

ISOTHERMES D'ADSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU SUR ARGILE NATURELLE

A. GANNOUNI, M. BAGUENNE, A. BELLAGI

Département de génie des procédés, École nationale d'ingénieurs de Gabès, 6029 Gabès, Tunisie.

(Soumis en avril 1995, accepté en octobre 1995)

RÉSUMÉ

Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur une argile naturelle sont déterminées par une méthode dynamique jusqu'à la saturation aux températures respectives de 30, 40, 50 et 60 °C. Les données d'équilibres sont ensuite confrontées à certains modèles théoriques d'adsorption. Il en ressort que celui de BET à n couches est le plus satisfaisant. Le calcul de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption à partir des isostères montre que le processus est du type physique et qu'au voisinage de la saturation, l'état de l'eau adsorbée tend vers celui de l'eau condensée.

ABSTRACT

Adsorption isotherms of water vapor on natural clay were obtained gravimetrically by a flow technic at 30, 40, 50 and 60 °C up to the saturation pressure. The equilibrium data were also correlated by some theoretical models. The modified BET model was the best. The magnitude of the heats and entropies for constant loadings is indicative of physical adsorption and shows that the state of adsorbed water tends to that of condensed vapor near the saturation.

Introduction

Des études géologiques conduites dans le cadre du programme de recherche sur la cartographie géologique du Sud Tunisien (Ministère de l'Éducation et des Sciences 1981-1982), ont montré que la région de Gabès, renferme des quantités importantes d'argile bentonique.

Il est connu que ce type d'argile possède un grand nombre de propriétés intéressantes qui le classent parmi les substances utiles et lui confèrent une grande valeur commerciale, car ces matériaux sont utilisés comme agents clarifiants, décolorants, déshydratants, agents de suspension dans les enduits, inhibiteurs de corrosion, lubrifiants, supports de catalyseurs, etc.

Dans la perspective d'une exploitation industrielle de ces gisements, nous sommes intéressés dans le laboratoire des Interactions Fluides-Milieus Poreux de l'École Nationale d'Ingénieurs de Gabès, à trouver d'autres applications à ce matériau, pour ceci plusieurs travaux ont été menés dans cette perspective en vue de la préparation d'argiles activées, efficaces et compétitives dans le domaine de la décoloration et la purification des huiles végétales et minérales, de l'adsorption des vapeurs organiques (Réf.1) et les gaz acides comme SO₂ (Réf.2) et NO_x.

Le présent travail s'inscrit dans ce cadre et participe à la collecte des données de base sur ce matériau, notamment sa capacité d'adsorption vis-à-vis de la vapeur d'eau à différentes températures et étudie la possibilité de son utilisation comme sécheur industriel des gaz.

En effet, le traçage des isothermes d'adsorption permet de caractériser les propriétés physico-chimiques de la surface du matériau, de préciser le processus d'hydratation et de quantifier la capacité d'adsorption de l'argile en vapeur d'eau.

Matériau

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé comme adsorbant, l'argile grise provenant du gisement de Djebel Haidoudi près d'El Hamma. Ses caractéristiques physiques et chimiques ont été étudiées en détail par Srasra (Réf.3) puis confirmées par Ben Zina (Réf.1,4,5).

La détermination des différentes espèces minéralogiques qui constituent l'argile utilisée a été effectuée par diffractométrie aux rayons X sur la poudre du tout-venant dont le diffractogramme met en évidence la présence d'une smectite partiellement déshydratée (12,74 Å), associée à l'illite (9,9 Å) et à la kaolinite (7 Å).

Le spectre de l'échantillon glycolé confirme l'existence du minéral smectique (équidistance passant de 12,74 à 15 Å).

La composition chimique de cette argile (tableau 1), déterminée aussi bien à l'aide des analyses classiques que par fluorescence X, jointe à l'étude minéralogique, montre que nous avons affaire à une interstratification smectite-illite sodique et riche en fer. D'autre part nous avons porté dans le tableau 2 quelques caractéristiques texturales de l'argile utilisée lors de cette étude.

