

# Modélisation des isothermes de désorption du phosphate di-calcique

JMAI Sana et BAGANE Mohamed

## Résumé

Durant ce travail on s'intéressera à déterminer les isothermes de désorption du phosphate di-calcique ainsi que la modélisation de ces isothermes. Pour ce fait on a utilisé la méthode gravimétrique à températures de four (50, 60, 70 et 80°C) et à un intervalle d'activité d'eau varié de 0.021 à 0.989. A la fin de cette partie, on a trouvé que le modèle de Guggenheim, Anderson et de Boer (GAB) est le modèle le plus convenable à notre étude.

**Mots clés :** isothermes de désorption, phosphate di-calcique.

## 1. Introduction

Les paramètres nécessaires pour la conception de séchoirs et de modéliser le processus de séchage dans des conditions optimales peuvent être trouvés dans les deux façons expérimentales et théorique. Ce dernier semble être plus pratique et économique dans l'état actuel des techniques de calcul.

Un traitement théorique, cependant, a besoin de la connaissance du mécanisme de transfert d'humidité dans un corps séché avec une description mathématique appropriée qui semble être encore une solution du problème.

Lewis [(Lewis, 1921)] a publié le premier document traitant de transfert d'humidité pendant le séchage de matériaux solides et a proposé également une description mathématique simple. Depuis lors, des centaines de divers documents ont été émis apportant un grand nombre de différents points de vue, très souvent en partie contradictoires et des opinions. Les auteurs donnent rarement approfondie, un examen critique de l'état de l'art rendant ainsi la pleine compréhension du problème plus difficile.

Une bonne connaissance des isothermes de sorption est essentielle pour les processus de séchage. La teneur en humidité finale du produit séché et l'énergie nécessaire pour le séchage peut être estimée à partir isothermes de sorption. En raison de la complexité du produit, il n'y a pas un seul modèle qui correspond bien tous les cas. En conséquence, de nombreux modèles ont été proposés dans la littérature, et il est intéressant de vérifier comment certains d'entre eux pouvant servir à des données expérimentales [(Figen Kaymak-Ertekin, 2001)].

Le phosphate di-calcique, encore nommé monoacide précipité, est connu à l'état anhydre  $\text{CaHPO}_4$  (monétite) et à l'état de dihydrate  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (brushite). Ce composé existe dans les superphosphates et les engrais complexes à base d'azote, phosphore et potassium (engrais N.P.K.). A l'état pur, le phosphate di-calcique est utilisé dans la préparation d'aliments pour bétail et les pâtes dentifrices. Brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , l'hydrate seulement bien établie de phosphate d'hydrogène de calcium, a des applications dans les engrais et animale-industries alimentaires [(Smith, 1962)] en décontamination de l'eau [(ADNANE EL Hamidi, 2012)].

Monétite est la forme anhydre de brushite et peut être obtenu par traitement thermique de brushite ou par la modification des conditions de précipitation [(G. Cama, 2013)].

Le phosphate di-calcique, qui est composé à partir de 40 à 45% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et de 20 à 25% de calcium, est caractérisé par un rapport  $\text{Ca} / \text{P} = 1,3$ , se fait dans le groupe chimique de Gabès à un taux de 4,8t / h et une composition massique de 41,7%.

Nous étions intéressés à déterminer les isothermes de désorption de la vapeur d'eau sur di-calcique et la modélisation de ces isothermes qui nous permet une meilleure compréhension et une bonne caractérisation du produit industriel et donc d'optimiser les paramètres de fonctionnement de phosphate du séchoir industriel.

