



**UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI**  
**FACULTE DES SCIENCES et TECHNIQUES**  
**TANGER**

**Centre d'Etudes Doctorales: «Sciences et Techniques de l'Ingénieur»**  
**Formation Doctorale: «Sciences et Techniques de l'Ingénieur»**

**THESE DE DOCTORAT**

**Présentée**

**Pour l'obtention du**

**DOCTORAT EN SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGENIEUR**

**Par:**

**KORRIR Abdelhamid**

**Discipline : Chimie-physique**

**Spécialité : Techniques Physico - Chimiques de Dépollution**

**Titre de la Thèse: Détermination des chaleurs d'adsorption de COV dans des conditions dynamiques par application de méthodes non calorimétriques**

**Soutenu le 31 Octobre 2015 devant le Jury**

**Président et Rapporteur**

**Pr. NAJA Jamal**

**Faculté des Sciences et Techniques de Settat**

**Rapporteur**

**Pr. AHLAFI Hammou**

**Faculté des Sciences de Meknès**

**Pr. CHABBI Mohamed**

**Faculté des Sciences et Techniques de Tanger**

**Examineur**

**Pr. ELAMRANI Mohamed Amin**

**Faculté des Sciences de Tétouan**

**Pr. ACHAK Ouafae**

**Faculté des Sciences et Techniques de Tanger**

**Directeur de thèse**

**Pr. CHAFIK Tarik**

**Faculté des Sciences et Techniques de Tanger**

## *Remerciements*

Au terme de ce travail, je tiens à remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail et qui n'a été possible que grâce au soutien de nombreuses personnes, que chacune trouve dans les premières phrases de cette thèse l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements au professeur Tarik CHAFIK, le directeur de notre thèse, que je remercie pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et m'avoir proposé ce sujet. L'intérêt qu'il a porté à mon travail, le savoir qu'il m'a transmis par son encadrement et la confiance qu'il m'a constamment témoignée ont été pour moi très motivants, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance, pour son inspiration constante, ses orientations enrichissantes et son encadrement scientifique, ce qui a permis de donner plus de valeur à l'ensemble de ce travail.

Je suis également reconnaissant envers tous les membres du département de la chimie de la FST de Tanger pour la formation dont ils nous ont fait profiter et le temps précieux qu'ils nous ont accordé.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres du jury; Les professeurs. Jamal NAJA de la Faculté des Sciences et Techniques de Settat qui m'a fait l'honneur de présider le jury de la thèse; le professeur Hammou AHLAFI de la Faculté des Sciences de Meknès et le professeur Mohamed CHABBI de la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, qui ont accepté de rapporter ce travail de thèse.

Je remercie également le Professeur Ouafae ACHAK de la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger et le professeur Mohamed Amin ELAMRANI de la Faculté des Sciences de Tétouan, qui ont accepté d'examiner ce travail de thèse.

J'ai une pensée particulière pour tous mes collègues du laboratoire pour m'avoir accompagné ces années de recherche fructueuses, pour leurs contributions et pour la bonne ambiance, particulièrement Achraf EL KASMI, Ahmed SOUKNY, M'hamed ASSEBEN et Soukaina HAFFANE, je leur souhaite la bonne chance et bon courage.

Un grand merci tout particulier à mes très chères amies : Mohammed HAMIDI, Mohamed HAJJAJI et Karim AMMOURI pour leur grand soutien, leur bonne foi et pour tous les moments que nous avons passés ensemble.

Une pensée chaleureuse va également vers tous mes collègues et amis.

Je remercie mes parents, mes frères et ma sœur et toute ma famille qui m'ont toujours soutenu dans ce que j'entreprenais, et sans eux je n'en serais pas là aujourd'hui. Ainsi que tous mes amis qui m'ont permis de garder tout le recul nécessaire sur ces travaux.

A ma femme et mes chers enfants; aucun mot ne saurait traduire fidèlement les sentiments de reconnaissance que j'ai pour vous. Pour tout l'amour que j'ai reçu de vous et tous les sacrifices que vous avez consentis depuis le début de ce travail, tout simplement je vous aime. Que ce travail soit le témoignage vivant de ma reconnaissance éternelle le restant de mes jours.

## Résumé

La présente étude vise à évaluer les propriétés adsorbantes d'une argile marocaine de type bentonite, comparé à un oxyde métallique commercial de type  $\text{SiO}_2$ , vis à vis d'un composé organique volatil de type o-xylène. Pour ceci nous avons développé, en se basant sur le traitement quantitatif des spectres infrarouges enregistrés dans des conditions dynamiques (sous flux gazeux à la pression atmosphérique), une méthode permettant la détermination des capacités totales d'adsorption, et cela à partir des courbes de percées et de la quantification des quantités réversiblement désorbées et celles irréversiblement désorbées.

Les résultats obtenus montrent que la silice adsorbe une quantité plus grande, par rapport à la bentonite (1298  $\mu\text{mol/g}$  et 831  $\mu\text{mol/g}$  respectivement) à  $T=300\text{ K}$ . La majeure fraction de l'o-xylène adsorbée à température ambiante (>80%) se désorbe d'une manière réversible à la température de l'adsorption, alors que la partie plus fortement adsorbée nécessite un traitement thermique selon la procédure connue sous le nom de la désorption à température programmée (DTP).

Les courbes de percées mesurées pour les différentes concentrations d'o-xylène, ont permis la détermination des isothermes d'adsorption. Ces derniers ont été confrontés avec les modèles d'adsorption les plus connus. La confrontation des résultats expérimentaux et théoriques montrent que les isothermes d'adsorption de l'o-xylène sont bien représentées avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, dans les conditions d'étude. Ceci a permis d'avoir accès aux valeurs de monocouches.

D'autre part, les chaleurs d'adsorption mis en jeu lors de l'adsorption de l'o-xylène sur les différents adsorbants étudiés, ont été déterminées par différentes méthodes non calorimétrique: isostérique, DTP et l'équilibre d'adsorption à température programmée (TPAE). Les valeurs obtenues par la méthode isostérique à différents taux de recouvrement sont situées entre 41 et 50 kJ/mol. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues par la méthode DTP ont conduit à des valeurs d'énergie apparentes de désorption situées entre 74 et 77 kJ/mol, plus élevées à celles déterminées par la méthode isostérique. L'application de la méthode TPAE par comparaison entre les données expérimentales et les modèles théoriques a conduit à des valeurs de chaleur d'adsorption de l'ordre de 61 kJ/mol.

Il apparaît ainsi que l'application des méthodes non calorimétrique pourraient être utilisés alternativement pour la détermination des chaleurs d'adsorption, compte tenu de l'intérêt pratique en relation avec l'application pour le traitement des composés organiques volatils (COVs) à l'échelle industrielle.

**Mots clés :** COV, Bentonite, Silice, Surface spécifique, Adsorption, Désorption, IRTF, Capacités d'adsorption, Isotherme d'adsorption, Chaleur d'adsorption, méthode isostérique, DTP, TPAE

---

---

## Table des matières

Table des matières .....	1
Liste des abréviations .....	4
Liste des figures .....	5
Liste des tableaux .....	9
Introduction générale.....	10
Partie I : Revue bibliographique.....	14
I. Aspects théoriques liées au phénomène d'adsorption.....	15
I.1. Thermodynamique de l'adsorption .....	18
I.2. Les principaux modèles d'équilibre d'adsorption .....	21
I.2.1. Isotherme de Langmuir.....	21
I.2.2. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) .....	24
I.2.3. Modèle de Freundlich.....	26
I.2.4. Modèle de Temkin.....	27
I.3. Approche statistique et coefficient d'adsorption.....	28
II. Les principales techniques de détermination des chaleurs d'adsorption.....	32
II.1. Application des méthodes calorimétriques .....	33
II.2. Application des méthodes non-calorimétrique.....	38
II.2.1. Désorption à température programmée (DTP) .....	38
II.2.2. Chaleur isostérique .....	42
II.2.3. Méthode d'équilibre d'adsorption à température programmée (TPAE) .....	43
Partie II : Matériaux utilisés et Procédures expérimentales .....	47
I. Adsorbat (l'ortho-xylène).....	48
II. Adsorbants.....	49
II.1. Bentonite .....	49
II.2. Silice.....	49
III. Techniques de caractérisation des solides .....	50

---

III.1.	Analyses texturales .....	50
III.2.	Fluorescence X .....	51
III.3.	Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) .....	52
III.4.	Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF) .....	53
III.5.	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	53
IV.	Détermination des isothermes d'adsorptions .....	54
IV.1.	Dispositif expérimental de mesure de quantités mises en jeu lors de l'adsorption et la désorption .....	54
IV.1.1.	Système de sélection, contrôle et régulation du débit gazeux .....	55
IV.1.2.	Réacteur, Four et Système de programmation et de régulation de la température .....	60
IV.1.3.	Système d'analyse de la phase gazeuse .....	61
IV.2.	Mesure expérimentale de capacité d'adsorption, de désorption et désorption à température programmée.....	66
IV.2.1.	Adsorption Isotherme.....	68
IV.2.2.	Désorption Isotherme:.....	69
IV.2.3.	Désorption à Température Programmée .....	69
IV.2.4.	Détermination des quantités adsorbées et désorbées par la méthode TPAE .....	70
Partie III : Résultats et discussions.....		72
I.	Caractéristiques générales des adsorbants étudiés .....	73
I.1.	Composition chimique des solides étudiés.....	73
I.2.	Propriétés texturales (surface BET et porosité).....	73
I.3.	Etude des fonctions de surface par spectroscopie Infrarouge .....	76
I.4.	Etude des propriétés thermiques (ATG/ATD) .....	77
I.5.	Etude morphologique .....	79
II.	Détermination des capacités d'adsorption à partir des courbes de percées.....	80
II.1.	Détermination des quantités adsorbées à 300 K.....	80
II.1.1.	Adsorption de l'o-xylène sur la bentonite à une concentration de 0,395% dans N <sub>2</sub> .....	80
II.1.2.	Adsorption de l'o-xylène sur la silice à une concentration de 0,395% dans N <sub>2</sub> .....	82

---

---

II.2. Détermination des capacités d'adsorption de l'o-xylène dans N <sub>2</sub> sur la bentonite et silice à différentes concentrations à T= 300K. ....	83
II.3. Détermination des capacités d'adsorption de l'o-xylène dans N <sub>2</sub> sur la bentonite et silice à différentes températures. ....	85
II.4. Détermination des isothermes de désorptions sous N <sub>2</sub> . ....	87
II.5. Désorption à température programmée (DTP).....	89
III. Cycle d'adsorption /désorption isotherme/DTP.....	91
IV. Comparaisons des isothermes d'adsorption (300 K) de l'o-xylène .....	92
V. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	95
VI. Détermination des chaleurs d'adsorption.....	100
VI.1. Chaleur isostérique .....	100
VI.2. Chaleurs d'adsorption par la méthode DTP .....	102
VI.3. Chaleur d'adsorption par méthode TPAE .....	104
VI.3.1. Équilibre d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite à 300K.....	104
VI.3.2. Chaleur d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite.....	105
VI.3.3. Équilibre d'adsorption de l'o-xylène sur la silice à 300 K : .....	107
VI.3.4. Chaleur d'adsorption de l'o-xylène sur la silice par la méthode TPAE .....	108
VII. Valorisation du minerai argileux (bentonite) .....	112
Conclusion générale .....	113

## Liste des abréviations

<b>COV</b>	Composé organique volatil
<b>FTIR</b>	Infrarouge à transformée de Fourier
<b>DTP</b>	Désorption à température programmée
<b>TPAE.</b>	Equilibre d'adsorption à température programme
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>ATD</b>	Analyse Thermique Différentielle
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>B.E.T</b>	Brunauer, Emmet et Teller
<b>I.U.P.A.C</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée
<b>TSA</b>	Adsorption à des températures alternées
<b>AMP</b>	Adsorption modulée en pression
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency.
<b>IRRAS</b>	Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption
<b>S<sub>BET</sub></b>	Surface spécifique
<b>S<sub>ext</sub></b>	Surface externe
<b>S<sub>mic</sub></b>	surface micro équivalente
<b>V<sub>t</sub></b>	Volume de pore total
<b>V<sub>mic</sub></b>	Volume microporeux
<b>V<sub>més</sub></b>	Volume mésoporeux
<b>D<sub>p</sub></b>	Diamètre moyen de pore
<b>D<sub>p,BJH</sub></b>	Diamètre moyen de pore déterminé par la méthode de BJH



## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Représentation schématique de l'adsorption d'un gaz sur un solide. ....	16
<b>Figure 2:</b> Classification des isothermes selon Brunauer et al. ....	19
<b>Figure 3:</b> Modèle d'adsorption en monocouche. ....	21
<b>Figure 4:</b> Modèle d'adsorptions multicouches. ....	24
<b>Figure 5:</b> Diagramme de Lennard-Jones pour la chimisorption dissociative. ....	32
<b>Figure 6:</b> Représentation schématique du calorimètre du type Tian-Calvet. ....	34
<b>Figure 7:</b> Photo du calorimètre différentiel à balayage (DSC) ....	35
<b>Figure 8:</b> Spectre de DTP type (un seul type de site). ....	40
<b>Figure 9:</b> Isotherme d'adsorption à deux températures $T_1$ et $T_2$ . ....	43
<b>Figure 10:</b> La courbe typique de l'expérience réalisée lors de la méthode TPAE. ....	44
<b>Figure 11:</b> Appareil de mesure des isothermes ASAP 2020. ....	50
<b>Figure 12:</b> Spectromètre Bruker S4 Pioneer. ....	51
<b>Figure 13:</b> Appareil d'analyse thermogravimétrique ....	52
<b>Figure 14:</b> Photo du dispositif expérimental. ....	54
<b>Figure 15:</b> Schéma du dispositif expérimental. ....	55
<b>Figure 16:</b> Photo de débitmètres massiques (Bronkhorst). ....	56
<b>Figure 17:</b> Photo de pousse-seringue. ....	59
<b>Figure 18:</b> Photo et Schéma du réacteur en quartz. ....	61
<b>Figure 19:</b> Spectrophotomètre infrarouge à transformé de fourrier de type Jasco-410. ....	61
<b>Figure 20:</b> Spectre infrarouge de l'o-xylène gazeux. ....	62
<b>Figure 21:</b> Evolution de la bande Infrarouge de l'o-xylène ( $2700-3200\text{ cm}^{-1}$ ) dans le temps, lors de l'étalonnage de l'appareil à la concentration 0.395 %. ....	63
<b>Figure 22:</b> Evolution de la courbe de l'o-xylène lors de l'étalonnage, en fonction du temps, de l'appareil pour une concentration de 0.395 %. ....	64
<b>Figure 23:</b> Intensités maximales des spectres IR de l'o-xylène à différentes concentrations, (a)-(h): 0.065, 0.131, 0.263, 0.395, 0.526, 0.658, 0.921, 1.184%. ....	64

---

<b>Figure 24:</b> Evolution des courbes de l'o-xylène lors de l'étalonnage de l'appareil avec les différentes concentrations de 0.065 à 1.184 % obtenues par une pousse seringue. ....	65
<b>Figure 25:</b> Courbe d'étalonnage de l'IRTF obtenu avec la pousse seringue pour des concentrations allant de 0.065 à 1.184 % . ....	66
<b>Figure 26:</b> Cycle d'adsorption/désorption isotherme /DTP. ....	67
<b>Figure 27:</b> Évolution des fractions molaires avec et sans adsorbant dans le réacteur d'un COV en fonction du temps à $T_{ads}=300K$ et pendant la TPAE (0.5K/min). ....	71
<b>Figure 28:</b> Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur la bentonite. ....	74
<b>Figure 29:</b> Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur la silice. ....	75
<b>Figure 30:</b> Spectre I.R de la bentonite. ....	76
<b>Figure 31:</b> Spectre I.R de la silice. ....	76
<b>Figure 32:</b> Courbes A.T.G et A.T.D pour la bentonite. ....	78
<b>Figure 33:</b> Courbes A.T.G et A.T.D pour la silice. ....	78
<b>Figure 34:</b> Micrographies de microscope électronique à balayage: bentonite: (A) et silice: (B). ....	79
<b>Figure 35:</b> Evolution des bandes IR caractéristiques de l'o-xylène au cours de l'adsorption à 300K. ....	80
<b>Figure 36:</b> Courbe de percée de mélange 0.395% de l'o-xylène/ $N_2$ sur la bentonite. ....	81
<b>Figure 37:</b> Courbe de percée de mélange 0.395% de l'o-xylène/ $N_2$ sur la silice. ....	83
<b>Figure 38:</b> Influence de la concentration sur la courbe de percée pour la bentonite. ....	84
<b>Figure 39:</b> Influence de la concentration sur la courbe de percée pour la silice. ....	84
<b>Figure 40:</b> Courbes de percées comparatives de l'o-xylène sur la bentonite à différentes températures. ....	85
<b>Figure 41:</b> Courbes de percées comparatives de l'o-xylène sur la silice à différentes températures. ....	86
<b>Figure 42:</b> Courbe de désorption isotherme de l'o-xylène adsorbé sous $N_2$ sur la bentonite à une concentration de 0.395% à 300K. ....	88
<b>Figure 43:</b> Courbe de désorption isotherme de l'o-xylène adsorbé sous $N_2$ sur la silice à une concentration de 0.395% à 300K. ....	89
<b>Figure 44:</b> Spectre DTP obtenues après adsorption suivi de désorption isotherme de 0.395% de l'o-xylène à $T=300K$ pour la bentonite et la silice. ....	90

---

<b>Figure 45:</b> Cycle d'adsorption/désorption isotherme/DTP .....	92
<b>Figure 46:</b> Cycle d'adsorption/désorption isotherme/DTP. ....	92
<b>Figure 47:</b> Isotherme d'adsorption de l'o-xylène obtenues pour la bentonite à.....	93
<b>Figure 48:</b> Isotherme d'adsorption de l'o-xylène obtenues pour la silice à .....	93
<b>Figure 49:</b> Isothermes d'adsorption de l'o-xylène obtenues à différentes températures sur la bentonite.....	95
<b>Figure 50:</b> Isothermes d'adsorption de l'o-xylène obtenues à différentes températures sur la silice. ....	96
<b>Figure 51:</b> Représentation de l'équation de Langmuir $1/Q_{ads} = f(1/P)$ pour l'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite à différentes températures. ....	98
<b>Figure 52:</b> Représentation de l'équation de Langmuir $1/Q_{ads} = f(1/P)$ pour l'adsorption de l'o-xylène sur la silice à différentes températures. ....	98
<b>Figure 53:</b> Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption de l'o-xylène par la bentonite à différents taux de recouvrements.....	101
<b>Figure 54:</b> Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption de l'o-xylène par la silice à différents taux de recouvrements. ....	101
<b>Figure 55:</b> Droite de Cvetanovic pour la désorption de l'o-xylène sur la Bentonite. ....	103
<b>Figure 56:</b> Droite de Cvetanovic pour la désorption de l'o-xylène sur la silice. ....	104
<b>Figure 57:</b> Évolution des fractions molaires de l'o-xylène sur la bentonite en isotherme à 300 K et pendant la TPAE (0.5K/min) en fonction du temps d'analyse.....	105
<b>Figure 58:</b> Comparaison de l'évolution du recouvrement en fonction de la température de l'équilibre d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite avec le modèle théorique Temkin à $P = 3$ torr.....	106
<b>Figure 59:</b> Différentes chaleurs obtenues par les méthodes isostérique, DTP et TPAE pour la bentonite.....	107
<b>Figure 60:</b> Évolution des fractions molaires de l'o-xylène sur la silice en isotherme à 300K et pendant la TPAE (0.5K/min) en fonction du temps d'analyse. ....	108
<b>Figure 61:</b> Comparaison de l'évolution du recouvrement en fonction de la température de l'équilibre d'adsorption de l'o-xylène sur la silice avec le modèle théorique Temkin à $P = 3$ torr. ....	109
<b>Figure 62:</b> Différentes chaleurs obtenues par les méthodes isostérique, DTP et TPAE pour la silice. ....	110

**Figure 63:** Comparaison les chaleurs obtenues par les méthodes isostérique, DTP et TPAE pour la bentonite et la silice..... 111

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1:</b> Caractéristiques Physico-chimiques de l'o-xylène. ....	48
<b>Tableau 2:</b> Débits de débitmètre massique en fonction de l'ouverture de la vanne.....	57
<b>Tableau 3:</b> Concentrations de l'o-xylène préparés à l'aide d'un pousse-seringue.....	60
<b>Tableau 4:</b> Attribution des bandes infrarouge de l'o-xylène gazeux. ....	62
<b>Tableau 5:</b> Bandes maximales IR entre 2700 et 3200 $\text{cm}^{-1}$ correspondants à différentes fractions molaires de l'o-xylène. ....	65
<b>Tableau 6:</b> Analyse chimique des solides utilisés (% massique). ....	73
<b>Tableau 7:</b> Surfaces spécifiques selon BET des solides étudiés. ....	75
<b>Tableau 8:</b> Evolution de la capacités d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite et la silice en fonction de la concentrations à T= 300 K. ....	85
<b>Tableau 9:</b> Quantités totales adsorbées ( $\mu\text{mol/g}$ ) à différentes pressions et températures. ....	87
<b>Tableau 10:</b> Capacités des désorptions isothermes de l'o-xylène sur la bentonite et silice à T=300K. ....	89
<b>Tableau 11:</b> Quantités de gaz adsorbées, désorbées et DTP. ....	91
<b>Tableau 12:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin pour la bentonite. ....	97
<b>Tableau 13:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin pour la silice.....	97
<b>Tableau 14:</b> Chaleur d'adsorption à différent taux de recouvrement sur la bentonite et la silice. ....	102
<b>Tableau 15 :</b> valeurs de $T_m$ pour $\beta =4, 5, 7, 10$ et $12 \text{ K/min}$ . ....	103

## Introduction générale

Les composés organiques volatils (COVs) sont parmi les polluants chimiques émis par les procédés industriels impliquant des solvants, détergents, dégraissants, nettoyeurs et lubrifiants [1,2]. Ils sont souvent toxiques ou cancérigènes, et leur élimination, à un coût raisonnable, est considéré actuellement comme un sérieux défi non seulement pour les procédés industriels [3–5] mais aussi pour l’environnement [6–9].

Plusieurs techniques telles que la condensation, l’oxydation catalytique, l’oxydation thermique, biofiltration, l’absorption, l’adsorption à des températures alternées (TSA) [10] et l’adsorption modulée en pression (AMP) [11] ont été développés pour éliminer les COVs [12–14]. Parmi ces techniques, le procédé d’adsorption est considéré comme une technologie efficace pouvant être une alternative fiable, en raison des avantages en termes de coût d’exploitation [15–21].

Plusieurs adsorbants ont été largement étudiés pour la réduction des COVs, comme le gel de silice [3,21], les zéolites [22–27], les matériaux mésoporeux [28–33] et le charbon actif [34–36]. Parmi ces adsorbants, on trouve que le charbon actif est le plus largement utilisé dans les applications industrielles grâce à sa capacité d’adsorption élevée à moindre coût [30]. Cependant, le charbon actif présente plusieurs inconvénients associés, comme par exemple, le risque d’incendie et des difficultés de régénération [37–41]. Aussi, les zéolites hydrophobes sont plus coûteuses et sensible à l’humidité. Pour ces raisons, il est important d’étudier les performances adsorption/désorption d’autres matériaux potentiels avec une grande capacité, une bonne stabilité, un faible coût et une régénération facile. Dans ce contexte, l’argile naturelle pourrait être considérée plus performante pour le traitement des COVs en raison de son coût, de ses propriétés physico-chimiques et de sa texture. Jusqu’à présent, peu de rapports ont été publiés sur l’adsorption des COVs par l’argile naturelle [42–46] ou modifiés [47,48].

L’argile fusant objet de la présente étude, à savoir la bentonite, a été comparée à une silice commerciale  $\text{SiO}_2$ , dans le but d’évaluer ses performances en tant que matériau adsorbant pour l’élimination des COVs. L’o-xylène a été choisi comme COV modèle en raison de sa large utilisation dans l’industrie, en particulier au niveau locale. En plus, en raison de sa toxicité, l’o-xylène est classé parmi les polluants prioritaires par l’U.S Environmental Protection Agency (EPA).

Le phénomène d'adsorption mis en jeu dépend essentiellement des molécules d'adsorbat, des fonctions de la surface et la porosité de l'adsorbant [49]. Pour un tel procédé d'adsorption, le traitement du flux contaminé par les COVs est généralement effectuée par l'adsorbant à lit fixe, dont le dimensionnement nécessite la connaissance de plusieurs paramètres, tels que la capacité et la chaleur d'adsorption. Ceci est effectué à l'aide de la méthode calorimétrique couplée à des techniques telles que la volumétrie souvent, dans des conditions statiques [50].

La détermination des effets de la chaleur dégagée lors du processus d'adsorption/désorption des COVs dans des conditions dynamiques, peut être effectuée par l'application des méthodes non calorimétriques. Différentes méthodes peuvent être utilisées, telle que la méthode isostérique basée sur l'équation de Clausius-Clapeyron [51] et la méthode de désorption à température programmée (DTP) [50]. La première utilise les isothermes d'adsorption, et pratiquée pour l'évaluation de la résistance de la liaison physique au cours de l'adsorption [52]. Alors que la méthode DTP est la plus appropriée pour une adsorption impliquant une fraction significative irréversible [53]. Toutefois, l'attention doit être accordée à l'égard des conditions expérimentales qui assurent une influence de la diffusion et la ré-adsorption [54]. Compte tenu de ceci, différentes valeurs de la chaleur d'adsorption peuvent être trouvées selon un procédé de calcul [55] et/ou de savoir si les expériences ont été réalisées dans des conditions statiques ou dynamiques [56].

Le but de ce travail est de mettre en évidence une approche expérimentale basée sur la mesure de la quantité de COV adsorbée et désorbée sur une argile naturelle, dans des conditions dynamiques, en utilisant la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

Les données obtenues ont été utilisées pour déterminer la chaleur d'adsorption en utilisant la méthode isostérique et la méthode DTP. Toutefois, il convient de souligner qu'un grand nombre de données concernant les capacités d'adsorption nécessitant plusieurs tests expérimentaux, doivent être réalisés afin d'extraire les valeurs de la chaleur d'adsorption. Cet inconvénient peut être atténué, comme sera montré dans le présent travail, en utilisant la méthode basée sur l'équilibre d'adsorption à température programmée (TPAE) rapportée dans la littérature [57] permettant l'évaluation des valeurs de la chaleur d'adsorption par ajustement des courbes expérimentales de la variation du taux de recouvrement à l'équilibre, avec celle théorique obtenue par application du modèle d'adsorption approprié. Les valeurs obtenues avec ces trois méthodes ont été discutées dans le cas d'adsorption et de désorption de l'o-xylène sur une argile naturelle bentonite, par comparaison avec une silice commerciale choisie comme matériau de référence.

Le choix de ces matériaux plutôt que du charbon actif, est principalement dû au phénomène exothermique [10,58], pouvant donner lieu à une augmentation de la température en fonction de la concentration traitée, et peut induire un réchauffement local important provoquant la combustion soit de l'adsorbat ou l'adsorbant lui-même, en particulier, si le charbon actif est utilisé [59,60]. A ce titre une attention doit être accordée aux conditions de sécurité de fonctionnement et l'exploitation des installations d'adsorption. Ce qui nécessite une connaissance précise des valeurs de l'effet thermique impliqué dans les phénomènes d'adsorption et de désorption de COV. Par conséquent, le choix d'adsorbant minéral tel que l'argile est justifié non seulement à cause de son efficacité à faible coût, mais aussi pour les exigences en termes de sécurité.

Dans le présent travail, les propriétés des adsorbants étudiés ont été comparées entre eux, en tenant en compte leur capacité d'adsorption et leurs chaleurs d'adsorption obtenues par les trois méthodes sur la base des valeurs de chaleur: isostérique, DTP et TPAE.

Ce manuscrit est constitué de trois parties, en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

**Dans la première partie:** nous rappelons quelques aspects théoriques fondamentaux du phénomène d'adsorption, les isothermes d'adsorption les plus utilisés, leur classification et les lois couramment employées pour représenter les équilibres d'adsorptions. Enfin, une étude de différentes méthodes sur la mesure de la chaleur d'adsorption permet de rendre compte les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

**Dans la deuxième partie:** nous présenterons les solides étudiés, l'ensemble des différentes techniques de caractérisations utilisées, ainsi que la caractérisation texturale d'adsorption/désorption de  $N_2$  à 77K, la surface spécifique (BET), la fluorescence X, l'analyse thermique (ATG/ATD), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et le microscope électronique à balayage (MEB). L'approche expérimentale développée dans ce travail pour évaluer les performances des solides vis-à-vis de l'adsorption et de la désorption en conditions dynamiques (sous flux gazeux à la pression atmosphérique), utilisant un système d'analyse tels que la Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).

**Dans la troisième partie:** sera consacrée à la présentation des résultats expérimentaux concernant l'adsorption d'un effluent gazeux (model type o-xylène) sur les deux solides.



Ainsi que la détermination et la modélisation des isothermes d'adsorption. La chaleur d'adsorption est déterminée finalement par trois méthodes différentes, isostérique, DTP et TPAE, en se basant sur la comparaison des données expérimentales et les modèles théoriques.

## **Partie I : Revue bibliographique**

Cette partie bibliographique est consacrée aux différents aspects théoriques de l'adsorption d'un gaz sur la surface du solide, associé à des méthodes expérimentales de détermination des chaleurs d'adsorption ainsi que leurs avantages et inconvénients.

## I. Aspects théoriques liées au phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été découvert pour la première fois par Fantana et Schelle en 1711. Ce phénomène se base sur la fixation de molécules de gaz (adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant) par l'augmentation de la concentration des molécules du gaz sur la surface du solide [61] par rapport à la quantité totale initiale du gaz, sans modifier le volume de l'adsorbant. Au cours du phénomène d'adsorption, le gaz ne subit aucune modification de l'adsorbant.

L'adsorption constitue un grand intérêt dans plusieurs domaines d'applications, parmi eux: la séparation des mélanges liquides [62,63] ou gazeux [64,65], la purification et le stockage de gaz comme l'hydrogène [66,67]. Les exemples d'adsorbants sont multiples et très variés: le charbon actif, les zéolites, les oxydes métalliques, les argiles...etc.

L'adsorption du gaz sur un solide est une réaction exothermique, ce phénomène s'accompagne d'un dégagement de chaleur connu sous le nom « chaleur d'adsorption ».

L'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant dépend des caractéristiques physico-chimiques de la surface, ainsi que celles des molécules adsorbées. Selon ces caractéristiques l'adsorption peut être classé en deux familles: l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption), La première implique des interactions faibles, notamment les liaisons Van der Waals, alors que la deuxième conduit à la formation ou la rupture des liaisons chimiques entre les molécules adsorbées et la surface du solide.

Toutes les espèces chimiques d'une phase gazeuse (atomes, ions, molécule...) sont susceptibles de s'accumuler à la surface d'un solide, sous l'effet d'interactions faibles (souvent inférieures à 50 kJ/mol), sans que la nature des espèces chimiques adsorbées soit modifiée.

Le processus d'adsorption des molécules gazeuses par un solide comporte trois phases:

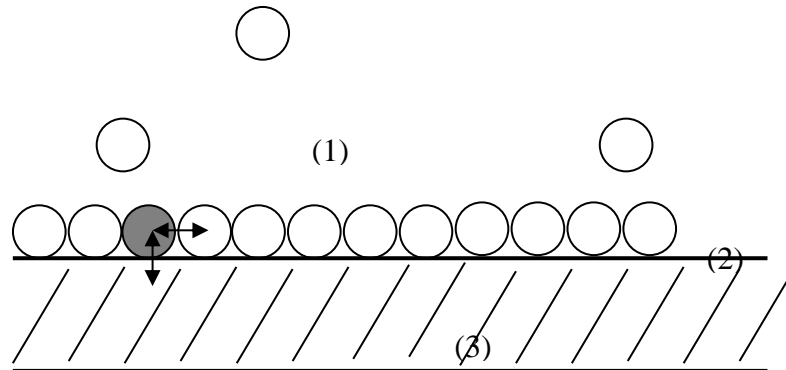
- 1- La phase gazeuse est constituée des molécules de gaz;
- 2- La phase adsorbée est formée des molécules adsorbées à la surface;
- 3- La phase solide qui est l'adsorbant.

En plus, le phénomène d'adsorption met en jeu deux types d'interactions (figure 1):

- Les interactions adsorbant-adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées, interaction verticale).

- Les interactions adsorbat-adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées, interaction latérale).

Le passage de ces espèces chimiques de la phase gazeuse à la phase physisorbée est représentative de l'adsorption physique, plus communément appelée physisorption.



**Figure 1:** Représentation schématique de l'adsorption d'un gaz sur un solide.

Le phénomène d'adsorption peut être contrôlé par la diffusion des molécules dans les porosités des matériaux (adsorbants), et son équilibre peut être rapide (quelques secondes à quelques minutes) pour les adsorbants de types macro et mésoporeux, mais il peut aussi être long dans le cas des adsorbants de types microporeux, en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ce type de pores, dont les dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz.

L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire  $U(r)$ , décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires  $F(r)$  par :

$$U(r) = \int_{\infty}^r F(r) dr \quad (\text{I-1})$$

Les forces mises en jeu sont:

- ❖ Forces de dispersion de London, Ces interactions tirent leur origine des fluctuations de densités électroniques au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. L'intensité de cette interaction, appelée force de dispersion de London, est d'autant plus grande que les molécules sont plus polarisables. Ces forces de dispersion sont proportionnelles à:

$$E_L = -\frac{3}{4} \times E \times \alpha_p^2 \times \frac{1}{r^6} \quad (\text{I-2})$$

Avec :  $\alpha_p$  : La polarisabilité de la molécule;  
 $E$  : L'énergie d'ionisation de la molécule;  
 $r$  : La distance entre les molécules.

- ❖ Forces de Keesom, Ces forces, responsables de l'orientation des molécules, ils interviennent lorsque ces dernières possèdent des moments dipolaires permanents. L'agitation thermique tendant vers un arrangement uniforme des dipôles, et l'énergie liée à ces forces peut s'exprimer par:

$$E_K = -\frac{2}{3} \times \frac{\mu^2 \times \mu_0^2}{K \times T} \times \frac{1}{r^6} \quad (\text{I-3})$$

Avec :  $K$  : La constante de Boltzmann;  
 $T$  : La température absolue;  
 $\mu$  et  $\mu_0$  : Les moments dipolaires des deux molécules;  
 $r$  : La distance entre les molécules.

- ❖ Forces d'induction de Debye, s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent, l'énergie mise en œuvre lors de cet effet inductif s'exprime par:

$$E_D = -\frac{2 \times \alpha_p \times \mu}{r^6} \quad (\text{I-4})$$

Avec:  $\alpha_p$  : la polarisabilité de la molécule apolaire;  
 $\mu$  : Le moment du dipôle permanent de la molécule dipolaire;  
 $r$  : La distance entre les molécules;

- ❖ Forces de répulsion, s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent l'ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions.

La chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 5 à 25 kJ/mole) ou égale à la chaleur de condensation, parfaitement réversible [68,69] ne nécessitant pas une activation thermique.

La chimisorption se définit comme étant le résultat d'une réaction chimique avec recouvrement des orbitales entre la surface et les molécules d'adsorbat [70,71] C'est-à-dire que ce type d'adsorption intervient dans les réactions de catalyse hétérogène, dans ce cas, la chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les 80 kJ/mole est nettement supérieure à la chaleur de condensation. L'adsorption chimique est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et favorisée à haute température.

Les liaisons chimiques mises en jeu peuvent être de différents types:

- une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- une liaison covalente dont la présentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

### **I.1. Thermodynamique de l'adsorption**

Le système thermodynamique adsorbant-adsorbat, défini par trois variables: Température T, Pression P et Quantité de matière adsorbée  $Q_a$ , est un système bivariant. La détermination de la forme de cette relation est relatée dans la littérature traitant de la thermodynamique de l'adsorption.

Par conséquent, trois courbes d'équilibre d'adsorption peuvent être tracées:

- L'isotherme d'adsorption  $Q_a = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T$ .
- L'isobare d'adsorption  $Q_a = f(T)_P$ .
- L'isostère d'adsorption  $P = f(T)_{Q_a}$ .

$P_0$  : étant la pression de vapeur saturante du gaz considéré à une température T donnée.

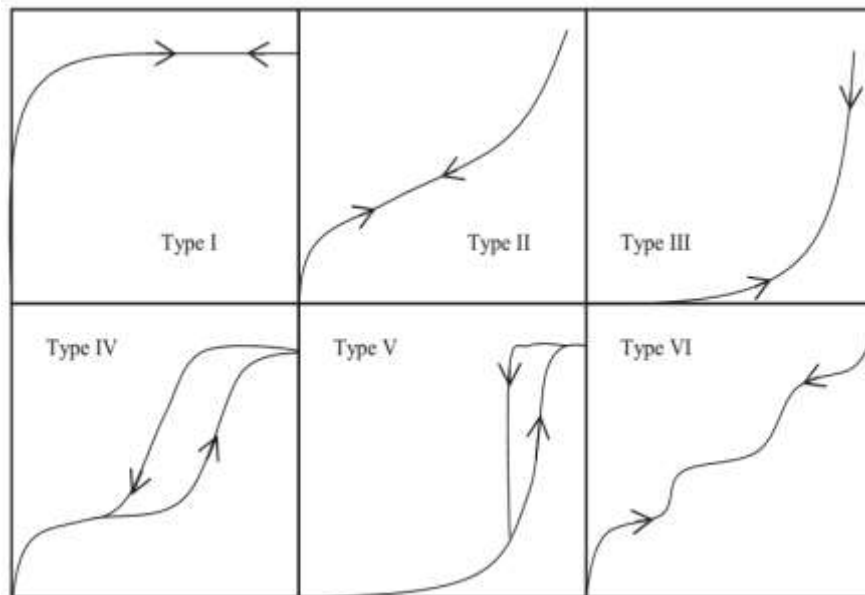
L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur les propriétés d'adsorption des matériaux. La quantité du gaz retenue par un échantillon donné dépend de la pression P de la vapeur, de la température T, et de la nature du gaz et du solide:

$$Q_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (\text{I-5})$$

Pour un gaz et un solide donnés, maintenus à température constante, l'équation (I-5) devient:

$$Q_a = f(P)_{(T, \text{gaz}, \text{solide})} \quad (\text{I-6})$$

Les isothermes d'adsorption rencontrées dans la littérature sont reportées suivant leur allure en six catégories, présentées dans la figure 2.



**Figure 2:** Classification des isothermes selon Brunauer et al.

L'allure des courbes fournit des informations non seulement sur la nature des interactions adsorbant-adsorbant et adsorbant-adsorbant, mises en jeu au cours de l'adsorption physique [72], mais aussi sur la porosité de l'adsorbant. En effet, la partie concave des isothermes du type I, II, IV et VI dans la figure 2, se traduit par de fortes interactions adsorbant-adsorbant comparativement aux interactions adsorbant-adsorbant. Certaines isothermes sont parfaitement réversibles (type I, II, III et VI), d'autres présentent, en revanche, une boucle d'hystérésis

(type IV et V). Une telle boucle, qui peut présenter une allure de type H1, H2, H3, ou H4 dans la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC) [73], rend compte de la condensation capillaire dans les mésopores.

L'isotherme de type I: est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre, suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification d'IUPAC. Mais, ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier, est la quantité nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface du solide.

L'isotherme de type II: est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, cette isotherme est généralement obtenue pour des adsorbants non poreux ou macroporeux, à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Cette isotherme présente également une partie caractéristique d'une adsorption multicouche aux pressions élevées.

L'isotherme de type III: rarement rencontrées, elle montre une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite.

Les isothermes de types IV et V: ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes, lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres, appelés mésopores (les diamètres sont compris entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat [74,75]. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat.



L'isotherme de type VI: est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche, ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes, et relèvent d'une combinaison de plusieurs types de courbes présentés dans la figure 2.