TABLEAU 1: Composition chimique de l'argile (% massique).

i	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	P. F*
%	50,8	18,8	8,5	2,3	1,5	1,4	2,2	1,9	14,0

* P. F: Perte au feu

TABLEAU 2: Caractéristiques texturales

Surface BET, par l'azote à 77 K (m ² /g)	60
Volume total des pores (cm ³ /g)	143,9 10 ⁻³
% du volume occupé par les macropores (r _p >30 nm)	36 %
Rayon moyen des micropores (nm)	2,1
Densité réelle (g/cm ³)	2,75

Technique expérimentale

La détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption peut se faire par plusieurs méthodes: volumétriques, chromatographiques et gravimétriques. Dans notre cas la méthode volumétrique est difficilement exploitable, et la méthode chromatographique, comme nous l'avons vu (Ref.2,6) ne permet d'avoir qu'une partie de l'isotherme située aux faibles pressions relatives p/p^0 .

Pour réaliser ce travail, nous avons opté pour une méthode gravimétrique dynamique, qui est relativement lente mais permet d'avoir des isothermes complètes.

Le montage, représenté par la figure 1, est constitué essentiellement d'un compresseur à air, 5 bains thermostatés (10, 10'), d'une pompe à vide (13) et d'un tube principal (7) par lequel dérivent 4 tubes de plus faible diamètre débouchant chacun dans une chambre d'adsorption (9) dont la température est fixée à volonté. Ce dispositif expérimental permet de mener en parallèle quatre expériences d'adsorption ou de désorption à quatre températures différentes (30,40,50 et 60 °C dans notre cas).

Le tube principal est recouvert de résistances chauffantes puis enveloppé par un isolant afin d'éviter les pertes thermiques et par conséquent les risques de condensation. La puissance des résistances chauffantes ainsi que la température de l'eau des bains thermostatés sont réglées de manière que la température du gaz à l'intérieur de chaque chambre d'adsorption ait la valeur fixée d'avance (avec une précision d'un degré).

Les échantillons qui ont préalablement séjourné pendant plus de 48 heures dans l'étuve à $t = 60^{\circ}\text{C}$ sont tout d'abord refroidis sous un vide poussé pendant 24 heures puis pesés et enfin introduits très rapidement dans l'enceinte d'adsorption. Les deux barboteurs (5) servent à produire de l'air saturé en vapeur d'eau à la température du bain thermostaté. Les colonnes vides (6) sont destinées à retenir d'éventuelles gouttelettes d'eau entraînées par le flux d'air. Enfin, la colonne (2) remplie de silicagel sert à débarrasser l'air provenant du compresseur de son humidité résiduelle.

La quantité de vapeur d'eau adsorbée est mesurée à partir de la variation de masse des échantillons au moyen d'une balance analytique Sartorius (type 1409, sensibilité 10⁻⁴). L'équilibre est alors considéré établi lorsque la variation de masse du solide est inférieure à 1% .

