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration.
Lente

Etape 4 Adsorption dans une micropore
Très rapide

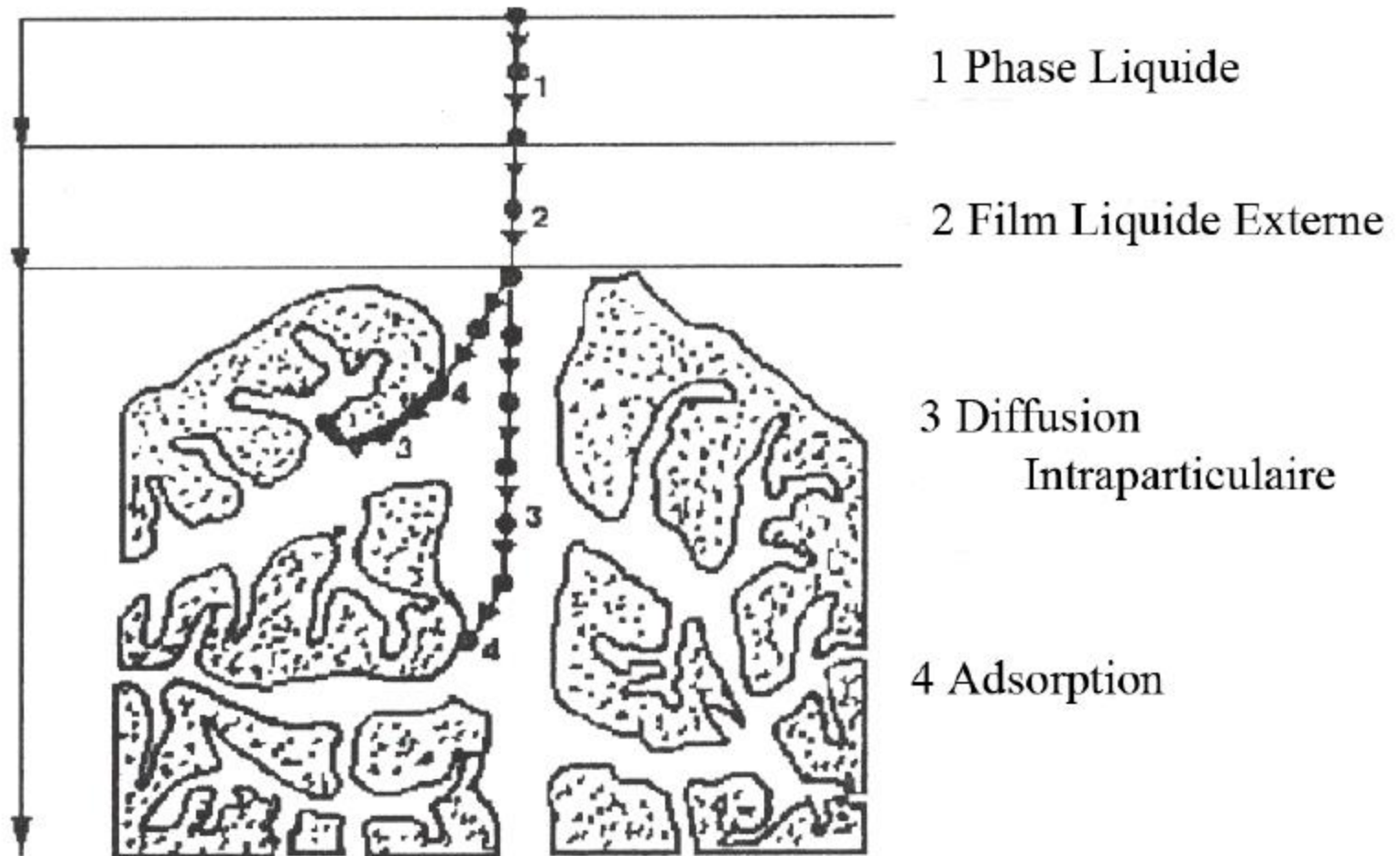


Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



Différents types d'adsorption :

Il existe deux types de processus d'adsorption; l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. Ces deux types peuvent être observés dans le cas de l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants.



Adsorption chimique :

La chimisorption est une étape intermédiaire dans la plupart des réactions catalytiques. Un exemple de processus d'adsorption chimique est la formation du dioxyde de carbone lorsque l'oxygène s'adsorbe sur un substrat carboné. Ainsi, plus la chaleur est libérée. Lorsque la variation d'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques (10 à 100 kcal et plus par mole de gaz), on a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou *adsorption activée*.



En général, l'adsorption chimique est plus lente et très sensible à la température, elle nécessite une température plus élevée pour la désorption des gaz.

L'adsorption à lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.



Adsorption physique:

L'adsorption physique se produit lorsque les forces d'attraction secondaires dites de Van Der Waals lient la molécules qui s'adsorbe à la surface du substrat. La chaleur développée est du même ordre que celle qu'on observe dans la liquéfaction des gaz. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées, elles correspondent à des *énergies faibles*.

La physisorption est normalement un processus instantané même aux températures basses : elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent. Il met en jeu des chaleurs qui rapportées à une mole de gaz sont généralement comprises entre 2 et 6kcal.



Le phénomène de physisorption est non-spécifique. Tout solide a une certaine affinité pour tout gaz ou liquide. La nature des liaisons dans la physisorption est de type de *Van Der Waals*. L'adsorption des molécules d'un liquide sur la surface d'un solide provoque la formation à la surface du solide soit une *monocouche* (*couche monomoléculaire*), soit une *couche polymoléculaire*.

Caractérisée par une *réversibilité rapide*.

Adsorption-désorption (si on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption).



La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, liant les molécules de liquide à la surface du solide.

L'adsorption physique est rapide et ne met en jeu aucune activation. En revanche, la chimisorption est, en général, lente et nécessite une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées.



Tableau I.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche



Les principaux adsorbants industriels

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation d'un fluide dépend de la structure interne des adsorbants. La différence de structure, donc des propriétés adsorbantes est simplement liée à la nature de l'adsorbant et à la différence de la méthode de préparation,

1. **minéraux naturels** (argiles, zéolites, silices, ...)
2. **sous-produits industriels** (bauxite, schiste pétrolifère, cendres, ...)
3. **sous-produits agricoles** (coquilles châtaignes, amandes, son de riz, peau de pastèque, ...)
4. **biomasse active** (boues activées préalablement séchées, levures)
5. **matériaux organiques de synthèse** (chitosan, chitine, polymères, ...).

1-Charbons actifs.

Le charbon actif, obtenu par décomposition pyrolytique de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe et généralement tout composé organique est historiquement le premier matériau à avoir été utilisé.

Son activation peut se faire selon les procédés suivants:

□ l'activation physique, qui suit deux phases : la carbonisation à des températures relativement modérées (400 à 500°C) dont le but est d'éliminer des composés organiques dans la structure du charbon, puis, l'activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800°C conduisant à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m².g⁻¹).

□ l'activation chimique consistant à imprégner le charbon par des corps tels que ZnCl₂ ou H₃PO₄, et à calciner le mélange. Le mécanisme d'activation des pores est assez mal connu.

La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites élémentaires de graphite. L'espace entre ces cristallites constitue la microporosité du charbon, et l'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores rend la sélectivité du matériau très faible.

Les applications du charbon actif dans les procédés industriels sont grandes, et vont du traitement des eaux à la décoloration de liquides organiques (sucres, ...) en passant par la purification de l'air.



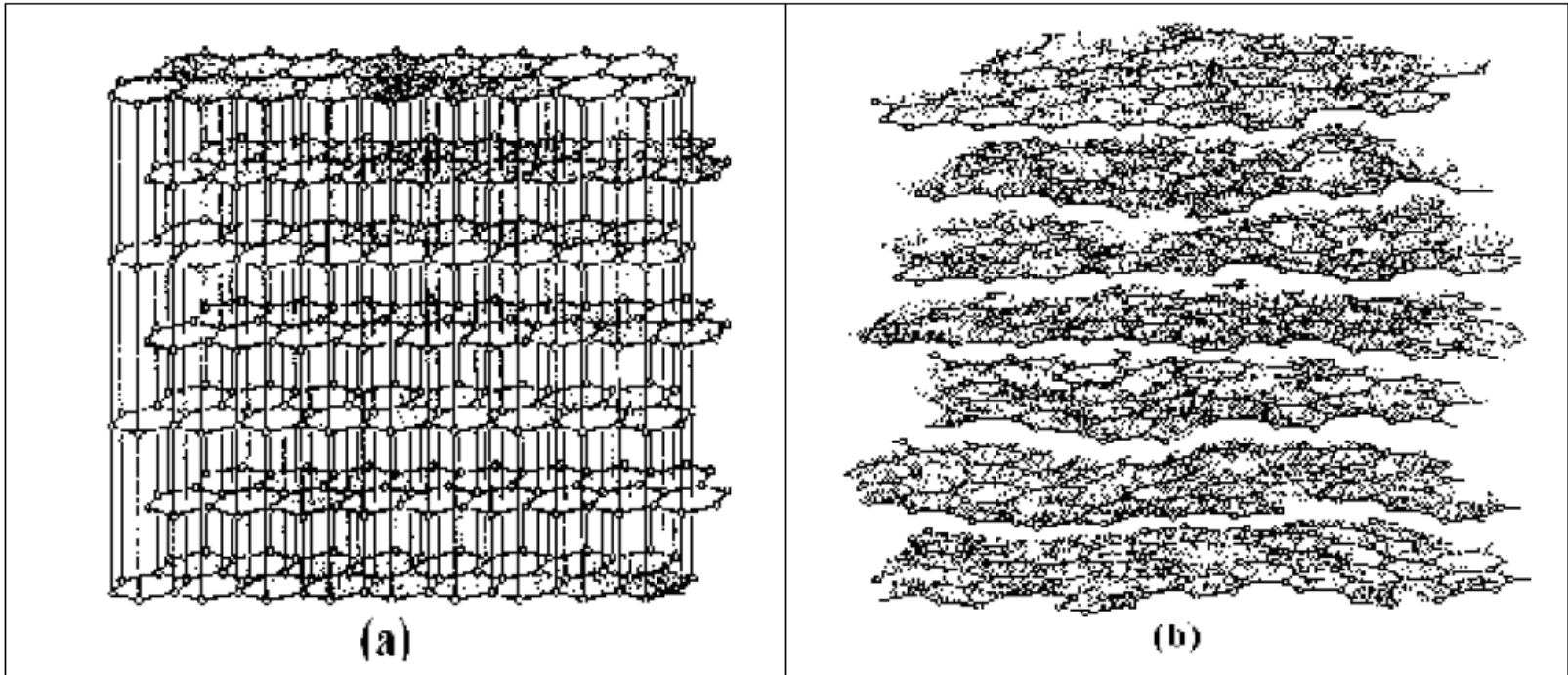


Figure : Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif





www.aquaportal.com



1-1 Propriétés mécaniques.

