

ADSORPTION DE COV PAR UN MATÉRIAU ARGILEUX TUNISIEN ORGANO-MODIFIÉ

Ikram Jarraya ^{a*}, Sophie Fourmentin ^{b,c}, Mourad Benzina ^a

^a *Université de Sfax, Laboratoire de Recherche LR 3E - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax,
B. P. "W" 3038, Sfax, Tunisie*

^b *Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France*

^c *ULCO, LSOE, F-59140 Dunkerque, France*

(Reçu le 7 Janvier 2010, accepté le 3 Mai 2010)

RÉSUMÉ : La lixiviation des déchets industriels et le dégagement des vapeurs organiques peuvent mener à une pollution sévère des ressources en eau et de l'atmosphère. Les barrières de géo-matériaux faites à partir du ciment, d'argile et du charbon actif peuvent surmonter de tels problèmes. La première partie de ce travail concerne la préparation de nouveaux adsorbants capables de lutter contre le dégagement de gaz toxiques du type Composés Organiques Volatils (COV). Ces matériaux ont été préparés à partir de la formation de Douiret (Tataouine), d'âge Aptien inférieur, par l'intercalation du bromure de didodécylidiméthyl ammonium. Cette intercalation entraîne une amélioration de la texture poreuse du matériau, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des Composés Organiques Volatils (COV). Les propriétés de rétention de tels matériaux envers les COV, comme le chlorobenzène, ont été évaluées par la détermination des isothermes d'adsorption en utilisant la méthode thermogravimétrique. L'étude des isothermes d'équilibre a montré que l'intercalation du bromure de didodécylidiméthyl ammonium pouvait améliorer l'adsorption du chlorobenzène de manière significative.

Mots-clés : matériau argileux organo-modifié, intercalation, Composés Organiques Volatils, isotherme d'adsorption, modélisation.

ABSTRACT : Leaching of industrial waste storage settings and the release of the organic vapor can lead to severe pollution of the water resources and atmosphere. Geomaterial barriers made from cement, bentonite and active carbon can overcome such problems. The first part of this work deals with preparation of new adsorbents able to contend against the pollutant gas outburst of the type Volatile Organic Compounds (VOCs). These geomaterials have been prepared from Douiret formation by intercalation of didodecyldimethyl ammonium bromide. This clay has a lower Aptian age and belonged to Douiret (Tataouine) area in the south of Tunisia. This intercalation allowed the improvement of porous texture of the material in question, which supports its use in adsorption of VOCs. Retention properties of such materials towards chlorobenzene have been assessed through the determination of adsorption isotherms using thermogravimetric method. Equilibrium isotherms showed clearly the high efficiency of these new adsorbents toward VOCs.

Keywords: clay, organoclay, intercalation, Volatile Organic Compounds, adsorption isotherm, modelisation.

INTRODUCTION

Les émissions des composés organiques volatils (COV) sont devenues parmi les défis environnementaux les plus rigoureux dans beaucoup de processus industriels contribuant à la formation de l'ozone photochimique et de l'aérosol organique secondaire (SOA), qui aurait comme conséquence de sérieux problèmes de pollution. Les techniques de réduction de COV peuvent être divisées en deux catégories : les techniques destructives telles que l'oxydation thermique et l'oxydation catalytique, qui éliminent les composés indésirables et les techniques de récupération telles que l'adsorption, l'absorption et la condensation. En général, la condensation est plus efficace

* correspondant, e-mail : jarrayaikram@yahoo.fr, tél : + 216 74 274 088, fax : +216 74 275595

que l'adsorption quand les concentrations de COV sont relativement à des niveaux plus élevés (> 1%) [1]. Les procédés d'adsorption sont largement utilisés dans la purification des rejets pollués et le traitement des eaux usées. Les procédés de lits fixes conventionnels impliquent une étape de saturation, d'adsorption ou de chargement, suivie des étapes de désorption, d'élution ou de régénération. Cependant, la régénération peut être impossible ou non commode : le lit saturé d'adsorbant serait enlevé et disposé ou détruit par combustion dans des fours appropriés. Les adsorbants les plus usuels pour le traitement des eaux sont les charbons actifs [2,3]. Le charbon actif est également l'alternative la plus répandue pour éliminer les Composés Organiques Volatils (COV) grâce à sa microporosité développée assurant de bonnes capacités d'adsorption [4]. Cependant, son application est limitée par la sensibilité de la régénération à hautes températures et en raison de son instabilité thermique et chimique posant de sérieux problèmes de sécurité. Par conséquent, le développement de nouveaux adsorbants alternatifs est souhaitable pour surmonter ce genre de problèmes.

L'abondance d'argiles naturelles, à bas coût, à hautes propriétés d'adsorption et de potentiel élevé pour l'échange ionique, semble faire de ces matériaux argileux une alternative intéressante pour l'adsorption des COV. Cette étude a été donc entreprise pour évaluer l'utilisation d'argiles disponibles localement dans des demandes environnementales, en particulier l'élimination des solvants organiques en milieu liquide ou à l'état de vapeurs. Le matériau exploité dans la présente étude provient de la formation de Douiret d'âge Aptien inférieur et appartenant à la région de Douiret (Tataouine) au Sud de la Tunisie.

Comme d'autres matériaux, les matériaux argileux peuvent être modifiés pour améliorer leurs capacités d'adsorption. On peut prévoir que l'incorporation de molécules organiques dans les feuillets d'argile modifiera leurs propriétés adsorbantes, améliorant ainsi leur affinité pour la rétention des COV. Une réponse réussie à ce défi synthétique a été donnée par plusieurs auteurs comme Akçay [5,6] qui a préparé des organobentonites en employant des cations d'alkylammonium pour l'adsorption du *p*-chlorophénol.