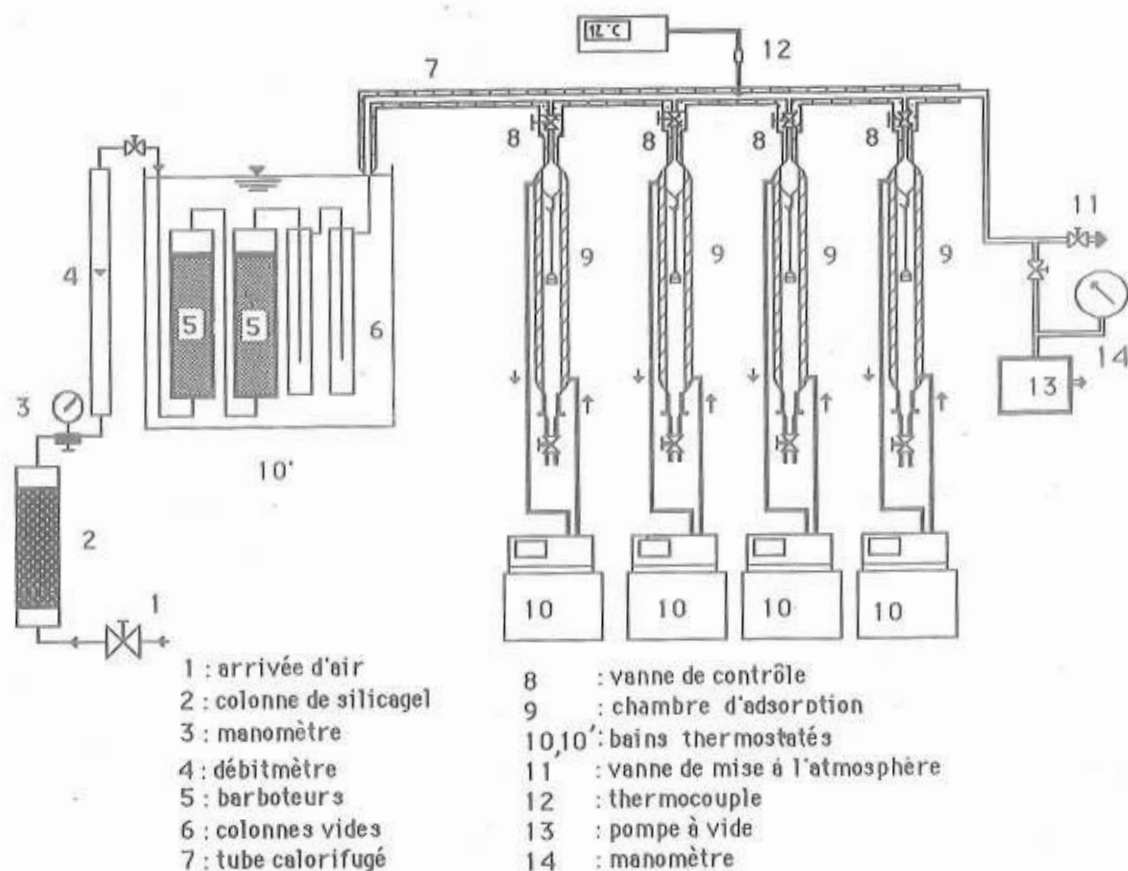


Figure 1: Schéma de l'installation.

Résultats et interprétations

Sur les figures 2,3,4 et 5 sont portées les isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau sur l'argile naturelle (masse adsorbée, m, en fonction de la pression relative de la vapeur d'eau, $x = p/p^\circ$) aux températures 30, 40, 50 et 60 °C.

Nous remarquons que: 1- ces isothermes sont du type II de la classification de B.D.D.T, 2- plus la température est élevée, moins la quantité de vapeur adsorbée est importante, ce qui est en parfaite concordance avec le caractère exothermique de l'adsorption, 3- quand la température augmente la forme de l'isotherme s'approche plutôt du type III que du type II. Ce phénomène peut être expliqué par le gonflement de l'argile sous l'influence de l'humidité, 4- les branches de désorption présentent un phénomène d'hystérésis total observé par Grim et col.(Réf.7) qui: a- diminue avec la température, b- du type H₃ selon la classification de I.U.P.A.C (Réf.8). Ce phénomène expliqué par Sing (Réf.9) comme étant la conséquence du pouvoir gonflant des bentonites. 5- l'allure des courbes d'adsorption et de désorption présentent une évolution inhabituelle (existence des bosses) et qui se manifeste par une allure non monotone. Cette dernière a été observée par Srasra et col. (Réf.10) qui l'ont expliquée par l'existence de plusieurs phases argileuses: en effet notre argile est formée d'au moins trois types d'argiles (smectite, illite et kaolinite) ayant des comportements différents avec l'évolution de la pression relative de la vapeur d'eau.

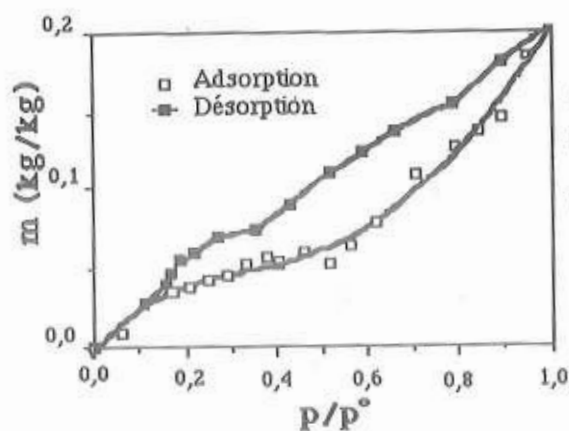


Figure 2: Isotherme d'adsorption et de désorption sur l'argile à $t = 30^{\circ}\text{C}$.