Le charbon actif s'avère être un matériau présentant de mauvaises propriétés mécaniques. En effet, les mesures de résistance effectuées sur des produits se présentant sous forme de granulés (GAC) ont conduit à des résultats se situant entre 10 et 50 % de friabilité.

Ce caractère induit la formation de poussières qui se sont révélées comme étant néfastes pour la santé.

1.2-Facteurs influents sur les capacités d'adsorption du charbon actif.

Les performances des filtres à charbon actif dépendent de la température, ainsi que du composé à adsorber (COVs et/ou composés odorants). De même, il existe d'autres paramètres définis dans le tableau 1.1 qui ont des répercussions sur la capacité d'adsorption de ces produits

Les propriétés physiques et les caractéristiques d'adsorption sont fortement dépendantes de leur fabrication. Grosso modo, leur capacité d'adsorption est plus élevée que celle des zéolithes mais sont plus sensibles à la présence d'humidité et à la température: en effet, il ne faut pas dépasser 50°C.

Dans certains cas, il peut être nécessaire de refroidir le matériau ou l'effluent. En effet, d'une part l'adsorbant est combustible et nécessite donc des précautions afin d'éviter des élévations locales de températures trop importantes et d'autre part, le traitement thermique du polluant conduirait à sa volatilisation au lieu de son piégeage.-----



Tableau 1.1: Facteurs influents sur l'adsorption des charbons actifs.

Facteur	Effets
Température	L'adsorption, phénomène exothermique, diminue l'efficacité de l'adsorption.
Solubilité dans l'eau	Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement.
Structure moléculaire	Les chaînes à ramifications sont plus facilement adsorbées que les chaînes plus "droites".
Masse moléculaire	Les grosses molécules sont généralement mieux adsorbées que les petites.
Polarité	Les molécules apolaires sont plus facilement adsorbables que les molécules polaires.
Saturation de la chaîne carbonée	Les carbones insaturés sont plus facilement adsorbables que les carbones saturés.



1.3-Contraintes d'utilisation.

L'utilisation de ces produits entraîne de nombreux problèmes notamment en matière de régénérabilité, d'inflammabilité et de réactions de polymérisation ou d'oxydation qui sont favorisées. De plus, la concentration en composés organiques dans des gaz à traiter ne doit pas dépasser 25% de la limite basse d'explosivité car la chaleur d'adsorption pourrait élever la température du charbon actif et ainsi provoquer la formation de points chauds.

1.4-Durée de vie.

La longévité de ces adsorbants dépend de leur application.

Ainsi, sa durée de vie n'excède généralement pas six mois dans le meilleur des cas: une charge importante de polluants à traiter réclamera un remplacement de l'unité de traitement, par le fournisseur, beaucoup plus fréquente. Aussi, le coût élevé de ce matériau, inhérent à la faible durée de vie peut constituer un frein à son utilisation dans certains cas.



2- LES ARGILES :

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres . L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale (Al_2O_3 , XSiO_2 , YH_2O).

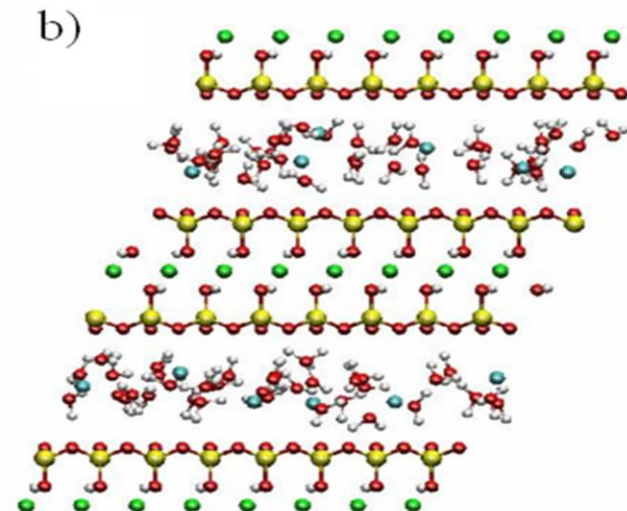
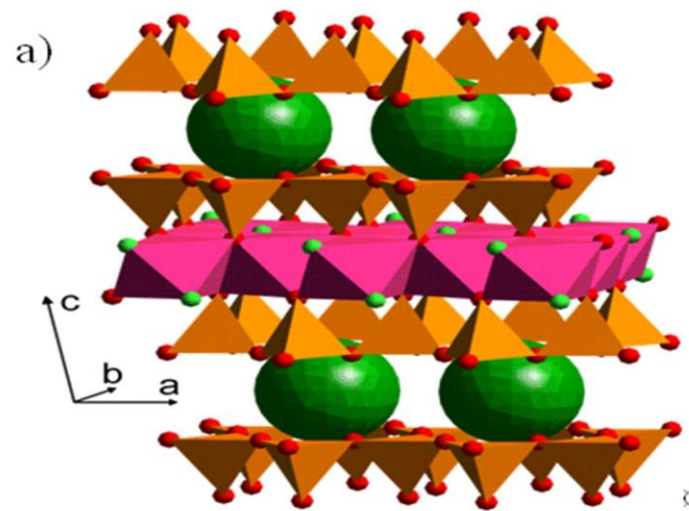
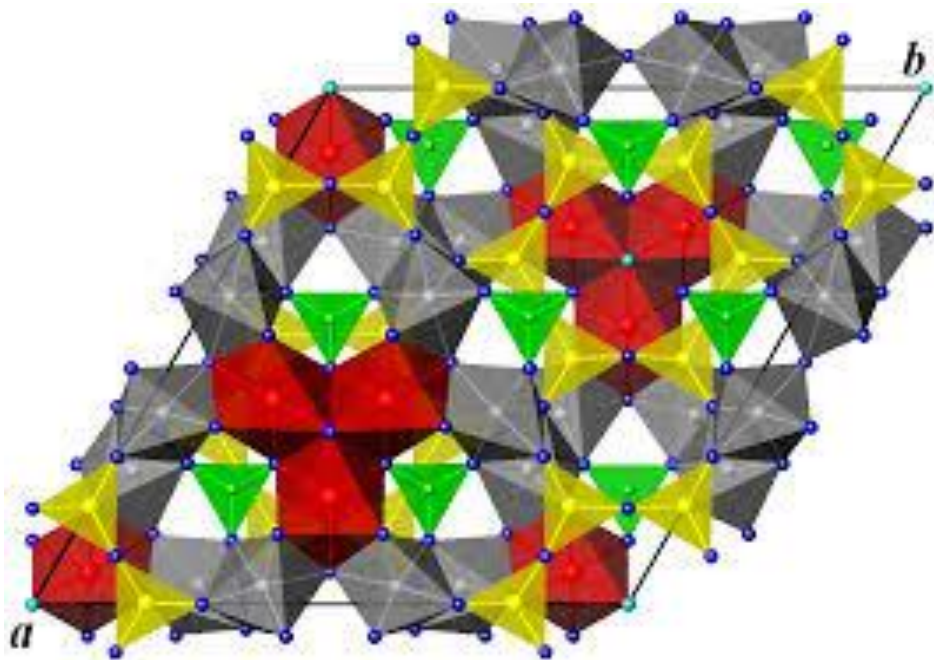
L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Matières organiques.



STRUCTURE DES MINÉRAUX ARGILEUX

Les cristallites d'argile sont formées par empilements de feuillets bidimensionnels silicatés tétraédriques condensés avec des octaèdres d'oxyde métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Ainsi, les différents groupes de minéraux argileux sont distingués par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques (figure 2.1).

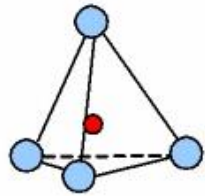
2.1 Couche tétraédrique

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'Oxygène et le centre par un atome de Silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al^{+3} (Figure 2.1).