L'objectif de ce travail est d'améliorer les propriétés adsorbantes d'un matériau argileux naturel par intercalation de molécules organiques (le bromure de didodécylidiméthyl ammonium), et d'étudier la capacité d'adsorption de ce matériau modifié envers le chlorobenzène, choisi comme modèle de COV puisqu'il est identifié parmi les COV les plus nocifs. Des propriétés de rétention de cet adsorbant ont été évaluées par la détermination des isothermes d'adsorption en utilisant la méthode thermogravimétrique.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Matériaux

Le matériau argileux de Douiret. Le chlorobenzène ($\geq 98\%$) est un produit Fluka.

2. Techniques

2.1. Modification du matériau argileux par intercalation

La fraction inférieure à 2 μm subit un échange ionique par NaCl en laissant le matériau brut en agitation pendant 24 heures dans une solution de NaCl (1N). Après centrifugation, l'échange ionique est répété trois fois afin que les cations initialement présents dans la couche interfoliaire soient complètement substitués par le sodium [7]. Après plusieurs dialyses, qui ont pour but d'enlever le NaCl en excès et d'autres cations échangeables du matériau, le test avec le nitrate d'argent s'avère négatif. Le matériau obtenu est séché à 60 °C [8].

L'argile saturée par le sodium ou argile sodique est alors dispersée de nouveau dans l'eau distillée. Une solution de bromure de didodécylidiméthyl ammonium ($\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{BrN}$), employé comme agent tensio-actif, est ajoutée goutte à goutte à l'échantillon sodique en quantité égale à deux fois la capacité d'échange cationique du matériau qui est de 119,2 mmol.kg⁻¹ [9,10]. Après maturation et centrifugation, le matériau subit plusieurs dialyses successives jusqu'à l'élimination du bromure confirmée par un test négatif avec le KCl (0,1 M). Le solide obtenu est séché à 60 °C et broyé pour obtenir le matériau intercalé.

L'argile intercalée est calcinée à 500°C sous flux d'air pendant quatre heures pour oxyder les ions alkyl ammonium. En effet, les agents tensio-actifs organiques sont détruits vers environ 200 °C [11,12], cependant, des études précédentes [11,12,13] ont montré que les propriétés thermiques des cations organiques qui sont associés au matériau argileux diffèrent de ceux des sels organiques purs à cause de l'interaction avec l'argile. Par conséquent, la décomposition des cations organiques n'est pas simple et la réaction a lieu entre 200 et 500 °C, de ce fait, cette dernière a été choisie pour la calcination.

Les argiles modifiées sont ensuite broyées dans un mortier et les particules de diamètre inférieur à 63 µm ont été récupérées pour étudier l'adsorption du chlorobenzène.

2.2. Caractérisation physico-chimique

La détermination des différentes espèces chimiques, constituant les matériaux argileux est effectuée par fluorescence X (Rigakud-Max 2200). La perte au feu est déterminée par gravimétrie, après calcination à 1000 °C du matériau brut.

La détermination des différentes espèces minéralogiques, est effectuée par diffractomètre aux Rayons X appliquée à la pâte orientée de la phase argileuse. L'analyse est faite à l'aide d'un appareil de type "Philips Analytical X-Ray B.V.". L'anticathode utilisée est de cuivre excitée sous la tension de 40 kV.

Les analyses thermiques différentielle et gravimétrique sont faites simultanément à l'aide d'un appareil (A.T.D. /A.T.G.) de type NETZSCH STA 409 EP. Une vitesse de chauffe de 10 °C/min avec balayage d'azote (gaz inerte) a été utilisée.

La masse volumique, le volume poreux, la porosité interne et la surface spécifique ont été déterminés expérimentalement par pycnométrie et adsorption d'azote.

Afin de déterminer la masse volumique réelle qui caractérise la matrice interne du matériau, nous avons opté pour un fluide qui pénètre dans l'espace poreux comme l'eau, alors que pour celle apparente, appelée aussi de contour, nous avons opté pour un fluide qui ne pénètre pas dans le réseau poreux. Il est bien évident que le fluide convenable dans ce cas est le mercure puisqu'il est connu comme fluide non mouillant [14].

La surface spécifique de BET du solide est déterminée par l'adsorption de l'azote en utilisant un appareil B.E.T. du type "Surface Area Analyzer Thermo-électron Q Surf M1".

Les échantillons sous forme de grains de taille inférieure à 100 µm sont dégazés au préalable à 60 °C pendant 72 h. La cellule est ensuite plongée dans un ballon d'azote liquide.

3. Etude de l'adsorption du chlorobenzène par la méthode thermogravimétrique

Pour la détermination des cinétiques et des isothermes d'adsorption du chlorobenzène sur les matériaux argileux, nous avons mis en œuvre une méthode thermogravimétrique : c'est une technique dynamique qui consiste à mesurer la masse du matériau argileux balayé par un débit régulier d'azote saturé en chlorobenzène à des pressions relatives variables. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1 et comprend trois parties principales : une unité de saturation (le saturateur), un circuit de gaz et une unité d'adsorption/désorption. L'acquisition des données est assurée par un ordinateur.

L'étape de désorption est standardisée pour toutes les expériences à une durée de 3 heures. L'échantillon argileux a été étuvé à 70 °C pendant quelques jours, le gaz porteur (l'azote) est débarrassé de son humidité résiduelle par passage à travers une colonne de silicagel et la température du four est fixée à la valeur de l'isotherme d'adsorption.