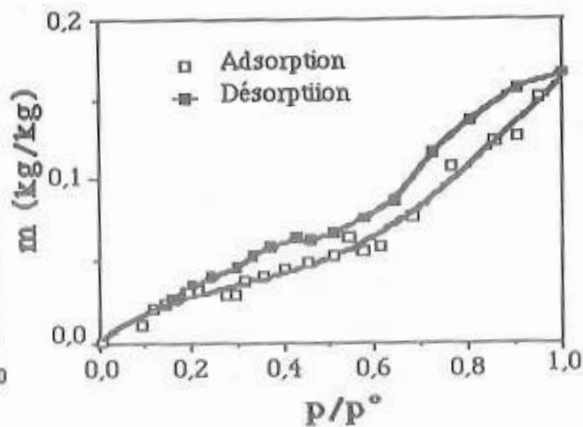


Figure 3: Isotherme d'adsorption et de désorption sur l'argile à $t = 40^{\circ}\text{C}$.

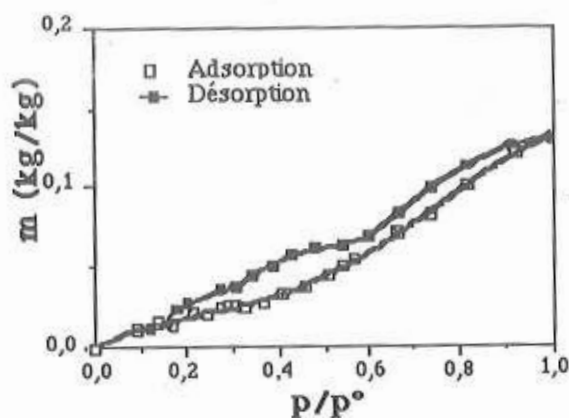


Figure 4: Isotherme d'adsorption et de désorption sur l'argile à $t = 50^{\circ}\text{C}$.

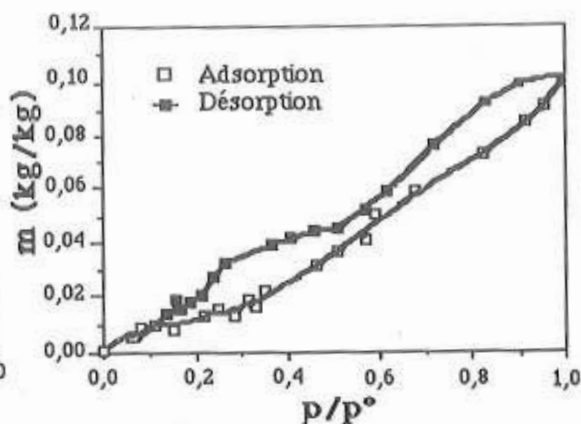


Figure 5: Isotherme d'adsorption et de désorption sur l'argile à $t = 60^{\circ}\text{C}$.

Dans le but de comparer le pouvoir adsorbant de notre matériau, nous avons porté sur la figure 6 les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur des adsorbants industriels très connus comme l'alumine activée et le silicagel (Réf. 11). Sur la même figure nous avons porté l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'argile traitée chimiquement par Srasra et col. (Réf.10) E15 Na.

L'observation de ces courbes nous a permis de dégager les remarques suivantes:

- pour $x < 0,50$, le pouvoir adsorbant de notre argile est meilleur que celui du silicagel (Réf.11), mais reste largement inférieur à celui des autres adsorbants usuels;
- le traitement chimique du matériau améliore considérablement son pouvoir adsorbant vis-à-vis de la vapeur d'eau.

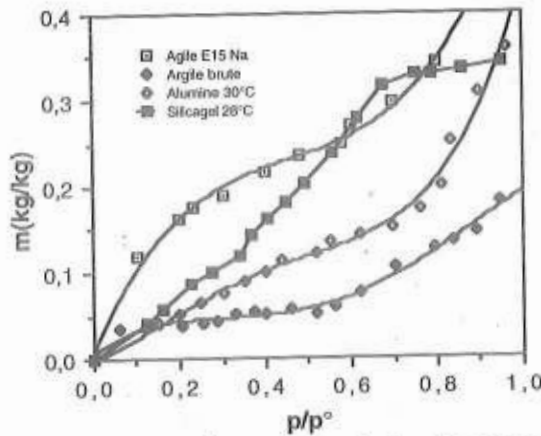


Figure 6: Comparaison du pouvoir adsorbant de l'argile avec quelques adsorbants usuels.

Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles susceptibles d'être utilisés pour représenter les isothermes $m = f(x)$ sont résumés ci-dessous et dont le choix est lié au type des isothermes obtenues.