## **I.2. Les principaux modèles d'équilibre d'adsorption**

Plusieurs modèles empiriques et théoriques ont été développés pour caractériser les phénomènes d'adsorption. Les hypothèses proposées varient d'un modèle à l'autre. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin déterminent et caractérisent l'évolution de la chaleur d'adsorption, avec un recouvrement qui diffère d'un modèle à l'autre. En outre, l'approche via la thermodynamique statistique du modèle de Langmuir permettra d'obtenir l'expression du coefficient d'adsorption.

### **I.2.1. Isotherme de Langmuir**

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir [76,77] en 1916. Grâce à sa simplicité, ce modèle est utilisé le plus couramment pour décrire mathématiquement l'adsorption totale. Pour cette théorie, on considère qu'une seule couche (monocouche) peut être adsorbée à la surface du solide, et qu'il y'a seulement une interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant tout en négligeant l'interaction entre les molécules adsorbées.

Au terme général, le modèle repose sur trois hypothèses (Ruthven1984):

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche;
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.



**Figure 3:** Modèle d'adsorption en monocouche.

De ce fait, quel que soit le recouvrement de la surface, la chaleur d'adsorption de l'espèce adsorbée reste constante. La variation de l'adsorption avec la pression aboutie à la mise en place graduelle d'une monocouche (figure 3). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption (ou  $\theta$ : le taux de recouvrement) est proportionnel à la pression  $P$  et au nombre de sites vacants  $(1-\theta)$ .

L'équilibre d'adsorption-désorption est représenté par l'équation suivante:



Avec :  $A_g$ : Molécule dans la phase gazeuse;  
 $S$  : Site libre sur la surface de l'adsorbant;  
 $A_{ad}$ : Molécule d'adsorbat.

La vitesse d'adsorption s'écrit:

$$v_a = k_a \times P_A(1 - \theta) \quad (\text{I-8})$$

Tel que  $k_a = A_a \times \exp\left(-\frac{E_{ads}^a}{RT}\right)$

Avec:  $k_a$ : Constante de vitesse d'adsorption;  
 $A_a$ : Facteur pré-exponentiel;  
 $E_{ads}^a$ : Énergie d'activation d'adsorption;  
 $R$ : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ );  
 $T$ : Température;  
 $P_A$ : Pression de A;  
 $\theta$ : Recouvrement de la surface en espèce A.

D'autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées  $\theta$ :

La vitesse de désorption s'écrit:

$$v_d = k_d \times \theta \quad (\text{I-9})$$

Avec :  $k_d = A_d \exp\left(-\frac{E_{des}^a}{RT}\right)$

$k_d$ : Constante de vitesse de désorption;

$A_d$ : Facteur pré-exponentiel;

$E_{des}^a$ : Énergie d'activation de désorption.

A l'équilibre dynamique, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, et la combinaison des équations (I-8) et (I-9) conduit à l'isotherme de Langmuir.

$v_a = v_d$  est vérifiée, soit:

$$k_a \times P_A(1 - \theta) = k_d \times \theta$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d} P_A$$

Ou bien encore  $\frac{\theta}{1 - \theta} = KP_A$

$$\theta = \frac{KP_A}{1 + KP_A} \quad (\text{I-10})$$

Avec :  $K = \frac{k_a}{k_d}$  : coefficient d'adsorption

La chaleur d'adsorption  $E = E_{des}^a - E_{ads}^a$

En insérant  $\theta = \frac{Q_a}{Q_m}$  dans l'équation (I-10), l'isotherme peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m} \times \frac{1}{P} \quad (\text{I-11})$$

Où  $\theta$ : Taux de recouvrement de la surface;

$Q_a$ : Quantité d'adsorbat (mol/g);

$Q_m$ : Quantité d'adsorbat maximale pour former une monocouche (mol/g);

$P$ : Pression partielle de vapeur (torr);

$K$ : Constante d'équilibre d'adsorption ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ).

La constante de Langmuir  $K$ , dépendant de la température selon une loi d'Arrhenius, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité

est forte. La pente de  $\frac{1}{Q_a} = f\left(\frac{1}{P}\right)$  donne  $Q_m$ , ce qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

### I.2.2. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)

Pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmet et Teller [78] ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de (B.E.T). Ce modèle tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées: les interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure 4).

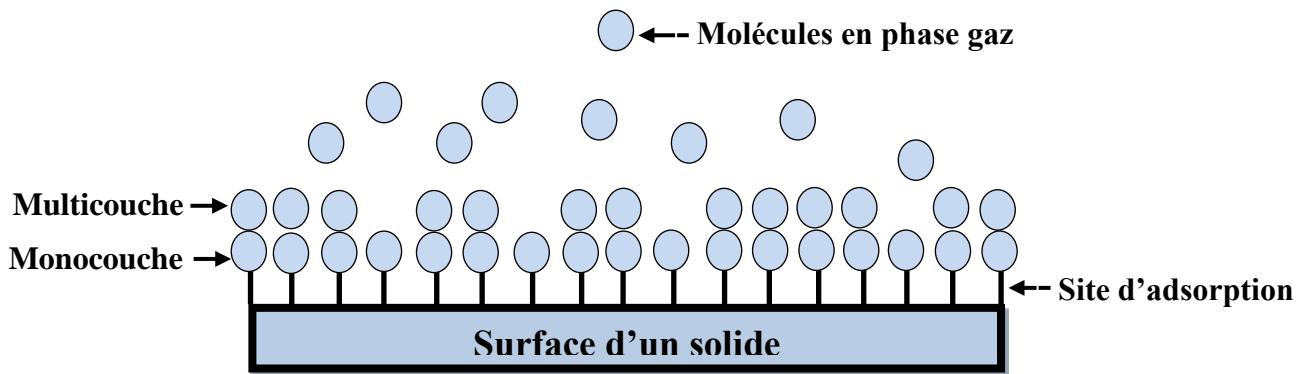


Figure 4: Modèle d'adsorptions multicouches.

Ce modèle est décrit par l'équation de B.E.T.

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \quad (\text{I-12})$$

Où  $P$ : Pression de vapeur de l'adsorbat mesurée;

$P_0$ : Pression de saturation à la température mesurée;

$V_a$ : Volume adsorbé à la pression d'équilibre  $P$ ;

$V_m$ : Volume adsorbé correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide;

$C$ : Constante de B.E.T qui dépend de la chaleur d'adsorption.

La constante de B.E.T est donnée par l'équation suivante:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{I-13})$$

Avec  $E_1$  est la chaleur d'adsorption de la première couche et  $E_L$  la chaleur de liquéfaction. La constante  $C$  est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide.

L'équation (I- 12) est en général valable dans le domaine  $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$  où l'on obtient une

droite en traçant  $\frac{P}{V(P_0-P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ .

La critique de cette théorie porte essentiellement sur deux points: les hypothèses de départ et le domaine d'application. En ce qui concerne la première couche adsorbée, les critiques sont celles émises pour la théorie de Langmuir. De plus, en ce qui concerne les couches supérieures, si on néglige les interactions latérales, il est difficile d'admettre la condensation de l'adsorbat sous forme liquide, ce qui impliquerait obligatoirement des interactions latérales. D'autre part, si l'adsorption est confondue à la condensation, il n'y aurait pas de raison pour qu'elle se produise à  $P < P_0$ . Par ailleurs, la diminution de l'énergie d'adsorption avec la distance à la surface est négligée.

Le deuxième type de critique concerne le recours à cette théorie pour la caractérisation des solides poreux. En effet, cette théorie suppose que l'adsorption ait lieu sur une surface plane, et la porosité modifie considérablement les conditions de formation de la couche adsorbée, qu'il s'agisse d'une augmentation du potentiel d'adsorption dans les pores de faibles dimensions ou de la condensation capillaire dans les mésopores. La condensation capillaire n'influe pas considérablement sur la détermination de  $V_m$ , dans la mesure où elle se manifeste généralement à des pressions proches de  $P_0$  ( $P/P_0 \geq 0.4$ ) et donc en dehors du domaine de mesure de  $V_m$ . En revanche, le volume complètement adsorbé dans la monocouche peut être fortement surestimé à cause du remplissage des micropores qui se fait à très faible pression. Néanmoins, cette technique constitue une méthode universelle et incontournable pour la détermination des aires spécifiques.

Plusieurs modèles ont été élaborés afin de remédier les faiblesses de cette théorie en tenant compte notamment des interactions latérales et de la diminution des énergies des couches successives en fonction de la distance à la surface [Young et Crowell, 1967].

L'isotherme de Langmuir n'est pas représentative de nombreuses observations expérimentales. Cela tient au fait que les surfaces étudiées ne sont pas uniformes et qu'il peut exister entre les molécules adsorbées des interactions. Ces deux particularités se manifestent notamment sur l'évolution de la chaleur d'adsorption avec le recouvrement. En effet, il est

souvent observé une diminution de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du recouvrement de la surface par les espèces adsorbées.

Il existe d'autres modèles de grand intérêt dans les résultats expérimentaux et qui tiennent en compte de l'hétérogénéité de la surface. Les plus simples sont ceux de Freundlich et de Temkin qui découlent du modèle de Langmuir en introduisant la notion de distribution de sites d'énergie.

### I.2.3. Modèle de Freundlich

En 1926 Freundlich avait établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut pas dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut être diminuée par les groupements fonctionnels de la surface.

En se basant sur ces constatations, l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante [79]:

$$Q = k_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I-14})$$

Avec  $Q$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol/g);  
 $C_e$ : Concentration à l'équilibre (torr.μmol/g);  
 $k_f$ : Constante de Freundlich (mmol<sup>1-1/n</sup>.m<sup>31/n</sup>.g<sup>-1</sup>);  
 $n$ : Coefficient de Freundlich (Torr<sup>-1</sup>).

Les deux constantes  $K_f$  et  $n$  ( $n \geq 1$ ) dépendant de la température ( $K_f$  et  $n$  diminuent lorsque la température augmente)

Le modèle de Freundlich décrit une variation exponentielle de la chaleur d'adsorption avec le recouvrement de la surface [70].

L'expression suivante est obtenue à partir de l'équation de Langmuir généralisée pour les faibles valeurs de  $\theta$ :

$$\ln\theta = \frac{RT}{E_0} \times \ln(K_0P) \quad (\text{I-15})$$

Le taux de recouvrement, pour ce modèle, augmente à l'infini avec l'augmentation de pression au lieu de tendre de manière asymptotique vers 1.

#### I.2.4. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhev ont développé un modèle appelé Temkin 1940; celui-ci repose sur une hypothèse principale. En l'occurrence, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbant décroît linéairement avec un taux de recouvrement  $\theta$ .

C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène (TOTH, 1971).

$$E = E_0(1 - \alpha \times \theta) \quad (\text{I-16})$$

Avec  $E_0$ : chaleur d'adsorption à  $\theta = 0$ ;  
 $\theta$ : Taux de recouvrement de la surface en espèce adsorbée;  
 $\alpha$ : Constante.

A partir de l'expression généralisée de Langmuir pour une distribution continue:

$$\theta = \int_{E_1}^{E_0} \frac{K(E)P}{1+K(E)P} \times f(E)dE \quad (\text{I-17})$$

Avec  $f(E) = \frac{1}{\Delta E}$  la fonction de distribution ( $\Delta E = E_0 - E_1$ ).

En négligeant la variation du facteur pré-exponentiel avec T, on obtient:

$$\theta = \int_{E_1}^{E_0} \left[ \frac{KP \exp\left(\frac{E}{RT}\right)}{1+KP \exp\left(\frac{E}{RT}\right)} \right] \times \frac{dE}{\Delta E} \quad (\text{I-18})$$

Soit :

$$\theta = \frac{RT}{E_0 - E_1} \times \ln \left[ \frac{1+K_0P}{1+K_1P} \right] \quad (\text{I-19})$$

Avec  $P$ : Pression d'adsorption;  
 $K_0 = C_0 \times \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right)$  Coefficient d'adsorption à  $\theta = 0$ ;  
 $K_1 = C_1 \times \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right)$  Coefficient d'adsorption à  $\theta = 1$ .

Dont les expressions déterminées par la thermodynamique statistique sont similaires à l'équation (I-19).

Dans un large domaine de pression:  $K_1P \ll 1 \ll K_0P$ , on obtient alors l'expression de l'isotherme de Temkin:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta E} \times \ln[K_0P] = a \ln(P) + c \quad (\text{I-20})$$

### I.3. Approche statistique et coefficient d'adsorption

La thermodynamique statistique contribue à accéder à l'expression du coefficient d'adsorption.

L'adsorption est représentée par:



Soient:  $N_S$ : Nombre de sites non recouverts à l'équilibre;

$N_g$ : Nombre total de molécules en phase gaz;

$N_a$ : Nombre total de molécules d'adsorbat;

$V$ : Volume de la phase gaz;

$S$ : Aire de la surface d'adsorption.

La concentration des molécules en phase gaz est:  $C_g = \frac{N_g}{V}$

La concentration des sites d'adsorption est:  $C_S = \frac{N_S}{S}$

La concentration des molécules d'adsorbat est:  $C_a = \frac{N_a}{S}$

La constante d'équilibre thermodynamique s'exprime par la relation suivante:

$$K_C = \frac{C_a}{C_g C_S} = \frac{N_a}{\left(\frac{N_g}{V}\right) N_S} \quad (\text{I-22})$$

Si on introduit les fonctions de partition (les nombres de molécules étant proportionnels aux fonctions de partition), on aura l'expression suivante:

$$K_C = \frac{f_a}{F_g f_S} \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-23})$$

Avec  $f_a$ : Fonction de partition pour les molécules d'adsorbat;



$f_S$ : Fonction de partition pour les sites de la surface;

$F_g$ : Fonction de partition par unité de volume pour les molécules de gaz;

$E$ : Chaleur d'adsorption (par mole de molécules adsorbées) à 0 K.

En introduisant le taux de recouvrement  $\theta$  de l'espèce A à l'équilibre et on obtient:

$$\frac{C_a}{C_S} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{I-24})$$

et

$$\frac{\theta}{1-\theta} = C_g \times \frac{f_a}{F_g f_S} \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-25})$$

La concentration  $C_g$  peut être remplacé par  $\frac{P}{R \times T}$ , et  $F_g$  sera exprimée par cette équation:

$$F_g = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times b_g \quad (\text{I-26})$$

$h^3$ : Contribution de la translation;

$b_g$ : Contribution de la rotation et de la vibration.

Les sites d'adsorption ayant très peu de liberté de mouvement,  $f_S = 1$ .

On considère deux cas pour la fonction de partition des molécules d'adsorbat:

➤ Le premier cas se présente lorsqu'une molécule d'adsorbat est dite localisée. Elle perd alors tous ses degrés de liberté de translation et la fonction de partition  $f_a$  ne prend plus en compte que les contributions de la rotation et de la vibration que l'on note  $b_a$ .

$b_a$  et  $b_g$  n'étant que de l'ordre de quelques unités; on pourra les négliger par rapport à la contribution de la fonction de partition de translation des molécules de gaz. L'équation (I-25) peut alors s'écrire:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = P \times \frac{h^3}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}} \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-27})$$

D'où l'expression du coefficient d'adsorption:

$$K = \frac{h^3}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}} \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-28})$$

Une molécule d'adsorbat localisée n'est pas incompatible avec une mobilité sur la surface. La mobilité de la molécule sera d'autant plus favorisée que la barrière d'énergie de diffusion à

franchir sera basse. Cependant le temps de séjour de la molécule sur son site d'adsorption est beaucoup plus grand (facteur  $\approx 10^4$ ) en comparant le temps de parcours pour se déplacer d'un site à un autre; et dans ce cas la molécule peut se considérer comme localisée.

➤ Le deuxième cas se présente lorsque les molécules d'adsorbat sont non localisées. Dans ce cas, les molécules ne peuvent être rattachées à des sites définis; au contraire, elles se déplacent dans le plan de la surface sans aucune contrainte. Ainsi la concentration en sites de surface n'intervient pas dans la relation de la constante d'équilibre thermodynamique, et donc elle s'écrit:

$$K_C = \frac{C_a}{C_g} = \frac{N_a/S}{N_g/V} \quad (\text{I-29})$$

C'est en introduisant les fonctions de partition par unité de surface  $F_a$  pour les molécules d'adsorbat, et par unité de volume  $F_g$  pour les molécules de gaz on obtient:

$$\frac{C_a}{C_g} = \frac{F_a}{F_g} \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-30})$$

Les deux degrés de liberté de translation ainsi que des contributions de la rotation et de la vibration seront introduits dans le plan par la fonction de partition de la molécule d'adsorbat. Cette fonction s'écrit:

$$F_a = \frac{2\pi mkT}{h^2} \times b_a \quad (\text{I-31})$$

On obtient ainsi:

$$\frac{C_a}{C_g} = \frac{h}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \times \frac{b_a}{b_g} \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-32})$$

On considère  $L$  le nombre total de molécules adsorbées par  $\text{cm}^2$  quand la surface est totalement recouverte,  $C_a$  est égal à  $L\theta$ ; on obtient l'expression suivante du taux de recouvrement:

$$\theta = P \times \frac{h}{L(2\pi m)^{\frac{1}{2}}(kT)^{\frac{3}{2}}} \times \frac{b_a}{b_g} \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-33})$$

Comme nous l'avons signalé précédemment, la chaleur d'adsorption était obtenue pour une température de 0 K. A partir de ce point de vue, on notera la négligence, dans le cas fréquent où  $E \gg RT$ , de l'écart entre la chaleur d'adsorption à la température  $T$  et celle à 0 K.

En général, la différence entre ces grandeurs est inférieure à l'incertitude expérimentale sur  $E$ . Cependant, le calcul de cette différence est toujours possible, qui vaut au maximum quelques  $RT$  [80]:

$$E(T) = E(0K) - (m + 1)RT \quad (\text{I-34})$$

avec  $m$ :  $\frac{1}{2}$  du nombre de degrés de liberté perdus par la molécule de gaz à l'adsorption.

## II. Les principales techniques de détermination des chaleurs d'adsorption

Lors de la collision d'une molécule de gaz avec la surface d'un solide, hormis le choc élastique deux étapes principales peuvent se produire:

- la capture de la molécule dans un puit de physisorption;
- l'adsorption dissociative ou non dans un puit de chimisorption.

Ces phénomènes sont généralement représentés sur un diagramme de Lennard-Jones (figure 5) sur lequel est portée l'évolution de l'énergie potentielle du système adsorbat-adsorbant en fonction de la distance molécule-surface. Pour une molécule chimisorbée le puit de potentiel est plus profond et la distance à la surface plus courte que pour une molécule physisorbée. Il se forme en effet au cours de la chimisorption une véritable liaison chimique (ionique ou covalente) entre l'adsorbat et un atome (ou groupe d'atomes) de la surface cristalline.

La force de cette liaison chimique est liée à la profondeur du puits de potentiel qui correspond à l'énergie d'adsorption. Cette énergie d'adsorption est négative. On l'associe souvent à l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H_{ads}$ . La chaleur d'adsorption, notée  $E$ , qui est quant à elle une quantité positive est l'opposée de l'enthalpie d'adsorption.

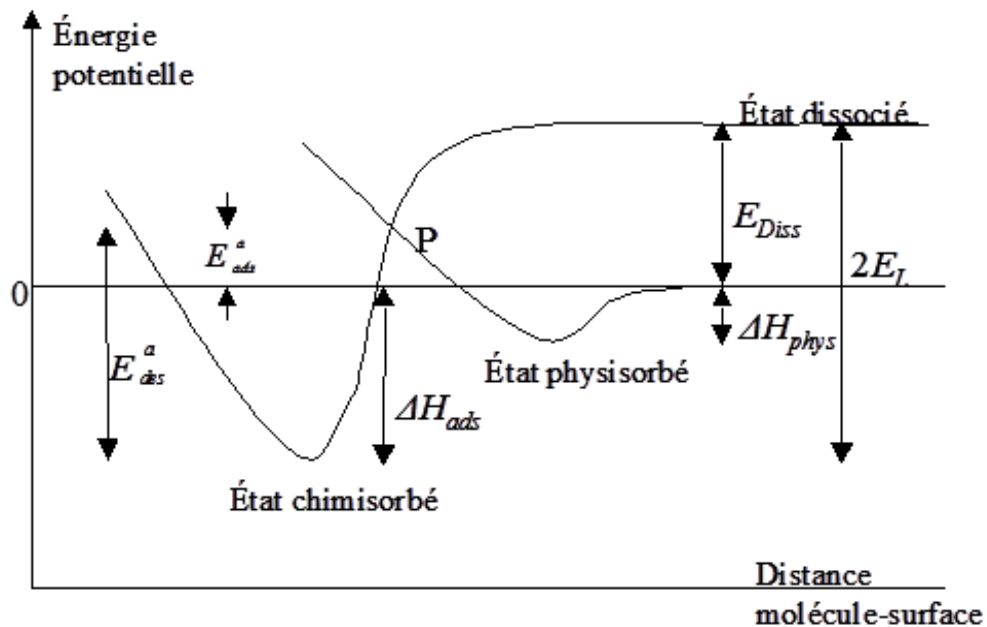


Figure 5: Diagramme de Lennard-Jones pour la chimisorption dissociative.

Dans le cas où l'adsorption n'est pas activée (point de rencontre P des courbes d'énergie potentielle de physisorption et de chimisorption au-dessous de l'axe des abscisses) l'énergie d'adsorption est assimilée à l'énergie d'activation de désorption:

$$\Delta H_{ads} = E_{des}^a \quad (I-35)$$

Dans le cas d'une adsorption activée, situation cependant peu rencontrée dans le cas de gaz simples sur solides propres (point de rencontre P au-dessus de l'axe des abscisses), l'énergie d'adsorption est alors donnée par la relation:

$$\Delta H_{ads} = E_{des}^a - E_{ads}^a \quad (I-36)$$

Concernant la chimisorption (non activée) dissociative d'une molécule telle l'oxygène, l'énergie d'adsorption est donnée par la relation suivante:

$$\Delta H_{ads} = E_{Diss} - 2E_L \quad (I-37)$$

Avec  $E_{Diss}$ : Énergie de dissociation de la molécule;

$E_L$ : Énergie de liaison d'un atome avec la surface.

La surface d'un matériau cristallin présentant des hétérogénéités, ceci conduit à des sites plus ou moins réactifs pouvant adsorber les molécules des diverses manières.

La détermination de la chaleur mise en jeu lors de l'adsorption peut être réalisée soit par des méthodes calorimétriques [50] ou non calorimétriques telles que celles mettant en jeu des isothermes d'adsorption et l'application de l'équation de Clausius-Clapeyron à partir des méthodes dites isostériques ou des méthodes (thermogravimétrie [81] manométrie [70], chromatographique [82–84], ou infrarouge [55,85–87], la désorption à température programmée) [82,88], ou bien encore les méthodes basées sur l'équilibre d'adsorption en association avec des expériences à température programmée dénommées méthodes (AEIR) [55,83,84] et (TPAE) [57,89].

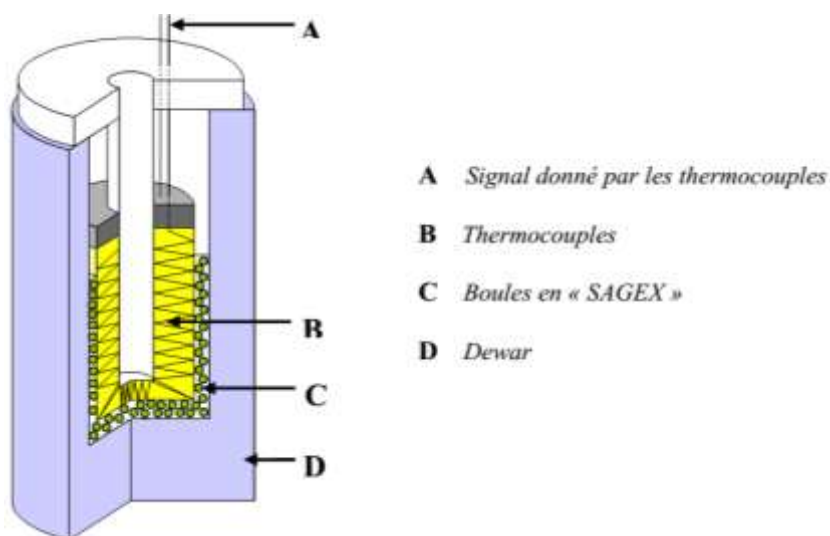
## II.1. Application des méthodes calorimétriques

La connaissance des chaleurs dégagées peut s'avérer très utile. Ces dernières sont déterminées par des méthodes calorimétriques. Un calorimètre est essentiellement constitué par une enceinte expérimentale dans laquelle se produisent les phénomènes thermiques à mesurer. Selon la quantité de chaleur échangée entre les deux enceintes, différents types ont été

développés depuis le calorimètre à glace du chimiste Antoine Lavoisier (1789), jusqu'à des versions quasi-adiabatiques de sir James Dewar (1891) puis des microcalorimètres isotherme à thermopiles et à compensation Joule Peltier par le chimiste Albert Tian à Marseille (1947).

Généralement, les principaux types d'appareils sont les calorimètres adiabatiques de type conduction ou flux métriques du type Tian-Calvet [90] ou des calorimètres différentiels à balayage (DSC) [91,92].

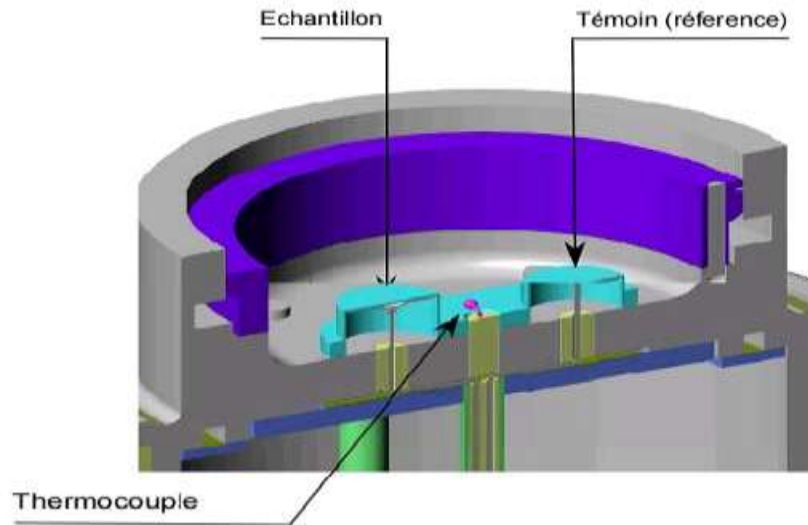
- Le calorimètre adiabatique est un calorimètre qui nous permet de mesurer l'élévation de température dans l'enceinte interne qui remonte à la quantité de chaleur produite ou absorbée.
- Le calorimètre à conduction du type Tian-Calvet (figure 6) est celui qui présente une solution intermédiaire entre les deux cités ci-dessus à savoir l'utilisation de thermocouples qui réalisent à la fois les fuites thermiques et la mesure du flux de chaleur. Ce dernier type d'appareil présente une plus grande sensibilité, et le plus utilisés (Thibault-Starzyk, 2004).



**Figure 6:** Représentation schématique du calorimètre du type Tian-Calvet.

La méthode la plus répandue pour l'étude des interactions gaz-solide et des réactions catalytiques est celle utilisant les calorimètres différentiels à balayage (DSC) (figure 7). Ces calorimètres sont basés sur la mesure du flux de chaleur différentielle nécessaire pour maintenir l'échantillon à étudier et une référence inerte à même température. L'échantillon et la référence sont soumis à un programme de température contrôlée. Très souvent, ce type de

calorimètre est généralement couplé à un appareil de mesure volumétrique permettant ainsi la détermination volumétrique des quantités de gaz adsorbé.



**Figure 7:** Photo du calorimètre différentiel à balayage (DSC)

Généralement la mesure de l'énergie libérée lors de l'adsorption d'espèces sur la surface du solide, la technique de calorimétrie d'adsorption par doses est la plus appropriée. Le principe est d'envoyer des incréments successifs du gaz sur les solides puis attendre l'équilibre thermique entre chaque incrément. Pour chaque dose, il est possible de déterminer la quantité adsorbée et la chaleur intégrale dégagée. Les doses envoyées sont faibles afin de suivre l'évolution du phénomène en fonction du recouvrement [93].

Cette approche permet d'avoir accès à des valeurs de la chaleur intégrale molaire  $Q^{int}$  totale libérée par une mole d'adsorbat sur une surface à un recouvrement fixe. Elle est tracée en fonction des quantités adsorbées. Ce mode de représentation ne fournit qu'une valeur moyenne de la chaleur d'adsorption bien qu'il permette de caractériser les domaines de recouvrement à chaleur d'adsorption constante [94]. La chaleur intégrale molaire est représentée dans la pression d'équilibre suivante:  $q_{mol} = \left( \frac{Q^{int}}{n_{ads}} \right)_p$  exprimée dans  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Ainsi, Il est possible de représenter la variation des chaleurs différentielles  $Q^{diff}$  (correspond à la chaleur molaire de chaque dose d'adsorbat) en fonction des quantités adsorbées.

$$Q^{diff} = \frac{\partial Q^{totale}}{\partial n_{ads}} \quad (\text{I-38})$$

L'attribution de ces divers paliers d'énergie obtenus n'est pas toujours simple: on ne peut faire la distinction entre la contribution des sites d'adsorption et le mode d'adsorption de la

molécule, linéaire ou autre [95,96] Selon Watwe et coll. il est montré, pour des mesures réalisées sur catalyseurs supportés, que les valeurs de chaleurs d'adsorption différentielles obtenues pour CO dans certaines conditions expérimentales ne sont en fait qu'une valeur moyenne causée par une adsorption "chromatographique" des molécules CO dans le lit catalytique. De ce fait, d'après les auteurs [95], pour un recouvrement apparent donné, la chaleur d'adsorption varie avec la température d'adsorption. À titre d'exemple, une mesure à 573 K donne une chaleur d'adsorption de CO à  $\theta \approx 0$  sur 1% Pt/BaK-L zéolite de 175 kJ/mol par rapport à la valeur de 130 kJ/mol obtenue à 403 K. Les deux auteurs attribuent cette différence à un recouvrement moyen supérieur à 403 K dû à une absence d'équilibre d'adsorption dans le lit du solide.

Enfin, la calorimétrie, qui est utilisée aussi bien dans le cas des monocristaux que dans celui des catalyseurs supportés, reste cependant une méthode très sensible aux problèmes de contamination [97], il suffit par exemple d'une contamination par O<sub>2</sub> de l'hydrogène utilisé lors de la réduction pour que les chaleurs observées soient affectées. Donc, les conditions opératoires utilisées sont souvent très rigoureuses : les échantillons sont initialement prétraités ex-situ dans une cellule en Pyrex qui est scellée puis finalement brisée une fois introduite dans l'enceinte calorimétrique après l'obtention de l'équilibre thermique [95,98].

La méthode calorimétrique reste la méthode la plus utilisée pour la détermination la chaleur d'adsorption d'une façon directe sans avoir recours à un modèle d'adsorption théorique.

L'application de la méthode calorimétrique à la caractérisation de l'adsorption des COVs est très large, en particulier sur les zéolithes et les oxydes métalliques (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>), la chaleur d'adsorption diminue avec l'augmentation du recouvrement pour certains solides [99,100]. Par contre, elle augmente avec l'augmentation du recouvrement de la surface pour d'autres [101,102].

Plusieurs termes de chaleur caractéristique de l'adsorption ont été définis: chaleur intégrale ( $Q^{int}$ ) et chaleur différentielle ( $Q^{diff}$ ).

#### - Chaleur intégrale d'adsorption

La chaleur intégrale d'adsorption  $Q^{int}$  est la quantité de chaleur reçue par le système quand  $n^\sigma$  moles sont adsorbées à température constante sur un adsorbant placé initialement sous vide.



Pour un système adsorbat/adsorbant donné, elle est fonction de la température  $T$ , de la masse  $M_s$  du solide et du nombre des moles adsorbées  $n^\sigma$ . Cette chaleur intègre uniquement le phénomène d'adsorption, car l'effet thermique dû à la détente isotherme d'un gaz considéré comme parfait est nul.

Il est donc possible de relier directement  $Q^{int}$  à la variation d'énergie interne  $\Delta U$  du système car il n'y a pas d'échange de travail avec l'extérieur:

$$\Delta U = Q^{int} \quad (I-39)$$

On peut aussi exprimer la variation d'énergie interne en fonction des énergies internes molaires,  $U^\sigma$  de la phase adsorbée et  $U^g$  de la phase gaz (avec  $n$  moles de gaz):

$$\Delta U = (n - n^\sigma)u^g + n^\sigma u^\sigma - nu^\sigma \quad (I-40)$$

Soit:

$$Q^{int} = n^\sigma(u^\sigma - u^g) = n^\sigma \Delta U_{ads} \quad (I-41)$$

Où  $\Delta U_{ads}$  est l'énergie interne molaire d'adsorption.

#### - Chaleur différentielle d'adsorption

La chaleur différentielle d'adsorption est définie comme la dérivée de la chaleur intégrale  $Q^{int}$  par rapport à  $n^\sigma$ , en considérant la température  $T$  et l'aire  $A$  de la surface d'adsorbant constantes:

$$Q_{diff} = \left( \frac{\partial Q^{int}}{\partial n^\sigma} \right)_{T,A} \quad (I-42)$$

D'où, en reprenant l'équation  $Q^{int} = n^\sigma(u^\sigma - u^g) = n^\sigma \Delta U_{ads}$  (I-41):

$$Q_{diff} = u^\sigma - u^g + n^\sigma \left( \frac{\partial u^\sigma}{\partial n^\sigma} \right)_{T,A} \quad (I-43)$$

Quand on introduit l'énergie différentielle surfacique  $\dot{u}^\sigma$  définie par l'expression:

$$\dot{u}^\sigma = u^\sigma + n^\sigma \left( \frac{\partial u^\sigma}{\partial n^\sigma} \right)_{T,A} \quad (I-44)$$

On obtient:

$$Q_{diff} = \dot{u}^\sigma - u^g \quad (I-45)$$

On peut aussi écrire la chaleur différentielle d'adsorption de la façon suivante:

$$Q_{diff} = h^{\sigma} - h^g + RT + n^{\sigma} \left( \frac{\partial u^{\sigma}}{\partial n^{\sigma}} \right)_{T,A} \quad (I-46)$$

$$Q_{diff} = \dot{h}^{\sigma} - h^g + RT \quad (I-47)$$

$$Q_{diff} = \Delta \dot{h}_{ads} + RT \quad (I-48)$$

Où  $\Delta \dot{h}_{ads}$  est l'enthalpie différentielle d'adsorption. Pour que cette chaleur différentielle coïncide directement avec une chaleur expérimentale, il faut que l'augmentation relative du nombre de moles d'adsorbat soit assimilable à une quantité infiniment petite et que la mesure soit réalisée en système fermé dans une cellule à volume constant pour négliger le terme  $PdV$ .

La chaleur intégrale d'adsorption s'obtient par intégration de la chaleur différentielle pour une quantité d'adsorbat donnée.

## II.2. Application des méthodes non-calorimétrique

La mesure de la chaleur d'adsorption peut se faire aussi d'une manière indirecte par des méthodes non-calorimétrique basée sur l'équilibre d'adsorption, telle la désorption à température programmée, la méthode isostérique et la méthode TPAE.

### II.2.1. Désorption à température programmée (DTP)

La thermodésorption programmée, dite désorption à température programmée (DTP), des molécules adsorbées, se définit comme étant une technique d'analyse thermique couramment utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre. D'un point de vue macroscopique, cette technique expérimentale permet de caractériser l'énergie des différents sites d'adsorption pour un système adsorbant-adsorbat donnée. Cependant, il y a une relation forte entre les spectres de thermodésorption et leur interprétation d'une part et les conditions opératoires utilisées d'autre part.

En effet, la désorption a, généralement, lieu en régime cinétique, c'est-à-dire hors des conditions d'équilibre, ce qui confère à la méthode des limitations intrinsèques [103] qui sont examinées ci-dessous.

Les échantillons, en thermodésorption programmée, dans lesquelles différentes molécules sont adsorbées, sont soumis à une élévation de température, qui provoque la désorption progressive des molécules adsorbées dans le solide adsorbant.

Le principe de la DTP repose sur l'hypothèse selon laquelle, dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, la température de désorption d'une espèce adsorbée dépend essentiellement de la force du site sur lequel elle est adsorbée: plus le site est fort, plus l'énergie à fournir pour désorber une molécule est grande et plus la température de désorption est élevée.

Pour mettre en œuvre cette technique, plusieurs types d'appareils sont utilisés:

- les appareils qui fonctionnent sous ultravide (pression inférieure à  $10^{-9}$  torr), généralement utilisés pour étudier la désorption d'espèces adsorbées sur des monocristaux;
- les appareils qui utilisent un vide secondaire (pression de l'ordre de  $10^{-6}$  torr);
- les appareils qui utilisent un courant de gaz inerte pour entraîner les molécules qui désorbent du solide.

Il est possible que les molécules désorbées peuvent soit se réadsorber sur des sites libres, soit retourné dans le milieu environnant pour les détecter [104].

Parmi les méthodes de détection la plus utilisée sont en général soit un spectromètre de masse [105] soit un chromatographe [84,106] soit un spectromètre IR [55,85,86,89,107].

Cette technique permet de suivre la pression partielle  $P$  de chaque constituant au cours de l'élévation de température. Comme  $P$  est proportionnel à la vitesse de désorption.

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu \times \theta \times n \times \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{I-49})$$

Où  $E_d$ : Énergie d'activation de désorption (J/mol);

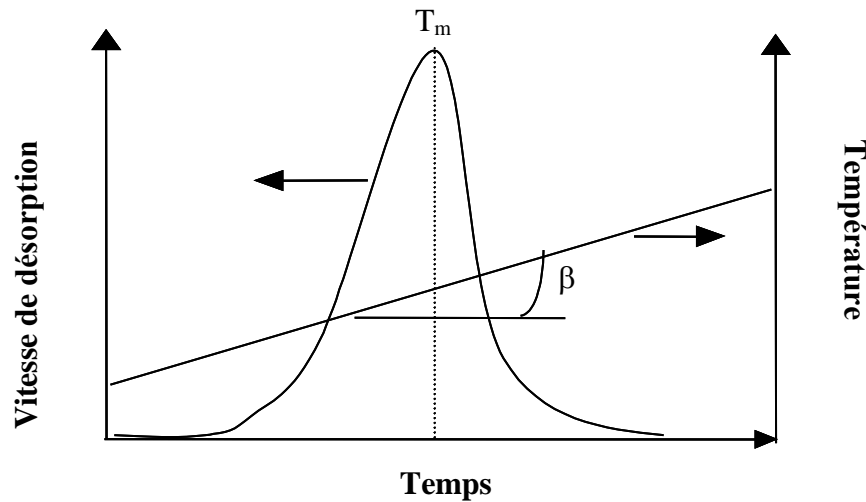
$R$ : Constante des gaz parfaits = 8,314 (J/(mol.K));

$\nu$ : Facteur pré-exponentiel;

$n$ : Ordre de la réaction.

Au cours du temps et en fonction de la température de l'adsorbant, la mesure de la quantité de chaque espèce désorbée permet l'établissement du spectre de thermodésorption sur lequel se manifeste un seul pic de DTP dans le cas des surfaces homogènes et plusieurs pics de

désorption dans le cas des surfaces hétérogènes. La forme et la position des pics renseignent sur le processus de désorption et permet l'extraction de valeurs des énergies d'activation liées au phénomène de désorption. La figure 8 représente un spectre DTP avec implication d'un seul type de site à l'allure.



**Figure 8:** Spectre de DTP type (un seul type de site).

A partir de la relation (pour  $n=1$ , obtenue en considérant la dérivée seconde de la vitesse est nulle au maximum du pic), on trouve l'équation suivante:

$$E_d = R \times T_m \left[ \ln \left( \frac{v}{\beta} - \ln \left( \frac{Ln \frac{v}{\beta}}{T_m} \right) \right) \right] \quad (I-50)$$

(avec  $\beta$ : vitesse de montée de température) et connaissant la valeur de la température au maximum du pic  $T_m$ , l'énergie d'activation de désorption  $E_d$  (qui dans le cas d'une adsorption non activée correspond à la chaleur d'adsorption) peut être déterminée.