## **2. Lissage des isothermes de sorption**

Compte tenu de la structure complexe d'un produit multi-composant, les isothermes de sorption ne sont représentatives que de la matière testée (a chercher dumoulin et al, 2004). Devant la complexité des phénomènes intervenant lors de la désorption de l'eau (transferts de masse et de chaleur), différents modèles mathématiques simplifiés ont été proposés pour la prédiction de la dépendance entre la teneur en eau d'équilibre ( $X_{eq}$ ) et l'activité de l'eau ( $a_w$ ) (et généralement (T)). Ces modèles d'isothermes peuvent être théoriques, semi théoriques ou empiriques. Le choix du modèle convenable dépend d'un certain nombre de facteurs. Nous nous intéressons à ceux qui décrivent mathématiquement aux mieux les courbes expérimentales de sorption en vue des applications pratiques de séchage de dicalcium de phosphate.

**Tableau1** : Les modèles mathématiques utilisés pour le lissage des courbes de sorption de phosphate di-calcique

Modèle	Equation du modèle	Référence
BET	$X_{eq} = \frac{A X_m a_w}{(1-aw)(1+(A-1)aw)}$	Brunauer et al. (1938)
BET modifié (1996)	$X_{eq} = \frac{A}{1-B.aw}$	Brunauer et al (1938)
Smith	$X_{eq} = A-B.\ln(1-a_w)$	Smith (1947)
Iglesias et chirife	$X_{eq} = A+B.\frac{aw}{1-aw}$	Iglesias et chirife (1981)
White et Eiring	$X_{eq} = \frac{1}{A+B.aw}$	Castillo et al.(2003)
Caurie	$X_{eq} = \exp(A+B.a_w)$	Castillo et al.(2003)
Freundlich	$X_{eq} = A.a_w^B$	(Freundlich, 1909)
Henderson	$(1-X_{eq}) = \exp(-A.q^B)$	Henderson 1952
Langmuir	$X_{eq} = X_m \frac{A.aw}{(1+C.aw)}$	(Langmuir, 1916)

$X_{eq}$  : teneur en eau à l'équilibre (kg d'eau/kg MS) ;  $a_w$  : activité de l'eau ; T : température (°C)

A, B, C, D,  $X_m$  : paramètre des modèles

$$P = \frac{100}{N} \sum_{j=1}^N \left| \frac{X_{jcal} - X_{jexp}}{X_{jexp}} \right|$$

Pour évaluer l'habilité de chaque modèle mathématique à lisser les courbes expérimentales soit des isothermes de sorption ou des cinétiques de séchage, l'erreur relative moyenne (P), l'erreur standard (ES) et le coefficient (r) entre les données expérimentales et calculées ont été déterminés en utilisant les équation suivantes :

$$P = \frac{100}{N} \sum_{j=1}^N \left| \frac{X_{j\text{cal}} - X_{j\text{exp}}}{X_{j\text{exp}}} \right|$$

respectivement les valeurs calculées et expérimentales de la teneur en eau réduite dans le cas des cinétiques de séchage et de la teneur en eau à l'équilibre dans le cas des isothermes de sorption.

$X_{\text{moy}}$  : la valeur de la moyenne arithmétique des valeurs expérimentales des teneurs en eau réduite dans le cas des cinétiques de séchage et de la teneur en eau à l'équilibre dans le cas des isothermes de sorption.

$N$  : le nombre des points expérimentaux.

$n_p$  : le nombre des constantes du modèle.

Les modèles sont comparés selon l'erreur relative moyenne (P), l'erreur standard (ES) et le coefficient de corrélation (r) aux différentes températures et puissances de chauffage étudiées tout en tenant compte des représentations graphiques.

### 3. Détermination expérimentale des isothermes

La quantité de molécules adsorbées est tirée soit par des méthodes directes soit par des méthodes indirectes. Les méthodes gravimétriques et volumétriques sont des méthodes directes. Dans une méthode volumétrique, la quantité adsorbée est exprimée par le volume par unité de surface ou par unité de masse de l'échantillon en poudre. Par ailleurs, les spectroscopies IR et UV en plus d'autres méthodes instrumentales sont des méthodes indirectes. Il est à noter que d'une façon générale, une méthode directe est plus précise qu'une méthode indirecte.

