



HAL
open science

Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse

Christelle Vagner

► **To cite this version:**

Christelle Vagner. Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2003. Français. NNT : 2003METZ007S . tel-01749928

HAL Id: tel-01749928

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749928>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

75683946



UNIVERSITE DE METZ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	2003021S
Cote	S/MZ 03/07
Loc	

U.F.R. Sciences Fondamentales et Appliquées
Ecole Doctorale SESAMES

THESE

présentée à l'Université de Metz
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention: Chimie – Physique

par

Christelle VAGNER

CARACTERISATION DE SURFACE D'ADSORBANTS CARBONES ET ETUDE DES EQUILIBRES ET CINETIQUES D'ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE

Soutenue le 13 octobre 2003 devant la commission d'examen:

M. M. FRERE	Professeur, Faculté Polytechnique de Mons (Président du Jury)
M. A. ALBINIAK	Docteur Habilité, Université de Wroclaw (Rapporteur)
Mme C. VIX-GUTERL	Chargé de Recherche, ICSI – Mulhouse (Rapporteur)
M. D. BEGIN	Chargé de Recherche, Université de Nancy (Examineur)
M. R. GRUBER	Professeur, Université de Metz (Examineur)
Melle G. FINQUENEISEL	Maître de Conférences, Université de Metz (Membre Invité)
M. T. ZIMNY	Maître de Conférences, Université de Metz (Membre Invité)
M. J.V. WEBER	Professeur, Université de Metz (Directeur de thèse)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 486055 6

- EA 3471



UNIVERSITE DE METZ

U.F.R. Sciences Fondamentales et Appliquées
Ecole Doctorale SESAMES

THESE

présentée à l'Université de Metz
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention: Chimie – Physique

par

Christelle VAGNER

CARACTERISATION DE SURFACE D'ADSORBANTS CARBONES ET ETUDE DES EQUILIBRES ET CINETIQUES D'ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE

Soutenue le 13 octobre 2003 devant la commission d'examen:

M. M. FRERE	Professeur, Faculté Polytechnique de Mons (Président du Jury)
M. A. ALBINIAK	Docteur Habilité, Université de Wroclaw (Rapporteur)
Mme C. VIX-GUTERL	Chargé de Recherche, ICSI – Mulhouse (Rapporteur)
M. D. BEGIN	Chargé de Recherche, Université de Nancy (Examinateur)
M. R. GRUBER	Professeur, Université de Metz (Examinateur)
Melle G. FINQUENEISEL	Maître de Conférences, Université de Metz (Membre Invité)
M. T. ZIMNY	Maître de Conférences, Université de Metz (Membre Invité)
M. J.V. WEBER	Professeur, Université de Metz (Directeur de thèse)

Remerciements

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie et Applications (LCA) dirigé par Monsieur le Professeur Michel Ferriol, à qui j'exprime tous mes remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens également à remercier très sincèrement Monsieur le Professeur Jean Victor Weber de m'avoir intégré au sein de son équipe et pour les conseils qu'il a su me donner pour ce travail de thèse.

A Mademoiselle Gisèle Finqueneisel, Maître de Conférences, qui m'a grandement conseillé et soutenu tout au long de ces trois années, j'adresse mes profonds remerciements. Tous mes remerciements vont également à Monsieur Thierry Zimny, Maître de Conférences, pour sa disponibilité et ses conseils.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame Vix-Guterl, Chargé de Recherche au CNRS de Mulhouse, et Monsieur Andrzej Albiniak, Docteur à l'Université de Wrocław, pour avoir bien voulu être rapporteurs de ce mémoire.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Monsieur Begin, Chargé de Recherche au CNRS de Nancy, et Monsieur Frère, Professeur à la Faculté Polytechnique de Mons, d'avoir accepté d'examiner le manuscrit et de juger ce travail.

Je remercie également chaleureusement Monsieur Gruber, Professeur à l'Université de Metz, de participer à ce jury.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Burg, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour sa contribution et son apport scientifique sur l'étude des matériaux par chromatographie gazeuse.

Je voudrais remercier l'ensemble du personnel de l'IUT de Chimie et du LCA, Franck, Marianne et particulièrement Philippe pour sa grande disponibilité.

Je tiens également à exprimer toute mon amitié à l'ensemble des étudiants avec qui j'ai passé ces dernières années. Je pense plus particulièrement à Anne et Salva.

Que mes parents, ma sœur et mon frère trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur soutien et leur confiance sans faille à mon égard.

Enfin, je ne saurais oublier Mario qui m'a épaulé, soutenu et réconforté à chaque moment de ce long chemin. Qu'il soit sûr de ma profonde gratitude.

Résumé

Résumé

Ce travail de thèse est consacré à la caractérisation de surface de différents adsorbants carbonés ainsi qu'à l'étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse d'eau et de méthanol en mode statique et en mode dynamique.

L'ensemble de ce travail a été réalisé dans le cadre initial d'un Groupe de Recherche Européen du CNRS (1998-2002) puis s'est poursuivi dans le cadre du Jumelage franco-polonais (2002-2006) intitulé « Matériaux carbonés et catalytiques pour l'environnement ».

Dans ce travail nous apportons une contribution à la compréhension des mécanismes d'adsorption en prenant essentiellement en compte les paramètres chimie de surface et texture poreuse. Pour cela, différents adsorbants carbonés ont été choisis: des charbons actifs, des fibres de carbone activées et des matériaux issus de mélanges brai/polyacrylonitrile. Le choix de ces matériaux tient compte de la nécessité de disposer d'échantillons suffisamment différenciés.

Une technique de chromatographie en phase inverse a été mise en œuvre pour déterminer les termes d'interactions polaires et apolaires de surface des matériaux issus des mélanges brai/polyacrylonitrile (PAN) à différentes teneurs en PAN. Les résultats ont été notamment analysés selon l'approche LSER et ont montré l'existence conjointe du caractère acide et basique de surface, l'azote se retrouvant probablement sous forme quaternaire dans la matrice carbonée plutôt qu'accessible en surface.

Dans une deuxième partie, les isothermes d'adsorption de l'eau sur les charbons actifs et les fibres de carbone activées ont été obtenues. Nous avons proposé une modification de l'équation classique de DO permettant la modélisation des isothermes dans le but de déterminer la taille moyenne des clusters d'eau se formant dans les micropores. Nous avons mis en évidence que l'adsorption d'eau était favorisée sous l'effet de la pression du gaz vecteur.

Nous avons ensuite étudié l'adsorption de méthanol, petite molécule présentant un caractère hydrophile/hydrophobe lié à l'existence du groupement méthyle et de sa fonction alcool. Les isothermes ont été collectées à différentes températures permettant la détermination des chaleurs isostériques par application de l'équation de Clausius-Clapeyron. Les résultats mettent clairement en évidence le rôle des groupements oxygénés de surface aux très faibles pressions partielles pour les échantillons les plus fonctionnalisés. Pour compléter cette partie, les premiers essais d'adsorption de méthanol en présence d'humidité ont été effectués. Nous avons ainsi observé qu'une pré-adsorption d'eau sur l'échantillon permettait d'augmenter les capacités d'adsorption car le méthanol remplace progressivement l'eau.

Enfin, les cinétiques d'adsorption des vapeurs d'eau et de méthanol ont été déterminées par application du modèle LDF aussi bien en mode statique que dynamique. La comparaison des paramètres cinétiques d'adsorption montre que les différences des constantes de vitesse s'expliquent par les interactions spécifiques adsorbat/adsorbant (plus l'échantillon est fonctionnalisé, plus les vitesses d'adsorption sont rapides) mais également par la structure poreuse de l'échantillon. En mode dynamique, où la présence du gaz vecteur influence probablement les phénomènes de diffusion, les constantes de vitesse sont plus faibles.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE 1: BIBLIOGRAPHIE - MATERIAUX ET CARACTERISATION

1 La pollution atmosphérique.....	4
1.1 Introduction.....	4
1.2 Sources d'émissions et polluants atmosphériques.....	4
1.3 Les composés organiques volatils (COV).....	5
1.3.1 <i>Définition</i>	5
1.3.2 <i>Les sources des COV</i>	5
1.3.3 <i>Contribution des COV à la pollution atmosphérique</i>	7
1.3.3.1 Transfert des polluants.....	7
1.3.3.2 Transformation des polluants.....	7
1.3.4 <i>Impact des COV sur la santé humaine</i>	9
1.3.5 <i>Le traitement des COV</i>	9
1.3.5.1 Les procédés de destruction.....	9
1.3.5.2 Les procédés de récupération.....	10
2 L'adsorption.....	11
2.1 Introduction.....	11
2.2 Généralités sur l'adsorption.....	11
2.2.1 <i>La chimisorption</i>	12
2.2.2 <i>La physisorption</i>	12
2.2.3 <i>Les milieux poreux</i>	13
2.3 Les isothermes d'adsorption.....	13
3 Présentation et caractérisation des matériaux étudiés.....	16
3.1 Les charbons actifs.....	16
3.1.1 <i>Préparation des charbons actifs</i>	16
3.1.1.1 La carbonisation.....	16
3.1.1.2 L'activation.....	17

3.1.2	<i>Les charbons actifs utilisés dans ce travail</i>	18
3.1.2.1	Elaboration des CA fournis par la société PICA (France).....	18
3.1.2.2	Elaboration du CA fournis par la société CECA (France).....	19
3.2	Caractéristiques des charbons actifs étudiés	19
3.2.1	<i>La forme et la granulométrie</i>	19
3.2.2	<i>La densité et la dureté</i>	19
3.2.3	<i>Microstructure des charbons actifs</i>	20
3.2.4	<i>Analyses élémentaires</i>	20
3.2.5	<i>Texture poreuse des charbons actifs</i>	21
3.2.5.1	La théorie de Langmuir	21
3.2.5.2	Détermination de la surface spécifique.....	23
3.2.5.3	Détermination de la mésoporosité	25
3.2.5.4	Détermination de la microporosité	26
3.2.6	<i>Caractéristiques texturales des charbons actifs</i>	27
3.2.7	<i>Chimie de surface des charbons actifs</i>	31
3.2.7.1	Les groupements acides.....	32
3.2.7.2	Les groupements basiques.....	32
3.2.7.3	Caractérisation des fonctions oxygénées.....	33
3.3	Les fibres de carbone activées	34
3.3.1	<i>Introduction</i>	34
3.3.2	<i>Présentation des fibres étudiées</i>	35
3.3.2.1	Elaboration de la fibre ex-PAN	36
3.3.2.2	Elaboration de la fibre Ex-Rayonne	36
3.3.3	<i>Analyse élémentaire des fibres ex-rayonne et ex-PAN</i>	38
3.3.4	<i>Texture poreuse des fibres</i>	38
3.4	Les matériaux brai/PAN	40
3.4.1	<i>Introduction</i>	40
3.4.2	<i>Elaboration des matériaux brai/PAN</i>	40
3.4.3	<i>Analyses élémentaires</i>	41
3.4.4	<i>Texture optique des échantillons</i>	41
3.4.5	<i>Texture poreuse</i>	43
4	Appareillage et méthode	43
4.1	L'analyseur gravimétrique IGA.....	43
4.1.1	<i>Régime statique</i>	44

4.1.2	<i>Régime dynamique</i>	44
4.2	Méthode d'acquisition	47
4.2.1	<i>Mode statique</i>	47
4.2.2	<i>Mode dynamique</i>	49
4.2.3	<i>Conditions opératoires</i>	49
4.3	La chromatographie gazeuse.....	49
5	Conclusion	51

CHAPITRE 2: LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE EN PHASE INVERSE A DILUTION INFINIE

1	Introduction	55
2	Généralités sur la chromatographie gazeuse en phase inverse	55
2.1	La chromatographie gazeuse en phase inverse à concentration finie	56
2.2	La chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie.....	58
3	Rappels théoriques sur la CGI-DI	59
3.1	Les interactions dispersives: composante dispersive de l'énergie libre de surface..	61
3.2	Les interactions spécifiques	63
4	Résultats expérimentaux	66
4.1	Conditions expérimentales.....	66
4.2	Détermination de la composante dispersive de l'énergie libre de surface γ_s^d	66
4.3	Morphologie des échantillons étudiés.....	68
4.4	Détermination des interactions spécifiques	70
5	Caractérisation des matériaux par la méthode LSER*	75
5.1	Présentation de la méthode	75
5.2	Choix des sondes.....	77
5.3	Application du modèle sur les échantillons étudiés.....	77
5.3.1	<i>Etude LSER appliquée aux échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1...</i>	77
5.3.2	<i>Influence de la température sur l'échantillon CTP9/PAN1</i>	80

6	Comparaison des deux méthodes et conclusion	81
6.1	Etude des interactions dispersives	81
6.2	Etude des interactions spécifiques	83

CHAPITRE 3: EQUILIBRE D'ADSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU

1	Introduction.....	87
2	Bibliographie sur les études de l'adsorption de l'eau	89
3	Quelques modèles d'isothermes d'adsorption de l'eau	91
4	Equilibre de la vapeur d'eau en mode statique	96
4.1	Influence du taux d'usure	96
4.2	Influence de la texture poreuse	97
4.3	Influence des fonctions de surfaces	99
5	Equilibre de la vapeur d'eau en mode dynamique	102
5.1	Les charbons actifs.....	102
5.2	Les fibres de carbone activées	105
6	Modélisation des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau	108
6.1	Modélisation sur les échantillons NC	109
6.2	Modélisation sur la fibre Ex-Rayonne	112
7	Conclusion	112

CHAPITRE 4: ETUDE DE L'ADSORPTION DE LA VAPEUR DE METHANOL

1	Introduction.....	116
2	Bibliographie	117

2.1	Caractéristiques de la molécule de méthanol.....	117
2.2	Adsorption du méthanol sur charbon actif.....	117
2.3	La chaleur isostérique d'adsorption.....	119
2.3.1	<i>Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption. Application de l'équation de Clausius-Clapeyron.....</i>	<i>119</i>
2.3.2	<i>Application de l'équation du viriel.....</i>	<i>122</i>
2.3.3	<i>Autres méthodes utilisées pour la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption</i>	<i>123</i>
3	Résultats expérimentaux: étude des isothermes.....	124
3.1	Etude de l'adsorption de la vapeur de méthanol en mode statique	124
3.1.1	<i>Les charbons actifs</i>	<i>124</i>
3.1.2	<i>Les fibres de carbone activées</i>	<i>129</i>
3.2	Etude de l'adsorption de la vapeur de méthanol en mode dynamique	131
3.2.1	<i>Les charbons actifs</i>	<i>131</i>
3.2.2	<i>Les fibres de carbone activées</i>	<i>133</i>
3.3	Etude de la chaleur isostérique d'adsorption du méthanol.....	134
3.3.1	<i>Influence du taux d'usure</i>	<i>135</i>
3.3.2	<i>Influence du mode d'activation.....</i>	<i>136</i>
3.3.3	<i>Les fibres de carbone activées</i>	<i>138</i>
4	Conclusion	139
5	Adsorption de la vapeur de méthanol en présence d'eau: résultats préliminaires	140
5.1	Introduction.....	140
5.2	Procédure expérimentale.....	141
5.3	Résultats.....	145
5.3.1	<i>Matériau NC100</i>	<i>145</i>
5.3.2	<i>Les fibres de carbone activées</i>	<i>146</i>
5.4	Conclusion	148

CHAPITRE 5: CINETIQUES D'ADSORPTION DES VAPEURS D'EAU ET DE METHANOL

1	Introduction.....	151
2	Bibliographie sur la cinétique d'adsorption	151
2.1	Transport des gaz au sein des matériaux poreux.....	151
2.1.1	<i>La diffusion externe.....</i>	<i>153</i>
2.1.2	<i>La diffusion interne</i>	<i>153</i>
2.1.2.1	La diffusion poreuse	154
2.1.2.2	La diffusion superficielle.....	156
2.1.2.3	Influence du gradient de pression: Loi de Poiseuille	156
2.2	Modèle de diffusion de Fick	157
2.3	Approximations du modèle de force motrice linéaire (LDF)	158
3	Résultats expérimentaux	160
3.1	Utilisation du modèle LDF pour déterminer les constantes de vitesse.....	160
3.2	Cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau.....	161
3.2.1	<i>Mode statique.....</i>	<i>161</i>
3.2.2	<i>Mode dynamique.....</i>	<i>164</i>
3.3	Cinétique d'adsorption du méthanol.....	169
3.3.1	<i>Mode statique.....</i>	<i>169</i>
3.3.2	<i>Détermination de l'énergie d'activation.....</i>	<i>174</i>
3.3.3	<i>Mode dynamique.....</i>	<i>176</i>
4	Conclusion	180
	CONCLUSION GENERALE.....	184

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes posés par la pollution atmosphérique tant d'un point de vue sanitaire qu'environnemental, ont permis une véritable prise de conscience internationale de la nécessité de lutter contre l'émission, le transport et la transformation chimique des principaux polluants. Ainsi de nombreuses conférences ont permis d'établir ces vingt dernières années des protocoles fixant les quantités maximales admissibles de rejet dans l'atmosphère de différents polluants ayant un impact majeur sur l'environnement. Citons par exemple les gaz à effet de serre, ceux responsables des pluies acides ou encore de la pollution photochimique. Dans ce dernier cas il est connu que la présence des COV (Composés Organiques Volatils) représente une part importante de cette pollution causant notamment l'apparition de plus en plus récurrente des pics de concentration en ozone. Dans ce contexte, la directive européenne du 23 octobre 2001 prévoit de diminuer les émissions de COV de 37% d'ici 2010 pour la France.

Pour atteindre cet objectif ambitieux, de nombreuses techniques d'abattement des COV sont disponibles actuellement. Le choix de leur mise en œuvre dépend notamment des flux à traiter ou encore de la possibilité de pouvoir récupérer les COV pour une revalorisation ultérieure.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail de Thèse présenté dans ce mémoire. Nous avons choisi de travailler sur la technique de l'adsorption sur matériaux carbonés commerciaux ou en développement. Il est bien connu que leur utilisation est gouvernée par des caractéristiques texturales (surface spécifique, la distribution poreuse,..) ou encore par la chimie de surface. Les charbons actifs (CA) possèdent une hétérogénéité de surface liée à la présence d'hétéroatomes comme l'oxygène ou encore l'azote. La concentration de ces éléments dépend de la nature du précurseur organique utilisé ainsi que de la méthode d'activation. Par ailleurs les différents groupements fonctionnels résultants vont contribuer au caractère acido-basique de la surface. Il s'ensuit que les adsorbats peuvent être retenus plus fortement et en quantité plus importante. A l'inverse, la présence de groupements fonctionnels à l'entrée des pores peut en bloquer partiellement l'accès et donc limiter l'accès aux sites énergétiquement les plus favorables et ainsi limiter l'adsorption. Par ailleurs la présence d'humidité dans les flux à traiter modifie fortement les capacités, ceci étant notamment dû aux effets de compétition entre l'eau et les autres sondes.

Dans ce travail nous tentons d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes d'adsorption en prenant en compte tous les paramètres cités précédemment. Les adsorbants carbonés étudiés sont pour une part des charbons actifs commerciaux et pour une autre part des fibres de carbone activées ou des coques actifs en développement. Ce choix tient compte de la nécessité de disposer d'échantillons suffisamment différenciés en terme de texture poreuse ou encore de chimie de surface. D'autre part nous avons sélectionné deux adsorbats particuliers, l'eau et le méthanol pour caractériser l'adsorption en mode statique et en mode dynamique.

Dans le premier chapitre, nous aborderons le problème de la pollution atmosphérique posé par les COV et les principaux moyens d'abattement utilisés pour ces composés puis nous introduirons les notions de base de l'adsorption. Dans la suite les matériaux carbonés utilisés dans cette étude seront également présentés et caractérisés. Il s'agit :

- de charbons actifs commerciaux issus de précurseurs et de mode d'activation différents. D'une part, quatre CA provenant de la pyrolyse de noix de coco activés physiquement à la vapeur d'eau à différents taux d'usure ont été retenus et d'autre part un CA provenant de la pyrolyse de bois et activé chimiquement;
- des fibres de carbone activées d'origine commerciale riche en fonctions oxygénées (fibre ex-rayonne) ou en fonctions azotées (fibre ex-PAN) ;
- des matériaux carbonés en développement issus de mélanges brai/polyacrylonitrile préparés par pyrolyse dans le but de proposer de nouveaux adsorbants à fonctionnalité contrôlée.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons les caractéristiques texturales et fonctionnelles de surface des matériaux carbonés issus des mélanges brai/polyacrylonitrile par CGI-DI (chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie). Cette méthode permet de caractériser l'énergie de surface d'un composé et renseigne par ailleurs sur le caractère polaire d'une surface par l'intermédiaire des interactions spécifiques. Les résultats obtenus seront exploités selon deux approches méthodologiques: une méthode classique permettant de déterminer les interactions dispersives et spécifiques, et la méthode L.S.E.R. (Linear Solvation Energy Relationship). Cette dernière permet la décomposition du terme d'interaction spécifique en plusieurs termes.

Dans le troisième chapitre les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sont déterminées en mode statique et dynamique. Cette partie est nécessaire car l'humidité est connue pour fortement perturber les propriétés adsorbantes des CA dans les procédés d'épuration de l'air. Les mécanismes d'adsorption de l'eau ont largement été étudiés mais peu de travaux se réfèrent aux conditions dynamiques d'adsorption. C'est pourquoi nous comparerons les isothermes obtenues selon les deux modes d'acquisition puis nous proposerons de les modéliser.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la chimie de surface des matériaux. Pour cela nous avons choisi l'adsorption du méthanol qui est une sonde particulière en raison de son caractère acide, de sa petite taille mais aussi parce qu'il présente un caractère hydrophile/hydrophobe intermédiaire entre l'eau et les sondes organiques. L'influence du mode d'acquisition (mode statique et dynamique) sur les données d'adsorption est discutée. Les isothermes de nos échantillons sont également collectées à différentes températures afin de déterminer les chaleurs isostériques d'adsorption.

Enfin le dernier chapitre se rapporte à la cinétique d'adsorption des différents adsorbats. Celle-ci a été évaluée par un modèle phénoménologique classique décrivant le transfert de masse d'une vapeur dans un matériau poreux. Ce modèle est équivalent au modèle LDF (Linear Driving Force) qui est une approche simple du transfert de masse suivant une force motrice linéaire.

L'ensemble de ce travail a été réalisé dans le cadre initial du Groupe de Recherche Européen du CNRS (1998-2002) puis s'est poursuivi dans le cadre du Jumelage franco-polonais (2002-2006) intitulé « Matériaux carbonés et catalytiques pour l'environnement ». Le thème général de cette collaboration fait l'objet de cette Thèse ainsi que d'une Thèse à l'Université de Nancy.

CHAPITRE 1

Bibliographie - Matériaux et Caractérisation

1 La pollution atmosphérique

1.1 Introduction

On croit souvent à tort que la pollution atmosphérique est une caractéristique de nos sociétés modernes. En réalité, l'atmosphère n'a cessé de se transformer et de nombreuses sources naturelles de pollution existaient bien avant l'apparition de l'homme. Cependant l'homme est devenu petit à petit un élément de perturbation croissant des équilibres naturels, non seulement par l'industrialisation mais aussi à cause de la démographie toujours croissante.

Dès l'antiquité, avec l'apparition des villes et la concentration de l'habitat, les premiers effets se firent ressentir. Mais la pollution atmosphérique n'a pris une place importante dans la vie sociale qu'à partir des années 50, marquées par une série d'épisodes majeurs. C'est en effet en décembre 1952 à Londres, que les teneurs en "acidité forte" et en "fumées noires" atteignirent plusieurs milligrammes par mètre-cube d'air. Ces événements sensibilisèrent d'autres États. A Paris, les premières mesures des niveaux de pollution datent de la fin des années 50. De 1950 à 1970, la pollution atmosphérique était perçue essentiellement comme localisée, de type acido-particulaire et urbaine ou industrielle, et ses répercussions sanitaires considérées comme la conséquence de niveaux particulièrement élevés de pollution qu'on allait s'efforcer, avec succès, de diminuer progressivement. La prise de conscience définitive des impacts globaux de la pollution s'est faite au cours de la décennie 1980, avec la montée des enjeux planétaires liés à la consommation croissante d'énergie. C'est au cours de ces années que s'est également produit le réveil de l'épidémiologie du risque atmosphérique. Il est alors apparu que des niveaux relativement faibles de polluants peuvent être reliés à des effets sanitaires en termes de mortalité et de morbidité. La création, en 1971, d'un secrétariat d'Etat à l'Environnement, a accéléré le processus de lutte contre la pollution.

1.2 Sources d'émissions et polluants atmosphériques

Les sources peuvent être classées en fonction de plusieurs critères, selon qu'elles soient fixes ou mobiles, ponctuelles ou diffuses, qu'elles soient le produit d'une combustion ou qu'elles résultent de phénomènes plus spécifiques:

- Les sources fixes sont les installations de combustion individuelle, collective ou industrielle, les installations de combustion des déchets et les installations industrielles et artisanales : métallurgie, sidérurgie, pétrochimie, cimenterie, chimie. Les polluants essentiels des sources fixes dérivent de l'oxydation du carbone organique des combustibles, d'impuretés (soufre) et de l'azote de l'air. Ce sont des oxydes de carbone (dioxyde CO_2 , monoxyde CO), le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x) et les particules, qui sont des imbrûlés constitués de carbone organique et d'impuretés (métalliques) des combustibles. Il faut y ajouter des substances comme l'acide chlorhydrique (HCl), le méthane (CH_4), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les chloro-fluorocarbures (CFC), des **composés organiques volatils (COV)** ou persistants (COP), telles les dioxines, leur diversité reflétant celles des activités industrielles.

- Les sources mobiles sont les transports maritimes, aériens mais surtout terrestres avec les véhicules à moteurs essence ou diesel. Les polluants proviennent surtout des effluents d'échappement moteur, mais aussi de l'évaporation des essences. Il s'agit principalement de CO et CO_2 , NO , des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), des particules fines en suspension (PM), ainsi que SO_2 pour les moteurs diesel et des **COV** (aldéhydes et acides organiques).

Dans la suite nous nous intéresserons plus particulièrement aux COV.

1.3 Les composés organiques volatils (COV)

1.3.1 Définition

L'arrêté ministériel du 29 mai 2000¹ définit les composés organiques volatils, à l'exception du méthane, comme tous les composés contenant du carbone et de l'hydrogène, dans lesquels l'hydrogène peut être partiellement ou totalement remplacé par des halogènes, du soufre ou de l'azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates. Les COV sont également définis par une pression de vapeur saturante supérieure ou égale à 0,01 kPa à 293,15 °K.

1.3.2 Les sources des COV

Des inventaires de sources fixes d'émissions de COV ont été effectués dans de nombreux pays industriels. Le Tableau 1.1 récapitule les principales familles de COV et leurs sources.

Famille	Répartition (en %)	Principaux COV	Exemples d'industries concernées	Sources naturelles
Hydrocarbures	33	Pentane, toluène, styrène,...	Industrie pétrolière, peintures, production de plastiques	Arbres, conifères, plantes
Hydrocarbures halogénés	16	Chloroforme, fréon,...	Synthèse de PVC	Algue, combustion de la matière organique
Ethers et esters	5	Acétate d'éthyle, oxyde d'éthylène,...	Imprimerie, stérilisation en hôpital	
Aldéhydes et cétones	15	Acétone, acétaldéhyde,...	Peintures, fibres isolantes	

Tableau 1.1: Emissions des COV par secteur d'activité² (1997).

Constatons la prépondérance des hydrocarbures et solvants oxygénés ainsi que la diversité des secteurs industriels à l'origine de leurs émissions.

La Figure 1.1 représente la répartition des principales sources de COV au niveau français. Le rejet total est de 2295 kT en 1999. Ici, les transports et les solvants sont prédominants. Cependant la contribution des sources naturelles n'est pas négligeable. A titre de comparaison, en Allemagne les solvants représentaient 60% des émissions totales en 1999.

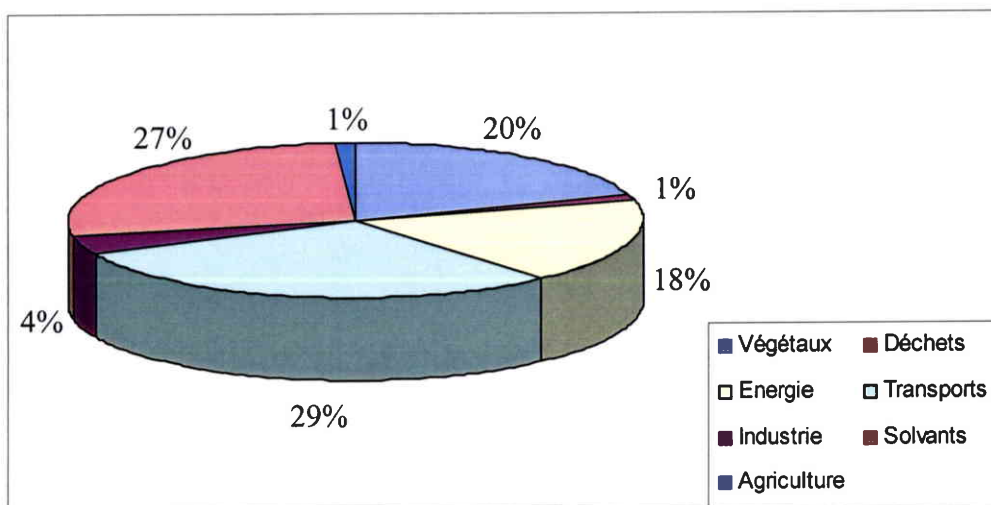


Figure 1.1: Répartition des émissions de COV dans l'atmosphère en France³ (1999).

1.3.3 Contribution des COV à la pollution atmosphérique

Les polluants émis sont dispersés dans l'atmosphère et/ou déposés dans l'environnement, tout en subissant, éventuellement, des modifications physico-chimiques.

Le principal facteur impliqué dans ces deux processus, transfert et transformation, est la météorologie, qui joue sur des phénomènes de turbulence et d'irradiation.

1.3.3.1 Transfert des polluants

L'atmosphère peut être divisée en plusieurs couches. Dans la couche la plus basse de l'atmosphère (la troposphère), ont lieu des mouvements d'air horizontaux et verticaux. Les mouvements horizontaux influent sur la dispersion des polluants à l'échelle locale. Le mouvement vertical de l'air, donc des polluants, peut quant à lui être annulé par la couche d'inversion de température (couches supérieures d'air plus froides) qui forme une sorte de couvercle s'opposant à la dispersion verticale des polluants, lesquels s'accumulent alors en basses couches.

1.3.3.2 Transformation des polluants

L'atmosphère peut être considérée comme un immense compartiment d'un réacteur chimique et photochimique; diverses transformations des polluants, contribuent à son autoépuration.

Mais ces mécanismes conduisent aussi à la production d'espèces chimiques plus ou moins réactives sur les plans physico-chimique et biologique.

L'ozone naturellement présent dans l'air se forme par combinaison du dioxygène et d'un atome d'oxygène provenant de la dissociation du dioxyde d'azote. Le cycle (appelé cycle de Chapman⁴) est bouclé par la réaction du monoxyde d'azote sur l'ozone précédemment produit (Figure 1. 2). La production d'un fort taux d'ozone résulte d'une modification du cycle par la présence de radicaux provenant de la dégradation de COV. Dans ce cycle, le monoxyde d'azote (NO) s'oxyde en NO₂ par l'intermédiaire d'un radical sans détruire O₃. L'ozone s'accumule alors dans l'atmosphère. On parle alors de cycle de Chapman modifié⁴ (Figure 1.3). Le phénomène est plus ou moins important selon l'ensoleillement et les concentrations respectives en NO_x et COV. Cette forme de pollution se manifeste au niveau régional, et la concentration en O₃ est détectée à plusieurs dizaines de kilomètres des sources émettrices sous l'effet des vents.

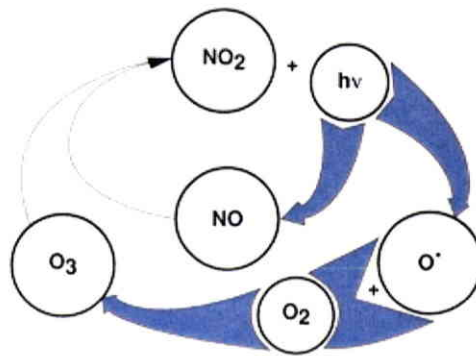


Figure 1. 2: Cycle de Chapman

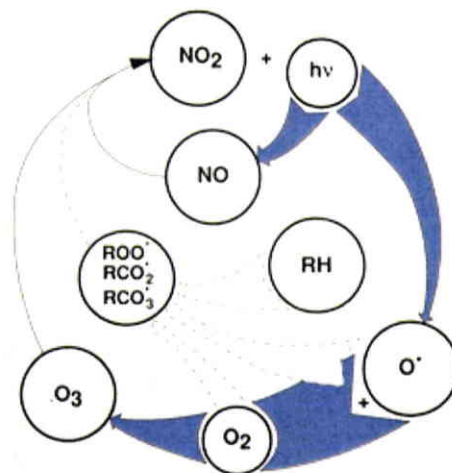


Figure 1.3: Modification du cycle de Chapman due aux radicaux générés par des COV.

1.3.4 Impact des COV sur la santé humaine

Les COV sont responsables de différents troubles de la santé. Leurs fréquences et délais d'apparition varient évidemment en fonction de la durée d'exposition, du type de polluant, de la sensibilité du sujet et de nombreux facteurs plus ou moins identifiés.

Citons simplement les hydrocarbures aromatiques (xylène, éthylbenzène,...) qui provoquent des irritations des yeux ou des organes respiratoires ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) reconnus comme cancérigènes. Les troubles cardiaques et digestifs peuvent être provoqués par les hydrocarbures halogénés par exemple.

Il est important de souligner que la France affiche des quantités émises parmi les plus faibles d'Europe. Entre 1988 et 1998, la France a réduit de 23% ses émissions de COV alors que le protocole de Genève (1991) visait une baisse de 30%. Pour 2010, les engagements de Göteborg (1999) prévoient une réduction de 64%.

1.3.5 Le traitement des COV

Pour satisfaire ces différents engagements internationaux, il convient donc de mettre en œuvre des techniques et des moyens de réduction de COV. S'il est souhaitable de réduire les sources de COV (solvants par exemple) dans les procédés industriels et artisanaux, il n'est actuellement pas encore possible d'utiliser des moyens industriels ne produisant pas de COV. Il est alors nécessaire de traiter les effluents gazeux. On distingue les procédés de destruction et les procédés de récupération

1.3.5.1 *Les procédés de destruction*

Les traitements thermiques

L'incinération a lieu entre 600 et 850 °C selon le type de COV et les procédés mis en œuvre. Procédé performant, flexible et relativement polyvalent, il ne convient pas cependant en présence de composés chlorés, soufrés et fluorés. L'émission inévitable de NO_x et de CO, lors de l'oxydation à des températures élevées, nécessite des procédés de traitement ultérieurs.

L'incinération catalytique met en jeu des catalyseurs d'oxydation et des températures de destruction plus faibles (entre 370 et 480°C). Cependant la durée de vie des catalyseurs est

limitée dans le temps et ces derniers se dégradent au contact des poussières, des métaux lourds et des halogénés.

Les systèmes biologiques

Plus récemment, sont apparus sur le marché des procédés de traitement utilisant la capacité des micro-organismes (bactéries, levures...) à dégrader des composés organiques servant de substrat énergétique ou métabolique. Mais les cinétiques de dégradation sont généralement lentes et demandent donc de grandes surfaces filtrantes. Cependant des débits importants à faibles concentrations et à température ordinaire peuvent être traités par cette technique faisant appel soit à des biofiltres soit à des biolaveurs (à bactéries circulantes).

1.3.5.2 Les procédés de récupération

L'absorption gaz/liquide

L'absorption consiste à transférer les COV de l'air dans une phase liquide. L'absorption par un liquide organique reste cantonnée au cas des cétones et des hydrocarbures lourds. En effet, le coût et la complexité des procédés de récupération en phase liquide limitent le développement du procédé.

L'adsorption gaz/solide

L'adsorption est le processus de transfert de la phase gazeuse sur un solide poreux. Il est classique de travailler en lit fixe et de faire fonctionner alternativement deux lits d'adsorbants avec un système en régénération. Cette régénération est généralement thermique par un fluide caloporteur ou par chauffage intrinsèque du matériau. Le charbon actif (CA) est le matériau le plus utilisé sous la forme de grains, mais des supports à base de fibres de carbone activées sont aussi mis en oeuvre. Des polymères ou des zéolites peuvent également être utilisés, mais ces derniers sont plus chères et ont des capacités d'adsorption moins élevées que les CA.

La condensation

En jouant sur la variation de la pression de vapeur saturante avec la température, il est possible de condenser les COV présents dans l'air. Le système est utilisable pour les faibles débits et pour de fortes concentrations d'un COV ayant une température d'ébullition supérieure à 40°C au moins.

2 L'adsorption

2.1 Introduction

Au début du 20^e siècle, les adsorbants sont industriellement produits dont notamment les granulés de charbon actif utilisés contre les gaz toxiques durant la première guerre mondiale. Aujourd'hui, l'emploi de divers adsorbants est omniprésent dans l'industrie mais aussi dans des applications domestiques. Citons le traitement des liquides comme par exemple l'élimination de composés organiques, d'odeurs dans l'eau destinée à la consommation humaine, ou l'épuration des eaux usées urbaines. Pour le traitement de l'air, on trouve des adsorbants pour les séparations gazeuses et l'élimination et la récupération de solvants organiques présents dans l'air.

2.2 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface de deux surfaces non miscibles. On distingue cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës: gaz/solide, gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide et solide/solide. On ne s'intéressera ici qu'aux phénomènes d'adsorption se rapportant à l'interface gaz/solide.

Lors de l'adsorption d'un gaz par un solide, trois natures de phases sont en présence:

- la phase gazeuse,
- l'adsorbat (ou la phase adsorbée) formé des molécules adsorbées à la surface ou à l'intérieur du solide,
- la phase solide qui est l'adsorbant.

L'adsorbat est une couche interfaciale séparant la phase gazeuse de la phase solide. Cette couche s'étend sur toute la surface de l'adsorbant qui lui est offerte et a une épaisseur relativement faible. Dans la plupart des cas, l'adsorbant est considéré comme étant thermodynamiquement inerte, c'est-à-dire que ses propriétés sont supposées identiques en présence ou en l'absence d'adsorbat.