Pour un débit de gaz porteur constant et une température du four correspondant à une pression de vapeur saturante P_0 donnée, on enregistre en continu, l'augmentation de la masse en fonction du temps. L'échantillon sec est balayé tout au long de l'expérience avec le chlorobenzène par passage de l'azote à travers le circuit de saturation, ce qui permet de réaliser une cinétique d'adsorption à la pression d'équilibre P . On arrête l'opération lorsqu'un palier horizontal apparaît : un équilibre s'établit entre la phase solide et la phase gazeuse, l'échantillon est donc saturé.

Pour établir d'autres cinétiques d'adsorption, on procède de la même façon après avoir changé la pression relative $x = P/P_0$ en faisant varier la température de saturation du chlorobenzène dans le cryostat.

Une fois les cinétiques d'adsorption établies, l'isotherme d'adsorption relative à une pression de vapeur saturante P_0 donnée peut être tracée point par point en portant en abscisse la pression relative $x = P/P_0$ et en ordonnée la masse adsorbée à la saturation par gramme d'adsorbant.

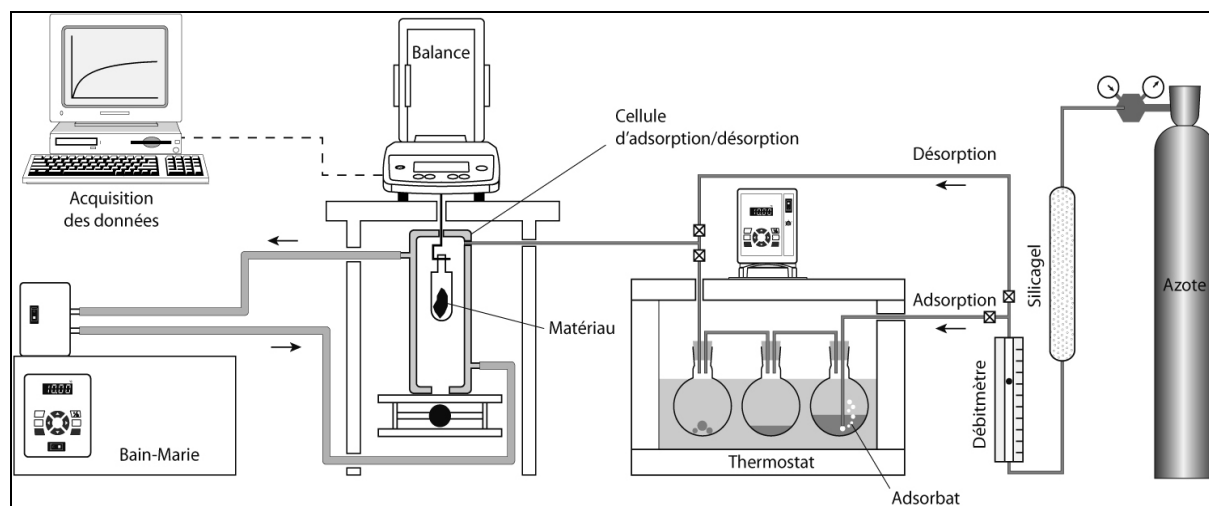


Figure 1 : Dispositif expérimental de l'adsorption dynamique.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Caractérisation physico-chimique

1.1. Analyse chimique

L'analyse chimique de l'échantillon argileux brut est présentée dans le tableau I. On remarque que le pourcentage de fer est relativement élevé, ce qui est typique des argiles tunisiennes, alors que le pourcentage en calcium est très faible, donc ce matériau est pauvre en calcite.

Le rapport alumine/silice, renseigne sur la perméabilité du matériau vis-à-vis de l'humidité, plus ce rapport est grand plus la perméabilité est importante. Dans notre cas, ce rapport est petit, il est égal à environ 0,39, ceci confirme le pourcentage d'humidité faible (5,35 %) trouvé par séchage du matériau.

Tableau I : Analyse chimique du matériau par fluorescence X.

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	P.F.	Total
% massiques	52,57	20,72	traces	8,14	2,84	6,14	0,18	traces	8,86	99,45

1.2. Analyse minéralogique

L'étude minéralogique par diffraction des rayons X des pâtes orientées du matériau argileux de Douiret (Figure 2) montre que ce matériau est principalement composé d'illite (I) qui se manifeste par l'apparition des pics à 9,96, 4,99 et 3,34 Å sur les trois diffractogrammes et de la kaolinite (K) par l'apparition des pics à 7,15 et à 3,75 Å et à 2,38 Å sur les diffractogrammes normal et glycolé pour disparaître de l'échantillon ayant subi un chauffage pendant quatre heures [15].

Les diffractogrammes des pâtes orientées du matériau argileux brut et modifié (Figure 3) montrent un accroissement de l'espace basal de 10 Å, pour le matériau brut et sodique, et d'environ 25 Å pour le matériau intercalé. On peut donc conclure qu'il y a une amélioration de la texture poreuse du matériau étudié.

La diffraction des RX de l'argile modifiée après calcination à 500 °C (Figure 4) montre seulement les pics caractéristiques de l'illite. La disparition des pics caractéristiques de la kaolinite est expliquée par la libération des hydroxyles de celle-ci après chauffage à 500 °C. La disparition du pic correspondant à un espace basal de 25 Å révèle la destruction des molécules organiques intercalées. La calcination provoque donc à la fois la perte des molécules de DDMA intercalées et des hydroxyles de la kaolinite.

