

## **Travaux Pratiques**

Chimie des surfaces

1<sup>er</sup> semestre 2015/2016

---

Tp N° 4 - Adsorption d'un polluant organique sur charbon actif  
 microporeux  
 3<sup>eme</sup> année Licence - Chimie analytique

---

**Samir KENOUCHE**  
 Université M. Khider de Biskra  
 Département des sciences de la matière

Les lois de l'adsorption sont gouvernées par (1) les forces de Van Der Waals qui sont à l'origine de l'adsorption physique et (2) les liaisons de valence qui sont responsable de l'adsorption chimique. La capacité d'adsorption est intimement liée au rapport spécifique : *surface/poids de l'adsorbant*. Ainsi, les adsorbants les plus efficaces présentent des surfaces spécifiques supérieures à  $600\text{m}^2/\text{g}$ . Après un temps de contact suffisant, on atteint un équilibre d'adsorption dépendant de la nature de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température. L'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie est incontestablement le charbon actif. Ce dernier est obtenu à partir du chauffage du bois à très haute température en absence de l'air. Lorsque le bois est chauffé à plus de  $900\text{C}^\circ$ , le charbon obtenu est dépourvu de toute contamination. Il existe sous forme de grain ou en poudre. Le charbon actif possède une structure poreuse très développée. En effet, broyé finement le diamètre des grains peut être  $< 0.5\text{nm}$  et sa surface spécifique avoisinant  $\simeq 1500\text{m}^2/\text{g}$ .

Dans un grain, un pore est défini comme étant une cavité fermée ou ouverte. Cette cavité doit être plus profonde que large. Ainsi, la largeur d'un pore est comptée pour la dimension la plus faible. Selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), il existe trois gammes de distribution poreuse : Macropores ( $\phi_{pores} > 50\text{nm}$ ), Mésopores ( $2\text{nm} < \phi_{pores} < 50\text{nm}$ ), Micropores ( $\phi_{pores} < 2\text{nm}$ ) et les Mégapores ( $\phi_{pores} > 7.5\mu\text{m}$ ). Le suivi de l'adsorption, pour un système Solide-Liquide, est atteint en portant la quantité en soluté adsorbé par gramme de l'adsorbant en fonction de la concentration en soluté dans la phase liquide. L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption. Elle diminue si la température augmente. Par contre, la désorption (relargage de la molécule adsorbée) est un phénomène endothermique. Il y'a lieu de préciser également que toute étude du phénomène d'adsorption doit être inéluctablement précéder par la détermination du temps de contact. Ce dernier traduit le temps nécessaire à la saturation de l'adsorbant considéré.

De nombreuses applications du processus d'adsorption existent dans l'industrie. On peut citer à titre illustratif, la décoloration des produits pétroliers, la purification de l'air, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, traitement des eaux usées et le fractionnement des d'hydrocarbures. Dans ce TP, nous utiliserons l'acide acétique comme une substance modèle de pollution organique. Le but de ce TP sera donc le traitement des eaux de rejets afin d'éliminer des polluants organiques présents dans les effluents industriels.

## 1. Rappels théoriques

### 1.1 Modèles mathématiques appliqués à l'adsorption

De nombreux modèles mathématiques existent dans la littérature pour décrire les relations graphiques du phénomène de l'adsorption. On peut citer particulièrement :

#### 1.1.1 Modèle de Freundlich

Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec le taux de saturation de la surface du solide. Dans le cas de l'adsorption des solutés, l'équation est donnée par :

$$Q_a = K_f \times C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

$Q_a$  est la quantité adsorbée ( $mmol/g$ ) et  $C_e$  concentration à l'équilibre ( $mol/L$ ).  $K_f$  et  $n$  sont respectivement les constantes de Freundlich indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Pour  $n > 1$  l'adsorption est favorable.

### 1.1.2 Modèle de Langmuir

Dans le cas de l'adsorption des solutions aqueuses, l'équation de Langmuir est modifiée par Stumm et Morgan sous la forme :

$$Q_a = \frac{Q^\infty k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (2)$$

La linéarisation de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{Q^\infty} + \frac{1}{Q^\infty k_L C_{eq}} \quad (3)$$

En portant  $\frac{1}{Q_a} = f(\frac{1}{C_{eq}})$ , on obtient une droite permettant de calculer les paramètres d'ajustement  $k_L$  et  $Q^\infty$ . Ainsi, la surface spécifique du solide adsorbant peut être déterminée par :  $S_{AA} = Q^\infty \times s \times N$ . Avec,  $Q^\infty$  ( $mmol/g$ ) capacité maximale d'adsorption à l'équilibre,  $s$  surface occupée par une molécule et  $N$  nombre Avogadro.

### 1.1.3 Modèle de Temkin

Ce modèle prend en considération les interactions intermoléculaires à la surface du solide. Ainsi ces interactions latérales sont exprimées à travers le paramètre  $A$ , selon l'équation :

$$Q_a = B \times \ln(A \times C_{eq}) \quad \text{avec} \quad B = \frac{RT}{b} \quad (4)$$

Avec,  $A(l/g)$  est la constante de l'isotherme de Temkin,  $b(J/mol)$  constante exprimant la chaleur d'adsorption,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  température absolue ( $K$ ).