Modèle de BET

La transformation linéaire de l'équation BET dans le cas d'une adsorption en multicouche, sans interaction sur surface homogène s'écrit:

$$x/[m(1-x)] = 1/(m_m C) + x(C-1)/(m_m C) \tag{1}$$

Où la constante C, est donnée par la relation: $C = \exp [(E_1 - E_L)/RT]$ $\tag{2}$

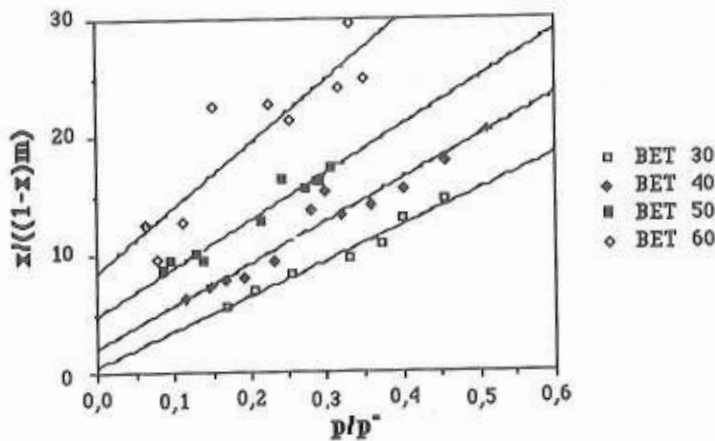


Figure 7: Droites de BET.

Sur la figure 7 est portée une confrontation entre les résultats expérimentaux ($x/[m(1-x)] = f(x)$) et les transformées BET aux 4 températures de notre étude, pour les humidités relatives, x, comprises entre 0,05 et 0,45. On constate un bon accord entre eux. A partir des pentes et des ordonnées aux origines de ces droites, nous avons déduit les paramètres C et m_m rassemblés dans le tableau 3.

TABLEAU 3: Paramètres de BET.

t	C	m _m
(°C)	-	(g/g)
30	48,07	0,0330
40	16,48	0,0265
50	8,90	0,0222
60	7,18	0,0165

Dans l'intervalle [30-60 °C], le calcul de la surface spécifique de l'argiles, S_p' , à partir de la quantité nécessaire pour former la monocouche, m_m , et pour une aire de la molécule d'eau, à l'état adsorbé, de $10,8 \text{ \AA}^2$ (correspondant à un arrangement hexagonal compact (Réf.12)) fournit une valeur comprise entre 60 et $120 \text{ m}^2/\text{g}$, et qui n'est pas très loin de celle mesurée à partir de l'adsorption d'azote, S_p . Malgré qu'Escobes (Réf.13) ait trouvé une concordance entre les valeurs S_p et S_p' pour le kaolin à partir de l'isotherme d'adsorption d'eau à 25 °C, plusieurs auteurs ont attiré l'attention sur la signification douteuse des données BET dans le cas d'adsorption des solutés polaires sur surfaces argileuses. En fait, il y a une double source d'erreurs: (i) erreur par défaut sur l'estimation de m_m à cause des molécules d'eau initialement adsorbées sur la surface du matériau, (ii) erreur sur l'estimation de la valeur de l'aire de la molécule d'eau, car dans le cas où l'adsorption autour des sites cationiques est faite par "paquets" (formation d'un film comprimé formé de molécules énergiquement adsorbées, dû essentiellement à l'hétérogénéité de la surface adsorbante pouvant avoir des constituants actifs ou du fait que l'adsorption manifeste de fortes interactions latérales entre molécules adsorbées), l'aire réelle d'une molécule d'eau adsorbée devient inférieure à la valeur théorique de $10,8 \text{ \AA}^2$.

A cause de la présence des micropores dans l'argile (Réf.13) l'équation (1) de BET classique qui suppose un nombre infini de couches n'est plus valable. Dans ce cas où le nombre de couches adsorbées est fini, la théorie BET conduit alors à l'équation:

$$m/m_m = Cx[1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1}]/[(1 - x)(1 + (C - 1)x - Cx^{n+1})] \quad (3)$$

où n est le nombre maximal de couches que le solide peut adsorber. La résolution mathématique de cette équation non linéaire, en utilisant tous les points expérimentaux et moyennant la méthode de régressions multiples, nous a permis de déterminer les trois paramètres du modèle, n, C et m_m , à chaque température (tableau 4).