A partir de cette théorie exposée ci-dessus, relative aux surfaces, on remarque qu'un seul type de site est présenté. Cependant, cela pose un problème puisqu'une surface est, la plupart du temps, constituée de plusieurs types de sites associés à autant de valeurs d'énergie d'activation de désorption. En principe, chaque type de centre actif présent à la surface doit donc correspondre à un pic de DTP. L'interprétation des profils de spectres obtenus dans l'analyse des surfaces multi-sites est rendue souvent difficile en raison de la faible résolution temporelle de la technique de spectrométrie de DTP.

Les observations et les valeurs des énergies d'activation de désorption peuvent être également influencées par les conditions opératoires choisies pour réaliser les mesures de DTP. Parfois des gradients de température élevés à la surface de l'échantillon dégradent la résolution comme ils peuvent rendre un spectre inexploitable, d'où la nécessité d'un mode de chauffage permettant l'obtention d'une température de surface uniforme.

Néanmoins l'application de cette méthode doit prendre en considération les problèmes de diffusion des molécules en milieu poreux ainsi que des phénomènes de réadsorption qui peuvent faire chuter la valeur du facteur pré-exponentiel jusqu'à  $10^3 \text{ s}^{-1}$ . Ces phénomènes vont influencer les spectres de DTP, pouvant ainsi conduire à des valeurs d'énergie d'activation de désorption bien plus importantes que celles attendues (décalage des pics en température pouvant atteindre un certain degré) [108,109].

L'application de la DTP à la désorption des composés organiques volatils sous gaz inerte montre que les courbes de la vitesse de désorption sont asymétriques. Plusieurs études ont été menées sur le processus d'adsorption-désorption des dérivés benzéniques notamment la désorption de l'orthoxyène et du paraxyène sur des zéolithes types Si-MCM-41, Na-AlSi-MCM-41 et H-AlSi-MCM-41 [100,101], la désorption de l'orthoxyène sur des monolithes à base de carbone [112,113] et le styrène sur l'argent (Ag (111)) [114,115].

L'énergie d'activation de désorption des COVs dépend des propriétés physicochimiques des adsorbats telles que le moment dipolaire (polarisabilité), tension superficielle et le potentiel d'ionisation [116]. Les interactions mises en jeu sont faibles de type Van Der Waals entre les doubles liaisons (électrons  $\pi$ ) et les sites d'adsorption de la surface des solides [110,111].

Pour éviter ces phénomènes, d'autres types de méthodes de DTP dites "de seuil" ou la désorption à température programmée par intermittence (DTPI) mise au point par Joly et coll [117]. peuvent être également utilisées. En considérant que le taux de recouvrement reste quasi constant, il est possible d'écrire à partir de l'équation (I-51):

$$\left( \frac{\partial \ln V_d}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_\theta = - \frac{E_d}{R} \quad (\text{I-51})$$

Pratiquement, il s'agit d'interrompre la désorption par un brusque refroidissement. Il est ainsi possible d'obtenir plusieurs segments de désorption correspondant à différents domaines de température. Pour chaque segment, la droite d'Arrhenius donne le facteur pré-exponentiel  $v$  (ordonnée à l'origine) et l'énergie d'activation de désorption  $E_d$  (pente de la droite). De plus,

l'intégration des surfaces relative à chaque tronçon permet d'estimer le taux de recouvrement de la surface permettant de tracer les courbes  $E_d = f(\theta)$ .

### II.2.2. Chaleur isostérique

La méthode isostérique [118,119], consiste à calculer les enthalpies d'adsorption à partir de la connaissance des isothermes d'adsorption à des différentes températures [120–128]. Il est nécessaire pour cela de supposer que les mesures d'isothermes d'adsorption correspondent bien à un état d'équilibre d'adsorption et que le système est réversible du point de vue thermodynamique. Si ces hypothèses sont satisfaites, la détermination des enthalpies d'adsorption est alors basée sur la relation suivante:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_\theta = -\frac{Q_{isos}}{R} \quad (\text{I-52})$$

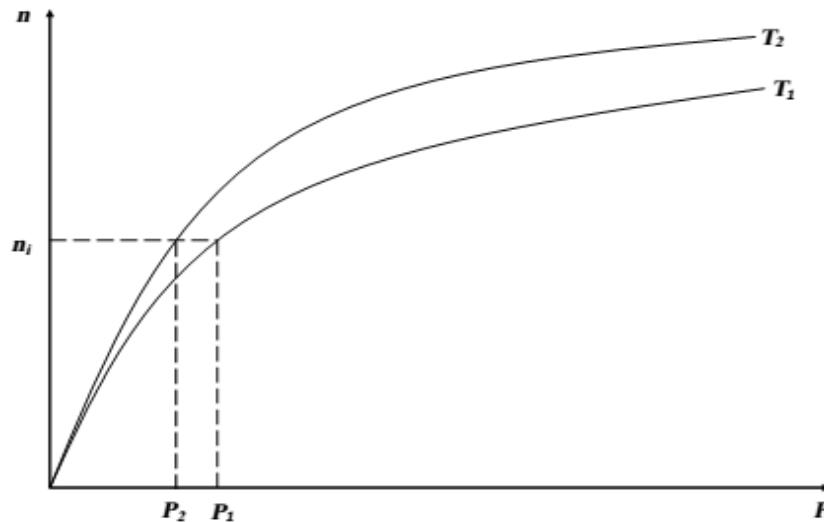
La chaleur d'adsorption isostérique, dans cette relation  $Q_{isos}$ , se définit comme étant la chaleur d'adsorption pour un recouvrement donné de la surface.

C'est la réalisation de différentes isothermes d'adsorption. On peut déterminer la quantité adsorbée sur la surface soit indirectement lors de la mesure de la pression résiduelle en phase gaz soit de manière directe en utilisant des techniques telles la spectroscopie Auger, la spectroscopie à haute résolution des niveaux d'énergie de cœur [129] ou bien la spectroscopie infrarouge en réflexion-absorption (IRRAS) [130].

Le tracé de deux isothermes d'adsorption à deux températures  $T_1$  et  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ), schématisé en figure 9, permet de déterminer les valeurs des pressions d'équilibres correspondant à une même quantité adsorbée  $Q_a$  en mol. Le calcul des enthalpies d'adsorption se fait alors grâce à l'équation (I-52).

$$Q_{isos} = -\frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad (\text{I-53})$$

Le calcul des enthalpies d'adsorption par cette méthode repose sur l'hypothèse que le système est parfaitement réversible, ce qui est le cas en physisorption mais pas en chimisorption ainsi que lorsque l'on travaille à très faible pression car l'équilibre n'est pas déterminé très précisément. Son utilisation requiert donc de travailler à des pressions assez élevées et de tracer au minimum deux isothermes d'adsorption avec un écart minimal de température de 10 K entre chaque isotherme.



**Figure 9:** Isotherme d'adsorption à deux températures  $T_1$  et  $T_2$ .

Une isostère  $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est obtenue à partir de ces différentes isothermes, tout en interpolant les valeurs de pression et de température pour une quantité adsorbée. La pente de l'isostère permet de remonter à la chaleur d'adsorption pour un recouvrement donné de la surface. En procédant avec plusieurs isobares ou isothermes [122], il est possible d'obtenir l'évolution de la chaleur d'adsorption avec le recouvrement. On peut obtenir les mêmes résultats en travaillant avec des isobares.

Les méthodes restent très sensibles aux conditions expérimentales, notamment celles basées sur l'application de l'équation de Clausius-Clapeyron. Ainsi, la valeur de la chaleur d'adsorption isostérique de  $\pm 8$  kJ/mol sera affectée par une incertitude sur la valeur de la température de  $\pm 2$  K [131].

### II.2.3. Méthode d'équilibre d'adsorption à température programmée (TPAE)

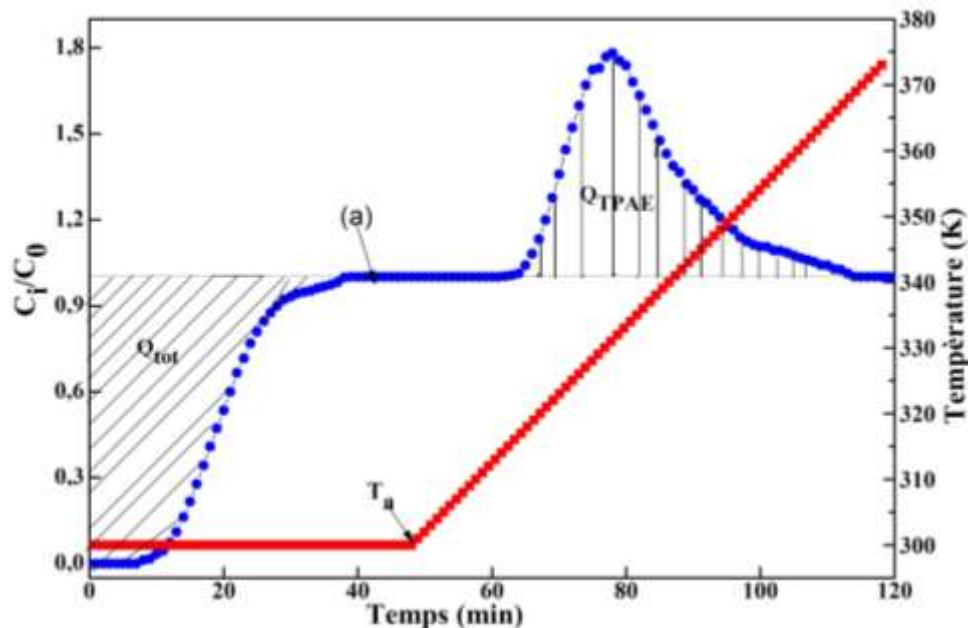
C'est une méthode utilisée pour la détermination de la chaleur d'adsorption, elle est basée sur les équilibres d'adsorption en considérant un modèle d'adsorption de type Langmuir et/ou Temkin [57,89]. Cette méthode est basée sur le fait que lors de l'augmentation de la température d'adsorption, la diminution du taux de recouvrement des espèces à leur équilibre d'adsorption conduit à une augmentation de la pression partielle du gaz adsorbé. La valeur de cette augmentation est fonction de paramètres expérimentaux: la masse de solide, la quantité adsorbée, la vitesse d'augmentation de la température et le débit gazeux total.

La méthode TPAE consiste à utiliser des conditions expérimentales conduisant à une augmentation suffisante de la pression d'adsorption de manière à la mesurer par une méthode

dynamique, en pouvant considérer que la variation de pression reste suffisamment modeste pour la considérer quasi-constante dans les formalismes mathématiques d'exploitation des données.

Expérimentalement, la méthode TPAE s'apparente aux méthodes de désorption à température programmée dans des conditions dynamiques avec un microréacteur. Cependant le flux de gaz inerte des méthodes DTP est remplacé par un flux contenant une pression partielle du gaz désorbant. La méthode d'analyse consiste à suivre l'évolution de la concentration de gaz désorbant dans le flux de sortie du réacteur en fonction de l'augmentation de la température d'adsorption. Ceci permet de déterminer l'évolution de la vitesse nette de désorption du gaz en fonction de la température d'adsorption qui donne par intégration l'évolution du recouvrement de la surface en fonction de  $T_a$  à une pression d'adsorption quasi constante.

Dans ce travail, les mesures ont été réalisées en utilisant un système d'analyse en phase gazeuse telle que la spectrométrie Infra-rouge décrite auparavant. La courbe typique ainsi obtenue est illustrée sur la figure 10.



**Figure 10:** La courbe typique de l'expérience réalisée lors de la méthode TPAE.

C'est en fonction de la température d'adsorption  $\theta = f(T_a)$  que l'analyse de courbe (a) de la figure 10 donne accès aux taux de recouvrement. La détermination du taux de recouvrement  $\theta$  est obtenue en faisant le rapport  $\frac{Q_{tot} - Q_{TPAE}(T_a)}{Q_m}$  où  $Q_{tot}$  est la quantité totale adsorbée à



température ambiante,  $Q_{TPAE}(T_a)$  est la quantité adsorbée à la température  $T_a$  et où  $Q_m$  représente la quantité adsorbée (nombre de mole d'une couche mono moléculaire d'adsorbat, calculé par l'équation de Langmuir).

Alors, la courbe expérimentale  $\theta = f(T_a)$  obtenue est comparée au modèle d'adsorption type Langmuir et/ou Temkin. Par l'utilisation de l'expression du coefficient d'adsorption déterminée par la thermodynamique statistique, on suppose que les espèces adsorbés sur la surface du solide sont localisés.

La confrontation de la courbe théorique de Langmuir et/ou Temkin avec la courbe expérimentale permet la détermination des chaleurs d'adsorption  $E_0$  à  $\theta=0$  et  $E_1$  à  $\theta=1$ . À partir de ce modèle d'adsorption, on suppose que les espèces adsorbées sont localisées et que la chaleur d'adsorption, notée  $E$ , décroît linéairement avec l'augmentation de  $\theta$  en raison des interactions entre les molécules adsorbées (couplage dipôle-dipôle).

La première hypothèse donne le coefficient d'adsorption:

$$K = \frac{h^3}{(2 \times \pi \times m)^{\frac{3}{2}} \times (k \times T)^{\frac{5}{2}}} \times \exp\left(\frac{E}{R \times T}\right) \quad (\text{I-54})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $m$  est la masse d'une molécule de l'o-xylène ( $106.17 \times 10^{-3} \text{ Kg} / 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $E$  est la chaleur d'adsorption ( $E = E_{des}^a - E_{ads}^a$ ) avec  $E_{des}^a$  : énergie de désorption et  $E_{ads}^a$  : énergie d'adsorption.

La deuxième hypothèse conduit à l'expression du recouvrement pour une espèce adsorbée donnée par:

$$\theta = \frac{R \times T_a}{\Delta E} \times \ln\left(\frac{1 + K_0 \times P_a}{1 + K_1 \times P_a}\right) \quad (\text{I-55})$$

$\Delta E$  est la différence des chaleurs d'adsorption à  $\theta=0$  ( $E_0$ ) et  $\theta=1$  ( $E_1$ ),  $K_0$  et  $K_1$  sont les coefficients d'adsorption respectivement à  $\theta=0$  et  $\theta=1$ ,  $R$ : la constante des gaz parfaits,  $P_a$ : la pression d'adsorption et  $T_a$ : la température d'adsorption. Les valeurs  $E_0$  et  $E_1$  sont obtenues en recherchant le meilleur accord.

Comme les autres méthodes de détermination de la chaleur d'adsorption, la méthode TPAE présente des avantages et des inconvénients.

✓ La méthode TPAE permet de donner la variation du recouvrement de la surface avec la température d'adsorption à l'aide d'une seule pression, et les chaleurs d'adsorption pour des espèces adsorbées à l'aide d'un modèle théorique. Aussi, dans cette méthode un large

choix de paramètres expérimentaux peut être utilisé évitant les critères de Demmin et Gorte [108,109] imposant certaines restrictions pour maintenir la pression quasi constante notamment, concernant la vitesse de montée en température, la pression partielle de l'adsorbat, la masse du solide et le débit.

✓ la méthode TPAE permet de simplifier significativement les conditions d'étude d'espèces adsorbées sur les solides par rapport à la méthode DTP. Ces conditions ont été clairement définies par Gorte et al [43] afin d'éviter des phénomènes de transfert (dans les particules et dans le lit du solide et les processus de réadsorption du gaz.

✓ La méthode TPAE est une procédure simple pour mesurer les chaleurs d'adsorption à différent recouvrement si une seule espèce adsorbée est présente sur la surface. Par contre comme les méthodes DTP, l'exploitation de données est plus complexe si plusieurs espèces adsorbées sont présentes.

✓ la méthode TPAE peut déterminer les chaleurs d'adsorption des espèces inactives en infrarouge, par rapport à la méthode AEIR, cependant, malgré l'absence de différenciation facile des contributions de plusieurs espèces adsorbées.

Dans le cadre du présent travail, la méthode TPAE sert principalement à caractériser l'adsorption de l'o-xylène sur des solides à bases d'oxyde métallique tels que la silice et argile naturelle.

### **Conclusion**

Cette partie théorique de la thèse a été consacrée à une revue des différents paramètres thermodynamique gouvernant les phénomènes d'adsorption des molécules d'un gaz sur une surface d'un solide en montrant l'intérêt de la détermination des quantités adsorbés et désorbés ainsi que les effets thermiques mis en jeu lors des interactions adsorbat-adsorbant.

Dans un premier temps, on a introduit les bases théoriques du phénomène d'adsorption et des paramètres thermodynamiques qui contrôle la phénomène d'adsorption.

Par la suite nous montrons l'intérêt des isothermes d'adsorption et les techniques utilisée pour la détermination des capacités et les équilibres d'adsorption, les principales modèles décrivant les interactions adsorbat adsorbant.

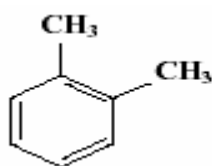
Compte tenu de l'importance des effets thermiques mis en jeu, nous détaillons les méthodes les plus utilisées pour la détermination des chaleurs d'adsorption en accordant un intérêt particulier aux méthodes non calorimétriques.

## **Partie II : Matériaux utilisés et Procédures expérimentales**

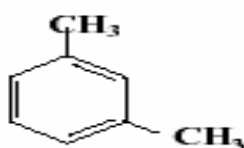
Cette partie présente les différentes techniques de caractérisation des solides, ainsi que la méthodologie expérimentale utilisée pour évaluer les performances des solides en termes d'adsorption et de désorption d'un COV de type o-xylène, à l'aide de spectroscopie IRTF. Différentes méthodes expérimentales seront utilisées pour la mesure de capacité d'adsorption et les quantités mises en jeu lors de la désorption isotherme et désorption à température programmée, ainsi que TPAE (Temperature Programmed Adsorption Equilibrium).

## I. Adsorbat (l'ortho-xylène)

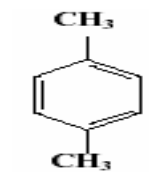
Le xylène est un liquide incolore, d'odeur caractéristique agréable, perceptible à l'odorat à des concentrations de l'ordre de 1 ppm. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0.02% à 25°C), mais miscible à la plupart des solvants organiques. C'est un composé organique volatil à température ambiante, monocyclique constitué de deux groupes méthyles liés à un cycle benzénique (formule:  $C_8H_{10}$ ). Il existe trois isomères possibles du xylène: l'ortho-xylène, le méta xylène et le paraxylène.



**o-xylène**



**m-xylène**



**p-xylène**

Le xylène est obtenu à partir de matières premières brutes issues du pétrole, de l'huile lourde et par reformage catalytique ou par craquage pyrolytique. Des petites quantités peuvent également être obtenues à partir des huiles légères de cokéfaction du charbon [132]. La séparation entre les différents isomères du xylène, éthylbenzène et les autres composés aromatiques dans les procédés de fabrication s'effectuent par distillations successives.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'o-xylène sont détaillées dans le tableau 1:

**Tableau 1:** Caractéristiques Physico-chimiques de l'o-xylène.

Adsorbat	<b>o-xylène</b>
Formule brute	$C_8H_{10}$
Masse Molaire (g/mol)	106.16
Moment Dipolaire $\mu$ (D)	0.62
masse volumique $\rho$ ( $g.cm^{-3}$ )	0.87
Point d'ébullition ( $^{\circ}C$ )	144 .4
Température d'autoflammation ( $^{\circ}C$ )	460
Température Critique(K)	623
Pression critique ( $MN/m^2$ )	3.55
$\Delta_{vap}H$ (Kcal/mol)	10.381
$\Delta_{vap}S$ (cal / $^{\circ}C.mol$ )	34.818

## II. Adsorbants

Les solides adsorbants ont été testés dans ce travail pour l'étude de l'équilibre d'adsorption de l'o-xylène. Cette sélection est fondée sur les différences de leurs propriétés physicochimiques et texturales, sur leurs capacités d'adsorptions élevées et la possibilité de participation des COVs dans le processus de régénération des filtres à particule, sur les propriétés thermiques de l'adsorbat et aussi sur le prix de l'adsorbant, résistance thermique et chaleur d'adsorption.

Les solides retenus pour cette étude sont: l'argile (Bentonite), Silice ( $\text{SiO}_2$ )

### II.1. Bentonite

La bentonite est une argile naturelle contenant une forte proportion de montmorillonite, un silicate d'aluminium hydraté natif dans lequel quelques atomes d'aluminium et de silice ont été remplacés naturellement par d'autres atomes tels que le magnésium et le fer. Des ions de calcium et de sodium sont piégés entre les couches minérales.

Il existe quatre types courants de bentonite: la bentonite sodique naturelle, la bentonite calcique naturelle, la bentonite activée au sodium et la bentonite activée à l'acide.

Le minerai argileux utilisé dans le présent travail, dénommé bentonite, provient du Nord du Maroc (Nador). La bentonite est une poudre très fine ou granules de couleur blanche jaunâtre ou grisâtre. Cette argile, a été préalablement broyée et tamisée à 180  $\mu\text{m}$  dans son état naturel.

Vu ces propriétés particulières, la bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée sous la forme de poudre, pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et les déchets radioactifs (barrières ouvragées; poudre compactées).

### II.2. Silice

La silice ( $\text{SiO}_2$ ) est un solide de composition chimique  $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ , présentant une distribution assez large de dimensions de pore dont la surface interne est relativement polaire. Il est préparé à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelée micelle, stable car trop petite pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide se polymérise assez rapidement, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme leurs noms l'indiquent. Il est généralement utilisé, sous forme de granules fins, pour piéger les produits polaires, ou comme support des catalyseurs, ou fixateur de l'humidité.

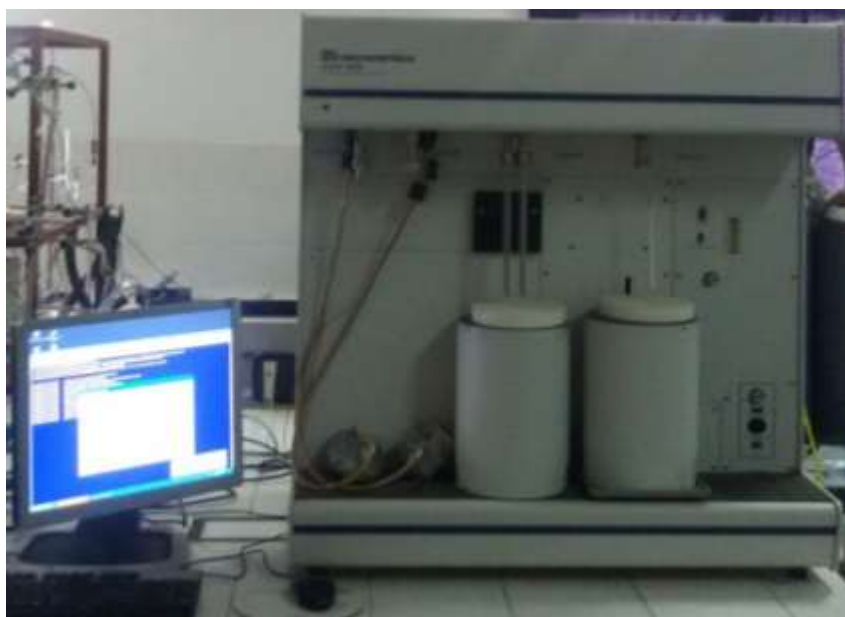
Dans ce travail, nous allons utiliser une silice pyrogénique (Aérosil 200) fabriquée par la société Degussa.

### III. Techniques de caractérisation des solides

#### III.1. Analyses texturales

Un volume de gaz de température et de pression connue, est envoyé sur l'échantillon préalablement dégazé. On fixe une consigne de pression dans la cellule de mesure. Un test d'équilibre sur un temps fixé va ensuite être effectué. Si le test est effectué, la quantité de gaz adsorbée est calculée à partir de la différence de pression dans la cellule de mesure avant et après l'équilibre.

Les mesures de l'isotherme d'adsorption de  $N_2$  ont été réalisées par l'ASAP 2020 (figure 11), elles ont permis d'obtenir les valeurs de surface spécifique BET, la porosité, volumes microporeux, mésoporeux, et poreux total, ainsi qu'à la distribution poreuse, selon plusieurs modèles de calcul (BJH, méthode de l'isotherme standard t, Dubinin-raduskevich).



**Figure 11:** Appareil de mesure des isothermes ASAP 2020.

L'échantillon à étudier ( $\approx 150$  mg) est soumis au préalable à un dégazage sous haut vide continu ( $p \leq 10^{-6}$  mmHg), à une température appropriée, de telle façon à évacuer les molécules d'eau ou de  $\text{CO}_2$  déposées au niveau de la structure poreuse de l'échantillon. Pour la bentonite et la silice utilisées, un traitement thermique à  $200^\circ\text{C}$  pendant une durée de 2 heures, suffit pour l'élimination totale des gaz préadsorbés physiquement, y compris l'eau.

### III.2. Fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse utilisée pour la détermination de la composition chimique des matériaux minéraux. L'appareil utilisé dans ce travail est un spectromètre Brucker S4 Pioneer (figure 12).



**Figure 12:** Spectromètre Brucker S4 Pioneer.

La technique consiste à analyser le rayonnement  $\chi$  secondaire polychromatique d'un échantillon excité par un faisceau de rayon  $\chi$  incident de grande puissance et mesurer l'intensité pour chaque longueur d'onde du faisceau secondaire.

Le rayonnement  $\chi$  primaire est obtenu à l'aide d'un tube à Rhodium. Le rayonnement secondaire (fluorescence) est capté puis reflété par un cristal analyseur (dont la structure cristalline est parfaitement connue) vers un détecteur.

Le protocole analytique adopté pour analyser la composition chimique, consiste à préparer les échantillons selon une méthode spécifique, appelé méthode de perle au borax à l'aide de quelques gouttes de  $\text{BrLi}$  fondus dans du borate du Lithium 50-50 (50%  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  -50%  $\text{LiBO}_2$ ). Cette étape a pour objectif de nettoyer la coupelle de platine. 600 mg de l'échantillon à analyser est fondu dans 6g de borate de lithium (solide) et de Lithium Bromide (solide). Le

verre fondu est coulé dans une coupelle de platine. Il peut être étiré pour obtenir un disque de ( $\approx 40$  mm) de diamètre. La fusion élimine les effets granulométriques et minéralogiques.

Les éléments majeurs, mineurs et traces qui peuvent être analysés quantitativement dans les silicates selon leur composition sont: Si, Al, Ca, K, Ti, Fe, Mn, P, Mg, Na, Pb, Cu, Sn, Sb, Rb, Zr.

### III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique donnant la perte de poids absolue en fonction de la température. L'analyse thermique différentielle ATD: permet de mesurer la variation de la différence de température entre l'échantillon et une référence; elle permet d'identifier les processus exothermiques ou endothermiques lors de la montée en température. Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à chauffer lentement le solide à étudier et à suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière.

Cette technique consiste donc à déterminer, en fonction de la température et du temps les quantités des constituants volatils adsorbés ou contenue dans la matière. Cette technique nécessite très peu de produit (environ 20 mg) pour détecter une variation de masse de l'ordre de 0,01 mg.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des solides étudiés a été effectuée à l'aide d'un dispositif (figure 13).



**Figure 13:** Appareil d'analyse thermogravimétrique



L'échantillon à analyser est introduit dans un creuset en platine et suspendu à une microbalance de précision sous gaz inerte (He). Les paramètres de chauffage sont contrôlés selon des gradients typiques de température par exemple:

- Montée à une vitesse de 5 K/min jusqu'à 1173 K;
- Palier: 20 min à 1173 K;
- Descente 20 K/min.

#### **III.4. Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF)**

L'étude Infrarouge (IRTF) permet d'obtenir qualitativement les fonctions présentes à la surface et identifier les groupements fonctionnels de solides.

Les échantillons de bentonite et de silice sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines. Les pastilles sont préparées avec un mélange de 5% massique de l'échantillon étudié et 95% de  $\text{KBr}$ , préalablement broyé et séché, de même que  $\text{KBr}$ , pendant 24 heures à 120°C. Elles sont obtenues par pression à 5 torr/cm<sup>2</sup> pendant deux minutes.

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à Transformée de Fourier modèle «Jasco-410». Le spectre est obtenu à l'aide des conditions d'analyses suivantes: 200 scans, résolution: 4cm<sup>-1</sup>, mesure entre 400 à 4000 cm<sup>-1</sup> ont été enregistrés sous air à la température ambiante.

#### **III.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe de la morphologie des matériaux, la forme et les dimensions des solides.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électron balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir par réflexion des électrons une image de la surface avec une résolution de quelques dizaines de nm. Cette technique fournit des renseignements sur la taille et la forme des unités élémentaires ainsi que la morphologie de la surface du solide. Le mode d'imagerie permet aussi de caractériser la porosité (taille, forme, et distribution des pores) susceptible de se développer dans le matériau étudié.

## IV. Détermination des isothermes d'adsorptions

### IV.1. Dispositif expérimental de mesure de quantités mises en jeu lors de l'adsorption et la désorption

Un dispositif expérimental utilisant la spectrophotométrie infrarouge (IRTF) comme système d'analyse en phase gazeuse, a été conçu, assemblé et testé à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, permet de suivre les concentrations des gaz sortant du réacteur lors de la réalisation des essais d'adsorption et de désorption de l'o-xylène, ainsi pour suivre l'évolution de recouvrement de surface dans les conditions dynamiques à l'échelle du laboratoire.

Ce dispositif est constitué de trois parties principales:

- Un système de sélection, contrôle et régulation du débit gazeux;
- Un réacteur associé à un four avec un système de programmation et de régulation de la température;
- Un système d'analyse (spectromètre infrarouge à transformée de Fourier).



**Figure 14:** Photo du dispositif expérimental.

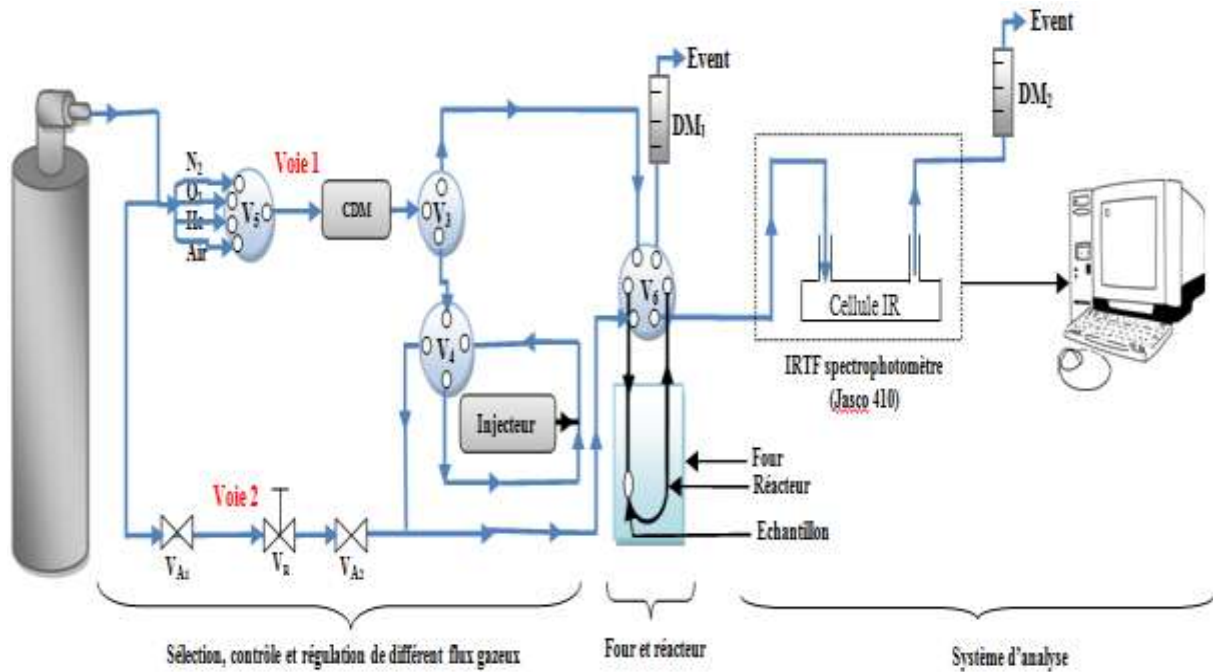


Figure 15: Schéma du dispositif expérimental.

#### IV.1.1. Système de sélection, contrôle et régulation du débit gazeux

Le système est constitué d'une installation en acier inoxydable contenu dans une enceinte dite (boite à vannes) thermostaté à 70°C par l'intermédiaire d'un cordon chauffant pour éviter les phénomènes de condensation de l'o-xylène. Cette boite rassemble des canalisations en acier inoxydable, les vannes et régulateurs de débits permettant de composer, à volonté le mélange gazeux désiré.

Cette installation est constituée de deux voies: voie I et voie II (figure 15); sur la voie I: le débit de gaz circulant est sélectionné par une vanne à cinq voies (V<sub>5</sub>), régulé et contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique lié à l'ordinateur permettant, le réglage et la lecture du débit dans une large gamme sous la pression atmosphérique (1 atm); et sur la voie II: le débit de gaz circulant est régulé par une vanne régulatrice (V<sub>R</sub>) et contrôlé à l'aide de débitmètres sous la pression atmosphérique (1 atm). Ces deux voies permettent le prétraitement des adsorbants, l'étalonnage de l'appareil, l'adsorption et désorption des COVs.

La vanne à quatre voies (V<sub>4</sub>) permet d'envoyer le flux gazeux venant de la voie 1, via le réacteur, vers la cellule infrarouge ou vers le débitmètre DM1. La vanne à six voies (V<sub>6</sub>) permet d'envoyer au spectromètre Infrarouge le gaz issu soit du réacteur soit de la voie 1, ce qui permet d'analyser un gaz étalon sans passer par le réacteur.

## Débitmètre massique

Un débitmètre massique [133], est un appareil de mesure de débit et sa régulation, il est basé sur la masse et non pas sur le volume. Il a le gros avantage, par rapport à un débitmètre volumique, de mesurer la quantité de matière le traversant, plutôt que de mesurer le volume le traversant qui devra souvent être corrigé ensuite par la densité du produit considéré. Il permet de s'affranchir de l'erreur due aux variations de densité de matière le traversant. Nous décrivons dans cette partie notre débitmètre massique afin de mieux connaître son fonctionnement et ses limites.

Le débitmètre/régulateur de débit massique utilisé, est de type Bronkhorst EL-FLOW thermique pour gaz (figure 16) présentant une construction modulaire avec un boîtier version laboratoire.



**Figure 16:** Photo de débitmètres massiques (Bronkhorst).

Les vannes de régulation peuvent aussi bien être intégrées que montées séparément pour mesurer et réguler des débits massiques et grâce à leur conception, les débitmètres EL-FLOW peuvent accepter des débits élevés et/ou de fortes pressions différentielles dans ces deux gammes (faible: du 0.02 au 1 ml/min et élevée: du 25 au 1250 l/min).

### **Caractéristiques**

- Grande précision (standard: 0,5% de la lecture et 0,1% de la pleine échelle);
- Réponse rapide (inférieur à 200 msec);
- Pressions jusqu'à 400 bars (pressions supérieures sur demande);
- Polissage électrochimique sur toutes les surfaces;

- Construction compacte et modulaire;
- Pas de pièces en mouvement.

Le principe de fonctionnement du débitmètre massique utilisé est basé sur le transfert de chaleur au sein du fluide en mesurant la différence de température le long d'une section chauffée d'un capillaire. Une partie du gaz entrant dans le débitmètre est dérivé vers ce capillaire au moyen d'un dispositif placé dans le flux principal, et générant une perte de charge. La conception de ce dispositif est telle que les débits de gaz passant par la section principale et celui passant par le capillaire sont identiques.

Ce débitmètre massique est associé à une vanne de régulation du débit. La consigne de débit est imposée par l'opérateur à partir de l'ordinateur et lorsque la vanne de régulation reçoit une tension, celle-ci créera par l'intermédiaire d'une bobine un champ électromagnétique actionnera un ressort, ce ressort fera déplacer une membrane obstruant l'orifice de passage du gaz et le débit désiré sera obtenu lorsque l'équilibre entre les forces de pression du gaz sur la membrane et la force électromagnétique sera atteint, ce qui nous permet de travailler dans un large domaine de débit.

#### **Calibration de l'appareil (débitmètre):**

**Tableau 2:** Débits de débitmètre massique en fonction de l'ouverture de la vanne.

<i>Ouverture de la vanne (%)</i>	<i>Débit (ml/min)</i>
90	200
67.5	150
60	133.33
45	100
30	66.52
15	33.33
10	21.91

En général, la préparation du mélange gazeux, model de composés organiques volatils, peut se faire soit selon la méthode statique ou dynamique [43,55,56,56,85,89].

❖ La méthode statique est principalement utilisée lorsque le volume de gaz étalon à produire est relativement faible (quelques litres). Cette méthode consiste à injecter une quantité connue de produit pur à l'état liquide ou gazeux, dans un volume connu de gaz neutre. Classiquement, le standard, liquide ou gazeux, est injecté à l'aide d'une micro-seringue dans un ballon en verre préalablement mis sous vide ou dans un sac Tedlar [134].

Le composé se vaporise alors entièrement à condition que la pression partielle reste inférieure à sa pression de vapeur saturante. Le ballon est ensuite placé à pression atmosphérique ou sous une légère surpression par ajout d'un gaz neutre. La connaissance de la quantité de COV injectée et du volume dans lequel le composé étalon est dilué permet de calculer la concentration théorique du produit. Cette méthode est couramment utilisée pour la fabrication de bouteilles de gaz étalons certifiés.

❖ La méthode dynamique consiste à introduire, en continu, une quantité connue du COV étudié (liquide ou gaz) dans un flux constant de gaz neutre. Cette méthode de génération est particulièrement adaptée à la production de grands volumes d'échantillons (plusieurs centaines de litres sont nécessaires) et lorsque la vitesse du flux de gaz neutre est contrôlée par une pompe [135].

De nombreuses méthodes ont été décrites [136], mais le tube à perméation [137] ou la diffusion, [138,139] ainsi que l'injection à l'aide d'un pousse-seringue [135,136], restent les plus utilisés.

Le modèle dynamique limite les phénomènes de perte liés à l'adsorption des COVs sur les parois du dispositif de génération dès lors que l'équilibre entre la phase gazeuse et les parois est atteint.

Dans le présent travail la technique dynamique est utilisée pour préparer un flux gazeux de N<sub>2</sub> avec des concentrations souhaitées de l'o-xylène par injection de liquide par une pousse seringue.

### **Pousse-seringue**

L'utilisation de pousse-seringue pour l'injection de liquide dans des courants de fluides (figure 17) a été mise en œuvre pour de nombreuses applications telles que les études sur les inhalations toxiques, la validation de certains dispositifs d'échantillonnage et la génération des standards appliqués aux études de la qualité de l'air [136]. Cette méthode permet de contrôler la quantité de composé vaporisée dans le circuit. Elle consiste à introduire, de façon constante, par l'intermédiaire d'un pousse-seringue le mélange liquide de composé étudié, et

seuls les débits d'injection et du gaz vecteur (azote) vont permettre de définir les concentrations générées. De plus, la volatilisation quasi instantanée de composé en sortant de la seringue permet une stabilisation rapide des concentrations [140]. Cette méthode est préconisée dans la norme ISO 6145, Il faut cependant faire attention au débit d'injection du liquide, car un trop fort débit peut induire une volatilisation insuffisante se manifestant par une condensation à l'intérieur du système. Des phénomènes de bouffées peuvent être observés, d'où la préconisation d'utiliser un volume tampon afin de limiter cet effet.



**Figure 17:** Photo de pousse-seringue.

Le ou les produits étudiés (liquide ou gaz) sont injectés à vitesse contrôlée à l'aide d'un pousse-seringue puis vaporisés (dans le cas d'un liquide) dans un flux de gaz neutre connu et constant. Les débits du pousse-seringue et du flux de gaz peuvent être ajustés avec précision de façon à obtenir une large gamme de concentrations allant du ppmv au ppbv. Cette méthode est réservée aux composés dont la pression de vapeur saturante ( $P_{\text{vap}}$ ) est supérieure à 10mmHg et peut être étendu par dilution du ou des composés standards purs dans un solvant organique [141]. Il est également possible d'utiliser un bloc chauffant pour faciliter l'évaporation du ou des produits standards. Le volume de la seringue (Hamilton, 1 $\mu$ L–500  $\mu$ L), ainsi que la nécessité de renouveler la seringue périodiquement fluctuent la concentration du gaz étalon sur une échelle supérieure à 1 heure; la stabilité du flux est observée si la poussée du pousse-seringue et le débit du flux gazeux sont maintenus constants.