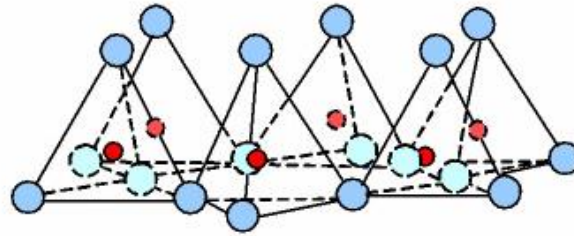
2.2 Couche Octaédrique

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg) (Figure





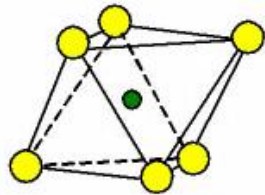
a) Tétraèdre



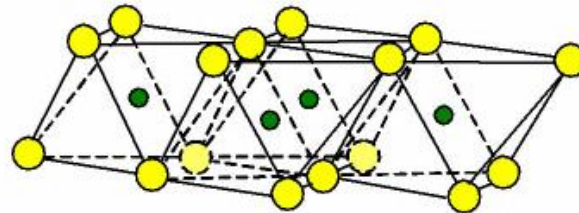
Couche tétraédrique

● ○ Oxygène

● ● Silicium



b) octaèdre



Couche octaédrique

● ○ Hydroxyle

● Aluminium ou magnésium

Figure 2.1 : Représentation des couches octaédriques et tétraédriques



Classification des minéraux argileux :

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux :

- 1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.
- 2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique).

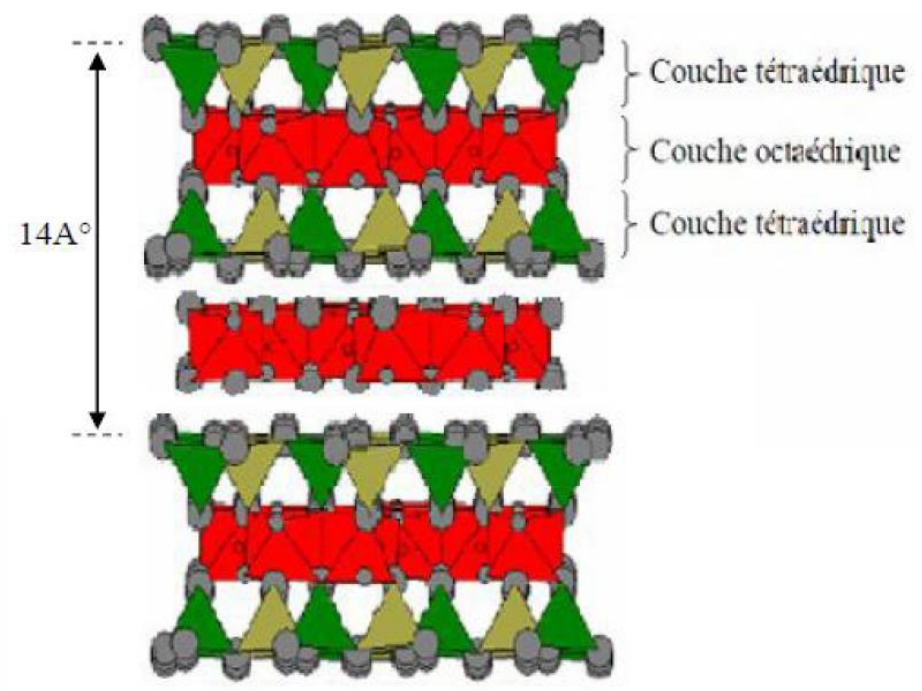
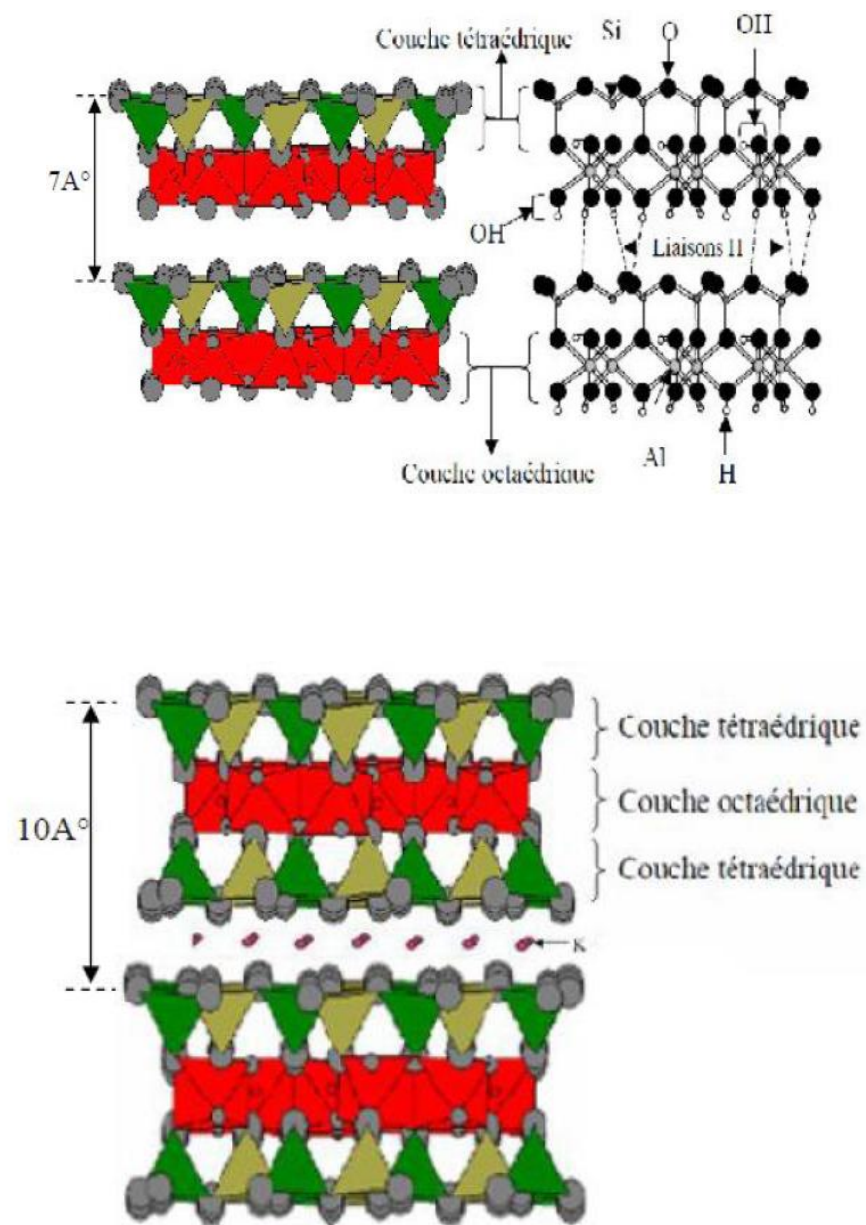
Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O).



Tableau 1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1 : 1	kaolinite	kaolinites	dichite nacrite kaolinite métahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
2 : 1	talc	serpentine	antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
		pyrophyllite	pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		talc	talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	smectite	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
		smectites trioctaédriques	saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
	Vermi-culites	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		vermiculite trioctaédrique	vermiculite	$(Mg,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	micas	micas dioctaédrique	muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
micas trioctaédrique		phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
2 : 1 : 1	chlorite	chlorite dioctaédrique	sudoite	$Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
		chlorite trioctaédrique	espèces différentes	$(Mg,Fe\dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$





Propriétés des minéraux argileux :

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont:

- La surface spécifique
- La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement
- La capacité d'échange cationique

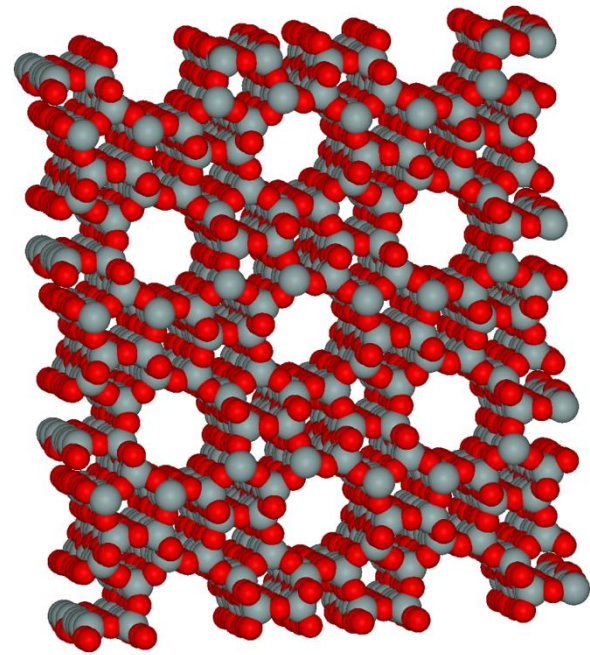
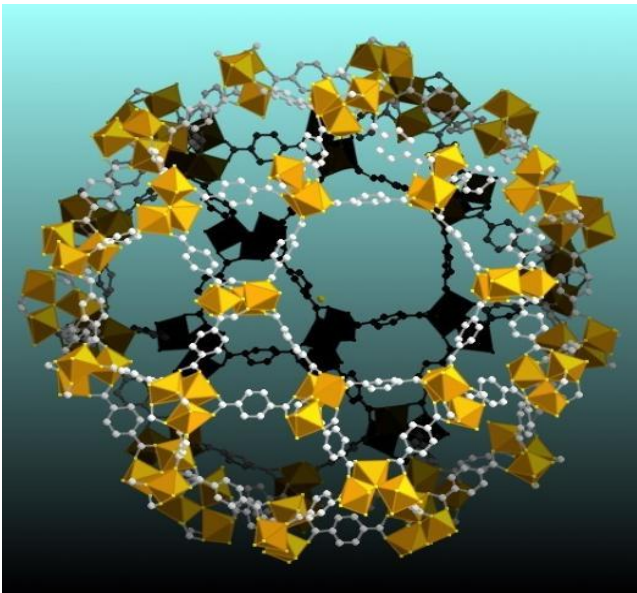
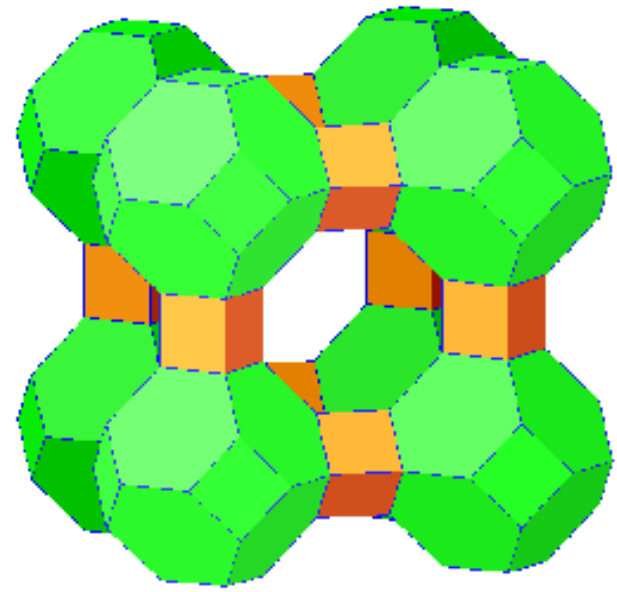


3- Zéolithes.