Durant le travail effectué on a opté pour la méthode gravimétrique.

### 4. Modélisation des résultats

Les isothermes de désorption de la vapeur d'eau aux températures : 50, 60, 70 et 80 °C sur le phosphate dicalcique sont portés sur les figures (1), (2), (3) et (4).

D'après leur allure, ces isothermes sont de type II de la classification de B.D.D.T ce qui montre que le phosphate dicalcique est macroporeux (le diamètre des pores est > 200 Å). De plus l'interaction adsorbat-adsorbant est plus importante que l'interaction adsorbat-adsorbat.

Par ailleurs, pour une même humidité relative, la quantité de vapeur d'eau désorbée augmente avec la diminution de la température ce qui est conforme au caractère exothermique de la désorption.

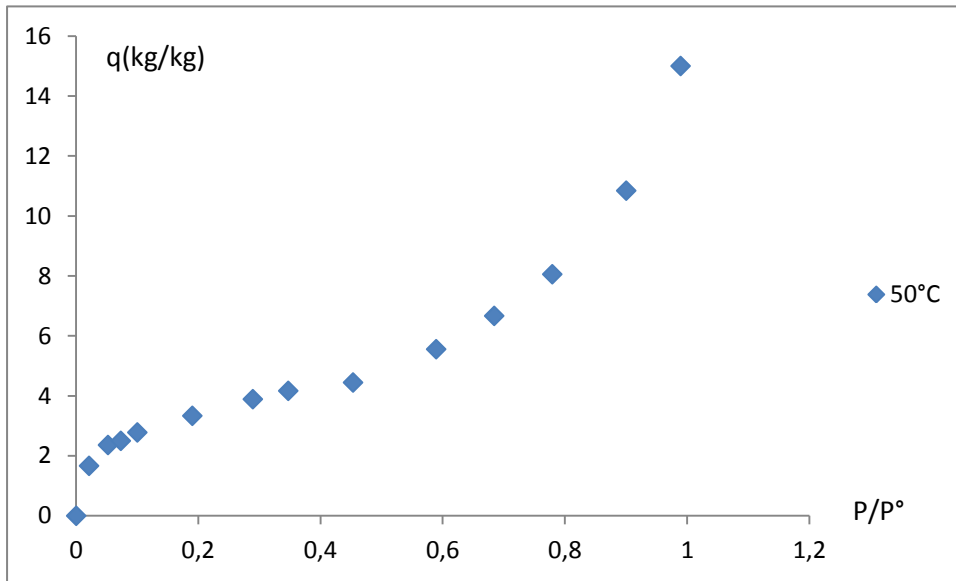


Figure 1 : isotherme de désorption : T = 50 °C

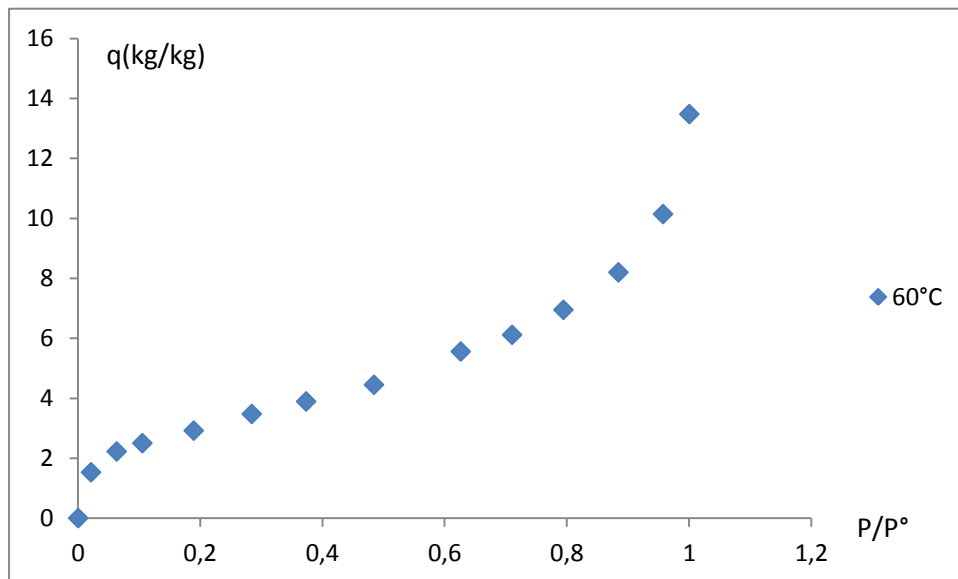


Figure 2 : isotherme de désorption : T = 60 °C

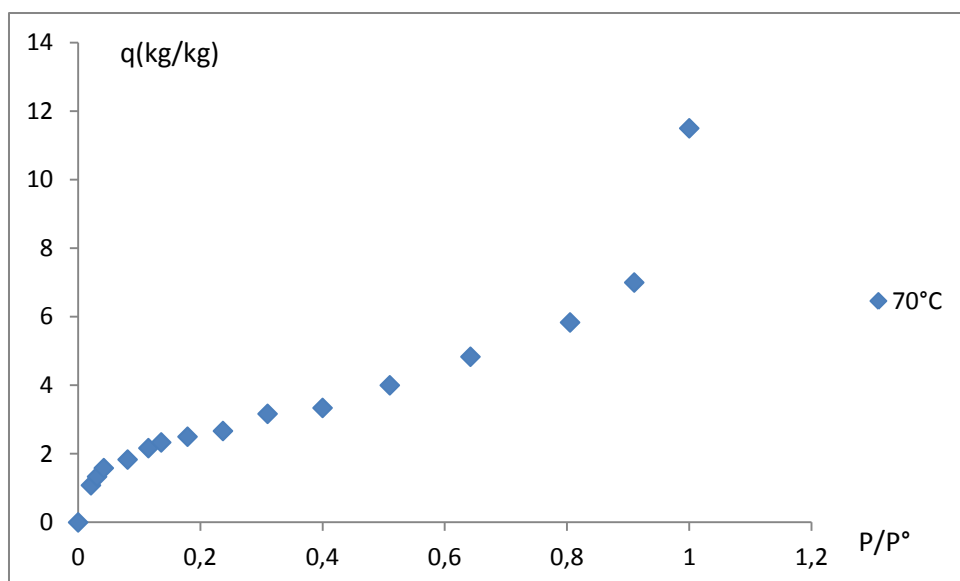


Figure 3 : isotherme de désorption : T = 70 °C

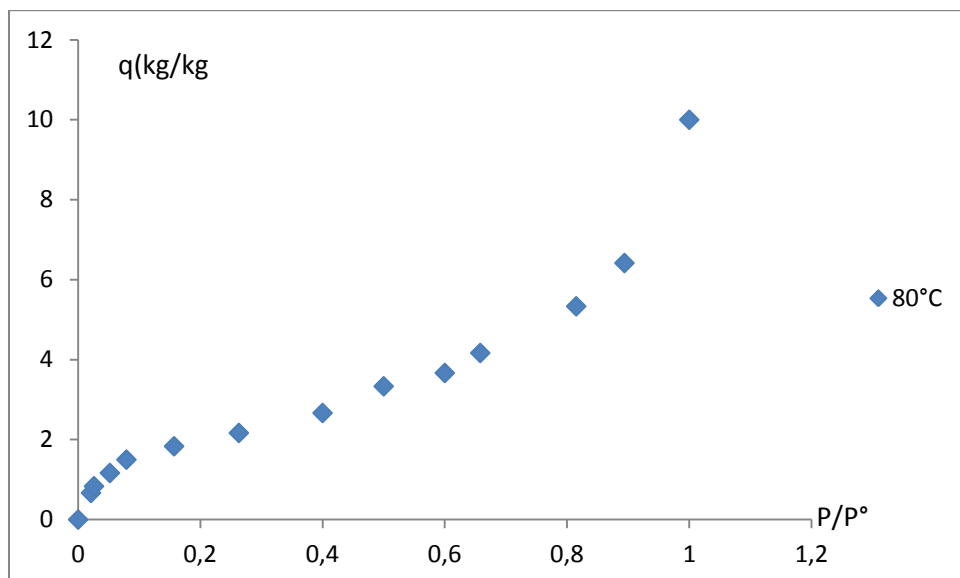


Figure 4 : isotherme de désorption : T = 80 °C