TABLEAU 4: Paramètres de BET à n couches.

t	C	m _m	n
(°C)	-	(g/g)	-
30	21,34	0,0319	10,23
40	11,18	0,0279	9,48
50	2,97	0,0320	5,61
60	1,58	0,0319	4,49

D'après les figures 8, et 9 (prises comme exemples) où sont portées les isothermes calculées à partir du modèle théorique de BET à n couches et celles déterminées expérimentalement, nous

constatons la bonne description du modèle de l'adsorption de la vapeur d'eau sur l'argile brute pour les températures comprises entre 30 et 60°C.

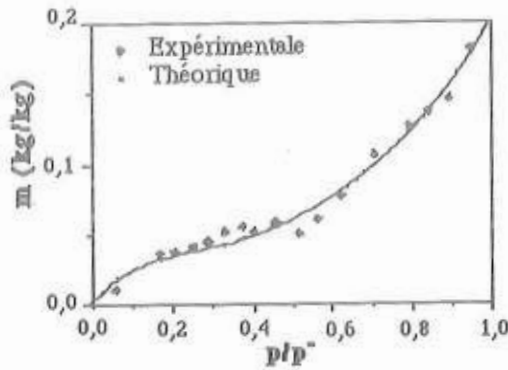


Figure 8: Lissage par le modèle de BET n couches à t = 30 °C.

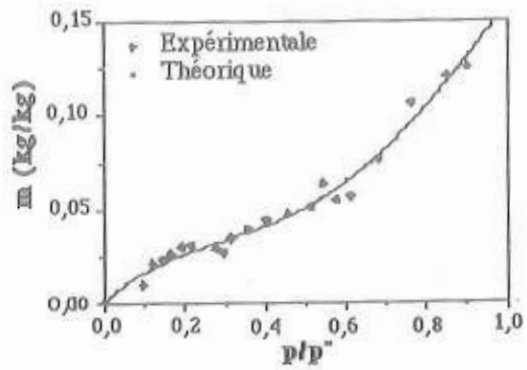


Figure 9: Lissage par le modèle de BET n couches à t = 40 °C.

Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich applicable dans le domaine de la monocouche est:

$$m = k x^{1/n'} \tag{4}$$

k et n' sont des constantes qui dépendent de la température d'adsorption. n' est souvent comprise entre 1 et 2.

L'équation de Freundlich peut aussi se présenter sous la forme suivante:

$$\ln m = \ln m_m + k' + [RT/\Delta H] \ln x \tag{5}$$

m_m conserve la même signification que dans le précédent modèle, ΔH est l'enthalpie moyenne d'adsorption et R est la constante des gaz parfaits.

k et 1/n' sont déterminées pour chaque température, à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites de Freundlich (Ln (m) en fonction de Ln x).

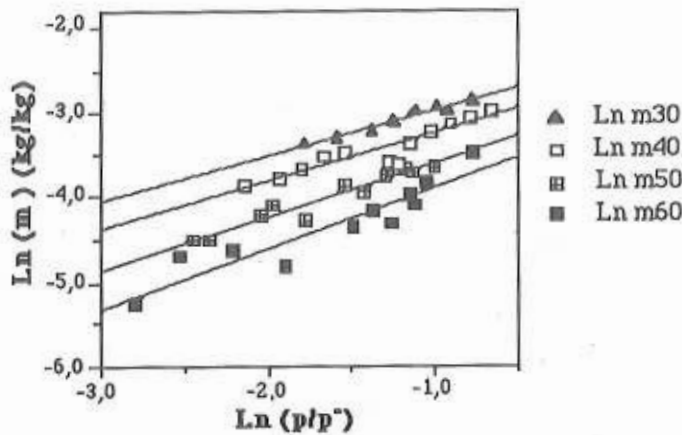


Figure 10: Droites de Freundlich

Ces droites, tracées dans le domaine des pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,5, sont portées sur la figure 10. Elles montrent que ce modèle décrit bien les résultats expérimentaux aux différentes températures. Le tableau 5 récapitule les résultats trouvés.