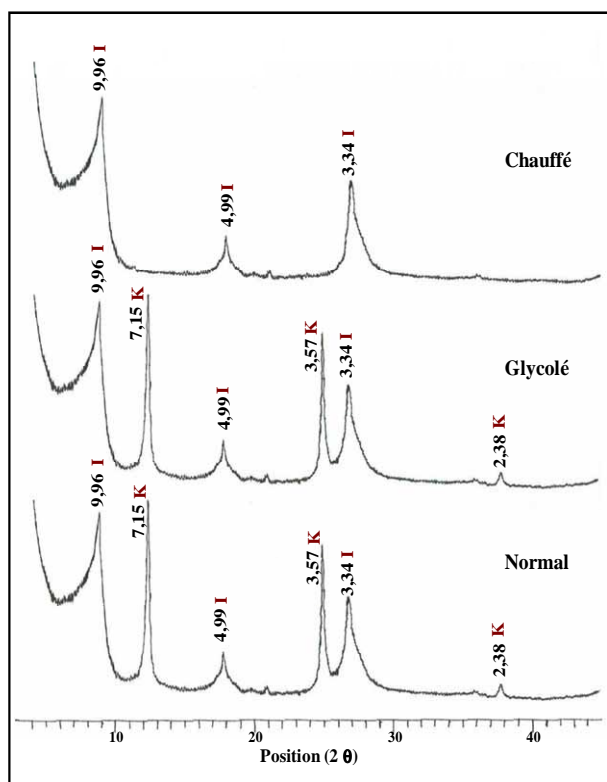


Figure 2 : Diffractogrammes des pâtes orientées du matériau argileux brut de Douiret.

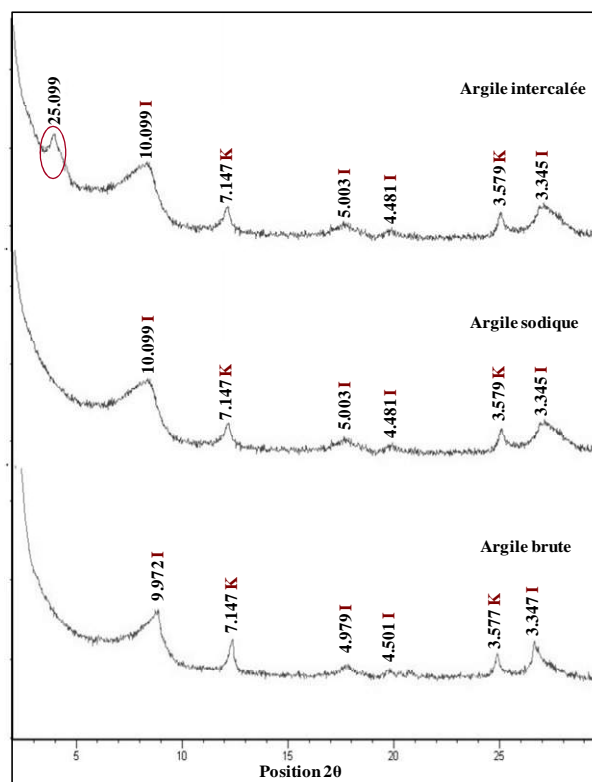


Figure 3 : Diffractogrammes des pâtes orientées du matériau argileux brut et modifié de Douiret.

1.3. Analyse thermique

La courbe ATD (Figure 5) révèle la présence d'un pic dont le maximum apparaît vers la température 100 °C, accompagné d'une perte de masse de 0,5 % prouvant le départ de l'eau d'humidité ou d'adsorption retenue par attraction résiduelle à la surface de l'échantillon et de l'eau zéolithique insérée entre les feuillets ou dans les cavités de la structure cristalline [15,16], et d'un pic endothermique dont le maximum apparaît vers 500 °C accompagné d'une perte de masse égale à 1,5 % montrant le départ de l'eau de constitution résultant de la libération des hydroxyles appartenant aux réseaux cristallins des minéraux argileux telle que la kaolinite [15,16].

1.4. Analyse texturale

Le tableau II renferme l'essentiel des résultats de l'analyse texturale à savoir la porosité interne et la surface spécifique de BET.

L'analyse texturale du matériau argileux brut et modifié montre une amélioration de la porosité du matériau intercalé comparé au matériau brut, ce qui montre l'accroissement des espaces interlamellaires et l'amélioration de la texture poreuse des matériaux étudiés.

Des changements cruciaux dans l'adsorption et la désorption de l'azote ont été observés pendant la modification, la surface spécifique BET a fortement diminué après intercalation. Ces observations corroborent l'idée que l'accès de l'azote à la surface est bloqué par les fractions organiques covalentes liées aux bords des groupements OH des feuillets d'argile, d'où la réduction de la contribution microporeuse à cause de l'occupation ou du blocage de certains pores par l'agent intercalant. La calcination à 500 °C de l'argile intercalée fait augmenter la surface spécifique suite à la destruction de la matière organique.

Des observations semblables ont été rapportées par Mercier et Pinnavaia [17] pour la fonctionnalisation des supports poreux par des argiles poreuses hétéro structurées par la greffe du 3-

mercaptopropyltriméthoxysilane, par Walcarius *et al* [18] avec les gels de silice amorphes greffés avec des thiols et amines et par Jiang *et al* [19] avec des montmorillonites modifiées avec Al/HDTMA polymérique, Fe/HDTMA polymérique et Fe/Al/HDTMA polymériques.