- $A > 0$  : interactions répulsives
- $A = 0$  : isotherme de Langmuir
- $A < 0$  : interaction attractives

### 1.1.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Ces auteurs ont proposé une relation décrivant l'adsorption des solutés sur de charbon actif qui s'écrit :

$$Q_a = Q_D \times \exp(-\varepsilon^2 B_D) \quad (5)$$

$$\varepsilon = RT \times \ln\left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right) \quad (6)$$

$Q_D$  ( $mol/g$ ) est la capacité maximale d'adsorption.  $B_D(mol/KJ)$  constante liée à la chaleur d'adsorption par la relation  $E = \frac{1}{(2B_D)^{1/2}}$ .

Dubinin-Astakhov ont généralisé la relation de Dubinin-Radushkevich, en introduisant un exposant  $n$  variable qui tient compte de l'hétérogénéité du solide adsorbant. En effet, plus il est élevé plus la surface du solide est homogène, selon :

$$Q_a = Q_D \times \exp(-\varepsilon^n B_D) \quad (7)$$

Bien évidemment cette liste de modèles n'est pas exhaustive et il existe également des modèles pour l'étude des cinétiques d'adsorption.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1 Matériel et réactifs

- Réactifs : eau distillée, charbon actif ( $\phi_{pores} < 100\mu m$ ), 5 solutions d'acide acétique (50mL chacune dans 5 erlenmeyers) de concentration : 0.01 ; 0.05 ; 0.085 ; 0.125 ; 0.165 (mol/L), solution de NaOH (0.1 mol/L), la phénolphtaleïne.

- Matériel : étuve, bain thermostaté, thermomètres, balance électronique, dessiccateur d'air, 10 erlenmeyers (100 mL), 10 barreaux magnétiques, accessoires nécessaires au titrage acido-basique, 10 béchers (100 mL), pipettes et pro-pipettes.

### 2.2 Préparation de l'adsorbant

Dans cette première étape, les échantillons de charbons doivent subir une opération de broyage et de tamisage à 100  $\mu m$ . Ensuite il faut les sécher à l'étuve à une température de 110  $C^\circ$  pendant 24 h. Après cela, le refroidissement est effectué dans un dessiccateur mené d'une substance hygroscopique.

### 2.3 Test d'adsorption

Les expériences d'adsorption qu'on se propose d'étudier au cours de ce TP seront menées en régime statique. On commence par introduire une masse  $m = 1 g$  de l'adsorbant dans cinq erlenmeyers. Puis on rajoute 50ml de solution d'acide acétique de concentration connue dont la gamme varie comme : 0.01 ; 0.05 ; 0.085 ; 0.125 ; 0.165 (mol/L). Ces erlenmeyers sont ensuite fermés, placés dans un bain thermostaté réglé aux températures ( $T_1 = 30 C^\circ$  et  $T_2 = 40 C^\circ$ ) et maintenus sous agitation régulière. Les mélanges sont enfin filtrés après 40 min de contact. Après filtration, et pour chaque erlenmeyer, on prélève un volume de 10 mL qu'on titre avec une solution de NaOH (0.1mol/L). Afin d'observer le changement de couleur à l'équivalence, ajouter quelques gouttes de la phénolphtaleïne. À l'issue de cette étape, la quantité de soluté adsorbée par gramme de l'adsorbant est calculée suivant :

$$Q_a = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \times V \quad (8)$$

Avec,  $Q_a$  (mol/g) quantité adsorbée à l'équilibre,  $C_0$  et  $C_{eq}$  (mol/L) sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre de l'acide acétique.  $m$  (g) étant la masse de l'adsorbant et  $V$  (mL) volume de la solution.

## 2.4 Détermination de la chaleur d'adsorption

Les deux tests d'adsorption sont conduits à des températures assez voisines. Dans ces conditions on peut donc quantifier la chaleur d'adsorption  $\Delta H_{ad}$  (J/g), en considérant un pas de saturation constant de la surface du solide. En effet, Clausius-Clapeyron ont formulé la relation suivante :

$$d \ln C_m = -\frac{\Delta H_{ad}}{R} \times \frac{dT}{T^2} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \ln C_m &= -\frac{\Delta H_{ad}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \implies \ln C_m = +\frac{\Delta H_{ad}}{R} \left[ \frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \\ \implies \ln C_m &= +\frac{\Delta H_{ad}}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \end{aligned}$$

Avec,  $C_m$  étant la concentration de l'acide acétique correspondant à la quantité adsorbée à la saturation de la surface du solide ( $Q^\infty$ ).

### 3. Compte-rendu de TP

Titre du TP .....			
Nom .....	Prénom .....	Section .....	Groupe .....

1. Quelle est la caractéristique fondamentale qui fait du charbon actif, un adsorbant efficace ?

.....

2. Comment peut-on optimiser l'efficacité de l'élimination des polluants organiques ?

.....  
.....  
.....

3. Quels sont les objectifs du traitement des eaux ?

.....  
.....

4. L'adsorption observée obéit-elle au modèle de Langmuir ?

.....  
.....

5. Calculer la surface spécifique du charbon, sachant que l'aire occupée par une molécule de l'acide acétique vaut :  $21 \text{ (Å)}^2$ . Commenter.

.....  
.....

6. Discuter l'influence de la température sur l'adsorption ?

.....  
.....

7. Calculer la chaleur d'adsorption. Commenter

.....  
.....  
.....  
.....