### 5. Lissage des courbes expérimentales de désorption

Les courbes de désorption de l'eau dépendent de la nature et de l'état hygroscopique du produit, de la nature des liaisons des molécules d'eau à la matrice solide ainsi que des conditions d'atteinte de l'équilibre. Pour toutes ces raisons, le lissage des isothermes de désorption est une tâche qui s'avère nécessaire mais qui n'est pas toujours aisée à aborder.

Le choix du modèle mathématique a été basé sur la comparaison des paramètres statistique des différents modèles. En effet, la plus grande valeur du coefficient de corrélation ( $r$ ) et les

plus faibles valeurs de l'erreur standard (ES) et de l'erreur moyenne relative (P) sont les critères qui justifient le choix du modèle le plus adéquat pour lisser les courbes expérimentales de sorption. Les résultats montrent que le modèle de (GAB) donne le meilleur lissage des isothermes de désorption dans l'intervalle de température 50 - 80 °C.

**Tableau2:** Résultats des lissages

Modèle	T=50	T=60	T=70	T=80
Halsey $X_{eq} = \left(-\frac{A}{\ln(aw)}\right)^{(1/B)}$				
A	186.705	57.728	17.572	6.793
B	3.5039	3.006	2.582	2.131
r	0.959	0.977	0.97	0.974
SE	1.133	0.586	0.435	0.385
White and Eiring : $X_{eq} = \frac{1}{A+Baw}$				
A	0.363	0.389	0.4863	0.626
B	-0.301	-0.304	-0.384	-0.533
r	0.9937	0.985	0.957	0.961
SE	0.449	0.461	0.521	0.526
BET $X_{eq} = \frac{A X_m aw}{(1-aw)(1+(A-1)aw)}$				
A	64.489	61.529	35.038	36.144
Xm	2.839	2.563	2.303	1.747