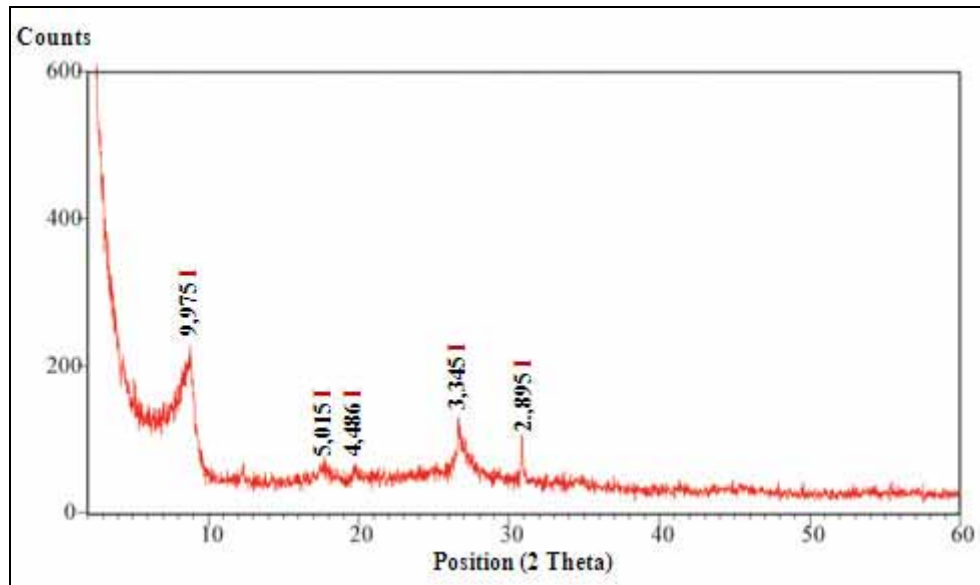


Figure 4 : Diffractogramme de pâte orientée du matériau argileux modifié et calciné à 500 °C.

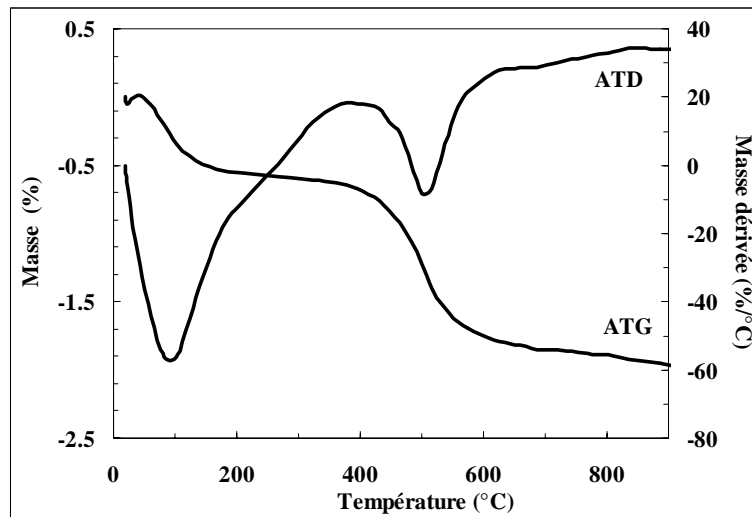


Figure 5 : Diagrammes A.T.D. et A.T.G. du matériau argileux brut de Douiret.

Tableau II : Résultats de l'analyse texturale du matériau argileux brut et modifié avant et après calcination.

Matériau	Brut	Intercalé	Intercalé et calciné
Masse volumique réelle (kg dm^{-3})	2,62	1,51	2,59
Masse volumique apparente (kg dm^{-3})	1,74	0,82	0,62
Porosité interne (%)	33	46	75,8
Surface spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	82,8	47,6	88,1

2. Etude de l'adsorption du chlorobenzène par la méthode thermogravimétrique

La figure 6 compare les isothermes d'adsorption du chlorobenzène sur le matériau argileux de Douiret à l'état brut (AB), intercalé (AI) et ponté (AIC) à 25 °C.

On remarque que ces isothermes sont de type II de la classification de B.E.T., ce qui montre que l'adsorption est multicouche.

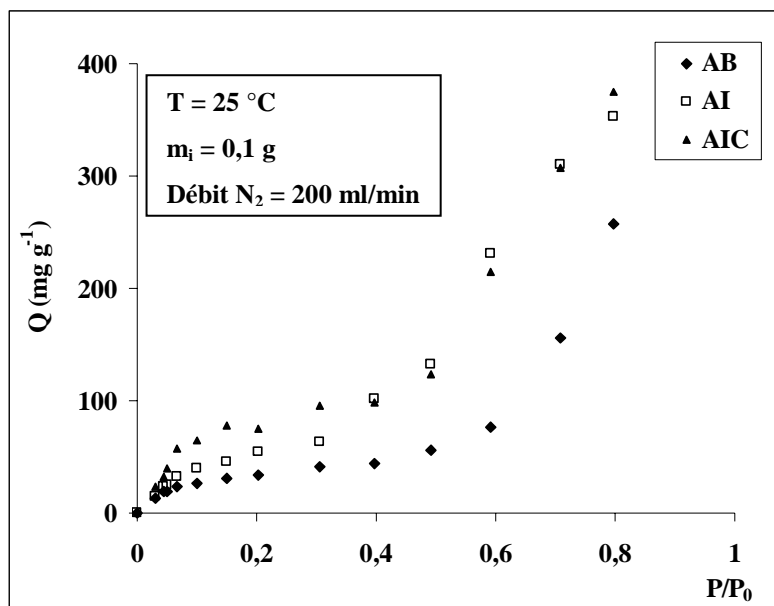


Figure 6 : Isothermes d'adsorption du chlorobenzène sur le matériau argileux brut et modifié (AI et AIC) à 25 °C.