Selon la force de l'interaction, tous les processus d'adsorption peuvent être classés en chimisorption ou physisorption.

2.2.1 La chimisorption

La chimisorption, phénomène irréversible, est caractérisée principalement par des potentiels d'interaction élevés, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent des valeurs de liaison chimique. Cette observation, renforcée par d'autres méthodes (spectroscopie, résonance, susceptibilité magnétique, etc.) confirme que la chimisorption donne lieu à une véritable liaison entre le gaz avec la surface du solide. Une liaison forte est nécessaire, en présence d'énergie thermique élevée, si l'on veut voir apparaître une adsorption. De plus, comme pour la plupart des réactions chimiques, la chimisorption est en général associée à une énergie d'activation.

Un autre facteur important en chimisorption est que les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'un lien chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface. L'adsorbat n'est plus libre de migrer sur la surface.

2.2.2 La physisorption

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes qui composent la surface de l'adsorbant. En tenant compte de la structure électronique des molécules, on admet actuellement que les forces de Van der Waals se composent de trois contributions différentes, dites effets d'orientation (interaction de Keesom), d'induction (interaction de Debye) et de dispersion (interaction de London).

2.2.3 Les milieux poreux

Les milieux poreux peuvent se présenter sous forme de matériaux homogènes (granulés, pastilles) ou hétérogènes (dépôts de couche fine métallique ou céramique poreuse sur substrat poreux ou non poreux). La connaissance de leur texture poreuse (surface spécifique, forme des pores, dimensions des grains,...) est indispensable, non seulement pour l'optimisation des procédés dans lesquels ils entrent en jeu mais également pour l'optimisation et la maîtrise de leur technologie d'élaboration. La surface d'un solide où a lieu l'adsorption est exclusivement la surface du réseau cristallin. Cependant, beaucoup de solides se présentent sous la forme de grains poreux du fait de la présence d'anfractuosités (fissures, trous,...). Il existe donc une surface externe du grain, celle de son enveloppe macroscopique comme si les pores étaient pleins et une surface interne qui est celle des pores, cette dernière étant pour les solides poreux largement supérieure à la surface externe.

Les pores sont classés selon leurs tailles en trois catégories ⁵(classification de l'IUPAC):

- Les **micropores**, de largeur inférieure à 2 nm,
- Les **mésopores**, de largeur comprise entre 2 et 50 nm,
- Les **macropores**, de largeur supérieure à 50 nm.

Cette classification montre que la taille d'un pore peut être décrite par sa largeur (pour les pores en forme de fente), c'est-à-dire la distance moyenne entre les deux parois opposées ou par son diamètre lorsque le pore est dit borgne. Cependant, les seuils entre les différentes catégories ne sont pas en réalité si bien définis, car leur détermination dépend notamment de la forme du pore, mais également de la molécule sonde étudiée.

2.3 *Les isothermes d'adsorption*

Lorsqu'un solide est exposé dans un espace clos à un gaz à une pression définie, le solide adsorbe le gaz et nous pouvons observer une augmentation de la masse de ce solide et une diminution de la pression de gaz. A l'équilibre, la pression P est constante et la quantité de gaz adsorbé peut être déterminée.

La quantité de gaz adsorbé dans le solide est proportionnelle à la masse m de l'échantillon et dépend de la température T, de la pression P, et de la nature du gaz et du solide. Si n est la quantité de gaz adsorbé exprimée en moles par gramme de solide, alors:

$$n = f(P, T, \text{gaz, solide}) \quad 1.1$$

Pour un gaz donné adsorbé sur un solide particulier maintenu à température constante, l'équation s'écrit alors:

$$n = f(P)_{T, \text{gaz, solide}} \quad 1.2$$

Si la température est inférieure à la température critique du gaz, l'équation devient:

$$n = f(P/P_0)_{T, \text{gaz, solide}} \quad 1.3$$

Avec P_0 la pression de vapeur saturante du gaz.

Ces deux dernières équations sont les expressions de l'isotherme d'adsorption.

La littérature nous offre la possibilité de trouver un grand nombre d'isothermes obtenues avec une large gamme de solides. Néanmoins, la majorité de ces isothermes, qui résultent principalement de la physisorption, peuvent être regroupées en cinq classes qui ont été proposées par Brunauer, Deming, Deming et Teller⁶ (BDDT) (Figure 1.4).

L'isotherme de type I se rencontre avec des matériaux microporeux dont la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat. Une molécule de gaz, lorsqu'elle est à l'intérieur de pores de faibles dimensions, rencontre un potentiel supplémentaire de la part des parois du pore qui augmente la quantité adsorbée à des pressions relativement basses. A des pressions plus hautes, les pores sont remplis par de l'adsorbat conduisant au plateau où seule une légère adsorption a lieu une fois les pores remplis. Une physisorption de type I indique donc que les pores sont microporeux et que la surface est essentiellement composée de ces micropores, qui, une fois remplis d'adsorbat, ont peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire.

L'isotherme de type II est concave à l'axe P/P_0 , puis presque linéaire et finalement convexe à l'axe P/P_0 . Elle indique la formation d'une couche adsorbée dont l'épaisseur augmente progressivement avec la pression relative. Lorsque la pression d'équilibre est égale à la pression de vapeur saturante, la couche adsorbée est à l'état liquide. Si le coude de l'isotherme est pointu, la prise en masse au point B est souvent considérée comme la formation de la monocouche ; après ce point on considère le début de l'adsorption multicouche. Ce type d'isotherme est caractéristique d'un solide non poreux ou macroporeux.

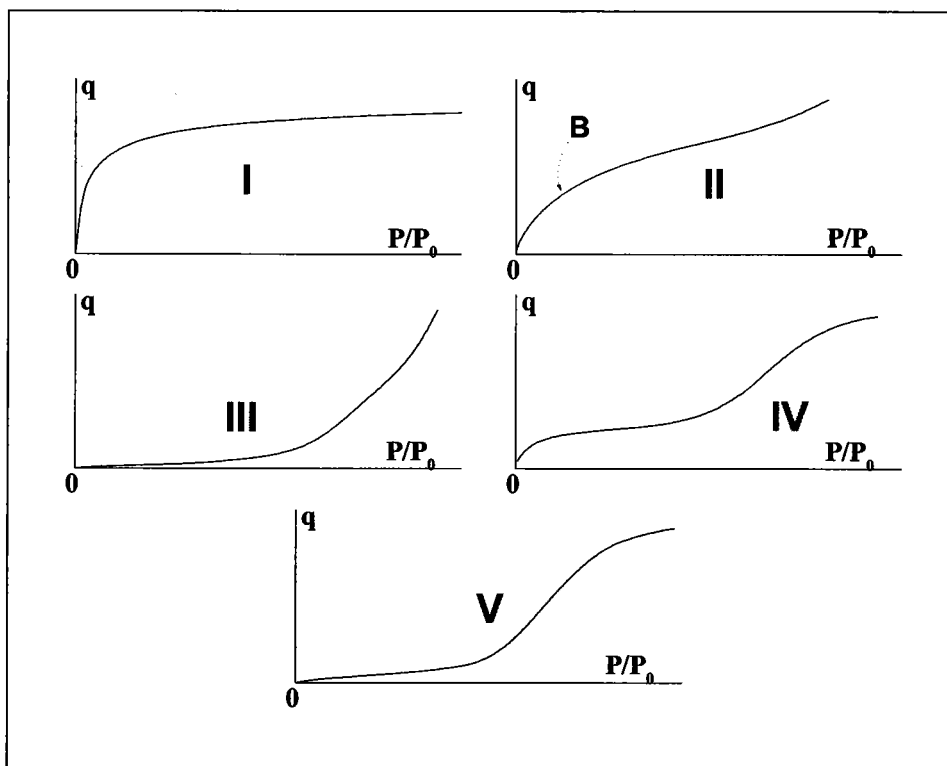


Figure 1.4: Types fondamentaux d'isothermes d'adsorption gaz-solide.

L'isotherme de type III est caractérisée principalement par des chaleurs d'adsorption inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'absorbat. Ainsi, au cours du processus, l'adsorption complémentaire est facilitée parce que l'interaction de l'absorbat avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

L'isotherme de type IV peut être obtenue pour des matériaux étant à la fois micro- et mésoporeux. L'augmentation de la pente aux pressions plus élevées indique une assimilation accrue d'adsorbat au moment où les pores sont remplis. Comme pour le type II, l'inflexion du type IV arrive généralement près de la fin de la première monocouche.

Les isothermes de type V résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant semblable aux isothermes de type III. Cependant, les isothermes de type V sont aussi associées aux pores dans la même gamme que ceux du type IV.

3 Présentation et caractérisation des matériaux étudiés

3.1 Les charbons actifs

Parmi les supports adsorbants utilisés dans le traitement des COV, le CA est de loin le matériau le plus utilisé.

Le charbon actif peut être préparé à partir de matériaux divers, tels que le bois, la paille, la houille et les résidus de pétrole. Cependant depuis quelques dizaines d'années l'utilisation de précurseurs végétaux particulièrement les sous-produits de la biomasse (coque de noix de coco, noyaux de cerise et d'olive...) et des industries agroalimentaires pour la production de CA est de plus en plus importante.

Actuellement, l'utilisation de CA est principalement associée à leur grande surface spécifique et à leur faible coût. Leurs propriétés adsorbantes dépendront de la nature du précurseur, des conditions opératoires de préparation et plus particulièrement de l'étape d'activation.

3.1.1 Préparation des charbons actifs

3.1.1.1 La carbonisation

La pyrolyse des matériaux carbonés sous gaz inerte s'accompagne d'un dégagement de matières volatiles et conduit à la formation d'un coke solide, à fort taux de carbone suite au dégagement d'hydrogène et de composés oxygénés pendant la carbonisation. Lorsque la température de traitement augmente, le résidu solide s'organise par la formation de lamelles graphitiques déformées. Parallèlement, la densification localisée et anisotropique conduit au développement d'un espace libre entre les lamelles (Figure 1.5).

Des travaux réalisés en Microscopie Electronique à Transmission ⁷ (MET) ont permis de suivre l'évolution de la texture du semi-coke à l'échelle nanométrique en fonction du traitement thermique. Des Unités Structurales de Base (USB) ont été identifiées comme des petits assemblages de cycles polyaromatiques. Quelle que soit la nature du matériau organique, ces USB sont réparties au hasard dans la matrice carbonée et ont une taille voisine de 10 Å. Cette microstructure forme des parois qui constituent alors la texture poreuse de ces matériaux. La texture poreuse est alors dépendante des conditions de pyrolyse et de la nature du précurseur. Dans le cas du bois et des autres précurseurs issus de la biomasse, la pyrolyse, aux températures inférieures à 700 °C, conduit à la perte d'eau, de dioxyde de carbone et de

molécules organiques (alcools, cétones, acides,...) avec des augmentations progressives des rapports C/H et C/O. Cependant une partie des hétéroatomes (O, N, S, P,...) restent chimiquement liés aux arêtes des macromolécules aromatiques. On aboutit ainsi à des surfaces structurellement et chimiquement complexes.

Dans un résidu issu d'une carbonisation de 800-900 °C, les interstices entre les USB sont de même dimension que celle définie pour les micropores étroits (ultramicropores, généralement définis pour un diamètre de pore inférieur à 0,4 nm).

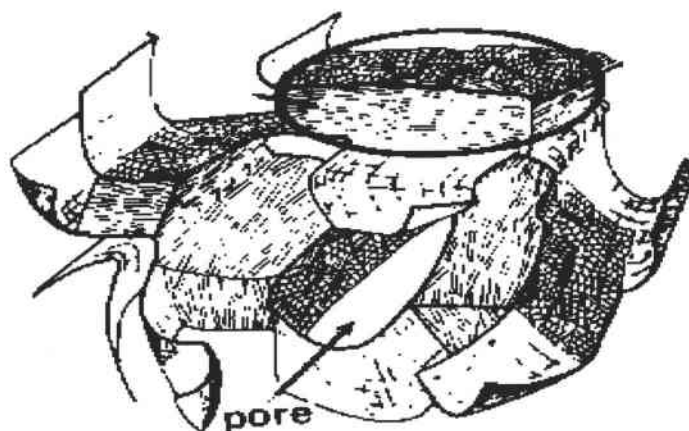


Figure 1.5: Représentation schématique de la texture poreuse d'un matériau carboné⁸ traité à ~500°C.

3.1.1.2 L'activation

Généralement, deux méthodes peuvent être utilisées pour la préparation du CA, soit par activation chimique, soit par activation physique.

La méthode d'activation chimique ne comporte qu'une seule étape. Le matériau précurseur est initialement imprégné par un réactif activant, et l'ensemble est porté à une température comprise entre 400 et 700°C. Les agents d'activation chimiques possèdent un fort potentiel réticulant et déshydratant: les plus utilisés sont l'acide orthophosphorique, le chlorure de zinc ou la potasse. Cette technique met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation et la réticulation des chaînes, et donc une réorganisation structurale à des températures plus faibles

que celles utilisées dans le cas du procédé physique. Cette technique permet de préparer un matériau carboné à large spectre de pores.

La méthode d'activation physique est un processus en deux étapes : la pyrolyse, première étape, consiste à soumettre le précurseur à une température comprise généralement entre 700 et 1000°C sous atmosphère inerte. La seconde étape constitue l'activation. Elle consiste en une gazéification partielle de la matière pyrolysée à une température comprise entre 800 et 1100°C. Cette opération a pour rôle d'ouvrir et de développer la porosité du matériau. La température, la vitesse de montée de la température, la durée du traitement influencent le rendement en charbon mais aussi ses caractéristiques. Les gaz oxydants couramment utilisés sont le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. La température de traitement se situe dans le domaine 750-850°C pour la vapeur d'eau et jusqu'à 1000°C pour le CO₂. La consommation de carbone a en général lieu en périphérie des couches aromatiques, développant de sorte la porosité. L'activation à la vapeur d'eau est la plus couramment utilisée, en raison de la réactivité plus importante de la molécule d'eau comparée au CO₂ avec le carbone de surface. En raison des différences de réactivités et des dimensions moléculaires combinées avec les vitesses de diffusion, le diamètre des pores accessibles diminue suivant l'ordre O₂ – CO₂ – H₂O. Ce qui signifie que la structure microporeuse la mieux développée sera obtenue par activation à la vapeur d'eau⁹.

Le résultat de la pyrolyse ou de l'activation peut être apprécié en fonction du taux d'usure ou perte de masse du résidu. Celui-ci est généralement exprimé en pourcentage de masse perdue par le matériau carbonisé lors du traitement thermique sous atmosphère contrôlée. La perte de masse engendrée par l'activation des charbons augmente avec la durée de la gazéification pour les deux agents d'activation utilisés.

3.1.2 Les charbons actifs utilisés dans ce travail

Tous les charbons actifs utilisés pour cette étude sont d'origine commerciale.

3.1.2.1 *Elaboration des CA fournis par la société PICA (France)*

Les CA nommés NC50, NC60, NC80 et NC100 sont issus du même précurseur: la noix de coco. Ils ont été activés physiquement: dans un premier temps la coque de noix de coco est

carbonisée à une température de 850°C puis activée en présence de vapeur d'eau à cette même température. En jouant sur le temps d'activation, nous disposons de quatre échantillons caractérisés par un taux d'usure croissant. Les chiffres 50, 60, 80 et 100 correspondent à l'indice CCl_4 , c'est-à-dire un indice de saturation du matériau par la vapeur de tétrachlorure de carbone. C'est un test couramment utilisé dans l'industrie, facile à mettre en œuvre et dont les valeurs varient linéairement avec la surface spécifique. En résumé, la numérotation utilisée n'indique pas le taux d'usure mais est simplement corrélé avec celui-ci.

3.1.2.2 *Elaboration du CA fournis par la société CECA (France)*

Le CA SA1810 que nous nommerons CECA dans la suite, est issu du bois et activé à une température de 450°C par imprégnation d'acide phosphorique. Après activation chimique, le produit final est lavé afin de retirer l'excès d'agent chimique.

3.2 *Caractéristiques des charbons actifs étudiés*

La qualité d'un adsorbant dépend de ses caractéristiques physicochimiques. Le choix d'un support poreux est basé sur des critères intrinsèques du matériau.

3.2.1 La forme et la granulométrie

Ici les échantillons étudiés se présentent sous la forme de grains de dimension 12x20 mesh (~ 1-2 mm). Dans le cas des charbons actifs en grains, il est fondamental de définir précisément la granulométrie qui doit être adaptée aux caractéristiques du filtre, à la perte de charge maximale admissible et au temps de contact nécessaire. Dans le cas d'un filtre de 1 à 2 m de hauteur par exemple, une taille de grain de 1 à 2 mm est conseillée⁴.

3.2.2 La densité et la dureté

La densité apparente d'un CA permet d'évaluer la masse de matériau à mettre en œuvre dans un volume de filtre dimensionné. Le CA CECA est moins dense que les charbons actifs NC. Par ailleurs, les charbons NC présentent la particularité d'être très durs lorsque la technologie de fabrication est parfaitement contrôlée. Ce sont des produits qui peuvent être manipulés sans s'effriter, donc sans polluer le procédé et sans perdre une partie de la matière qu'ils sont

chargés de capter. On notera qu'en phase liquide, le CA CECA peut devenir aussi résistant que les CA NC.

3.2.3 Microstructure des charbons actifs

Des analyses de surface des charbons actifs effectuées au microscope électronique ont montré que le CA NC100 présente une structure très compacte avec de nombreuses piqûres en surface. Le CA issu du bois se caractérise par un empilement de longs tubes orientés dans la même direction.

3.2.4 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central d'Analyse (CNRS - Vernaison). Les analyses de cendres ont été effectuées par torche à plasma (Timcal, Allemagne) sur les échantillons NC uniquement. Le Tableau 1.2 rassemble les différents résultats obtenus pour les échantillons étudiés. L'hétérogénéité de l'échantillon, due à la présence de cendres, est responsable d'incertitudes sur les valeurs obtenues.

Echantillon	% C	% H	% O	% N	% P	Cendres (% massique)
NC50	89,0	0,9	4,1	< 0,3	n.d	4,80
NC60	92,5	1,2	3,2	< 0,3	n.d	2,06
NC80	90,0	0,9	4,9	< 0,3	n.d	2,48
NC100	92,6	1,3	2,6	< 0,3	n.d	1,39
CECA	83,0	2,5	9,0	n.d	1,1	n.d

n.d: non déterminé

Tableau 1.2: Analyses élémentaires et pourcentage de cendres des charbons actifs.

(échantillons préalablement séchés mais contenant des cendres)

Les charbons NC présentent par leur mode d'activation une faible teneur en oxygène (< 5%). Par ailleurs, les rapports atomiques H/C et O/C pour ces mêmes échantillons sont faibles,

indiquant alors le peu de fonctions oxygénées de surface. Par contre le charbon CECA qui résulte d'une activation à l'acide phosphorique présente un taux élevé en oxygène (9 %) et un pourcentage faible en phosphore. La température ménagée appliquée lors de l'activation conduit à une teneur importante en oxygène.

La teneur en cendres dans les échantillons NC n'est pas négligeable puisqu'elle représente entre 1,4 et 4,8 % en masse. Il s'agit essentiellement d'oxydes basiques (K_2O , Na_2O , MgO , CaO) et de silice comme le montre la Figure 1.6. En d'autres termes, il est fort probable que ces oxydes minéraux, en particulier les oxydes basiques, jouent aussi le rôle de sites d'adsorption (en particulier pour l'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène) et/ou de sites actifs.

Enfin, il est curieux de constater que les résultats fournis dans le Tableau 1.2 indiquent une diminution du taux de cendre en fonction de l'usure croissante des NC. A notre avis ceci montre l'hétérogénéité de la distribution des cendres dans les échantillons étudiés. Une étude statistique plus poussée ne nous a pas semblé nécessaire.

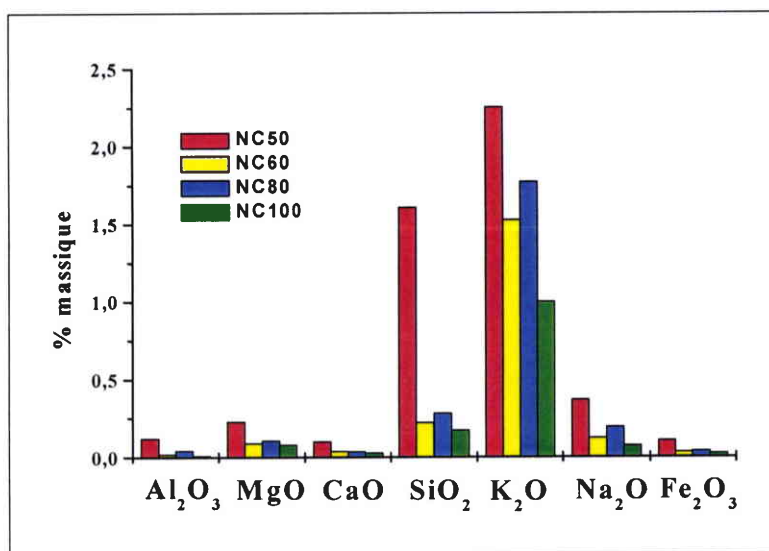


Figure 1.6: Nature et teneur des divers oxydes minéraux dans les cendres des échantillons NC.

3.2.5 Texture poreuse des charbons actifs

3.2.5.1 La théorie de Langmuir

A un niveau élémentaire, on peut considérer qu'une molécule gazeuse entrant en collision avec la surface va y être retenue, c'est-à-dire adsorbée grâce à leur attraction mutuelle,

pendant un temps de séjour moyen τ jusqu'à ce que les fluctuations thermiques lui fournissent l'énergie suffisante pour retourner dans la phase gazeuse. Le temps de séjour τ dépend de la chaleur d'adsorption Q et de la température absolue T , selon la formule :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad 1.4$$

où R est la constante universelle des gaz et τ_0 une constante de l'ordre de 10^{-13} s correspondant à la période d'oscillation de la molécule sur la surface. Le nombre de molécules adsorbées n_a est égal au produit de la fréquence des collisions ν des molécules gazeuses sur la surface par leur temps de séjour τ :

$$n_a = \nu \cdot \tau \quad 1.5$$

La théorie cinétique des gaz permet de calculer facilement ν , qui est proportionnelle à la pression. La quantité adsorbée est donc simplement proportionnelle à la pression. Cette relation est vérifiée expérimentalement tant que les molécules adsorbées sont assez peu nombreuses pour n'occuper qu'une fraction faible de la surface. En effet, si les molécules qui viennent frapper une molécule déjà adsorbée rebondissent immédiatement en phase gazeuse (donc sans adsorption) seules celles qui arrivent sur la surface libre seront adsorbées. Ces considérations conduisent au modèle de Langmuir (1916)¹⁰ : si on désigne par θ la fraction de surface occupée (taux de recouvrement), définie par le rapport entre la quantité de gaz adsorbé V et la quantité V_m correspondant à une monocouche complète de molécules sur la surface, l'équation de l'isotherme s'écrit :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad 1.6$$

où p est la pression et K une constante dépendant du couple adsorbant-adsorbat et de la température, plus précisément K est le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. La courbe représentative est analogue à celle du type I de la Figure 1.4. Elle est caractérisée par une concavité du côté de l'axe des pressions et montre que la quantité adsorbée croît asymptotiquement vers une valeur maximale correspondant à l'adsorption d'une seule couche de molécules (monocouche). L'équation de Langmuir a l'avantage d'être d'une grande simplicité. Elle est cependant fréquemment inadaptée pour deux raisons essentielles. En premier lieu, les surfaces réelles sont en générales hétérogènes, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption ne sont pas énergétiquement identiques. En second lieu, la

théorie néglige les attractions entre molécules adsorbées ainsi que l'attraction exercée par la surface au-delà de la première couche.

3.2.5.2 Détermination de la surface spécifique

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller¹¹ ont étendu la théorie cinétique de Langmuir à l'adsorption multicouches. Ils ont ainsi obtenu une équation décrivant l'isotherme de type II (équation BET).

Les hypothèses de base de cette théorie sont les suivantes:

- L'adsorption de la première couche se produit conformément à la théorie de Langmuir, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont identiques et qu'il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées;
- Dans toutes les couches, exceptée la première (q_1), la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur molaire de condensation (q_L);
- Dans toutes les couches, exceptée la première, les conditions d'évaporation et de condensation sont identiques;
- Lorsque la pression de vapeur (P) est égale à la pression de vapeur saturante (P_0), l'adsorbat se condense à la surface du solide, c'est-à-dire que le nombre de couches devient infini.

Ceci nous amène alors à l'équation BET:

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \cdot P/P_0 \quad 1.7$$

où n représente la quantité adsorbée à la pression P , n_m représente la quantité adsorbée à la monocouche (quantité de gaz nécessaire pour recouvrir 1 gramme d'adsorbant d'une seule couche de gaz), c est la constante BET défini comme suit:

$$c = \exp[(q_1 - q_L)/RT] \quad 1.8$$

Le tracé de $\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)}$ en fonction de P/P_0 doit être une droite de pente égale à $(c-1)/n_m c$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/n_m c$.

Par combinaison, on obtient :

$$n_m = \frac{l}{(\text{pente} + \text{ordonnée})} \text{ et } c = \frac{\text{pente}}{\text{ordonnée}} + l \quad 1.9$$

L'évaluation de la surface spécifique d'un matériau par la méthode BET s'effectue en deux étapes. La première consiste à construire la transformée linéaire de l'équation BET à partir des données de l'isotherme de physisorption et d'en extraire la valeur de la capacité à la monocouche, n_m . La localisation et l'étendue de la région linéaire BET dépendent du système étudié et de la température d'analyse. En générale, elle se situe dans le domaine des pressions relatives compris entre 0,05 et 0,35. La seconde étape correspond au calcul de la surface spécifique, S_{BET} , à partir de n_m et ceci requiert la connaissance de la section de la molécule de gaz adsorbée, σ . La surface spécifique est obtenue en appliquant la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} = n_m \cdot N \cdot \sigma \quad 1.10$$

où N est la constante d'Avogadro.

Le Tableau 1.3 regroupe les valeurs de section efficace pour quelques adsorbats standards.

Adsorbat	T (°K)	Section efficace (nm ²)
Azote	77	0,162
Argon	77	0,138
Krypton	77	0,202
Dioxyde de carbone	195	0,210
Benzène	298	0,410

Tableau 1.3: Sections efficaces de quelques adsorbats¹².

L'azote reste l'adsorbat standard le plus utilisé pour la détermination de la surface spécifique d'un matériau avec la convention d'utiliser la valeur $\sigma(\text{N}_2) = 0,162 \text{ nm}^2$.

Malgré le succès de la théorie B.E.T., certaines des hypothèses ne sont pas au-dessus de toute critique. Une supposition douteuse est celle d'une surface énergétiquement homogène, c'est-à-dire où tous les sites d'adsorption sont énergétiquement identiques. De plus, le modèle B.E.T. ignore l'influence des interactions latérales de l'adsorbat. Par ailleurs la supposition que la chaleur d'adsorption sur la deuxième couche et les couches suivantes soit égale à la chaleur de liquéfaction est critiquable. Il semble raisonnable de s'attendre à ce que les forces de polarisation induisent une chaleur d'adsorption supérieure dans la deuxième couche que dans le troisième, et ainsi de suite. La chaleur d'adsorption sera égale à la chaleur de liquéfaction après que plusieurs couches aient été adsorbées.

La validité apparente de ces critiques explique donc l'échec de l'application de l'équation B.E.T. aux pressions relatives élevées ($P/P_0 > 0,35$).

3.2.5.3 Détermination de la mésoporosité

L'évaluation de la mésoporosité (largeurs de pore comprises entre 2 et 50 nm) d'un solide est basée sur le concept de la condensation capillaire et l'application de l'équation de Kelvin. Ce concept se réfère aux matériaux qui donnent lieu à une isotherme de type IV. Les mésopores assimilables à des capillaires se vident au cours de la désorption à des pressions relatives inférieures à celles requises lors du remplissage du capillaire. La théorie de Kelvin est limitée aux mésopores, la notion de ménisque étant aberrante dans le cas des micropores.

L'équation de Kelvin est donnée par:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma \cdot V_L}{RT} \cdot \left(\frac{1}{r_m} \right) \quad 1.11$$

où P/P_0 représente la pression relative de la vapeur à l'équilibre avec un liquide possédant un ménisque de rayon de courbure r_m , V_L (m^3/mol) et γ (N/m) correspondant respectivement au volume molaire et à la tension superficielle de l'adsorbat. R et T représentent respectivement la constante des gaz parfaits (J/mol/K) et la température d'adsorption (K).

La différence de mouillage entre l'adsorption et la désorption est à l'origine de l'hystérèse. Le principe des différentes méthodes permettant de calculer la distribution des mésopores (Barrett, Joyner et Halenda¹³; Pierce¹⁴) consiste à décrire la branche de désorption de

l'isotherme expérimentale par décrets de pression à partir d'une valeur de pression relative pour laquelle le système mésoporeux est saturé (en pratique, $P/P_0 \sim 0,98$). Entre deux valeurs de pression relative, on calcule le volume désorbé dû à la décroissance de la couche t (épaisseur du film adsorbé sur les parois). Lorsque le volume réellement désorbé entre ces deux pressions relatives est supérieur à la valeur calculée, cela signifie que l'adsorbat s'est évaporé d'une classe de pores dont le rayon apparent est compris entre les rayons de Kelvin correspondant aux bornes de pression relative de l'incrément. Le rayon réel de ces pores est la somme du rayon de Kelvin et de la couche t résiduelle. En procédant ainsi vers les faibles valeurs de pression relative, le spectre de distribution en taille et en volume des mésopores est obtenu. Ces calculs nécessitent de poser une hypothèse sur la forme des pores. Dans la méthode BJH¹³, les pores sont supposés cylindriques.

La somme des volumes correspondant à chaque taille de mésopores correspond au volume mésoporeux.

3.2.5.4 Détermination de la microporosité

Dubinin et Radushkevich¹⁵ ont développé une équation afin de décrire le remplissage de la microporosité. Cette théorie représente une adaptation de la théorie d'adsorption développée par Polanyi¹⁶. L'attraction de la surface adsorbante est assimilée à un champ de potentiel dans lequel viennent se piéger les molécules d'adsorbat. Le potentiel d'adsorption décroît avec la distance à la surface du substrat. Le degré de remplissage des micropores est fonction du potentiel d'adsorption. Ce modèle permet de caractériser les micropores d'un solide poreux. Ainsi le remplissage de la microporosité est traduit par l'équation:

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad 1.12$$

où W représente le volume adsorbé à la pression relative P/P_0 , W_0 est le volume des micropores, A est le potentiel d'adsorption défini par Polanyi suivant la relation :

$$A = -RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad 1.13$$

et E_0 correspond à l'énergie caractéristique pour un système donné.

En introduisant un facteur d'affinité β , l'équation devient :

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left\{ - \frac{[RT \ln(P_0 / P)]^2}{(\beta E_0)^2} \right\} \quad 1.14$$

E_0 est appelé énergie caractéristique.

On introduit également une constante B dite "structurale" définie par la relation :

$$B = 5,304 \left(\frac{R}{E_0} \right)^2 \quad 1.15$$

Par réarrangement, on accède à la forme usuelle de l'équation DR :

$$\log_{10} \left(\frac{W}{W_0} \right) = -D \log_{10}^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad 1.16$$

où D est donné par l'équation :

$$D = 0,434B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \quad 1.17$$

Le tracé de $\log_{10} \left(\frac{W}{W_0} \right)$ en fonction de $\log_{10}^2 \left(\frac{P_0}{P} \right)$ doit donner une droite dont l'ordonnée à l'origine nous permet de déterminer le volume microporeux. La pente de cette droite permet de déterminer l'énergie caractéristique E_0 .

De façon générale, les charbons actifs ultramicroporeux (largeur du pore < 0,4 nm) donnent un tracé linéaire (DR) sur un large domaine de pression relative. Cependant, les matériaux carbonés présentant des pores plus larges ou une surface externe conduisent à une déviation de cette linéarité aux pressions relatives élevées. L'utilisation de l'équation DR est alors limitée au domaine des pressions relatives inférieures à 0,10.

3.2.6 Caractéristiques texturales des charbons actifs

L'étude de la porosité des différents échantillons a été réalisée à l'institut de chimie et technologie du pétrole et du charbon à Wrocław. Tous les paramètres texturaux sont calculés à partir des isothermes expérimentales du benzène et du dioxyde de carbone à 298°K. Ces

isothermes ont été obtenues par méthode gravimétrique, en utilisant une balance de type Mc Bain.

Les ultramicropores (largeur du pore <0,4 nm) sont supposés être accessibles aux molécules de dioxyde de carbone mais inaccessibles à celles du benzène. Nous pouvons alors calculer le volume des ultramicropores en utilisant la relation suivante :

$$V_{\text{ultramicro}} = V_{0,\text{CO}_2,\text{DR}} - V_{\text{m},\text{C}_6\text{H}_6,\text{BET}} \quad 1.18$$

où $V_{0,\text{CO}_2,\text{DR}}$ est le volume microporeux déterminé par l'équation DR à partir de l'isotherme du CO_2 et $V_{\text{m},\text{C}_6\text{H}_6,\text{BET}}$ est le volume de la monocouche calculé suivant le modèle BET à partir de l'isotherme du benzène. Le volume de la monocouche V_{m} est obtenu à partir de l'équation BET appliquée à la branche d'adsorption de l'isotherme du benzène. La zone linéaire de la transformée BET est comprise entre $0,01 < P/P_0 < 0,2$ et contient au moins dix points expérimentaux. Afin de convertir le volume de la monocouche en surface spécifique ($S_{\text{BET},\text{C}_6\text{H}_6}$), une section efficace de $4,1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ a été adoptée pour la molécule de benzène.

Le volume des micropores V_{mic} est déterminé à partir de la branche de désorption du benzène suivant la relation:

$$V_{\text{mic}} = V_{\text{S}} - V_{\text{mes}} \quad 1.19$$

où V_{S} est le volume de Gurvitsch¹⁷ qui correspond au volume de benzène adsorbé à la pression relative de 0,96. A cette pression, nous supposons que tous les micropores et mésopores sont remplis. V_{mes} correspond au volume mésoporeux.

La distribution de la taille des mésopores est calculée à l'aide de l'équation de Kelvin sur la branche de désorption de l'isotherme du benzène. Une forme de pore en fente a été admise. La somme des volumes correspondant à chaque taille de mésopores correspond au volume mésoporeux V_{mes} .

Finalement, le volume total des pores V_{t} correspond à :

$$V_{\text{t}} = V_{\text{mes}} + V_{\text{mic}} \quad 1.20$$

Le Tableau 1.4 regroupe les divers paramètres texturaux des charbons actifs étudiés. Par ailleurs, la Figure 1.7 présente l'histogramme de répartition du volume poreux en fonction du charbon actif.

Remarquons que les CA NC sont principalement microporeux, ceci en raison de leur mode d'activation (vapeur d'eau). Par ailleurs notons une évolution du volume microporeux (ouverture de la structure interne) avec l'augmentation du taux d'usure.

En ce qui concerne le matériau activé chimiquement (CECA), celui-ci possède un volume microporeux pratiquement égal à celui du charbon actif NC80, mais son volume mésoporeux est dix fois plus important.

Echantillon	Volume des ultramicropores $V_{\text{ultramicro}}$ cm^3/g	Volume des micropores V_{mic} cm^3/g	Distribution des mésopores (cm^3/g)				Volume total des mésopores	Volume monocouche (BET) $V_{\text{m,C6H6}}$ cm^3/g	Surface spécifique (BET) $S_{\text{BET,C6H6}}$ m^2/g	Volume total cm^3/g
			2-3 nm	3-5 nm	5-10 nm	10-50 nm				
NC50	0	0,384	0,012	0,011	0,008	0,006	0,037	0,348	961	0,421
NC60	0	0,402	0,028	0,011	0,004	0,011	0,053	0,366	1010	0,455
NC80	0	0,526	0,028	0,013	0,011	0,014	0,066	0,480	1326	0,592
NC100	0	0,585	0,041	0,017	0,007	0,018	0,082	0,541	1493	0,667
CECA	0	0,497	0,290	0,274	0,164	0,051	0,779	0,617	1704	1,276

Tableau 1.4: Caractéristiques texturales des charbons actifs étudiés.

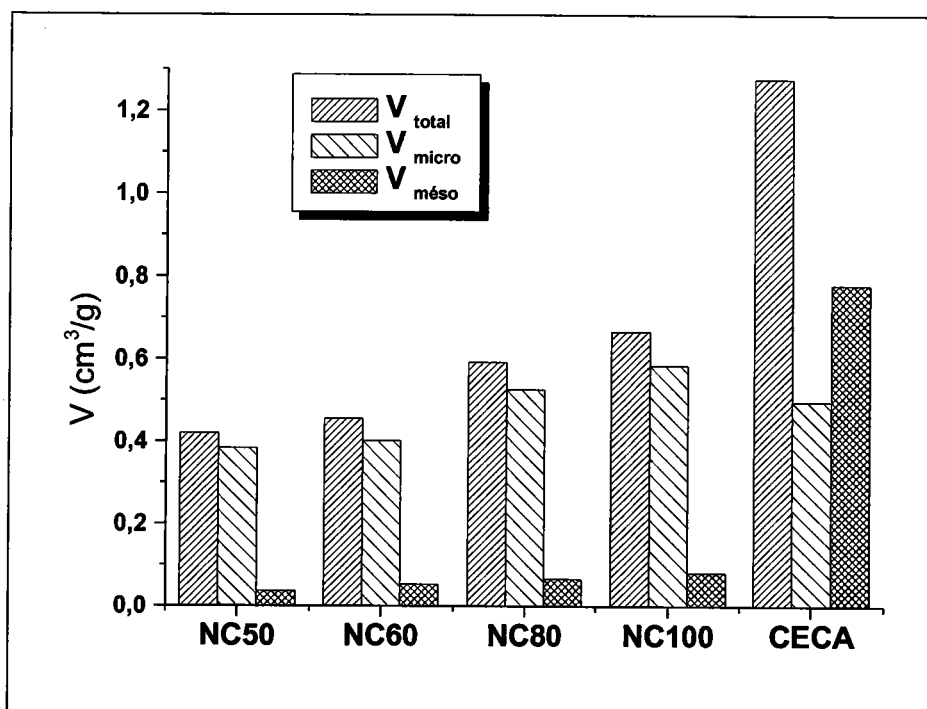


Figure 1.7: Histogramme de répartition des volumes poreux des charbons actifs étudiés.