R	0.997	0.998	0.989	0.991
SE	0.053	0.039	0.073	0.069
BET modifié $X_{eq} = \frac{A}{1-B.aw}$				
A	2.748	2.57	2.055	1.597
B	0.827	0.783	0.791	0.852
r	0.993	0.985	0.957	0.961
SE	0.449	0.461	0.521	0.526
Smith $X_{eq} = A-B.(\ln(1-aw))$				
A	2.68	2.386	1.821	1.196
B	2.984	2.669	2.397	2.492

r	0.983	0.985	0.969	0.984
SE	0.723	0.467	0.445	0.334
Iglesias et chirife $X_{eq} = A + B \cdot \frac{aw}{1-aw}$				
A	4.4389	3.663	2.368	1.797
B	0.125	0.347	0.548	0.652
r	0.801	0.839	0.862	0.897
SE	2.403	1.495	0.9200	0.842
Caurie $X_{eq} = \exp(A + B \cdot aw)$				
A	0.607	0.681	0.541	0.166
B	2.035	1.651	1.557	1.892
r	0.985	0.992	0.984	0.989
SE	0.683	0.801	0.315	0.278
Freundlich $X_{eq} = A \cdot aw^B$				
A	12.168	8.714	6.493	6.022
B	1.012	0.703	0.547	0.708
r	0.916	0.949	0.974	0.969
SE	1.609	0.861	0.409	0.469
Langmuir $X_{eq} = X_m \frac{A \cdot aw}{1 + C \cdot aw}$				
$X_m$	3.686	3.194	2.94	2.485
A	34.533	40.093	26.143	18.194
r	0.980	0.987	0.988	0.997
SE	0.138	0.110	0.089	0.039
Oswin $X_{eq} = A \cdot \left(\frac{aw}{1-aw}\right)^B$				
A	5.266	4.625	3.825	3.19
B	0.244	0.265	0.277	0.338
r	0.982	0.996	0.995	0.997
ES	0.741	0.244	0.169	0.129
Adam $X_{eq} = A + B \cdot aw + C \cdot aw^2 + D \cdot aw^3$				
A	1.447	1.399	1.084	0.657
B	16.292	16.759	9.84	8.985
C	-36.095	-19.568	-13.736	-13.93