Ces isothermes montrent que le matériau argileux brut a peu d'affinité pour l'adsorption du chlorobenzène. Par contre, l'intercalation du bromure de didodécyltriméthyl ammonium améliore l'adsorption du chlorobenzène de manière significative. Des observations similaires ont été précédemment rapportées par Jiang *et al.* [19] pour l'adsorption du phénol par des montmorillonites modifiées par le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium.

Des études précédentes [20,21] ont montré que l'agent tensio-actif (cations/molécule) entre non seulement dans l'espace intercalaire de l'argile mais qu'il est également adsorbé en dehors de l'espace entre les feuillets. Quand la concentration d'agent tensio-actif est relativement élevée, les grands cations intercalés DDMA⁺ entrent dans l'espace intercalaire de l'argile en remplaçant les cations échangeables [20] et peuvent également avoir comme conséquence le blocage de l'espace interlamellaire, ce qui empêche le passage des molécules d'azote et conduit à une diminution de la surface spécifique de BET [22].

La littérature [22] rapporte trois types différents d'emplacements d'agent tensio-actif, le premier situé dans les espaces intercalaires, le second occupant les pores disponibles entre les particules d'argile avec une structure de "maison de cartes" et le troisième modifiant à la fois l'espace interfoliaire et la surface externe.

Deux types d'argiles organiques sont formés selon la distribution de l'agent tensio-actif: d'abord, l'agent tensio-actif occupe principalement l'espace intercalaire de l'argile et en second lieu l'espace intercalaire de l'argile et la surface externe sont modifiés par l'agent tensio-actif. L'agent tensio-actif situé dans les espaces intercalaires et les pores entre les particules peut former des micelles, qui jouent un rôle important dans l'adsorption des polluants organiques lorsque leur concentration est plus importante que la concentration micellaire critique [23].

Les micelles organiques constituées par l'agent tensio-actif intercalé sont un excellent milieu pour le piégeage de COV. Ainsi, les feuillets d'argile sont enfermés presque totalement par l'agent tensio-actif et un milieu organique peut être considéré comme formé dans l'espace interfoliaire et dans les pores d'interparticules. Ce milieu est d'importance élevée pour l'excellente affinité entre les polluants organiques et les argiles organiques, et est disponible comme milieu de piégeage pour la sorption de contaminants. Ceci suggère que la distribution et l'arrangement de l'agent tensio-actif dans les argiles organiques commandent l'efficacité de sorption et le mécanisme plutôt que la surface spécifique de BET [20].

La meilleure performance du matériau modifié après calcination est liée à l'amélioration de la porosité, qui passe de 46 % pour le matériau intercalé vers 75,8 % pour celui après calcination, et non à l'augmentation de l'espace basal de l'argile. Cette augmentation de la porosité peut résulter de la calcination de certaines molécules de DDMA insérées d'une façon désordonnée dans les espaces interfoliaires et de la déshydroxylation de l'argile.

3. Modélisation de l'adsorption

Le modèle de BET peut décrire les isothermes expérimentales selon l'équation (2).

$$Q = \frac{Q_m Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (2)$$

où Q représente la quantité adsorbée de chlorobenzène par gramme d'adsorbant à la pression relative x ($x = P/P_0$), Q_m la quantité adsorbée requise pour former une monocouche de soluté et C la constante de BET.

L'analyse des données d'adsorption dans le modèle de BET emploie habituellement la forme linéaire (3) de l'équation (2) :

$$\frac{x}{Q(1-x)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C} x \quad (3)$$

En traçant les données expérimentales sous la forme de $x/Q(1-x)$ en fonction de x , on obtient des droites (Figure 7) à partir desquelles on peut déterminer les valeurs de Q_m et C , sachant que l'ordonnée à l'origine est $1/Q_m C$ et la pente est $(C-1)/Q_m C$ (Tableau III).

Les équations de linéarisation des isothermes d'adsorption du chlorobenzène par le matériau argileux brut (AB) et modifié (AI et AIC) à 25°C sont présentées dans le Tableau III.

Tableau III : Q_m et C de l'adsorption du chlorobenzène sur le matériau argileux de Douiret à l'état brut (AB), intercalé (AI) et intercalé et calciné (AIC) à 25 °C.

Matériau	Equation de la droite	R ²	C	Q _m
AB	$(P/P_0)/(Q(1-(P/P_0)) = 0,0336 (P/P_0) + 0,0009$	0,996	29,363	30,959
AI	$(P/P_0)/(Q(1-(P/P_0)) = 0,0181 (P/P_0) + 0,0012$	0,987	16,083	51,813
AIC	$(P/P_0)/(Q(1-(P/P_0)) = 0,0127 (P/P_0) + 0,0007$	0,969	19,142	74,626

Dans le but de décrire les isothermes d'adsorption trouvées dans le cas du matériau argileux intercalé et calciné à 25 et 35 °C dans tout le domaine des pressions relatives, nous avons cherché des expressions de type polynomial permettant le lissage de l'ensemble des points expérimentaux. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV.

Tableau IV : Equation des isothermes d'adsorption du chlorobenzène sur le matériau argileux de Douiret à l'état intercalé et calciné (AIC) à 25 et 30 °C.

Temperature (°C)	Equation
25	$Q = 12124x^5 - 22834x^4 + 16567x^3 - 5453,3x^2 + 992,47x + 0,2845$
35	$Q = 594,49x^5 - 2021,9x^4 + 3330,4x^3 - 2142,9x^2 + 660,44x - 1,4335$

La modélisation des isothermes d'adsorption du chlorobenzène par le matériau argileux intercalé et calciné à 25 et 35 °C selon le modèle de BET (Figure 8) montre d'une part que ce modèle décrit bien les points expérimentaux et d'autre part que lorsque la température diminue, le pouvoir d'adsorption augmente, indiquant que la meilleure température est 25°C, ceci est expliqué par l'exothermicité de l'adsorption.