TABLEAU 5: Paramètres de Freundlich.

t	k'	1/n'	ΔH
°C	-	-	kJ/mol.
30	0,0735	0,405	6,19
40	0,0690	0,575	4,55
50	0,0518	0,636	4,21
60	0,0412	0,711	3,88

Les valeurs de k' , n' et ΔH ainsi déterminées diminuent quand la température augmente:

Enthalpie et entropie d'adsorption

Les isostères d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'argile peuvent être décrites par une équation dont la forme est:

$$\ln p = \Delta S_a / R - \Delta H_a / RT \quad (6)$$

où ΔH_a et ΔS_a sont respectivement l'enthalpie et l'entropie d'adsorption qui dépendent de la quantité de vapeur d'eau adsorbée par le solide.

Dans l'intervalle de température [30, 60 °C], ΔH_a peut être considérée constante. En conséquence la variation de $\ln p$ en fonction de l'inverse de la température, pour des quantités adsorbées fixées, doit être linéaire. A partir des pentes et des ordonnées à l'origine de ces isostères, l'enthalpie ΔH_a et l'entropie d'adsorption ΔS_a , sont déduites aisément.

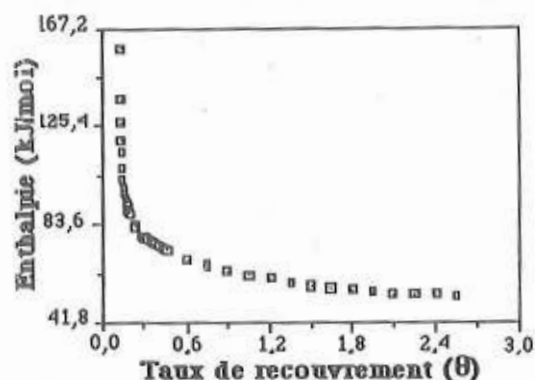


Figure 11: Enthalpie isostérique d'adsorption.

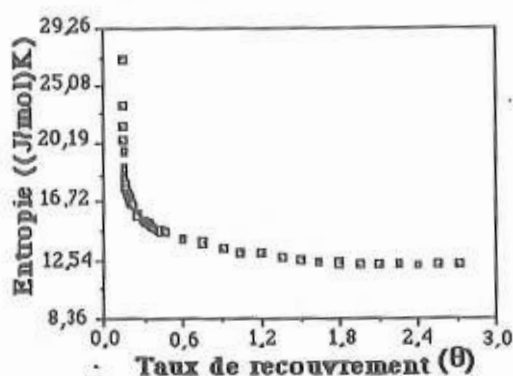


Figure 12: Entropie isostérique d'adsorption.

Sur les figures 11 et 12 nous avons représenté les variations de ΔH_a et ΔS_a en fonction du taux de recouvrement, θ . L'allure de ces deux courbes est du type exponentiel, caractéristiques de l'adsorption d'un soluté polaire sur un solide ionique (Réf.14).

L'interprétation du phénomène d'adsorption conduit à penser que la fixation de la première couche monomoléculaire de la vapeur d'eau est plus énergétique que les couches supérieures et que la chaleur isostérique d'adsorption est, en valeur absolue, supérieure à celle de liquéfaction de l'eau (46 kJ/mol. à 30 °C). L'enthalpie nette de formation de la monocouche est de 25 à 125 kJ/mol, tandis que pour les couches supérieures, cette enthalpie n'est que de l'ordre de 5,3 kJ/mol.

L'entropie d'adsorption diminue continuellement de 30 à 12 J/mol. K quand la masse adsorbée passe de 0,005 à 0,1 g/g et tend vers celle de l'eau liquide (8 J/mol. K à 30°C). Il en ressort que l'eau adsorbée tend vers l'état le moins ordonné c'est-à-dire vers l'état libre.

Conclusion

Cette étude expérimentale nous a permis de déterminer les isothermes de sorption de la vapeur d'eau sur l'argile naturelle d'El Hamma. Les isothermes d'adsorption sont du type II de la classification de B.D.D.T pour 30, 40 et 50 °C, et plutôt du type III pour 60 °C.

Les données expérimentales sont ensuite lissées par les modèles suivants:

- équation de BET $0,05 \leq x \leq 0,45$
- équation de BET à n couches
- équation de Freundlich dans le domaine de la monocouche ($x \leq 0,50$)

La restriction de l'équation de BET à l'intervalle [0,05, 0,45] prouve que l'adsorption se fait en un nombre fini de couches.