D	33.551	17.436	11.072	12.36
r	0.998	0.998	0.997	0.997
ES	0.230	0.177	0.13	0.14
Guggenheim	$X_{eq} = \frac{X_m \cdot A \cdot B \cdot aw}{(1 - B \cdot aw)(1 - B \cdot aw + A \cdot B \cdot aw)}$			
Xm	2.990	2.905	2.644	2.087
A	69.545	57.791	40.283	28.761
B	0.809	0.744	0.692	0.79
R	0.999	0.998	0.998	0.998
ES	0.105	0.137	0.113	0.092
Peleg	$X_{eq} = A \cdot (aw)^B + C \cdot (aw)^D$			
A	9.649	5.69	3.499	3.87
B	5.223	4.42	3.197	0.414
C	5.782	5.371	4.519	4.09
D	0.319	0.335	0.349	3.817
r	0.999	0.998	0.998	0.998
ES	0.161	0.162	0.092	0.109

## 6. Conclusion

Les isothermes de désorption du phosphate di-calcique étaient aux températures ( 50,60,70 et 80°C)en utilisant la méthode gravimétrique. Le model de Guggenheim, Anderson and de Boer (GAB) est le model le plus convenable à notre étude.

### Liste des figures

**Figure 1:** Figure 4 : isotherme de désorption : T = 50 °C

**Figure 2:** Figure 4 : isotherme de désorption : T = 60 °C

**Figure 3:** Figure 4 : isotherme de désorption : T = 70 °C

**Figure 4:** Figure 4 : isotherme de désorption : T = 80 °C

## Liste des tableaux

**Tableau1** : Les modèles mathématiques utilisés pour le lissage des courbes de sorption de phosphate di-calcique

**Tableau2** : Résultats des lissages

## Références

- ADNANE EL HAMIDI, S. A. (2012). Kinetics and Isotherm Studies of Copper Removal by Brushite Calcium Phosphate: Linear and Non-Linear Regression Comparison. *Journal of Chemistry* , 1532-1542.
- Brunauer, S. E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Society* , 1723–1732.
- Castillo, M. D. (2003). Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties. *Journal of Food Engineering* , 343–348. .
- Figen Kaymak-Ertekin, M. S. (2001). Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. *journal of food engineering* , 225-231.
- Freundlich. (1909). *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft ,Leipzig, Germany.
- G. Cama, a. B. (2013). A novel method of forming micro- and macroporous. *Journal of Materials Chemistry B* , 958–969.
- Iglesias, H. A. (1981). An equation for fitting uncommon water sorption isotherms in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologi*. 111–117.
- Langmuir. (1916). *Journal of American Chemical Society* , 1361-1362.
- Lewis, W. (1921). The rate of drying of solid materials. *Journal of industrial and engineering chemistry* 13 , 427-432.
- SMITH, D. W. (1962). The Structure of Brwhite,  $\text{CaHP0}_{2.2}\text{H}_2\text{O}$ . 1414-1420.
- Smith, S. E. (1947). Sorptions of wheat vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society* , 646–651.