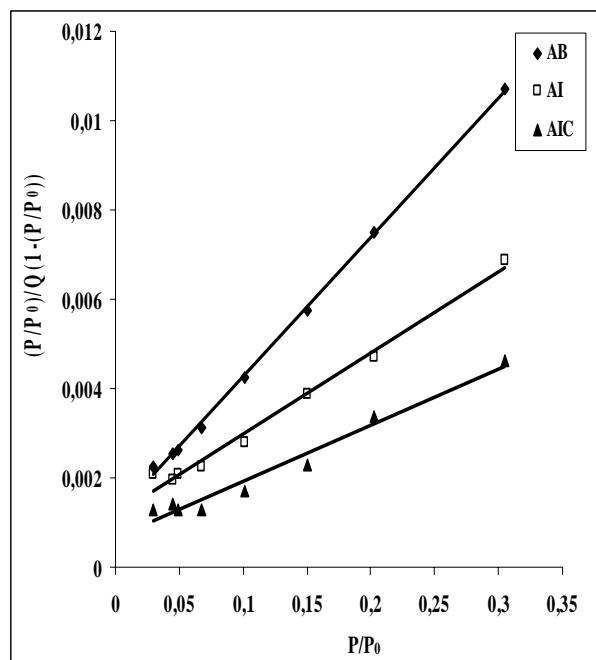


Figure 7 : Linéarisation des isothermes d'adsorption du chlorobenzène par le matériau argileux brut (AB) et modifié (AI et AIC) à 25°C.

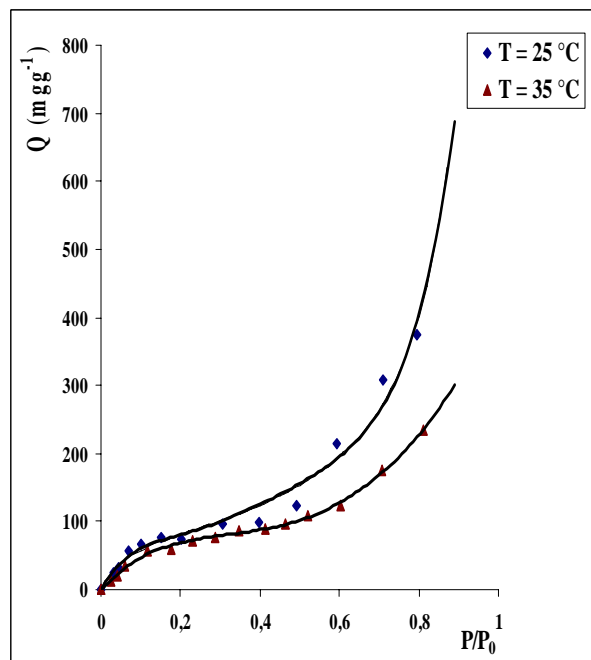


Figure 8 : Modélisation de BET des isothermes d'adsorption du chlorobenzène par le matériau argileux intercalé et calciné à 25 et 35 °C.

4. Paramètres thermodynamiques

4.1. Enthalpie de l'adsorption

La manière la plus courante pour déterminer les enthalpies d'adsorption est d'utiliser l'équation de Clausius-Clapeyron [24] à partir de données thermodynamiques :

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H_{ads}}{R} \quad (4)$$

où P et T sont la pression et la température à l'équilibre, R la constante universelle des gaz parfaits et ΔH_{ads} l'enthalpie de l'adsorption, exprimée en J mol^{-1} .

Pour une quantité adsorbée isostérique, la chaleur isostérique d'adsorption est donnée par la relation de Clapeyron :

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H_{ads}}{R} + \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \quad (5)$$

où p_1 et p_2 sont les pressions relatives pour la même quantité adsorbée isostérique correspondant respectivement aux températures T_1 et T_2 exprimées en K.

4.2. Entropie de l'adsorption

L'entropie de l'adsorption, exprimée en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, est déterminée par l'équation suivante :

$$\Delta S_{ads} = \frac{\Delta H_{ads}}{T} - R \ln P \quad (6)$$

4.3. Energie libre

L'énergie libre, exprimée en J mol^{-1} , est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (7)$$

Le Tableau V renferme les grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du chlorobenzène sur le matériau argileux intercalé et calciné calculées à partir des équations (5), (6) et (7).

Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption montrent que l'adsorption est exothermique, alors que les valeurs positives de l'entropie montrent que la réaction est irréversible, enfin les valeurs négatives de l'énergie libre montrent que l'adsorption est spontanée.

Les figures 9 et 10 représentent respectivement les variations de l'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption à 25 °C. On remarque que lorsque la quantité adsorbée augmente, l'enthalpie augmente alors que l'entropie diminue, ce qui montre que l'adsorption devient de plus en plus exothermique.

Tableau V : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du chlorobenzène sur le matériau argileux intercalé et calciné.