Le débit du liquide injecté est calculé par l'équation (II-1):

$$D_{Ps} = \frac{C \times M_{o\text{-xylène}} \times D_{N_2}}{\rho_{o\text{-xylène}} \times V_m} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

- $D_{Ps}$ : Débit d'injection en ( $\mu\text{l}/\text{min}$ );
- $\rho_{o\text{-xylène}}$ : Masse volumique ( $\text{g}/\text{ml}$ );
- $V_m$ : Volume molaire ( $\text{ml}/\text{mol}$ );
- $M_{o\text{-xylène}}$ : Masse molaire ( $\text{g}/\text{mol}$ );
- $D_{N_2}$ : Débit ( $100 \text{ ml}/\text{min}$ );
- $C$  : Concentration de COV dans le mélange gazeux (%).

**Tableau 3:** Concentrations de l'o-xylène préparés à l'aide d'un pousse-seringue.

<i>Pression de vapeur saturante</i> $P_{ads}$ (torr)	0.5	1	2	3	4	5	7	9
<i>Débit de pousse seringue</i> $D_{ps}$ ( $\mu\text{l}/\text{min}$ )	0.32	0.64	1.281	1.924	2.569	3.216	4.514	5.819
<i>Concentration de</i> <i>l'o-xylène</i> (%)	0.066	0.132	0.263	0.395	0.526	0.658	0.921	1.184

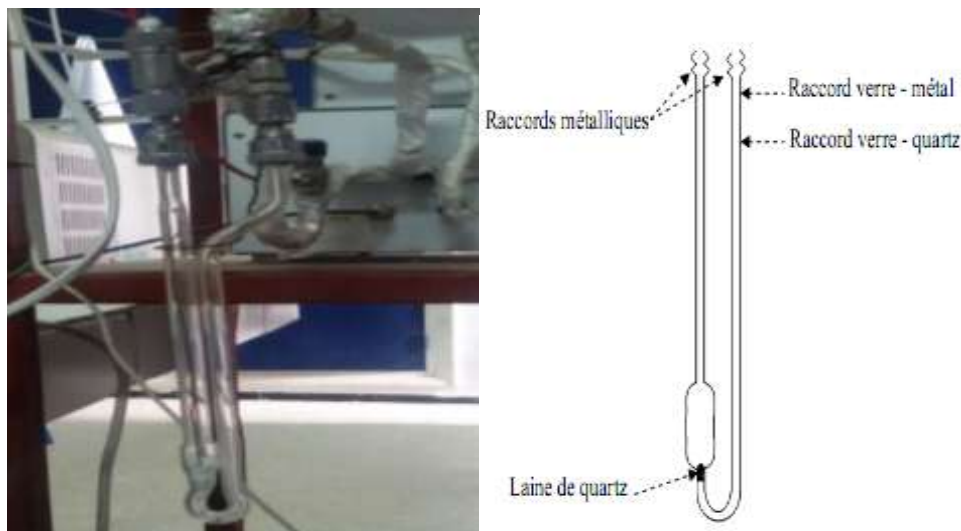
#### IV.1.2. Réacteur, Four et Système de programmation et de régulation de la température

##### Réacteur

Une masse des solides adsorbants est introduite dans un microréacteur en quartz d'un volume  $\approx 1\text{cm}^3$  (figure 18). Celui-ci est relié au reste du montage via des raccords verre-métal. La masse d'un adsorbant introduite dans le réacteur est supportée sur un bouchon de laine de quartz.

La température est mesurée au moyen d'un thermocouple de type K. Le réacteur est fixé verticalement dans un four électrique de faible inertie thermique contrôlé par un système de programmation régulation électronique de température permet de chauffer la masse d'adsorbant dans le réacteur. Ce système permet d'atteindre une température de  $\approx 1200^\circ\text{C}$  avec des vitesses de montée linéaires en température dans la gamme  $0.1\text{-}50^\circ\text{C}/\text{min}$ .





**Figure 18:** Photo et Schéma du réacteur en quartz.

#### IV.1.3. Système d'analyse de la phase gazeuse

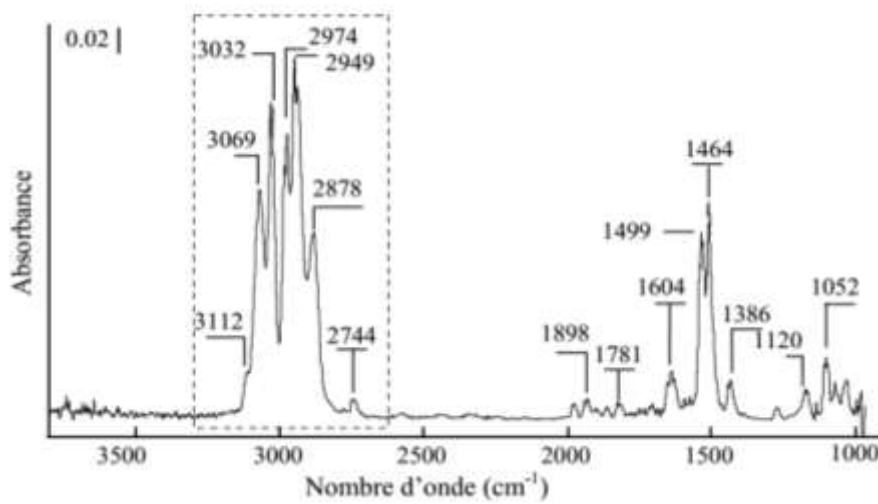
Les gaz issus de réacteur sont analysés par un spectrophotomètre infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) de type "Jasco-410" (figure 19) permettant l'acquisition des spectres IR à la fréquence maximale d'un spectre, l'analyse simultanée des bandes situées dans le domaine ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) s'effectue à l'aide d'un logiciel de l'appareil permettant le traitement quantitatif des spectres.



**Figure 19:** Spectrophotomètre infrarouge à transformé de fourrier de type Jasco-410.

Les spectres d'adsorption infrarouge se présentent sous forme de bandes, et l'intensité de l'adsorption est en fonction du nombre de molécules présent sur le trajet du faisceau

infrarouge. L'attribution des bandes infrarouge (figure 20) est faite en accord avec la littérature.



**Figure 20:** Spectre infrarouge de l'o-xylène gazeux.

**Tableau 4:** Attribution des bandes infrarouge de l'o-xylène gazeux.

Bande IR ( $cm^{-1}$ )	Attribution
3112	$\nu(CH)$ lié au noyau aromatique
3069, 3032	$\nu(CH)$ lié à la liaison C=C
2974, 2949, 2878	$\nu(CH)$ de $CH_3$
1604	$\nu(C=C)$
1499, 1464	$\nu(CH)$ de $CH_3$ asymétriques

Ainsi, conformément à la loi de Beer-Lambert, la concentration en molécules absorbées est fonction de la longueur du trajet optique. Cette loi exprime la concentration soit en Transmittance (T) ou en Absorbance (II-2):

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon \times l \times C} \quad (II-2)$$

Avec :

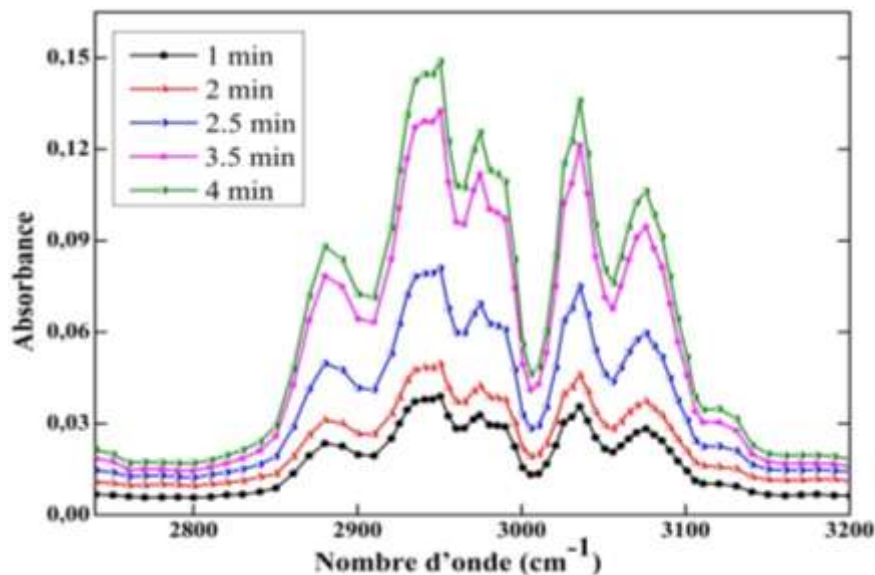
- $l$ : Longueur du trajet optique(en m);
- $C$ : Concentration de l'o-xylène (ppm);
- $\varepsilon$ : Coefficient d'extinction moléculaire (en  $m^{-1}$ );
- $I_0$ : Intensité incidente;
- $I$ : Intensité transmise.

Un logiciel de traitement des spectres permet l'exploitation quantitative des résultats: sous traction de spectre, multiplication, lissage.

Le traitement quantitatif des spectres infrarouges, effectué dans le présent travail se fera sur la base de cette loi après étalonnage de la réponse du système, selon la procédure décrite dans la partie suivante.

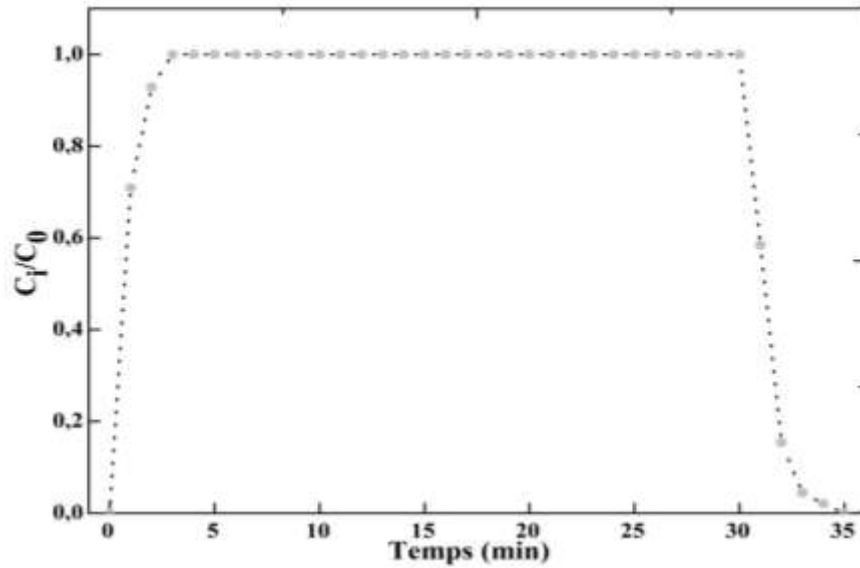
L'analyse quantitative de l'o-xylène contenu dans le flux gazeux en sortie de réacteur, par le système d'analyses IRTF en phase gazeuse, est effectuée en se basant sur les courbes d'étalonnage de réponses des appareils d'analyses avec différents mélanges à des concentrations préalablement choisies.

Cette partie sera destinée à la présentation de système Pousse-seringue, utilisé pour la génération de différentes concentrations de vapeur de l'o-xylène dans un flux de N<sub>2</sub> (figure 21).



**Figure 21:** Evolution de la bande Infrarouge de l'o-xylène (2700-3200 cm<sup>-1</sup>) dans le temps, lors de l'étalonnage de l'appareil à la concentration 0.395 %.

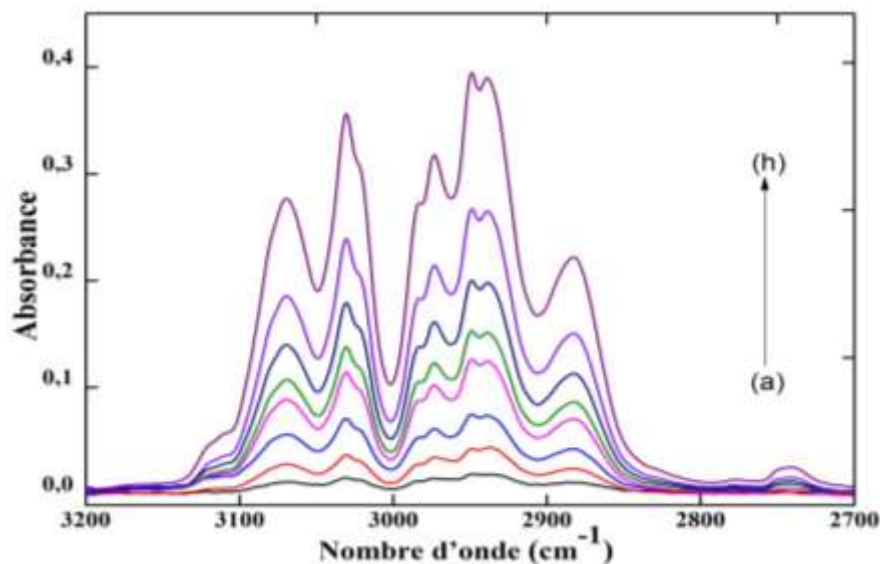
L'intégration des bandes de spectres de l'o-xylène présent dans le flux gazeux avec une concentration de 0.395 % a permis de mettre en évidence la stabilité de la réponse du système comme montré dans la figure 22.



**Figure 22:** Evolution de la courbe de l'o-xylène lors de l'étalonnage, en fonction du temps, de l'appareil pour une concentration de 0.395 %.

Cette procédure a été adoptée pour des concentrations de l'o-xylène dans  $N_2$  allant de 0.066 à 1.184% correspondant à un domaine de pression de vapeur saturante de l'o-xylène allant de 0.5 à 9 (torr).

Ceci a permis d'obtenir la courbe d'étalonnage et de vérifier la linéarité entre les aires de bandes IR d'une part, et la détermination du coefficient de réponse de l'appareil d'une autre part.

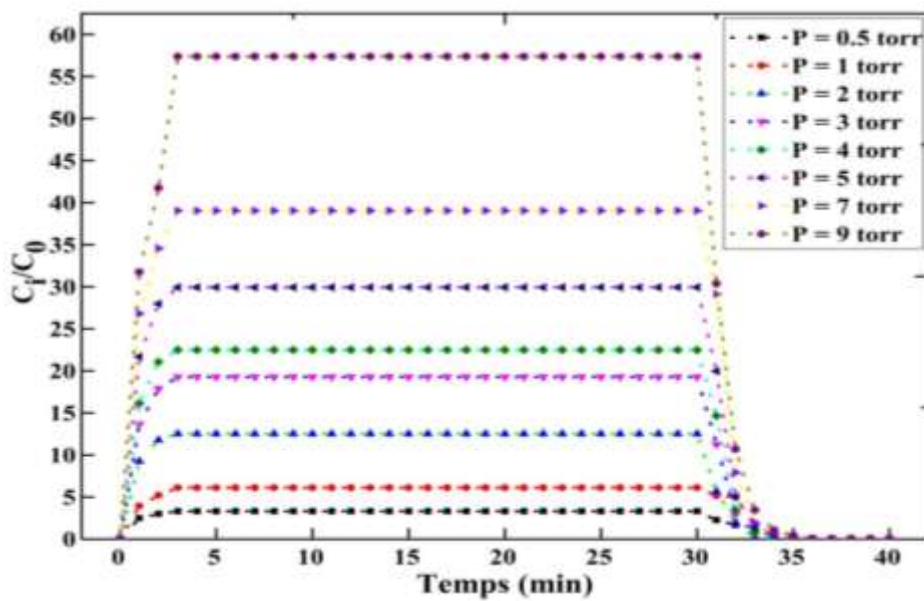


**Figure 23:** Intensités maximales des spectres IR de l'o-xylène à différentes concentrations, (a)-(h): 0.065, 0.131, 0.263, 0.395, 0.526, 0.658, 0.921, 1.184%.

L'intégration des bandes IR correspondant à l'intensité maximale obtenues avec différentes fractions molaires de l'o-xylène.

**Tableau 5:** Bandes maximales IR entre 2700 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  correspondants à différentes fractions molaires de l'o-xylène.

Pression de vapeur saturante $P_{ads}$ (torr)	0.5	1	2	3	4	5	7	9
Concentration molaire de l'o-xylène (%)	0.065	0.131	0.263	0.395	0.526	0.658	0.921	1.184
Aire de bandes	3.2	6.4	12.81	19.24	25.69	32.16	45.14	58.19



**Figure 24:** Evolution des courbes de l'o-xylène lors de l'étalonnage de l'appareil avec les différentes concentrations de 0.065 à 1.184 % obtenues par une pousse seringue.

La fraction molaire de l'o-xylène dans le mélange gazeux injecté dans la cellule IR, est proportionnelle à l'aire  $A_i$  des bandes caractéristiques de l'o-xylène dans la région 2700 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  (figure 23)  $A_i = K \times C_i$ .

Avec :

$$C_i = \frac{P}{P_0} \times 100 \text{ (en \%)}$$

$P$  : Pression de vapeur saturante en torr;

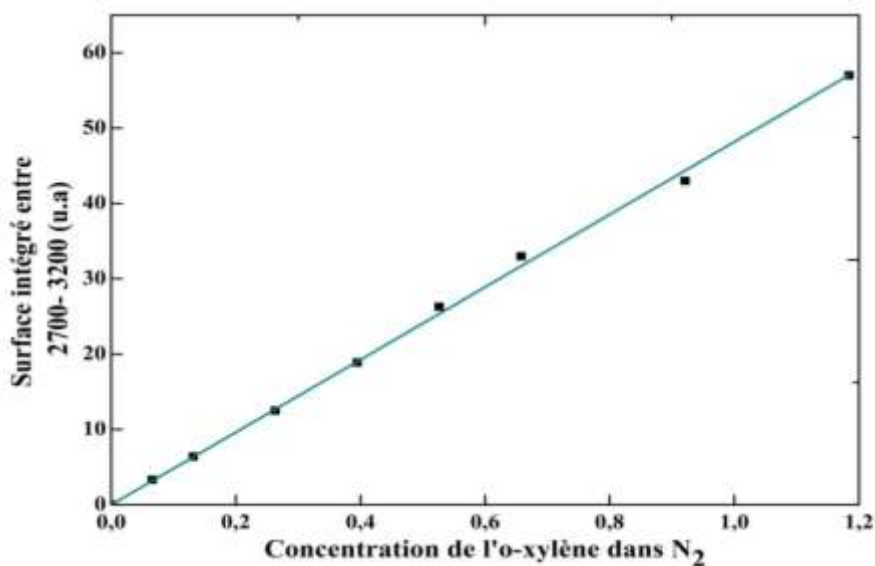
$P_0$ : Pression totale est égale à 760 torr;

$C_i$ : Fraction molaire de l'o-xylène;

$K$ : Coefficient de réponse qui dépend de la nature du composé et du type de détecteur utilisé.

Les résultats du tableau 5 ont été utilisés pour l'étalonnage de l'appareillage en vue de vérifier la linéarité entre l'aire des bandes IR et la teneur du flux en o-xylène dans la gamme des concentrations étudiées et la détermination du coefficient de réponse de l'appareil.

La courbe d'étalonnage de l'o-xylène est une droite  $A_i = f(C_i)$ , permettant l'obtention des flux gazeux avec des concentrations de l'o-xylène correspondant à des pressions allant de 0.5 à 9 torr de l'o-xylène (figure 25).



**Figure 25:** Courbe d'étalonnage de l'IRTF obtenu avec la pousse seringue pour des concentrations allant de 0.065 à 1.184 %.

Il apparaît ainsi que le pousse seringue offre non seulement l'avantage de travailler avec des faibles concentrations, mais permet aussi de bien contrôler les concentrations molaires d'o-xylène dans le mélange gazeux grâce à sa précision. Compte tenu de ces avantages, ce système a été retenu pour la génération des COVs en phase gazeuse dans le cadre de ce travail.

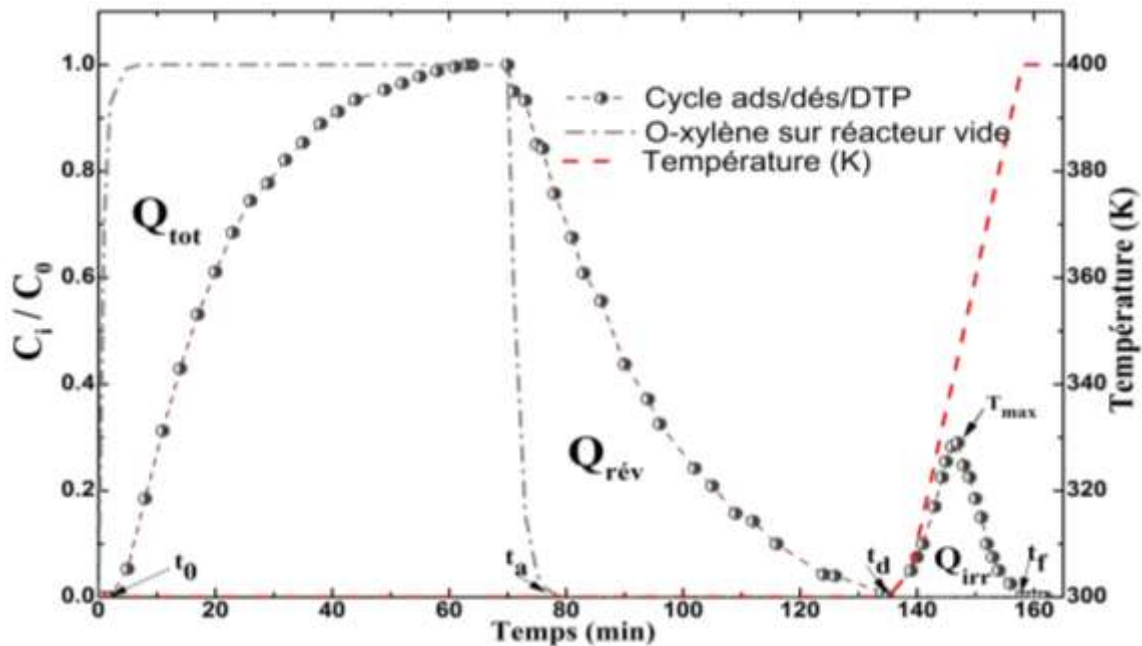
#### **IV.2. Mesure expérimentale de capacité d'adsorption, de désorption et désorption à température programmée**

L'élaboration de méthodes rapides et sûres pour la mesure des quantités de gaz adsorbées représente un problème majeur, tant de point de vue théorique que pratique. Jusqu'à présent les méthodes statiques volumétriques ou gravimétriques, sont les plus dominants. Mais elles nécessitent un appareillage relativement complexe et présentant l'inconvénient d'utiliser les solides dans des conditions différentes de celles de son emploi industriel.

Dans ce sens, ce travail fait appel à une technique novatrice pour l'évaluation des performances des solides en termes d'adsorption et de désorption de COV. Il s'agira de l'application d'une méthode dynamique sur un banc d'essai expérimental dans des conditions dynamiques (sous flux gazeux à une température donnée et à la pression atmosphérique) utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) comme systèmes d'analyses.

Le protocole expérimental consiste à réaliser un cycle contenant une étape d'adsorption suivie par désorption isotherme, jusqu'à ce que le signal atteigne la ligne de base ensuite une désorption à température programmée.

Le cycle commence lorsque l'équilibre thermique est réalisé, le gaz vecteur est envoyé à débit connu en dehors de solide jusqu'à l'obtention d'une ligne de base stable. A l'instant ( $t = 0$ ), ce gaz vecteur pur est remplacé par le mélange (constitué de l'azote et COV). A l'instant  $t_0$ , le mélange est introduit sur le solide, le suivi de la concentration en sortie de réacteur par traitement quantitatif des spectres IRTF permet l'obtention de la courbe présentée dans la figure 26.



**Figure 26:** Cycle d'adsorption/désorption isotherme /DTP.

La courbe  $\frac{C_i}{C_0} = f(t_i)$  située entre le temps ( $0 \leq t_i \leq t_a$ ) est appelé courbe de percée, et la partie situé entre ( $t_a \leq t_i \leq t_d$ ) correspond à la courbe de désorption isotherme alors que la

partie située entre  $t_d$  et  $t_f$  correspond à la courbe de désorption à température programmée (figure 26).

Avec:  $\frac{C_i}{C_0}$ : fraction molaire de COV (o-xylène) dans le mélange gazeux au temps  $t_i$  en (min)

.(  $C_0$ : fraction molaire initiale introduite en o-xylène ).

#### IV.2.1. Adsorption Isotherme

Dans des conditions dynamiques et sous une pression totale de l'atmosphère, une pression ( $P_{ads}$ ) constante d'un COV (x% COV/N<sub>2</sub>) est mise en contact sous un débit de 100 ml/min avec un adsorbant à une température d'adsorption constante.

L'adsorption se traduit par l'apparition progressive de l'adsorbat à la sortie du réacteur. La fraction molaire d'un COV ( $X_{COV}$ ) est déduite à partir du rapport entre la pression d'adsorbat ( $P_{ads}$  en torr et la pression totale ( $P_T = 760 \text{ torr}$ ) de l'adsorption, selon l'équation (II-3):

$$X_{COV} = \frac{P_{ads}}{P_T} \quad (\text{II-3})$$

Les fractions molaires des COV sont analysées à la sortie du réacteur par traitement quantitatif des spectres IRTF enregistrés en fonction du temps. Au fur et à mesure que l'adsorbant se sature, le signal se manifeste en une courbe ascendante à front raide suivi d'un nouveau palier indiquant l'équilibre adsorption-désorption, c'est-à-dire que les fractions molaires à l'entrée et à la sortie du réacteur sont égales.

La quantité adsorbée est calculée à partir de l'intégration (dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la méthode d'intégration numérique (méthode de trapèze) pour l'intégration des surfaces) de la surface située entre le temps ( $0 \leq t_i \leq t_a$ ) au-dessus de la courbe d'adsorption (courbe de percée) de la figure 26 en se basant sur l'équation (II-4):

$$Q_{tot} = \frac{F \times C_0}{m} \left[ \int_{t_0}^{t_a} \left( 1 - \frac{C_i}{C_0} \right) dt \right] \quad (\text{II-4})$$

Avec:  $Q_{tot}$  la quantité du gaz adsorbé,  $C_0$  et  $C_i$  sont respectivement la concentration d'entrée et la concentration de l'effluent en sortie de réacteur, F le débit molaire de mélange x% o-xylène/N<sub>2</sub> traversant le réacteur en mole/min, mesuré à pression atmosphérique, m la masse d'adsorbant placé dans le réacteur en gramme,  $t_0$ : le temps lorsque  $\frac{C_i}{C_0} = 0$  et  $t_a$ : est le temps lorsque  $\frac{C_i}{C_0} = 1$ .



#### IV.2.2. Désorption Isotherme:

L'isotherme de désorption permet de rendre compte de la présence d'espèce réversiblement adsorbée. Sur une surface préalablement couverte d'un COV à température d'adsorption, une permutation (x% COV)/N<sub>2</sub> par N<sub>2</sub> pur est effectuée dans les mêmes conditions dynamiques que l'adsorption, l'o-xylène réversiblement adsorbé est éliminé progressivement de la surface du solide en suivant l'évolution des fractions molaires à la sortie du réacteur. Ces dernières diminuent progressivement jusqu'à ce que le signal atteigne la ligne de base.

L'étude de la désorption relève d'une importance majeure, puisqu'elle permet d'évaluer les performances du solide en termes de régénération. La quantité désorbées est calculée à partir de la surface de la courbe  $\frac{C_i}{C_0} = f(t_i)$  située entre le temps ( $t_a \leq t_i \leq t_d$ ) au-dessous de la courbe de désorption de la figure 26 en se basant sur l'équation (II-5):

$$Q_{rév} = \frac{F \times C_0}{m} \left[ \int_{t_a}^{t_d} \left( \frac{C_i}{C_0} \right) dt \right] \quad (\text{II-5})$$

Avec:  $Q_{rév}$  la quantité du gaz désorbé,  $C_0$  et  $C_i$  sont respectivement la concentration d'entrée et la concentration de l'effluent en sortie de réacteur, F le débit molaire de mélange x% o-xylène/N<sub>2</sub> traversant le réacteur en mole/min, mesuré à pression atmosphérique, m la masse d'adsorbant placé dans le réacteur en gramme.

#### IV.2.3. Désorption à Température Programmée

Pour assurer une désorption complète, une désorption à température programmée est nécessaire après la désorption isotherme. Cette étape est effectuée sous un flux de 100 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub> avec une montée linéaire de température par une vitesse de 5°C/min et la vitesse de la montée en température doit être contrôlée. Il s'agit alors de la désorption des espèces susceptibles d'être irréversiblement ou fortement adsorbées.

La quantité du gaz irréversiblement adsorbée est calculée à partir de la surface de la courbe  $\frac{C_i}{C_0} = f(t_i)$  située entre le temps  $t_d \leq t_i \leq t_f$  au-dessous de la courbe de désorption de la figure 26 en se basant sur l'équation (II-6):

$$Q_{irr} = \frac{F C_0}{m} \left[ \int_{t_d}^{t_f} \left( \frac{C_i}{C_0} \right) dt \right] \quad (\text{II-6})$$

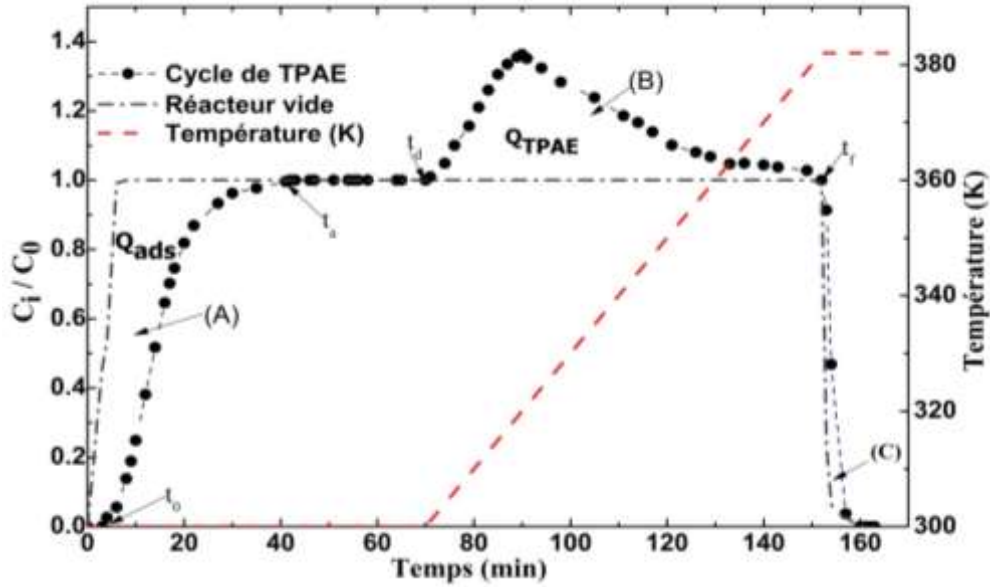
Avec:  $Q_{irr}$  la quantité du gaz désorbé par DTP,  $C_0$  et  $C_i$  sont respectivement la concentration d'entrée et la concentration de l'effluent en sortie de réacteur,  $F$  le débit molaire de mélange  $x\%$  o-xylène/ $N_2$  traversant le réacteur en mole/min, mesuré à pression atmosphérique,  $m$  la masse d'adsorbant placé dans le réacteur en gramme.

Le résumé du protocole expérimental est le suivant :

- ❖ Prétraitement: 100%  $N_2$ , 200°C  $\longrightarrow$  1heure 100%/N<sub>2</sub>, T<sub>ads</sub>;
- ❖ Adsorption: X% COV/N<sub>2</sub>, T<sub>ads</sub>, 100 ml/min jusqu'à l'équilibre d'adsorption (fraction à l'entrée égale à la fraction à la sortie du réacteur);
- ❖ Désorption: A la fin de l'adsorption, une permutation de X% COV/N<sub>2</sub>, T<sub>ads</sub>  $\longrightarrow$  100%  $N_2$ , 100 ml/min jusqu'à l'obtention de la ligne de base (fraction à la sortie du réacteur est égale à 0).
- ❖ DTP: A la fin de la désorption, 100%N<sub>2</sub>, 100 ml/min, avec une vitesse de 5°C/min.

#### IV.2.4. Détermination des quantités adsorbées et désorbées par la méthode TPAE

Après le traitement du solide à la température préalable, le mélange de gaz ( $x\%$  COV/ $N_2$ ) est introduit à température ambiante en régime dynamique dans le réacteur comprenant le solide à étudier. Après un temps donné  $t_a$  (min), la saturation de solide est atteinte; puis la température de réacteur est augmentée d'une façon linéaire sous la même pression de mélange. L'évolution du rapport de la concentration  $\frac{C_i}{C_0}$  de COV issu de réacteur en fonction de temps d'adsorption pendant l'adsorption en isotherme et à température programmée est analysée par le spectromètre infrarouge.



**Figure 27:** Évolution des fractions molaires avec et sans adsorbant dans le réacteur d'un COV en fonction du temps à  $T_{ads}=300K$  et pendant la TPAE (0.5K/min).

La figure 27 donne un exemple de mesure expérimentale avec la partie A correspondant à l'adsorption, la partie B à la TPAE et la partie C à la désorption isotherme. Les quantités de gaz adsorbées ( $Q_{ads}$ ) sont déterminées en effectuant un bilan de matière dans le volume du réacteur. Pour l'expérience d'adsorption (figure 27) la quantité est donnée par (II-7):

$$Q_{TPAE} = \frac{F \times C_0}{m} \left[ \int_{t_d}^{t_f} \left( \frac{C_i}{C_0} - 1 \right) dt \right] \quad (II-7)$$

Pour la quantité désorbée lors de la TPAE ou lors de la désorption, les expressions sont similaires à l'équation (II-7) mais en inversant  $C_i$  et  $C_0$  pour obtenir une valeur positive.

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les matériaux utilisés dans ce travail ainsi que les techniques de caractérisations d'une part, et d'autre part nous avons présenté le dispositif expérimental, l'acquisition et le traitement quantitatif des spectres IRTF enregistrées dans des conditions dynamiques (flux gazeux à la pression atmosphérique) utilisant un système conçu et testé au laboratoire. Ce dispositif a permis de tester les performances des adsorbants potentiels de COV en termes de capacité d'adsorption et de facilité de régénération.

## **Partie III : Résultats et discussions**

Cette partie est consacrée à l'étude des différentes méthodes d'analyses utilisées pour obtenir les propriétés physicochimiques des solides (bentonite et silice), ainsi que les capacités d'adsorption des solides via un COV de type o-xylène qui ont été déterminés sous des conditions dynamiques. De même, les chaleurs d'adsorption ont été calculées en utilisant trois différentes méthodes, telque: la méthode isostérique, DTP et TPAE.

## I. Caractéristiques générales des adsorbants étudiés

### I.1. Composition chimique des solides étudiés

La composition chimique de la bentonite naturelle a été déterminée par un spectromètre Brucker S4 pionner (fluorescence X). Les résultats dans le tableau 6 révèlent la présence d'une quantité très importante de la silice  $\text{SiO}_2$  (74 %) et d'un pourcentage notable de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13.1%) et de la calcite  $\text{CaO}$  (5.36%). La valeur du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est égale à 5.65, ceci s'explique par la forte teneur en silice libre, certains auteurs expliquent ce rapport comme l'état de degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite. Il s'agit des matières silico-alumineuses avec prédominance de  $\text{SiO}_2$  en présence d'oxydes alcalins et alcalino-terreux en faible quantité (tableau 6).

**Tableau 6:** Analyse chimique des solides utilisés (% massique).

<i>Solides</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>SO<sub>3</sub></i>	<i>Cl</i>	<i>CuO</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>ZnO</i>
<i>Bentonite</i>	74	13.1	5.36	2.9	1.88	1.1	0.52	0.38	0.32	0.13	0.12	0.1
<i>SiO<sub>2</sub></i>	99.4	0.053	0.025	--	0.017	--	0.023	0.2	0.059	--	--	--

Le tableau 6, montre que l'échantillon de silice de type Aérosol est essentiellement constitué de silice ( $\text{SiO}_2$ ) avec la présence de traces d'autres éléments.

En se basant sur la grande teneur en  $\text{SiO}_2$  contenu dans la bentonite étudiée (74%), la silice a été choisie comme un matériau de référence pour la comparer avec la bentonite en termes d'adsorption tout en considérant le rapport Prix/efficacité qui est de  $3.6 \times 10^3$  US \$/ tonne pour la silice [167], et 40 US \$/tonne pour la bentonite [37]; ceci pourrait constituer une voie prometteuse pour éliminer les composés organiques volatiles (COVs) engendrés par les procédés industriels.

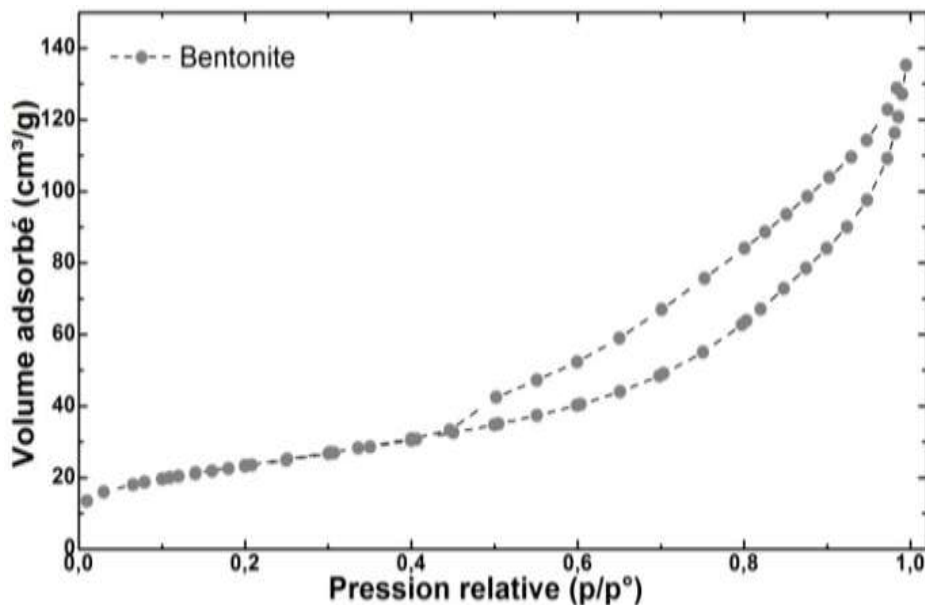
### I.2. Propriétés texturales (surface BET et porosité)

Les isothermes d'adsorption de la molécule d'azote ( $\text{N}_2$ ) à une température de l'ordre de 77 K sur les solides étudiés sont présentées sur les figures 28 et 29. Cette isotherme permet de déterminer la surface spécifique externe de la bentonite et la silice par application de la méthode de BET.