3.2.7 Chimie de surface des charbons actifs

Les propriétés d'adsorption d'un matériau poreux sont non seulement gouvernées par la structure poreuse mais elles sont aussi influencées par la chimie de surface du matériau qui joue un rôle important lors de l'adsorption. Ainsi, les CA contiennent, comme nous venons de le voir, des hétéroatomes tels que l'oxygène et l'hydrogène qui sont les constituants des principaux groupements fonctionnels de surface. Ce sont principalement les groupements oxygénés de surface qui influencent les caractéristiques de surface des CA et les mécanismes d'adsorption. La nature précise des fonctions oxygénées présentes à la surface des CA n'est pas encore totalement établie. Mais les résultats obtenus à partir de différentes techniques montrent que la présence de ces groupements fonctionnels confère à la surface de l'échantillon des propriétés acido-basique¹⁸. La caractérisation de ces groupements est basée soit sur la chimie analytique (méthode de Boehm¹⁹), soit sur des méthodes physico-chimiques plus complexes comme la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse²⁰ (DRIFT), la spectroscopie de photoélectrons²¹ X (XPS) ou la désorption programmée en température²² (TPD).

3.2.7.1 Les groupements acides

La Figure 1.8 présente les principaux groupements fonctionnels²³ oxygénés rencontrés à la surface d'un charbon actif. Les groupements fonctionnels acides se situent principalement en périphérie des plans graphitiques.

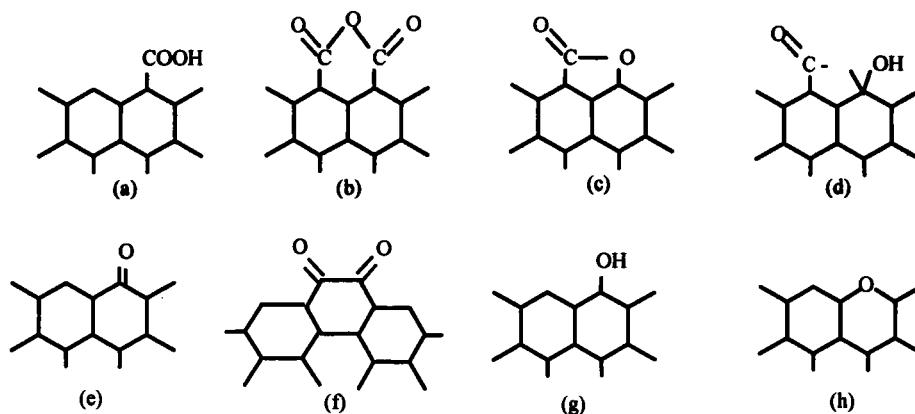


Figure 1.8: Groupements oxygénés possibles à la surface d'un adsorbant carboné.

3.2.7.2 Les groupements basiques

Alors que la nature des groupements fonctionnels acides est aujourd'hui bien connue, l'origine de la basicité est moins claire. Une hypothèse avancée par plusieurs auteurs^{24,25} pourrait être la délocalisation des électrons π situés dans les plans fondamentaux. Mais dans ce cas, la basicité est relativement faible. Garten et Weiss²⁶ attribuèrent la basicité de surface à des structures de type chromène. Mais Völl et Boehm²⁷ montrèrent que des groupements de type γ -pyrone étaient plus probables. Ces fonctions résulteraient des groupements carbonyles et éthers comme le montre la réaction suivante (Figure 1.9).

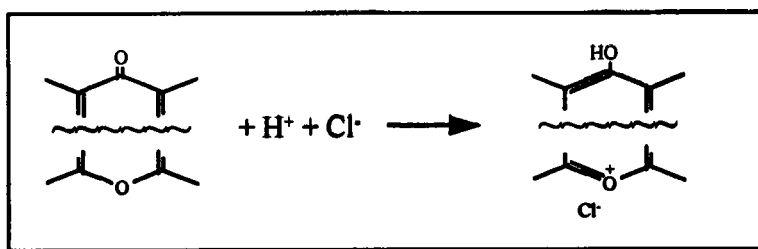


Figure 1.9: Structure de type pyrone.

3.2.7.3 Caractérisation des fonctions oxygénées

De nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de ces groupements fonctionnels de surface. Une des plus populaire est sans doute la méthode de Boehm²³. Cette méthode consiste en la neutralisation des différents groupements oxygénés. Ainsi Boehm montre que les groupements carboxyles peuvent être neutralisés par de l'hydrogencarbonate de sodium à un pH donné. Par la suite, les autres fonctions acides (lactones, phénols et carbonyles) pourront être dosées par des bases de force croissante (carbonate de sodium, soude et éthanoate de sodium).

Les fonctions et les sites basiques sont dosés selon le même principe mais avec de l'acide chlorhydrique.

Cependant, les matériaux étudiés contiennent plus d'oxygène qu'il n'en n'est détecté par cette méthode²⁸. Il semblerait que des fonctions ethers existent en bordure des plans graphitiques (Figure 4(h)), mais les preuves expérimentales manquent. Vue les limitations de cette méthode, nous nous sommes restreints uniquement à la détermination de la concentration totale en fonction acides (en supposant que la soude dosait l'ensemble des sites acides) et la concentration totale en fonctions basiques (par HCl).

Le Tableau 1.5 présente les résultats obtenus lors de la détermination de la concentration en fonctions acides et la concentration en fonctions basiques.

	NC50	NC60	NC80	NC100	CECA
Groupes acides (meq/g)	0,08	0,05	0,08	0,06	0,96
Groupes basiques (meq/g)	0,46	0,49	0,51	0,50	0,16

Tableau 1.5: Résultats des titrations selon le protocole de Boehm.

L'échantillon activé par voie chimique (CECA) est très acide et possède peu de sites basiques. En revanche, les charbons activés à la vapeur d'eau (NC) affichent un caractère plutôt basique (C_x aromatiques et oxydes minéraux basiques).

3.3 Les fibres de carbone activées

3.3.1 Introduction

De nouvelles formes de charbon actif sont apparues sur le marché avec l'arrivée des fibres tissées ou non. D'une manière générale, le terme fibre désigne ici des matériaux se présentant sous forme de filaments ayant un diamètre compris entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres. Les fibres peuvent être classées en deux catégories: les fibres naturelles, les fibres chimiques (fibres régénérées et synthétiques) (Figure 1.10). En effet, si les fibres textiles furent longtemps exclusivement naturelles et constituées par des protéines d'origine animale comme la laine ou la soie ou par des matières cellulosiques comme le coton, les soies artificielles dérivées de la cellulose apparaissent à la fin du 19^{ème} siècle. Les fibres totalement synthétiques ne se développèrent qu'à la veille de la seconde guerre mondiale avec notamment le nylon (découvert en 1935).

Aujourd'hui, il existe plus de 5000 noms commerciaux de fibres chimiques sur le marché mondial.

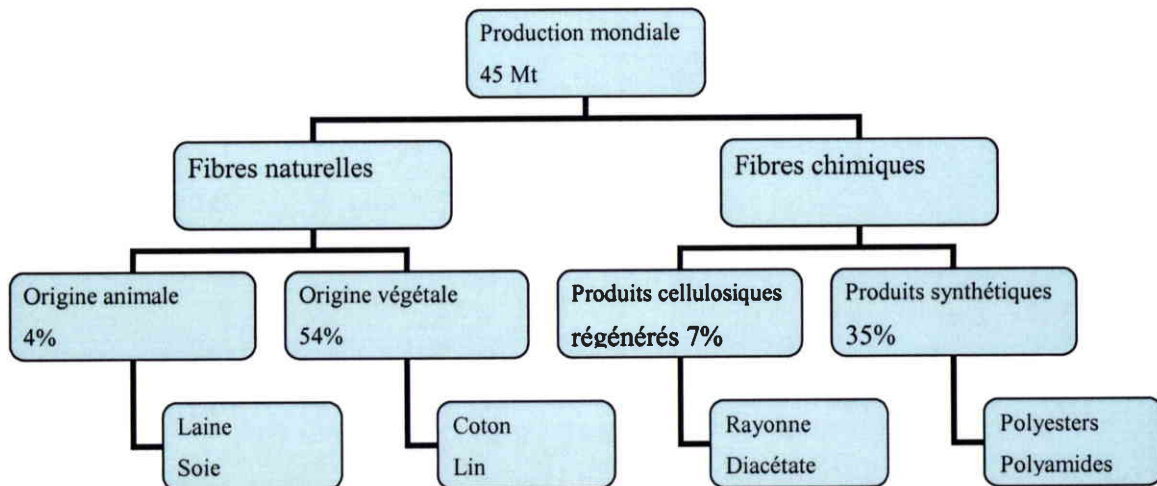


Figure 1.10: Répartition de la production textile mondiale.

3.3.2 Présentation des fibres étudiées

Dans notre étude nous avons utilisé des fibres de carbone activées. Les fibres de carbone modernes datent des années 50 où des qualités acceptables ont été obtenues aux Etats-Unis par pyrolyse de fibres de rayonne. Cependant leur résistance mécanique étant un peu faible, les développements ultérieurs portèrent sur deux autres catégories de fibres: les fibres acryliques et les fibres réalisées à partir de brai.

Outre les nombreuses applications des fibres de carbone comme dans l'aéronautique ou les équipements de sport par exemple, la possibilité d'utiliser les fibres de carbone en tant qu'adsorbant (traitement de l'eau ou recyclage de solvants) est envisagée et largement étudiée depuis quelques années. Comparées aux CA sous formes de grains, les fibres offrent des avantages supplémentaires lors des processus d'adsorption comme des vitesses d'adsorption et de désorption supérieures à celles des CA. Dans ce cas la structure poreuse de la fibre est responsable de cette propriété. La Figure 1.11 illustre la structure poreuse générale d'un CA sous forme de grain (a) et d'une fibre de carbone (b). Nous voyons que la structure poreuse de la fibre de carbone est beaucoup plus uniforme avec une porosité plus en surface et donc plus accessible par les molécules d'adsorbat d'où une cinétique d'adsorption favorisée.

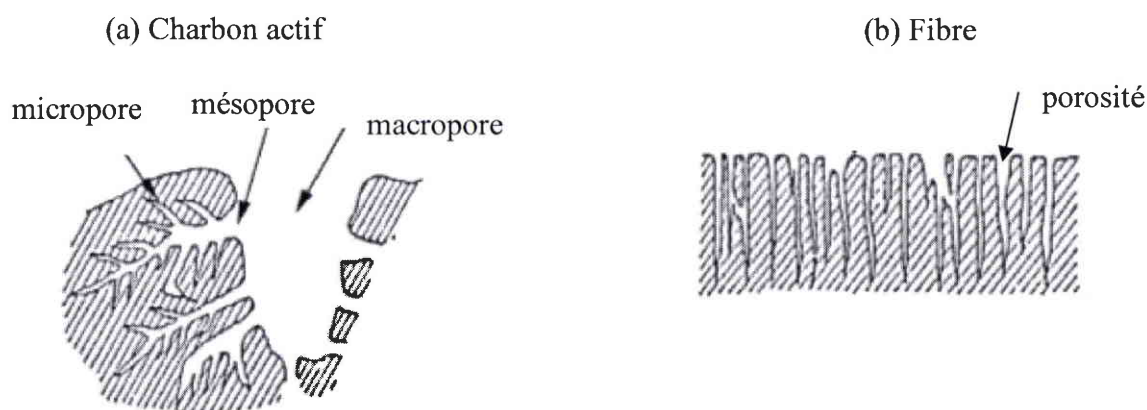


Figure 1.11: Représentation schématique de la structure poreuse a)d'un grain de charbon actif, et b) d'une fibre de carbone activée.

Les fibres de carbone activées utilisées dans cette étude proviennent de la société Messier-Bugatti (France) : ces deux fibres sont obtenues à partir de polyacrylonitrile (PAN) et de cellulose. **Dans cette étude elles seront nommées *ex-PAN* et *ex-Rayonne*.**

3.3.2.1 *Elaboration de la fibre ex-PAN*

A l'échelle mondiale, la plupart des fibres de carbone (90%) sont obtenues à partir de PAN. En effet, même si ces dernières sont plus chères que les fibres de rayonne, elles sont utilisées en grande majorité et ceci grâce à leur rendement qui est deux fois supérieur à celui de la rayonne.

Le PAN est un polymère vinylique dérivé de la famille des acrylates. Il est synthétisé à partir du monomère acrylonitrile par polymérisation radicalaire. La macromolécule de PAN est linéaire et la pyrolyse des fibres conduit à une structure constituée en grande majorité d'atomes de carbone. Les fibres de PAN sont d'abord oxydées, à l'air, à 200-300°C pendant 1 à 2 heures. La carbonisation s'effectue à 1000-1500 °C sous atmosphère d'azote, pendant quelques minutes. A 1500°C, on favorise ainsi le départ des atomes d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Le produit obtenu, amorphe, contient environ 90 % de carbone et de l'ordre de 8 à 10 % d'azote, environ 1 % d'oxygène et moins de 1 % d'hydrogène.

Soulignons que cette synthèse constitue la procédure générale pour obtenir des fibres de carbone ex-PAN. Cependant, il est tout à fait possible de procéder à des activations physiques ou chimiques spécifiques pour obtenir des fibres modifiées de carbone ex-PAN.

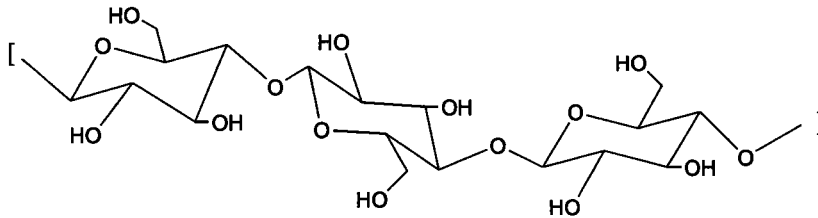
3.3.2.2 *Elaboration de la fibre Ex-Rayonne*

En 1870 on demanda à Louis Pasteur de trouver une solution pour enrayer une épidémie qui affectait les vers à soie (utilisé dans la fabrication de la soie). Tout en manipulant, son assistant, un jeune chimiste, Hilaire de Chardonnet, renversa une bouteille de collodion (ester nitrique de matériaux *cellulosiques*, se dissolvant dans des solutions d'alcool et d'éther). Plus tard il voulut nettoyer les dégâts, et constata que le collodion était devenu un liquide visqueux dû à l'évaporation partielle du solvant. Il nota par ailleurs de longues et minces bandes de fibres qui ressemblaient à de la soie. L'obtention de ce nouveau matériau et le désir fort de trouver un produit de remplacement de la soie, étaient des motifs suffisants pour encourager Chardonnet à expérimenter plus loin ses travaux avec le collodion.

Moins de six ans après la "flaque" accidentelle, un matériau similaire à la soie était produit. Le dévoilement de cette soie artificielle eu lieu à l'exposition de Paris de 1891, où l'enthousiasme pour ce produit eu comme conséquence l'aide financière pour commencer la

production commerciale. Cette nouvelle fibre s'appela "la soie artificielle" jusqu'en 1924, où le terme de rayonne fut employé pour la première fois.

La cellulose, polymère du glucose, est l'un des nombreux polymères que l'on trouve dans la nature (Figure 1.12). Le bois, le papier et le coton contiennent de la cellulose. La cellulose est constituée de macrofibres visibles au microscope, elles-mêmes formées de microfibrilles issues de l'assemblage d'environ une centaine de chaînes moléculaires, constituées par la répétition de deux molécules de glucose.



Cellulose

Figure 1.12: Modèle structural de la cellulose.

Le traitement des fibres cellulosiques par des solutions alcalines a permis le développement de l'industrie de la viscose qui est une solution de xanthate de cellulose dans une lessive de soude et qui conduit à diverses formes de cellulose régénérée comme la rayonne.

Par la suite, les fibres de carbone ex-Rayonne sont produites à haute température (1200°C) par un procédé de carbonisation.

A nouveau, une activation de la fibre est tout à fait possible et le procédé d'obtention présenté pour la fibre de carbone ex-rayonne est général.

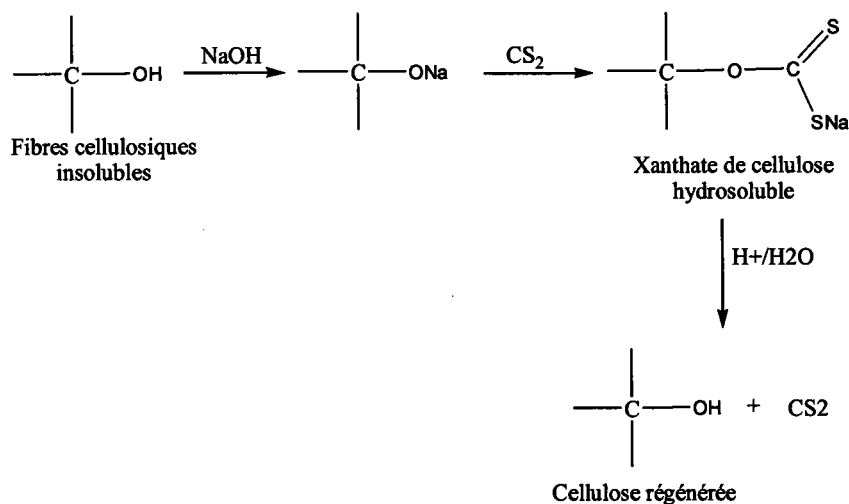


Figure 1.13: Schéma simplifié de préparation de la cellulose régénérée.

3.3.3 Analyse élémentaire des fibres ex-rayonne et ex-PAN

L'analyse élémentaire a été réalisée au service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Les résultats obtenus pour les deux fibres sont reportés dans le Tableau 1.6.

Echantillon	% C	% H	% O	% N	% P	% Na
Ex-rayonne	85,2	1,1	7,4	< 0,1	1,81	n.d.
Ex-PAN	82,7	1,0	5,4	6,1	n.d.	0,55

n.d: non déterminé

Tableau 1.6: Analyses élémentaires des fibres ex-rayonne et ex-PAN.

La fibre ex-rayonne contient des pourcentages d'oxygène et de phosphore non négligeables ce qui laisse suggérer une activation chimique par l'acide phosphorique. Par ailleurs la présence de sodium nous indique que le matériau a probablement été activé par la soude.

Les pourcentages élevés d'oxygène et d'azote (ex-PAN) laissent suggérer que les fibres contiennent des fonctions de surface. La mise en évidence de ces fonctions pourra notamment être réalisée par l'adsorption de certaines sondes moléculaires.

3.3.4 Texture poreuse des fibres

La procédure est similaire à celle employée pour la détermination de la texture poreuse des CA (paragraphe 3.2.6).

Le Tableau 1.7 regroupe les différents paramètres texturaux des fibres étudiées. La fibre ex-PAN a une surface spécifique faible. Elle est essentiellement microporeuse (contribution en micropores: 92%). Par contre la surface spécifique de la fibre ex-rayonne est du même ordre de grandeur que les charbons actifs NC. La contribution des micropores est de 82% et celle de l'espace mésoporeux de 18%. Dans la suite de notre étude, il ne faudra donc pas négliger la contribution des mésopores lors des phénomènes d'adsorption.

Echantillon	Volume des ultramicropores $V_{\text{ultramicro}}$ cm^3/g	Volume des micropores V_{mic} cm^3/g	Distribution des mésopores (cm^3/g)				Volume total des mésopores	Volume monocouche (BET) $V_{\text{m,C6H6}}$ cm^3/g	Surface spécifique (BET) $S_{\text{BET,C6H6}}$ m^2/g	Volume total cm^3/g
			2-3 nm	3-5 nm	5-10 nm	10-50 nm				
Ex-Rayonne	0	0,527	0,076	0,023	0,006	0,008	0,113	0,480	1326	0,640
Ex-PAN	0	0,227	0,008	0,007	0,003	0,001	0,019	0,204	563	0,246

Tableau 1.7: Paramètres texturaux des fibres ex-PAN et ex-Rayonne.

3.4 *Les matériaux brai/PAN*

3.4.1 Introduction

Le brai est le résidu de la pyrolyse d'un matériau organique ou de la distillation d'un goudron. Il est solide à température ordinaire et composé d'un mélange complexe d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et hétérocycliques (furane, thiophène...). Lorsque celui-ci est refroidi, il se solidifie sans cristalliser.

Pendant plusieurs années, les brais ont été utilisés dans diverses branches industrielles: additifs pour les revêtements routiers, combustibles... Mais récemment les applications de ces matériaux ont été limitées et cela à cause de leur activité cancérigène due notamment au benzo(a)pyrène. Aujourd'hui les brais sont utilisés pour la fabrication de matériaux carbonés comme des anodes de carbone ou des électrodes de graphite. Ils peuvent également être utilisés comme précurseurs de fibre de carbone et de matrices carbonées. Mais l'utilisation de brais dans l'industrie du carbone nécessite un traitement thermique à des températures élevées pour convertir les HAP et les composés hétéroatomiques en matériau carboné. Lors de ce traitement thermique, une condensation radicalaire des composés aromatiques et hétéroatomiques est la principale réaction chimique. De plus il est clairement établi que la composition chimique du matériau brut est un facteur important dont dépendent la texture et les propriétés du matériau carboné obtenu après pyrolyse. Aussi, l'addition de polymères aux brais est une voie possible pour modifier les propriétés du résidu carboné après pyrolyse²⁹.

Comme nous l'avons vu précédemment, la carbonisation de polymères azotés et notamment le PAN, est une voie possible d'obtention de matériaux carbonés ayant une structure relativement uniforme.

C'est pourquoi des matériaux carbonés issus de mélanges brai/PAN ont été préparés par pyrolyse³⁰ dans le but d'obtenir de nouveaux adsorbants à fonctionnalité contrôlée, ayant une microstructure et une texture ordonnée.

3.4.2 Elaboration des matériaux brai/PAN

Ces matériaux ont été élaborés à l'institut de chimie et technologie du pétrole et du charbon à Wroclaw par B. Grzyb³⁰.

Des mélanges homogènes de brai (CTP) et de PAN dont les proportions sont 90:10 (CTP/PAN 90:10) et 75:25 (CTP/PAN 75:25) sont préparés par chauffage à 250°C pendant 30 minutes avec une agitation vigoureuse. Puis les composés individuels et les différents mélanges brai/PAN sont carbonisés à 520°C avec une rampe de température de 5°C/min pendant 3 heures. Un matériau visqueux est obtenu grâce à une agitation vigoureuse. Les semi-cokes résultants sont broyés pour obtenir une taille inférieure à 200 µm puis carbonisés à 1050°C pendant 1 heure avec une rampe de température de 5°C/min. Les expériences sont réalisées sous atmosphère d'azote à pression atmosphérique.

Dans la suite de l'étude les mélanges (CTP/PAN 90:10) et (CTP/PAN 75:25) seront appelés CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1 respectivement.

3.4.3 Analyses élémentaires

Le Tableau 1.8 rassemble les différents résultats obtenus pour les échantillons étudiés.

Echantillon	%C	%H	%N	%O	%S	Taux de cendres (% massique)
CTP	98,52	0,33	0,39	0,70	0,06	0,20
CTP9/PAN1	96,02	0,16	2,68	0,99	0,10	0,30
CTP3/PAN1	93,82	0,19	4,12	1,76	0,10	0,15

Tableau 1.8: Analyses élémentaires des matériaux brai/PAN.

Les résultats montrent que le pourcentage d'azote augmente logiquement lorsque la proportion de PAN augmente. Le pourcentage d'oxygène n'est pas négligeable et augmente lui aussi avec le taux de PAN. Par contre la teneur en cendres dans ces échantillons est négligeable.

3.4.4 Texture optique des échantillons

Un microscope à lumière polarisée a été utilisé pour la caractérisation de la texture optique des échantillons.

Comme nous le voyons sur la Figure 1.14 a) l'échantillon CTP présente une texture de type grand domaine (flow domain). L'addition de PAN au CTP a pour effet de réduire ces domaines ce qui conduit à une structure de type mosaïque moyenne pour l'échantillon CTP9/PAN1 (Figure 1.14 b)). Enfin la Figure 1.14 c) nous montre que l'échantillon CTP3/PAN1 présente une structure désordonnée avec des mosaïques (mosaïques fines) à la limite de détection.

L'addition d'un pourcentage croissant de PAN (c'est-à-dire une augmentation du pourcentage d'azote) au CTP conduit donc à une détérioration progressive de l'ordre structural et microtextural des matériaux.

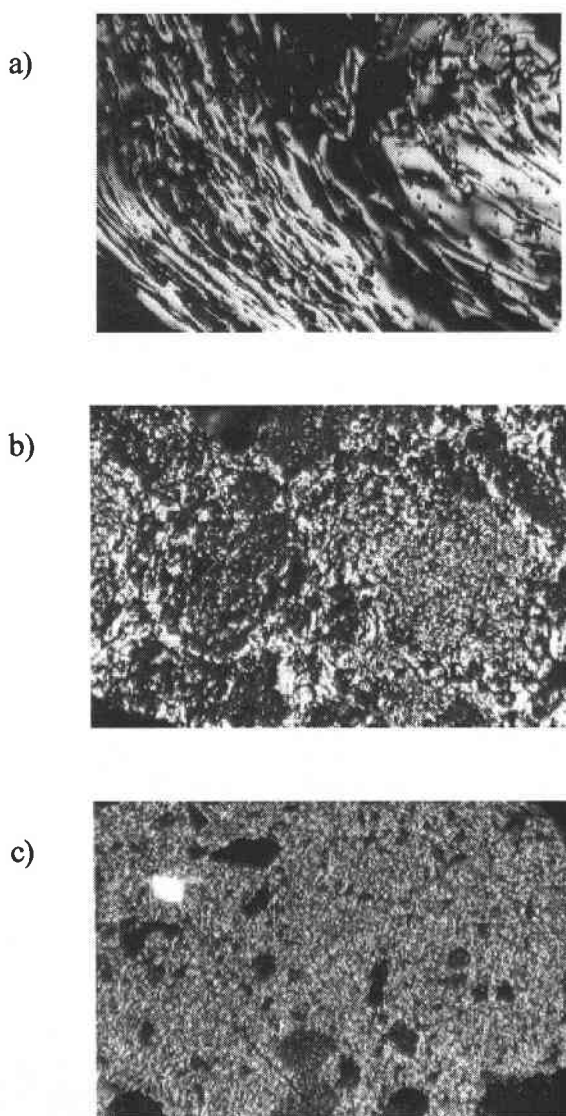


Figure 1.14: Texture optique des échantillons a) CTP, b) CTP9/PAN1, c) CTP3/PAN1.

3.4.5 Texture poreuse

Le volume des micropores dont la taille est supérieure à 0,4 nm et le volume mésoporeux ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K. La surface spécifique a été obtenue à partir de l'équation BET. Le volume des ultramicropores a été déterminé à partir des isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à 298 K en utilisant l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR). Le Tableau 1.9 présente les divers paramètres texturaux des matériaux. Les matériaux présentent une structure interne très peu développée avec des surfaces très faibles.

Echantillon	Adsorption d'azote à 77K (micropore>0,4nm et mésopores)			Adsorption de CO ₂ à 25°C (ultramicroporosité <0,4 nm)	
	V _t (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	V _{CO2} (cm ³ /g)	S _{DR} (m ² /g)
CTP	0,001	2	n.d.	n.d.	n.d.
CTP9/PAN1	0,005	7	0,002	0,006	17
CTP3/PAN1	0,008	13	0,002	0,013	34

Tableau 1.9: Caractéristiques texturales des échantillons.

La partie suivante a pour but de décrire les deux principaux appareils d'analyse que nous avons utilisés.

4 Appareillage et méthode

4.1 L'analyseur gravimétrique IGA

L'appareil utilisé est un analyseur gravimétrique automatisé IGA (Intelligent gravimetric Analyser) Model 003 (Hiden Analytical Ltd.). La conception du système repose sur un interfaçage de multiples capteurs (température, pression) entièrement contrôlés par un ordinateur.

La tête de la balance est un système optoélectronique permettant un rééquilibrage constant du fléau par compensation électromagnétique des forces, et maintenue à température constante

(328 °K) par un collier chauffant. La résolution en masse de la microbalance est de 0,2 µg. La charge maximale de la balance est de 5 g. La variation de masse mesurable est de 200 mg.

Une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-7} mbar et, à l'opposé, le système supporte une pression de 10 bar. Le contrôle de la pression s'effectue par l'intermédiaire de deux jauges de pression, 100 mbar et 10 bar pleine échelle, et d'une précision de 0,02 % sur la gamme spécifiée.

Un bain thermostaté (RTE-111 Neslab) est utilisé pour un contrôle en température dans une gamme comprise entre 255°K et 423 °K. Enfin, l'utilisation d'un four permet d'atteindre des températures élevées (jusqu'à 773 °K).

Une représentation du système est donnée sur la Figure 1.15. Le gravimètre IGA peut opérer suivant deux modes de fonctionnement

4.1.1 Régime statique

La zone active du mode statique est représentée sur la Figure 1.15 par la couleur bleue. Il est possible d'introduire dans le système soit un gaz (introduction directe), soit une vapeur (à générer). Un réservoir en pyrex (RL) constitue la source de vapeur. Un liquide est introduit dans ce réservoir et par des cycles répétés de dégazage, le liquide se retrouve en équilibre avec sa propre vapeur (égalité des potentiels chimiques du liquide et de la vapeur). L'ensemble des canalisations utilisées pour la génération de vapeur est portée à 328 °K afin de s'affranchir des éventuels problèmes de condensation. Avant l'étape d'analyse, la chambre réactionnelle est sous vide résiduel ($\sim 10^{-7}$ mbar), ainsi la vapeur (ou le gaz) est conduit dans le système par dépression. Les deux vannes motorisées (pas à pas) d'entrée et de sortie (VME et VMS) constituent les artères du système. Leur fonction est de réguler la pression en vapeur (ou en gaz) à l'intérieur du système conformément à la consigne imposée.

4.1.2 Régime dynamique

Nous distinguerons deux types de régime dynamique:

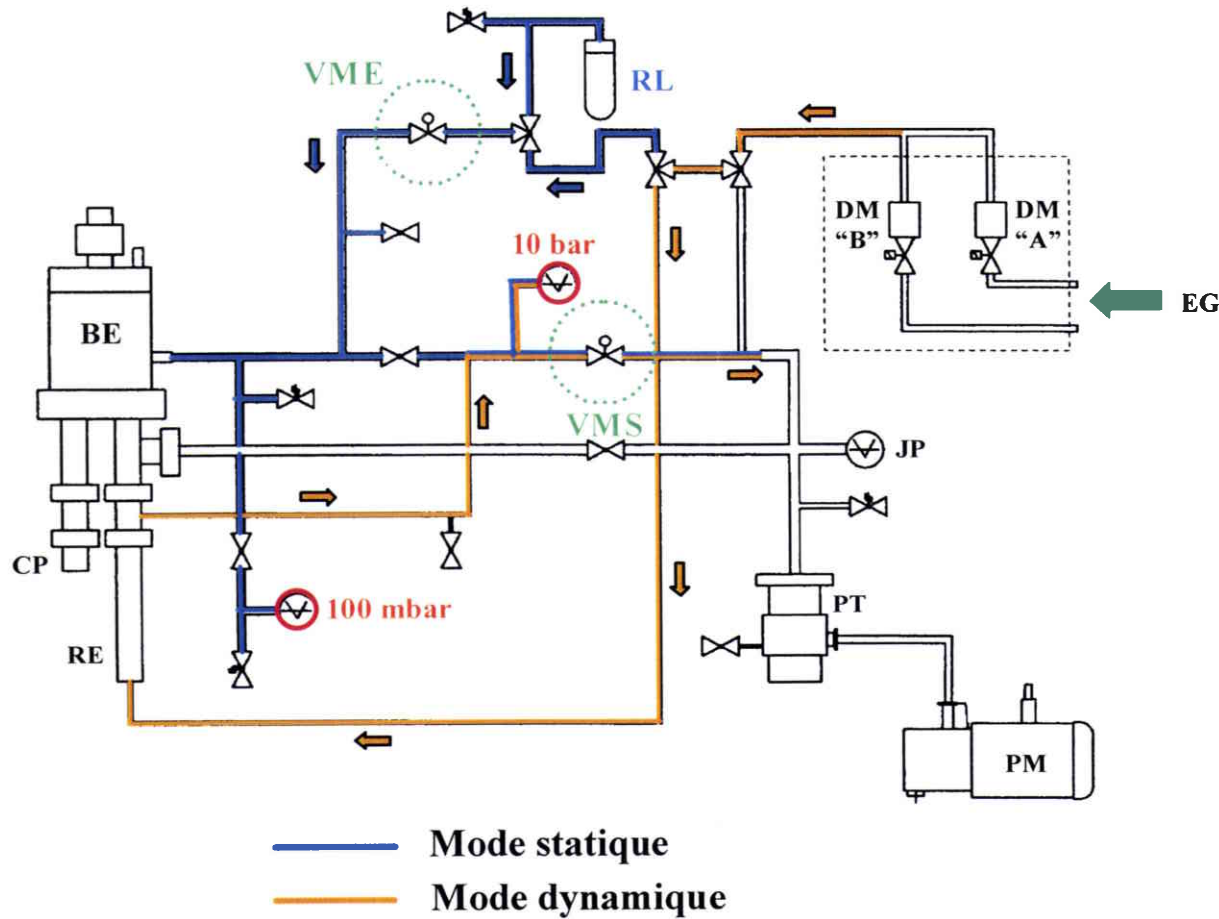
La circulation du flux, pour ce régime dynamique, est symbolisée par les flèches oranges (Figure 1.15). Deux entrées de gaz (EG) sont disponibles. Chaque flux est régulé par l'intermédiaire d'un débitmètre massique (DM) permettant de faire varier la composition d'un mélange gazeux. Le système autorise un débit maximum de 500 ml/min. Le flux gazeux (un

gaz ou en mélange) « lèche » l'échantillon et s'évacue du système par les pompes. Cependant nous n'avons pas utilisé ce mode pour nos différentes études.

Concernant le second régime dynamique, une enceinte spéciale (non représentée sur le schéma) contenant l'échantillon est équipée de deux entrées de gaz et d'un compartiment dans lequel est introduit le liquide (adsorbat). Les flux de gaz sont régulés par deux débitmètres massiques (DM). Une entrée de gaz arrive directement dans le liquide et permet ainsi de générer de la vapeur, qui est envoyée dans une chambre de mélange où se trouve le second flux gazeux. Une fois le mélange effectué, celui-ci est envoyé vers l'échantillon.

Nous avons utilisé ce second système lorsque nous avons étudié le mode dynamique.

Figure 1.15: Représentation du système gravimétrique IGA suivant les deux modes de fonctionnement.



Légende :

EG : Entrée gaz (2 voies)

DM : Débitmètre massique

RL : Réservoir pour liquide

VME : Vanne motorisée
d'entrée

VMS : Vanne motorisée de
sortie

BE : Balance électronique

CP : Contrepoids

RE : Réacteur échantillon

JP : Jauge Pirani

PT : Pompe turbomoléculaire

PM : Pompe à membrane

4.2 Méthode d'acquisition

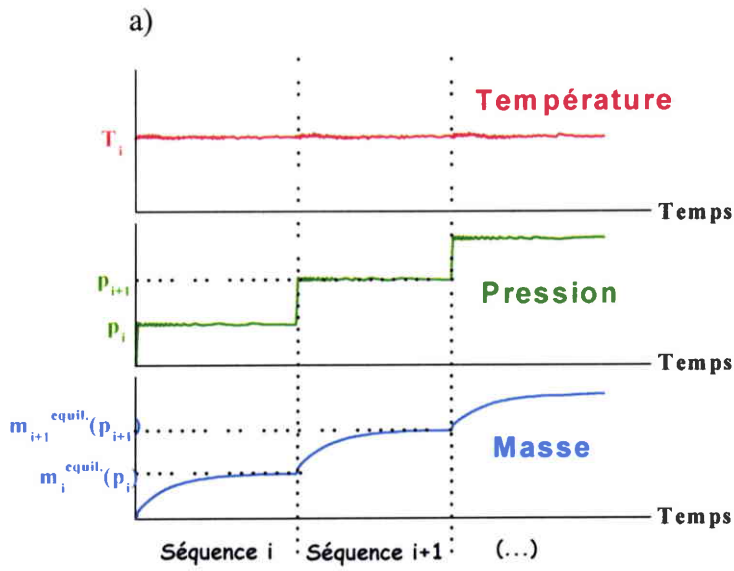
L'automatisation du système conduit à un échantillonnage simultané de différents canaux : la masse, la pression, la température (et les débits de gaz dans le cas d'une expérience en régime dynamique). Mais la particularité d'un tel système réside en l'analyse de la dépendance temporelle de la relaxation en masse, suite aux contraintes imposées à l'échantillon (pression et température de consigne). Cette relaxation en masse est suivie en temps réel grâce à un algorithme adapté.

4.2.1 Mode statique

La Figure 1.16 a) résume la méthode d'acquisition du gravimètre IGA lors d'une expérience d'adsorption en régime statique.

Une expérience est donc constituée d'un enchaînement de séquences d'adsorption. Chaque séquence remplit des conditions isobare et isotherme. Lors d'une transition de séquence, la vapeur (ou le gaz) est graduellement introduite (afin d'éviter des effets de pendule sur la nacelle) jusqu'à la pression désirée et maintenue constante (grâce aux vannes motorisées d'entrée et de sortie). La prise en masse est simultanément enregistrée en fonction du temps de réaction ce qui autorise la détermination des paramètres cinétiques. L'approche de l'équilibre est estimée tout au long de la phase de relaxation par un algorithme de calcul. Ce dernier combine une fonction mathématique (de type exponentiel d'ordre n , et généralement on opte pour une fonction d'ordre 1) avec une procédure de minimisation (méthode des moindres carrés suivant le formalisme de Legendre). Ainsi les paramètres de convergence dépendront de l'opérateur. Le critère d'équilibre (c'est-à-dire l'incertitude) dépend de la vitesse de la variation de masse (dm/dt) et doit être inférieure à une valeur seuil (exprimée en %). Lorsque les critères de convergence sont vérifiés, la relaxation est correctement simulée. L'asymptote, c'est-à-dire la masse correspondant à un temps infini, représente l'équilibre du système dans les conditions imposées. La séquence suivante ($i+1$) est ensuite amorcée et traitée par la même approche. Par récurrence, l'isotherme d'adsorption est construite.