Le modèle de BET généralisé décrit bien les isothermes expérimentales et l'enthalpie nette d'adsorption pour des faibles taux de recouvrement est supérieure à 125,5 kJ/mol. On a observé aussi la formation de multicouche dans l'intervalle [0,05, 0,45] et la condensation dans les pores ($x > 0,50$). L'entropie d'adsorption diminue et tend vers celle de l'eau liquide, c'est à dire les molécules d'eau à l'état adsorbé sont moins ordonnées.

Nomenclature

C	: constante de BET
E_1	: enthalpie d'adsorption de la première couche (kJ/mol)
E_L	: enthalpie de condensation de la vapeur d'eau (kJ/mol)
k	: constante (équation (4))
k'	: constante (équation (5))
m	: masse de vapeur d'eau adsorbée (g/g)
m_m	: quantité de vapeur d'eau adsorbée nécessaire à la monocouche (g/g)
n	: nombre de couches adsorbées
n'	: constante (équation (4))
ΔH	: enthalpie moyenne d'adsorption (kJ/mol)
R	: constante des gaz parfaits
S_p	: surface spécifique de l'argile (déterminée par l'azote liquide) (m^2/g)
S_p'	: surface spécifique de l'argile (déterminée par l'eau) (m^2/g)
T	: température (K)
t	: température (°C)
x	: pression relative de la vapeur d'eau ($x = p/p^0$)
ΔH_a	: enthalpie d'adsorption (kJ/mol)
ΔS_a	: entropie d'adsorption (J/(mol. K))
θ	: taux de recouvrement ($\theta = m/m_m$)

Références

- 1 Ben Zina, M., "Contribution à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de vapeurs organiques sur des argiles locales: Modélisation d'un adsorbant à lit fixe", Thèse d'Etat Fac. des Sciences de Tunis, (1990).
- 2 Gannouni, A., Baguette, M., Bellagi, A., "Isothermes d'adsorption du dioxyde de soufre sur argile activée", Ann. Chim. Fr. 19, n°1, pp. 27-37, (1994).
- 3 Srasra, E., "Caractérisation minéralogique, propriétés physico-chimiques et application de l'argile du gisement Haidoudi", Thèse de spécialité, Fac. Sciences Tunis, (1987).
- 4 Ben Zina M. et Bellagi, A., "Détermination des propriétés du réseau poreux de matériaux argileux par les techniques d'adsorption d'azote et de porosimétrie au mercure en vue de leurs utilisations pour la récupération des gaz", Ann. Chim. Fr., 15, pp. 315-335, (1990).
- 5 Ben Zina M. et Bellagi, A "détermination du pouvoir adsorbant d'un matériau argileux pour la récupération des gaz", Entropie, 29, n° 177, pp. 13-18, (1993).
- 6 Baguette M. Gannouni A, "Etude à hautes températures des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur alumine activée", Ann. Chim. Fr., 20, pp. 72-80, (1995).
- 7 Grim, R., E., "Clay mineralogy", International Series in the Earth and Planetary Sciences, Mc-Graw Hill, p. 265, 2nd Ed., New-York, (1968).
- 8 Robert, L., "Techniques de l'Ingénieur, Adsorption J-2730", Edt. techniques, Paris, (6-1993).
- 9 Sing, K. S.W, Gregg, S. J., " Adsorption Surface Area and Porosity", 2nd Edt, Academic Press, London (1982)
- 10 Srasra E., Kebir-Arighui N., Ayedi F., Bargaya F., Van Damme H., "Mineralogy identification of bentonite clay deposit located near Gabes (Tunisia), J. Soc. Chim. Tunisie, vol 2, n°7, pp. 37-45, (1988).
- 11 Basadjan M., " The adsorption Drying of Gases and Liquids in Advances in Drying", p.309, Edt. A. S. Mujumdar, vol. 1, Hemisphere Publ. Corp, Montreal, (1988).
- 12 Ruthven, D. M., " Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New-York, (1984).
- 13 Escobes M., Quinson J. F., Gielly J., Murat M., "Interaction de la vapeur d'eau avec quelques minéraux argileux: étude par couplage thermogravimétrie-calorimétrie, Bull. Soc. Chim. Fr. n°5, pp. 1689-1698, (1972)
- 14 Baguette, M. et Bellagi, A., "Adsorption de la vapeur d'eau à la surface d'une alumine activée: Isothermes de partages". J.Soc. Ch. Tunisie, vol. 3, n°3, pp. 183-193, (1992).