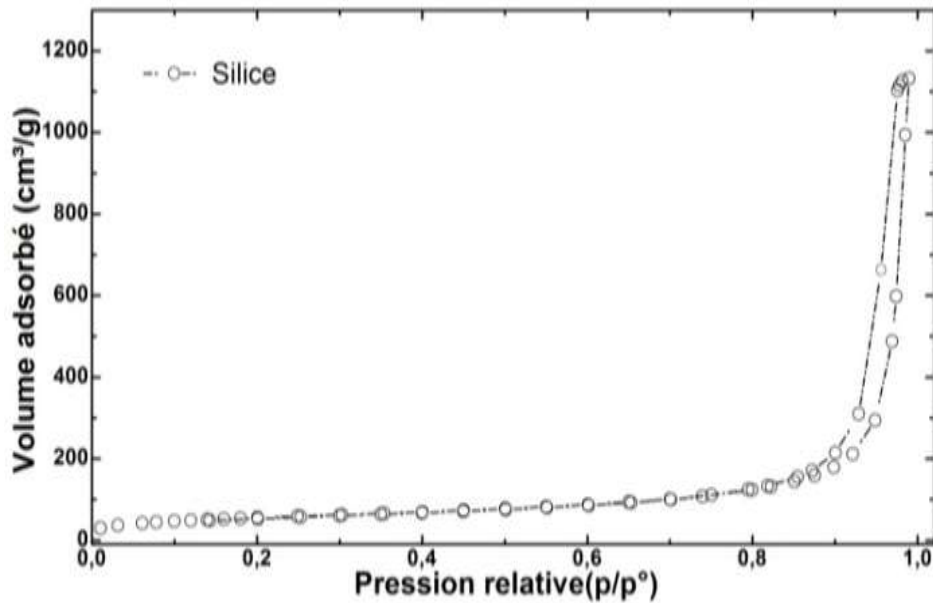
Les isothermes d'adsorption de  $N_2$  obtenues sur les deux solides étudiés sont principalement de type IV selon la classification d'IUPAC [73], qu'on pourrait aussi considérer comme type IIb selon Rouquerol et al [61].

Dans le cas de la silice, le caractère de type IIb semble être associé avec l'adsorption sur la surface externe, et ainsi dans quelques vides engendrés par les espaces inter-particules [142]. Pour la bentonite, la boucle hystérésis apparaît quelle est caractéristique de la mésopore qui correspond plus probablement au pseudo-type IIb selon Gregg et Sing [68], ainsi au type IV rapporté dans la littérature [78,143,144].

Dans le présent travail, la surface spécifique a été calculée selon l'équation BET tout en utilisant la partie linéaire qui se trouve dans l'intervalle  $0.05 < \frac{P}{P_{atm}} < 0.3$ . Le volume total des pores  $V_t$  a été estimé à partir de l'adsorption à  $\frac{P}{P_{atm}} = 0.98$ . Par conséquent, les valeurs du volume des micropores peuvent être extraites de l'interception de la ligne t-plot ; la valeur du volume mésoporeux ( $V_{més0}$ ) peut être obtenue par soustraction du volume des micropores du volume totale des pores  $V_t$ . Les différents résultats ainsi obtenus sont récapitulés dans le tableau 7.



**Figure 28:** Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur la bentonite.



**Figure 29:** Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur la silice.

Les valeurs obtenues des surfaces spécifiques (BET) pour la bentonite et la silice sont 83.5 et 207.1 m<sup>2</sup>/g, respectivement (tableau 7). Le volume poreux total de la bentonite est de 0.213 cm<sup>3</sup>/g, alors que celui de la silice est de 0.430 cm<sup>3</sup>/g. Par conséquent, la silice présente une surface spécifique plus que le double par rapport à celle de l'argile.

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 7, et confirment la présence des microporosités négligeable des boucles hystérésis associés à des inter-particules de condensation capillaires. D'autre part, on doit noter que dans le cas des isothermes obtenus avec la bentonite, le type IIb est caractéristique de l'assemblage des particules plates semblable à ceux présentés dans l'argile minérale.

**Tableau 7:** Surfaces spécifiques selon BET des solides étudiés.

Solides	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{mes}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{mic}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{ext}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{mic}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_p$ (nm)
Bentonite	83.5	0.213	0.2113	0.0017	81.024	2.4691	10.2
SiO <sub>2</sub>	201.7	0.430	0.430	0.0002	198.53	1.47	4.4

**Note:**  $S_{BET}$ : Surface spécifique,  $S_{ext}$ : Surface externe (déterminé utilisant la courbe t de de Boer),  $S_{mic}$ : surface micro équivalente,  $V_t$ : Volume de pore total,  $V_{mic}$ : Volume microporeux,  $V_{mes}$ : Volume mésoporeux et  $D_p$ : Diamètre moyen de pore.

### I.3. Etude des fonctions de surface par spectroscopie Infrarouge

L'analyse infrarouge de la bentonite et de la silice permet de mettre en évidence les différences structurales dues à la transformation thermique de la bentonite et de la silice, notamment la déshydroxylation (figure 30).

Pour la bentonite, la recherche des bandes caractéristiques d'infrarouges a été réalisée dans l'intervalle  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres infrarouges, de la figure 30, indiquent la présence des bandes d'absorption correspondants aux vibrations ( $3629, 3437, 1638, 1429, 1083, 1052, 917, 798, 620, 525, \text{ et } 468\text{ cm}^{-1}$ ) du Si-O, Al-O et Ca-O. La présence du calcium est associée aux espèces du carbonate comme il a été confirmé par les résultats d'analyses thermogravimétriques ci-dessous.

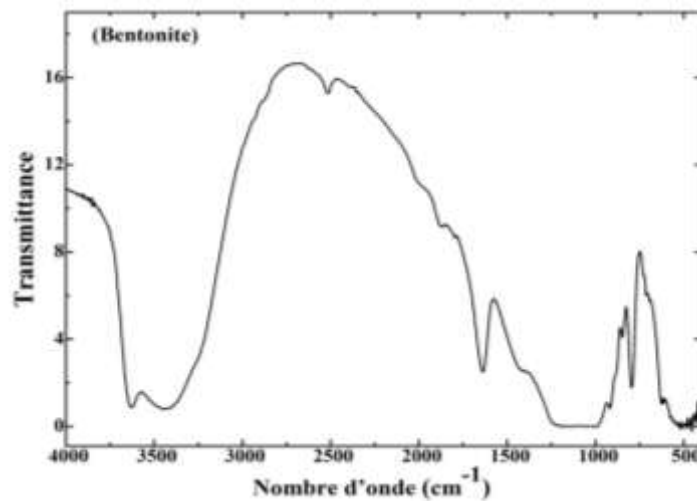


Figure 30: Spectre I.R de la bentonite.

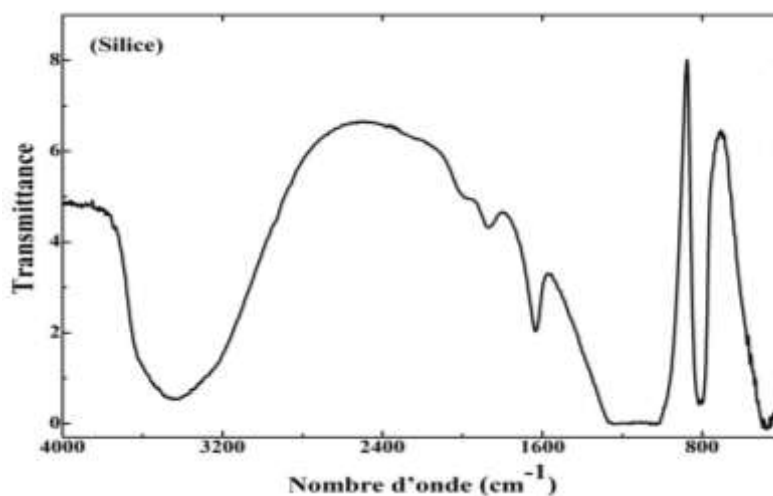


Figure 31: Spectre I.R de la silice.



Les spectres infrarouges de la bentonite sont presque similaires à ceux de la silice. Ce dernier révèle des bandes d'absorption situées à 1083, 1052, 798, 525 et 468  $\text{cm}^{-1}$  qui apparaissent par extension et courbement des vibrations du tétrahydrate de  $\text{SiO}_4^{-2}$  [145,146].

Les bandes correspondantes à Al-Al-OH et les courbements de vibration sont observés à 918  $\text{cm}^{-1}$  [147]. Les bandes de Si-O sont très évidentes dans la structure de la silice et ils peuvent être reconnus volontairement dans le spectre infrarouge par des bandes d'intensités très fortes dans le domaine spectral 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes à 525 et 468  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations de courbement d'Al-O-Si et Si-O-Si respectivement. La bande à 620  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au couplage Al-O et Si-O hors des vibrations planes.

La bande IR à 3437  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux fréquences OH (groupement de silanol Si-O-H) et les bandes IR à 1638  $\text{cm}^{-1}$  représentent la vibration de courbement H-O-H d'eau.

#### **I.4. Etude des propriétés thermiques (ATG/ATD)**

Les propriétés thermiques de la bentonite et la silice ont été étudiées par la technique d'ATG/ATD. La figure 32 montre les profils obtenus par les analyses thermogravimétriques de la bentonite et de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). Le comportement thermique de la bentonite et de la silice montre généralement des allures similaires.

La courbe de l'analyse ATG de bentonite présente une perte totale de 18.2 % entre 296 et 1173 K en trois étapes. La première perte entre 296 et 473 K correspond à 10.4 % et est due à la désorption de l'eau d'hygroscopicité dans l'échantillon analysé [148], qui montre encore le caractère hydrophile de ce matériau en parfait accord avec les résultats d'infrarouge. La deuxième perte de poids est survenue à 765 K et est due à l'enlèvement de l'eau d'argile minérale et la troisième perte correspond à la décomposition de la calcite  $\text{CaCO}_3$  et au départ de la matière organique d'origine animale [148], et la deshydroxylation de la silice (le pic centré à 973 K).

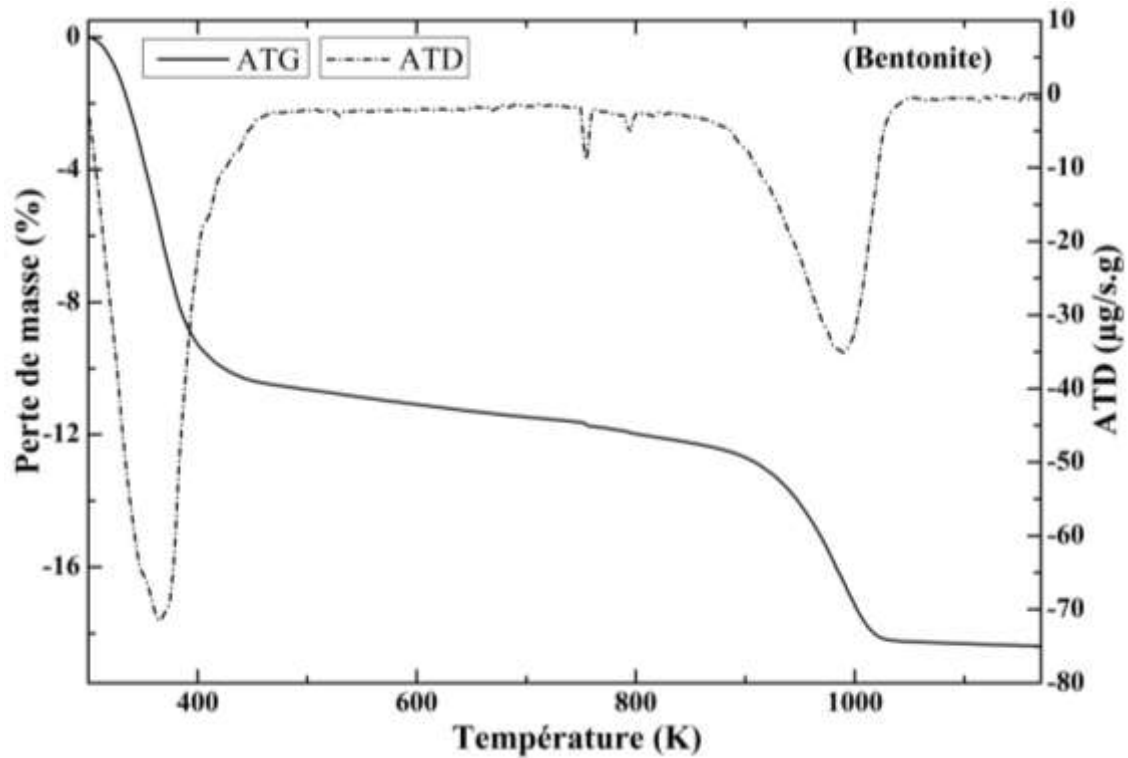


Figure 32: Courbes A.T.G et A.T.D pour la bentonite.

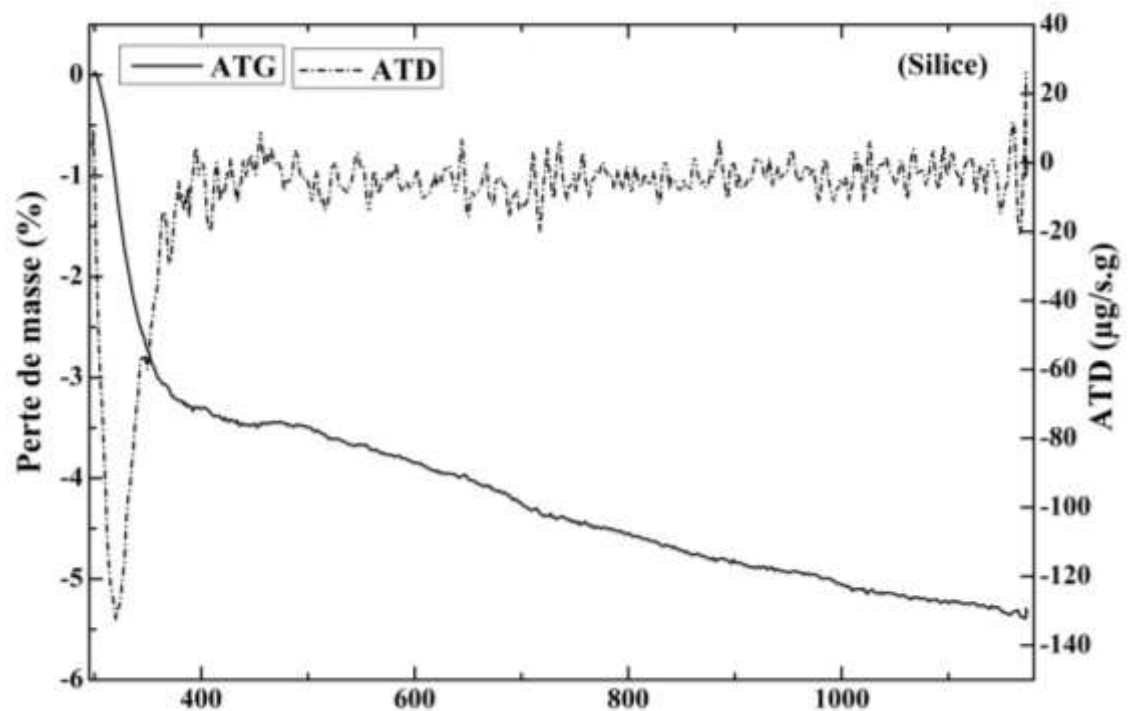


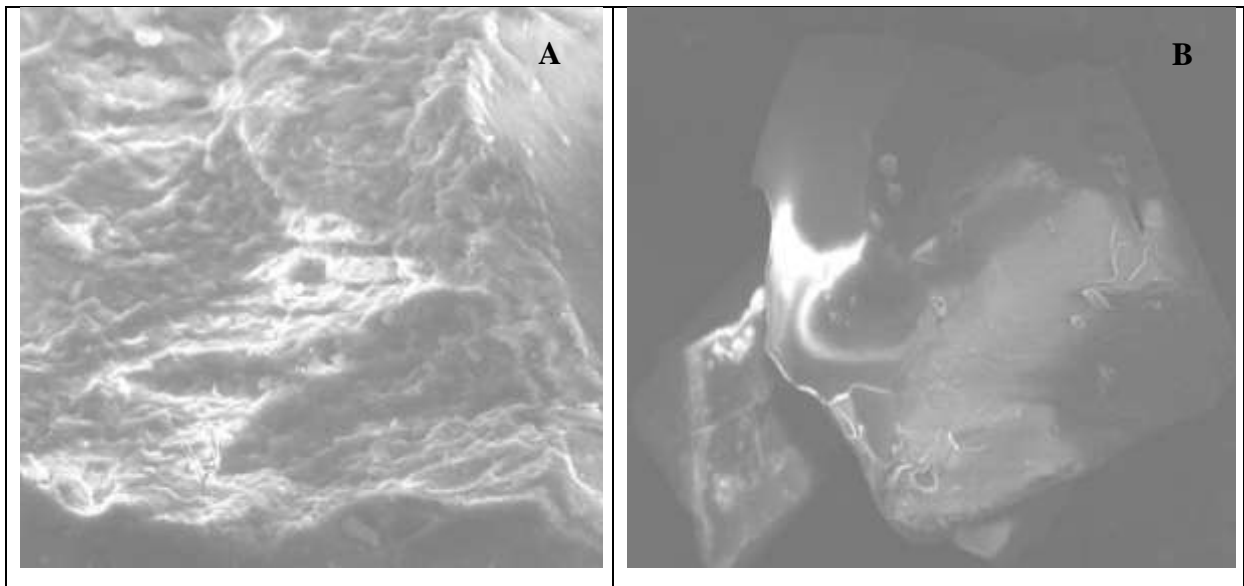
Figure 33: Courbes A.T.G et A.T.D pour la silice.

L'analyse par ATG et ATD (figure 33) de la silice montre une allure similaire, qui indique clairement de très grandes stabilités thermiques même à des températures très élevées, avec

juste une seule perte de masse continue environ 3.65%. Cette perte correspond à la perte d'eau (déshydratation), et d'autre part à la déhydroxylation à hautes températures qui correspond au pic d'eau à partir de 300°C.

### I.5. Etude morphologique

Le microscope électronique à balayage (MEB) nous a permis de mettre en évidence les différentes morphologies entre la bentonite et de la silice, et de confirmer les autres résultats d'analyses physico-chimiques (figure 34).



**Figure 34:** Micrographies de microscope électronique à balayage: bentonite: (A) et silice: (B).

La résolution obtenue par le MEB présentée dans la figure 34 montre que les grains de l'argile sont clairement visibles, ainsi que les espaces inter-particules dans l'échantillon. Les particules sont de formes circulaires poreuses plus ou moins régulières avec une taille des particules hétérogènes. Ceci peut s'associer aux différentes structures poreuses, ainsi qu'à l'espace vide inter-particules utilisé pour contribuer à la porosité du solide.

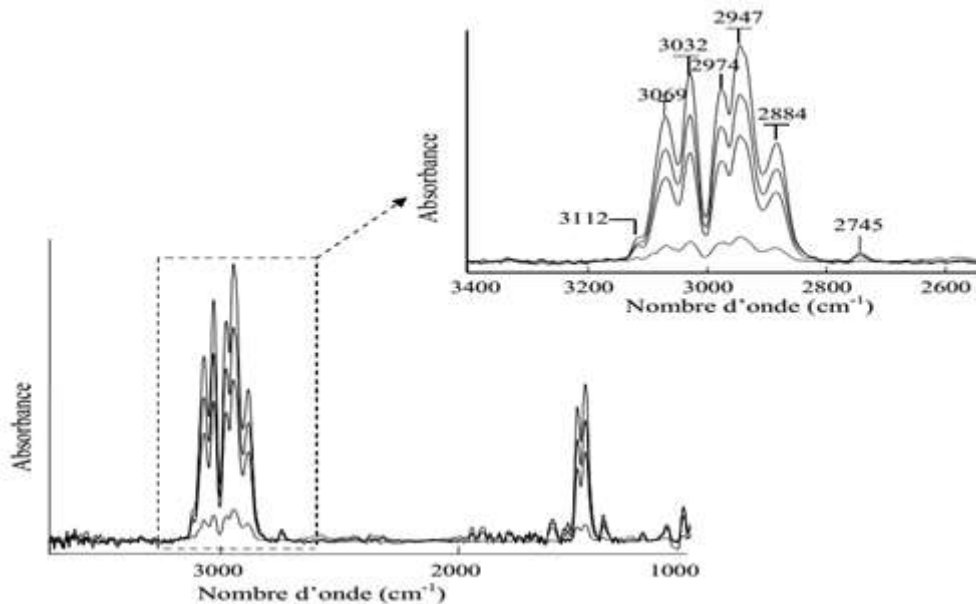
## II. Détermination des capacités d'adsorption à partir des courbes de percées

Les tests d'adsorption ont été réalisés avec des masses de 1g pour l'argile naturelle (bentonite) et 0.3 g pour la silice ( $\text{SiO}_2$ ). Les échantillons sont comprimés sous forme de pastille puis fragmentés pour obtenir des grains, qui seront ensuite placés dans le réacteur en quartz. Après traitement des solides dans le réacteur sous courant continu d'un gaz inerte (azote) à une température de 473 K de telle façon à évacuer l'air et l'humidité, le solide est refroidit sous un débit d'azote à la température ambiante (300 K).

### II.1. Détermination des quantités adsorbées à 300 K

#### II.1.1. Adsorption de l'o-xylène sur la bentonite à une concentration de 0,395% dans $\text{N}_2$

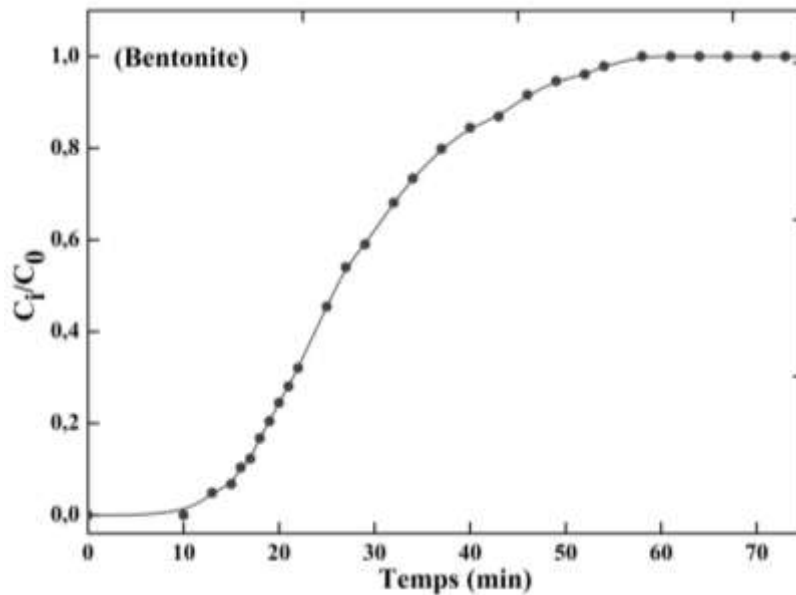
L'évolution des bandes IR de l'o-xylène, au cours de l'adsorption de 0.395% de l'o-xylène/ $\text{N}_2$  sur la bentonite à 300 K, est présentée dans la figure 35. Les intensités de ces bandes IR augmentent progressivement en fonction du temps d'adsorption, sans que leurs positions soient modifiées par des productions de nouvelles bandes IR. Ceci montre que durant l'adsorption de l'o-xylène, aucune réaction catalytique n'a eu lieu.



**Figure 35:** Evolution des bandes IR caractéristiques de l'o-xylène au cours de l'adsorption à 300K.

Pour représenter l'évolution de la concentration de l'adsorbat (o-xylène) dans le flux gazeux en sortie de réacteur (figure 35), on peut revenir au traitement des spectres IR par intégration

des bandes situées entre 2700-3200  $\text{cm}^{-1}$ , en fonction de temps pour obtenir la courbe de percée.



**Figure 36:** Courbe de percée de mélange 0.395% de l'o-xylène/ $\text{N}_2$  sur la bentonite.

L'équilibre est atteint après un temps plus long de contact de la bentonite avec l'o-xylène (60 min), dans ce cas l'efficacité de l'adsorbant devient nulle et le système adsorbant/adsorbant atteint son équilibre, ce qui se traduit par l'obtention des concentrations d'o-xylène égaux à l'entrée et la sortie du réacteur ( $\frac{C_i}{C_0} = 1$ ).

Le processus d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite se déroule en deux étapes (rapide et lente), ces deux étapes sont contrôlées vraisemblablement par deux mécanismes:

- transfert de l'adsorbant sur l'adsorbant par une diffusion du film de surface (diffusion externe).
- une diffusion dans les pores du solide ou condensation sur les parois de la surface.

Le processus d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite au cours de laquelle  $\approx 65\%$  de la quantité totale de l'o-xylène adsorbée sur la bentonite, est retenue dans un temps estimé entre 10 et 15 min. Cette étape peut être contrôlée par un transfert de l'adsorbant sur l'adsorbant par diffusion extra granulaire à travers un film de surface (diffusion externe).

Par la suite l'adsorption devient lente dans laquelle  $\approx 35\%$  de la quantité totale de l'o-xylène adsorbée est retenue durant une durée de 34 à 40 min. Ce qui signifie qu'au-delà de ce temps, il devient de plus en plus difficile pour les molécules de l'o-xylène à s'adsorber sur la

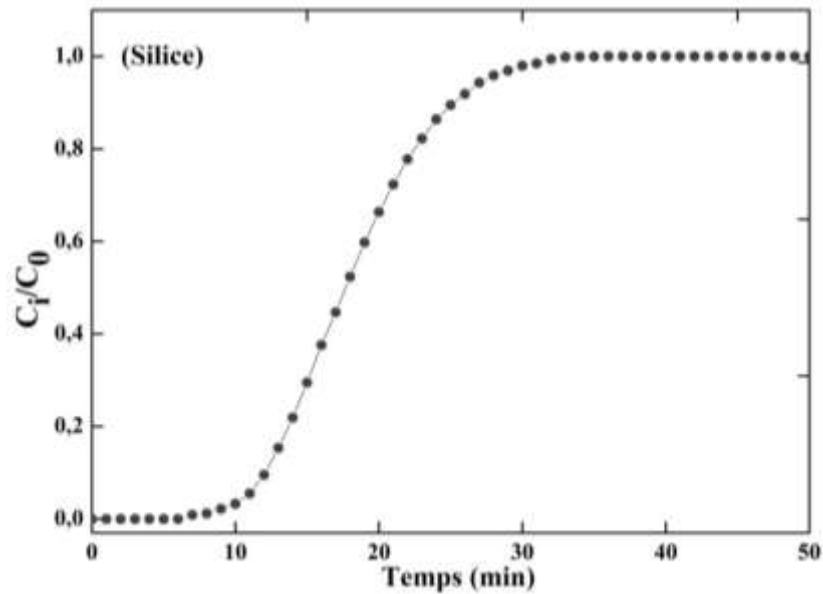
bentonite. Cette étape peut être contrôlée principalement par la diffusion dans les pores du solide (diffusion dans la particule).

Les valeurs de capacités d'adsorption mentionnés dans la littérature pour la pression de 3 torr de xylène sur des matériaux tels que la zéolithe de type MCM-22 [149], le sol de Webster (2,6 m<sup>2</sup>/g) [150], la kaolinite (13,6 m<sup>2</sup>/g) [150] et HP de Webster (33 m<sup>2</sup>/g) [150] sont respectivement 111, 75, 70, et 160 µmol/g. Il est assez important de noter que ces valeurs sont inférieures à celles obtenues avec la bentonite (395 µmol/g). Par contre les solides tels que le charbon actif AC40 (1300 m<sup>2</sup>/g) [151], le charbon actif CA (990 m<sup>2</sup>/g) [152], la zéolithe de type AL-Meso 100 (915 m<sup>2</sup>/g) [153], et UL-ZSM5-100-2 (840 m<sup>2</sup>/g) [153], ont des capacités de 4666, 1000, 2800 et 1800 µmol/g respectives. Ces valeurs sont supérieures à celle obtenues avec la bentonite. Cela n'est pas étonnant puisque ces solides présentent des surfaces spécifiques largement supérieures à celles de la bentonite.

D'autre part l'expression des capacités d'adsorption rapportées en unité de surface (µmol/m<sup>2</sup>) conduit à des valeurs de 3.6, 1, 3 et 2.1 respectivement pour le charbon actif AC 40, le charbon actif CA, zéolithe de type AL-Meso 100 et UL-ZSM5-100-2. Pour la bentonite, la valeur trouvée est supérieure à celles de charbon actif et le gel de silice, avec une capacité d'adsorption de la bentonite de l'ordre de 4.7 µmol/m<sup>2</sup>. Cette information obtenue par l'expression des capacités d'adsorption rapportées en unité de surface (µmol/m<sup>2</sup>) pourrait être très utile et contribue au dimensionnement des installations d'adsorption.

### **II.1.2. Adsorption de l'o-xylène sur la silice à une concentration de 0,395% dans N<sub>2</sub>**

La même démarche a été adoptée avec la silice (SiO<sub>2</sub>), elle donne des courbes de percée tel que mentionnées dans la figure 37. L'efficacité maximale de la silice est atteinte à 37 min. Au-delà de la concentration en sortie de réacteur est égale toujours à zéro, ensuite l'efficacité de silice diminue progressivement en fonction du temps d'adsorption. Après environ 37 min de contact d'adsorbat/adsorbant un équilibre d'adsorption dû à la saturation du solide est atteint.



**Figure 37:** Courbe de percée de mélange 0.395% de l'o-xylène/ $N_2$  sur la silice.

Comme dans le cas de bentonite le processus d'adsorption de l'o-xylène sur la silice se déroule en deux étapes : la première étape est rapide, au cours de laquelle 70% de la quantité totale de l'o-xylène adsorbée sur la silice est retenue pendant un temps situé entre 10 à 12 min, la deuxième étape est lente, au cours de laquelle 30% de la quantité totale de l'o-xylène adsorbée est retenue à plus de 23 min d'adsorption, ce qui signifie qu'au-delà de ces temps, les molécules d'o-xylène rencontrent des difficultés pour avoir accès aux espaces vacants (site d'adsorption).

Les expériences d'adsorption réalisées sur différents solides à des concentrations et débits fixes à la température ambiante permettent de comparer les propriétés des adsorbants en termes de capacités adsorbées et de temps de percée, à partir d'une simple courbe de percée. Il s'avère que la silice a une capacité d'adsorption ( $823 \mu\text{mol/g}$ ) plus grande que la bentonite. Bien que la bentonite présente des surfaces spécifiques de l'ordre de  $83.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , les résultats obtenus montrent l'intérêt des matériaux naturels dans le phénomène d'adsorption.

## **II.2. Détermination des capacités d'adsorption de l'o-xylène dans $N_2$ sur la bentonite et silice à différentes concentrations à $T= 300\text{K}$ .**

La détermination des capacités d'adsorption, à 300K avec des flux gazeux à différentes concentrations de l'o-xylène est effectuée à partir des courbes de percées obtenues avec la bentonite et la silice et qui sont présentées respectivement dans les figures 38 et 39. Il est à noter que dans tous les cas, ces courbes présentent une allure semblable avec des fronts de

perçage raides. De même le processus d'adsorption de l'o-xylène n'a subi aucun changement en fonction de la concentration.

Les temps de percée diminuent de 20 à 4 min pour la bentonite et de 14 à 6 min dans le cas de silice, quand la concentration à l'entrée de réacteur augmente de 0.065% à 1.184%. De même le temps d'adsorption totale diminue de 60 à 36 min pour la bentonite et de 50 à 25 pour la silice indiquant que les solides se saturent rapidement au fur et à mesure que la concentration augmente.

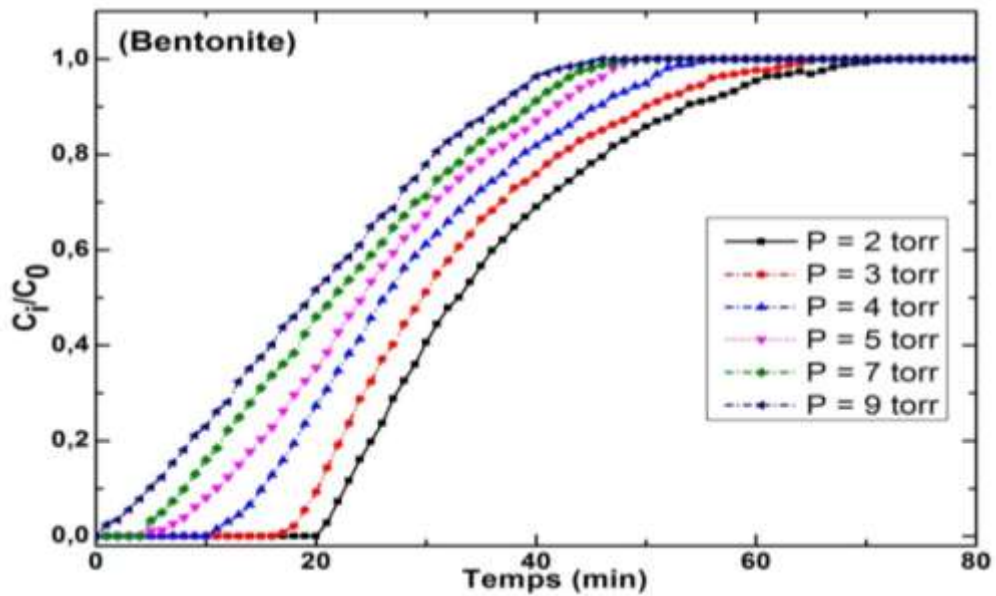


Figure 38: Influence de la concentration sur la courbe de percée pour la bentonite.

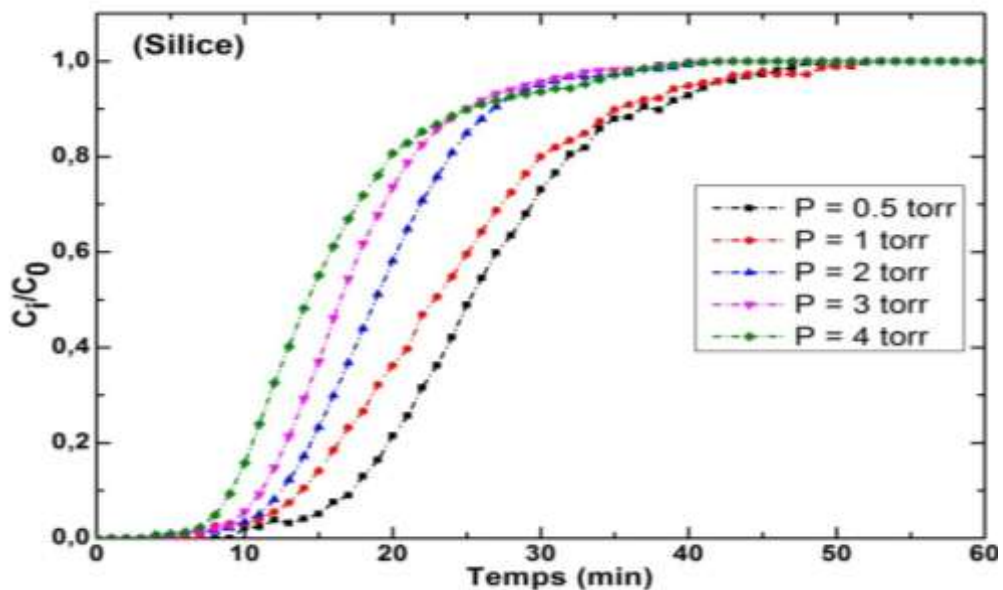


Figure 39: Influence de la concentration sur la courbe de percée pour la silice.



Quand la pression partielle de l'o-xylène dans le mélange gazeux diminue, la quantité de l'o-xylène adsorbée sur les solides ( $\mu\text{mol/g}$ ), diminue également. Par conséquent, la saturation des adsorbants se produit dans un temps relativement plus long.

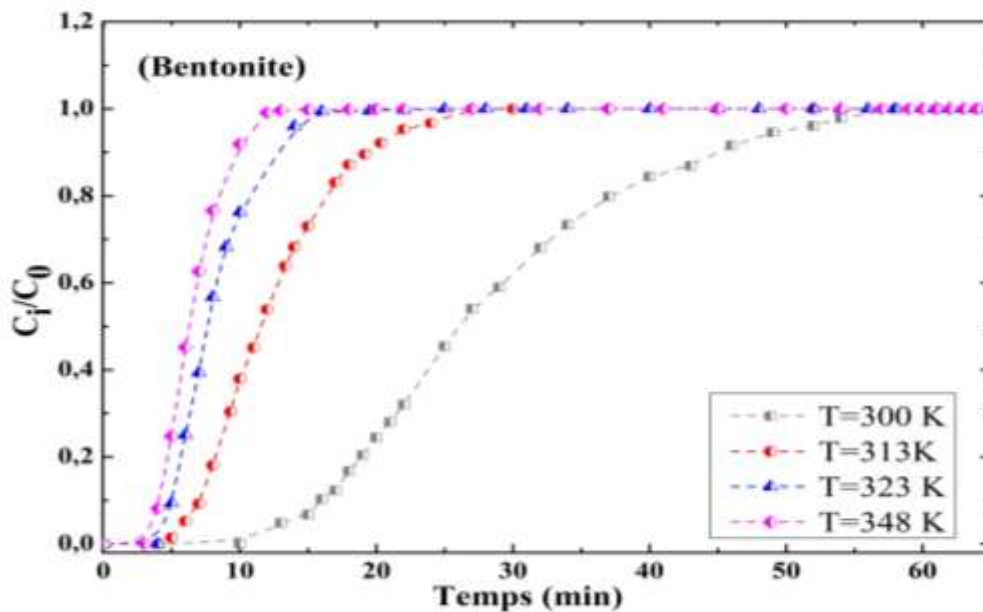
**Tableau 8:** Evolution de la capacités d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite et la silice en fonction de la concentrations à T= 300 K.

Concentration molaire de l'o-xylène(%)		0.065	0.131	0.263	0.395	0.526	0.658	0.921	1.184
Capacités d'adsorption ( $\mu\text{mol/g}$ )	Bentonite	---	---	290	395	458	526	649	740
	Silice	251	467	771	823	1238	---	---	---

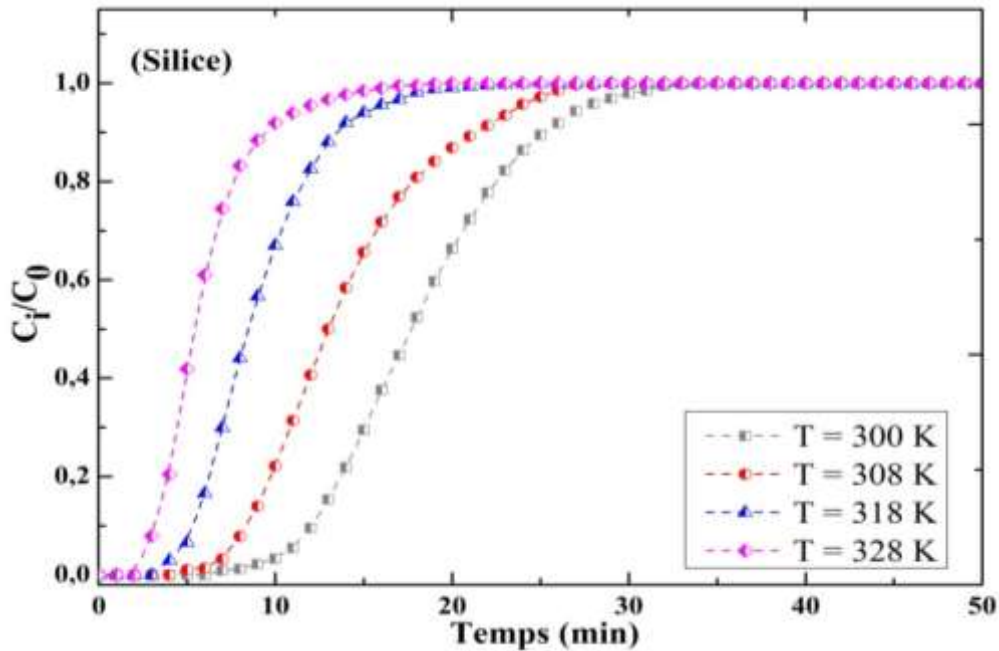
Il apparaît ainsi, à partir des résultats regroupés dans le tableau 8, que l'augmentation de la concentration de l'o-xylène s'accompagne d'une augmentation des quantités totales adsorbées, puisque l'augmentation de la pression partielle permet une accessibilité plus importante à la surface poreuse des solides (l'espace et/ou site d'adsorption). Ceci est obtenu d'une manière plus prononcée avec la bentonite et aussi avec la silice.

### II.3. Détermination des capacités d'adsorption de l'o-xylène dans N<sub>2</sub> sur la bentonite et silice à différentes températures.

Les expériences ont été effectuées à des températures situées entre 300 et 348 K . Nous avons constaté que les températures ont des effets sur la capacité d'adsorption.