La procédure inverse est appliquée dans le cas de la désorption et la relaxation est abordée suivant une perte en masse en fonction du temps.



b)

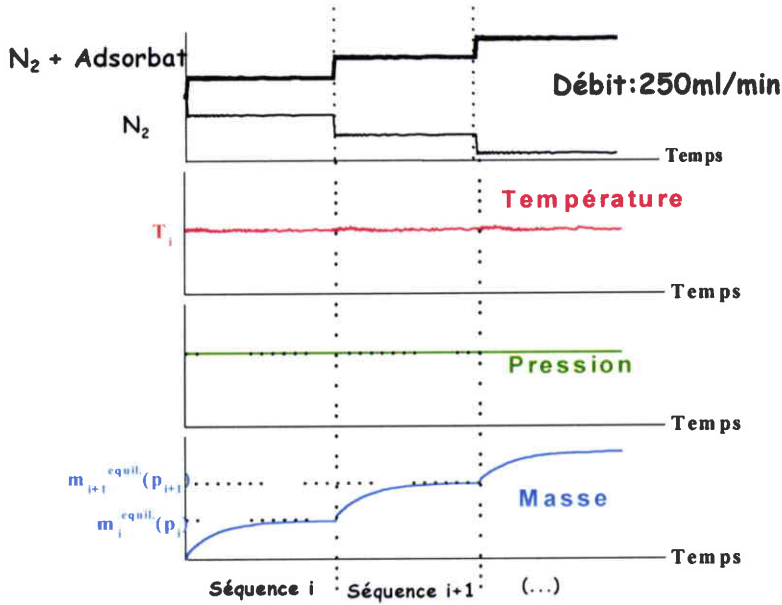


Figure 1.16: Méthodes d'acquisition a) en mode statique et b) mode dynamique.

L'objectif primordial de cet algorithme séquentiel n'est pas de fournir un paramètre cinétique ayant une signification physique, mais plutôt d'ajuster le temps d'échantillonnage afin de

décrire le comportement de la relaxation en masse et de privilégier la détermination de la valeur à l'équilibre (asymptote).

4.2.2 Mode dynamique

Comme nous le montre la Figure 1.16 b), la méthode d'acquisition est identique au mode statique concernant l'enregistrement de la prise en masse et l'estimation de l'équilibre. Mais dans ce cas, nous travaillons à **pression atmosphérique**, et lors d'une transition de séquence, la vapeur d'adsorbat à une concentration donnée, est introduite dans l'enceinte contenant l'échantillon grâce à la circulation du gaz vecteur. Après que l'équilibre soit atteint, la séquence est amorcée et traitée par la même approche. A nouveau, par récurrence, l'isotherme d'adsorption est construite.

4.2.3 Conditions opératoires

La masse d'adsorbat varie de 50 à 100 mg suivant la nature de l'échantillon. Avant chaque expérience l'échantillon est dégazé à 423 °K pendant 10 heures sous un vide résiduel de 10^{-7} mbar.

Les liquides utilisés, pour générer chaque vapeur, sont de pureté HPLC. La température est régulée par l'intermédiaire d'un bain thermostaté assurant une variation inférieure à 0,1 K sur l'échantillon. L'ensemble des canalisations véhiculant la vapeur jusqu'au réacteur est maintenu à 328 °K afin de s'affranchir des éventuels problèmes de condensation. Des corrections dues à la poussée hydrostatique sont effectuées durant chaque analyse.

En mode statique, rappelons que des cycles de dégazage dans le réservoir sont nécessaires afin d'obtenir un équilibre entre le liquide et sa propre vapeur. La pression de vapeur est augmentée graduellement dans le système, sur une période de 30 s, jusqu'à la pression désirée afin de limiter toute perturbation (effet de pendule) sur la microbalance.

4.3 *La chromatographie gazeuse*

L'appareil utilisé pour les mesures en chromatographie en phase inverse est un chromatographe Chrompack CP 9001 (Figure 1.17).

Comme nous le montre la Figure 1.17, il est équipé de différentes parties:

- La chambre d'injection qui possède une double fonction: elle provoque la volatilisation instantanée de l'échantillon introduit et assure le mélange homogène de la vapeur formée et du gaz vecteur.
- Le four est destiné à recevoir les colonnes et à les porter à la température désirée.
- La colonne est connectée en sortie à un détecteur à ionisation de flamme (FID): ce détecteur peut déceler pratiquement tous les composés combustibles, c'est-à-dire les composés organiques. Il est cependant insensible aux molécules ayant un potentiel d'ionisation élevé: H_2O , CO , CO_2 ... Sa sensibilité est approximativement trois fois supérieure à celle du catharomètre.

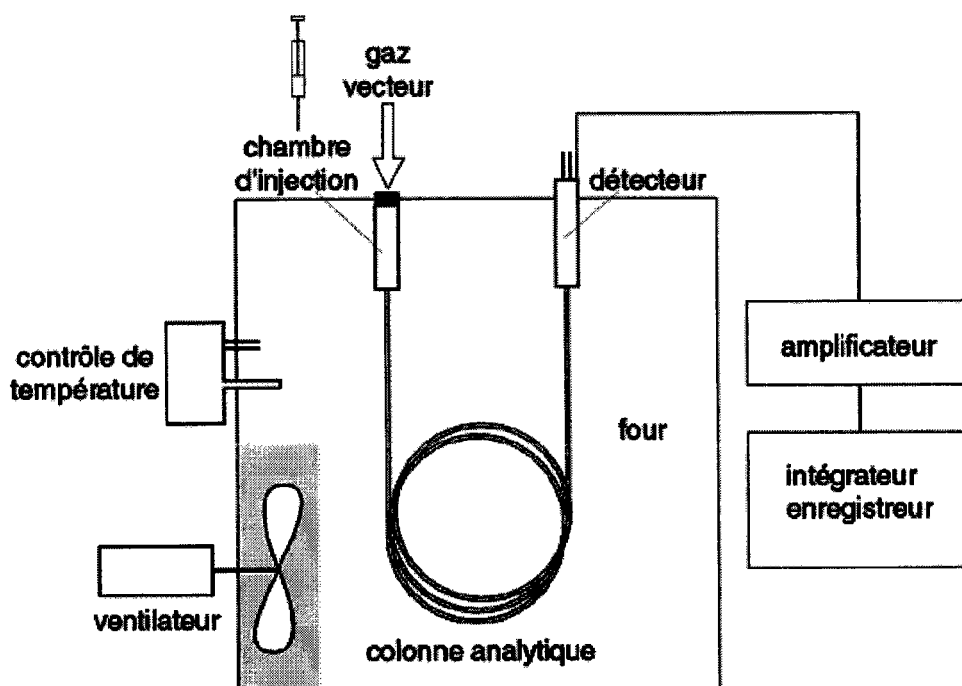


Figure 1.17: Schéma de principe d'un chromatographe.

Pour toutes les expériences menées, les températures de l'injecteur et du détecteur sont portées à 250 °C. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Dans le chapitre 2, nous détaillerons la préparation des différentes colonnes ainsi que les températures de travail.

5 Conclusion

Nous disposons donc d'une large gamme d'échantillons présentant des propriétés différentes au niveau de la structure poreuse mais aussi au niveau de la fonctionnalisation de surface. Le Tableau 1.10 rappelle l'essentiel sur l'origine et les principales applications des matériaux utilisés dans cette étude.

Matériau carboné	Précurseur/ Fournisseur	Nom de l'échantillon	Utilisation dans ce travail	Remarques
		NC50		matériaux
Charbon Actif NC	noix de coco PICA	NC60	adsorption	microporeux,
		NC80	gaz/solide	peu
		NC100		fonctionnalisés
Charbon Actif CECA	bois CECA	CECA	adsorption gaz/solide	matériau mésoporeux, fonctionnalisé
Fibres de Carbone	PAN	ex-PAN	adsorption	matériaux
	Rayonne Messier-Bugatti	ex-rayonne	gaz:solide	microporeux, fonctionnalisés
CTP/PAN	Université de Wroclaw	CTP	CGI-DI	matériaux non
		CTP9/PAN1 CTP3/PAN1	caractérisation de surface	poreux, fonctionnalisés

Tableau 1.10: Rappel synthétique des échantillons étudiés.

Les CA issus de coque de noix de coco (NC), activés physiquement, présentent une structure microporeuse particulièrement développée et une chimie de surface pauvre.

Le charbon actif activé chimiquement (CECA) a une chimie de surface riche et développe une texture largement mésoporeuse après activation.

Les fibres de carbone activées ont une fonctionnalisation élevée et une structure plus uniforme que les CA.

Enfin les mélanges brai/PAN sont des matériaux faiblement poreux mais avec une chimie de surface contrôlée.

Références

- ¹ Arrêté du 29 mai 2000 portant modification de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.
- ² Source Corinair, citée par l'Ademe, 1997.
- ³ Source: Agence Européenne pour l'environnement, Technical Report N°60, 1999.
- ⁴ P. Le Cloirec, Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, TEC & DOC Lavoisier, Chapitre 5, 1998.
- ⁵ IUPAC, Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pure Applied Chemistry 31, 578, 1972.
- ⁶ S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming et E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62, 1723, 1940.
- ⁷ J. N. Rouzaud, A. Oberlin, Carbon 27, 517, 1989.
- ⁸ B. Duval, J.M. Guet, J.R. Richard, J.N. Rouzaud, Fuel Processing Tech. 20, 163, 1988.
- ⁹ T. Wigmans, Carbon 27, 1 (13), 1989.
- ¹⁰ I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38, 2221, 1916.
- ¹¹ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309, 1938.
- ¹² S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edn, Academic Press, London, 1982.
- ¹³ E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73, 373, 1951.
- ¹⁴ C. Pierce, J. Phys. Chem. 57, 149, 1953.
- ¹⁵ M.M. Dubinin, Carbon 25 (5), 593, 1987.
- ¹⁶ M. Polanyi, Verb. Deutsch. Physic. Ges. 16, 1012, 1914.
- ¹⁷ L. Gurvich, J. Phys. Chem. Russ. 47, 805, 1915.
- ¹⁸ C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic, in: P.A. THrower (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, 24, Marcel Dekker, New York, 1994.
- ¹⁹ H.P. Boehm, Academic Press, New York and London, 16, 179, 1966.
- ²⁰ T.J. Bandoz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, Langmuir 12, 6480, 1996.
- ²¹ F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, M.V. Lopez-Ramon, Carbon 39, 2231, 2001.
- ²² I.I. Salame, A. Bagreev, T.J. Bandoz, J. Phys. Chem. B, 103, 3877, 1999.
- ²³ H.P. Boehm, Carbon 32 (5), 759, 1994.

-
- ²⁴ C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon* 30(5), 797, 1992.
- ²⁵ M.A. Montes-Moran, J.A. Menendez, E. Fuente, D.J. Suarez, *J. Phys. Chem. B* 102(29), 5595, 1998.
- ²⁶ V.A. Garten, D.E. Weiss, *Austral. J. Chem.* 10, 309, 1957.
- ²⁷ M. Voll, H.P. Boehm, *Carbon* 9, 481, 1971.
- ²⁸ E. Papirer, J. Dentzer, S. Li, J.B. Donnet, *Carbon* 29, 69, 1991.
- ²⁹ B. Grzyb, J. Machnikowski, J.V. Weber, A. Koch, O. Heintz, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 67, 77, 2003.
- ³⁰ B. Grzyb, Preparation and characterization of mesophasic carbon materials enriched in nitrogen, Thèse de doctorat Universités Metz/Wroclaw, 2003.

CHAPITRE 2

La chromatographie gazeuse en
phase inverse à dilution infinie

1 Introduction

Les matériaux carbonés présentent des surfaces de structures très variées. Celles-ci peuvent être peu poreuses comme les graphites ou encore les structure pré-graphitiques de type mésophase ou à l'inverse très poreuses comme les adsorbants issus du traitement thermique de coque de noix de coco par exemple. Par ailleurs la fonctionnalisation de surface est également un paramètre essentiel qui gouverne l'adsorption et notamment aux très faibles pressions relatives¹. La surface du carbone peut ainsi présenter un caractère plutôt acide par un traitement d'oxydation adéquat ou un caractère basique par incorporation de fonctions azotées par exemple. De plus, la matrice carbonée elle-même peut aussi posséder des propriétés accepteurs ou donneurs d'électrons². De nombreuses méthodes ont été utilisées pour caractériser les fonctions de surface. Citons par exemple l'XPS³, l'IRTF⁴, ou encore la microscopie électronique qui renseigne sur l'organisation structurale des matériaux à l'échelle moléculaire. Parmi toutes ces techniques, la chromatographie gazeuse en phase inverse (CGI) dont le principe est expliqué en détail plus loin, représente une solution de choix pour étudier les caractéristiques texturales et fonctionnelles de surface^{5,6}.

Nous avons choisi d'appliquer dans ce chapitre cette technique à l'étude de différents matériaux carbonés issus de mélanges brai/PAN à différentes teneurs (cf Chapitre 1).

Dans ce chapitre les résultats expérimentaux issus de la CGI seront analysés selon deux approches méthodologiques. Les résultats seront discutés dans le but de déterminer les termes d'interactions dispersifs et spécifiques de chaque échantillon permettant de prévoir le comportement en adsorption de ces matériaux.

2 Généralités sur la chromatographie gazeuse en phase inverse

La chromatographie gazeuse est une technique permettant de séparer des mélanges gazeux complexes par une suite continue d'états d'équilibre s'établissant entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire (solide). Cette technique s'adresse à tout composé susceptible d'être volatilisé.

Lorsque des informations sont recherchées sur le support lui-même, on parle de **chromatographie gazeuse en phase inverse (CGI)**. Après l'introduction du terme CGI en 1967⁷ puis le développement de la théorie et de la méthodologie dans les années 1970⁸, la

CGI est devenue une technique courante dans le domaine de la caractérisation des matériaux. En effet, cette technique permet l'étude des propriétés de surface de composés. Des molécules sondes sont injectées au travers d'une colonne constituée d'un solide dont les propriétés de surface sont à étudier. Les sondes, une fois injectées, sont entraînées par un gaz vecteur et développent des interactions avec le solide conduisant à l'adsorption des molécules. Les interactions étudiées dépendent notamment de la quantité de molécules sondes injectées. Ainsi, sont distinguées deux techniques chromatographiques inverses : la chromatographie gazeuse en phase inverse à concentration finie et la **chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie (CGI-DI)**.

2.1 La chromatographie gazeuse en phase inverse à concentration finie

Dans ce cas, les quantités de molécules sondes injectées sont importantes permettant ainsi une extension du domaine d'exploration du système sonde/adsorbant.

Rappelons que la chromatographie gazeuse en phase inverse opère suivant un régime dynamique et que la réponse après l'injection d'une sonde, est décrite par un pic chromatographique. En adaptant les conditions opératoires, il est possible de reconstruire une isotherme. La Figure 2.1 présente la relation qui existe entre la forme du pic chromatographique et la forme de l'isotherme d'adsorption lui correspondant (isotherme de type II).

Le stade initial de l'isotherme correspond au domaine gouverné par la loi de Henry (isotherme linéaire). Suivant l'approche chromatographique, cette section (zone I) est généralement décrite par un pic chromatographique symétrique et les premiers points de l'isotherme constituent les conditions de la chromatographie en phase inverse à dilution infinie.

La région BET (zone II) prend ensuite place et se caractérise par un pic présentant un front diffus. En injectant des quantités croissantes de sonde, on doit en principe obtenir une superposition des fronts diffus. Remarquons que la phase terminale de la traînée correspond à la zone I.

Finalement, la zone III décrit l'espace multicouche et se manifeste par un profil chromatographique largement déformé.

décrire le comportement de la relaxation en masse et de privilégier la détermination de la valeur à l'équilibre (asymptote).

4.2.2 Mode dynamique

Comme nous le montre la Figure 1.16 b), la méthode d'acquisition est identique au mode statique concernant l'enregistrement de la prise en masse et l'estimation de l'équilibre. Mais dans ce cas, nous travaillons à **pression atmosphérique**, et lors d'une transition de séquence, la vapeur d'adsorbat à une concentration donnée, est introduite dans l'enceinte contenant l'échantillon grâce à la circulation du gaz vecteur. Après que l'équilibre soit atteint, la séquence est amorcée et traitée par la même approche. A nouveau, par récurrence, l'isotherme d'adsorption est construite.

4.2.3 Conditions opératoires

La masse d'adsorbat varie de 50 à 100 mg suivant la nature de l'échantillon. Avant chaque expérience l'échantillon est dégazé à 423 °K pendant 10 heures sous un vide résiduel de 10^{-7} mbar.

Les liquides utilisés, pour générer chaque vapeur, sont de pureté HPLC. La température est régulée par l'intermédiaire d'un bain thermostaté assurant une variation inférieure à 0,1 K sur l'échantillon. L'ensemble des canalisations véhiculant la vapeur jusqu'au réacteur est maintenu à 328 °K afin de s'affranchir des éventuels problèmes de condensation. Des corrections dues à la poussée hydrostatique sont effectuées durant chaque analyse.

En mode statique, rappelons que des cycles de dégazage dans le réservoir sont nécessaires afin d'obtenir un équilibre entre le liquide et sa propre vapeur. La pression de vapeur est augmentée graduellement dans le système, sur une période de 30 s, jusqu'à la pression désirée afin de limiter toute perturbation (effet de pendule) sur la microbalance.

4.3 *La chromatographie gazeuse*

L'appareil utilisé pour les mesures en chromatographie en phase inverse est un chromatographe Chrompack CP 9001 (Figure 1.17).

Comme nous le montre la Figure 1.17, il est équipé de différentes parties:

- La chambre d'injection qui possède une double fonction: elle provoque la volatilisation instantanée de l'échantillon introduit et assure le mélange homogène de la vapeur formée et du gaz vecteur.
- Le four est destiné à recevoir les colonnes et à les porter à la température désirée.
- La colonne est connectée en sortie à un détecteur à ionisation de flamme (FID): ce détecteur peut déceler pratiquement tous les composés combustibles, c'est-à-dire les composés organiques. Il est cependant insensible aux molécules ayant un potentiel d'ionisation élevé: H_2O , CO , CO_2 ... Sa sensibilité est approximativement trois fois supérieure à celle du catharomètre.

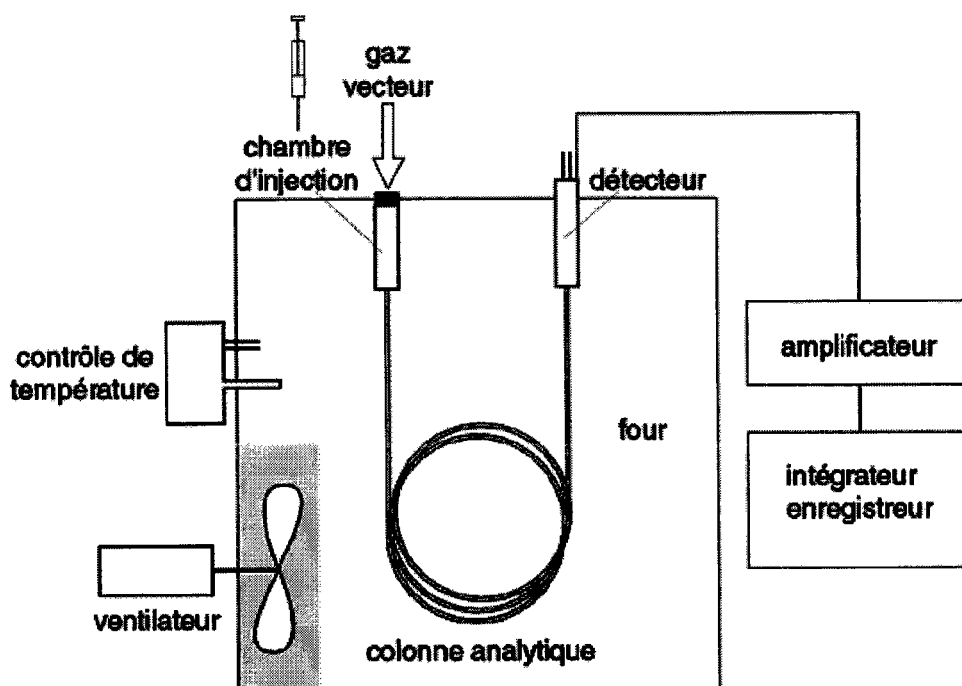


Figure 1.17: Schéma de principe d'un chromatographe.

Pour toutes les expériences menées, les températures de l'injecteur et du détecteur sont portées à 250 °C. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Dans le chapitre 2, nous détaillerons la préparation des différentes colonnes ainsi que les températures de travail.

5 Conclusion

Nous disposons donc d'une large gamme d'échantillons présentant des propriétés différentes au niveau de la structure poreuse mais aussi au niveau de la fonctionnalisation de surface. Le Tableau 1.10 rappelle l'essentiel sur l'origine et les principales applications des matériaux utilisés dans cette étude.

Matériau carboné	Précurseur/ Fournisseur	Nom de l'échantillon	Utilisation dans ce travail	Remarques
		NC50		matériaux
Charbon Actif NC	noix de coco PICA	NC60	adsorption	microporeux,
		NC80	gaz/solide	peu
		NC100		fonctionnalisés
Charbon Actif CECA	bois CECA	CECA	adsorption gaz/solide	matériau mésoporeux, fonctionnalisé
Fibres de Carbone	PAN	ex-PAN	adsorption	matériaux
	Rayonne Messier-Bugatti	ex-rayonne	gaz:solide	microporeux, fonctionnalisés
CTP/PAN	Université de Wroclaw	CTP	CGI-DI	matériaux non
		CTP9/PAN1	caractérisation	poreux,
		CTP3/PAN1	de surface	fonctionnalisés

Tableau 1.10: Rappel synthétique des échantillons étudiés.

Les CA issus de coque de noix de coco (NC), activés physiquement, présentent une structure microporeuse particulièrement développée et une chimie de surface pauvre.

Le charbon actif activé chimiquement (CECA) a une chimie de surface riche et développe une texture largement mésoporeuse après activation.

Les fibres de carbone activées ont une fonctionnalisation élevée et une structure plus uniforme que les CA.

Enfin les mélanges brai/PAN sont des matériaux faiblement poreux mais avec une chimie de surface contrôlée.

Références

- ¹ Arrêté du 29 mai 2000 portant modification de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.
- ² Source Corinair, citée par l'Ademe, 1997.
- ³ Source: Agence Européenne pour l'environnement, Technical Report N°60, 1999.
- ⁴ P. Le Cloirec, Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, TEC & DOC Lavoisier, Chapitre 5, 1998.
- ⁵ IUPAC, Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pure Applied Chemistry 31, 578, 1972.
- ⁶ S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming et E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62, 1723, 1940.
- ⁷ J. N. Rouzaud, A. Oberlin, Carbon 27, 517, 1989.
- ⁸ B. Duval, J.M. Guet, J.R. Richard, J.N. Rouzaud, Fuel Processing Tech. 20, 163, 1988.
- ⁹ T. Wigmans, Carbon 27, 1 (13), 1989.
- ¹⁰ I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38, 2221, 1916.
- ¹¹ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309, 1938.
- ¹² S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edn, Academic Press, London, 1982.
- ¹³ E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73, 373, 1951.
- ¹⁴ C. Pierce, J. Phys. Chem. 57, 149, 1953.
- ¹⁵ M.M. Dubinin, Carbon 25 (5), 593, 1987.
- ¹⁶ M. Polanyi, Verb. Deutsch. Physic. Ges. 16, 1012, 1914.
- ¹⁷ L. Gurvich, J. Phys. Chem. Russ. 47, 805, 1915.
- ¹⁸ C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic, in: P.A. THrower (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, 24, Marcel Dekker, New York, 1994.
- ¹⁹ H.P. Boehm, Academic Press, New York and London, 16, 179, 1966.
- ²⁰ T.J. Bandoz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, Langmuir 12, 6480, 1996.
- ²¹ F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, M.V. Lopez-Ramon, Carbon 39, 2231, 2001.
- ²² I.I. Salame, A. Bagreev, T.J. Bandoz, J. Phys. Chem. B, 103, 3877, 1999.
- ²³ H.P. Boehm, Carbon 32 (5), 759, 1994.

-
- ²⁴ C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon* 30(5), 797, 1992.
- ²⁵ M.A. Montes-Moran, J.A. Menendez, E. Fuente, D.J. Suarez, *J. Phys. Chem. B* 102(29), 5595, 1998.
- ²⁶ V.A. Garten, D.E. Weiss, *Austral. J. Chem.* 10, 309, 1957.
- ²⁷ M. Voll, H.P. Boehm, *Carbon* 9, 481, 1971.
- ²⁸ E. Papirer, J. Dentzer, S. Li, J.B. Donnet, *Carbon* 29, 69, 1991.
- ²⁹ B. Grzyb, J. Machnikowski, J.V. Weber, A. Koch, O. Heintz, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 67, 77, 2003.
- ³⁰ B. Grzyb, Preparation and characterization of mesophasic carbon materials enriched in nitrogen, Thèse de doctorat Universités Metz/Wroclaw, 2003.

CHAPITRE 2

La chromatographie gazeuse en
phase inverse à dilution infinie

1 Introduction

Les matériaux carbonés présentent des surfaces de structures très variées. Celles-ci peuvent être peu poreuses comme les graphites ou encore les structure pré-graphitiques de type mésophase ou à l'inverse très poreuses comme les adsorbants issus du traitement thermique de coque de noix de coco par exemple. Par ailleurs la fonctionnalisation de surface est également un paramètre essentiel qui gouverne l'adsorption et notamment aux très faibles pressions relatives¹. La surface du carbone peut ainsi présenter un caractère plutôt acide par un traitement d'oxydation adéquat ou un caractère basique par incorporation de fonctions azotées par exemple. De plus, la matrice carbonée elle-même peut aussi posséder des propriétés accepteurs ou donneurs d'électrons². De nombreuses méthodes ont été utilisées pour caractériser les fonctions de surface. Citons par exemple l'XPS³, l'IRTF⁴, ou encore la microscopie électronique qui renseigne sur l'organisation structurale des matériaux à l'échelle moléculaire. Parmi toutes ces techniques, la chromatographie gazeuse en phase inverse (CGI) dont le principe est expliqué en détail plus loin, représente une solution de choix pour étudier les caractéristiques texturales et fonctionnelles de surface^{5,6}.

Nous avons choisi d'appliquer dans ce chapitre cette technique à l'étude de différents matériaux carbonés issus de mélanges brai/PAN à différentes teneurs (cf Chapitre 1).

Dans ce chapitre les résultats expérimentaux issus de la CGI seront analysés selon deux approches méthodologiques. Les résultats seront discutés dans le but de déterminer les termes d'interactions dispersifs et spécifiques de chaque échantillon permettant de prévoir le comportement en adsorption de ces matériaux.

2 Généralités sur la chromatographie gazeuse en phase inverse

La chromatographie gazeuse est une technique permettant de séparer des mélanges gazeux complexes par une suite continue d'états d'équilibre s'établissant entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire (solide). Cette technique s'adresse à tout composé susceptible d'être volatilisé.

Lorsque des informations sont recherchées sur le support lui-même, on parle de **chromatographie gazeuse en phase inverse (CGI)**. Après l'introduction du terme CGI en 1967⁷ puis le développement de la théorie et de la méthodologie dans les années 1970⁸, la

CGI est devenue une technique courante dans le domaine de la caractérisation des matériaux. En effet, cette technique permet l'étude des propriétés de surface de composés. Des molécules sondes sont injectées au travers d'une colonne constituée d'un solide dont les propriétés de surface sont à étudier. Les sondes, une fois injectées, sont entraînées par un gaz vecteur et développent des interactions avec le solide conduisant à l'adsorption des molécules. Les interactions étudiées dépendent notamment de la quantité de molécules sondes injectées. Ainsi, sont distinguées deux techniques chromatographiques inverses : la chromatographie gazeuse en phase inverse à concentration finie et la **chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie (CGI-DI)**.

2.1 La chromatographie gazeuse en phase inverse à concentration finie

Dans ce cas, les quantités de molécules sondes injectées sont importantes permettant ainsi une extension du domaine d'exploration du système sonde/adsorbant.

Rappelons que la chromatographie gazeuse en phase inverse opère suivant un régime dynamique et que la réponse après l'injection d'une sonde, est décrite par un pic chromatographique. En adaptant les conditions opératoires, il est possible de reconstruire une isotherme. La Figure 2.1 présente la relation qui existe entre la forme du pic chromatographique et la forme de l'isotherme d'adsorption lui correspondant (isotherme de type II).

Le stade initial de l'isotherme correspond au domaine gouverné par la loi de Henry (isotherme linéaire). Suivant l'approche chromatographique, cette section (zone I) est généralement décrite par un pic chromatographique symétrique et les premiers points de l'isotherme constituent les conditions de la chromatographie en phase inverse à dilution infinie.

La région BET (zone II) prend ensuite place et se caractérise par un pic présentant un front diffus. En injectant des quantités croissantes de sonde, on doit en principe obtenir une superposition des fronts diffus. Remarquons que la phase terminale de la traînée correspond à la zone I.

Finalement, la zone III décrit l'espace multicouche et se manifeste par un profil chromatographique largement déformé.

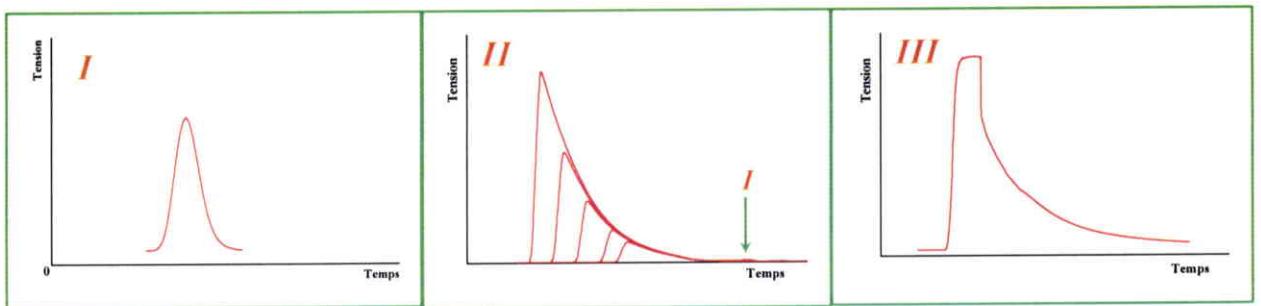
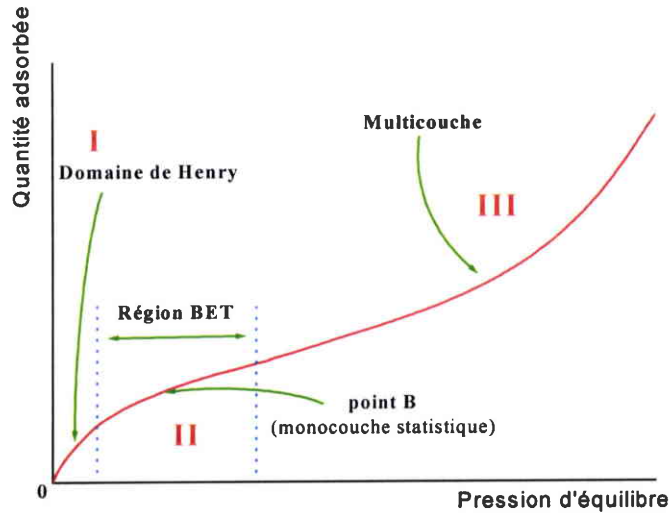


Figure 2.1: Corrélation entre une isotherme hypothétique de type II et différents profils chromatographiques de désorption.

La méthode la plus simple pour déterminer une isotherme par CGI à concentration finie est appelée méthode du point caractéristique⁸ (ECP pour « Elution Characteristic Point ») et consiste à analyser le front diffus d'un pic chromatographique (zone II de la Figure 2.1). Le principe repose sur le fait que la dérivée de l'isotherme, au point du chromatogramme correspondant à un temps net de rétention t_N , est directement reliée au volume net de rétention V_N par la relation :

$$\left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_t = \frac{V_N}{m} = \frac{1}{RT} \frac{J D_C t_N}{m} \quad 2.1$$

avec N la quantité de molécules adsorbées, p la pression partielle de la sonde en sortie de colonne, m la masse de l'adsorbant dans la colonne, R la constante des gaz parfaits, T la

température de travail, D_c le débit corrigé et J le coefficient de James-Martin. L'obtention de ces paramètres sera développée par la suite.

Dans des conditions expérimentales adéquates, on considère que la vapeur de soluté se comporte comme un gaz parfait et, dans ce cas, la pression est directement proportionnelle à la concentration du soluté et donc à la hauteur du signal. Par intégration, on accède à la quantité adsorbée N :

$$N = \frac{JD_c}{mRT} \int_0^p t_N dp \quad 2.2$$

L'isotherme résulte de l'intégration d'un grand nombre de points du front diffus du pic chromatographique. L'exploitation classique de l'isotherme peut être ensuite entreprise. Connaissant l'aire de la molécule sonde adsorbée, il est possible de déterminer les paramètres de l'équation BET, à savoir, la surface spécifique et la constante BET. Et inversement, dans le cas où la surface spécifique du solide a été déterminée au moyen de méthodes classiques, l'aire de la molécule sonde adsorbée peut être évaluée.

La CGI à concentration finie permet par ailleurs d'obtenir une connaissance plus complète de l'hétérogénéité de surface du solide sous la forme d'une fonction de distribution des énergies d'adsorption, fonction dépendante de la nature de la molécule sonde et de sa capacité à discriminer les différents sites d'adsorption présents à la surface du solide.

Aucune expérience n'a été effectuée par CGI à concentration finie sur les échantillons étudiés, mais l'objectif de ce paragraphe était de rappeler brièvement le principe de cette méthode.

2.2 La chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie

Lorsqu'une très faible quantité de molécule sonde est injectée à travers la colonne chromatographique, on parle de chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie (CGI-DI). Dans ce cas, les interactions latérales entre les molécules sont négligeables et seules les interactions soluté/solide sont prises en compte. L'adsorption se trouve dans le domaine gouverné par la loi de Henry (Figure 2.1). A partir du temps de rétention mesuré pour chaque sonde, différents paramètres peuvent être calculés comme la composante dispersive de l'énergie de surface⁹ notée γ_s^d , l'incrément d'énergie libre lié aux interactions spécifiques¹⁰, ou les indices de nanomorphologie¹¹.

Initialement, la CGI-DI a été appliquée à des solides ayant des surfaces planes à l'échelle moléculaire et pour des matériaux peu poreux. Ainsi Ballard et al¹² ont utilisé cette technique pour la caractérisation de matériaux inorganiques, comme le carbonate de calcium dont la surface spécifique varie de 3 à 35 m²/g, ou le dioxyde de titane (surface spécifique: 40 m²/g)... Par la suite, cette même méthode a été utilisée pour la caractérisation de fibres de carbone^{13, 14} ou encore des polymères^{15, 16}.

Cependant, cette approche reste valable pour des matériaux ne présentant qu'une faible hétérogénéité de surface et une surface spécifique faible. En effet, l'utilisation de cette méthode sur des matériaux particulièrement hétérogènes, comme les charbons actifs, est délicate. La quantité de molécule sonde injectée étant très faible, seuls les sites les plus énergétiques du matériau hétérogène seront caractérisés. Les valeurs résultantes de γ_s^d seront donc surestimées. Différentes études¹ portant sur la caractérisation de surface de charbons actifs par CGI-DI ont par ailleurs confirmé ce fait.

Les matériaux que nous avons choisi d'étudier présentent donc des porosités faibles.

La CGI-DI permet par ailleurs d'aborder la surface d'un matériau par une approche parallèle: le modèle LSER (Linear Solvation Energy Relationship) développé initialement par Abraham¹⁷ dont la justification sera donnée plus loin. Cette équation permet de décliner de manière plus complète des données macroscopiques obtenues par chromatographie gazeuse tels que, le coefficient de partage gaz/solide ou le volume spécifique, en cinq termes regroupant des interactions dispersives et spécifiques.

Dans ce chapitre, nous allons donc utiliser la CGI-DI pour caractériser la surface des échantillons en terme d'interactions, suivant la méthode classique puis suivant la méthode LSER. Par la suite, nous confronterons les résultats obtenus.

3 Rappels théoriques sur la CGI-DI

En CGI-DI, seules les interactions soluté/surface interviennent. Dans ce cas, l'adsorption est décrite par la loi de Henry. Le temps passé par une sonde sur la phase solide est appelé le temps net de rétention t_N et est défini par:

$$t_N = t_R - t_0 \quad 2.3$$

où t_R est le temps de rétention brut et t_0 est le temps mort (c'est-à-dire le temps passé par une sonde non retenue, ici le méthane).

A partir du temps net de rétention, il est possible de déterminer le volume net de rétention V_N , quantité de gaz nécessaire pour pousser le soluté au travers de la colonne. V_N est obtenu par l'équation suivante:

$$V_N = JD_C(t_R - t_0) \quad 2.4$$

dans laquelle D_C représente le débit corrigé:

$$D_c = D_m \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{P_0} \right) \cdot \frac{T}{T_R} \cdot \frac{\eta_{He}(T)}{\eta_{He}(T_R)} \quad 2.5$$

avec

- T_R : température de la pièce;
- D_m : débit mesuré en sortie de colonne avec un débitmètre à bulles de savon;
- T : température de la colonne ;
- P_0 : pression atmosphérique lors de l'étalonnage ;
- P_{H_2O} : pression de vapeur saturante de l'eau à T_R ;
- $\eta_{He}(T)$: viscosité du gaz vecteur à la température de la colonne ;
- $\eta_{He}(T_R)$: viscosité du gaz vecteur à la température de la pièce.

J est le coefficient de James-Martin:

$$J = \frac{3 \left(\frac{\Delta P + P_0}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{\Delta P + P_0}{P_0} \right)^3 - 1} \quad 2.6$$

ΔP est la perte de charge (différence de pression de gaz vecteur entre l'entrée et la sortie de la colonne).

A dilution infinie, l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_a^0 , est directement reliée à V_N par la relation:

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln \frac{V_N}{mS} + C \quad 2.7$$

où R est la constante des gaz parfaits, S et m sont la surface spécifique et la masse de l'adsorbant respectivement, T est la température de la colonne et C est une constante qui dépend de l'état de référence choisi pour le soluté adsorbé.