L'origine du terme zéolithe remonte au milieu du XVIIIème siècle (1756), époque à laquelle le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt remarqua que certains minéraux semblaient fondre et bouillir lorsqu'ils étaient fortement chauffés. Il désigna ces minéraux sous le nom de zéolithes dérivé des mots grecs : zien (bouillir) et lithos (pierre). Le nom de zéolithes est lui-même dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition : quand les molécules d'eau sont libérées de cages de zéolithes, leur température est largement supérieure à 100°C, ainsi, le cristal semble bouillir.

La première étude remonte à 1840, lorsque Damour étudia la réversibilité de l'hydratation de ces minéraux. En 1852, Way montra la possibilité d'échange de ces substances, et, dans les années 1920-1925 de nombreuses études sur les propriétés de sorption sont réalisées. Ainsi, Mc Bain a été amené à comparer les zéolithes à de véritables tamis moléculaires.





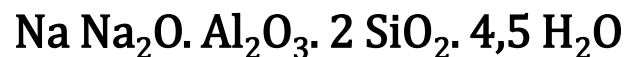
Depuis leur développement et leur introduction dans l'industrie dans les années 1950, ces adsorbants ont été utilisés aussi bien pour le séchage que pour la purification de liquides et de gaz. Ils ont par ailleurs rendu possible le développement de procédés de séparation utilisés dans le but de récupérer des paraffines normales d'hydrocarbures à chaînes ramifiées ou cycliques. Correctement modifiés, ces matériaux ont également des propriétés catalytiques⁵⁵ qui dépendent de trois éléments :

la structure cristalline régulière et la taille homogène des pores qui ne permet qu'aux molécules en dessous d'une certaine taille de réagir, d'où le nom de "tamis moléculaires".

la présence des groupes acides forts d'origine aprotique qui peut initier la formation de carbocations,

la présence d'un champ électrostatique au voisinage des cations qui peut conférer une activité aux réactifs. L'activité catalytique peut donc être modulée par la nature du cation choisi.

La formule brute des zéolithes les plus connues est la suivante :



3-1 Synthèse.

La méthode de synthèse des zéolithes, schématisée sur la Figure 3.1, résulte d'une cristallisation hydrothermique de gels aluminosilicates réactifs ou de solution dans un environnement basique. Ces gels sont formés en mélangeant de la silice avec une solution d'aluminate en présence d'hydrogène alcalin et/ou de bases organiques. Ils cristallisent dans un système hydrothermique fermé à une température élevée, généralement comprise entre 100 et 200°C. La pression est voisine de la pression de vapeur saturante de l'eau à ces températures. Quant au temps de cristallisation requis, il varie entre quelques heures et plusieurs jours,

3-2 Propriétés et application.

2-1 Propriétés : il existe trois grandes propriétés qui rendent les zéolithes importantes du point de vue technologique : leur sélectivité et leurs performances, leurs propriétés échangeuses d'ions, et leurs caractéristiques catalytiques actives.

Les plus importantes, du point de vue commercial, sont les zéolithes A, X, Y et ZSM-5. Elles possèdent un nombre de propriétés caractéristiques important :

- un haut degré d'hydratation et une facilité à se déshydrater,
- une basse densité et un volume important, une fois déshydratées
- une stabilité du réseau structural cristallin après déshydratation
- des propriétés d'échange des cations
- des chaînes de taille moléculaire uniforme dans les cristaux déshydratés,
- une capacité d'adsorption de composés gazeux,
- des propriétés catalytiques avec des protons H^+ à changement de forme,
- des propriétés électriques particulières.

2-2 Application : ces tamis moléculaires sont utilisés en tant qu'agents séchants dans les processus de séparation, comme catalyseurs et supports catalytiques dans le secteur du raffinage pétrolier ainsi que dans le cadre des traitements des eaux ainsi que des traitements d'effluents nucléaires^{50,60}. Leurs propriétés permettent de pouvoir les utiliser dans le domaine de la récupération des COV ainsi que celle des composés odorants.

Architecture moléculaire.

Structurellement, une zéolithe est un assemblage de cages aluminosilicates cristallisées. La cage unitaire consiste en un assemblage de tétraèdres associant des complexes d'oxydes d'aluminium $[AlO_4]^{5-}$ et d'oxydes de silicium $[SiO_4]^{4-}$, et partageant les atomes d'oxygènes anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalinoterreux (Na, K, Li, Ca) et s'organisent finalement selon la formule :



L'organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaires confère au matériau des propriétés poreuses particulières. En effet, les anneaux ont des ouvertures de taille définie jouant le rôle de barrière empêchant l'entrée dans les cages de molécules de taille trop importante. Le matériau est donc employé comme tamis moléculaire. La dimension de la cage est variable selon la taille (et donc la nature) du cation compensant la valence des tétraèdres originels.



Actuellement, plus de 120 types de structures élémentaires ont été trouvées, classées selon un code à trois lettres par l'*International Zeolite Association*.

Précisément, les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés dont la structure des réseaux renferme une matrice aluminosilicate et des cavités (des pores), définies par des cages et des canaux à travers la matrice, occupées par des cations et des molécules d'eau, les deux ayant une liberté de mouvement considérable, permettant l'échange d'ions et la déshydratation réversible.

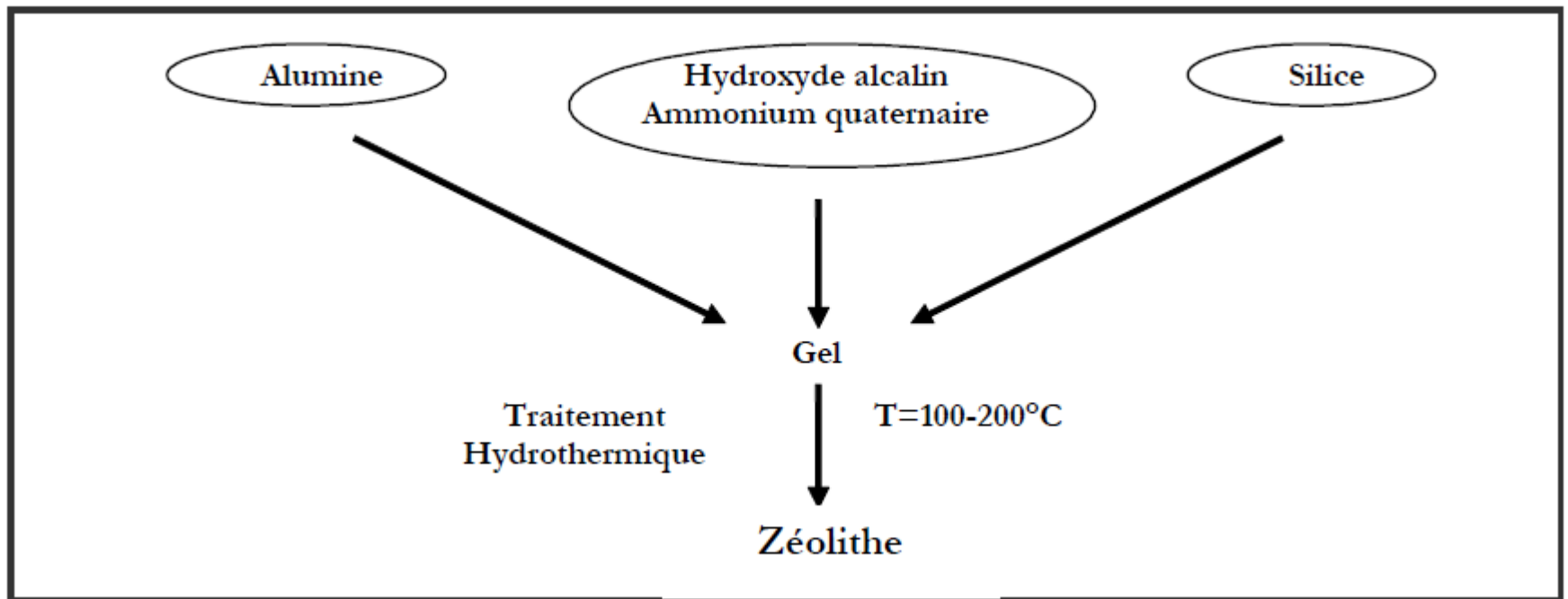
Concernant les zéolithes hydrophobes elles peuvent être aussi fabriquées avec une taille de pore bien précise, permettant ainsi de conserver le caractère sélectif. Ces matériaux sont non inflammables, demeurent stables thermiquement et peuvent être ainsi utilisées pour l'adsorption de composés organiques.

En effet, selon des chercheurs, la présence d'eau réduirait la capacité d'adsorption du système solvant- zéolithe hydrophobe, mais la présence de vapeur d'eau n'engendrerait pas d'effet sur la cinétique d'adsorption (les résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec les charbons actifs).