**Figure 40:** Courbes de percées comparatives de l'o-xylène sur la bentonite à différentes températures.



**Figure 41:** Courbes de percées comparatives de l'o-xylène sur la silice à différentes températures.

Les courbes de percée obtenues à des températures supérieures à 300K ont des allures semblables avec des fronts de perçage, tendant à être verticales, et différents de celles obtenues à une basse température présentant un front de percée incliné. Cela montre bien que le processus d'adsorption de l'o-xylène sur les solides étudiés dépend de la température.

La diminution du temps de percée avec l'augmentation de la température de l'adsorption est apparemment attribué aux changements au niveau de l'adsorption physique de l'o-xylène sur les solides. En effet, il est connu qu'une courbe de percée avec un front verticale traduit une diffusion dans les pores de solides. Ceci se traduit par une diminution de la capacité totale d'adsorption indiquant une saturation rapide de l'adsorbant étudié. Il s'avère ainsi que la température de 300K est la plus favorable pour effectuer la capture de vapeur de l'o-xylène présente dans l'effluent gazeux. Les résultats de capacités d'adsorption des solides de o-xylène sur la bentonite et la silice calculées à partir de l'intégration des courbes de percée sont regroupés dans le tableau 9.

L'application de ces procédures ci-dessus aux différents mélanges et températures nous permet d'obtenir les quantités de l'o-xylène adsorbées en fonction de la pressions de vapeurs allant de 0,5 à 9 torr (correspondants à des concentrations allant de 0,066% à 1,184% o-xylène/ $N_2$ ) et de températures comprises entre 300 et 348 K, présentées dans le tableau 9.

**Tableau 9:** Quantités totales adsorbées ( $\mu\text{mol/g}$ ) à différentes pressions et températures.

<i>Pression de vapeur saturante</i> $P_{ads}$ (torr)	<i>Concentration molaire de l'o-xylène (%)</i>	<i>Bentonite</i>				<i>Silice</i>			
		<i>300K</i>	<i>313K</i>	<i>323K</i>	<i>348K</i>	<i>300K</i>	<i>308K</i>	<i>318K</i>	<i>328K</i>
0.5	0.066	---	---	---	---	251	185	102	63
1	0.131	---	---	---	---	467	351	196	121
2	0.263	290	192	146	94	771	597	354	240
3	0.395	395	239	185	118	823	750	499	331
4	0.526	458	275	211	140	1238	990	633	402
5	0.658	526	308	239	150	---	---	---	---
7	0.921	649	346	262	176	---	---	---	---
9	1.184	740	385	292	192	---	---	---	---

Ces différentes quantités totales adsorbées obtenues avec les différentes fractions molaires de l'o-xylène dans les mélanges et températures ont été utilisées pour l'obtention des isothermes d'adsorption.

#### II.4. Détermination des isothermes de désorptions sous $\text{N}_2$

L'étude de la désorption relève d'une importance majeure puisqu'elle permet d'évaluer les performances du solide en termes de régénération. La procédure de désorption adoptée dans le présent travail consiste à mettre le solide sous un flux de gaz inerte à la pression atmosphérique pour quantifier les espèces faiblement adsorbées à la surface de l'adsorbant.

La désorption isotherme correspond à une permutation du flux gazeux de 0.395% de l'o-xylène / $\text{N}_2$  au flux d'azote sous le même débit de 100 ml/min à la suite d'une saturation complète du solide tout en maintenant la température d'adsorption.

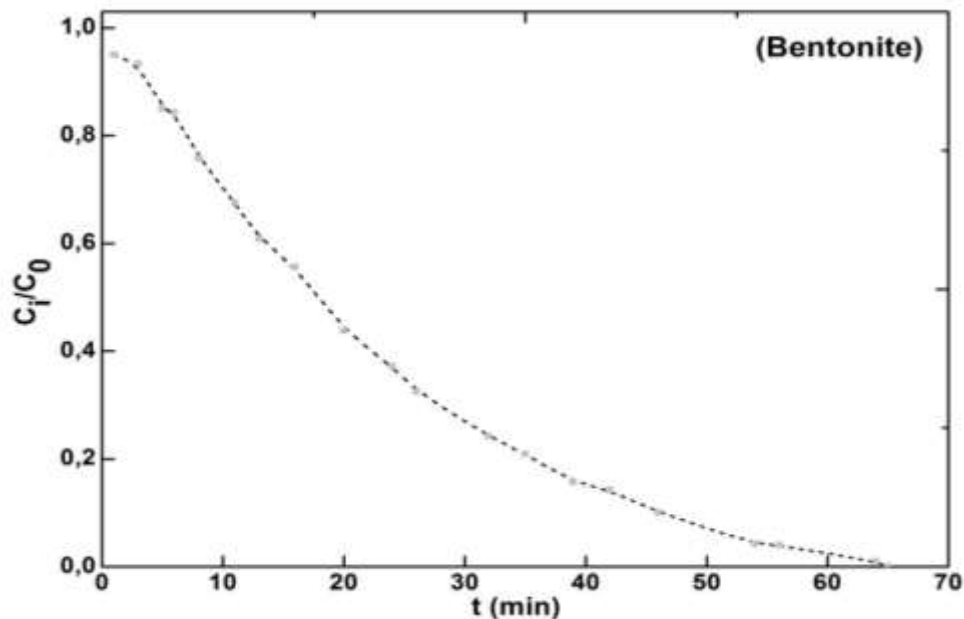
Le traitement des spectres IR lors de désorption isotherme par intégration des bandes situées entre 3200-2700  $\text{cm}^{-1}$ , en considérant la courbe d'étalonnage du système IRTF vis à-vis de l'o-xylène, permet de représenter l'évolution de la concentration de l'o-xylène dans le flux gazeux en sortie du réacteur en fonction de temps de désorption (figure 42).

La courbe de désorption (figure 42) comporte deux parties, un palier prolongeant le palier de saturation et une courbe descendante asymptotique à la ligne de base.

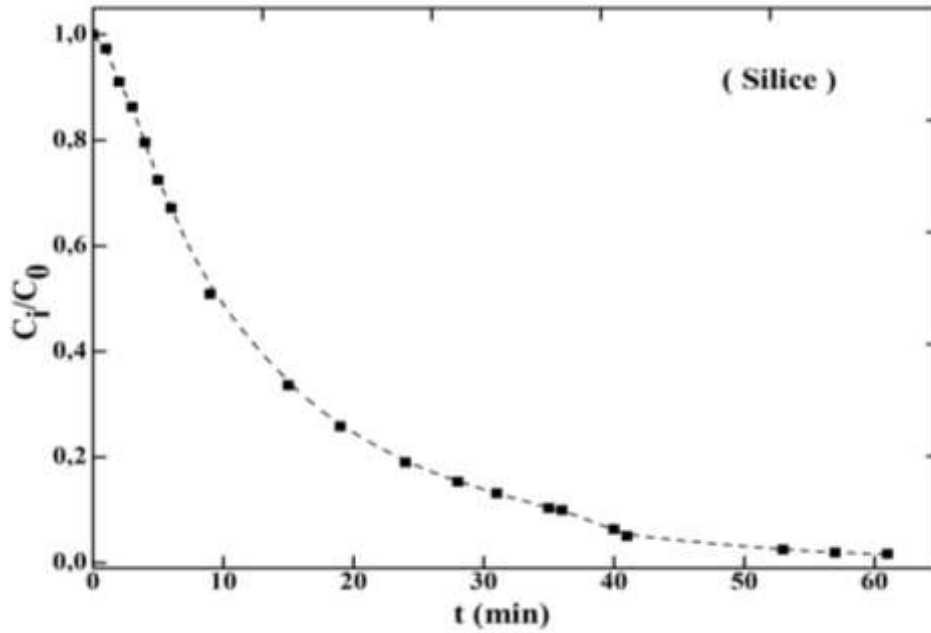
Durant le petit palier, la concentration à l'issue de réacteur est égale à ( $\frac{C_i}{C_0} = 1$ ), donc on peut admettre que le solide agit comme un réservoir de l'o-xylène. La deuxième partie de la courbe de la figure 42 présente une allure descendante jusqu'à la ligne de base initiale correspondant à l'élimination progressive de l'o-xylène faiblement adsorbé (o-xylène réversiblement adsorbé) sous flux de gaz vecteur.

Ces courbes permettent par ailleurs de déterminer la quantité d'o-xylène réversiblement adsorbée. Ces quantités sont calculées à partir de la surface située en-dessous de la courbe de désorption, connaissant la concentration en o-xylène au début de désorption qu'il est égale à la concentration de l'o-xylène avant le début d'adsorption  $C_0$  à partir de l'équation (II-5): mentionnée dans le chapitre précédent (dans ce cas 0.395% o-xylène/N<sub>2</sub> avant désorption).

Cette courbe permet de déterminer la quantité de l'o-xylène réversiblement adsorbée, calculée à partir de la surface située en dessous de la courbe de désorption.



**Figure 42:** Courbe de désorption isotherme de l'o-xylène adsorbé sous N<sub>2</sub> sur la bentonite à une concentration de 0.395% à 300K.



**Figure 43:** Courbe de désorption isotherme de l'o-xylène adsorbé sous N<sub>2</sub> sur la silice à une concentration de 0.395% à 300K.

**Tableau 10:** Capacités des désorptions isothermes de l'o-xylène sur la bentonite et silice à T=300K.

<i>Solides</i>	$Q_{ads}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$Q_{dés}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	<i>Rapport de désorption par purge (%)</i>
<i>Bentonite</i>	395	351	88
<i>Silice</i>	823	777	94

Le tableau 10 montre que la désorption n'est pas totale, expliquant qu'une fraction de l'o-xylène reste fortement adsorbée sur les solides étudiés.

D'après le tableau 10, il apparaît que les quantités de l'o-xylène désorbées sous un flux de N<sub>2</sub> à la température ambiante représentent presque 88% et 94% de la capacité totale adsorbée, pour la bentonite et la silice respectivement. Ces valeurs montrent que l'adsorption de l'o-xylène par les deux matériaux étudiés, se fait essentiellement en adsorption physique, ce qui constitue un avantage supplémentaire en termes de facilité de régénération.

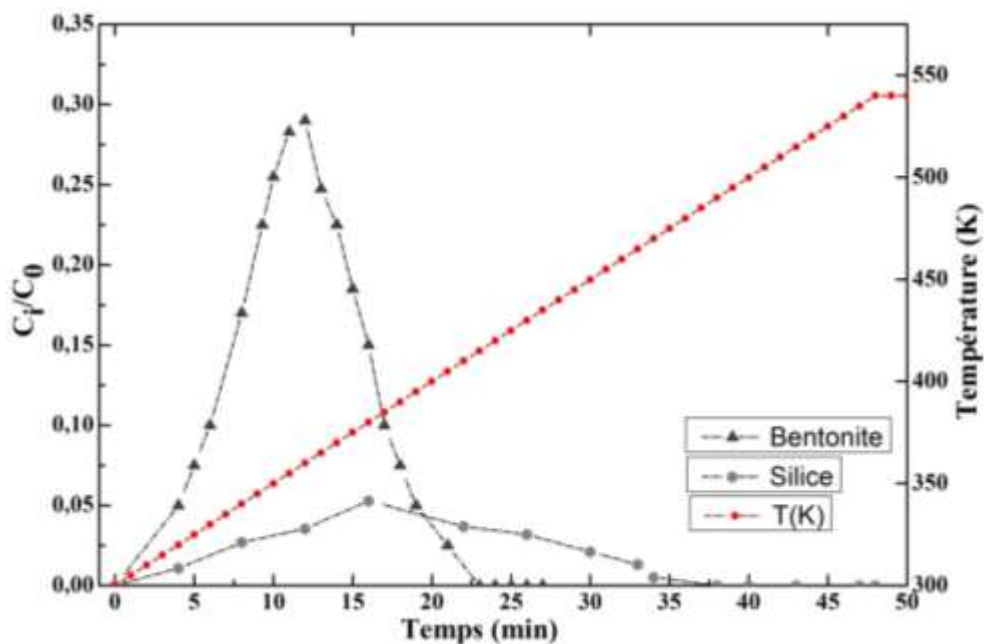
## II.5. Désorption à température programmée (DTP)

L'établissement de bilan de matière entre les quantités totales de l'o-xylène adsorbées et celles désorbées ( $Q_{rév}$ ) en isotherme, montre qu'une fraction de l'o-xylène reste toujours

adsorbée sur l'adsorbant. La désorption totale de l'o-xylène nécessite une désorption à température programmée (DTP). A la suite de la désorption en isotherme, elle a été effectuée par programmation linéaire de la température du four contenant le réacteur (5 K/min), l'évolution des bandes IR de l'o-xylène lors de la désorption à température programmée sur la bentonite et la silice montre qu'aucune nouvelle bande IR n'a été observée lors de la DTP, pouvant provenir par décomposition de la phase adsorbée. Ce qui prouve que les solides testés ne présentent aucune réaction catalytique lors de DTP.

Le traitement des spectres IR lors de DTP par intégration des bandes situées entre 3200 -2700  $\text{cm}^{-1}$  permet de tracer l'évolution de la concentration de l'o-xylène dans le flux gazeux en sortie de réacteur en fonction de temps et de température de désorption.

Les courbes de DTP obtenus avec les deux solides (bentonite et silice) par traitement identiques des spectres IR sont représentées sur la figure 44.



**Figure 44:** Spectre DTP obtenues après adsorption suivi de désorption isotherme de 0.395% de l'o-xylène à  $T=300\text{K}$  pour la bentonite et la silice.

Ces spectres présentent un seul pic symétrique de l'o-xylène détecté pour des températures de 353 et 356 K (correspondent aux températures maximales des pics) respectivement pour la bentonite et la silice.

Il est à noter que les solides désorbent complètement l'o-xylène à des températures inférieures à 356 K pendant un temps qui ne dépasse pas les 35 min.

Les quantités du gaz désorbées obtenues à partir des pics enregistrés et déterminées par intégration des surfaces des pics, sont reportées dans le tableau 11.

**Tableau 11:** Quantités de gaz adsorbées, désorbées et DTP.

<i>Solide</i>	$Q_{ads}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$Q_{dés}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	<i>Rapport de désorption par purge</i> (%)	$Q_{DTP}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )
<i>Bentonite</i>	395	351	88	39
<i>Silice</i>	823	777	94	50

Ces valeurs sont en accord avec l'application de bilan de matière entre les quantités adsorbées et désorbées pour la bentonite et la silice ( $Q_{irr\acute{e}v} = Q_{tot} - Q_{r\acute{e}v}$ ) (tableau 11). Ces quantités ont été utilisées pour déterminer le nombre de sites mis en jeu lors de l'adsorption de la fraction fortement réversible ou irréversible (tableau 11), en supposant qu'une molécule de l'o-xylène se fixe sur un seul site.

Ces résultats montrent que ces quantités présentent une fraction très faible par rapport à l'adsorption totale qui se manifeste par la mise en jeu d'une faible partie de la surface de solide.

Il est à noter que dans le cas de tous les solides, les désorptions à température programmée ne modifient pas notablement les capacités d'adsorption et les valeurs sont reproductibles après trois cycles successifs (adsorption/désorption isotherme/ DTP).

### III. Cycle d'adsorption /désorption isotherme/DTP

Un cycle contient une étape d'adsorption isotherme, suivie par une désorption isotherme , jusqu'à ce que le signal atteint la ligne de base ensuite une désorption à température programmée (figures 45 et 46).

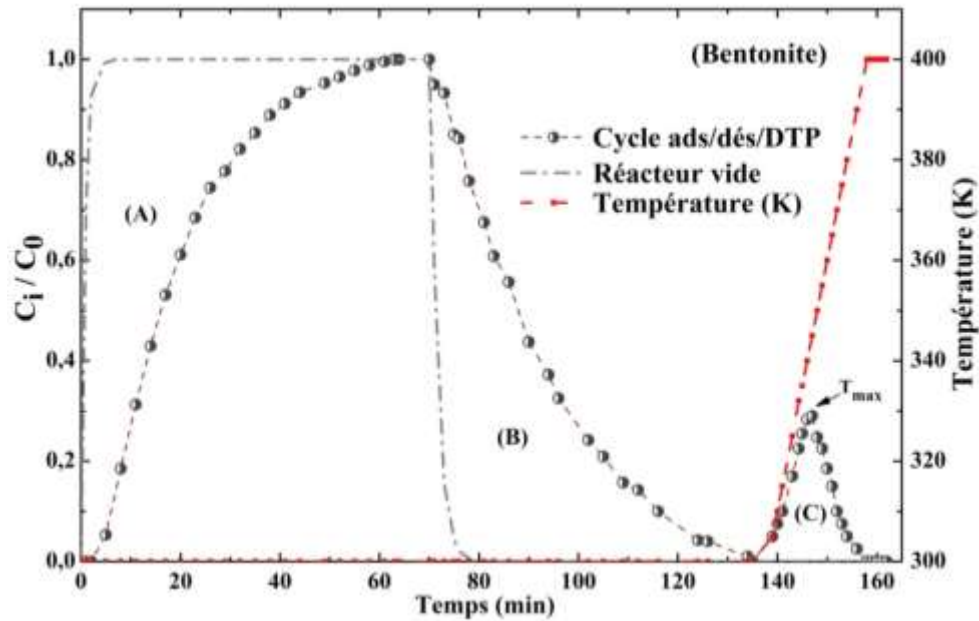


Figure 45: Cycle d'adsorption/désorption isotherme/DTP

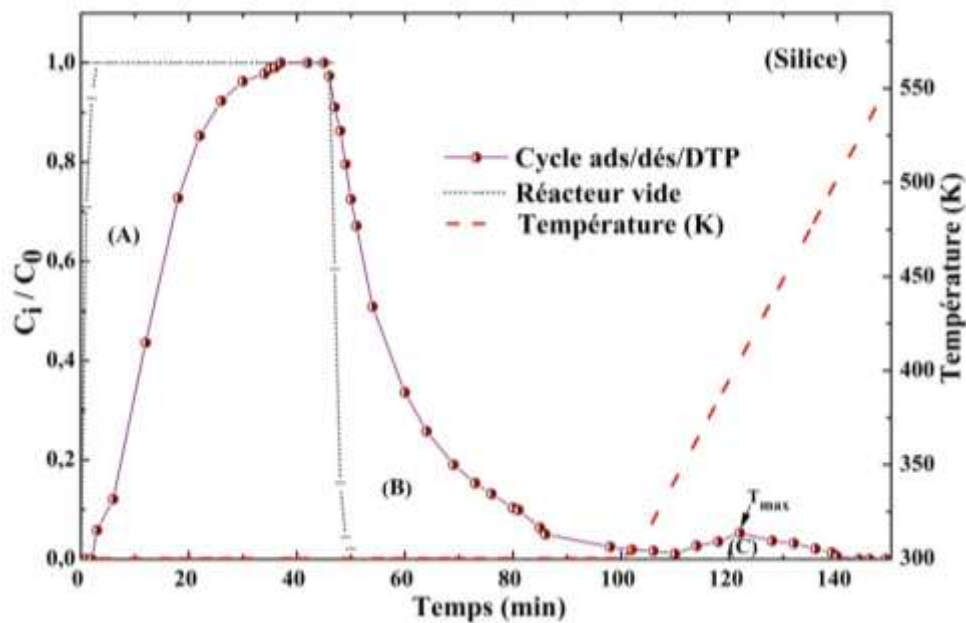


Figure 46: Cycle d'adsorption/désorption isotherme/DTP.

#### IV. Comparaisons des isothermes d'adsorption (300 K) de l'o-xylène

Les quantités adsorbées sur la bentonite et la silice à différentes pressions partielles de l'o-xylène situées entre 0.5 et 9 torr correspondant à une composition de l'o-xylène comprises entre 0.066 et 1.184 %, pour des températures comprises entre 300 et 348 K ont permis la détermination des isothermes présentées dans les figures 47 et 48.



Ces isothermes sont données sous la forme  $Q_{ads} = f(P)$ . Les valeurs de  $Q_{ads}$  correspondant aux capacités d'adsorption obtenues dans le paragraphe précédent selon l'approche expérimentale (méthode dynamique) développée dans ce travail.

Chaque expérience a été réalisée trois fois et l'ordre d'erreur de chaque mesure ne dépasse pas 5%.

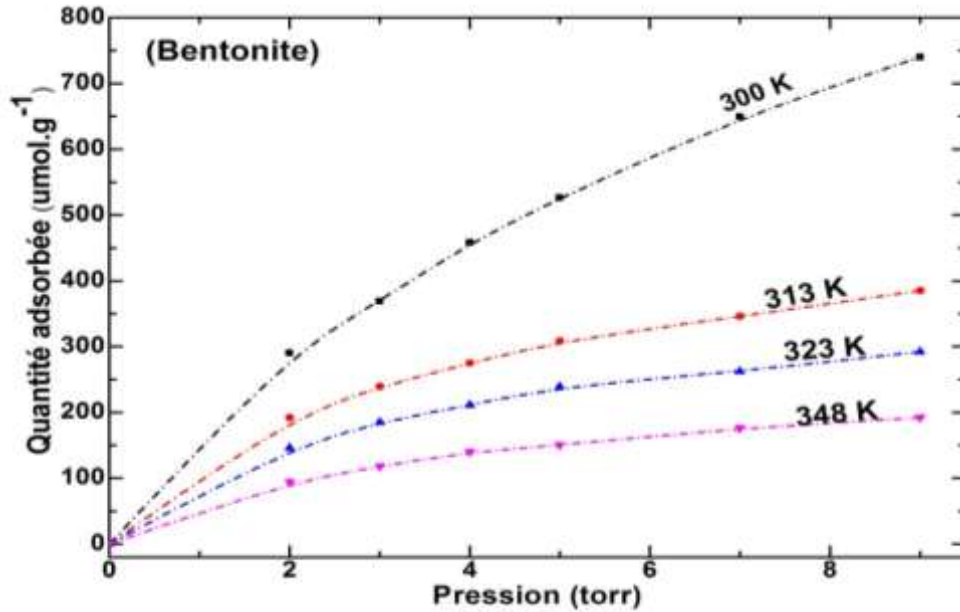


Figure 47: Isotherme d'adsorption de l'o-xylène obtenues pour la bentonite à différentes températures.

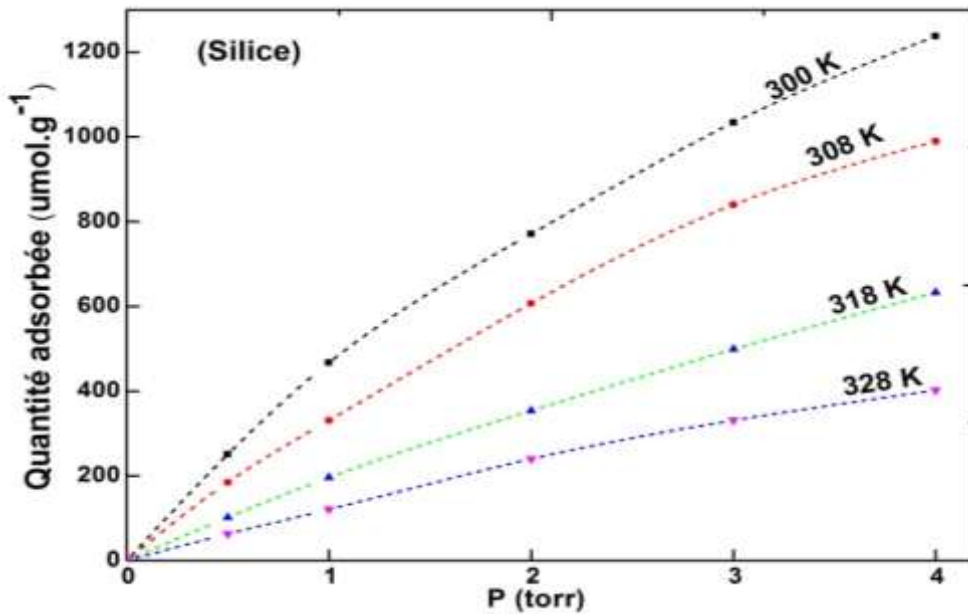


Figure 48: Isotherme d'adsorption de l'o-xylène obtenues pour la silice à différentes températures.

Dans le domaine de pressions partielles étudiées, les isothermes obtenues montrent des différences plus ou moins marquées en fonction de capacités d'adsorption.

Dans le domaine de pressions supérieures à 2 torr, la courbe d'adsorption est quasiment horizontale, indiquant une saturation quasi-totale de surface des solides. Il est important de noter par ailleurs qu'à pression d'équilibre constante, la silice adsorbe toujours plus de l'o-xylène que la bentonite dans tout le domaine de pression de vapeur saturante de l'o-xylène.

Cette différence dans les quantités adsorbées pourrait être due à la différence dans les valeurs de surface spécifique et de volume poreux des solides étudiés.

D'une manière générale, la capacité d'adsorption de l'o-xylène est faible dans le cas de la bentonite vis-à-vis de la silice. Le fort pouvoir adsorbant élevé de la silice vis-à-vis de l'o-xylène est due essentiellement à ses propriétés texturales en particulier sa grande surface spécifique.

## V. Modélisation des isothermes d'adsorption

Ce paragraphe peut donner une confrontation des isothermes expérimentaux de l'o-xylène à différentes températures avec les modèles les plus couramment utilisés tels que: le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin. Ceci a été effectué pour des pressions partielles de l'o-xylène situées entre 2 et 9 torr pour la bentonite et entre 0.5 et 4 torr pour la silice. Les figures 49 et 50 donnent les isothermes expérimentales obtenues dans l'intervalle de température compris entre 300 et 348 K pour la bentonite, 300 et 328 K pour la silice.

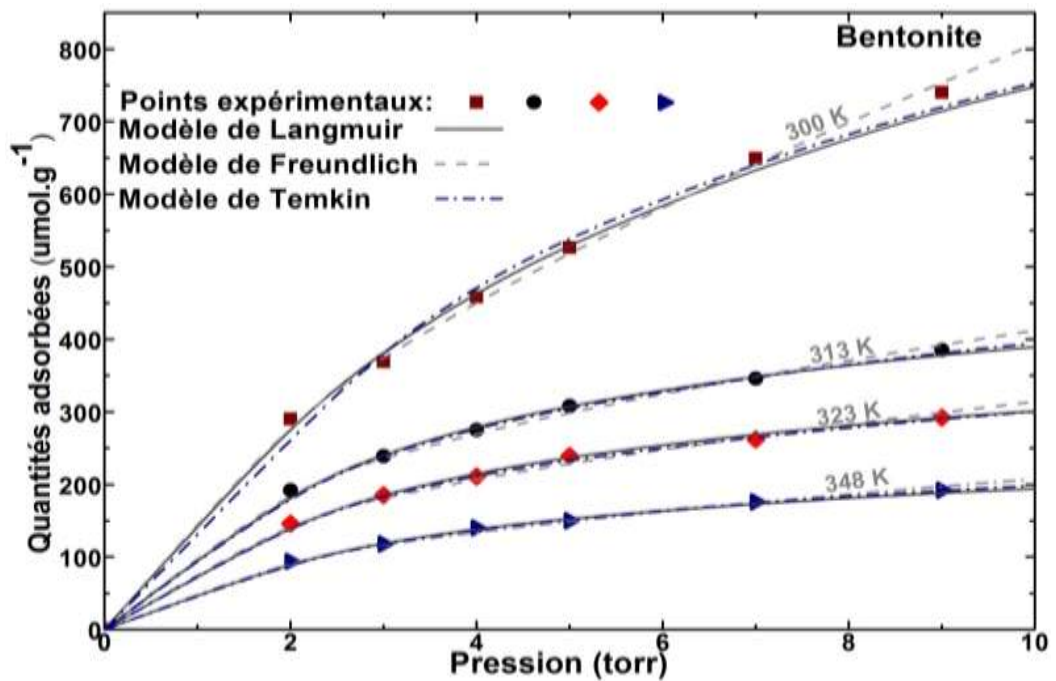
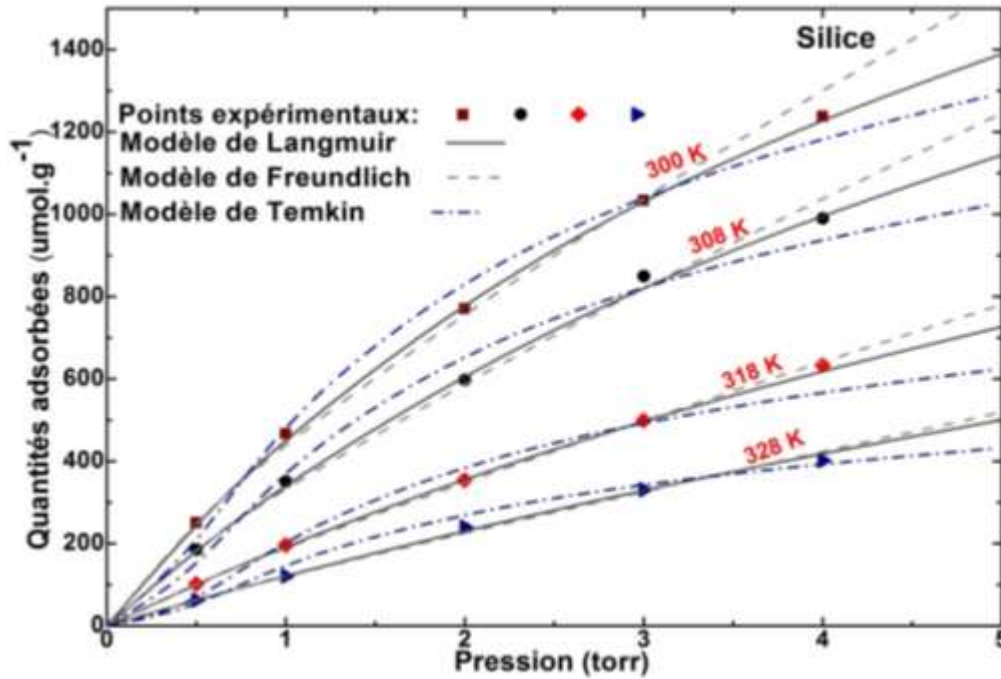


Figure 49: Isothermes d'adsorption de l'o-xylène obtenues à différentes températures sur la bentonite.



**Figure 50:** Isothermes d'adsorption de l'o-xylène obtenues à différentes températures sur la silice.

L'approche adoptée lors de la recherche des équations qui représentent le mieux les résultats expérimentaux, il consiste à évaluer les écarts relatifs entre le modèle et les points expérimentaux à l'aide d'un logiciel mathématique (Mathcad).

L'écart relatif moyen  $E_r$  (%) entre les données expérimentales et les valeurs calculées du modèle considéré est calculé selon l'équation (III-1).

$$E_r = \frac{100}{n_{exp}} \sum_0^{n_{exp}} \frac{|Q_{exp} - Q_{cal}|}{Q_{exp}} \quad \text{en \%} \quad (\text{III-1})$$

Avec:  $Q_{exp}$  : Quantité adsorbée expérimentale;

$Q_{cal}$ : Quantité adsorbée calculée;

$n_{exp}$ : Nombre de données expérimentales.

Les paramètres décrivant, les trois modèles tels que Langmuir ( $Q_m, K$ ), Freundlich ( $k, n$ ) et Temkin ( $a, c$ ) obtenues respectivement par régression linéaire des courbes  $\frac{1}{Q_{ads}} = f\left(\frac{1}{P}\right)$ ,  $(\ln(Q_{ads}) = f(\ln(P)))$ ,  $(Q_{ads} = f(\ln(P)))$  et les écarts relatifs moyens ( $E_r$  (%)) de la bentonite et la silice sont donnés dans le tableau 12 et le tableau 13.

**Tableau 12:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin pour la bentonite.

Températures T(K)	Quantités adsorbant	paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich				Paramètres de Temkin			
	$Q_{m\ exp}$	$Q_m$	K	$R^2$	$E_r$	k	n	$R^2$	$E_r$	a	C	$R^2$	$E_r$
300	831	1261	0.29	0.999	1.5	256	0.55	0.997	1.34	296	167	0.991	0.476
313	385	526	0.285	0.998	1.06	143	0.459	0.993	1.06	128	100	0.998	0.18
323	292	408	0.281	0.998	0.86	110	0.453	0.985	0.98	95	80	0.997	0.434
348	192	264	0.276	0.998	0.7	70	0.474	0.99	0.64	65	47	0.998	1.017

**Tableau 13:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin pour la silice.

Températures T(K)	Quantités adsorbant	paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich				Paramètres de Temkin			
	$Q_{m\ exp}$	$Q_m$	K	$R^2$	$E_r$	k	n	$R^2$	$E_r$	a	c	$R^2$	$E_r$
300	1298	2807	0.31	0.990	4.32	851.50	0.713	0.978	9.37	857.7	1044	0.996	3.81
308	971	2387	0.29	0.997	2.10	500.70	0.694	0.986	6.90	493.7	581.1	0.993	1.898
318	633	1132	0.28	0.994	2.79	230.90	0.690	0.986	7	225.8	267.4	0.990	0.885
328	402	631	0.267	0.994	1.88	130.45	0.679	0.991	4.42	127.5	149	0.986	0.68

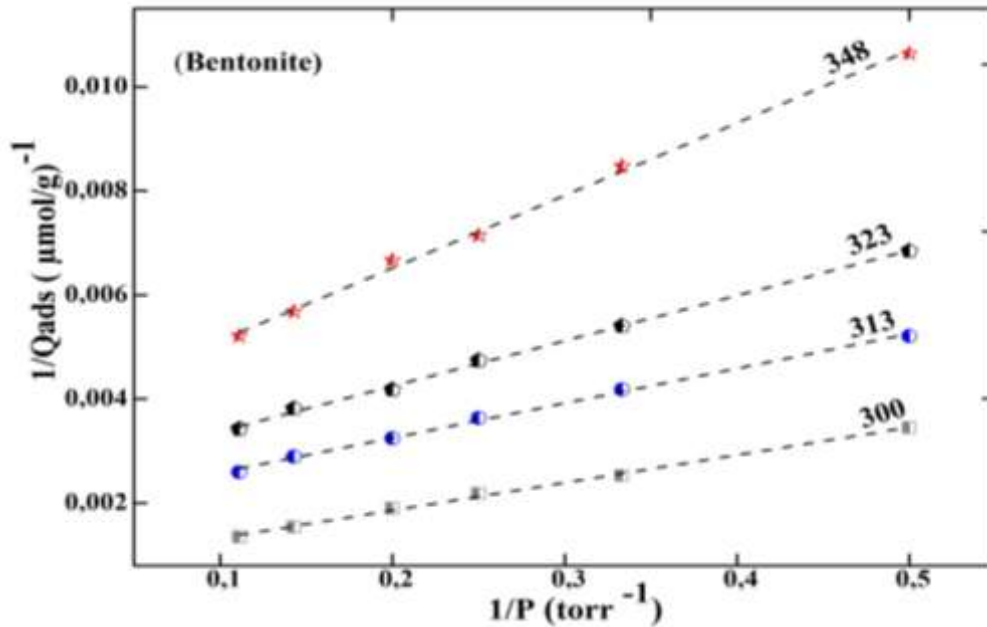
$Q_{exp}$ ( $\mu\text{mol/g}$ );  $Q_m$ ( $\mu\text{mol/g}$ );  $K$  ( $\text{torr}^{-1}$ );  $k$  ( $\text{torr}\cdot\mu\text{mol/g}$ );  $n$  ( $\text{torr}^{-1}\cdot\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $a$  ( $\text{torr}^{-1}\cdot\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $c$  en  $\mu\text{mol/g}$ ,  $R^2$  (Coefficient de régression) et  $E_r$  (Erreur relative moyenne).

Il apparaît ainsi que pour la bentonite et la silice, en considérant les valeurs des coefficients de régression et les erreurs moyennes que les trois modèles ont une très bonne représentation des données expérimentales dans le domaine de pressions partielles de l'o-xylène étudié (toutes les déviations relatives ne dépassent pas 2%) (Tableau 12 et Tableau 13).

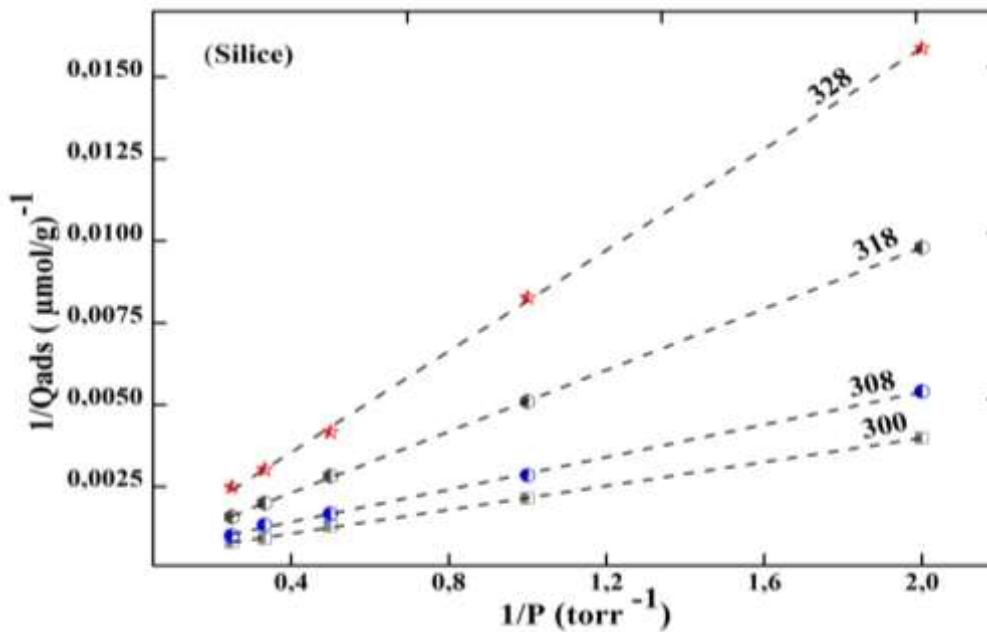
D'autre part, dans le domaine de pressions partielles de l'o-xylène étudié, les isothermes montrent que le nombre de mole de la phase adsorbée est limité à une monocouche d'adsorption. Il est à noter également que les quantités maximales d'adsorption en l'o-xylène à l'équilibre diminuent progressivement lorsque la température augmente vue que l'adsorption est exothermique. Par ailleurs, dans les conditions expérimentales utilisées et quelle que soit la température d'adsorption, la silice adsorbe le plus de l'o-xylène.

L'estimation d'une valeur approchée du nombre de mole nécessaire à l'établissement d'une monocouche d'adsorbat est faite en se basant sur l'hypothèse de Langmuir [76].

Le tracé des courbes  $\frac{1}{Q_{ads}} = f\left(\frac{1}{P}\right)$  permet de déterminer la valeur des paramètres K et  $Q_m$  à partir des pentes et ordonnées à l'origine.



**Figure 51:** Représentation de l'équation de Langmuir  $1/Q_{ads} = f(1/P)$  pour l'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite à différentes températures.



**Figure 52:** Représentation de l'équation de Langmuir  $1/Q_{ads} = f(1/P)$  pour l'adsorption de l'o-xylène sur la silice à différentes températures.

Dans le cas de la bentonite, la monocouche de l'o-xylène adsorbée à 300K est estimée à:  $Q_m$  (bentonite) = 1261  $\mu\text{mol/g}$  correspondant à 15.10  $\mu\text{mol/m}^2$  ( $S_{\text{BET}}=83.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Pour la silice, la quantité maximale de l'o-xylène, nécessaire pour constituer la monocouche est  $Q_m$  (silice) = 2807  $\mu\text{mol/g}$  représentant 13.91  $\mu\text{mol/m}^2$  ( $S_{\text{BET}}=201.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Les capacités maximales d'adsorption de tous les solides vis-à-vis de l'o-xylène dans le domaine de pressions partielles exploités dans ce travail demeurent toujours inférieures à la valeur de la monocouche estimée par le modèle de Langmuir.