Par ailleurs Fowkes^{18,19} a montré que l'énergie d'adhésion W_a entre une sonde et la phase stationnaire est principalement gouvernée par des interactions de deux types: les **interactions dispersives** (i.e. interactions de London) et les **interactions spécifiques** (i.e. interactions de Keesom et Debye, liaisons hydrogène). Ces interactions sont généralement considérées comme étant indépendantes et donc, additives:

$$W_a = W_a^d + W_a^{sp} \quad 2.8$$

où les exposants d et sp représentent les interactions dispersives et spécifiques respectivement. D'une manière analogue, l'énergie libre standard d'adsorption est reliée à W_a par la relation²⁰:

$$\Delta G_a^0 = -N \cdot a \cdot W_a \quad 2.9$$

où N est le nombre d'Avogadro et a représente l'aire de la molécule sonde adsorbée.

ΔG_a^0 est donc la résultante de deux types d'interactions, les interactions dispersives d et les interactions spécifiques sp :

$$\Delta G_a^0 = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{sp} \quad 2.10$$

3.1 Les interactions dispersives: composante dispersive de l'énergie libre de surface

Fowkes¹⁸ a montré que la composante dispersive de l'énergie d'adhésion peut être estimée suivant la relation:

$$W_a^d = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad 2.11$$

où γ_s^d et γ_l^d sont les composantes dispersives de l'énergie libre de surface du solide et de la sonde respectivement.

Dans le cas de l'adsorption d'alcanes linéaires n'échangeant que des interactions dispersives avec la surface (i.e. $W_a^{sp} = 0$), l'énergie libre d'adsorption ΔG_a^0 est reliée à l'énergie d'adhésion W_a par l'équation:

$$-\Delta G_a^0 = RT \ln V_N + C = 2 \cdot N \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad 2.12$$

γ_s^d est alors déterminée en traçant $RT \ln V_N$ en fonction de $a \cdot (\gamma_l^d)^{1/2}$. Cependant des difficultés apparaissent lors de la détermination de l'aire de la molécule sonde adsorbée a , notamment dans le cas de molécules non sphériques²¹. Pour contourner ce problème, Dorris et Gray⁹ ont proposé une approche basée sur le fait que l'énergie libre des alcanes varie linéairement avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne. Il est alors possible de définir un incrément d'énergie libre d'adsorption par groupement méthylène $\Delta G_{CH_2}^0$ qui ne dépend plus d'un état de référence choisi et qui est donné par:

$$\Delta G_{CH_2}^0 = -RT \ln \left(\frac{V_{N+1}}{V_N} \right) \quad 2.13$$

$\Delta G_{CH_2}^0$ représente la différence d'énergie libre entre deux n -alcanes consécutifs, V_N et V_{N+1} représentent les volumes net de rétention des n -alcanes ayant, respectivement, N et $N+1$ atomes de carbone.

Un exemple de détermination est donné Figure 2.2 pour l'échantillon CTP9/PAN1 à 140°C. Il est alors possible de calculer la composante dispersive de l'énergie libre de surface, γ_s^d , par application de la relation suivante:

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left[\frac{\Delta G_{CH_2}^0}{Na_{CH_2}} \right]^2 \quad 2.14$$

où a_{CH_2} est la surface d'un groupement méthylène (0,06 nm²) et γ_{CH_2} est l'énergie superficielle d'un solide formé de groupements méthylène (polyéthylène) déterminée²¹ à partir de:

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 - 0,058 \cdot (T - 20) \quad 2.15$$

γ_{CH_2} est en mJ/m² et T , la température de la colonne, en degrés Celcius.

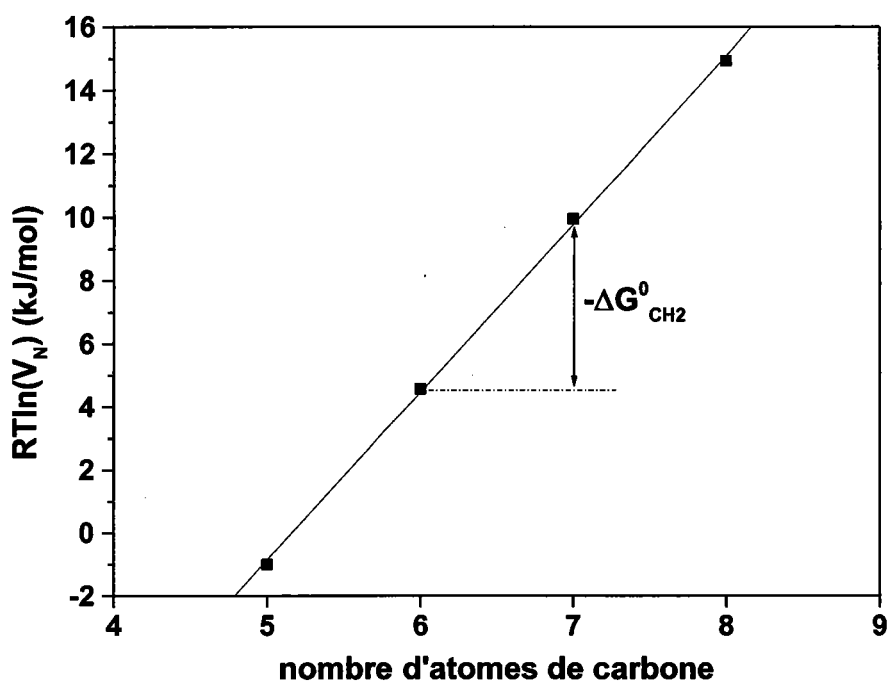


Figure 2.2: Détermination de $\Delta G^0_{\text{CH}_2}$ à 140°C pour l'échantillon CTP9/PAN1.

3.2 Les interactions spécifiques

Pour estimer la capacité d'un solide à échanger des interactions spécifiques, des sondes polaires sont généralement utilisées. En effet ces dernières interagissent avec la surface du solide via des interactions spécifiques et dispersives. Rappelons que ces interactions sont additives (équation 2.10). Pour séparer les contributions spécifiques des contributions dispersives, il est indispensable de faire appel à un état de référence afin de retrancher la contribution non spécifique de la sonde polaire (Figure 2.3). La première difficulté réside donc dans la nécessité de définir une échelle de comparaison applicable pour les sondes polaires et apolaires utilisées. Ainsi de nombreuses méthodes ont été proposées afin de déterminer les paramètres d'interactions spécifiques et les plus connues reposent sur une relation linéaire entre l'énergie libre d'adsorption, ΔG_a^0 , et une variable physico-chimique, caractéristique des *n*-alcanes et des sondes polaires.

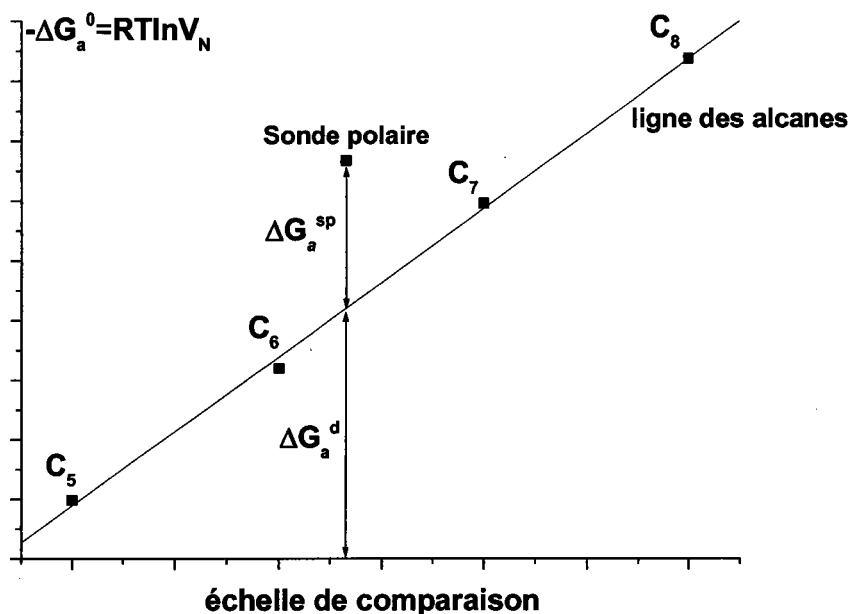


Figure 2.3: Détermination des interactions spécifiques par CGI-DI.

Suivant cette approche, Brookman et Sawyer²² ont été parmi les premiers à proposer une variation linéaire de l'énergie libre d'adsorption des alcanes en fonction de la température d'ébullition des solutés (T_b). En utilisant des critères géométriques, Kiselev et al.²³ sont partis du fait, que pour séparer les contributions spécifiques des contributions dispersives, il suffisait de comparer une sonde polaire avec un *n*-alcane qui possède approximativement la même géométrie. Ils ont appliqué cette méthode pour déterminer les variations de ΔG_a^{sp} du benzène et de l'éther qu'ils ont comparé avec le *n*-hexane et le *n*-pentane respectivement. Cependant lors de l'étude des interactions spécifiques par CGI sur des fibres, St-Flour et Papirer¹⁰ ont montré les limitations de la méthode. Des molécules polaires telles que l'acétone ou le nitrométhane n'ont pas de *n*-alcane analogue du point de vue géométrie. Ils ont donc défini une nouvelle échelle de comparaison en utilisant le logarithme de la pression de vapeur saturante des sondes utilisées ($\log(P_0)$).

Cependant, des problèmes apparaissent lorsque ces méthodes sont utilisées dans le cas de solides possédant une énergie de surface élevée, comme des fibres de carbone par exemple: en effet, les valeurs de ΔG_a^{sp} sont négatives pour la plupart des sondes polaires^{24, 25}.

Schultz et al.²⁰ ont alors suggéré de remplacer $\log(P_0)$ par le paramètre $[a \cdot (\gamma_1^d)^{1/2}]$ dans l'étude d'un graphite naturel modifié par traitement thermique. Cette approche a été appliquée avec succès dans de nombreux cas, mais des limitations existent. D'une part, l'aire d'une molécule

-a- peut varier avec la température, ce qui n'est pas pris en compte dans l'approche de Schultz. D'autre part, dans l'équation, γ_1^d est utilisée pour décrire les interactions soluté/solide alors que ce paramètre reflète les interactions entre molécules identiques en phase liquide. Toutes les méthodes décrites précédemment ont un point commun: $\log(P_0)$, γ_1^d sont des descripteurs **macroscopiques** de molécules se trouvant dans un état condensé. Ces mêmes descripteurs sont pourtant utilisés en CGI-DI pour décrire un phénomène concernant le comportement de molécules isolées adsorbées à la surface d'un solide et qui se trouvent dans un état différent de l'état condensé. Donnet et al.²⁴ ont alors proposé une nouvelle méthode pour estimer les interactions dispersives et spécifiques par CGI-DI, en utilisant une propriété intrinsèque de la molécule: la polarisabilité, α_0 , qui est indépendante de la température. D'après Donnet, dans le cas de l'adsorption d'alcanes n'échangeant que des interactions dispersives avec la surface du solide, $\Delta G_a^{sp}=0$, ΔG_a^0 est définie par la relation:

$$\Delta G_a^0 = \Delta G_a^d = -RT \ln V_N + C = K \cdot (h\nu_s)^{1/2} \cdot \alpha_{0,s} (h\nu_L)^{1/2} \cdot \alpha_{0,L} \quad 2.16$$

$$\text{avec } K = -\frac{3}{4} \frac{N}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{r_{s,L}} \right)^6 \quad 2.17$$

où

- les indices S et L sont utilisés pour solide et liquide respectivement,
- ϵ_0 est la permittivité du vide,
- $r_{s,L}$ est la distance entre les molécules,
- h est la constante de Planck,
- ν est la fréquence électronique caractéristique
- N est le nombre d'Avogadro.

Pour une sonde polaire, nous pouvons écrire:

$$\Delta G_a^0 = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{sp} = -RT \ln V_N + C = [K \cdot (h\nu_s)^{1/2} \cdot \alpha_{0,s} (h\nu_L)^{1/2} \cdot \alpha_{0,L}] + [\Delta G_a^{sp}] \quad 2.18$$

Ainsi, en traçant $RT \ln V_N$ en fonction de $(h\nu_L)^{1/2} \cdot \alpha_{0,L}$, ΔG_a^{sp} peut être déterminée pour chaque sonde.

Une approche similaire, utilisée par Dong et al.²⁵ consiste à utiliser la déformation molaire de polarisation d'une sonde, P_D , comme échelle de comparaison:

$$P_D = \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot \alpha_0 \quad 2.19$$

où N est le nombre d'Avogadro et α_0 la polarisabilité.

4 Résultats expérimentaux

4.1 Conditions expérimentales

Le remplissage de la colonne est effectué avec le solide à étudier. La colonne est un tube d'acier inoxydable de diamètre extérieur 3,2 mm (1/8 de pouce). La longueur est variable suivant le composé étudié (8-16 cm). Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate, puis tamisés pour obtenir une granulométrie comprise entre 40 et 100 μm . La densité de la colonne est toujours égale à 0,8 g/cm^3 .

Une des extrémités de la colonne est fermée par de la laine de quartz. L'homogénéité du garnissage est effectuée par vibration mécanique afin de réduire l'espace mort entre les grains. Avant chaque analyse la colonne est conditionnée: cette opération consiste à chauffer la colonne à une température de 200°C sous un flux de gaz vecteur (hélium) durant 12 heures et a pour effet de désorber les pollutions de surface du matériau (eau physisorbée, polluants organiques etc.).

Les caractéristiques de l'appareil utilisé pour les mesures en chromatographie en phase inverse ont été décrites dans le Chapitre 1.

4.2 Détermination de la composante dispersive de l'énergie libre de surface γ_s^d

Précisons que la détermination de γ_s^d ne peut se faire que dans un domaine restreint de température. Pour des températures trop élevées, le temps de rétention des alcanes est très proche de zéro alors qu'à des températures trop basses, les mesures sont plus difficiles (temps de rétention trop grand). Nous nous sommes donc limités à un domaine de température compris entre 80 et 140°C.

Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption par groupement méthylène et de la composante dispersive de l'énergie libre de surface déterminées à 140°C pour les trois échantillons sont rassemblées dans le Tableau 2.1.

Constatons que les valeurs obtenues pour γ_s^d sont plutôt élevées et ne peuvent être considérées comme des valeurs absolues. Rappelons que dans le cas de la CGI-DI, une quantité infime de molécule sonde explore la surface du composé. En d'autres termes, le temps de rétention d'une sonde correspond essentiellement au temps que va occuper la molécule sur les sites d'adsorption les plus énergétiques. Ces sites sont de différentes origines mais ils correspondent tous vraisemblablement à des défauts dans la matrice carbonée et à des hétérogénéités de surface. Ainsi on pourra rencontrer des hétérogénéités chimiques comme des impuretés minérales ou des hétérogénéités structurales comme les atomes situés en bordure des plans graphitiques ou encore bien sûr l'effet de la microporosité. Les valeurs de γ_s^d obtenues pour nos échantillons sont par ailleurs similaires à celles obtenues par Papirer et al.²⁶, qui trouvent une valeur de 279 mJ/m² dans l'étude d'un graphite en travaillant à une température de 143°C. Dans cette même étude, la simulation moléculaire a par ailleurs confirmé le fait que la molécule sonde alcane échange des interactions avec les sites les plus énergétiques. Lors de la simulation, deux couches de graphite sont superposées, mais la couche supérieure ne recouvre pas totalement la couche inférieure, créant alors une "marche" de dimension atomique. Et lorsqu'une molécule d'alcane est "déposée" à la surface de la couche inférieure, la molécule adopte une conformation optimale pour échanger des interactions avec les sites rencontrés. Il semblerait alors que les valeurs élevées obtenues pour nos échantillons, en particulier l'échantillon CTP, soient reliées à l'existence des sites de hautes énergies décrits par Papirer et al.²⁶.

Echantillon	$\Delta G^0_{CH_2}$ (kJ/mol)	γ_s^d (mJ/m ²)
CTP	6,9 ±0,1	314 ±4
CTP9/PAN1	5,0 ±0,2	166 ±7
CTP3/PAN1	5,8 ±0,3	227 ±12

Tableau 2.1: Grandeurs énergétiques obtenues à 140°C par CGI-DI pour les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1.

Les valeurs de γ_s^d pour l'échantillon CTP9/PAN1 obtenues pour trois températures différentes sont reportées dans le Tableau 2.2. Nous constatons que les valeurs obtenues, pour des températures variant de 80 à 140°C sont proches. En résumé, nous observons une très faible diminution de la composante dispersive en fonction de l'augmentation de la température d'analyse dans le domaine de température étudié.

Echantillon	Température de la colonne (°C)	$\Delta G^0_{CH_2}$ (kJ/mol)	γ_s^d (mJ/m ²)
CTP9/PAN1	80	5,6 ±0,3	186 ±10
CTP9/PAN1	100	5,3 ±0,1	175 ±4
CTP9/PAN1	140	5,0 ±0,2	166 ±7

Tableau 2.2: Grandeurs énergétiques obtenues à 80, 100 et 140°C par CGI-DI pour l'échantillon CTP9/PAN1.

4.3 Morphologie des échantillons étudiés

Comme nous venons de le constater, les échantillons étudiés présentent des valeurs élevées de γ_s^d . Une approche complémentaire permettant d'expliquer ces valeurs est le calcul d'un indice de morphologie qui rend compte de la nanorugosité de la surface à l'échelle moléculaire. Dans ce cas, les temps de rétention de molécules linéaires comme les alcanes sont comparés avec ceux des alcanes homologues ramifiés ou cycliques, donc beaucoup plus encombrés stériquement. L'efficacité de l'adsorption sera donc limitée par l'encombrement de la molécule d'une part et par la nanomorphologie de la surface d'adsorption d'autre part.

Pour une température donnée, on définit un indice de morphologie ¹², I_m , qui permet d'estimer l'importance de ces phénomènes:

$$I_m = 100 \cdot \frac{V_N^B}{V_N^L} \frac{V_{Nref}^L}{V_{Nref}^B} \quad 2.20$$

où V_N^B et V_N^L sont respectivement les volumes de rétention nets de l'alcane ramifié (ou cyclique) et linéaire sur le solide étudié, V_{Nref}^B et V_{Nref}^L étant ceux mesurés sur un matériau de référence (silice Aerosil A130 par exemple, connue comme étant plane à l'échelle

moléculaire¹²). Cet indice de morphologie représente simplement le pourcentage de la surface solide accessible à la sonde ramifiée.

Dans notre étude nous n'avons pas utilisé de matériau de référence. Cependant, les sondes alcanes ramifiées permettent de mettre en évidence les effets d'exclusion de taille. La Figure 2.4 présente les indices de morphologie déterminés pour les trois échantillons en utilisant les isomères de l'heptane (2-méthylhexane, 2,3-diméthylpentane) et un alcane cyclique, le cyclohexane. L'évolution de I_m montre clairement qu'à l'échelle moléculaire, les échantillons CTP et CTP9/PAN1 sont les plus rugueux. Il semble alors que l'effet d'exclusion stérique diminue avec le pourcentage de PAN. Ces résultats peuvent être reliés à la texture des échantillons. Dans le chapitre 1, nous avons vu que les trois échantillons présentaient des textures différentes: grand domaine anisotrope pour le CTP, mosaïque pour le CTP9/PAN1 et mosaïque à la limite de détection pour le CTP3/PAN1. Par ailleurs, des analyses effectuées par diffraction de rayons X²⁷ (DRX) ont complété ces résultats et confirmé que l'introduction d'une quantité croissante de polymère azoté (PAN) conduit:

- à une dégradation de la texture optique;
- à une diminution de la taille des domaines organisés (USB);
- à l'augmentation de la distance entre les feuillets graphitiques.

Il semble donc que plusieurs phénomènes parallèles soient en compétition:

- i) pour le CTP (grand domaine anisotrope) γ_s^d est important et les sites d'adsorption correspondent vraisemblablement à des marches dans la structure prégraphitique du matériau. Ces sites sont sensibles à l'encombrement stérique de la sonde.
- ii) pour le CTP9/PAN1, la réduction de la taille des domaines conduit à deux phénomènes: une diminution de γ_s^d et une forte rugosité. Ces phénomènes stériques peuvent d'ailleurs expliquer la valeur de γ_s^d observée.
- iii) pour le CTP3/PAN1, le changement de texture (isotropie du matériau) entraîne une diminution de la rugosité de surface.

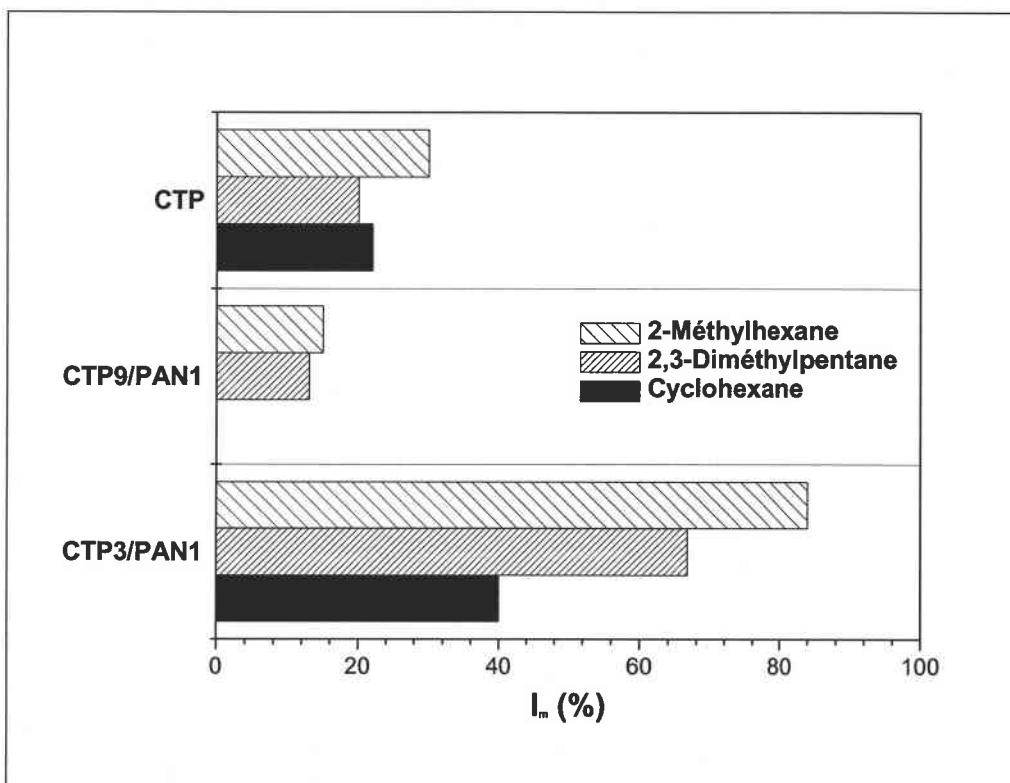


Figure 2.4. Indices de morphologie déterminés pour les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1 à 140°C.

4.4 Détermination des interactions spécifiques

A partir des méthodes citées précédemment, nous avons donc estimé les interactions spécifiques pour les composés étudiés. La première méthode utilisée fut celle de Brookman²² qui fait varier le volume net de rétention en fonction de la température d'ébullition des sondes (T_b). Malheureusement, la majorité des valeurs de ΔG_a^{sp} , obtenues pour les trois échantillons, se sont révélées être négatives, c'est-à-dire situées sous la droite des alcanes comme nous le montre la Figure 2.5. La méthode de St-Flour¹⁰ [$RT \ln V_N = f(\log P_0)$] s'est également révélée inapplicable. Par contre, en utilisant la méthode de Donnet²⁴, les valeurs de ΔG_a^{sp} obtenues pour une grande majorité des sondes polaires sont positives, comme nous le montre la Figure 2.6 pour l'échantillon CTP9/PAN1 à 100°C par exemple. Le Tableau 2.3 regroupe les valeurs de $h\nu$ et α_0 utilisées pour les sondes étudiées.

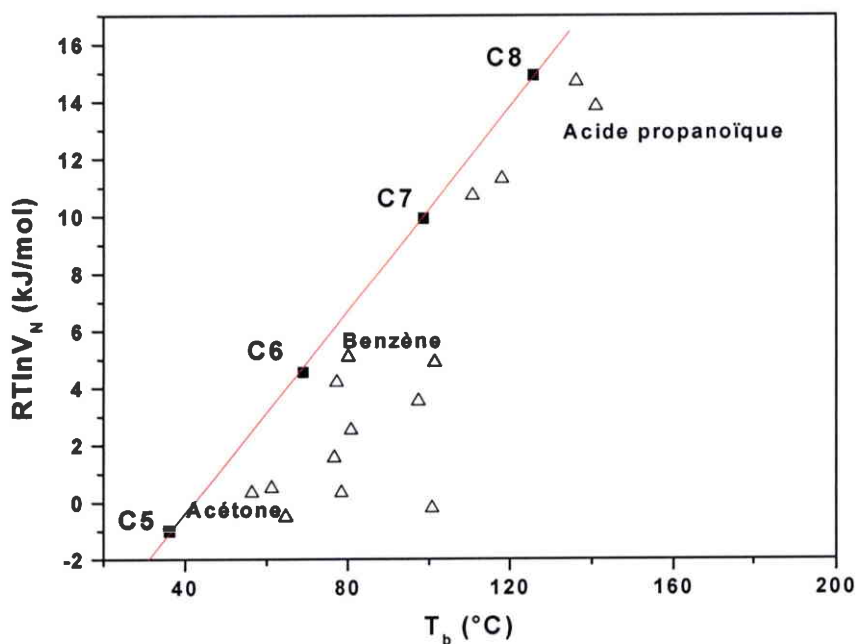


Figure 2.5. Détermination de ΔG_a^{SP} pour l'échantillon CTP9/PAN1 à 100°C.

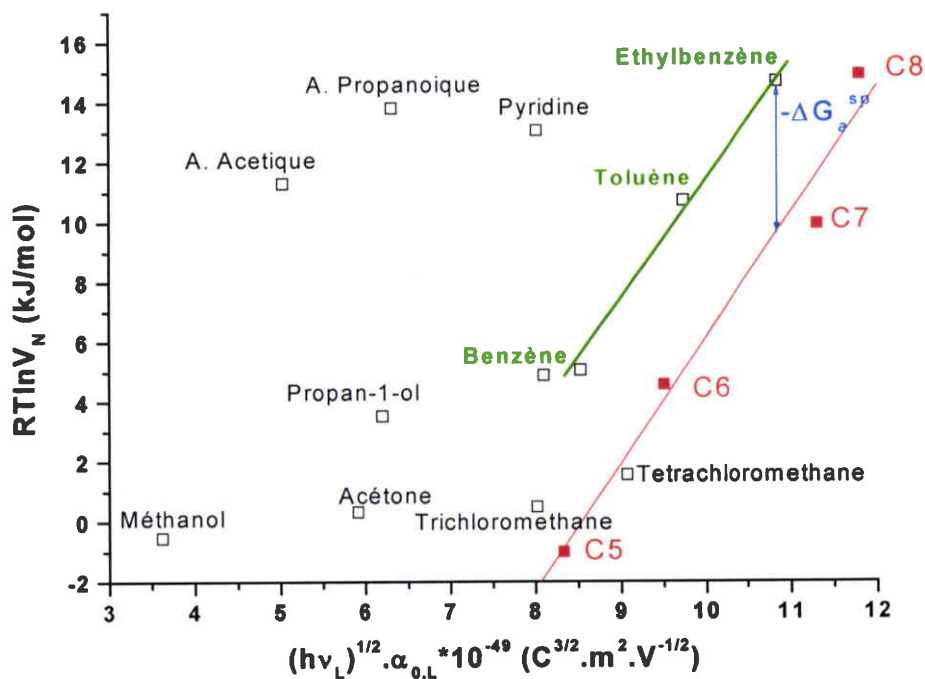


Figure 2.6: Détermination de $-\Delta G_a^{SP}$ avec les sondes polaires sur l'échantillon CTP9/PAN1 à 100°C.

Sonde	hν (eV)	α_0 ($\times 10^{40}$) (C.m ² .V ⁻¹)
n-Pentane	3,50	11,12
n-Hexane	3,21	13,24
n-Heptane	2,86	16,69
n-Octane	2,78	17,69
Méthanol	6,12	3,66
Ethanol	4,91	5,68
Propan-1-ol	4,27	7,50
Tétrachlorométhane	3,31	12,46
Chloroforme	3,60	10,57
Dichlorométhane	4,36	7,20
Benzène	3,45	11,48
Toluène	3,16	13,68
Ethylbenzène	2,94	15,80
Pyridine	3,60	10,57
1,4-Dioxane	3,51	11,12
Acétone	4,41	7,04
Acétate d'éthyle	3,56	10,79
Acide formique	6,02	3,78
Acide acétique	4,91	5,67
Acide propanoïque	4,22	7,68
Nitroéthane	3,57	10,71
Nitropropane	3,80	9,46

Tableau 2.3: Valeurs de hν et α_0 pour les sondes utilisées en CGI-DI²⁸.

Les variations de ΔG_a^{sp} déterminées à 140°C pour les trois échantillons sont représentées sur la Figure 2.7. Quel que soit l'échantillon, une tendance générale est observée: les sondes polaires acides présentent les valeurs les plus élevées de ΔG_a^{sp} . Mais les valeurs obtenues pour les sondes basiques ne sont pas négligeables. Les trois échantillons auraient donc des propriétés de surface acide et basique. Le caractère acide est à attribuer probablement à l'oxydation des bords de feuillets graphitiques lors du traitement thermique à 1050°C. Il est

par contre plus surprenant de constater que le caractère basique est peu différent d'un échantillon à l'autre bien que la teneur en azote augmente fortement lorsqu'on passe de l'échantillon CTP à CTP3/PAN1. Ceci s'explique par une incorporation de l'azote dans la matrice probablement sous forme d'azote quaternaire. La concentration en azote de surface accessible aux sondes ne varie donc pas significativement.

Les variations de ΔG_a^{sp} pour chaque sonde polaire obtenues à trois températures différentes sont reportées sur la Figure 2.8 pour l'échantillon CTP9/PAN1. Quelle que soit la température, une tendance similaire est observée. Les valeurs les plus élevées de ΔG_a^{sp} sont obtenues pour les acides et les alcools, ce qui indiquerait un caractère basique prédominant pour l'échantillon CTP9/PAN1. Cependant la Figure 2.8 nous montre que des sondes basiques comme la pyridine ou le nitropropane présentent des valeurs élevées de ΔG_a^{sp} . Cet échantillon présenterait donc une surface à caractère acide et basique. D'autre part l'étude des sondes aromatiques nous permet d'obtenir des informations supplémentaires: les points correspondant aux sondes aromatiques sont situées sur une droite parallèle (verte) à la droite des alcanes (Figure 2.6) (le même comportement est observé à 80 et 140°C). Ce type de comportement est caractéristique des interactions qui ont lieu entre les sites actifs de l'échantillon et les nuages électroniques de type π des cycles aromatiques.

Pour finir, observons le comportement particulier des dérivés chlorés. Sur les Figure 2.7 et Figure 2.8, ces composés ont des valeurs de ΔG_a^{sp} négatives (CCl_4) ou proches de zéro (CH_2Cl_2 et CHCl_3). Dans ce cas, les temps de rétention sont pratiquement nuls, les sondes ne sont pas retenues. Il est donc manifeste que l'encombrement stérique est un paramètre important pour ces molécules tétraédriques et volumineuses. L'accessibilité des sites les plus énergétiques en est alors quasi impossible.

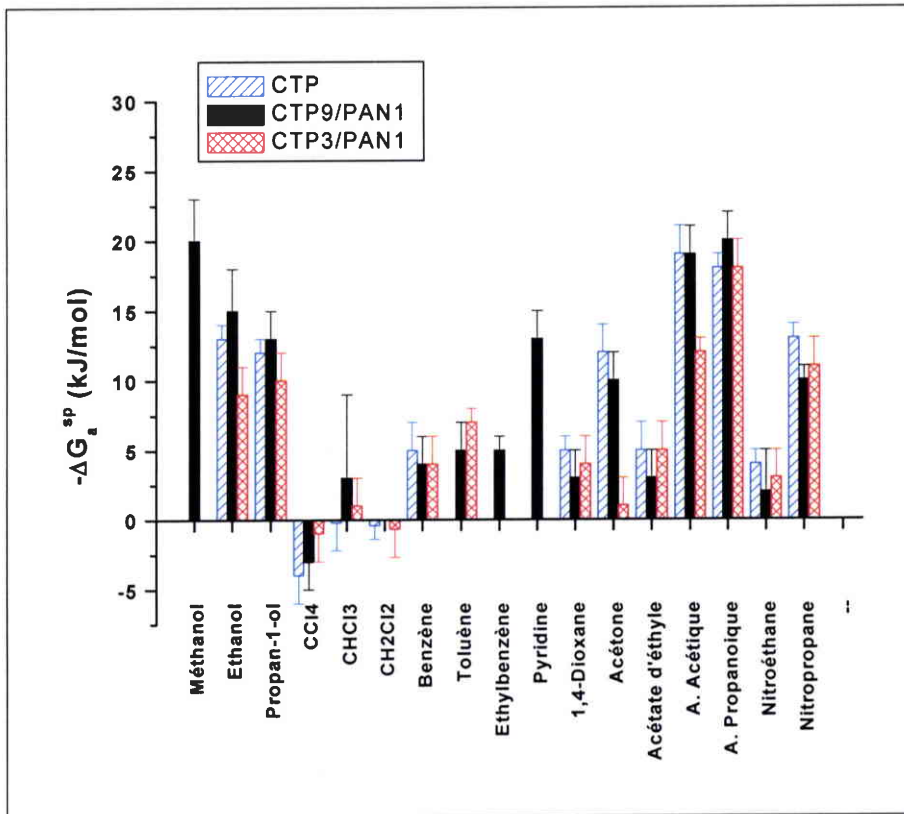


Figure 2.7: Variations de $-\Delta G_a^{SP}$ à 140°C pour les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1.

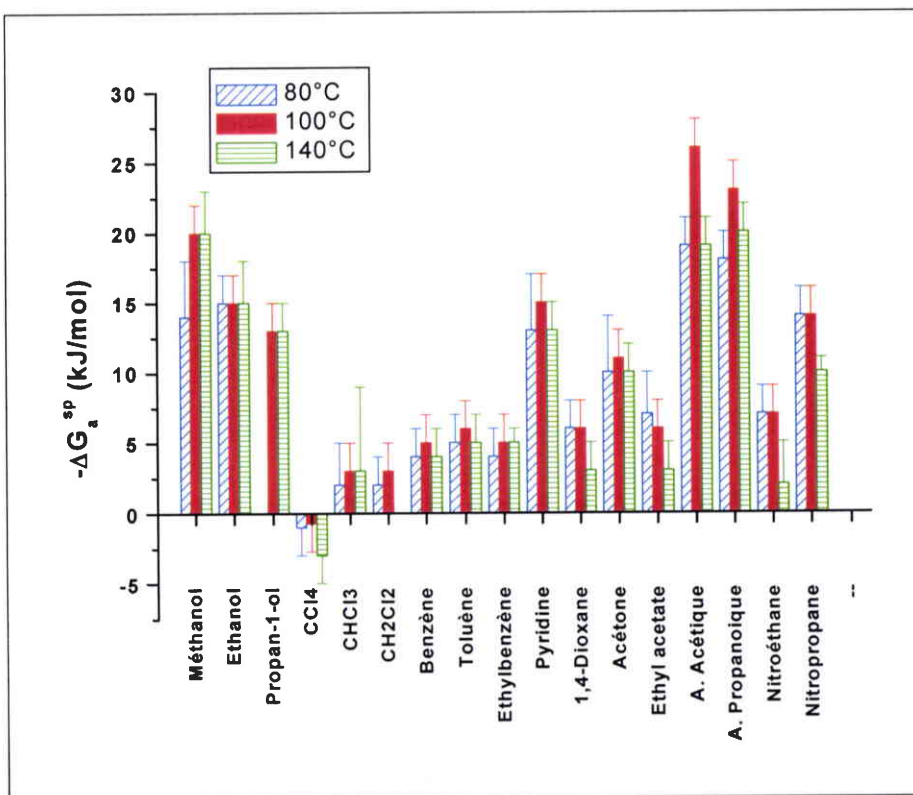


Figure 2.8: Variations de $-\Delta G_a^{SP}$ pour l'échantillon CTP9/PAN1 à trois températures.

5 Caractérisation des matériaux par la méthode LSER*.

*Linear Solvation Energy Relationship

5.1 Présentation de la méthode

L'utilisation de la CGI-DI couplée avec l'approche LSER d'Abraham¹⁷ permet de caractériser le type d'interactions pouvant intervenir à la surface des matériaux. Cette méthode permet en effet de partager les données macroscopiques en cinq contributions microscopiques grâce aux propriétés connues des solutés étudiés. Rappelons brièvement comment Abraham a abouti à cette équation.

La thermodynamique fournit des informations globales sur les différents états d'un système mais aucune information n'est donnée sur les interactions d'ordre chimique qui conduisent à cet état. Certains auteurs ont alors développé des modèles appelés QSARs (Quantitative Structure-Activity Relationships), afin de combiner des paramètres d'origine chimique et physico-chimique susceptibles de quantifier les variations de l'énergie libre lors de changements d'états d'un système. Parmi ces modèles, le plus populaire est sans doute celui de Kamlet et al.²⁹ dont la forme est la suivante:

$$SP = c + mV_2 / 100 + s(\pi_2^* + d\delta_2) + a\alpha_2 + b\beta_2 \quad 2.21$$

où SP représente l'énergie libre relative à la propriété du soluté, V_2 est le volume molaire du soluté, π_2^* est une mesure de l'aptitude que possède le soluté à stabiliser une molécule voisine par des interactions d'orientation, δ_2 est un facteur de correction empirique tenant compte de la polarisabilité propre du soluté, α_2 et β_2 sont l'acidité et la basicité par liaisons hydrogène respectivement. Les descripteurs π_2^* , α_2 et β_2 sont issus de mesures par solvatochromie^{30,31,32} (méthode spectroscopique de classement des solvants). Les coefficients caractéristiques du solvant étudié (c , m , s , d , a et b) sont déterminés par régression linéaire multiple.

Le travail de Kamlet et al. représente une avancée importante, mais l'utilisation de paramètres solvatochromiques présente des inconvénients. Ces derniers sont définis comme étant des termes spectroscopiques, et non des paramètres d'énergie libre. De plus, des difficultés apparaissent lors des déterminations expérimentales de ces descripteurs.