L'hydrophobie de certaines d'entre elles peut jouer un rôle important dans le phénomène d'adsorption : ces caractéristiques (stabilité thermique et hydrophobie) sont d'autant plus marquées que rapport Si/Al dans le réseau de la zéolithe est élevé. De plus, les zéolithes hydrophobes présentent peu d'affinité avec l'eau (propriété physique utile).



Cependant, le coût d'une zéolithe hydrophobe est encore élevé. Aussi, son utilisation est économiquement limitée à des applications pour lesquelles le charbon actif ne convient pas. La capacité d'adsorption uniforme, la pression, la température, la concentration spécifique ainsi que le type d'adsorbant et les méthodes de désorption (dans le cas où seraient effectuées plusieurs adsorptions successives) constituent des paramètres importants qui influent sur les performances du processus d'adsorption.



4- Les matériaux mésoporeux

4-1 Introduction

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur. Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont leur très grande surface spécifique (qui conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction.

4-2 Découverte des Matériaux mésoporeux

La première synthèse de matériaux mésoporeux a été décrite dans un brevet américain en 1971. Cependant, à cause d'un manque d'analyse, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées.

En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont découvert les M41S, une nouvelle famille de silice mésoporeuse ordonnée appelée les passoirs moléculaires mésoporeux. En 1972, l'I.U.P.A.C (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit les normes appliquées aux solides poreux. Les matériaux sont classés suivant la taille de leurs pores présentés dans le tableau suivant 4-1:



Tableau 4-1 : classification des matériaux poreux établit par I.U.P.A.C

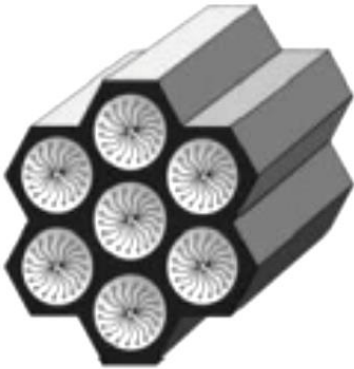
Types de matériaux	Diamètre des pores
Microporeux	0-2 nm
Mésoporeux	2-50nm
Macroporeux	50-7500nm
Mégaporeux	>7,5 μm

Dans cette famille (M41S), il existe trois classes de MCM (Mobil Crystalline Material) :

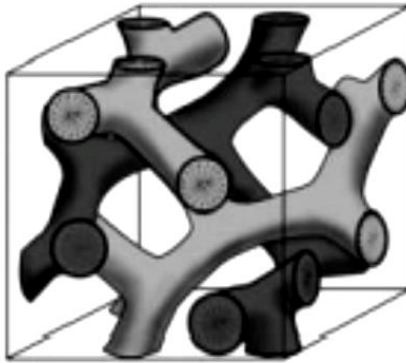
- Des matériaux de symétrie hexagonale appelés MCM-41,
- Des matériaux de symétrie cubique appelés MCM-48.
- Des matériaux de symétrie lamellaire nommés MCM-50. Dans ces derniers, la stabilité des feuillets de silice après élimination de l'agent structurant est assurée par des piliers. Les structures de ces matériaux sont représentées dans la **Figure 4.1** :



a)



b)



c)

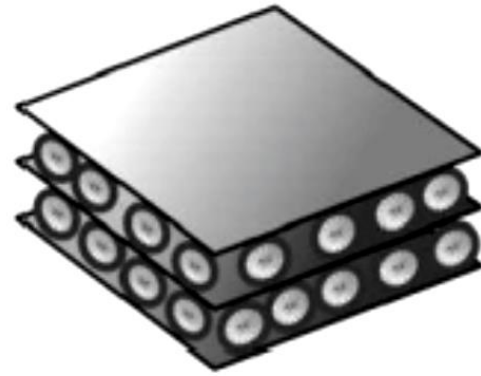


Fig 4-1 : Illustration des structures de matériaux mésoporeux a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50.



4-3 Synthèse

Une synthèse d'un matériau mésoporeux nécessite au minimum quatre réactifs principaux: un solvant (eau et/ou éthanol), un précurseur de silice, une molécule tensioactive et un catalyseur. Les micelles de tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)$ (avec $8 < n < 18$) sont utilisées de manière très fréquente dans la synthèse des matériaux mésoporeux de la famille des M41S. à partir de micelles de $C_{16}H_{33}N(CH_3)Br$ (CTABr) en modifiant la quantité d'espèces inorganiques par rapport au tensioactif, trois structures silicatées appelées MCM (Mobil Crystalline Materials) ont été synthétisées.

Mécanisme de formation :

Le procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1846 , est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. La chimie du sol-gel est une méthode chimique en milieu aqueux, comprenant l'hydrolyse et la condensation d'alkoxydes métalliques $M(OR)_z$ et de sels inorganiques. La synthèse de gel de silice non fonctionnalisée à partir de silicate de sodium a été bien étudiée par Iler, Unger et Barby à la fin des années 1970. Depuis le début des années 1980, le procédé sol-gel, utilisant des précurseurs alcoxysilanes, est un sujet de recherche majeur .Ce procédé se déroule en deux grandes étapes : 1'hydrolyse des alcoxysilanes suivie par une condensation. Ces étapes ont été décrites par Vansant et al., Iler et Brinker. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels »



Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM :

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM a été découvert en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil et appliqué à la Silice. Ce mécanisme est donc fondé sur une polymérisation du précurseur inorganique autour des molécules tensioactives dans l'eau selon le procédé sol-gel (Figure 4.2). La première étape de ce mécanisme, la polymérisation intramicellaire, est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique.

Le mécanisme CTM peut donc être décrit comme un mécanisme progressif comportant 3 étapes principales :

L'introduction de la source inorganique entraîne un changement de la structure des micelles qui passent de sphérique à cylindrique.

Les précurseurs inorganiques se condensent ensuite autour des micelles (**condensation intramicellaire**)

- Les micelles entourées de silice s'auto-organisent ensuite progressivement pour former une mésophase hybride de structure hexagonale (**condensation intermicellaire**).

Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, ou bien par extraction (soxhlet : lavage à l'éthanol).

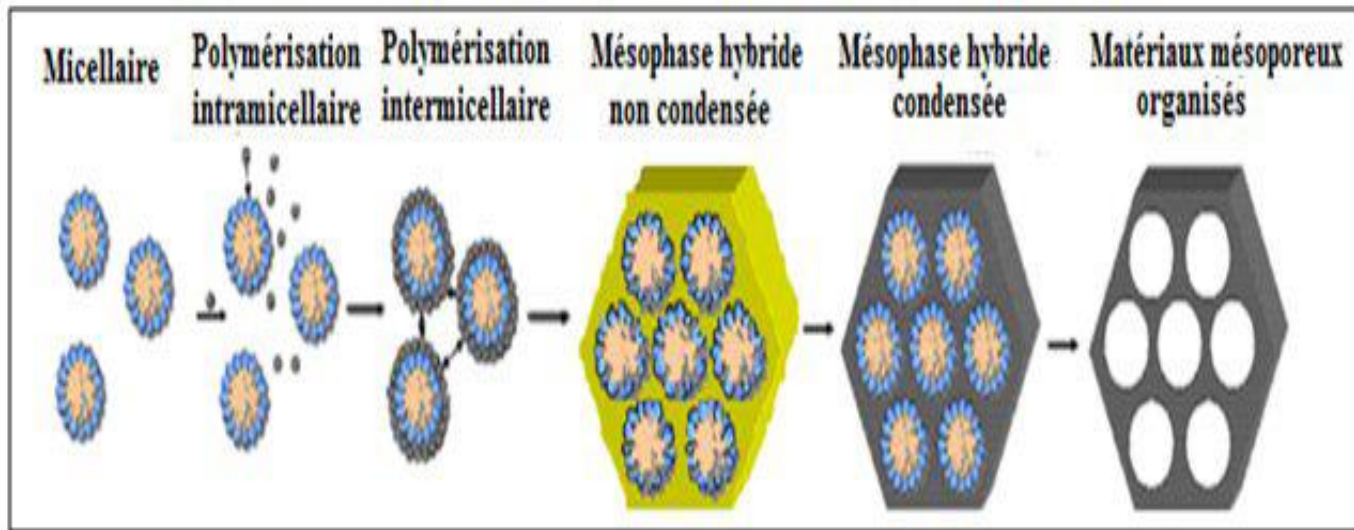


Figure 4.2 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.

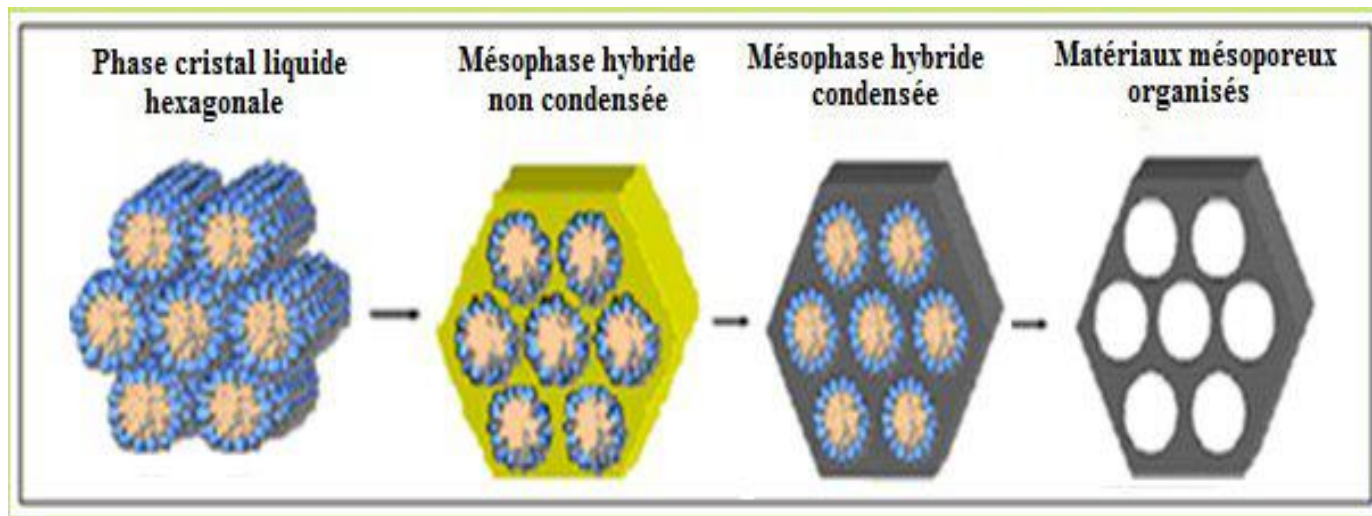


Figure 4.3: Mécanisme transcriptif LCT.