Les résultats cités dans la littérature pour l'adsorption des isomères de xylène sur des adsorbants de type silicates, tels que les zéolites NaY, KY et BaY à 298 K, sont respectivement 2164, 2011, 1801  $\mu\text{mol/g}$  pour le p-xylène et 2258, 1982, 1778  $\mu\text{mol/g}$  pour le m-xylène [154–157]. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues avec la bentonite (1261  $\mu\text{mol/g}$ ). Par contre, ces valeurs sont inférieures à celles trouvées pour la silice (2807  $\mu\text{mol/g}$ ).

D'autre part les valeurs de la monocouche de p-xylène adsorbée à température ambiante sur des solides de type argileux comme les sols (Webster soil (2.6  $\text{m}^2/\text{g}$ ), Webster HP (33  $\text{m}^2/\text{g}$ ), Kaolinite (13.6  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [150] sont respectivement 53.6, 116, 42  $\mu\text{mol/g}$ . Ces valeurs sont inférieures à celles trouvées sur les solides type bentonite ainsi que par rapport à la silice.

La comparaison de nos résultats avec celles données pour l'adsorption de l'o-xylène sur les adsorbants tels que le charbons actifs AC40 et CA montrent que les deux solides présentent des capacités d'adsorption importantes respectivement égales à 6290  $\mu\text{mol/g}$  [158] et 3500  $\mu\text{mol/g}$  [152], en raison de leurs surfaces spécifiques élevées (1330  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et (990  $\text{m}^2/\text{g}$ ). L'expression de ces quantités en  $\mu\text{mol/m}^2$ , conduit à des valeurs de ( $\approx 5 \mu\text{mol/m}^2$ ) pour le charbon actif AC40 et de ( $\approx 3.5 \mu\text{mol/m}^2$ ) pour CA. Ces valeurs sont nettement inférieures par rapport à celles mesurées sur la bentonite et la silice (4.7 et 4.1  $\mu\text{mol/m}^2$ )

## VI. Détermination des chaleurs d'adsorption

Cette étude publiée sous le titre de: «No-Calorimetric determination of the adsorption heat of Volatile Organic Compounds under dynamic conditions» ( Article dans l'annexe ), elle a été consacré à la détermination des chaleurs d'adsorption par trois méthodes différentes, telque la méthode isostérique, DTP et TPAE. Les solides utilisés dans cette étude sont la bentonite et l'oxyde commerciale (silice).

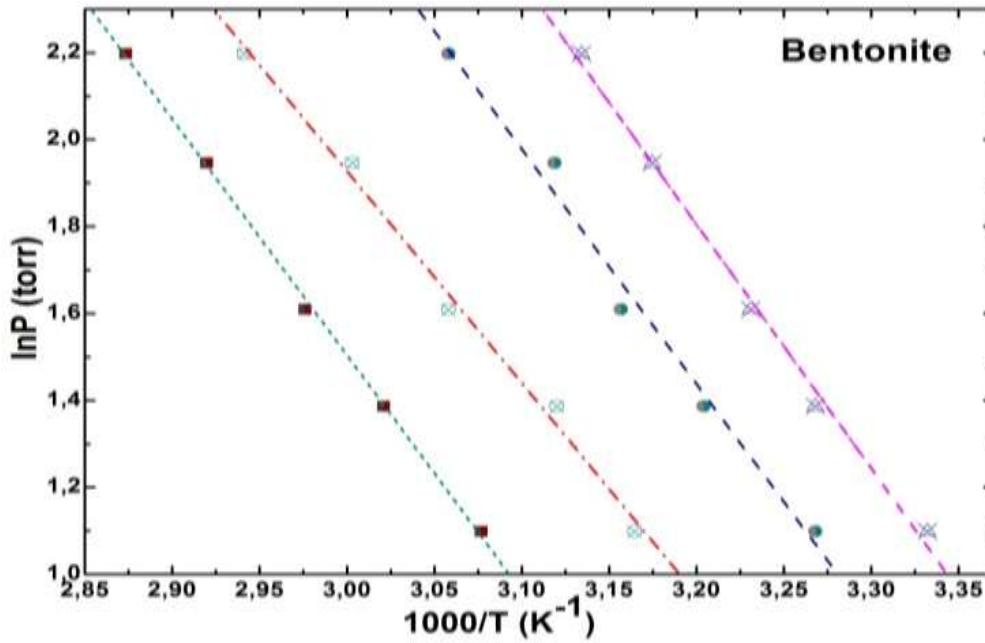
### VI.1. Chaleur isostérique

D'après le paragraphe précédent, le modèle de Langmuir a montré une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux en comparant avec les deux autres modèles théoriques. Les isothermes obtenues selon ce modèle ont été utilisées à des températures proches l'une de l'autre pour estimer la chaleur d'adsorption isostérique  $Q_{iso}$  pour un taux de recouvrement de surface préalablement fixé.

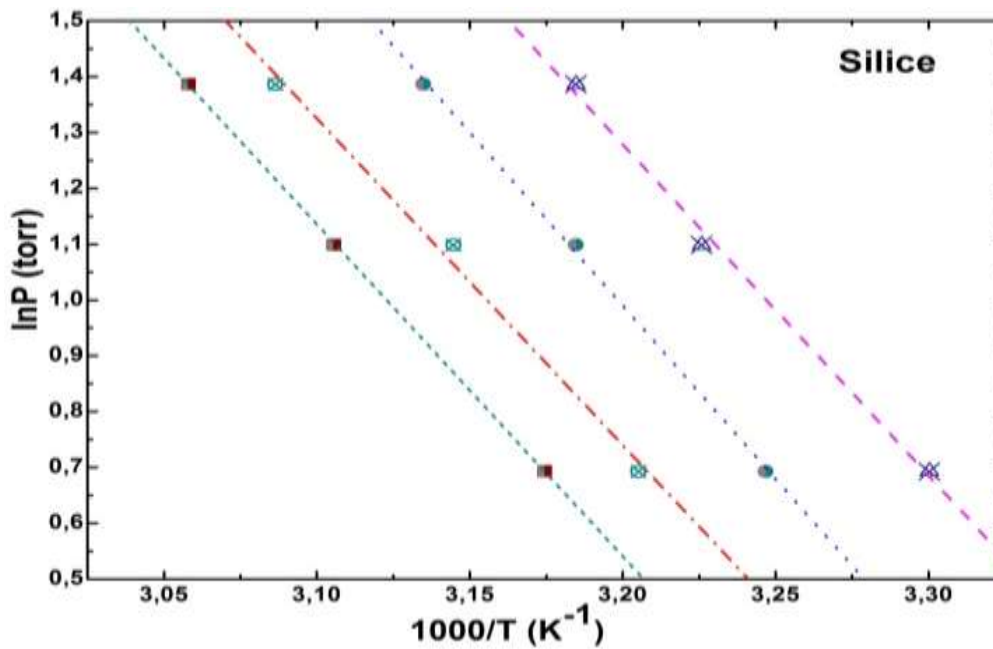
La courbe  $(\ln(P) = f\left(\frac{1}{T}\right))$  donne des isostères (figures 53 et 54) à partir des différentes isothermes et permet de déterminer la chaleur isostérique  $Q_{iso}$  par interpolation des valeurs de pression et de température pour une quantité adsorbée. L'estimation de la chaleur d'adsorption est donnée à partir de la pente d'isostère. En procédant avec plusieurs isostères, il est possible d'obtenir l'évolution de la chaleur d'adsorption avec le recouvrement  $\theta$  ( $\theta = \frac{q}{Q_m}$ ); telque  $Q$  représente la fraction de surface couverte par une couche monomoléculaire de l'o-xylène et  $Q_m$  est le nombre de mole de l'o-xylène nécessaire pour remplir la monocouche préalablement déterminé par l'isotherme de Langmuir.

Il est à noter, que cette procédure basée sur l'application de l'équation de Clausius-Clapeyron, reste très sensible aux conditions expérimentales. Elle nécessite une précaution particulière, car une incertitude de  $\pm 2$  K sur la température affectera la valeur de la chaleur d'adsorption isostérique de  $\pm 8$  kJ/mol [131]. Les résultats obtenus montrent que pour l'ensemble des solides la chaleur isostérique d'adsorption globale obtenue à faibles taux de recouvrement est de l'ordre de 49.39 kJ/mol. Cette valeur décroît lorsque la quantité adsorbée augmente. Ainsi, pour une quantité de l'o-xylène donnée, les valeurs de chaleurs isostériques d'adsorption pour la bentonite et la silice sont trouvés approximativement égales (tableau 14).





**Figure 53:** Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption de l'o-xylène par la bentonite à différents taux de recouvrements.



**Figure 54:** Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption de l'o-xylène par la silice à différents taux de recouvrements.

Toutes fois, une légère diminution des valeurs de chaleurs d'adsorption totales a lieu dans l'intervalle de taux de recouvrement étudiés. Ceci est attribué généralement à des interactions répulsives entre les molécules adsorbées (adsorbat - adsorbat). La valeur obtenue de l'ordre de 49.39 kJ/mole, se situe bien dans le domaine de l'adsorption physique correspondant aux

interactions de type de Van Der Waals et dépasse légèrement la chaleur de vaporisation 40.4 kJ/mole.

**Tableau 14:** Chaleur d’adsorption à différent taux de recouvrement sur la bentonite et la silice.

<i>Surface de Couverture</i>	<i>Bentonite</i>	<i>Silice</i>
<i>Taux de recouvrement</i>	<i>Chaleur isostérique (kJ/mol)</i>	<i>Chaleur isostérique (kJ/mol)</i>
$\theta = 0.15$	45.672	49.395
$\theta = 0.17$	43.475	48.572
$\theta = 0.22$	42.73	48.057
$\theta = 0.27$	41.567	47.974

Nous remarquons, par ailleurs, que nos valeurs sont du même ordre de grandeur que la chaleur isostérique d’adsorption obtenue traditionnellement dans la littérature avec d’autres adsorbants de type alumine  $Al_2O_3$  (49,7 kJ/mole) [159], zéolithe MCM-22 (53.6 kJ/mole) [160], silice ( $SiO_2$ ) (43 64 kJ/mole) [161], silicate (4 kJ/mole) [162]. D’autre part, le fait que l’o-xylène ne se fixe pas de façon très énergétique sur la surface de la bentonite confère à ce matériau un avantage supplémentaire, en terme de facilité de régénération.

## VI.2. Chaleurs d’adsorption par la méthode DTP

Pour une désorption complète de l’o-xylène déjà adsorbé sur les solides, une désorption à température programmée (DTP) après la désorption isotherme est nécessaire. Dans ce contexte, nous avons eu recours à cette étape pour désorber la fraction des molécules les plus fortement adsorbées, et nous allons exploiter les résultats obtenus à partir de la désorption à température programmée (DTP). Connaissant la valeur de la température au maximale du pic  $T_m$  (tableau 15), l’énergie d’activation de désorption  $E_d$  (qui est dans le cas d’une adsorption non activée correspond à la chaleur d’adsorption) est déterminée par la relation suivante:

$$E_d = R \times T_m \left[ \ln \left( \frac{v}{\beta} - \ln \left( \frac{Ln \frac{v}{\beta}}{T_m} \right) \right) \right] \quad (III-2)$$

(avec  $\beta$ : vitesse de montée de température, dans notre cas est égale à 5K/min).

L’équation (III-2) nous permet de calculer l’énergie d’activation de désorption de l’o-xylène fortement adsorbé sur la bentonite et la silice. Ceci permettra de donner un ordre de grandeur

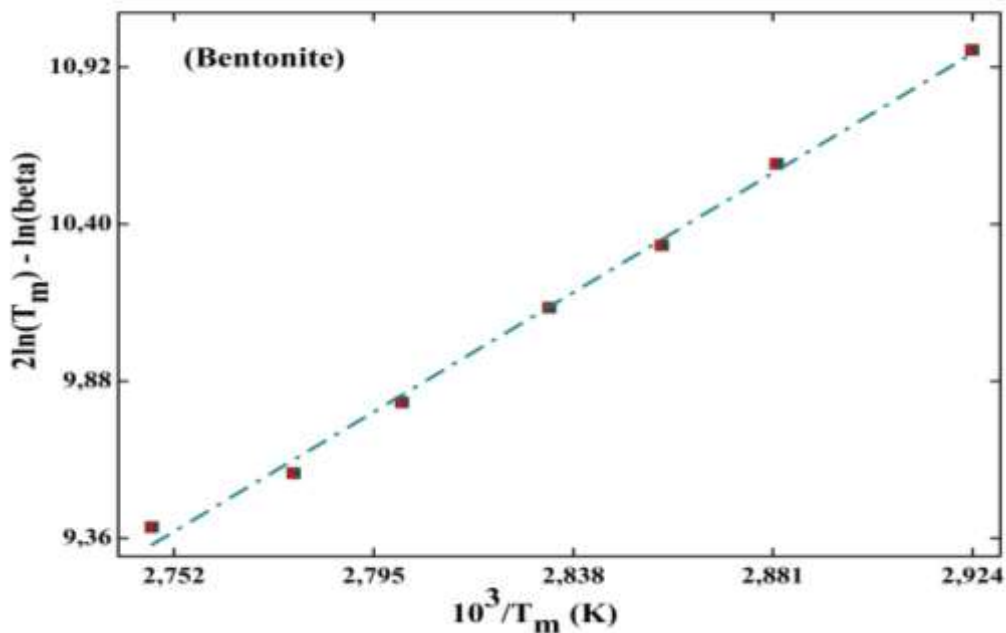
de l'énergie mise en jeu lors de la désorption à température programmée. Les valeurs de la température maximum du pic de désorption ( $T_m$ ) sont obtenues à partir de spectres DTP, où  $\beta$  est la vitesse de montée en température (5 K/min dans notre étude). Les solides étudiés indiquent que la thermodésorption mise en jeu implique une seule famille de sites par solide.

Pour chaque vitesse de chauffage  $\beta$  nous avons réalisé une adsorption isotherme suivie d'une désorption isotherme, puis une DTP et nous avons déterminé la température  $T_m$  correspondant au maximum de la courbe DTP (tableau 15).

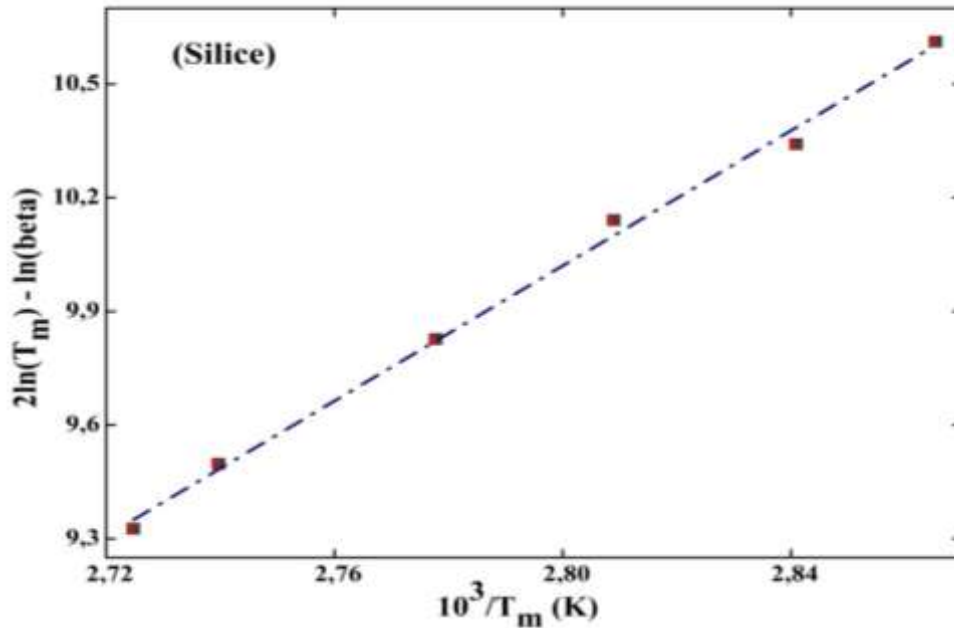
**Tableau 15 :** valeurs de  $T_m$  pour  $\beta = 4, 5, 7, 10$  et  $12$  K/min.

Solides	$\beta$ (K/min)	2	3	4	5	7	10	11	12
Bentonite	$T_m$ (K)	342	347	350	353	357	----	364	----
Silice	$T_m$ (K)	----	349	352	356	360	365	----	368

Pour la désorption de l'o-xylène sur la bentonite et la silice montré que l'énergie d'activation de la désorption qui est égale à la chaleur d'adsorption peut être déterminée graphiquement en traçant  $2\ln(T_m) - \ln(\beta)$  en fonction de  $\frac{1}{T_m}$ .



**Figure 55:** Droite de Cvetanovic pour la désorption de l'o-xylène sur la Bentonite.



**Figure 56:** Droite de Cvetanovic pour la désorption de l'o-xylène sur la silice.

La courbe  $2\ln(T_m) - \ln(\beta)$  en fonction de  $\frac{1}{T_m}$  présente une droite pour laquelle la pente  $P$  égale à 9201.2 et 8914 respectivement pour la bentonite et la silice; À partir de ces valeurs on déduit l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la désorption:

$$P = \frac{E_d}{R} \text{ avec } R = 0.00831 \text{ kJ/mol.K.}$$

Nous avons trouvé 76.46 et 74.01 kJ/mol respectivement pour la bentonite et la silice.

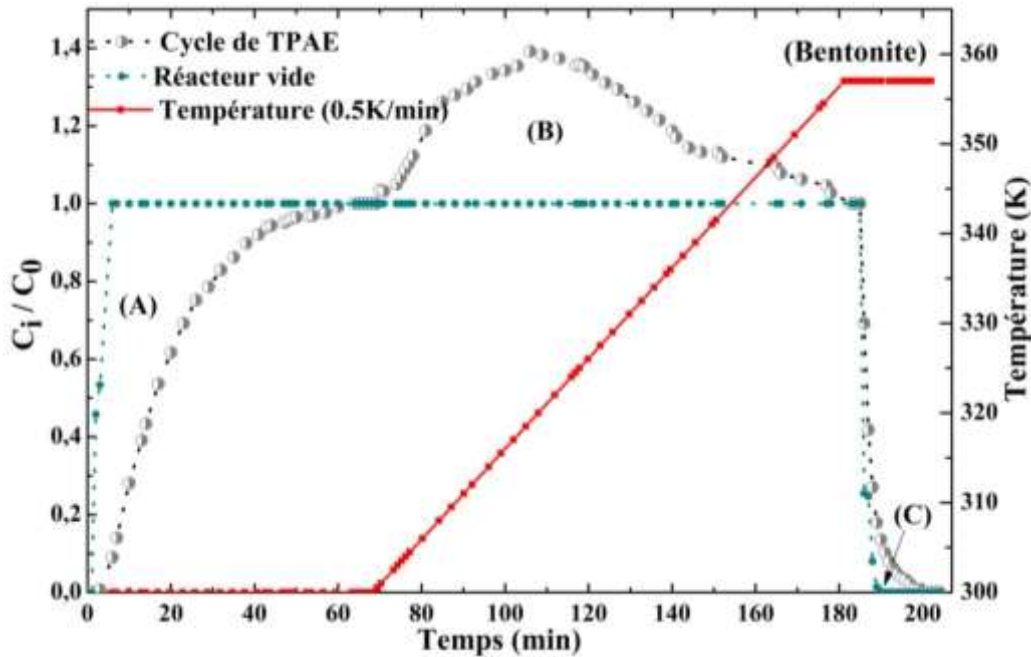
Les valeurs ainsi trouvées sont supérieures à celles obtenues par calcul de la chaleur isostérique. Ceci n'est pas étonnant puisque dans le calcul de la chaleur d'adsorption par l'équation de Claussius–Clapeyroun, nous permet de mesurer une chaleur moyenne de l'o-xylène faiblement physisorbé et fortement physisorbé, alors que dans le cas de désorption à température programmée on mesure seulement la chaleur d'adsorption des espèces fortement physisorbés. Cette énergie est due à une fraction adsorbée sur des sites qui sont difficilement accessible à l'o-xylène.

### VI.3. Chaleur d'adsorption par méthode TPAE

#### VI.3.1. Équilibre d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite à 300K

Un débit de 100 cm<sup>3</sup>/min correspond à une pression relative égale à 0.395% de l'o-xylène/N<sub>2</sub> sous la pression atmosphérique passe sur une masse de 1g de la bentonite à 300K. La bentonite a été prétraitée à 473K pendant 2h sous azote. La figure 45 montre l'évolution des

fractions molaires de l'o-xylène en sortie du réacteur avec et sans l'échantillon de la bentonite en fonction du temps.



**Figure 57:** Évolution des fractions molaires de l'o-xylène sur la bentonite en isotherme à 300 K et pendant la TPAE (0.5K/min) en fonction du temps d'analyse.

L'équilibre d'adsorption est obtenu après 50 min d'adsorption, puis la température d'adsorption est augmentée linéairement à 0.5 K/min dans une pression fixe jusqu'à la désorption totale des molécules adsorbées (TPAE).

La courbe d'adsorption pourrait être divisée en trois phases A, B et C (figure 57) ; la quantité de l'o-xylène adsorbée est de  $395 \pm 10 \mu\text{mol/g}$  sur la bentonite (phase A), ensuite la quantité désorbée pendant la TPAE est de  $358.81 \pm 10 \mu\text{mol/g}$  (phase B), et d'autre côté, la quantité désorbée sous azote à la fin de la TPAE est de  $20 \mu\text{mol/g}$  (phase C). Il est assez intéressant de noter ici que pendant le processus de TPAE aucun nouveaux pics n'été détecté, ce qui signifie qu'il n'y avait pas d'autres réactions, sauf l'adsorption, qui avait lieu à la surface des solides.

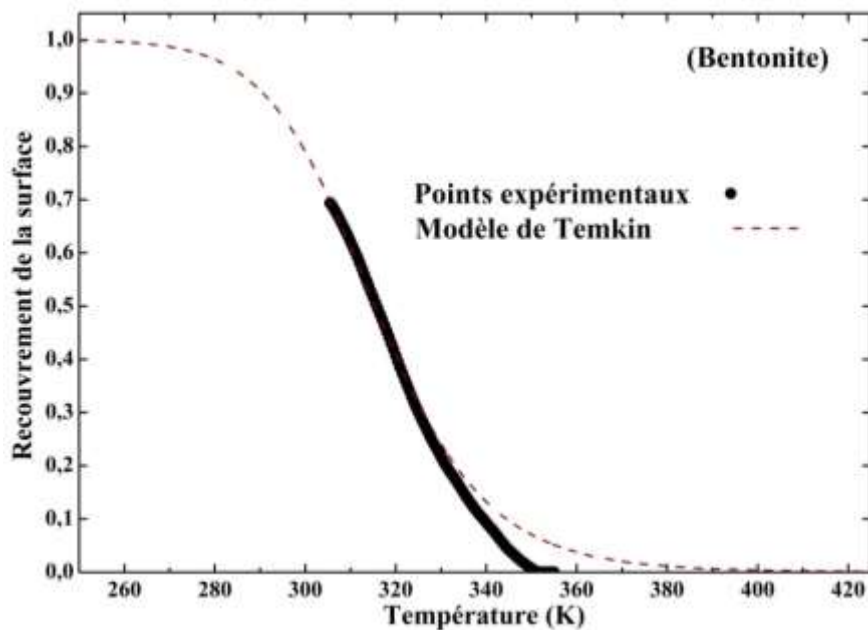
### VI.3.2. Chaleur d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite

La méthode TPAE permet de déterminer les chaleurs d'adsorption en comparant les courbes expérimentales  $\theta_i = f(T_a)$  à pression constante  $P=3 \text{ torr}$  (0.395%) aux courbes théoriques obtenues. En considérant le modèle d'adsorption de Temkin, l'ajustement de la courbe théorique avec les points expérimentaux (figure 58) conduit à déterminer les chaleurs d'adsorption aux taux de recouvrements de 0 et 1. D'après la comparaison de l'évolution du

recouvrement en fonction de la température de l'équilibre d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite avec le modèle théorique Temkin, on a remarqué que l'évolution du recouvrement de la surface avec le modèle de Temkin (figure 58) est en accord avec les points expérimentaux .

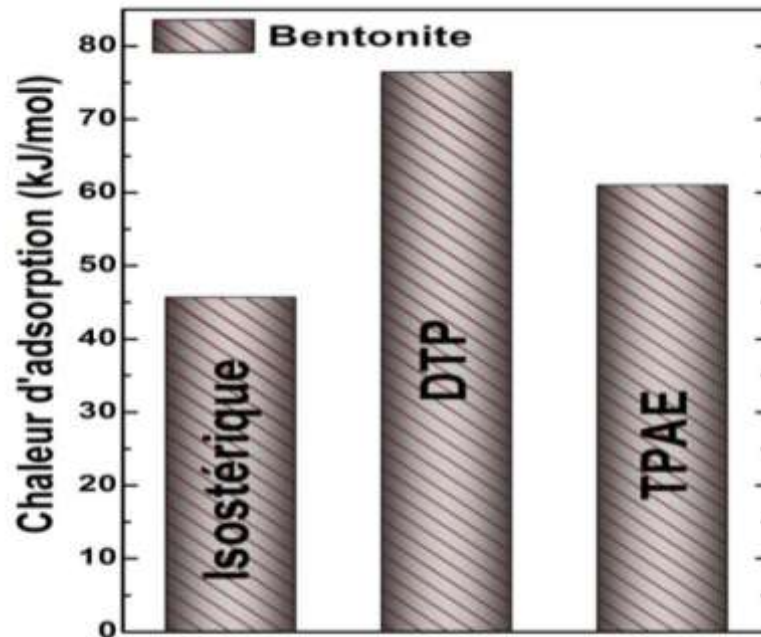
Dans l'intervalle de recouvrement situé entre 0.2 et 0.7, les chaleurs d'adsorption obtenues sont  $E_0 = 63$  kJ/mol et  $E_1 = 61$  kJ/mol. D'après ces valeurs, il apparaît que la chaleur d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite est plus importante que quel que soit le recouvrement.

Alors, on conclut que la chaleur d'adsorption diminue avec l'augmentation du recouvrement.



**Figure 58:** Comparaison de l'évolution du recouvrement en fonction de la température de l'équilibre d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite avec le modèle théorique Temkin à P = 3 torr.

La chaleur d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite déterminée par la méthode de TPAE est différente de celles déterminées par la méthode DTP 76.46 kJ/mol et la méthode isostérique (45.67 à 41.57 kJ/mol). Cependant, la valeur trouvée par la méthode TPAE reste par contre la plus proche à la moyenne de celles trouvées dans la présente étude par le modèle de Temkin (figure 59).

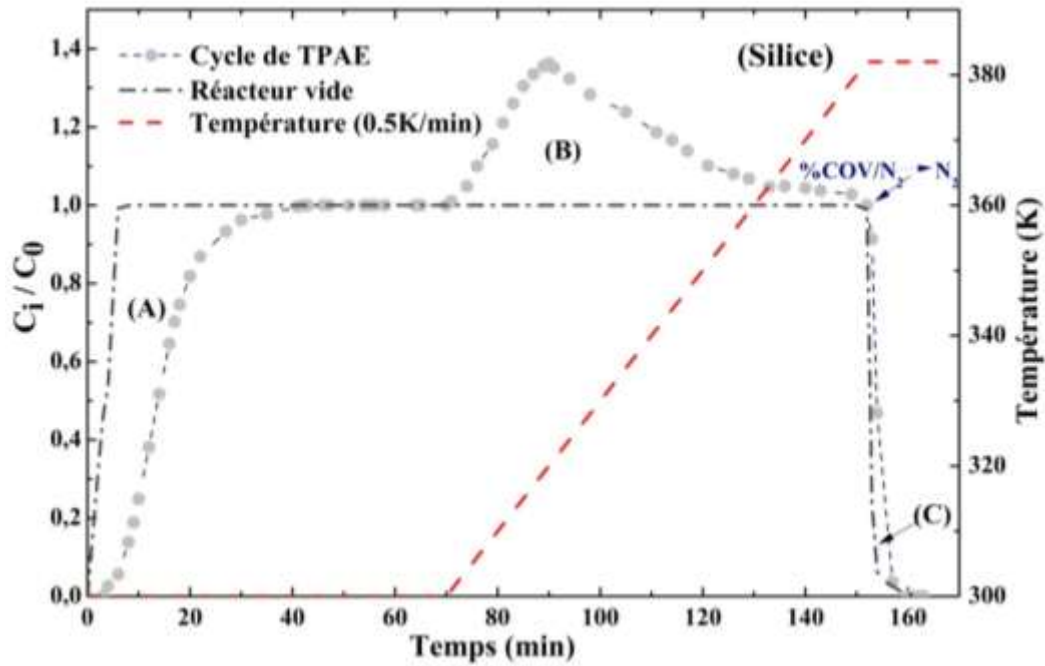


**Figure 59:** Différentes chaleurs obtenues par les méthodes isostérique, DTP et TPAE pour la bentonite.

### VI.3.3. Équilibre d'adsorption de l'o-xylène sur la silice à 300 K :

La procédure expérimentale est la même que celle utilisée pour l'étude de l'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite. Les échantillons sont prétraités sous azote à 473 K pendant 2h, puis refroidis sous azote jusqu'à 300 K.

La figure 60 représente l'évolution des fractions molaires de l'o-xylène en sortie de réacteur, en absence et en présence du solide adsorbant (silice). L'équilibre d'adsorption est obtenu après 40 min d'adsorption. Quand la fraction molaire de l'o-xylène à l'entrée est égale à celle en sortie du réacteur (équilibre d'adsorption), la température d'adsorption est augmentée linéairement à une vitesse de 0.5K/min sous un mélange de 0.395% d'o-xylène /N<sub>2</sub> jusqu'à ce que les fractions molaires en sortie et à l'entrée du réacteur soient égales.



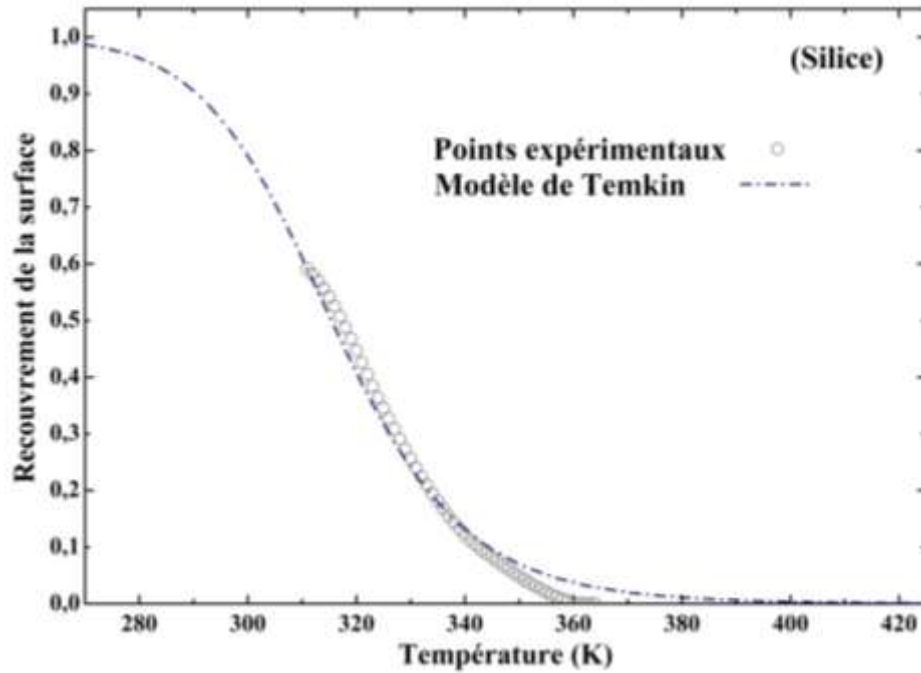
**Figure 60:** Évolution des fractions molaires de l'o-xylène sur la silice en isotherme à 300K et pendant la TPAE (0.5K/min) en fonction du temps d'analyse.

La quantité de l'o-xylène adsorbée sur la silice est calculée en utilisant l'équation (II-4) et elle s'est trouvée égale à  $823 \pm 20 \mu\text{mol/g}$  (Partie A dans la figure 60. Ensuite, la quantité désorbée pendant la programmation de la température est de  $705.75 \pm 15 \mu\text{mol/g}$  (Partie B dans la figure 60 tout en utilisant l'équation (II-5). La quantité désorbée sous azote est d'environ  $10 \mu\text{mol/g}$  (Partie C dans la figure 60).

#### VI.3.4. Chaleur d'adsorption de l'o-xylène sur la silice par la méthode TPAE

D'après la comparaison du modèle théorique (modèle de Temkin) avec les points expérimentaux (figure 61), la courbe du modèle de Temkin se superpose aux données expérimentales dans l'intervalle de recouvrements de 0.1-0.6 pour une chaleur d'adsorption de  $E_0 = 62 \text{ kJ/mol}$  et  $E_1 = 60 \text{ kJ/mol}$ . On peut donc conclure que la chaleur d'adsorption diminue avec l'augmentation du recouvrement de la surface de la silice suivant le modèle de Temkin

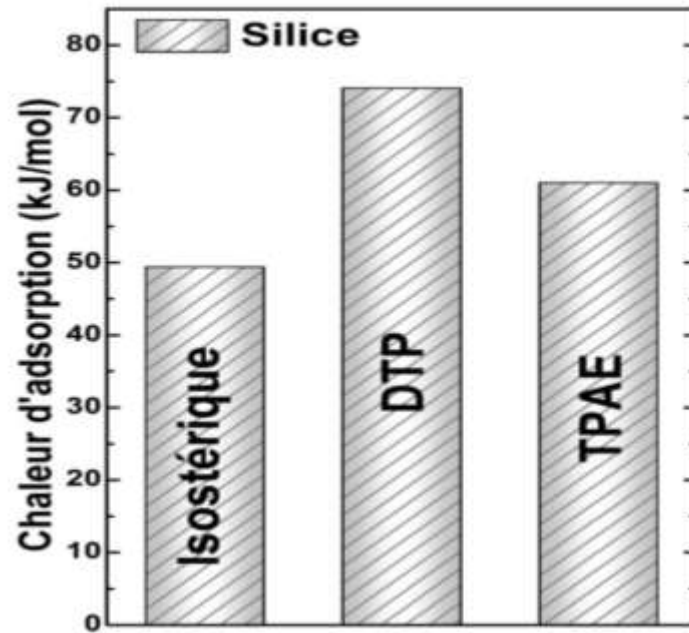




**Figure 61:** Comparaison de l'évolution du recouvrement en fonction de la température de l'équilibre d'adsorption de l'o-xylène sur la silice avec le modèle théorique Temkin à  $P=3$  torr.

Au-delà, d'un recouvrement inférieur à 0,1, la courbe obtenue par le modèle de Temkin est supérieure à la courbe expérimentale, ceci peut être due à la condensation entre les particules comme cité par Isirikyan et Kieslev [163].

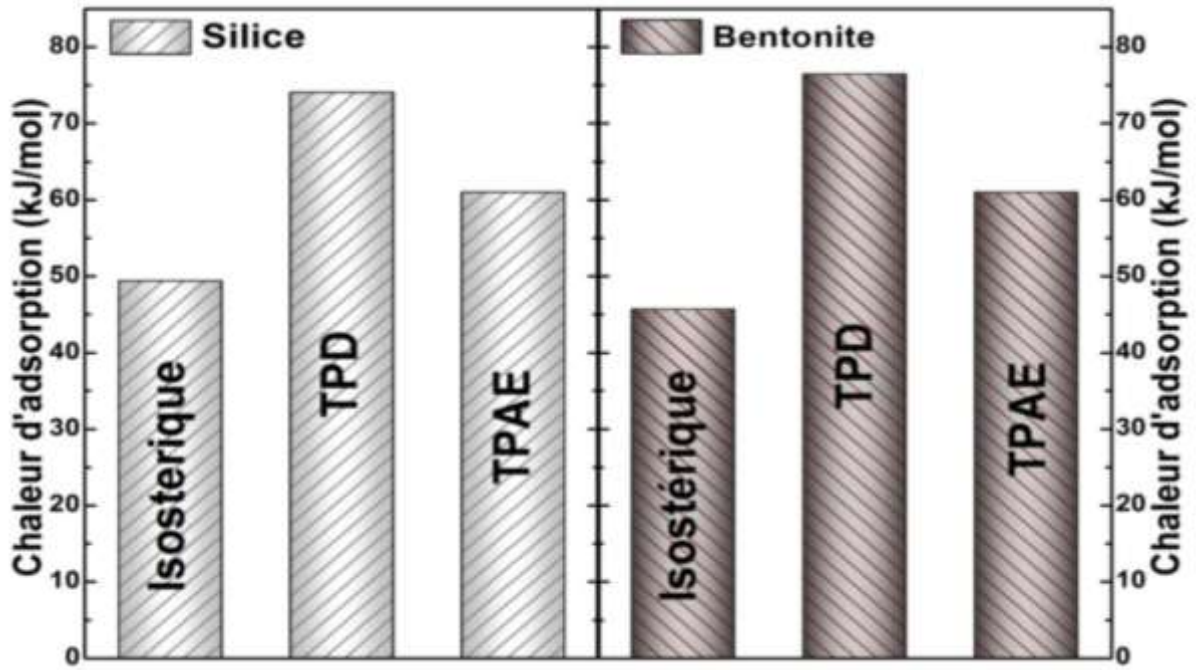
La chaleur d'adsorption de l'o-xylène sur la silice par méthode TPAE est différente de celles trouvée en appliquant la méthode de DTP (74,01 kJ/mol) et la méthode d'isostérique (de 49,395 à 47,974 kJ/mol, en fonction de taux de recouvrement). La valeur trouvée dans la présente étude par le modèle de Temkin reste par contre la plus proche à la moyenne de celles trouvées par les deux autres méthodes (figure 62).



**Figure 62:** Différentes chaleurs obtenues par les méthodes isostérique, DTP et TP AE pour la silice.

Les chaleurs d'adsorption de l'o-xylène sur la silice sont différentes de celle trouvée par Aubin et coll. (56.9 kJ/mol) [164], cependant, elles sont proches de celles trouvées par Pré et coll. [116,165] pour le hex-1-ène, le benzène et le cyclohexane sur différents charbons actifs (50 à 60.6 kJ/mol).

A la fin, on peut déduire que la chaleur d'adsorption de l'o-xylène sur la bentonite par les trois différentes méthodes appliquées (Isostérique, DTP et TP AE) est proche de la chaleur d'adsorption de l'o-xylène sur la silice (figure 63), ce qui tend à confirmer qu'elles sont de la même nature.



**Figure 63:** Comparaison les chaleurs obtenues par les méthodes isostérique, DTP et TPAE pour la bentonite et la silice.

## VII. Valorisation du minerai argileux (bentonite)

Le Maroc nord oriental (la région de Nador) se distingue par la présence de gisements de bentonite et perlite liés au volcanisme néogène. Plusieurs gisements de bentonite font l'objet d'exploitation par carrière dans cette région.

Dans une étude récente [166], nous avons comparé les performances d'adsorption de la bentonite avec celles d'une silice commerciale (Silice aerosil Degussa), où nous avons montré que pour un flux gazeux contenant 0.395% d'o-xylène dans N<sub>2</sub>, les quantités adsorbées sur la bentonite (83,5 m<sup>2</sup>/g) et la silice (201.7 m<sup>2</sup>/g) sont de l'ordre de 395 et 823 μmol/g, respectivement. En plus, l'expression de ces dernières valeurs en (μmol/m<sup>2</sup>) rend les capacités d'adsorption égales à 4.73 μmol/m<sup>2</sup> pour la bentonite et 4.1 μmol/m<sup>2</sup> pour la silice.

D'autre part, si on prend en considération les valeurs de la monocouche pour la bentonite (831 μmol/g) et la silice (1298 μmol/g) et les densités apparentes qui sont de l'ordre de 550 et 50 kg/m<sup>3</sup>, respectivement, pour la bentonite et la silice [85], l'expression des valeurs de capacités d'adsorption en μmol/m<sup>3</sup> confère un avantage d'un facteur de 7. Cependant, pour avoir une capacité d'adsorption équivalente, il faut utiliser une masse de silice 7 fois plus supérieure à celle de la bentonite.

Finalement, la taille des installations serait inférieure d'un facteur de l'ordre de 7 en faveur de la bentonite. Ce qui permettra la réduction du volume et donc la taille des lits d'adsorbant et l'utilisation de la bentonite, présentent un avantage en termes de réduction de la taille d'installation pour le traitement des COVs.