Pour construire une équation ayant une interprétation physique, il est donc nécessaire que les descripteurs du soluté soient directement liés à l'énergie libre de Gibbs, et qu'ils puissent être

déterminés expérimentalement. En 1987, Abraham et Mc Gowan ont défini deux descripteurs: le volume caractéristique de Mc Gowan³³, V_x , qui est un paramètre utilisé en chromatographie liquide, et L^{16} , le coefficient de partage gaz-liquide du soluté avec l'hexadécane à 25°C³⁴. Ce terme inclut les interactions de dispersion soluté-solvant et l'effet de cavité. L'avantage de ce descripteur réside dans la facilité de sa détermination expérimentale par chromatographie gazeuse pour des solutés volatils. Le terme δ_2 de l'équation (2.21) a été remplacé par un paramètre expérimental plus spécifiquement relié à la polarisabilité du soluté. Ce paramètre est l'excès de réfraction molaire du soluté noté R_2 ³⁵. Il est défini comme étant la réfraction molaire du soluté moins la réfraction molaire d'un n-alcane ayant le même volume de Van der Waals. R_2 est facilement accessible expérimentalement pour des solutés qui sont sous forme liquide à 20°C, sinon il est calculé. Par la suite, les descripteurs $\Sigma\alpha_2^H$ (interaction par liaison hydrogène entre le soluté et la phase stationnaire) et $\Sigma\beta_2^H$ (basicité par liaison hydrogène) ont été définis et obtenus par mesure de constantes d'équilibre de complexation dans le tétrachlorure de carbone^{36,37,38}. Enfin Abraham et al.³⁹ ont défini un nouveau descripteur traduisant la dipolarité/polarisabilité du soluté, π_2^H , grâce à des mesures chromatographiques en phase gazeuse. En combinant ces descripteurs, Abraham¹⁷ a proposé un modèle LSER pour un adsorbant donné dont la forme est:

$$\log SP = c + rR_2 + s\pi_2^H + a \sum \alpha_2^H + b \sum \beta_2^H + l \log L^{16} \quad 2.22$$

où SP représente une propriété du soluté à une température donnée, comme $\log(t_R)$ ou $\log(V_g)$ par exemple. V_g représente le volume spécifique de rétention:

$$V_g = V_N \cdot \frac{T_0}{(T + T_0)} \cdot \frac{1}{m} \quad 2.23$$

où V_N est le volume net de rétention, T_0 est la température absolue (273,15 K), T est la température de la colonne et m la masse de l'adsorbant.

R_2 , π_2^H , $\Sigma\alpha_2^H$, $\Sigma\beta_2^H$ et L^{16} sont donc les descripteurs du soluté. r , s , a , b et l sont les paramètres propres à l'adsorbant à une température donnée. r représente la capacité de l'adsorbant à interagir avec les liaisons π et les paires d'électrons n; s traduit la force des interactions dipôle/dipôle et dipôle/dipôle induit; a est la composante basique (accepteur de

liaisons hydrogène); b est la composante acide (donneur de liaisons hydrogène); l traduit la capacité du matériau à interagir à travers des interactions de dispersion.

Les paramètres s , a , b et l doivent être positifs dans le cas de la chromatographie gazeuse puisque les interactions dans la phase gazeuse sont négligeables.

5.2 *Choix des sondes*

Statistiquement, un minimum de sept solutés (ou sondes) est requis afin de pouvoir utiliser la régression linéaire multiple pour déterminer les six inconnues de l'équation. D'un point de vue pratique, le choix des sondes est réalisé afin de couvrir une large gamme de valeurs de descripteurs et pour minimiser les corrélations existant entre ces valeurs. L'édition d'une matrice de corrélation permet de vérifier si les descripteurs sont indépendants entre eux (i.e. le coefficient de corrélation pour chaque paire de descripteur doit être le plus faible possible). Les valeurs des descripteurs LSER pour les sondes utilisées sont présentées dans le Tableau 2.4.

5.3 *Application du modèle sur les échantillons étudiés*

5.3.1 *Etude LSER appliquée aux échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1*

Pour cette étude, nous avons fixé la température d'analyse à 140°C. Par la suite, les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1 ont été étudiés suivant l'approche LSER. Les modèles obtenus sont présentés dans le Tableau 2.5. Statistiquement, les trois modèles obtenus sont satisfaisants avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,9 pour un nombre de sondes injectées proche de 20, comme le montre la Figure 2.9. De plus, la solidité de chaque équation a été vérifiée par une procédure de "cross validation" et les résultats montrent (Tableau 2.5) que les valeurs des coefficients de corrélation sont acceptables.

Les résultats montrent que les trois échantillons peuvent interagir à travers tous les types d'interaction excepté à travers des interactions dipôle/dipôle et dipôle/dipôle induit (paramètre $s = 0$). Par ailleurs, les valeurs négatives du coefficient r (interactions avec les solutés polarisables) sont liées à des phénomènes de répulsions électroniques, ce qui a déjà été observé pour des matériaux carbonés tels que les fullerènes⁴⁰ ou les graphites⁴¹. Seul le matériau CTP9/PAN1 n'est pas soumis à des phénomènes de répulsion électronique ($r = 0$).

Les trois échantillons présentent des caractéristiques acide et basique. Par contre, en considérant l'analyse de la variance, nous constatons que les trois adsorbants ne sont pas statistiquement différents en terme de caractères acide et basique même si on constate que l'ajout de PAN au brai a pour effet d'augmenter la basicité (*a*) et de diminuer l'acidité (*b*). Nous pouvons aussi remarquer que les interactions de dispersion (*l*) sont les plus fortes pour le matériau CTP3/PAN1.

Sondes	R_2	π_2^H	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\log_{10} L^{16}$
n-Pentane	0	0	0	0	2,162
n-Hexane	0	0	0	0	2,668
n-Heptane	0	0	0	0	3,173
n-Octane	0	0	0	0	3,667
Méthanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,97
Ethanol	0,246	0,42	0,37	0,48	1,485
Propan-1-ol	0,236	0,42	0,37	0,48	2,031
Butan-2-ol	0,217	0,39	0,37	0,48	2,413
Propan-1,2-diol	0,373	0,9	0,58	0,8	2,918
Tétrachlorométhane	0,458	0,38	0	0	2,823
Chloroforme	0,425	0,49	0,15	0,02	2,48
Dichlorométhane	0,387	0,57	0,1	0,05	2,019
Benzène	0,61	0,52	0	0,14	2,768
Toluène	0,601	0,52	0	0,14	3,325
Ethylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	3,778
Pyridine	0,631	0,84	0	0,52	3,022
1,4-Dioxane	0,329	0,75	0	0,64	3,892
Cyclohexane	0,305	0,1	0	0	2,964
Cycloheptane	0,35	0,1	0	0	3,704
Acétone	0,179	0,7	0,04	0,49	1,696
Acétate d'éthyle	0,106	0,62	0	0,45	2,314
Acide formique	0,3	0,6	0,75	0,38	1,4
Acide acétique	0,265	0,65	0,61	0,44	1,75
Acide propanoïque	0,233	0,65	0,6	0,45	2,29
Nitroéthane	0,27	0,95	0,02	0,33	2,414
Nitropropane	0,242	0,95	0	0,31	2,894
2,3-Diméthylbutane	0	0	0	0	2,495
2,3-Diméthylpentane	0	0	0	0	3,016
2-Méthylhexane	0	0	0	0	3,001
2,2,4-Triméthylpentane	0	0	0	0	3,106

Tableau 2.4: Descripteurs LSER des sondes utilisées dans ce travail.

Adsorbants ^a	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>	s.d. ^c	ρ^d	ρ_{cv}^e	<i>n</i> ^f
CTP	-2,2	-1,29 (0,35) ^b	0,00	0,91 (0,39) ^b	1,58 (0,41) ^b	1,45 (0,17) ^b	0,257	0,931	0,840	20
CTP9 / PAN1	-2,62	0,00	0,00	1,59 (0,34) ^b	1,06 (0,35) ^b	1,23 (0,13) ^b	0,263	0,922	0,878	21
CTP3 / PAN1	-2,91	-1,02 (0,24) ^b	0,00	1,50 (0,31) ^b	0,92 (0,32) ^b	1,81 (0,13) ^b	0,205	0,970	0,940	21

Tableau 2.5: Coefficients LSER pour les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1 à 140°C.

^a nom de l'échantillon.

^b déviation standard du coefficient.

^c déviation standard de la régression.

^d coefficient de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales de V_g .

^e coefficient de corrélation "cross"-validé entre les valeurs calculées et expérimentales de V_g .

^f nombre de sondes injectées.

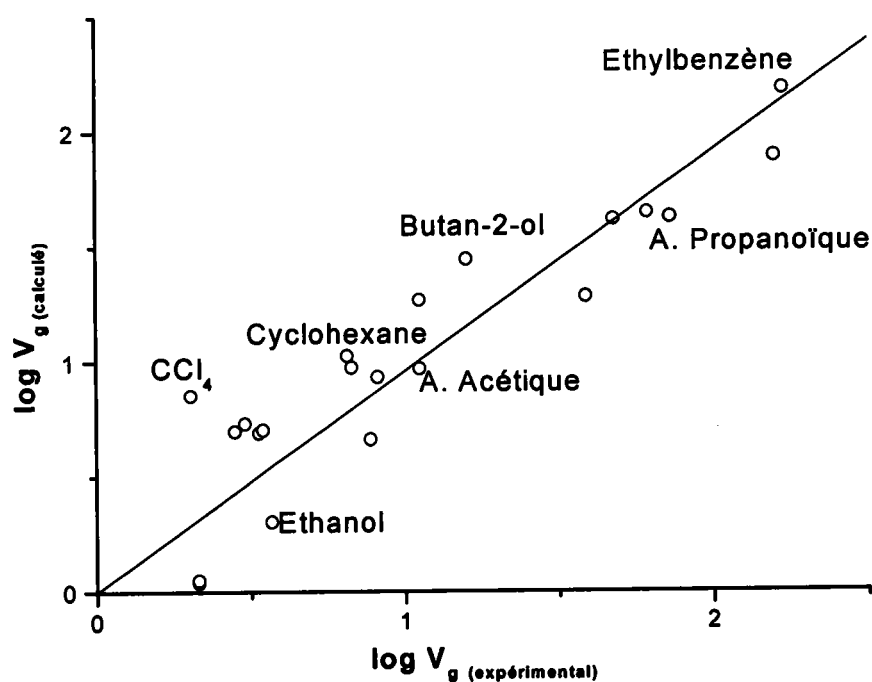


Figure 2.9: Corrélation entre $\log V_g$ expérimental et $\log V_g$ calculé pour l'échantillon CTP9/PAN1 à 140°C.

5.3.2 Influence de la température sur l'échantillon CTP9/PAN1

L'effet de la température a été étudié sur l'échantillon CTP9/PAN1. Pour cela nous avons choisi de travailler à 80°C, 100°C et 140°C. Nous avons donc obtenu trois équations LSER. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.6.

Temp. ^a	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>	s.d. ^c	ρ^d	ρ_{cv}^e	<i>n</i> ^f
80°C	-2,05	-0,98 (0,16) ^b	0,00	1,40 (0,22) ^b	2,39 (0,23) ^b	1,51 (0,07) ^b	0,141	0,985	0,971	20
100°C	-2,59	-0,78 (0,30) ^b	0,00	1,77 (0,41) ^b	1,58 (0,39) ^b	1,41 (0,12) ^b	0,270	0,948	0,912	22
140°C	-2,62	0,00	0,00	1,59 (0,34) ^b	1,06 (0,35) ^b	1,23 (0,13) ^b	0,263	0,922	0,878	21

Tableau 2.6: Coefficients LSER obtenus pour l'échantillon CTP9/PAN1 à trois températures^a.

^a température.

^b déviation standard du coefficient.

^c déviation standard de la régression.

^d coefficient de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales de V_g .

^e coefficient de corrélation "cross-validé" entre les valeurs calculées et expérimentales de V_g .

^f nombre de sondes injectées.

Les résultats montrent que l'échantillon CTP9/PAN1 est acide et basique et peut interagir suivant des interactions de dispersion. Cependant, l'analyse de la variance (en utilisant la déviation standard (*b*) des coefficients LSER) montre que le caractère basique (coefficients *a*) est statistiquement identique dans la gamme de température considérée. Le caractère basique de l'échantillon ne serait donc pas ou peu sensible à l'effet de la température. Par ailleurs *s*=0 pour les trois températures. Au contraire, les coefficients *r*, *b* (caractère acide) et *l* (interactions de dispersion) sont statistiquement différents si on considère les températures de 80°C et 140°C. Les paramètres *b* et *l* diminuent avec l'augmentation de la température: cette tendance logique s'explique par le fait qu'une élévation de température engendre une augmentation de l'agitation thermique des molécules du soluté et par conséquent une diminution des interactions soluté/adsorbant. Par ailleurs, notons que le coefficient *r*

augmente avec une élévation de température; un comportement similaire a par ailleurs été observé par Martin et al.⁴² lors de l'étude par LSER d'une phase stationnaire acide.

6 Comparaison des deux méthodes et conclusion

6.1 Etude des interactions dispersives

Dans un premier temps, nous avons utilisé l'approche classique de Balard et Papirer¹² pour déterminer la composante dispersive de l'énergie libre de surface γ_s^d . Des valeurs particulièrement élevées ont été obtenues pour les trois échantillons. Ces valeurs surestimées sont sans doute le résultat de l'existence probable de sites d'adsorption très énergétiques. Néanmoins, des différences existent entre les matériaux: l'échantillon CTP présente la valeur la plus élevée de γ_s^d (314 mJ/m² à 140°C) et l'échantillon CTP9/PAN1 la valeur la plus faible (166 mJ/m² à 140°C). La microtexture des coques peut être évoquée pour expliquer l'évolution observée. Plus le taux de polymère azoté est important et plus la taille des domaines organisés est faible, ce qui est probablement à relier avec la rugosité de surface à l'échelle moléculaire. Par ailleurs, l'indice de morphologie le plus faible observé pour l'échantillon CTP9/PAN1, conduit certainement à des effets d'exclusion et pourrait alors expliquer les valeurs plus faibles de γ_s^d .

Dans le paragraphe 4.1, nous avons vu que les interactions dispersives mises en jeu lors de l'adsorption de molécules organiques, pouvaient être étudiées en utilisant des alcanes linéaires. $\Delta G^0_{CH_2}$ est alors définie comme étant l'énergie libre d'adsorption par groupement méthylène et peut être déterminée en traçant $RT \ln V_N$ en fonction du nombre d'atomes de carbone. Par la suite γ_s^d est calculée à partir de $\Delta G^0_{CH_2}$.

Le modèle LSER élaboré et développé par Abraham permet de partager les données macroscopiques en cinq contributions microscopiques grâce aux propriétés connues des solutés étudiés. Ainsi dans l'équation LSER, les termes rR_2 , $s\pi_2^H$, $a\Sigma\alpha_2^H$ et $b\Sigma\beta_2^H$ représentent les *interactions spécifiques* alors que le terme $l \log L^{16}$ représente les *interactions dispersives*.

L'équation LSER dont la forme est:

$$\log SP = c + rR_2 + s\pi_2^H + a\Sigma\alpha_2^H + b\Sigma\beta_2^H + l \log L^{16}$$

peut être écrite sous la forme:

$$\log V_g = c + \text{interactions spécifiques} + \text{interactions dispersives} \quad 2.24$$

Ainsi, en utilisant des alcanes uniquement *linéaires*, il est possible de déterminer un paramètre dispersif l' , car dans ce cas, tous les descripteurs à l'exception de $\log L^{16}$ sont nuls. De plus, la variation de $\log L^{16}$ (n-alcanes) en fonction du nombre de carbone est linéaire, comme nous le montre la Figure 2.10. En d'autres termes, l' et γ_s^d représentent tous les deux les interactions dispersives puisqu'ils sont déterminés de la même manière. Le Tableau 2.7 présente les valeurs obtenues pour le paramètre l' , et comme élément de comparaison γ_s^d et l .

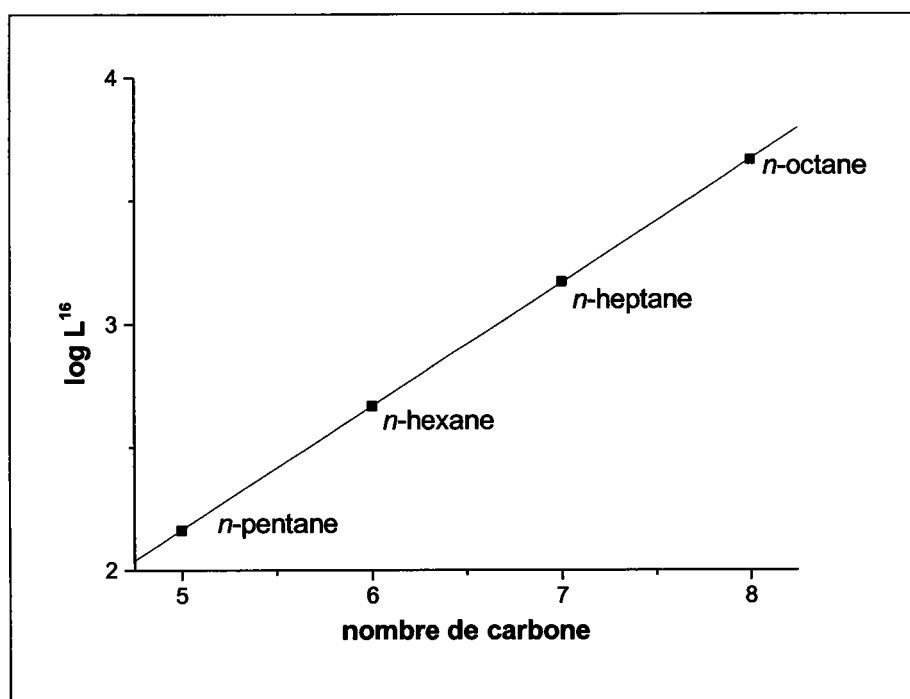


Figure 2.10: Evolution de $\log L^{16}$ en fonction du nombre de carbone des n-alcanes.

Nous pouvons constater que pour l'échantillon CTP9/PAN1, l' et γ_s^d suivent logiquement la même évolution: l' et γ_s^d diminuent lorsque la température d'analyse augmente. Il en est de même lorsque nous comparons les valeurs de l' et γ_s^d obtenues pour les trois échantillons à une température de 140°C: ces valeurs sont corrélées. Ces deux paramètres sont donc équivalents. De ces observations, il apparaît que les méthodes CGI-DI et LSER sont équivalentes pour caractériser les interactions dispersives lorsque des alcanes linéaires, *uniquement*, sont utilisés.

	Température de la colonne (°C)	γ_s^d (mJ/m ²)	l'	l
CTP	140	314	1,72	1.45
CTP9/PAN1	140	166	1,26	1.23
	100	175	1,48	1.41
	80	186	1,64	1.51
CTP3/PAN1	140	227	1,46	1.81

Tableau 2.7: Comparaison de l' , l et γ_s^d .

Lorsque toutes les sondes sont utilisées, nous obtenons le paramètre l d'après l'équation LSER (2.22) et constatons que celui-ci est différent de l' (déterminé à partir de n-alcanes uniquement). Chaque échantillon a un comportement qui lui est propre: ainsi lorsque $r = 0$, $l = l'$; lorsque $r < 0$, l et l' sont différents. Rappelons que le coefficient l déterminé à partir de l'équation LSER inclut non seulement les effets dispersifs de la sonde mais aussi d'autres propriétés comme la géométrie de la molécule⁴³. D'autre part, pour certaines sondes, le descripteur $\log L^{16}$ a été obtenu à partir d'une équation dans laquelle R_2 est présent⁴⁴. Il est donc tout à fait possible que des effets de répulsion entre les deux descripteurs existent.

Il apparaît donc que le coefficient l déterminé par l'équation LSER complète ne fournit pas uniquement des informations sur l'effet dispersif dans le cas des matériaux étudiés.

6.2 Etude des interactions spécifiques

La détermination des interactions spécifiques (i.e. ΔG_a^{sp}) a été effectuée en utilisant l'approche proposée par Donnet²⁴. L'étude des interactions spécifiques à différentes températures pour l'échantillon CTP9/PAN1 nous a montré que l'échantillon présentait un caractère acide et basique. Par ailleurs, ce matériau peut interagir avec des systèmes de type π . Cependant, quelle que soit la température d'analyse, nous n'avons pas observé de variation d'acidité ou de basicité. Les mêmes conclusions ont été trouvées par la méthode LSER qui montre cependant que les interactions entre les sondes basiques et les groupements de surface acides de l'échantillon diminuent pour la température la plus élevée (140°C).

Lorsque nous avons étudié et comparé les trois échantillons à 140°C, ils présentaient un caractère acide et basique mais nous n'avons pas trouvé d'évolution remarquable. Des résultats similaires ont été obtenus par la méthode LSER. Par contre, Burg et al.⁴⁵ ont mis en évidence l'existence de corrélations entre ΔG_a^{sp} déterminé par CGI et les coefficients LSER. Dans notre cas, seul le coefficient LSER $-a-$ est corrélé avec les valeurs de ΔG_a^{sp} (coefficient de corrélation: 0,74), et cela pour les trois échantillons, ce qui semble montrer que ces échantillons présenteraient un caractère basique. De tels résultats ont été obtenus pour des matériaux carbonés⁴¹ et pour le graphite qui peuvent se comporter comme des accepteurs ou des donneurs d'électrons⁴⁶. Ces résultats suggèrent alors que les propriétés basiques des échantillons étudiés sont sans doute une caractéristique de la matrice carbonée. Quant au caractère acide des échantillons, il peut être attribué aux groupements oxygénés de surface probablement produits lors de la préparation des cokes.

Nous voyons donc que les deux méthodes présentées nous permettent de déterminer les interactions polaires et non polaires qui ont lieu lors du processus d'adsorption des sondes sur ces matériaux. Cependant la méthode LSER est plus complète dans le sens où elle permet de séparer la contribution des interactions spécifiques en plusieurs termes d'interactions tels que les interactions de dipolarité/polarisabilité, la basicité...L'équation LSER inclut de plus des propriétés moléculaires des sondes comme la géométrie par exemple.

L'étude des propriétés dispersives et spécifiques des échantillons CTP/PAN suivant les deux approches:

- i) a permis de mettre en évidence l'existence de sites très énergétiques;
- ii) a permis de caractériser la rugosité de surface des échantillons qui est liée indirectement au pourcentage d'azote donc à l'évolution de la microtexture des matériaux;
- iii) a montré les propriétés à la fois acide et basique des échantillons caractérisant d'une part les propriétés basiques de la matrice (donneuse d'électrons) et d'autre part les propriétés acides (groupements fonctionnels).

Références

- ¹ L. Cossarutto, Equilibre et cinétique d'adsorption de sondes moléculaires sur charbons actifs commerciaux, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, 2000.
- ² C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon* 30, 797, 1992.
- ³ F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, M.V. Lopez-Ramon, *Carbon* 39, 2231, 2001.
- ⁴ A.M. Fuente, G. Pulgar, F. Gonzales, C. Pesquera, C. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 208 35, 2001.
- ⁵ L. Cossarutto, C. Vagner, G. Finqueneisel, J.V. Weber, T. Zimny, *Appl. Surface Sci.* 177, 207, 2001.
- ⁶ C. Herry, M. Baudu, D. Raveau, *Carbon* 39 1879, 2001.
- ⁷ A.V. Kiselev, in: Giddings JC, Keller RA, editors, *Advances in Chromatography*, New-York: Marcel Dekker, 1967.
- ⁸ J.R. Conder, C.L. Young, *Physicochemical Applications of Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1979.
- ⁹ G.M. Dorris, D.G. Gray, *J. Colloid Interf. Sci.* 77, 355, 1980.
- ¹⁰ C. Saint-Flour, E. Papirer, *J. Colloid Interf. Sci.* 91, 69, 1983.
- ¹¹ M. Sidqi, H. Balard, E. Papirer, A. Tuel, H. Hommel, A.P. Legrand, *Chromatographia* 27, 311, 1989.
- ¹² H. Balard, E. Papirer, *Progress in Organic Coating*, 22, 1, 1993.
- ¹³ A. van Asten, N. van Veenendaal, S. Koster, *J. Chromatogr. A.* 888, 175, 2000.
- ¹⁴ P.E. Vickers, J.F. Watts, C. Perruchot, M.M. Chehimi, *Carbon* 38, 675, 2000.
- ¹⁵ P. Uhlmann, S. Schneider, *J. Chromatogr. A* 969 (1-2), 73, 2002.
- ¹⁶ T. Hamieh, J. Schultz, *J. Chromatogr. A* 969 (1-2), 17, 2002.
- ¹⁷ M.H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.* 22, 73, 1993.
- ¹⁸ F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* 56, 40, 1964.
- ¹⁹ F.M. Fowkes, *J. Adhesion* 4, 152, 1972.
- ²⁰ J. Schultz, L. Lavielle, C. Martin, *J. Adhesion* 23, 45, 1987.
- ²¹ P. Mukhopadhyay, H.P. Schreiber, *Colloids Surf. A* 100, 47, 1995.
- ²² D.J. Brookman, D.T. Sawyer, *Anal. Chem.* 40, 106, 1968.

-
- ²³ A.V. Kiselev, "Gas Chromatography 1964", A. Goldup, Ed., Institute of Petroleum, London, 239, 1965.
- ²⁴ J.B. Donnet, S.J. Park, H. Balard, *Chromatographia* 31, 434, 1991.
- ²⁵ S. Dong, M. Brendle, J.B. Donnet, *Chromatographia* 28, 85, 1989.
- ²⁶ E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, H. Balard, *Carbon* 37, 1265, 1999.
- ²⁷ J. Machnikowski, B. Grzyb, J.V. Weber, E. Frackowiak, J.N. Rouzard, F. Béguin, *Soumise à Electrochimica Acta*.
- ²⁸ *Handbook of Chemistry and Physics*, 73RD Ed., 1992-1993.
- ²⁹ M.J. Kamlet, R.W. Taft, J.L.M. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* 825, 91, 1977.
- ³⁰ M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6027, 1977.
- ³¹ M.J. Kamlet, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 377, 1976.
- ³² M.J. Kamlet, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2886, 1976.
- ³³ M.H. Abraham, J.C. McGowan, *Chromatographia* 23, 243, 1987.
- ³⁴ M.H. Abraham, P.L. Grellier, R.A. McGill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 797, 1987.
- ³⁵ M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M. Doherty, W.J. Shuely, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1471, 1990.
- ³⁶ M.H. Abraham, R.M. Doherty, M.J. Kamlet, *Chemistry in Britain*, 551, 1986.
- ³⁷ M.H. Abraham, P.L. Grellier, V. Prior, J.J. Morris, P.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 4, 521, 1990.
- ³⁸ M.H. Abraham, P.L. Grellier, D.V. Prior, J.J. Morris, P.J. Taylor, P.P. Duce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 699, 1989.
- ³⁹ M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M. Doherty, W.J. Shuely, *J. Chromatogr.* 587, 213, 1991.
- ⁴⁰ M.H. Abraham, C.M. Du, J.W. Grate, R.A. McGill, W.J. Shuely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; 24: 1863, 1993
- ⁴¹ J.W. Grate, M.H. Abraham, C.M. Du, R.A. McGill, W.J. Shuely, *Langmuir* 11(6): 2125, 1995.
- ⁴² S.D. Martin, C.F. Poole, M.H. Abraham, *J. Chromatogr. A* 805, 217, 1998.
- ⁴³ P. Burg, D. Cagniant, *Carbon* 41, 1031, 2003.
- ⁴⁴ M.H. Abraham, G.S. Whiting, *J. Chromatogr.* 594, 229, 1992.
- ⁴⁵ P. Burg, M.H. Abraham, D. Cagniant. *Carbon* 41(5), 867, 2003.
- ⁴⁶ E. Forgasc, *J Chromatogr A* 975, 229, 2002

CHAPITRE 3

Equilibre d'adsorption de la
vapeur d'eau

5 Caractérisation des matériaux par la méthode LSER*.

*Linear Solvation Energy Relationship

5.1 Présentation de la méthode

L'utilisation de la CGI-DI couplée avec l'approche LSER d'Abraham¹⁷ permet de caractériser le type d'interactions pouvant intervenir à la surface des matériaux. Cette méthode permet en effet de partager les données macroscopiques en cinq contributions microscopiques grâce aux propriétés connues des solutés étudiés. Rappelons brièvement comment Abraham a abouti à cette équation.

La thermodynamique fournit des informations globales sur les différents états d'un système mais aucune information n'est donnée sur les interactions d'ordre chimique qui conduisent à cet état. Certains auteurs ont alors développé des modèles appelés QSARs (Quantitative Structure-Activity Relationships), afin de combiner des paramètres d'origine chimique et physico-chimique susceptibles de quantifier les variations de l'énergie libre lors de changements d'états d'un système. Parmi ces modèles, le plus populaire est sans doute celui de Kamlet et al.²⁹ dont la forme est la suivante:

$$SP = c + mV_2 / 100 + s(\pi_2^* + d\delta_2) + a\alpha_2 + b\beta_2 \quad 2.21$$

où SP représente l'énergie libre relative à la propriété du soluté, V_2 est le volume molaire du soluté, π_2^* est une mesure de l'aptitude que possède le soluté à stabiliser une molécule voisine par des interactions d'orientation, δ_2 est un facteur de correction empirique tenant compte de la polarisabilité propre du soluté, α_2 et β_2 sont l'acidité et la basicité par liaisons hydrogène respectivement. Les descripteurs π_2^* , α_2 et β_2 sont issus de mesures par solvatochromie^{30,31,32} (méthode spectroscopique de classement des solvants). Les coefficients caractéristiques du solvant étudié (c , m , s , d , a et b) sont déterminés par régression linéaire multiple.

Le travail de Kamlet et al. représente une avancée importante, mais l'utilisation de paramètres solvatochromiques présente des inconvénients. Ces derniers sont définis comme étant des termes spectroscopiques, et non des paramètres d'énergie libre. De plus, des difficultés apparaissent lors des déterminations expérimentales de ces descripteurs.

Pour construire une équation ayant une interprétation physique, il est donc nécessaire que les descripteurs du soluté soient directement liés à l'énergie libre de Gibbs, et qu'ils puissent être

déterminés expérimentalement. En 1987, Abraham et Mc Gowan ont défini deux descripteurs: le volume caractéristique de Mc Gowan³³, V_x , qui est un paramètre utilisé en chromatographie liquide, et L^{16} , le coefficient de partage gaz-liquide du soluté avec l'hexadécane à 25°C³⁴. Ce terme inclut les interactions de dispersion soluté-solvant et l'effet de cavité. L'avantage de ce descripteur réside dans la facilité de sa détermination expérimentale par chromatographie gazeuse pour des solutés volatils. Le terme δ_2 de l'équation (2.21) a été remplacé par un paramètre expérimental plus spécifiquement relié à la polarisabilité du soluté. Ce paramètre est l'excès de réfraction molaire du soluté noté R_2 ³⁵. Il est défini comme étant la réfraction molaire du soluté moins la réfraction molaire d'un n-alcane ayant le même volume de Van der Waals. R_2 est facilement accessible expérimentalement pour des solutés qui sont sous forme liquide à 20°C, sinon il est calculé. Par la suite, les descripteurs $\Sigma\alpha_2^H$ (interaction par liaison hydrogène entre le soluté et la phase stationnaire) et $\Sigma\beta_2^H$ (basicité par liaison hydrogène) ont été définis et obtenus par mesure de constantes d'équilibre de complexation dans le tétrachlorure de carbone^{36,37,38}. Enfin Abraham et al.³⁹ ont défini un nouveau descripteur traduisant la dipolarité/polarisabilité du soluté, π_2^H , grâce à des mesures chromatographiques en phase gazeuse. En combinant ces descripteurs, Abraham¹⁷ a proposé un modèle LSER pour un adsorbant donné dont la forme est:

$$\log SP = c + rR_2 + s\pi_2^H + a \sum \alpha_2^H + b \sum \beta_2^H + l \log L^{16} \quad 2.22$$

où SP représente une propriété du soluté à une température donnée, comme $\log(t_R)$ ou $\log(V_g)$ par exemple. V_g représente le volume spécifique de rétention:

$$V_g = V_N \cdot \frac{T_0}{(T + T_0)} \cdot \frac{1}{m} \quad 2.23$$

où V_N est le volume net de rétention, T_0 est la température absolue (273,15 K), T est la température de la colonne et m la masse de l'adsorbant.

R_2 , π_2^H , $\Sigma\alpha_2^H$, $\Sigma\beta_2^H$ et L^{16} sont donc les descripteurs du soluté. r , s , a , b et l sont les paramètres propres à l'adsorbant à une température donnée. r représente la capacité de l'adsorbant à interagir avec les liaisons π et les paires d'électrons n; s traduit la force des interactions dipôle/dipôle et dipôle/dipôle induit; a est la composante basique (accepteur de

liaisons hydrogène); b est la composante acide (donneur de liaisons hydrogène); l traduit la capacité du matériau à interagir à travers des interactions de dispersion.

Les paramètres s , a , b et l doivent être positifs dans le cas de la chromatographie gazeuse puisque les interactions dans la phase gazeuse sont négligeables.

5.2 *Choix des sondes*

Statistiquement, un minimum de sept solutés (ou sondes) est requis afin de pouvoir utiliser la régression linéaire multiple pour déterminer les six inconnues de l'équation. D'un point de vue pratique, le choix des sondes est réalisé afin de couvrir une large gamme de valeurs de descripteurs et pour minimiser les corrélations existant entre ces valeurs. L'édition d'une matrice de corrélation permet de vérifier si les descripteurs sont indépendants entre eux (i.e. le coefficient de corrélation pour chaque paire de descripteur doit être le plus faible possible). Les valeurs des descripteurs LSER pour les sondes utilisées sont présentées dans le Tableau 2.4.

5.3 *Application du modèle sur les échantillons étudiés*

5.3.1 Etude LSER appliquée aux échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1

Pour cette étude, nous avons fixé la température d'analyse à 140°C. Par la suite, les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1 ont été étudiés suivant l'approche LSER. Les modèles obtenus sont présentés dans le Tableau 2.5. Statistiquement, les trois modèles obtenus sont satisfaisants avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,9 pour un nombre de sondes injectées proche de 20, comme le montre la Figure 2.9. De plus, la solidité de chaque équation a été vérifiée par une procédure de "cross validation" et les résultats montrent (Tableau 2.5) que les valeurs des coefficients de corrélation sont acceptables.

Les résultats montrent que les trois échantillons peuvent interagir à travers tous les types d'interaction excepté à travers des interactions dipôle/dipôle et dipôle/dipôle induit (paramètre $s = 0$). Par ailleurs, les valeurs négatives du coefficient r (interactions avec les solutés polarisables) sont liées à des phénomènes de répulsions électroniques, ce qui a déjà été observé pour des matériaux carbonés tels que les fullerènes⁴⁰ ou les graphites⁴¹. Seul le matériau CTP9/PAN1 n'est pas soumis à des phénomènes de répulsion électronique ($r = 0$).

Les trois échantillons présentent des caractéristiques acide et basique. Par contre, en considérant l'analyse de la variance, nous constatons que les trois adsorbants ne sont pas statistiquement différents en terme de caractères acide et basique même si on constate que l'ajout de PAN au brai a pour effet d'augmenter la basicité (*a*) et de diminuer l'acidité (*b*). Nous pouvons aussi remarquer que les interactions de dispersion (*l*) sont les plus fortes pour le matériau CTP3/PAN1.

Sondes	R_2	π_2^H	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\log_{10} L^{16}$
n-Pentane	0	0	0	0	2,162
n-Hexane	0	0	0	0	2,668
n-Heptane	0	0	0	0	3,173
n-Octane	0	0	0	0	3,667
Méthanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,97
Ethanol	0,246	0,42	0,37	0,48	1,485
Propan-1-ol	0,236	0,42	0,37	0,48	2,031
Butan-2-ol	0,217	0,39	0,37	0,48	2,413
Propan-1,2-diol	0,373	0,9	0,58	0,8	2,918
Tétrachlorométhane	0,458	0,38	0	0	2,823
Chloroforme	0,425	0,49	0,15	0,02	2,48
Dichlorométhane	0,387	0,57	0,1	0,05	2,019
Benzène	0,61	0,52	0	0,14	2,768
Toluène	0,601	0,52	0	0,14	3,325
Ethylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	3,778
Pyridine	0,631	0,84	0	0,52	3,022
1,4-Dioxane	0,329	0,75	0	0,64	3,892
Cyclohexane	0,305	0,1	0	0	2,964
Cycloheptane	0,35	0,1	0	0	3,704
Acétone	0,179	0,7	0,04	0,49	1,696
Acétate d'éthyle	0,106	0,62	0	0,45	2,314
Acide formique	0,3	0,6	0,75	0,38	1,4
Acide acétique	0,265	0,65	0,61	0,44	1,75
Acide propanoïque	0,233	0,65	0,6	0,45	2,29
Nitroéthane	0,27	0,95	0,02	0,33	2,414
Nitropropane	0,242	0,95	0	0,31	2,894
2,3-Diméthylbutane	0	0	0	0	2,495
2,3-Diméthylpentane	0	0	0	0	3,016
2-Méthylhexane	0	0	0	0	3,001
2,2,4-Triméthylpentane	0	0	0	0	3,106

Tableau 2.4: Descripteurs LSER des sondes utilisées dans ce travail.

Adsorbants ^a	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>	s.d. ^c	ρ^d	ρ_{cv}^e	<i>n</i> ^f
CTP	-2,2	-1,29 (0,35) ^b	0,00	0,91 (0,39) ^b	1,58 (0,41) ^b	1,45 (0,17) ^b	0,257	0,931	0,840	20
CTP9 / PAN1	-2,62	0,00	0,00	1,59 (0,34) ^b	1,06 (0,35) ^b	1,23 (0,13) ^b	0,263	0,922	0,878	21
CTP3 / PAN1	-2,91	-1,02 (0,24) ^b	0,00	1,50 (0,31) ^b	0,92 (0,32) ^b	1,81 (0,13) ^b	0,205	0,970	0,940	21

Tableau 2.5: Coefficients LSER pour les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1 à 140°C.

^a nom de l'échantillon.

^b déviation standard du coefficient.

^c déviation standard de la régression.

^d coefficient de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales de V_g .

^e coefficient de corrélation "cross"-validé entre les valeurs calculées et expérimentales de V_g .

^f nombre de sondes injectées.