3) Le mécanisme transcriptif LCT :

Le mécanisme transcriptif LCT correspondant à l'expression anglaise « Liquid Crystal Templating » a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la préparation des matériaux mésoporeux avec des symétries semblables à celle de M41S et des propriétés de parois améliorées. L'approche LCT pour la synthèse des matériaux de type M41S utilise l'agrégation de molécules d'agent tensioactif comme structurant. Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée (Figure 4.3). Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus facile de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.



Modifications des propriétés texturales :

La modification texturale parmi les caractéristiques les plus intéressantes des matériaux mésostructurés est la multitude des possibilités de modification. Nous allons présenter quelques modifications concernant les propriétés texturales.

Une utilisation pratique ou commerciale des tamis moléculaires mésoporeux leur impose de remplir des critères de stabilité structurale. Les murs poreux sont en effet amorphes et ne peuvent offrir une stabilité à priori aussi élevée que celle des structures zéolitiques.

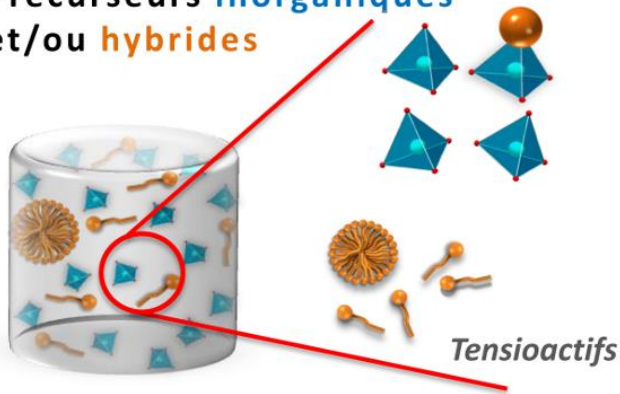
Enfin, les modifications de la surface sont très largement réalisées pour introduire des fonctions catalytiques. On va ainsi distinguer les matériaux purement siliciques, constitués uniquement de silice et d'oxydes métalliques, des matériaux composites ou hybrides qui présentent des groupements organiques. On qualifiera d' « hybride » un matériau dont les fonctions organiques sont liées à la surface par des liaisons strictement covalentes, et de « composite » un matériau présentant d'autres types d'interactions (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions électrostatiques, etc.).

On distinguera les deux voies d'obtention des matériaux hybrides :

- 1) Le greffage post-synthèse de fonctions silylées avec les silanols de surface, qui permet d'introduire les fonctions actives à la surface des pores,
 - 2) Co-condensation de précurseurs de silice fonctionnalisés avec une source de silice, comme par exemple Si(OR)_4 , conduisant à l'incorporation des fonctions à l'intérieur des parois.
-



Précurseurs **inorganiques**
et/ou **hybrides**

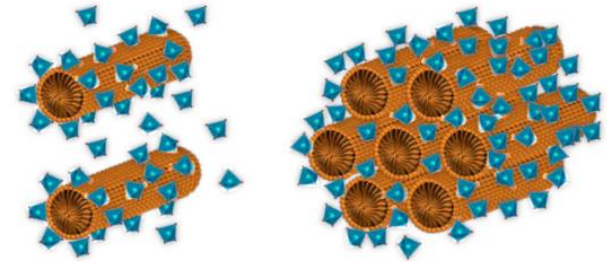


Tensioactifs / H₂O /
Solvant / Catalyseur

Auto-assemblage

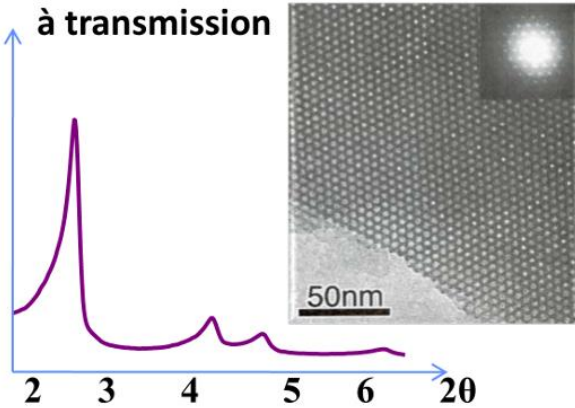
Coopératif

Cristal liquide
hybride



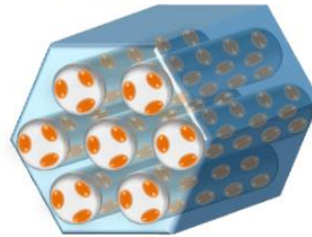
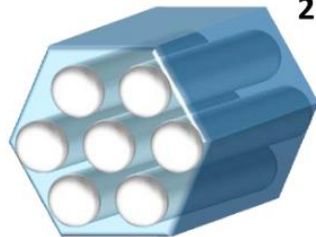
Condensation
étendue

Microscopie électronique
à transmission



Diffraction des rayons X

Mésoporosité Périodique
2 - 20 nm

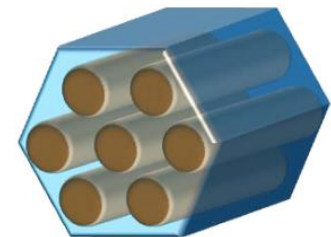


Matériau **hybride**



Elimination

Tensioactif



Phase hybride
intermédiaire

Fonctionnalisation des silices mésostructurées :

Afin d'utiliser les matériaux mésoporeux comme capteurs, il peut être généralement nécessaire de modifier la surface du matériau en greffant des molécules organiques ou inorganiques. Ceci permet d'élargir notablement les domaines d'application du matériau. Cette modification peut non seulement apporter une nouvelle fonctionnalité, mais aussi améliorer parfois la tenue mécanique du matériau ou sa stabilité chimique. En effet, la grande quantité de sites silanols présents à la surface et leur grande accessibilité rendent le matériau sensible aux contaminants extérieurs (eau, composés organiques,...).

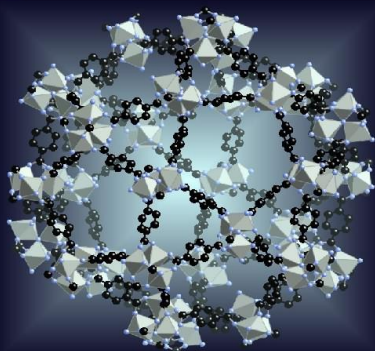
Trois méthodes principales de fonctionnalisation sont décrites dans la littérature :

- 1.le greffage par post-synthèse,**
- 2.la co-condensation et**
- 3.les organosilicates mésoporeux périodiques.**