Q (mgg ⁻¹)	ΔH_{ads} (J mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹) à 25 °C	ΔG_{ads} (J mol ⁻¹) à 25 °C
50	-5,224	20,971	-6254,664
100	-4,853	10,27	-3065,447
150	-2,723	5,919	-1766,525
200	-1,772	4,102	-1224,065
250	-1,341	3,139	-936,905
300	-1,060	1,495	-446,549
350	-0,918	1,25	-373,495
400	-0,792	1,06	-316,564

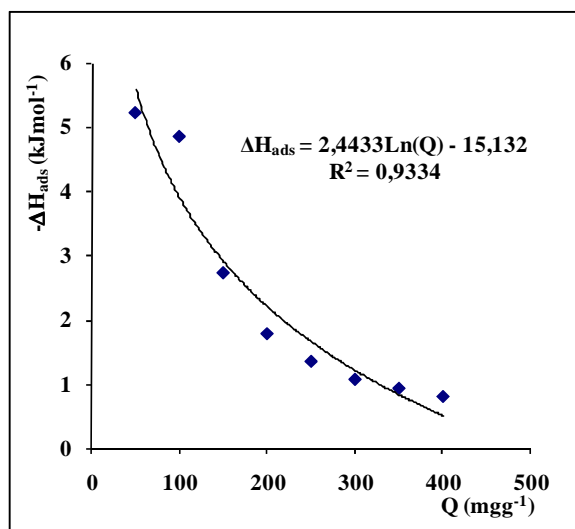


Figure 9 : Enthalpie de l'adsorption du chlorobenzène par le matériau argileux intercalé et calciné.

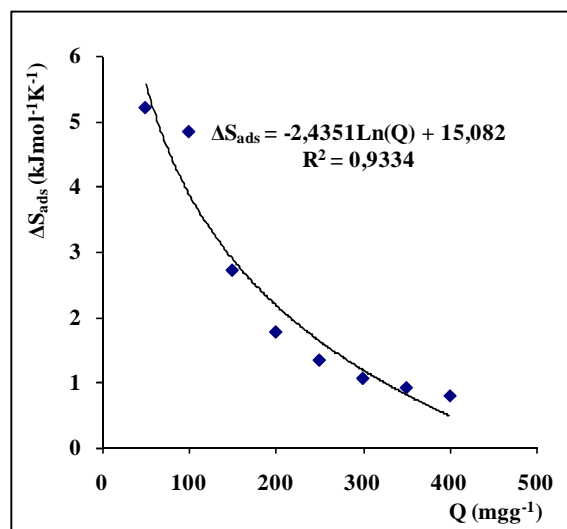


Figure 10 : Entropie de l'adsorption du chlorobenzène par le matériau argileux intercalé et calciné à 25 °C.

CONCLUSION

Ce travail montre l'intérêt des argiles locales dans les technologies de traitement des COV. Les isothermes d'adsorption du chlorobenzène sur l'argile de Douiret modifiée ont permis de conclure que l'intercalation du bromure d'ammonium de didodécylidiméthyl peut de manière significative améliorer l'adsorption du chlorobenzène, indiquant que ce matériau, particulièrement après intercalation et calcination, est plus efficace que le brut et sa capacité d'adsorption pour le chlorobenzène atteint environ 400 mgg⁻¹ à 25°C. L'adsorption du chlorobenzène indique que l'argile utilisée dans cette étude a des possibilités d'utilisation comme adsorbant de COV grâce à sa haute performance et son coût réduit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. I. Khan, A. K. Ghoshal, *J. Loss Prev. Process Ind.*, **2000**, *13*, 527.

- [2] L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, L.R. Radovic ed., Chemical and Physical Carbon, Vol. 27, Marcel Dekker, New York, **2000**, p. 224.
- [3] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *160*, 265.
- [4] S. D. Manjare, A. K. Ghoshal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 6563.
- [5] M. Akçay, *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *280*, 299.
- [6] M. Akçay, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, *296*, 16.
- [7] L. Bergaoui, Mécanismes d'intercalation-pontage et propriétés absorbantes vis à vis de Cd²⁺ et Cu²⁺ de saponites à piliers aluminiques, thèse de doctorat en chimie, Faculté des Sciences de l'Université de Paris VI, **1994**, p. 13.
- [8] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, *Appl. Clay Sci.*, **2005**, *28*, 199.
- [9] G. Sheng, S. Xu, S. A., Boyd, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1999**, *63*, 73.
- [10] A. S. Özcan, B. Erdem, A. Özcan, *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *280*, 44.
- [11] Y. Xi, W. Martens, H.P. He, R. L. Frost, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **2005**, *81*, 91.
- [12] Q. Zhou, R. L. Frost, H. P. He, Y. Xi, *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, *307*, 50.
- [13] S. Dultz, B. Riebe, C. Bunnenberg, *Appl. Clay Sci.*, **2005**, *28*, 17.
- [14] M. Benzina, A. Bellagi, *Ann. Chim.*, **1990**, *15*, 315.
- [15] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles, 2^{ème} édition, Masson, Paris, **1982**, p. 22.
- [16] M. E. Brown, Introduction to thermal analysis, techniques and applications, Chapman and Hall ed., London, **1998**, p. 211.
- [17] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Micro. Meso. Mater.*, **1998**, *20*, 101.
- [18] A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2757.
- [19] J. Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki, *Chemosphere*, **2002**, *47*, 711.
- [20] H. P. He, Q. Zhou, N. M. Wayde, T. J. Klopogge, P. Yuan, Y. F. Xi, J. X. Zhu, R. L. Frost, *Clays Clay Miner.*, **2006**, *54*, 691.
- [21] R. S. Juang, S.H. Lin, K.H. Tsao, *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *254*, 234.
- [22] Q. Zhou, H. P. He, J. X. Zhu, W. Shen, R. L. Frost, P. Yuan, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *154*, 1025.
- [23] P. Jae-Woo, R.J. Peter, *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, *27*, 2559.
- [24] G. A. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, New York, **1994**, 271.