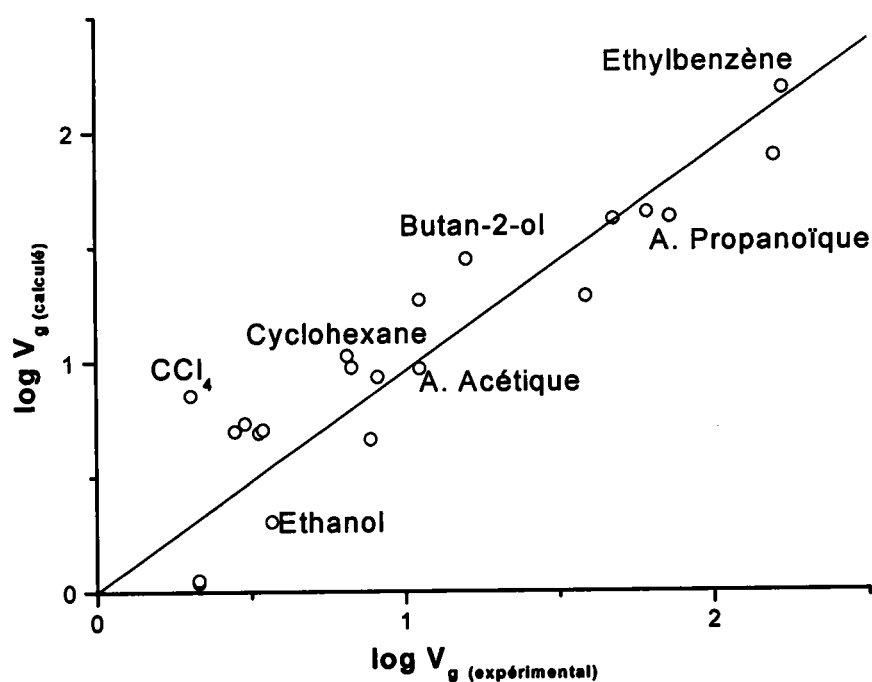


Figure 2.9: Corrélation entre $\log V_g$ expérimental et $\log V_g$ calculé pour l'échantillon CTP9/PAN1 à 140°C.

5.3.2 Influence de la température sur l'échantillon CTP9/PAN1

L'effet de la température a été étudié sur l'échantillon CTP9/PAN1. Pour cela nous avons choisi de travailler à 80°C, 100°C et 140°C. Nous avons donc obtenu trois équations LSER. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.6.

Temp. ^a	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>	s.d. ^c	ρ^d	ρ_{cv}^e	<i>n</i> ^f
80°C	-2,05	-0,98 (0,16) ^b	0,00	1,40 (0,22) ^b	2,39 (0,23) ^b	1,51 (0,07) ^b	0,141	0,985	0,971	20
100°C	-2,59	-0,78 (0,30) ^b	0,00	1,77 (0,41) ^b	1,58 (0,39) ^b	1,41 (0,12) ^b	0,270	0,948	0,912	22
140°C	-2,62	0,00	0,00	1,59 (0,34) ^b	1,06 (0,35) ^b	1,23 (0,13) ^b	0,263	0,922	0,878	21

Tableau 2.6: Coefficients LSER obtenus pour l'échantillon CTP9/PAN1 à trois températures^a.

^a température.

^b déviation standard du coefficient.

^c déviation standard de la régression.

^d coefficient de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales de V_g .

^e coefficient de corrélation "cross-validé" entre les valeurs calculées et expérimentales de V_g .

^f nombre de sondes injectées.

Les résultats montrent que l'échantillon CTP9/PAN1 est acide et basique et peut interagir suivant des interactions de dispersion. Cependant, l'analyse de la variance (en utilisant la déviation standard (*b*) des coefficients LSER) montre que le caractère basique (coefficients *a*) est statistiquement identique dans la gamme de température considérée. Le caractère basique de l'échantillon ne serait donc pas ou peu sensible à l'effet de la température. Par ailleurs *s*=0 pour les trois températures. Au contraire, les coefficients *r*, *b* (caractère acide) et *l* (interactions de dispersion) sont statistiquement différents si on considère les températures de 80°C et 140°C. Les paramètres *b* et *l* diminuent avec l'augmentation de la température: cette tendance logique s'explique par le fait qu'une élévation de température engendre une augmentation de l'agitation thermique des molécules du soluté et par conséquent une diminution des interactions soluté/adsorbant. Par ailleurs, notons que le coefficient *r*

augmente avec une élévation de température; un comportement similaire a par ailleurs été observé par Martin et al.⁴² lors de l'étude par LSER d'une phase stationnaire acide.

6 Comparaison des deux méthodes et conclusion

6.1 Etude des interactions dispersives

Dans un premier temps, nous avons utilisé l'approche classique de Balard et Papirer¹² pour déterminer la composante dispersive de l'énergie libre de surface γ_s^d . Des valeurs particulièrement élevées ont été obtenues pour les trois échantillons. Ces valeurs surestimées sont sans doute le résultat de l'existence probable de sites d'adsorption très énergétiques. Néanmoins, des différences existent entre les matériaux: l'échantillon CTP présente la valeur la plus élevée de γ_s^d (314 mJ/m² à 140°C) et l'échantillon CTP9/PAN1 la valeur la plus faible (166 mJ/m² à 140°C). La microtexture des coques peut être évoquée pour expliquer l'évolution observée. Plus le taux de polymère azoté est important et plus la taille des domaines organisés est faible, ce qui est probablement à relier avec la rugosité de surface à l'échelle moléculaire. Par ailleurs, l'indice de morphologie le plus faible observé pour l'échantillon CTP9/PAN1, conduit certainement à des effets d'exclusion et pourrait alors expliquer les valeurs plus faibles de γ_s^d .

Dans le paragraphe 4.1, nous avons vu que les interactions dispersives mises en jeu lors de l'adsorption de molécules organiques, pouvaient être étudiées en utilisant des alcanes linéaires. $\Delta G^0_{CH_2}$ est alors définie comme étant l'énergie libre d'adsorption par groupement méthylène et peut être déterminée en traçant $RT \ln V_N$ en fonction du nombre d'atomes de carbone. Par la suite γ_s^d est calculée à partir de $\Delta G^0_{CH_2}$.

Le modèle LSER élaboré et développé par Abraham permet de partager les données macroscopiques en cinq contributions microscopiques grâce aux propriétés connues des solutés étudiés. Ainsi dans l'équation LSER, les termes rR_2 , $s\pi_2^H$, $a\Sigma\alpha_2^H$ et $b\Sigma\beta_2^H$ représentent les *interactions spécifiques* alors que le terme $l \log L^{16}$ représente les *interactions dispersives*.

L'équation LSER dont la forme est:

$$\log SP = c + rR_2 + s\pi_2^H + a\Sigma\alpha_2^H + b\Sigma\beta_2^H + l \log L^{16}$$

peut être écrite sous la forme:

$$\log V_g = c + \text{interactions spécifiques} + \text{interactions dispersives} \quad 2.24$$

Ainsi, en utilisant des alcanes uniquement *linéaires*, il est possible de déterminer un paramètre dispersif l' , car dans ce cas, tous les descripteurs à l'exception de $\log L^{16}$ sont nuls. De plus, la variation de $\log L^{16}$ (n-alcanes) en fonction du nombre de carbone est linéaire, comme nous le montre la Figure 2.10. En d'autres termes, l' et γ_s^d représentent tous les deux les interactions dispersives puisqu'ils sont déterminés de la même manière. Le Tableau 2.7 présente les valeurs obtenues pour le paramètre l' , et comme élément de comparaison γ_s^d et l .

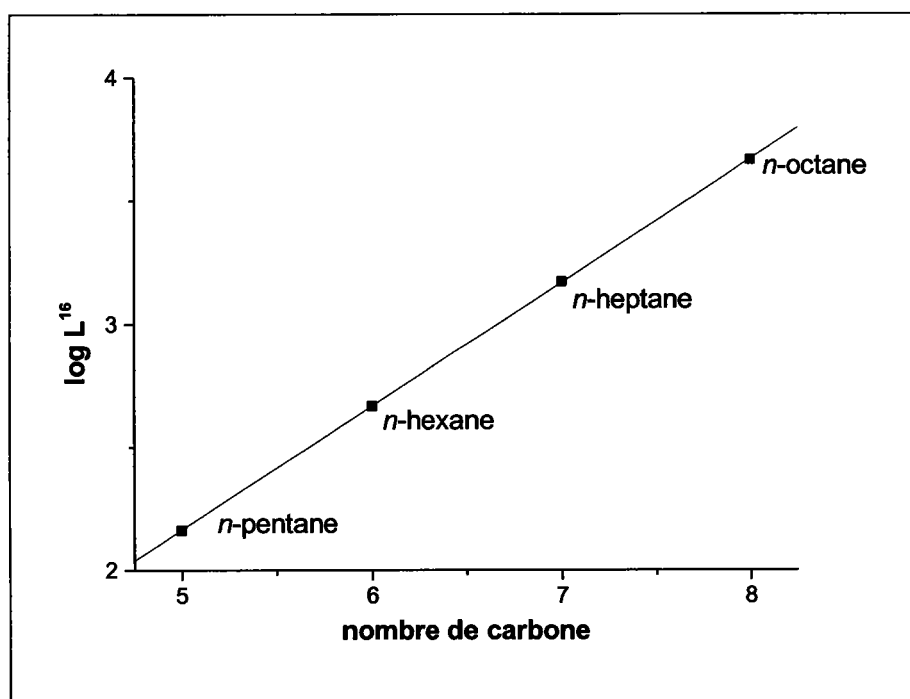


Figure 2.10: Evolution de $\log L^{16}$ en fonction du nombre de carbone des n-alcanes.

Nous pouvons constater que pour l'échantillon CTP9/PAN1, l' et γ_s^d suivent logiquement la même évolution: l' et γ_s^d diminuent lorsque la température d'analyse augmente. Il en est de même lorsque nous comparons les valeurs de l' et γ_s^d obtenues pour les trois échantillons à une température de 140°C: ces valeurs sont corrélées. Ces deux paramètres sont donc équivalents. De ces observations, il apparaît que les méthodes CGI-DI et LSER sont équivalentes pour caractériser les interactions dispersives lorsque des alcanes linéaires, *uniquement*, sont utilisés.

	Température de la colonne (°C)	γ_s^d (mJ/m ²)	l'	l
CTP	140	314	1,72	1.45
CTP9/PAN1	140	166	1,26	1.23
	100	175	1,48	1.41
	80	186	1,64	1.51
CTP3/PAN1	140	227	1,46	1.81

Tableau 2.7: Comparaison de l' , l et γ_s^d .

Lorsque toutes les sondes sont utilisées, nous obtenons le paramètre l d'après l'équation LSER (2.22) et constatons que celui-ci est différent de l' (déterminé à partir de n-alcanes uniquement). Chaque échantillon a un comportement qui lui est propre: ainsi lorsque $r = 0$, $l = l'$; lorsque $r < 0$, l et l' sont différents. Rappelons que le coefficient l déterminé à partir de l'équation LSER inclut non seulement les effets dispersifs de la sonde mais aussi d'autres propriétés comme la géométrie de la molécule⁴³. D'autre part, pour certaines sondes, le descripteur $\log L^{16}$ a été obtenu à partir d'une équation dans laquelle R_2 est présent⁴⁴. Il est donc tout à fait possible que des effets de répulsion entre les deux descripteurs existent.

Il apparaît donc que le coefficient l déterminé par l'équation LSER complète ne fournit pas uniquement des informations sur l'effet dispersif dans le cas des matériaux étudiés.

6.2 Etude des interactions spécifiques

La détermination des interactions spécifiques (i.e. ΔG_a^{sp}) a été effectuée en utilisant l'approche proposée par Donnet²⁴. L'étude des interactions spécifiques à différentes températures pour l'échantillon CTP9/PAN1 nous a montré que l'échantillon présentait un caractère acide et basique. Par ailleurs, ce matériau peut interagir avec des systèmes de type π . Cependant, quelle que soit la température d'analyse, nous n'avons pas observé de variation d'acidité ou de basicité. Les mêmes conclusions ont été trouvées par la méthode LSER qui montre cependant que les interactions entre les sondes basiques et les groupements de surface acides de l'échantillon diminuent pour la température la plus élevée (140°C).

Lorsque nous avons étudié et comparé les trois échantillons à 140°C, ils présentaient un caractère acide et basique mais nous n'avons pas trouvé d'évolution remarquable. Des résultats similaires ont été obtenus par la méthode LSER. Par contre, Burg et al.⁴⁵ ont mis en évidence l'existence de corrélations entre ΔG_a^{sp} déterminé par CGI et les coefficients LSER. Dans notre cas, seul le coefficient LSER $-a-$ est corrélé avec les valeurs de ΔG_a^{sp} (coefficient de corrélation: 0,74), et cela pour les trois échantillons, ce qui semble montrer que ces échantillons présenteraient un caractère basique. De tels résultats ont été obtenus pour des matériaux carbonés⁴¹ et pour le graphite qui peuvent se comporter comme des accepteurs ou des donneurs d'électrons⁴⁶. Ces résultats suggèrent alors que les propriétés basiques des échantillons étudiés sont sans doute une caractéristique de la matrice carbonée. Quant au caractère acide des échantillons, il peut être attribué aux groupements oxygénés de surface probablement produits lors de la préparation des cokes.

Nous voyons donc que les deux méthodes présentées nous permettent de déterminer les interactions polaires et non polaires qui ont lieu lors du processus d'adsorption des sondes sur ces matériaux. Cependant la méthode LSER est plus complète dans le sens où elle permet de séparer la contribution des interactions spécifiques en plusieurs termes d'interactions tels que les interactions de dipolarité/polarisabilité, la basicité...L'équation LSER inclut de plus des propriétés moléculaires des sondes comme la géométrie par exemple.

L'étude des propriétés dispersives et spécifiques des échantillons CTP/PAN suivant les deux approches:

- i) a permis de mettre en évidence l'existence de sites très énergétiques;
- ii) a permis de caractériser la rugosité de surface des échantillons qui est liée indirectement au pourcentage d'azote donc à l'évolution de la microtexture des matériaux;
- iii) a montré les propriétés à la fois acide et basique des échantillons caractérisant d'une part les propriétés basiques de la matrice (donneuse d'électrons) et d'autre part les propriétés acides (groupements fonctionnels).

Références

- ¹ L. Cossarutto, Equilibre et cinétique d'adsorption de sondes moléculaires sur charbons actifs commerciaux, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, 2000.
- ² C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon* 30, 797, 1992.
- ³ F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, M.V. Lopez-Ramon, *Carbon* 39, 2231, 2001.
- ⁴ A.M. Fuente, G. Pulgar, F. Gonzales, C. Pesquera, C. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 208 35, 2001.
- ⁵ L. Cossarutto, C. Vagner, G. Finqueneisel, J.V. Weber, T. Zimny, *Appl. Surface Sci.* 177, 207, 2001.
- ⁶ C. Herry, M. Baudu, D. Raveau, *Carbon* 39 1879, 2001.
- ⁷ A.V. Kiselev, in: Giddings JC, Keller RA, editors, *Advances in Chromatography*, New-York: Marcel Dekker, 1967.
- ⁸ J.R. Conder, C.L. Young, *Physicochemical Applications of Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1979.
- ⁹ G.M. Dorris, D.G. Gray, *J. Colloid Interf. Sci.* 77, 355, 1980.
- ¹⁰ C. Saint-Flour, E. Papirer, *J. Colloid Interf. Sci.* 91, 69, 1983.
- ¹¹ M. Sidqi, H. Balard, E. Papirer, A. Tuel, H. Hommel, A.P. Legrand, *Chromatographia* 27, 311, 1989.
- ¹² H. Balard, E. Papirer, *Progress in Organic Coating*, 22, 1, 1993.
- ¹³ A. van Asten, N. van Veenendaal, S. Koster, *J. Chromatogr. A.* 888, 175, 2000.
- ¹⁴ P.E. Vickers, J.F. Watts, C. Perruchot, M.M. Chehimi, *Carbon* 38, 675, 2000.
- ¹⁵ P. Uhlmann, S. Schneider, *J. Chromatogr. A* 969 (1-2), 73, 2002.
- ¹⁶ T. Hamieh, J. Schultz, *J. Chromatogr. A* 969 (1-2), 17, 2002.
- ¹⁷ M.H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.* 22, 73, 1993.
- ¹⁸ F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* 56, 40, 1964.
- ¹⁹ F.M. Fowkes, *J. Adhesion* 4, 152, 1972.
- ²⁰ J. Schultz, L. Lavielle, C. Martin, *J. Adhesion* 23, 45, 1987.
- ²¹ P. Mukhopadhyay, H.P. Schreiber, *Colloids Surf. A* 100, 47, 1995.
- ²² D.J. Brookman, D.T. Sawyer, *Anal. Chem.* 40, 106, 1968.

-
- ²³ A.V. Kiselev, "Gas Chromatography 1964", A. Goldup, Ed., Institute of Petroleum, London, 239, 1965.
- ²⁴ J.B. Donnet, S.J. Park, H. Balard, *Chromatographia* 31, 434, 1991.
- ²⁵ S. Dong, M. Brendle, J.B. Donnet, *Chromatographia* 28, 85, 1989.
- ²⁶ E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, H. Balard, *Carbon* 37, 1265, 1999.
- ²⁷ J. Machnikowski, B. Grzyb, J.V. Weber, E. Frackowiak, J.N. Rouzard, F. Béguin, *Soumise à Electrochimica Acta*.
- ²⁸ *Handbook of Chemistry and Physics*, 73RD Ed., 1992-1993.
- ²⁹ M.J. Kamlet, R.W. Taft, J.L.M. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* 825, 91, 1977.
- ³⁰ M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6027, 1977.
- ³¹ M.J. Kamlet, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 377, 1976.
- ³² M.J. Kamlet, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2886, 1976.
- ³³ M.H. Abraham, J.C. McGowan, *Chromatographia* 23, 243, 1987.
- ³⁴ M.H. Abraham, P.L. Grellier, R.A. McGill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 797, 1987.
- ³⁵ M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M. Doherty, W.J. Shuely, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1471, 1990.
- ³⁶ M.H. Abraham, R.M. Doherty, M.J. Kamlet, *Chemistry in Britain*, 551, 1986.
- ³⁷ M.H. Abraham, P.L. Grellier, V. Prior, J.J. Morris, P.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 4, 521, 1990.
- ³⁸ M.H. Abraham, P.L. Grellier, D.V. Prior, J.J. Morris, P.J. Taylor, P.P. Duce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 699, 1989.
- ³⁹ M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M. Doherty, W.J. Shuely, *J. Chromatogr.* 587, 213, 1991.
- ⁴⁰ M.H. Abraham, C.M. Du, J.W. Grate, R.A. McGill, W.J. Shuely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; 24: 1863, 1993
- ⁴¹ J.W. Grate, M.H. Abraham, C.M. Du, R.A. McGill, W.J. Shuely, *Langmuir* 11(6): 2125, 1995.
- ⁴² S.D. Martin, C.F. Poole, M.H. Abraham, *J. Chromatogr. A* 805, 217, 1998.
- ⁴³ P. Burg, D. Cagniant, *Carbon* 41, 1031, 2003.
- ⁴⁴ M.H. Abraham, G.S. Whiting, *J. Chromatogr.* 594, 229, 1992.
- ⁴⁵ P. Burg, M.H. Abraham, D. Cagniant. *Carbon* 41(5), 867, 2003.
- ⁴⁶ E. Forgasc, *J Chromatogr A* 975, 229, 2002

CHAPITRE 3

Equilibre d'adsorption de la vapeur d'eau

1 Introduction

Avant d'aborder le comportement de la vapeur d'eau sur les matériaux carbonés, il est important de parler d'une caractéristique relative à la molécule d'eau: la liaison hydrogène.

L'eau est une molécule polaire, la charge partielle négative étant placée sur l'atome d'oxygène et la charge partielle positive répartie sur les deux atomes d'hydrogène. Ainsi l'eau forme un dipôle permanent. Les molécules d'eau peuvent se lier entre elles par des liaisons hydrogène établies entre l'oxygène d'une molécule (en rouge) et l'hydrogène d'une autre molécule (en vert) (Figure 3.1). Il s'agit d'une liaison hydrogène intermoléculaire dont l'énergie est de 16,7 kJ/mol, alors que celle d'une liaison covalente oxygène-hydrogène est de 459,8 kJ/mol.

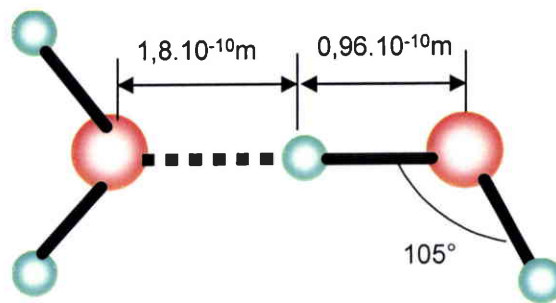


Figure 3.1: Géométrie schématique de la molécule d'eau et de la liaison hydrogène.

De telles liaisons peuvent exister dans la vapeur d'eau, mais l'énergie d'agitation des molécules y étant supérieure à l'énergie de ces liaisons, les molécules ne peuvent s'associer en grand nombre.

Dans l'eau liquide, le nombre moyen statistique de liaisons hydrogène est de 3,4 pour chaque molécule car l'agitation thermique est encore importante. Mais la structure de l'eau à l'état liquide reste encore hypothétique et de nombreuses représentations ont été proposées. Un de ces modèles admet que les molécules d'eau sont rassemblées par amas flottant au milieu de molécules d'eau isolées. Ces amas constitués d'un nombre variable de molécules d'eau auraient une structure mouvante, se brisant et se reformant perpétuellement.

Dans la glace, chaque molécule d'eau peut établir jusqu'à 4 liaisons hydrogène. L'agitation thermique des molécules est réduite de telle sorte qu'une structure rigide organisée apparaît (assemblage de tétraèdres).

En résumé, l'eau est la seule molécule à développer un aussi grand nombre de liaisons hydrogène lui conférant ainsi des propriétés très particulières.

D'un point de vue industriel, il est clairement démontré que la vapeur d'eau réduit fortement les capacités d'adsorption des charbons actifs, cela d'autant plus que le taux d'humidité est élevé^{1,2} (Humidité relative > 70%). Ceci se remarquera par exemple dans l'évolution des courbes de percée de COV en présence (ou non) de vapeur d'eau (Figure 3.2).

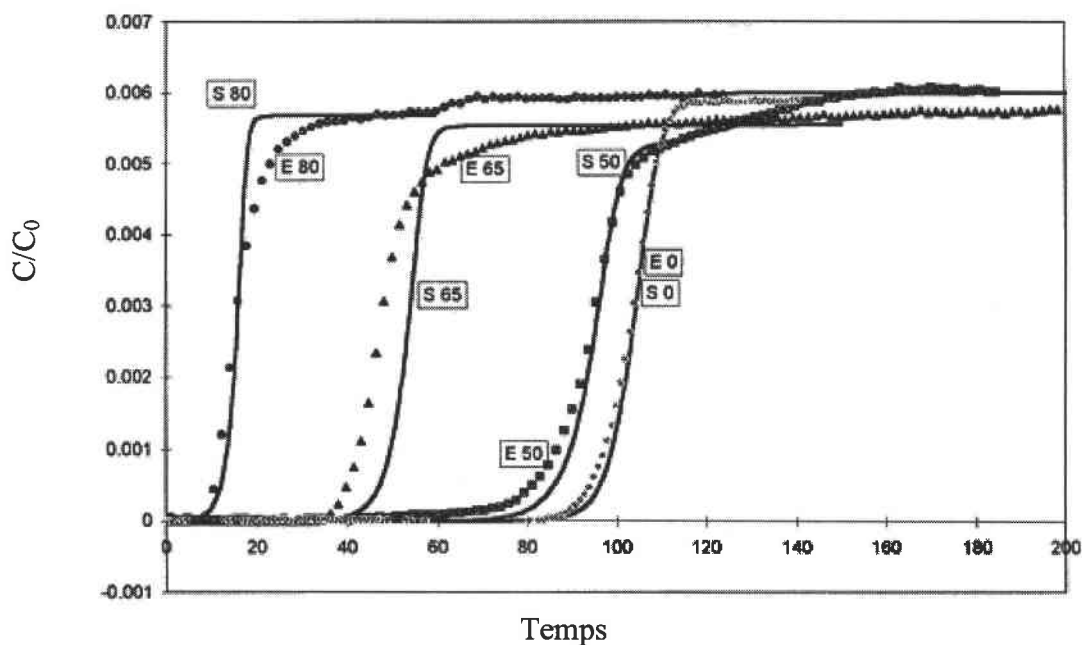


Figure 3.2: Courbes de percées obtenues pour le 2-chloropropane avec un taux d'humidité variant de 0 (E0) à 80% (E80)¹.

En général, en présence de vapeur d'eau les temps de percée sont réduits ce qui diminue alors les performances des filtres à C.A (Figure 3.2). Par ailleurs, il a été montré que de faibles teneurs en humidité étaient aussi responsables d'un effet important sur la sélectivité et la capacité des charbons actifs lors de l'élimination de mélanges de contaminants organiques et inorganiques³.

Cette affinité entre la vapeur d'eau et la matrice carbonée provient non seulement du caractère polaire de la molécule d'eau mais aussi de l'hétérogénéité de surface des charbons actifs.

C'est pourquoi il est important de caractériser l'adsorption de la vapeur d'eau sur la matrice carbonée. Certaines questions viennent alors à l'esprit : comment s'organisent les molécules d'eau dans les pores ? Quels facteurs influencent l'adsorption (les groupements de surface, la

densité de ces groupements etc.) ? Afin de répondre à ces questions de nombreuses études ont été menées.

2 Bibliographie sur les études de l'adsorption de l'eau

Kiselev⁴ fut un des pionniers et montra le contraste existant entre le comportement de l'eau et celui de l'hexane lors de l'adsorption sur du graphite (adsorbant apolaire). Dans le cas du *n*-hexane, les interactions dispersives avec le graphite sont fortes et conduisent à une quantité adsorbée significative pour des pressions relatives faibles. Par contre, les interactions dispersives sont faibles pour l'eau et la quantité adsorbée pour $P/P_0 < 0,5$ est très proche de zéro. Dans une étude plus poussée, Walker et Janov⁵ étudièrent un matériau carboné non poreux, le "graphone". Ce charbon fut activé physiquement en présence d'oxygène afin d'obtenir différents taux d'usure. Lors de l'étude des isothermes d'adsorption de l'eau, ces auteurs montrèrent que le nombre de molécules d'eau adsorbées était lié au nombre de sites oxygénés présents à la surface du charbon activé. Comme nous le verrons par la suite, ces groupements oxygénés de surface ainsi que d'autres groupements sont appelés les **centres primaires d'adsorption**.

Bandosz et al.⁶ étudient depuis plusieurs années les performances de C.A dans l'adsorption de l'eau. Ils montrent ainsi que le nombre de molécules d'eau adsorbées pour une pression relative inférieure à 0,3 est directement lié aux interactions qui ont lieu entre les molécules d'eau et les fonctions oxygénées présentes à la surface du C.A. Cela est notamment le cas lorsque l'adsorption d'eau a lieu sur des C.A oxydés à l'aide d'acide nitrique et de peroxyde d'hydrogène et provenant de précurseurs différents. Pour $P/P_0 > 0,9$ l'adsorption des molécules d'eau provient d'effets combinés de la chimie de surface et de la porosité. L'oxydation de ces charbons provoque un changement de la microstructure mais aussi des groupements fonctionnels de surface. Dans le but de montrer l'influence des fonctions de surface, une étude⁷ a été menée en préadsorbant une faible quantité de méthanol sur un C.A. Les isothermes d'adsorption d'eau ont été mesurées par la suite. Il en résulte une quantité d'eau adsorbée plus faible pour le charbon "préadsorbé", à pression relative faible. En effet, les centres primaires d'adsorption sont déjà occupés par les molécules de méthanol, ce qui réduit les interactions entre les molécules d'eau et la surface carbonée. Cela prouve donc l'importance des centres primaires lors de l'adsorption de l'eau. Mais, l'étude des isothermes d'adsorption seule se révèle être insuffisante pour tirer des conclusions définitives.

Une approche plus complète menée par Salame et al.⁸ montre comment certaines modifications de la surface carbonée peuvent affecter l'adsorption d'eau. Le charbon actif étudié est « lavé » avec du méthanol, puis les quantités d'eau adsorbées par le charbon « lavé » et son précurseur sont comparées. La quantité d'eau adsorbée par le charbon « lavé » est la plus faible. L'auteur suggère que durant le lavage, une estérification entre les sites carboxyliques (centres primaires) et le méthanol se produit. La quantité d'eau adsorbée par la suite sera donc plus faible car le nombre de sites primaires sera diminué.

La spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS) est une méthode de caractérisation très adaptée pour décrire la chimie de surface des charbons actifs^{9,10}. Aussi, afin d'expliquer les effets de la structure poreuse et des états d'oxydation de surface de charbons actifs sur l'adsorption de l'eau, les données obtenues par XPS ont été corrélées avec celles relatives aux isothermes d'adsorption de l'eau¹¹. Les résultats montrent que pour de faibles pressions relatives, la quantité adsorbée est la plus importante pour les échantillons présentant la surface la plus faible, mais avec le nombre de sites primaires le plus élevé.

Par ailleurs la calorimétrie d'immersion dans des liquides polaires donne un aspect complémentaire de la caractérisation de la surface des charbons actifs. Dans ce cas, les interactions spécifiques entre les molécules de liquide et les centres actifs à la surface du solide jouent un rôle majeur. De ce fait, l'effet induit par les différents groupements oxygénés de surface sur les enthalpies d'immersion dans des liquides de différentes polarités (benzène, eau et méthanol) a été étudié par Barton¹² et al. pour le graphite et par Rodriguez-Reinoso et al.¹³ pour un C.A préparé par activation à la vapeur d'eau puis oxydé par la suite à l'acide nitrique. Encore une fois, le rôle joué par les groupements oxygénés de surface est évident dans le cas de l'eau. Ils montrent ainsi qu'une augmentation importante de l'enthalpie d'immersion est obtenue pour le charbon actif oxydé. Cette valeur diminue ensuite de manière significative lorsque cet échantillon est chauffé à une température supérieure à 500°C car une partie des groupements oxygénés diminue. Enfin, pour une température supérieure à 900°C, la majeure partie des groupements oxygénés est éliminée et le charbon se comporte alors comme du graphite.

Concernant le rôle de la texture du matériau, les recherches sont basées principalement sur l'état physique des molécules d'eau adsorbées dans des pores étroits.

L'étude de la structure intermoléculaire de l'eau dans les micropores par diffraction de rayons X (DRX) s'est répandue ces dernières années^{14,15}. L'interprétation des données obtenues par DRX selon une procédure sophistiquée montre la présence d'une structure ordonnée des

molécules d'eau dans les micropores à 30°C. L'eau adsorbée a une structure ordonnée mais moins que la glace. Ce que confirme la technique SAXS (dispersion in-situ des rayons X aux petits angles) qui permet d'obtenir des informations sur la forme et la taille de ces molécules assemblées¹⁶. Ainsi, la structure de l'eau à l'état adsorbé a été étudiée par SAXS sur différentes fibres activées de carbone constituées de pores de différentes largeurs. L'application de l'analyse de Ornstein-Zernike sur les données de SAXS permet de montrer que pour l'échantillon contenant les pores les plus larges, les mécanismes d'adsorption et de désorption sont différents. Lors de l'adsorption, les molécules d'eau s'adsorbent dans les pores sous la forme d'agrégats stables, alors que la désorption procède suivant une évaporation moléculaire uniforme.

Outre les études expérimentales permettant de comprendre le comportement de la vapeur d'eau vis-à-vis des C.A, de nombreux auteurs ont tenté d'expliquer le mécanisme d'adsorption de l'eau à l'aide de modèles. La prochaine partie aborde donc brièvement les différentes approches utilisées.

3 Quelques modèles d'isothermes d'adsorption de l'eau

Parmi les différentes approches utilisées pour décrire le mécanisme d'adsorption de l'eau sur les C.A, celle de Dubinin-Serpinsky¹⁷ est sans doute l'une des plus utilisées. Selon Dubinin et al.¹⁸, les molécules d'eau s'adsorbent en premier lieu sur les groupements oxygénés de surface appelés centres primaires d'adsorption. Puis chaque molécule d'eau adsorbée à la surface du matériau devient un second centre d'adsorption (centre secondaire) qui est alors capable de former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau. Basée sur cette analyse, l'équation décrivant les conditions dynamiques d'équilibre s'écrit:

$$k_2 \cdot (a_0 + a) \cdot (1 - ka)h = k_1 \cdot a \quad 3.1$$

Les paramètres utilisés dans cette équation sont : le nombre de centres primaires d'adsorption a_0 qui représente le nombre de groupements oxygénés de surface, la quantité adsorbée a pour une pression relative h , k_2 et k_1 représentant des constantes cinétiques d'adsorption et de désorption respectivement, le terme $(1-ka)$ prend en compte la diminution du nombre de centres d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement.

Pour des charbons actifs contenant un faible pourcentage en oxygène, l'équation de Dubinin-Serpinsky (D.S.) est en accord avec les données expérimentales. Cependant cette équation

décrit un domaine limité de l'isotherme expérimentale ($0,4 < P/P_0 < 0,8$). De plus, pour des pourcentages importants en groupements fonctionnels, cette même équation ne s'applique plus. Evans¹⁹ fut un des premiers à mentionner ce point pour des charbons actifs fortement oxydés. Barton et al.²⁰ montrèrent par ailleurs que l'équation proposée par Dubinin et al. n'était pas applicable pour tous les charbons actifs.

Plusieurs difficultés apparaissent donc dans l'utilisation de l'équation de D.S. D'une part le modèle n'est pas satisfaisant pour décrire la partie initiale de l'isotherme, d'autre part pour des charbons contenant un nombre de centres primaires importants, l'équation de D.S ne s'applique plus.

Récemment, l'attention a été portée sur des charbons actifs oxydés, pour lesquels les isothermes d'adsorption d'eau obtenue étaient de type IV²¹. Stoeckli montra comment cette isotherme pouvait être décomposée suivant des contributions d'isothermes de types I et V.

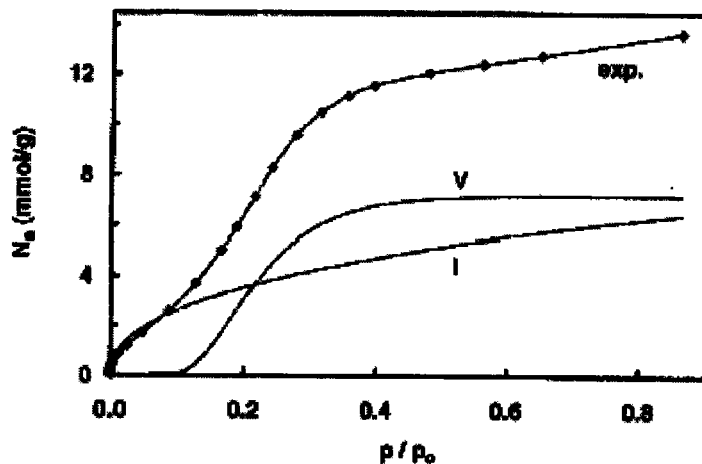


Figure 3.3: Isotherme d'adsorption de l'eau sur un CMS (carbone à propriétés d'exclusion) oxydé à 293K et sa décomposition suivant des contributions de types I et V²¹.

Pour des pressions relatives faibles, l'isotherme présente une section initiale de type Langmuir reflétant la saturation des groupements oxygénés par les molécules d'eau, puis se comporte comme une isotherme de type V pour des pressions plus élevées. Cette approche fut également largement utilisée par Carrasco-Marín et al.²².

Une autre approche décrivant l'isotherme de type V a été utilisée par Talu et Meunier²³. Trois paramètres sont alors utilisés : la constante de Henry, la capacité à saturation et la constante de réaction de formation des clusters dans les micropores. L'équation prend alors la forme suivante :

$$P = \frac{H\Psi}{(1 + K \cdot \Psi) \cdot \exp(\Psi / N_m)} \quad 3.2$$

où **H** représente la constante de Henry, **K** la constante de réaction de formation des clusters dans les micropores, **Ψ** le taux de recouvrement à la pression **P** et **N_m** la capacité à saturation. La théorie suppose que pour des pressions relatives faibles, les interactions verticales *molécules d'eau/surface carbonée* sont prépondérantes. Puis pour des taux de recouvrement intermédiaires (au niveau du point d'inflexion), les molécules d'eau adsorbées forment des clusters via des liaisons hydrogène. Enfin, pour **P/P₀** élevées, lorsque le plateau est atteint, l'adsorption est imposée par le volume microporeux. Pour tester cette équation, différents matériaux carbonés, dont un C.A contenant un nombre important de groupements carboxyliques à la surface, ont été utilisés. Ces matériaux présentaient tous des isothermes de type V et une bonne corrélation entre le modèle et l'expérience a été obtenue sur tout le domaine de pression relative. Néanmoins la théorie sous-estime la quantité adsorbée pour des pressions relatives faibles.

Récemment Do et Do²⁴ ont proposé un modèle décrivant l'équilibre d'adsorption de l'eau sur les C.A. Ce modèle prévoit que les molécules d'eau s'adsorbent sur les centres primaires d'adsorption en premier lieu. L'adsorption par la suite de nouvelles molécules d'eau sur celles déjà adsorbées va conduire à la formation de clusters. Lorsqu'un îlot atteint une taille critique, une entité moléculaire constituée de cinq molécules d'eau se détache et pénètre dans les micropores. Ce pentamère possède une énergie dispersive suffisamment élevée pour rester à l'intérieur du pore. L'équation prend la forme suivante :

$$C_\mu = C_{\mu S} \frac{K_\mu \sum_{i=6}^n x^i}{K_\mu \sum_{i=6}^n x^i + \sum_{i=6}^n x^{i-5}} + S_0 \frac{K_f \sum_{i=1}^n ix^i}{1 + K_f \sum_{i=1}^n x^i} \quad 3.3$$

C_μ représente la quantité totale de molécules d'eau adsorbée à la pression relative **x**, **S₀** la concentration en groupements fonctionnels, **K_f** la constante d'équilibre de chimisorption, **K_μ**

la constante d'équilibre dans les micropores et $C_{\mu S}$ la quantité d'eau adsorbée dans les micropores. Le premier terme du membre de droite de l'égalité décrit l'adsorption des pentamères dans les micropores et le second terme représente l'influence des fonctions de surface et est homogène à l'équation BET.