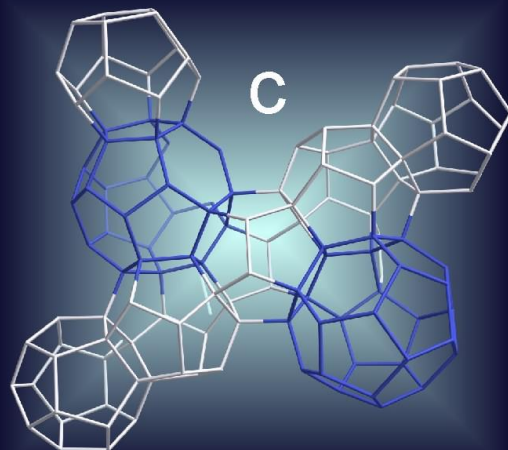


La famille hybride mésoporeuse MIL-101

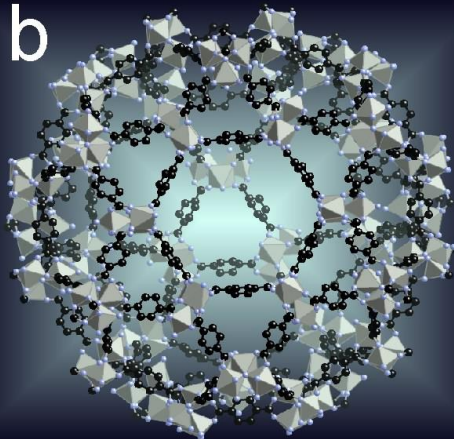
a



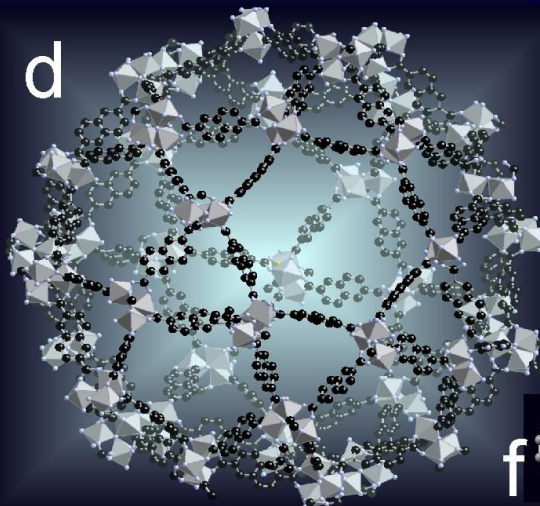
c



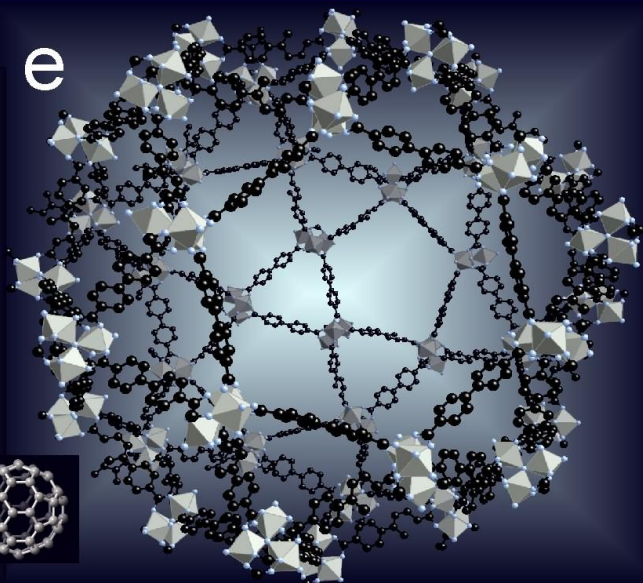
b



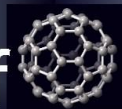
d



e



f



Applications des Matériaux Mésoporeux :

Depuis 1992 Les chercheurs se sont intéressés aux matériaux mésoporeux organisés à base de SiO_2 . Ils présentent des propriétés texturales intéressantes grâce à leurs importante surfaces spécifique pouvant atteindre jusqu'à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, des pores de diamètre élevé (50 à 300 Å) présentant une distribution en taille de pore étroite et une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses allant jusqu'à 40 Å.

Ces matériaux mésoporeux peuvent être mis à profit pour différentes applications, telles que :

- 1.la catalyse,
- 2.échange ionique,
- 3.adsorption et séparation,
- 4.chromatographie,
- 5.sorption du méthane et de l'hydrogène .



Autres adsorbants :

Il existe d'autres types d'adsorbants tels que :

1. Nanomatériaux et nanostructures de carbone

2. Bioadsorbants

3. Oxyde d'aluminium (Al_2O_3 , $n\text{H}_2\text{O}$)

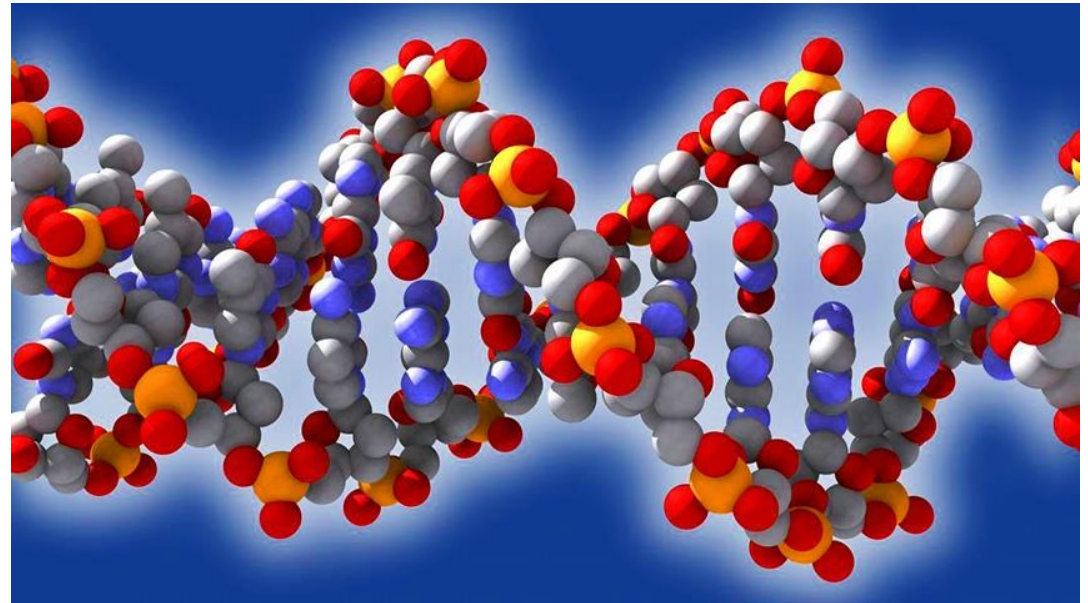
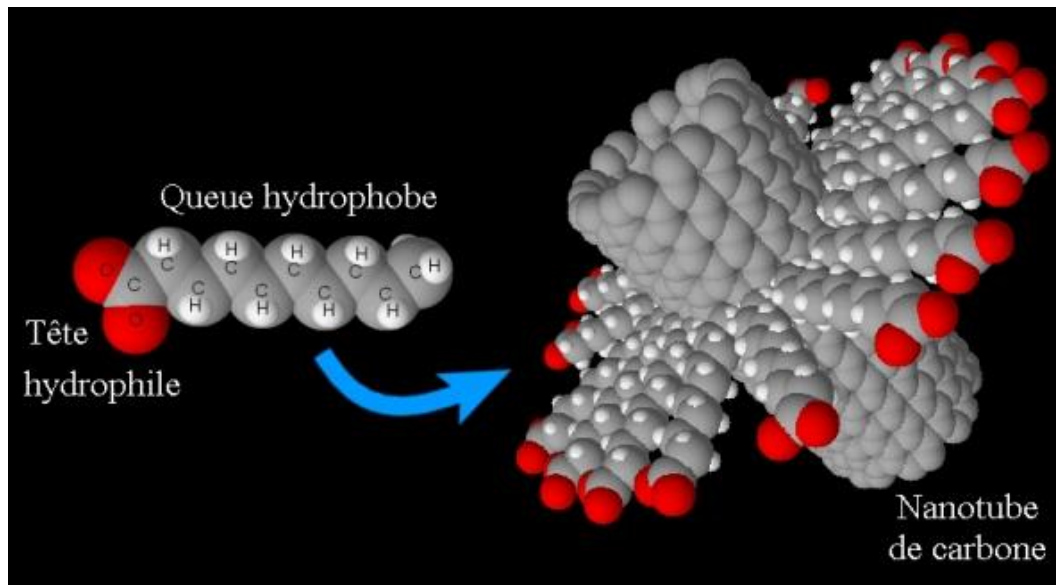
4. Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

5. Résines échangeuses d'ions,

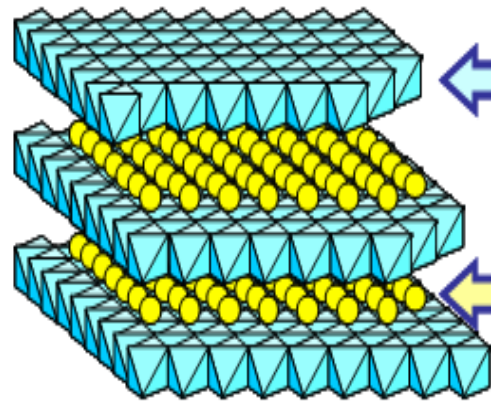
6. Les oxyhydroxydes de Fer

Oxyde de fer	Couleur	Structure cristalline	Surface spécifique (m^2/g)
Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Jaune-brun	Orthorhombique	8-200
Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Rouge	Rhomboédrique	10-90
Magnétite (Fe_3O_4)	Noir	Cubique	4-100
Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Rouge-brun	Trigonal	8-130
Ferrihydrite	Rouge-brun	Amorphe	100-700
Lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$	Orange	Orthorhombique	15-260
Akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$	Jaune-brun	Orthorhombique	20-150