De plus, sachant que le coût de la silice est de 3.6×10<sup>3</sup> US \$/ tonne [167], nettement supérieur à celui de la bentonite de 40 US \$/tonne [37]. La prise en considération des surfaces BET conduit à des prix de l'ordre de 4,8 ×10<sup>-7</sup> \$/m<sup>2</sup> et 1.79×10<sup>-5</sup> \$/m<sup>2</sup>, respectivement, pour la bentonite et la silice. Ce qui conduit à un facteur de 37.26 en faveur de la bentonite. Ces chiffres montrent que l'utilisation de la bentonite avec d'autres facteurs doivent être prise en compte pour la mise en forme des matériaux dans le procédé.

## Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans le but de la valorisation d'une ressource locale à base de minéral argileux de type bentonite pour le traitement de COV tels l'o-xylène contenue dans les effluents industriels. Les travaux ont été portés sur l'évaluation des propriétés des adsorbants vis-à-vis de l'adsorption et de désorption de l'o-xylène, en comparaison avec l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). L'approche adoptée est basée sur l'utilisation de la spectroscopie IR pour suivre l'évolution d'adsorption et de désorption. Les données recueillies ont été utilisées pour extraire la chaleur d'adsorption par les trois différentes méthodes suivantes: isostérique, DTP et TPAE.

Les résultats expérimentaux montrent que les quantités adsorbées en fonction de la pression partielle de l'o-xylène à différentes températures d'adsorption, ont été utilisées pour sélectionner le modèle d'adsorption le plus approprié. Ceci a permis de déterminer des paramètres contrôlant le processus d'adsorption de l'o-xylène tels que les quantités maximales pouvant être adsorbées. Ces dernières se sont avérées inférieures à la monocouche. De même, nous avons pu avoir accès à des paramètres thermodynamiques tels que la chaleur d'adsorption.

Il a été montré que la capacité d'adsorption maximale pour l'o-xylène exprimée en fonction du volume d'adsorbant minéral étant d'environ 7 fois plus élevée que celle obtenue dans des conditions similaires avec la silice en terme de  $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ .

Dans ce contexte, la bentonite fournit un potentiel prometteur pour réduire la taille de colonne d'adsorption en plus de la possibilité de faciliter la régénération et la récupération du solvant. Il est d'un intérêt très significatif du point de vue conception des installations d'adsorption et d'exploitation. En outre, la force de liaison impliqué dans l'adsorption estimée avec la chaleur d'adsorption pour l'o-xylène rapporté à des valeurs comprises entre 41 à 57 kJ / mol. La liaison d'adsorption est plus faible par les valeurs de  $\Delta H_{\text{ads}}$  pour l'o-xylène, confère au minéral naturel un avantage supplémentaire en termes de régénération plus facile.

Notons qu'un grand nombre d'expériences sont nécessaires pour déterminer les valeurs de chaleur d'adsorption en utilisant la méthode isostérique, qui constituent un inconvénient majeur. D'autre part, la réadsorption des molécules et la valeur de l'énergie de désorption est majorée en utilisant la méthode DTP.

Néanmoins, cet aspect peut être atténué en utilisant une méthode plus simple qui permet la détermination simultanée de la quantité adsorbée/désorbée et de la chaleur d'adsorption et cela avec un nombre réduit d'expériences (la méthode TPAE).

Par conséquent, ce travail permet de mettre en évidence deux aspects:

- Le premier est lié à la différence significative entre les valeurs de la chaleur d'adsorption en fonction de la méthode, et les conditions de fonctionnement adoptées. Ce qui nécessite une attention particulière parce que la connaissance des valeurs précises de l'effet de la chaleur impliquée lors de l'adsorption est important pour l'ingénierie et l'exploitation de l'installation d'adsorption, notamment en ce qui concerne les considérations de sécurité d'adsorbant/adsorbat, la régénération et le recyclage.
- Le deuxième aspect est lié au potentiel prometteur révélé par l'argile minérale avec des propriétés d'adsorption intéressantes permettant une réduction significative de la taille du lit d'adsorbant. Le résultat obtenu peut contribuer au développement durable au niveau local à travers la valorisation des ressources locales disponibles, tels que les argiles, avec application importante de la valeur ajoutée dans les technologies de contrôle et de génie de l'environnement.

**Références bibliographiques**

- [1] J.-B. Sanchez, F. Berger, M. Fromm, M.-H. Nadal, A selective gas detection micro-device for monitoring the volatile organic compounds pollution, *Sens. Actuators B Chem.* 119 (2006) 227–233. doi:10.1016/j.snb.2005.12.028.
- [2] V.K. Gupta, N. Verma, Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2679–2696. doi:10.1016/S0009-2509(02)00158-6.
- [3] B. Dou, Q. Hu, J. Li, S. Qiao, Z. Hao, Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1615–1624. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.051.
- [4] M.E. Ramos, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 175–182. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.014.
- [5] T. Yamamoto, S. Kataoka, T. Ohmori, Characterization of carbon cryogel microspheres as adsorbents for VOC, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 331–335. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.036.
- [6] J. Pires, A. Carvalho, P. Veloso, M.B. de Carvalho, Preparation of dealuminated faujasites for adsorption of volatile organic compounds, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3100–3104. doi:10.1039/B205367E.
- [7] K.L. Foster, R.G. Fuerman, J. Economy, S.M. Larson, M.J. Rood, Adsorption characteristics of trace volatile organic compounds in gas streams onto activated carbon fibers, *Chem. Mater.* 4 (1992) 1068–1073.
- [8] A.K. Ghoshal, S.D. Manjare, Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis, *J. Loss Prev. Process Ind.* 15 (2002) 413–421.
- [9] S. Brosillon, M.-H. Manero, J.-N. Foussard, Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3571–3575. doi:10.1021/es010017x.
- [10] A. Kane, S. Giraudet, J.-B. Vilmain, P. Le Cloirec, Intensification of the temperature-swing adsorption process with a heat pump for the recovery of dichloromethane, *J. Environ. Chem. Eng.* (2015). doi:10.1016/j.jece.2015.02.021.
- [11] J.A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 3. Mixtures of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in Silicalite and Mixtures of CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in NaX, *Langmuir.* 13 (1997) 4333–4341.
- [12] F.J. Beltrán, J.F. García-Araya, V. Navarrete, F.J. Rivas, An Attempt to Model the Kinetics of the Ozonation of Simazine in Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1723–1732. doi:10.1021/ie010681m.
- [13] F.I. Khan, A. Kr. Ghoshal, Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, *J. Loss Prev. Process Ind.* 13 (2000) 527–545. doi:10.1016/S0950-4230(00)00007-3.
- [14] E.N. Ruddy, L.A. (Burns and M.E.C. Carroll, Select the Best Voc Control Strategy, *Chem. Eng. Prog. U. S.* 89:7 (1993). <http://www.osti.gov/scitech/biblio/6244962> (accessed May 30, 2015).

- [15] E.N. Ruddy, L.A. Carroll, Select the best VOC control strategy, *Chem. Eng. Prog.* 89 (1993) 28–35.
- [16] R. Serna-Guerrero, A. Sayari, Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 7. Adsorption of Volatile Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4761–4766. doi:10.1021/es0627996.
- [17] C. Akosman, M. Kalender, Analysis of Diffusion and Adsorption of Volatile Organic Compounds in Zeolites by a Single Pellet Moment Technique, *CLEAN – Soil Air Water.* 37 (2009) 115–121. doi:10.1002/clen.200800106.
- [18] P.A. Russo, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, Adsorption of toluene, methylcyclohexane and neopentane on silica MCM-41, *Adsorption.* 14 (2008) 367–375. doi:10.1007/s10450-007-9099-0.
- [19] M. Yao, Q. Zhang, D.W. Hand, D. Perram, R. Taylor, Adsorption and Regeneration on Activated Carbon Fiber Cloth for Volatile Organic Compounds at Indoor Concentration Levels, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 59 (2009) 31–36. doi:10.3155/1047-3289.59.1.31.
- [20] A. Anfruns, M.J. Martin, M.A. Montes-Morán, Removal of odourous VOCs using sludge-based adsorbents, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 1022–1031. doi:10.1016/j.cej.2010.11.095.
- [21] X.S. Zhao, Q. Ma, G.Q. (Max) Lu, VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon, *Energy Fuels.* 12 (1998) 1051–1054. doi:10.1021/ef980113s.
- [22] S. Brosillon, M.-H. Manero, J.-N. Foussard, Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: experimental and theoretical breakthrough curves, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3571–3575.
- [23] I. Kolev, V. Mavrodinova, G. Alexieva, V. Strashilov, Pore volume probing of boron-modified MCM-22 zeolite by quartz crystal microbalance assisted study of o- and p-xylene adsorption, *Sens. Actuators B Chem.* 149 (2010) 389–394. doi:10.1016/j.snb.2010.06.044.
- [24] Q. Hu, J.J. Li, Z.P. Hao, L.D. Li, S.Z. Qiao, Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 281–288. doi:10.1016/j.cej.2008.11.003.
- [25] C.-Y. Wu, T.-W. Chung, T.C.K. Yang, M.-T. Chen, Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 893–898. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.03.007.
- [26] W. Rudziński, J. Narkiewicz-Michałek, P. Szabelski, A.S.T. Chiang, Adsorption of Aromatics in Zeolites ZSM-5: A Thermodynamic–Calorimetric Study Based on the Model of Adsorption on Heterogeneous Adsorption Sites, *Langmuir.* 13 (1997) 1095–1103. doi:10.1021/la960254r.
- [27] J. Wang, F. Xu, W. Xie, Z. Mei, Q. Zhang, J. Cai, et al., The enhanced adsorption of dibenzothiophene onto cerium/nickel-exchanged zeolite Y, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 538–543. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.027.
- [28] V.R. Choudhary, K. Mantri, Adsorption of Aromatic Hydrocarbons on Highly Siliceous MCM-41, *Langmuir.* 16 (2000) 7031–7037. doi:10.1021/la991714u.
- [29] S.Z. Qiao, S.K. Bhatia, D. Nicholson, Study of Hexane Adsorption in Nanoporous MCM-41 Silica, *Langmuir.* 20 (2004) 389–395. doi:10.1021/la0353430.



- [30] J.W. Lee, W.G. Shim, H. Moon, Adsorption equilibrium and kinetics for capillary condensation of trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 109–119. doi:10.1016/j.micromeso.2004.04.020.
- [31] M. Hartmann, C. Bischof, Mechanical Stability of Mesoporous Molecular Sieve MCM-48 Studied by Adsorption of Benzene, n-Heptane, and Cyclohexane, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 6230–6235. doi:10.1021/jp991103a.
- [32] M. Hartmann, A. Vinu, Mechanical Stability and Porosity Analysis of Large-Pore SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves by Mercury Porosimetry and Organics Adsorption, *Langmuir.* 18 (2002) 8010–8016. doi:10.1021/la025782j.
- [33] P. Wu, A. Debebe, Y.H. Ma, Adsorption and diffusion of C6 and C8 hydrocarbons in silicalite, *Zeolites.* 3 (1983) 118–122. doi:10.1016/0144-2449(83)90199-9.
- [34] M.A. Lillo-Ródenas, A.J. Fletcher, K.M. Thomas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration, *Carbon.* 44 (2006) 1455–1463. doi:10.1016/j.carbon.2005.12.001.
- [35] J. Benkhedda, J.-N. Jaubert, D. Barth, L. Perrin, M. Bailly, Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 401–411. doi:10.1006/jcht.1999.0613.
- [36] J. Lemus, M. Martin-Martinez, J. Palomar, L. Gomez-Sainero, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, Removal of chlorinated organic volatile compounds by gas phase adsorption with activated carbon, *Chem. Eng. J.* 211–212 (2012) 246–254. doi:10.1016/j.cej.2012.09.021.
- [37] H. Zaitan, D. Bianchi, O. Achak, T. Chafik, A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 852–859. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.070.
- [38] J. Pires, A. Carvalho, M.B. de Carvalho, Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays, *Microporous Mesoporous Mater.* 43 (2001) 277–287. doi:10.1016/S1387-1811(01)00207-4.
- [39] W. Makowski, P. Kuśtrowski, Probing pore structure of microporous and mesoporous molecular sieves by quasi-equilibrated temperature programmed desorption and adsorption of n-nonane, *Microporous Mesoporous Mater.* 102 (2007) 283–289. doi:10.1016/j.micromeso.2007.01.009.
- [40] L. Zhu, S. Tian, Y. Shi, Adsorption of Volatile Organic Compounds Onto Porous Clay Heterostructures Based on Spent Organobentonites, *Clays Clay Miner.* 53 (2005) 123–136. doi:10.1346/CCMN.2005.0530202.
- [41] S.-W. Baek, J.-R. Kim, S.-K. Ihm, Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites, *Catal. Today.* 93–95 (2004) 575–581. doi:10.1016/j.cattod.2004.06.107.
- [42] M. Houari, B. Hamdi, J. Brendle, O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu, Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 738–745. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.113.
- [43] H. Zaitan, T. Chafik, FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica, *Comptes Rendus Chim.* 8 (2005) 1701–1708. doi:10.1016/j.crci.2005.05.002.

- [44] S. Zuo, F. Liu, R. Zhou, C. Qi, Adsorption/desorption and catalytic oxidation of VOCs on montmorillonite and pillared clays, *Catal. Commun.* 22 (2012) 1–5. doi:10.1016/j.catcom.2012.02.002.
- [45] F. Qu, L. Zhu, K. Yang, Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH), *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 7–12. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.027.
- [46] H. Zaitan, C. Feronato, D. Bianchi, O. Achak, T. Chafik, Etude des propriétés texturales et adsorbantes d'une diatomite marocaine : Application au traitement d'air chargé d'un polluant de type composé organique volatil, *Ann. Chim.* 31 (2006) 183–196.
- [47] S.-J. Park, Y.-B. Kim, S.-D. Yeo, Vapor Adsorption of Volatile Organic Compounds Using Organically Modified Clay, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 1174–1190. doi:10.1080/01496390801910138.
- [48] I. Jarraya, S. Fourmentin, M. Benzina, S. Bouaziz, VOC adsorption on raw and modified clay materials, *Chem. Geol.* 275 (2010) 1–8. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.04.004.
- [49] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 2013.
- [50] A. Auroux, ed., *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-11954-5> (accessed January 8, 2015).
- [51] C. Otero Area'n, O.V. Manoilova, G. Turnes Palomino, M. Rodriguez Delgado, A.A. Tsyganenko, B. Bonelli, et al., Variable-temperature infrared spectroscopy: An access to adsorption thermodynamics of weakly interacting systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5713–5715. doi:10.1039/b209299a.
- [52] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, 1984.
- [53] D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, *ADVANCES IN CATALYSIS*, Academic Press, 1967.
- [54] M. Niwa, N. Katada, M. Sawa, Y. Murakami, Temperature-programmed desorption of ammonia with readsorption based on the derived theoretical equation, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8812–8816.
- [55] T. Chafik, H. Zaitan, S. Harti, A. Darir, O. Achak, Determination of the Heat of Adsorption and Desorption of a Volatile Organic Compound Under Dynamic Conditions Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, *Spectrosc. Lett.* 40 (2007) 763–775. doi:10.1080/00387010701429666.
- [56] T. Chafik, A. Darir, O. Achak, A.P. Carvalho, J. Pires, Determination of the heat effects involved during toluene vapor adsorption and desorption from microporous activated carbon, *Comptes Rendus Chim.* 15 (2012) 474–481. doi:10.1016/j.crci.2012.04.001.
- [57] A. Hachimi, T. Chafik, D. Bianchi, Adsorption models and heat of adsorption of adsorbed ortho di-methyl benzene species on silica by using Temperature Programmed Adsorption Equilibrium methods, *Appl. Catal. Gen.* 335 (2008) 220–229. doi:10.1016/j.apcata.2007.11.027.
- [58] C. Chabanel, L. Nerriere, A. Pean, Composés organiques volatils : réduction des émissions de COV dans l'industrie., ADEME. (n.d.). <http://www.ademe.fr/composes-organiques-volatils-reduction-emissions-cov-lindustrie> (accessed March 28, 2015).

- [59] F. Delage, P. Pré, P. Le Cloirec, Mass Transfer and Warming during Adsorption of High Concentrations of VOCs on an Activated Carbon Bed: Experimental and Theoretical Analysis, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4816–4821. doi:10.1021/es001187x.
- [60] P. Le Cloirec, P. Pré, F. Delage, S. Giraudet, Visualization of the exothermal VOC adsorption in a fixed-bed activated carbon adsorber, *Environ. Technol.* 33 (2012) 285–290. doi:10.1080/09593330.2011.571713.
- [61] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Adsorption by powders and porous solids principles, methodology, and applications, Academic Press, San Diego, 1999. <http://site.ebrary.com/id/10190030> (accessed March 29, 2015).
- [62] L. Alaerts, M. Maes, L. Giebeler, P.A. Jacobs, J.A. Martens, J.F.M. Denayer, et al., Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14170–14178. doi:10.1021/ja802761z.
- [63] M. Maes, M. Trekels, M. Boulhout, S. Schouteden, F. Vermoortele, L. Alaerts, et al., Selective Removal of N-Heterocyclic Aromatic Contaminants from Fuels by Lewis Acidic Metal–Organic Frameworks, *Angew. Chem.* 123 (2011) 4296–4300. doi:10.1002/ange.201100050.
- [64] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem.* 2 (2009) 796–854. doi:10.1002/cssc.200900036.
- [65] S. Keskin, T.M. van Heest, D.S. Sholl, Can Metal–Organic Framework Materials Play a Useful Role in Large-Scale Carbon Dioxide Separations?, *ChemSusChem.* 3 (2010) 879–891. doi:10.1002/cssc.201000114.
- [66] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.-H. Lee, et al., Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 8227–8231. doi:10.1002/anie.200600105.
- [67] Y. Liu, J.F. Eubank, A.J. Cairns, J. Eckert, V.C. Kravtsov, R. Luebke, et al., Assembly of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks: A Porous MOF with soc Topology and High Hydrogen Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 3278–3283. doi:10.1002/anie.200604306.
- [68] R. Haul, S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 86 (1982) 957–957. doi:10.1002/bbpc.19820861019.
- [69] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces: Les interfaces gaz-solide et liquide-solide*, Office des publications universitaires, 1992.
- [70] Tompkins, *Chemisorption of Gases on Metals*, 1st edition, Academic Pr, London; New York, 1979.
- [71] G. Blyholder, Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772–2777. doi:10.1021/j100792a006.
- [72] R.T. Yang, *Active carbon*. By H. Jankowska, A. Swiatkowski, and J. Choma, Ellis Horwood, West Sussex, England, and Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991, 280 pp, *AIChE J.* 38 (1992) 1998–1998. doi:10.1002/aic.690381220.

- [73] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985). doi:10.1351/pac198557040603.
- [74] F. Cailliez, M. Trzpit, M. Soulard, I. Demachy, A. Boutin, J. Patarin, et al., Thermodynamics of water intrusion in nanoporous hydrophobic solids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 4817–4826. doi:10.1039/B807471B.
- [75] N. Desbiens, A. Boutin, I. Demachy, Water Condensation in Hydrophobic Silicalite-1 Zeolite: A Molecular Simulation Study, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 24071–24076. doi:10.1021/jp054168o.
- [76] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- [77] I. Langmuir, THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS., *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [78] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [79] M.M. Haring, Colloid and Capillary Chemistry (Freundlich, Herbert), *J. Chem. Educ.* 3 (1926) 1454. doi:10.1021/ed003p1454.2.
- [80] J.-P. Joly, A. Perrard, Determination of the Heat of Adsorption of Ammonia on Zeolites from Temperature-Programmed Desorption Experiments, *Langmuir.* 17 (2001) 1538–1542. doi:10.1021/la001129p.
- [81] A. Clark, Theory of Adsorption and Catalysis, Academic Press Inc, New York, 1970.
- [82] J.-P. Joly, A. Perrard, Determination of the Heat of Adsorption of Ammonia on Zeolites from Temperature-Programmed Desorption Experiments, *Langmuir.* 17 (2001) 1538–1542. doi:10.1021/la001129p.
- [83] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca, Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1049 (2004) 139–146. doi:10.1016/j.chroma.2004.07.061.
- [84] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca, Comparison of adsorption properties of a chemically activated and a steam-activated carbon, using inverse gas chromatography, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005) 173–181. doi:10.1016/j.micromeso.2005.03.010.
- [85] H. Zaitan, A. Korrir, T. Chafik, D. Bianchi, Evaluation of the potential of volatile organic compound (di-methyl benzene) removal using adsorption on natural minerals compared to commercial oxides, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 365–376. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.08.071.
- [86] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S.J. Teichner, Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts V. Adsorption of methanol, *Appl. Catal. Gen.* 123 (1995) 89–110. doi:10.1016/0926-860X(94)00242-8.
- [87] R. Roque Malherbe, R. Wendelbo, Study of Fourier transform infrared-temperature-programmed desorption of benzene, toluene and ethylbenzene from H-ZSM-5 and H-Beta zeolites, *Thermochim. Acta.* 400 (2003) 165–173. doi:10.1016/S0040-6031(02)00488-4.

- [88] R. Haul, S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50, Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 86 (1982) 957–957. doi:10.1002/bbpc.19820861019.
- [89] A. Hachimi, Adsorption models and heat of adsorption of adsorbed ortho di-methyl benzene and 1-propanol species in competitive adsorption on silica by using temperature programmed adsorption equilibrium methods, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 377–385. doi:10.1016/j.jece.2014.01.012.
- [90] W.J. Evans, E.J. McCourtney, W.B. Carney, A Microcalorimeter Using Semiconductors as the Sensing Elements, *Instrum. Sci. Technol.* 2 (1969) 249–255. doi:10.1080/10739146908543280.
- [91] M.A. Vannice, L.C. Hasselbring, B. Sen, Direct measurements of heats of adsorption on platinum catalysts: II. CO on Pt dispersed on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>□Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.* 97 (1986) 66–74. doi:10.1016/0021-9517(86)90038-2.
- [92] M.A. Vannice, L.C. Hasselbring, B. Sen, Metal-support effects on hydrogen and carbon monoxide heats of adsorption on titania-supported platinum, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2972–2973.
- [93] P. Chou, M.A. Vannice, Calorimetric heat of adsorption measurements on palladium: II. Influence of crystallite size and support on CO adsorption, *J. Catal.* 104 (1987) 17–30. doi:10.1016/0021-9517(87)90332-0.
- [94] O. Dulauent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, Heat of Adsorption of Carbon Monoxide on a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Using in Situ Infrared Spectroscopy at High Temperatures, *J. Catal.* 188 (1999) 237–251. doi:10.1006/jcat.1999.2661.
- [95] R.M. Watwe, B.E. Spiewak, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Density functional theory (DFT) and microcalorimetric investigations of CO adsorption on Pt clusters, *Catal. Lett.* 51 (1998) 139–147. doi:10.1023/A:1019038512945.
- [96] N. Cardona-Martínez, J.A. Dumesic, Microcalorimetric measurements of basic molecule adsorption on silica and silica-alumina, *J. Catal.* 128 (1991) 23–33. doi:10.1016/0021-9517(91)90063-A.
- [97] B.E. Spiewak, J.A. Dumesic, Microcalorimetric measurements of differential heats of adsorption on reactive catalyst surfaces, *Thermochim. Acta.* 290 (1997) 43–53. doi:10.1016/S0040-6031(96)03056-0.
- [98] S.G. Podkolzin, J. Shen, J.J. de Pablo, J.A. Dumesic, Equilibrated Adsorption of CO on Silica-Supported Pt Catalysts, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 4169–4180. doi:10.1021/jp993833o.
- [99] B. Dragoi, A. Gervasini, E. Dumitriu, A. Auroux, Calorimetric determination of the acidic character of amorphous and crystalline aluminosilicates, *Thermochim. Acta.* 420 (2004) 127–134. doi:10.1016/j.tca.2003.10.031.
- [100] A. Gervasini, P. Carniti, J. Keränen, L. Niinistö, A. Auroux, Surface characteristics and activity in selective oxidation of o-xylene of supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts prepared by standard impregnation and atomic layer deposition, *Catal. Today.* 96 (2004) 187–194. doi:10.1016/j.cattod.2004.06.142.
- [101] M.-H. Simonot-Grange, O. Bertrand, E. Pilverdier, J.-P. Bellat, C. Paulin, Differential calorimetric enthalpies of adsorption of p-xylene and m-xylene on γ-faujasites at 25°C, *J. Therm. Anal.* 48 (1997) 741–754. doi:10.1007/BF01997180.

- [102] J.M. Guil, R. Guil-López, J.A. Perdigón-Melón, A. Corma, Determining the topology of zeolites by adsorption microcalorimetry of organic molecules1, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 269–279. doi:10.1016/S1387-1811(98)00104-8.
- [103] J.L. Falconer, J.A. Schwarz, Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts, *Catal. Rev.* 25 (1983) 141–227. doi:10.1080/01614948308079666.
- [104] A. Brenner, D.A. Hucul, Experimental errors in the application of temperature-programmed desorption to practical catalysts, *J. Catal.* 56 (1979) 134–138. doi:10.1016/0021-9517(79)90098-8.
- [105] S. Derrouiche, D. Bianchi, Heats of Adsorption Using Temperature Programmed Adsorption Equilibrium: Application to the Adsorption of CO on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Langmuir.* 20 (2004) 4489–4497.
- [106] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca, Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1049 (2004) 139–146. doi:10.1016/j.chroma.2004.07.061.
- [107] R. Roque Malherbe, R. Wendelbo, Study of Fourier transform infrared-temperature-programmed desorption of benzene, toluene and ethylbenzene from H-ZSM-5 and H-Beta zeolites, *Thermochim. Acta.* 400 (2003) 165–173. doi:10.1016/S0040-6031(02)00488-4.
- [108] R.J. Gorte, Design parameters for temperature programmed desorption from porous catalysts, *J. Catal.* 75 (1982) 164–174. doi:10.1016/0021-9517(82)90131-2.
- [109] R.A. Demmin, R.J. Gorte, Design parameters for temperature-programmed desorption from a packed bed, *J. Catal.* 90 (1984) 32–39. doi:10.1016/0021-9517(84)90081-2.
- [110] V.R. Choudhary, K. Mantri, Temperature-Programmed Desorption of Benzene on Mesoporous Si-MCM-41, Na-AlSi-MCM-41, and H-AlSi-MCM-41, *Langmuir.* 16 (2000) 8024–8030. doi:10.1021/la991555e.
- [111] V.R. Choudhary, K. Mantri, Temperature programmed desorption of toluene, p-xylene, mesitylene and naphthalene on mesoporous high silica MCM-41 for characterizing its surface properties and measuring heats of adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 40 (2000) 127–133. doi:10.1016/S1387-1811(00)00251-1.
- [112] K.P. Gadkaree, Carbon honeycomb structures for adsorption applications, *Carbon.* 36 (1998) 981–989. doi:10.1016/S0008-6223(97)00230-3.
- [113] J.M. Gatica, J.M. Rodríguez-Izquierdo, D. Sánchez, T. Chafik, S. Harti, H. Zaitan, et al., Originally prepared carbon-based honeycomb monoliths with potential application as VOCs adsorbents, *Comptes Rendus Chim.* 9 (2006) 1215–1220. doi:10.1016/j.crci.2006.02.002.
- [114] W. Wei, W.X. Huang, J.M. White, Adsorption of styrene on Ag(1 1 1), *Surf. Sci.* 572 (2004) 401–408. doi:10.1016/j.susc.2004.09.016.
- [115] F.J. Williams, D.P.C. Bird, E.C.H. Sykes, A.K. Santra, R.M. Lambert, Molecular Conformation of Styrene on Ag(100): Relevance to an Understanding of the Catalytic Epoxidation of Terminal Alkenes, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 3824–3828. doi:10.1021/jp027422a.

- [116] P. Pré, F. Delage, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, Quantitative structure–activity relationships for the prediction of VOCs adsorption and desorption energies onto activated carbon, *Fuel Process. Technol.* 77–78 (2002) 345–351. doi:10.1016/S0378-3820(02)00071-1.
- [117] J.C. Vedrine, D. Duprez, E. BORDES-RICHARD, A. Mortreux, J.-M.M. Millet, C. Mirodatos, Heterogeneous partial oxidation catalysis, *Catal. Fr. Adventure.* (2004) 56–66.
- [118] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, 1998.
- [119] A. Chakraborty, B.B. Saha, S. Koyama, K.C. Ng, On the thermodynamic modeling of the isosteric heat of adsorption and comparison with experiments, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 171901–171901–3. doi:10.1063/1.2360925.
- [120] P.C. Gravelle, Methods for the determination of heats of adsorption, *J. Therm. Anal.* 14 (1978) 53–77. doi:10.1007/BF01988156.
- [121] J.K. Floess, H.H. Kim, G. Edens, S.A. Oleksy, J. Kwak, Surface area and heat of adsorption measurements of a microporous carbon, *Carbon.* 30 (1992) 1025–1032. doi:10.1016/0008-6223(92)90132-G.
- [122] R.H. Van Dongen, J.C.P. Broekhoff, The isosteric heat of adsorption on homogeneous and patchwise heterogeneous surfaces, *Surf. Sci.* 18 (1969) 462–469. doi:10.1016/0039-6028(69)90191-5.
- [123] B.B. Saha, S. Koyama, I.I. El-Sharkawy, K. Habib, K. Srinivasan, P. Dutta, Evaluation of Adsorption Parameters and Heats of Adsorption through Desorption Measurements, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 2419–2424. doi:10.1021/jc700369j.
- [124] D.P. Rothstein, B.-G. Wu, T.V. Lee, R. Madey, Adsorption isotherms and isosteric heats of adsorption for ethane, propane, and n-butane on polystyrene, *J. Colloid Interface Sci.* 106 (1985) 399–409. doi:10.1016/S0021-9797(85)80014-X.
- [125] K. Wang, S. Qiao, X. Hu, Study of isosteric heat of adsorption and activation energy for surface diffusion of gases on activated carbon using equilibrium and kinetics information, *Sep. Purif. Technol.* 34 (2004) 165–176. doi:10.1016/S1383-5866(03)00190-4.
- [126] He, N.A. Seaton, Heats of Adsorption and Adsorption Heterogeneity for Methane, Ethane, and Carbon Dioxide in MCM-41, *Langmuir.* 22 (2005) 1150–1155. doi:10.1021/la052237k.
- [127] H. Grajek, J. Paciura-Zadrożna, Z. Witkiewicz, Chromatographic determination of the differential isosteric adsorption enthalpies and differential entropies on ordered silica materials, *J. Chromatogr. A.* 1194 (2008) 118–127. doi:10.1016/j.chroma.2008.04.015.
- [128] H. Grajek, Comparison of the differential isosteric adsorption enthalpies and entropies calculated from chromatographic data, *J. Chromatogr. A.* 986 (2003) 89–99. doi:10.1016/S0021-9673(02)01815-0.
- [129] M. Smedh, A. Beutler, M. Borg, R. Nyholm, J.N. Andersen, Determination of the coverage dependent isosteric heat of adsorption of CO on Rh (111) by high resolution core level photoemission, *Surf. Sci.* 491 (2001) 115–123.
- [130] W.K. Kuhn, J. Szanyi, D.W. Goodman, Adsorption isobars for CO on Pd/Ta(110) at elevated pressures and temperatures using infrared reflection-absorption spectroscopy, *Surf. Sci.* 303 (1994) 377–385. doi:10.1016/0039-6028(94)90785-4.

- [131] O. Dulaurent, D. Bianchi, Adsorption isobars for CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at high temperatures using FTIR spectroscopy: isosteric heat of adsorption and adsorption model, *Appl. Catal. Gen.* 196 (2000) 271–280. doi:10.1016/S0926-860X(99)00472-X.
- [132] M. Suzuki, Activated carbon fiber: Fundamentals and applications, *Carbon.* 32 (1994) 577–586. doi:10.1016/0008-6223(94)90075-2.
- [133] bronkhorst, (2015).  
[http://www.bronkhorst.fr/fr/produits/debitmetre\\_regulateur\\_gaz/elflow\\_select/](http://www.bronkhorst.fr/fr/produits/debitmetre_regulateur_gaz/elflow_select/).
- [134] A. Jonsson, S. Berg, Determination of low-molecular-weight oxygenated hydrocarbons in ambient air by cryogradient sampling and two-dimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 279 (1983) 307–322. doi:10.1016/S0021-9673(01)93630-1.
- [135] V. Desauziers, Traceability of pollutant measurements for ambient air monitoring, *TrAC Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 252–260. doi:10.1016/S0165-9936(04)00310-3.
- [136] J.A. Koziel, P.A. Martos, J. Pawliszyn, System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling devices, *J. Chromatogr. A.* 1025 (2004) 3–9. doi:10.1016/j.chroma.2003.10.079.
- [137] W.R. Cofer III, R.A. Edahl Jr., A new technique for collection, concentration and determination of gaseous tropospheric formaldehyde, *Atmospheric Environ.* 1967. 20 (1986) 979–984. doi:10.1016/0004-6981(86)90282-9.
- [138] M. Possanzini, V.D. Palo, E. Brancaloni, M. Frattoni, P. Ciccioli, A train of carbon and DNPH-coated cartridges for the determination of carbonyls from C1 to C12 in air and emission samples, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 5311–5318. doi:10.1016/S1352-2310(00)00300-9.
- [139] Dynamic system for the calibration of semi-volatile carbonyl compounds in air, [Www.waters.com](http://www.waters.com). (n.d.).  
<http://www.waters.com/waters/library.htm?lid=1763481&cid=511436> (accessed March 8, 2015).
- [140] P.A. Martos, J. Pawliszyn, Calibration of Solid Phase Microextraction for Air Analyses Based on Physical Chemical Properties of the Coating, *Anal. Chem.* 69 (1997) 206–215. doi:10.1021/ac960415w.
- [141] I. Okuda, C.T. Johnston, P.S.C. Rao, Accessibility of geometrically-rough (fractal) surfaces of natural sorbents to probe molecules, *Chemosphere.* 30 (1995) 389–408. doi:10.1016/0045-6535(94)00405-J.
- [142] K.K. Unger, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Characterization of Porous Solids II*, Elsevier, 1991.
- [143] J.C. Groen, L.A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Microporous Mesoporous Mater.* 60 (2003) 1–17. doi:10.1016/S1387-1811(03)00339-1.
- [144] S. Chevalier, R. Franck, J.F. Lambert, D. Barthomeuf, H. Suquet, Characterization of the porous structure and cracking activity of Al-pillared saponites, *Appl. Catal. Gen.* 110 (1994) 153–165. doi:10.1016/0926-860X(94)80192-4.



- [145] G. Rytwo, D. Tropp, C. Serban, Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations, *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 273–282.
- [146] S. Hayakawa, L.L. Hench, AM1 study on infra-red spectra of silica clusters modified by fluorine, *J. Non-Cryst. Solids.* 262 (2000) 264–270. doi:10.1016/S0022-3093(99)00664-X.
- [147] E. Srasra, F. Bergaya, J.J. Fripiat, others, Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay, *Clays Clay Miner.* 42 (1994) 237–241.
- [148] M.V. Kok, Thermogravimetry of Selected Bentonites, *Energy Sources.* 24 (2002) 907–914. doi:10.1080/00908310290086833.
- [149] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, J.M. Guil, R. Guil-López, S. Nicolopoulos, et al., Adsorption and catalytic properties of MCM-22: the influence of zeolite structure, *Zeolites.* 16 (1996) 7–14.
- [150] K.D. Pennell, R.D. Rhue, P.S.C. Rao, C.T. Johnston, Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 756–763.
- [151] J. Benkhedda, J.-N. Jaubert, D. Barth, L. Perrin, M. Bailly, Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 401–411. doi:10.1006/jcht.1999.0613.
- [152] C.-M. Wang, K.-S. Chang, T.-W. Chung, H. Wu, Adsorption Equilibria of Aromatic Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13X Zeolite, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 527–531. doi:10.1021/je0302102.
- [153] Q. Huang, H. Vinh-Thang, A. Malekian, M. Eić, D. Trong-On, S. Kaliaguine, Adsorption of n-heptane, toluene and o-xylene on mesoporous UL-ZSM5 materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 87 (2006) 224–234. doi:10.1016/j.micromeso.2005.08.011.
- [154] M.-H. Simonot-Grange, O. Bertrand, E. Pilverdier, J.-P. Bellat, C. Paulin, Differential calorimetric enthalpies of adsorption of p-xylene and m-xylene on  $\gamma$  faujasites at 25°C, *J. Therm. Anal.* 48 (1997) 741–754. doi:10.1007/BF01997180.
- [155] J.-P. Bellat, M.-H. Simonot-Grange, S. Jullian, Adsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on NaY, KY, and BaY zeolites: Part 1. Adsorption equilibria of pure xylenes, *Zeolites.* 15 (1995) 124–130. doi:10.1016/0144-2449(94)00030-V.
- [156] V. Cottier, J.-P. Bellat, M.-H. Simonot-Grange, A. Méthivier, Adsorption of p-Xylene/m-Xylene Gas Mixtures on BaY and NaY Zeolites. Coadsorption Equilibria and Selectivities, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 4798–4802. doi:10.1021/jp9640033.
- [157] J.-P. Bellat, M.-H. Simonot-Grange, Adsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on NaY, KY, and BaY zeolites. Part 2: Modeling. Enthalpies and entropies of adsorption, *Zeolites.* 15 (1995) 219–227. doi:10.1016/0144-2449(94)00048-W.
- [158] J. Benkhedda, J.-N. Jaubert, D. Barth, L. Perrin, M. Bailly, Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 401–411. doi:10.1006/jcht.1999.0613.
- [159] C. Bilgiç, A. Aşkın, Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of some hydrocarbons on alumina and molecular sieves 3A and 5A by inverse gas

- chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1006 (2003) 281–286. doi:10.1016/S0021-9673(03)00429-1.
- [160] H. Du, M. Kalyanaraman, M.A. Cambor, D.H. Olson, Hydrocarbon sorption properties of pure silica MCM-22 type zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 40 (2000) 305–312. doi:10.1016/S1387-1811(00)00269-9.
- [161] M.A. Hernández, J.A. Velasco, M. Asomoza, S. Solís, F. Rojas, V.H. Lara, Adsorption of Benzene, Toluene, and p-Xylene on Microporous SiO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1779–1787. doi:10.1021/ie0204888.
- [162] P. Wu, A. Debebe, Y.H. Ma, Adsorption and diffusion of C<sub>6</sub> and C<sub>8</sub> hydrocarbons in silicalite, *Zeolites.* 3 (1983) 118–122. doi:10.1016/0144-2449(83)90199-9.
- [163] A.A. Isirikyan, A.V. Kiselev, THE ABSOLUTE ADSORPTION ISOTHERMS OF VAPORS OF NITROGEN, BENZENE AND n-HEXANE, AND THE HEATS OF ADSORPTION OF BENZENE AND n-HEXANE ON GRAPHITIZED CARBON BLACKS. I. GRAPHITIZED THERMAL BLACKS, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 601–607. doi:10.1021/j100822a004.
- [164] D.G. Aubin, J.P. Abbatt, Laboratory Measurements of Thermodynamics of Adsorption of Small Aromatic Gases to n-Hexane Soot Surfaces, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 179–187. doi:10.1021/es050800f.
- [165] P. Pré, F. Delage, P. Le Cloirec, A Model To Predict the Adsorber Thermal Behavior during Treatment of Volatile Organic Compounds onto Wet Activated Carbon, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4681–4688. doi:10.1021/es020067h.
- [166] A. Korrir, A. Kasmi, M. Assebban, A. Souikny, S. Haffane, O. Achak, et al., Non-Calorimetric Determination of the Adsorption Heat of Volatile Organic Compounds under Dynamic Conditions, *Catalysts.* 5 (2015) 653–670. doi:10.3390/catal5020653.
- [167] [Hot Item] Aerosil-200, Made--Chinacom. (n.d.). [http://fr.made-in-china.com/co\\_shuangyan/product\\_Aerosil-200\\_hrhrrghy.html](http://fr.made-in-china.com/co_shuangyan/product_Aerosil-200_hrhrrghy.html) (accessed July 11, 2015).