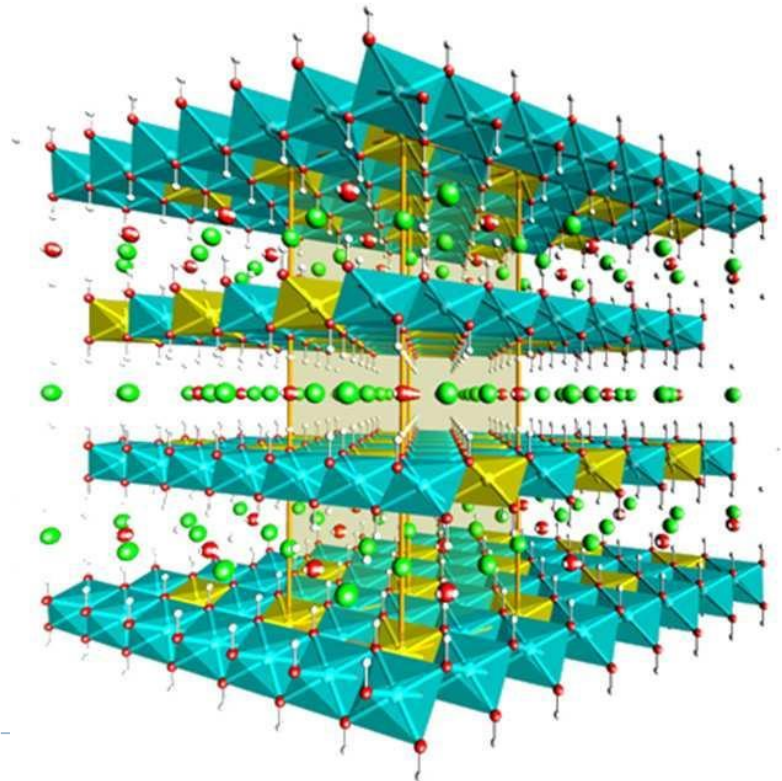


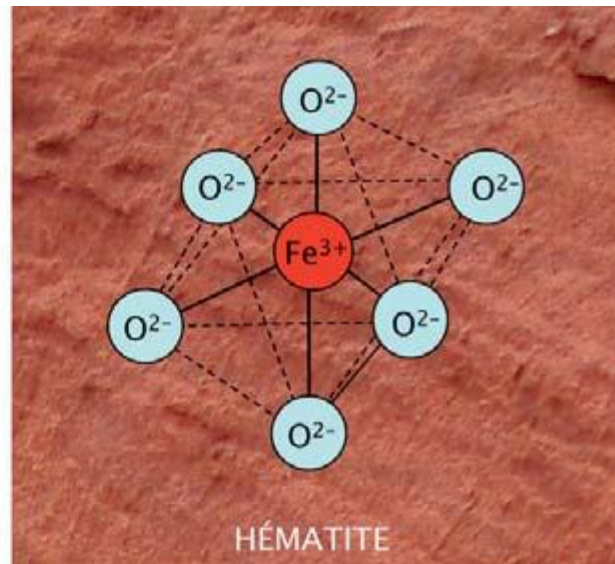
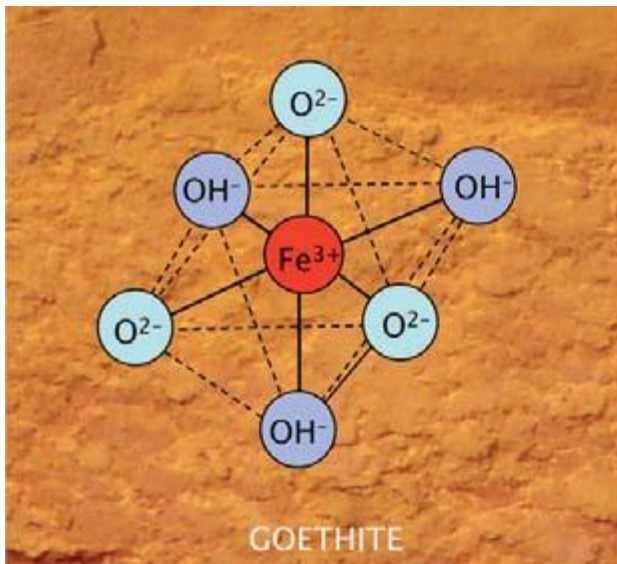
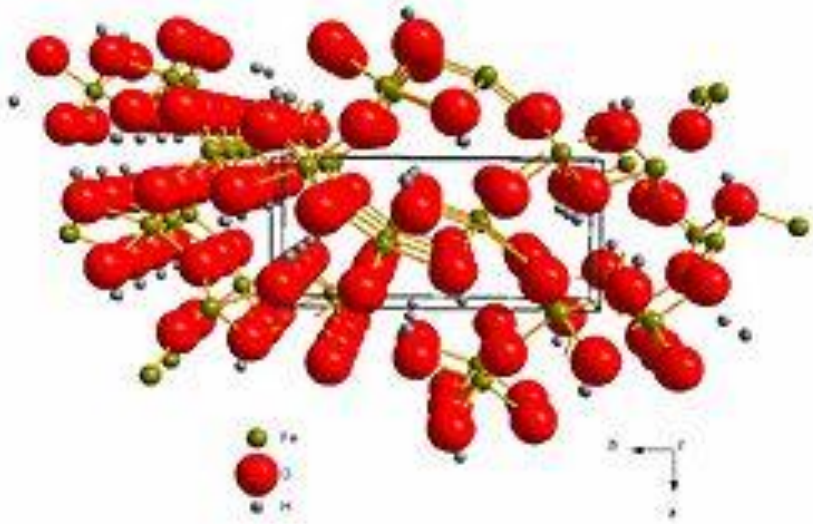


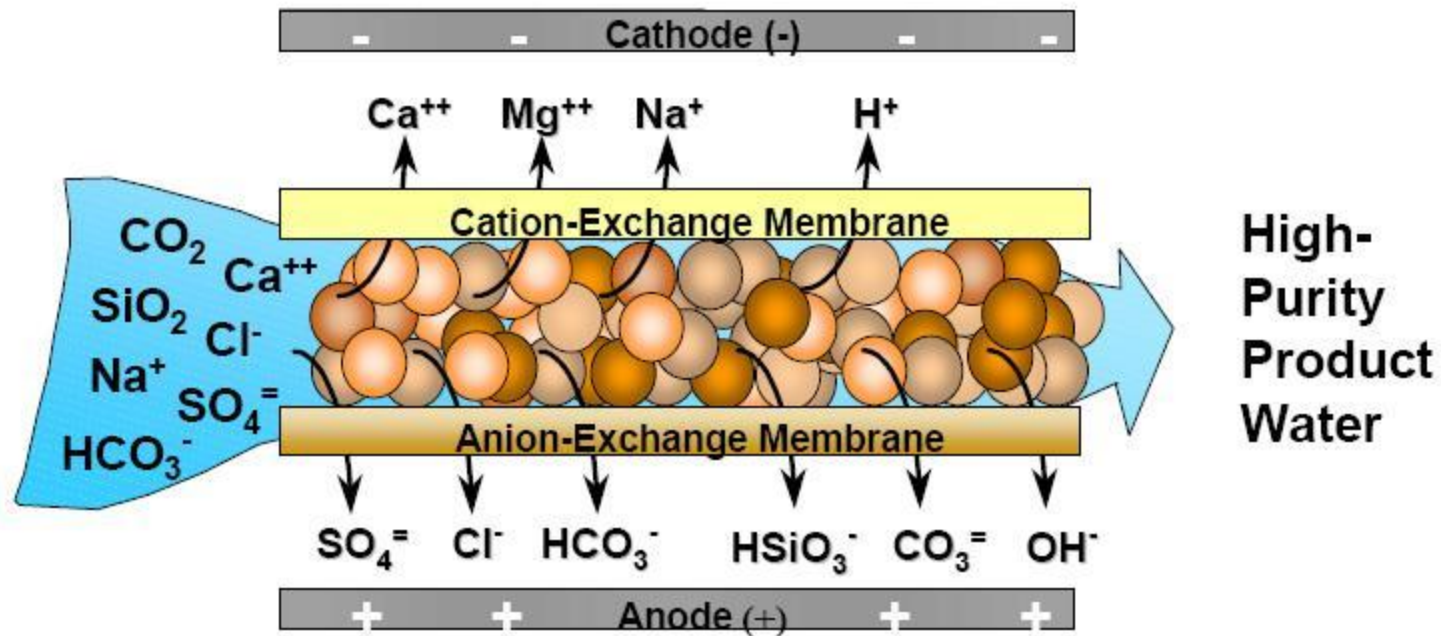
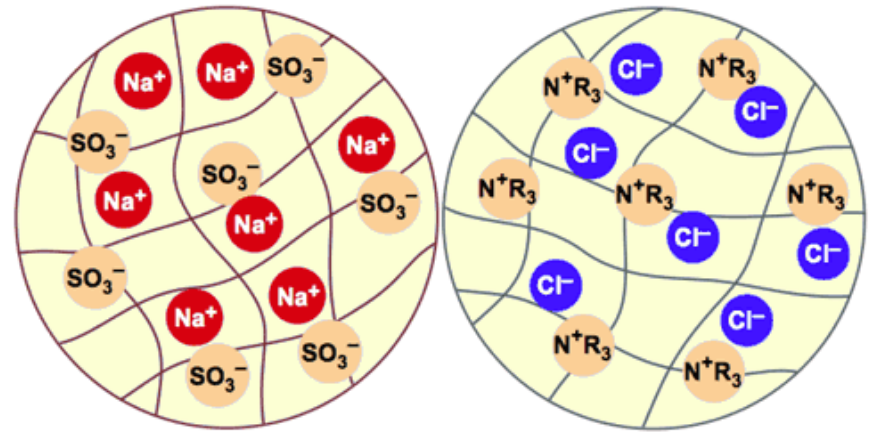


Feuillets : $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}$
 $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...}$
 $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe, Co, Ga...}$

Inter-feuillets : $[\text{X}_{x/q}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$
 $\text{X}^{\text{r}} = \text{toute espèce anionique}$







Les *adsorbants industriels* doivent répondre à un certain nombre de critères:

1.haute capacité d'adsorption

2.grande efficacité

3.sélectivité élevée

4.résistance physique

5.inertie chimique

6.facilement régénérable

7.bas prix



Caractérisations des adsorbants

1.Porosité

2.Surface spécifique

3.Distribution granulométrique

4.Chaleur isostérique

5.Propriétés thermophysiques

6.Autres caractéristiques



Régénération :

1. Régénération par ozonation,

2. Régénération à la vapeur

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.

3. Régénération thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques absorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800 °C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle a quelques désavantages: très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7-10 %. L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes.

4. Régénération chimique

Procédé utilisant un solvant utilisée à une température de 100 °C et avec un pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération.

5. Régénération biologique

Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle.



Principales applications industrielles :

1. Traitement des gaz dans l'industrie pétrochimique
2. Traitement des eaux usées (domestiques et/ou industrielles)
3. Traitement de désodorisation des eaux.
4. Traitement de décoloration des eaux.
5. Traitement de la micropollution organique et inorganique des eaux.
6. Traitement de l'air



Facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:



1-Température :

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

2- Natures de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

3 -Natures de l'adsorbat :

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

4- Orientation des molécules:

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H

5- Surface spécifique:

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.



Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

- ✓ nature du soluté
- ✓ caractéristiques de l'adsorbant
- ✓ caractéristiques physico-chimiques de la solution
- ✓ présence de co-adsorbats