Neitsh et ses collaborateurs²⁵ ont par la suite modifié ce modèle en faisant l'hypothèse que la taille des clusters d'eau pouvait être variable. D'après leurs résultats, la taille du cluster devrait être plus grosse pour des charbons ayant un faible nombre de sites primaires.

Cossarutto et al.²⁶ ont remplacé le second terme de l'équation de Do par l'équation de Langmuir en conservant cependant le concept de la formation d'un pentamère. Ils ont appliqué ce modèle sur une série de charbons activés à des taux d'usure différents et ont montré que ce modèle était corrélé avec les résultats expérimentaux.

Nous avons modifié le modèle de Cossarutto pour décrire les données relatives aux isothermes d'adsorption de l'eau sur les échantillons que nous avons utilisés²⁷. Cette approche sera développée par la suite.

Les techniques de simulation moléculaire sont aussi largement utilisées dans l'étude des mécanismes d'adsorption de l'eau. Muller et al.^{28,29} et McCallum et al.³⁰ les ont utilisées pour des charbons actifs ayant des densités variables de sites actifs. L'objectif de ces études était d'évaluer l'effet des sites actifs sur l'adsorption de l'eau. Ces résultats ont été obtenus pour deux "arrangements" différents des sites à la surface du matériau : dans un cas les sites sont placés régulièrement sur la surface, dans l'autre cas les sites sont placés aléatoirement. Les résultats ont montré que l'adsorption dépendait fortement de l'arrangement géométrique des sites actifs à la surface du charbon actif mais aussi du nombre de sites.

Le comportement de l'adsorption de mélange eau-méthane sur charbon actif a été simulé³¹. A nouveau, l'adsorption des deux sondes est fortement influencée par la densité des sites actifs de surface, les molécules d'eau étant les plus fortement adsorbées. Cette observation confirme bien l'existence de clusters d'eau qui boucheraient les pores, diminuant alors la surface d'adsorption pour d'autres sondes, dans ce cas le méthane.

Plus récemment, une combinaison *modèles moléculaires/technique de simulation moléculaire* a été utilisée dans le but d'examiner l'influence de sites polaires (OH, C=O, COOH) présents à la surface de charbons actifs pour l'adsorption de l'eau³². Les résultats montrent encore une fois qu'aux faibles pressions relatives, la quantité d'eau adsorbée est principalement influencée par le nombre de sites de surface, mais que la nature du groupement fonctionnel oxygéné n'a pas une réelle influence.

Nous constatons que malgré la richesse d'informations que nous fournissent les données expérimentales (analyse des isothermes d'adsorption, étude calorimétrique...), les simulations moléculaires offrent la possibilité d'étudier des phénomènes précis lors de l'adsorption de l'eau sur les charbons actifs. Cela nous montre que ces techniques sont complémentaires pour obtenir une image la plus proche possible des phénomènes complexes qui se produisent lors de l'adsorption de l'eau.

Grâce à l'ensemble des techniques mises en oeuvre, les auteurs s'accordent, à ce jour, sur un mécanisme général d'adsorption de l'eau sur un C.A. La Figure 3.4 nous montre les différentes étapes.

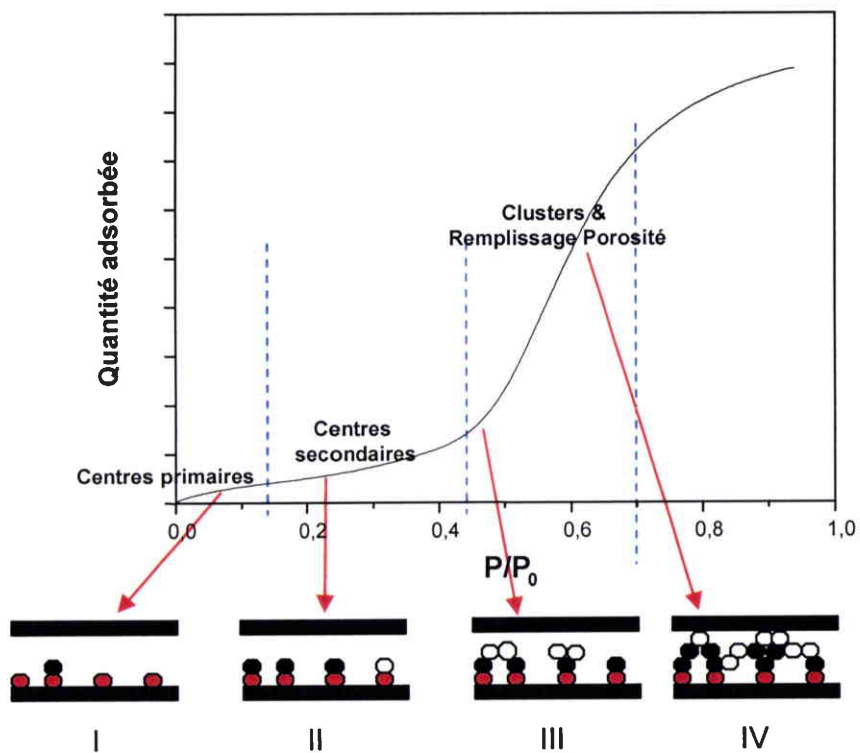


Figure 3.4: Mécanisme possible pour l'adsorption de l'eau sur un C.A.

Les cercles rouges représentent les centres primaires d'adsorption, les cercles noirs représentent les centres secondaires et les cercles blancs, les molécules d'eau qui s'adsorbent sur les centres secondaires.

Pour $P/P_0 < 0,1$, les molécules d'eau s'adsorbent sur les **centres primaires** d'adsorption (groupements de surface) (I). Puis chaque molécule d'eau adsorbée à la surface du matériau devient un second centre d'adsorption (**centre secondaire**) (II). Lorsque la pression augmente d'autres molécules d'eau vont s'adsorber sur ces sites secondaires, puis s'associent par la suite via des liaisons hydrogène pour former des **clusters** (agrégats) (III). Pour $P/P_0 > 0,5$ le remplissage de la porosité a lieu (IV). Enfin, la capacité d'adsorption est imposée par le volume poreux total pour des pressions proches de la saturation.

4 Equilibre de la vapeur d'eau en mode statique

Rappelons qu'avant chaque expérience l'échantillon est dégazé à 150°C pendant 10 heures sous un vide de 10^{-7} mbar. La masse d'échantillon varie de 50 à 100 mg. La température pour toutes les expériences est de 25°C. Le critère d'équilibre (lié aux paramètres de convergence et permettant de décrire l'équilibre thermodynamique) est de 90% pour toutes les expériences.

4.1 Influence du taux d'usure

Rappelons que les échantillons NC sont essentiellement microporeux et qu'ils se caractérisent par un taux d'usure croissant (de NC50 à NC100). L'influence du taux d'usure sur le comportement de l'adsorption de la vapeur d'eau est illustrée Figure 3.5. Les isothermes d'adsorption obtenues en mode statique sont de type V pour les quatre échantillons étudiés, ce qui est en accord avec la littérature^{11, 33}. En effet pour des charbons microporeux, l'eau présente généralement une isotherme de type V, avec une quantité adsorbée faible pour des pressions relatives peu élevées, suivie par un point d'inflexion situé pour $P/P_0 \sim 0,5$: cette forme d'isotherme étant une conséquence directe de la nature hydrophobe de la surface du charbon actif³⁴. Par ailleurs, ces échantillons présentent tous une hystérèse (non représentée sur la figure). La présence de cette dernière est la conséquence d'un mécanisme de remplissage et de vidange des pores différent.

A partir des isothermes d'adsorption, plusieurs observations peuvent être faites. Constatons tout d'abord que la prise de masse débute à la même pression relative pour tous les échantillons ($P/P_0 \sim 0,5$) et que la partie montante de l'isotherme se situe dans l'intervalle $0,5 < P/P_0 < 0,65$. Cette prise de masse correspond à la croissance des clusters de molécules d'eau puis à l'association de ces derniers conduisant alors à la formation de ponts avec leurs

voisins ou avec des clusters situés sur la paroi opposée du pore. Il est intéressant de remarquer que dans ce domaine la quantité de vapeur d'eau adsorbée est inversement proportionnelle au volume microporeux.

En effet, les quantités adsorbées suivent l'ordre: NC50>NC60>NC80~NC100. Cet ordre est logiquement relié au fait que l'échantillon NC50 contienne les pores les plus énergétiques (confirmé par chromatographie gazeuse en phase inverse³⁵) et le taux d'oxygène le plus important. L'adsorption des molécules d'eau en sera alors facilitée.

A partir de $P/P_0 \sim 0,65$, la situation s'inverse et la quantité adsorbée à saturation est corrélée avec le volume poreux des échantillons. Notons cependant que les isothermes correspondant aux échantillons NC80 et NC100 se superposent, malgré des propriétés texturales différentes (surface BET par exemple).

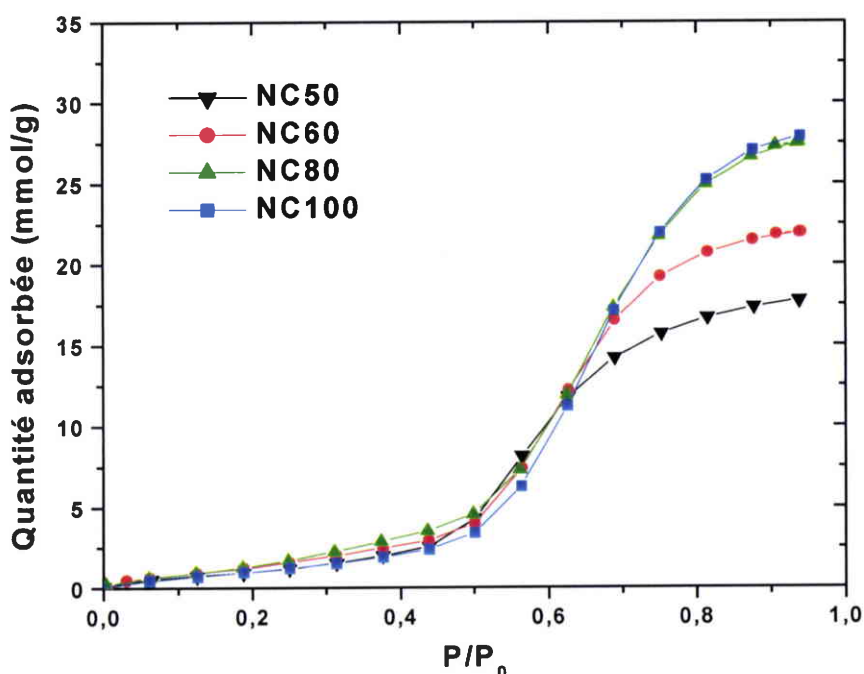


Figure 3.5: Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C sur les échantillons NC obtenues en mode statique.

4.2 Influence de la texture poreuse

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à 25°C obtenues en mode statique pour les échantillons NC100 et CECA sont représentées Figure 3.6.

Suivant la nature du charbon actif (principalement liée aux précurseurs et au mode de préparation), la forme des isothermes d'adsorption varie considérablement. Comme nous l'avons déjà vu, l'isotherme obtenue dans le cas de l'échantillon microporeux (NC100) est de type V. L'isotherme obtenue dans le cas de l'échantillon CECA est de type III. Ce type d'isotherme est fréquemment rencontré pour des échantillons mésoporeux³⁶. Constatons que pour des valeurs de $P/P_0 < 0,5$, les isothermes d'adsorption se superposent malgré des propriétés texturales différentes, avec une prise de masse déplacée vers des pressions relatives plus élevées pour l'échantillon CECA. Dans ce cas la distribution de la taille des pores est un facteur important: l'échantillon NC100 contient des micropores plus petits que l'échantillon CECA. La prise de masse débutera donc à des pressions relatives plus faibles pour l'échantillon NC100. Aux pressions relatives proches de la saturation, l'échantillon CECA ne présente pas de plateau: l'adsorption est infinie. Par conséquent, la quantité adsorbée par l'échantillon CECA (38 mmol/g) est plus importante comparée à celle de l'échantillon NC100 (27 mmol/g). En effet, dans le cas de l'échantillon CECA le remplissage de la porosité aux pressions proches de la saturation se fait au niveau des micropores et des mésopores.

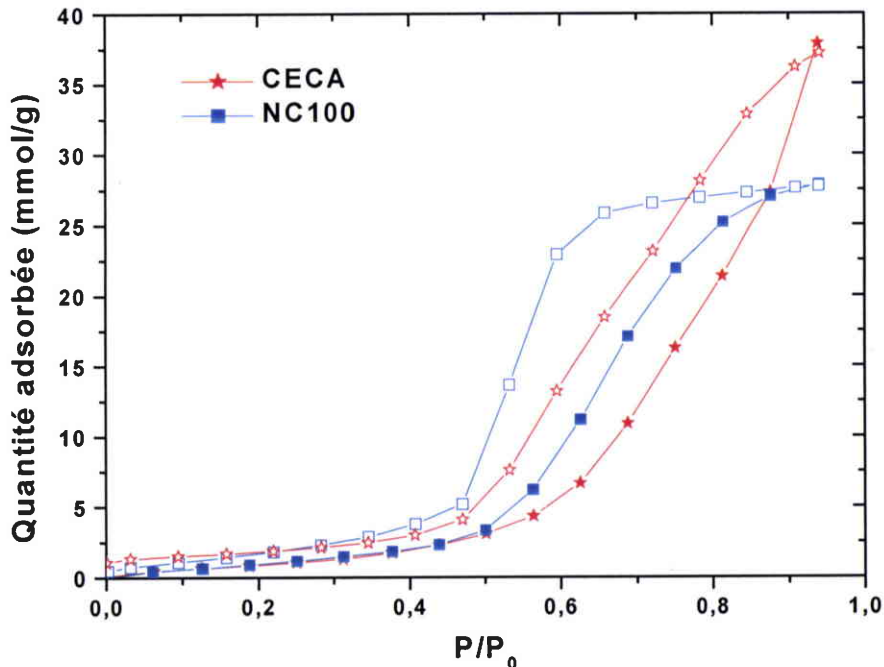


Figure 3.6: Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau sur les échantillons NC100 et CECA obtenues en mode statique à 25°C.

Les symboles fermés et ouverts représentent l'adsorption et la désorption respectivement.

4.3 Influence des fonctions de surfaces

La fibre de carbone activée Ex-rayonne se rapproche d'un matériau microporeux et contient un pourcentage significatif d'oxygène (7,4%). L'adsorption de l'eau étant contrôlée, aux faibles pressions relatives, par la formation de liaisons hydrogène avec les groupements de surface, il nous a semblé judicieux de comparer les isothermes de la vapeur d'eau obtenues pour cette fibre avec un charbon actif microporeux, mais de teneur faible en oxygène comme l'échantillon NC100 (Figure 3.7).

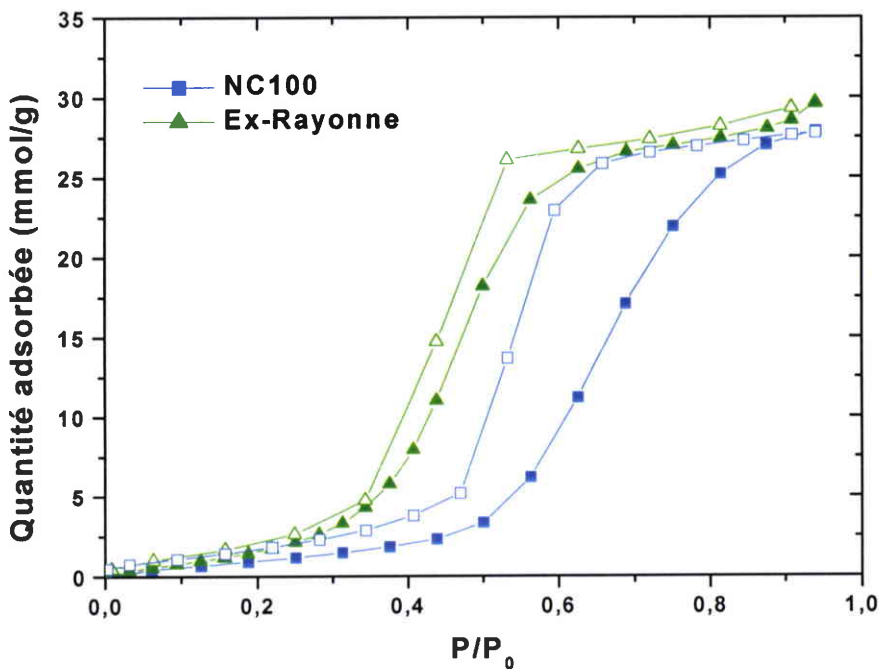


Figure 3.7: Isothermes à 25°C de la vapeur d'eau sur les échantillons NC100 et Ex-rayonne.

Les symboles fermés et ouverts représentent l'adsorption et la désorption respectivement.

Comme l'échantillon NC100, la fibre de carbone Ex-rayonne affiche une isotherme de type V. Néanmoins, pour $P/P_0 \sim 1$, l'isotherme d'adsorption de la fibre n'atteint pas un plateau : ce phénomène est attribuable à l'adsorption des molécules d'eau dans les mésopores correspondant à la condensation capillaire³⁴.

Constatons que pour les pressions relatives faibles, les quantités adsorbées par la fibre sont supérieures à celles adsorbées par le charbon actif NC100. De même la partie montante de l'isotherme est déplacée vers des pressions relatives plus basses.

Rappelons qu'aux faibles pressions relatives, l'adsorption des molécules d'eau est gouvernée par la présence des centres primaires d'adsorption. Cela laisse suggérer que la fibre contiendrait un nombre plus important de centres primaires et que la distance moyenne entre ces derniers serait plus faible: la formation des ponts entre clusters puis le remplissage de la microporosité en serait alors facilitée. D'où le déplacement de l'isotherme vers de plus basses pressions relatives.

L'influence de la taille des pores est également importante: on la retrouve sur la forme des courbes d'hystérèses. Pour l'échantillon ex-rayonne, la branche de désorption est pratiquement superposée à la courbe d'adsorption: l'hystérèse est étroite. Concernant l'échantillon NC100, l'hystérèse est beaucoup plus large. Iiyama et al.¹⁶ ont montré que l'hystérèse dépend de la largeur des pores: dans le cas d'un système poreux étroit, la branche de désorption se superpose à celle de l'adsorption. Pour un système poreux plus large, l'hystérèse est bien marquée. Par conséquent, il semblerait que la largeur des micropores soit plus faible pour la fibre que pour l'échantillon NC100.

Cette comparaison permet de souligner l'importance de la polarité de surface et des propriétés texturales des matériaux dans le processus d'adsorption de l'eau.

Enfin, il est intéressant de comparer les isothermes d'adsorption obtenues pour les fibres activées Ex-PAN et Ex-rayonne. Rappelons que la fibre ex-PAN a une surface spécifique relativement faible ($563 \text{ m}^2/\text{g}$) et qu'elle est essentiellement microporeuse. Elle contient un pourcentage important d'azote (6,1%) et une teneur non négligeable d'oxygène (5,4%). La Figure 3.8 rassemble les isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau obtenues à 25°C pour les matériaux Ex-PAN et Ex-rayonne.

La prise de masse dans le cas de l'échantillon ex-PAN s'effectue dès les plus faibles pressions relatives en comparaison avec la fibre ex-rayonne (prise de masse à partir de $P/P_0 = 0,3$) avant d'atteindre un plateau à $P/P_0 = 0,35$. Cette prise de masse "précoce" est probablement due à un taux de sites primaires d'adsorption plus important pour la fibre ex-PAN: en effet, outre les fonctions oxygénées agissant comme centres primaires d'adsorption, il est tout à fait probable que l'azote présent dans la fibre agisse lui aussi comme centre d'adsorption sous la forme de différentes fonctions azotées. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus par



Cossarutto et al.³⁵ sur un charbon actif NC enrichi à l'azote par traitement à la formamide, où l'on observe une prise de masse beaucoup plus rapide par rapport à l'échantillon non traité.

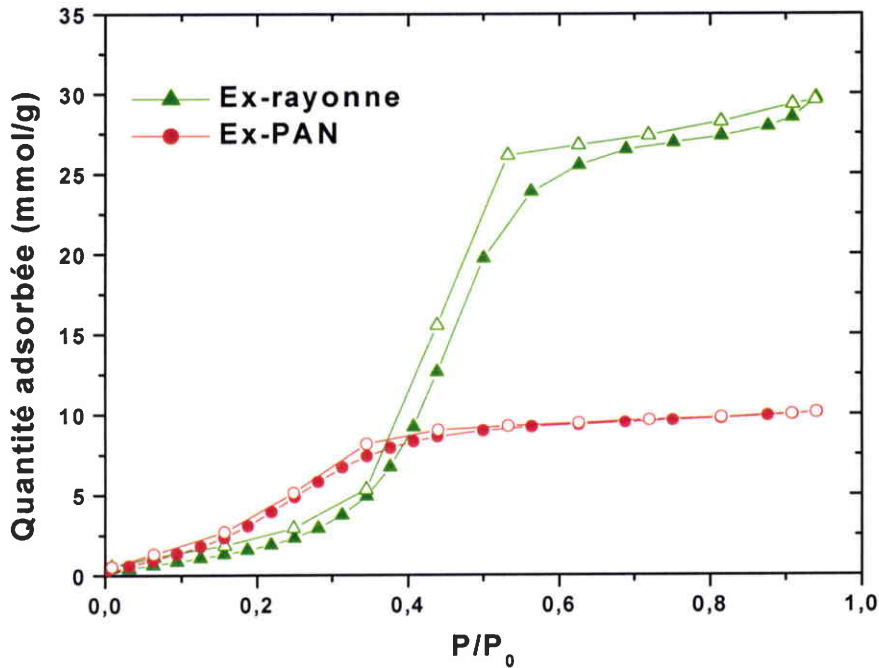


Figure 3.8: Isothermes d'adsorption et de désorption à 25°C de la vapeur d'eau sur les échantillons ex-PAN et Ex-rayonne.

Les symboles fermés et ouverts représentent l'adsorption et la désorption respectivement.

Par ailleurs, l'hystérèse est peu marquée dans le cas de cet échantillon et pourrait être le résultat de la contribution *chimie de surface/structure poreuse* de cette fibre. Des résultats similaires ont été rapportés par Freeman et al.³⁷ qui obtiennent le même type d'isotherme que la fibre ex-PAN lors de l'adsorption de vapeur d'eau sur une fibre de carbone activée à un faible taux d'usure. Notons que pour P/P_0 proche de la saturation, la quantité adsorbée est trois fois plus importante dans le cas de la fibre Ex-rayonne en raison d'une structure poreuse beaucoup plus développée. Le rapport des volumes poreux relatifs aux fibres est par ailleurs de 3 environ.

5 Equilibre de la vapeur d'eau en mode dynamique

Rappel: avant chaque expérience l'échantillon est dégazé à 150°C pendant 10 heures sous un vide de 10^{-7} mbar. La température pour toutes les expériences est de 25°C. Le critère d'équilibre est de 90% pour toutes les expériences. Les expériences sont effectuées à pression atmosphérique. Le gaz vecteur utilisé est l'azote.

5.1 Les charbons actifs

Echantillons NC

Les mêmes échantillons que précédemment ont été étudiés en mode dynamique afin de comparer les mécanismes d'adsorption de la vapeur d'eau suivant les conditions expérimentales. La Figure 3.9 rassemble les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C obtenues pour les échantillons NC en mode dynamique.

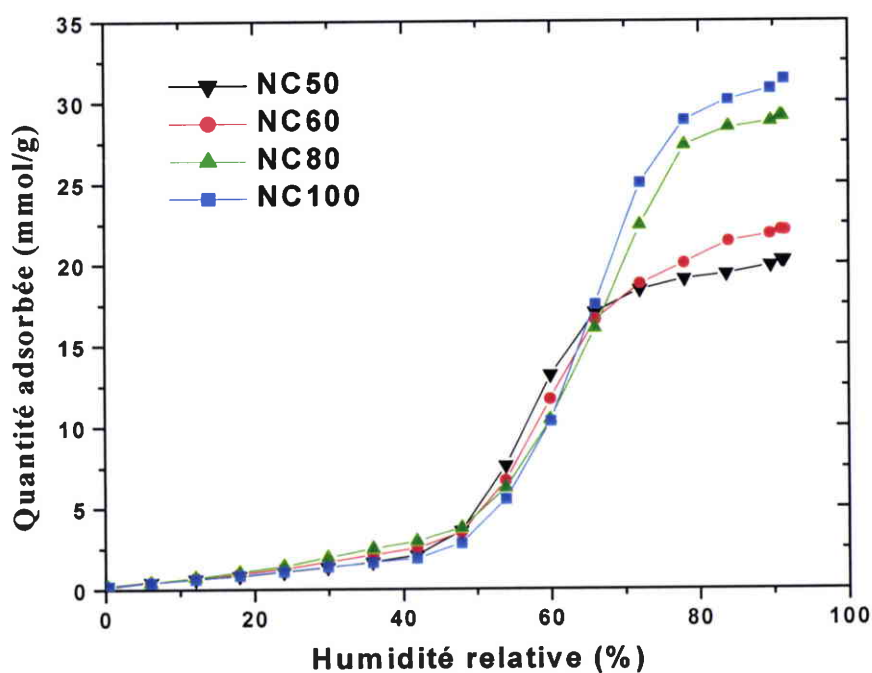


Figure 3.9: Isothermes à 25°C d'adsorption d'eau sur les échantillons NC obtenues en mode dynamique.

Les isothermes de type V sont similaires aux isothermes obtenues en mode statique. Les prises de masse s'effectuent à partir d'une humidité relative (H.R) de 50%. De même que pour le mode statique, la quantité d'eau adsorbée dans ce domaine est inversement proportionnelle aux taux d'usure des échantillons NC. Pour H.R=65%, la situation s'inverse. Afin de pouvoir apprécier au mieux les résultats décrits précédemment, les isothermes d'adsorption de l'échantillon NC100 obtenues pour les deux modes sont représentées Figure 3.10.

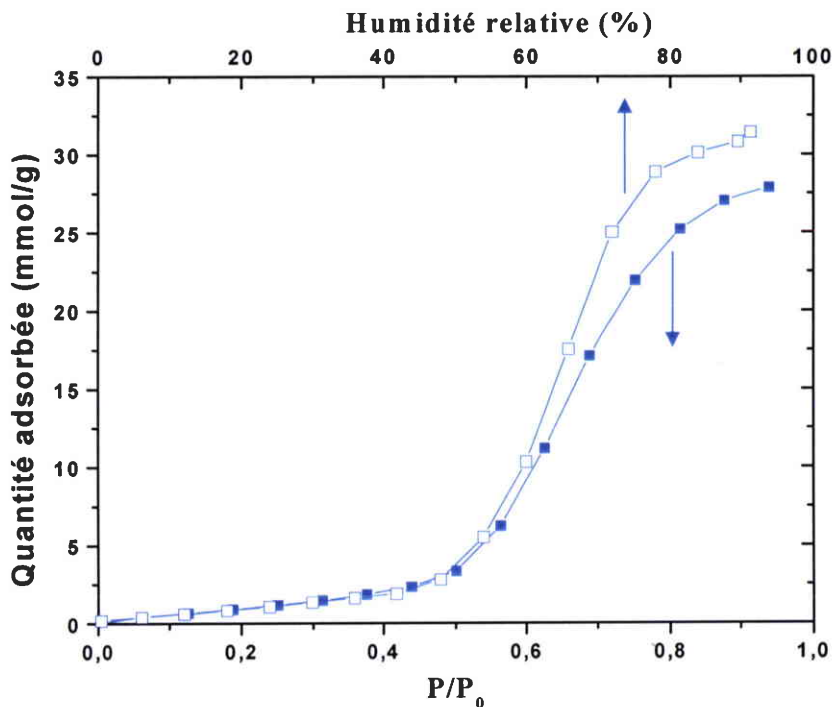


Figure 3.10: Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C sur l'échantillon NC100 obtenues en mode statique (■) et en mode dynamique (□).

Pour $P/P_0 < 0,5$ (ou H.R < 50%), les deux isothermes se superposent, ce qui est le cas pour les autres échantillons NC. Lors de la prise de masse et dans la partie montante, l'isotherme d'adsorption obtenue en mode dynamique est déplacée vers les humidités relatives (ou pression relative) plus basses indiquant alors que les conditions dynamiques seraient plus favorables à la formation des clusters et donc au remplissage des micropores. En effet nous observons clairement, dans tous les cas, que la pression du gaz vecteur est un paramètre essentiel accélérant le processus de coalescence des clusters mais aboutissant également à un remplissage plus important de la microporosité pour P/P_0 ou H.R proche de la saturation

(Figure 3.11). Ceci indique probablement une modification des phénomènes de diffusion le long de la paroi des pores. Cet aspect sera rediscuté lors de la modélisation des isothermes d'adsorption, par l'intermédiaire notamment des constantes d'équilibre.

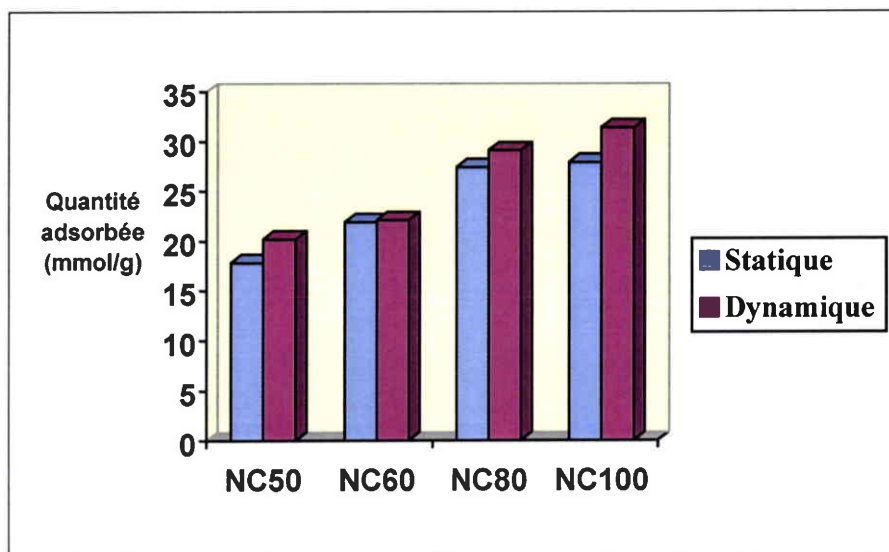


Figure 3.11: Comparaison des quantités d'eau adsorbées à 25°C en mode statique et dynamique pour les échantillons NC.

Echantillon CECA

L'isotherme d'adsorption obtenue en mode dynamique dans le cas de l'échantillon CECA est de type III (Figure 3.12). Cependant il est intéressant d'observer que pour le mode dynamique, la partie montante de l'isotherme se situe dans un domaine d'humidité relative plus bas comparé au mode statique. Par ailleurs, la quantité d'eau adsorbée pour des valeurs d'humidité relative proche de la saturation est largement supérieure à celle adsorbée en mode statique. Dans ce cas, les valeurs relevées n'ont plus de réels sens dans la mesure où celles-ci correspondent probablement à un état de pseudo-équilibre (rappelons que le critère de convergence est fixé à 90% pour l'adsorption de l'eau). En effet la quantité d'eau adsorbée atteint déjà 1g pour une humidité relative de 85%. L'adsorbant joue alors le rôle d'une éponge dans laquelle la condensation a probablement largement remplacé l'adsorption. Ceci explique

notamment le fait qu'il soit impossible d'atteindre l'équilibre pour des H.R proches de la pression de vapeur saturante.

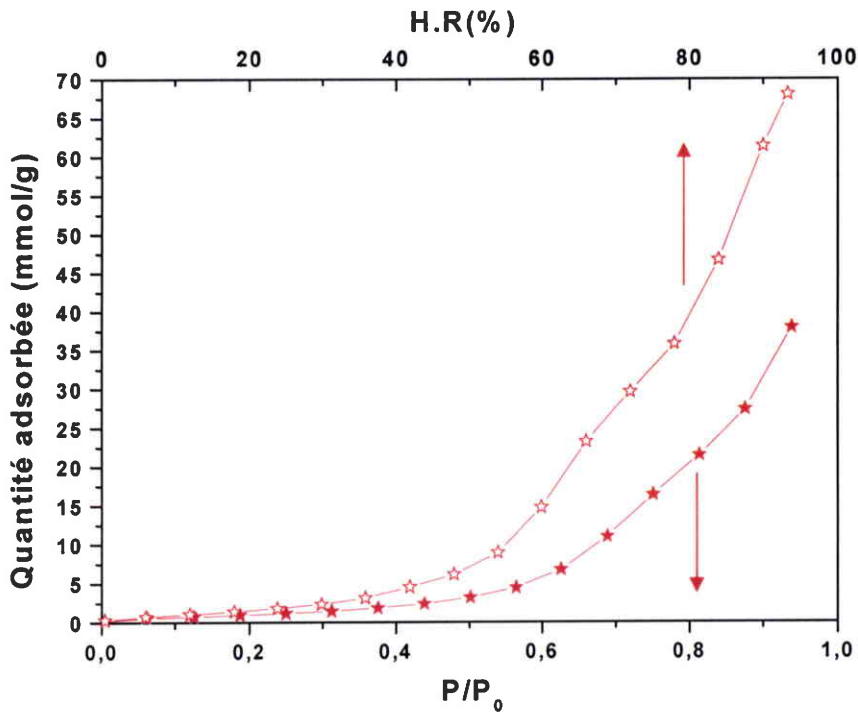


Figure 3.12: Isothermes à 25°C d'adsorption d'eau sur l'échantillon CECA obtenues en modes statique (★) et dynamique (☆).

5.2 Les fibres de carbone activées

Concernant la fibre ex-rayonne, pour des humidités relatives faibles et dans la partie montante de l'isotherme, son comportement est équivalent à ce qui a été décrit précédemment (Figure 3.13). Les quantités adsorbées pour des H.R proches de la saturation sont en revanche équivalentes à celles obtenues en mode statique.

La Figure 3.13 nous montre par ailleurs le comportement tout à fait particulier de l'échantillon ex-PAN. Quel que soit le mode d'acquisition, les isothermes d'adsorption se superposent, ce qui est à l'inverse de ce que nous avons observé jusqu'à maintenant. Rappelons que cet échantillon est caractérisé par un taux d'azote important traduisant une certaine fonctionnalité de surface. Par contre les volumes poreux sont très faibles comparés aux échantillons de C.A ou de fibre. Nous observons très logiquement une isotherme très différente avec une

concentration en sites primaires plus importante statistiquement plus proches les uns des autres entraînant une coalescence des clusters plus rapides et enfin le remplissage de la microporosité. Notons des quantités à saturation relativement faibles.

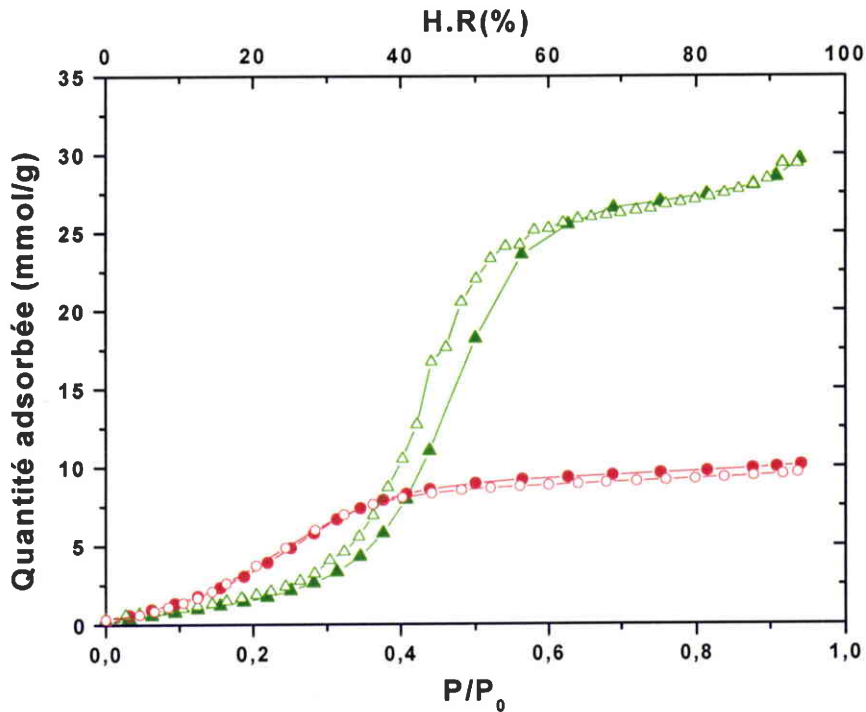


Figure 3.13: Isothermes à d'adsorption d'eau à 25°C sur les échantillons Ex-Rayonne (▲) et Ex-PAN (●) obtenues en modes statique (symboles fermés) et dynamique (symboles ouverts).

Enfin, il est intéressant de comparer les volumes d'eau adsorbée et de benzène (Tableau 3.1 et Figure 3.14).

En mode statique, le volume d'eau adsorbée par les échantillons NC est inférieur ou égal au volume des micropores. Il semblerait que nous passons par un maximum avec l'échantillon NC60 pour lequel nous avons 100% d'occupation. Par contre, seulement 85% du volume microporeux est occupé pour les CA NC50 et NC100.

En mode dynamique, le volume d'eau adsorbée est équivalent au volume microporeux sauf pour l'échantillon NC50 présentant les micropores les plus étroits. Cette observation confirme le fait que dans nos conditions expérimentales l'adsorption de l'eau en mode dynamique permet de remplir complètement les micropores. Par contre, en mode statique le remplissage des micropores est partiel.

Echantillon	Statique				Dynamique	
	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	$V_{H_2O}(cm^3/g)$	V_{mic}/V_{H_2O} (%)	$V_{H_2O}(cm^3/g)$	V_{mic}/V_{H_2O} (%)
NC50	0,384	0,037	0,325	85	0,334	87
NC60	0,402	0,053	0,398	99	0,414	103
NC80	0,526	0,066	0,497	95	0,526	100
NC100	0,585	0,082	0,504	86	0,569	97
CECA	0,497	0,779	0,685	138	1,228	247
Ex-Rayonne	0,527	0,113	0,536	102	0,532	101
Ex-PAN	0,227	0,019	0,183	81	0,174	77

Tableau 3.1: Comparaison des volumes adsorbés d'eau et de benzène pour
 $P/P_0=0,9$ (H.R=90%).

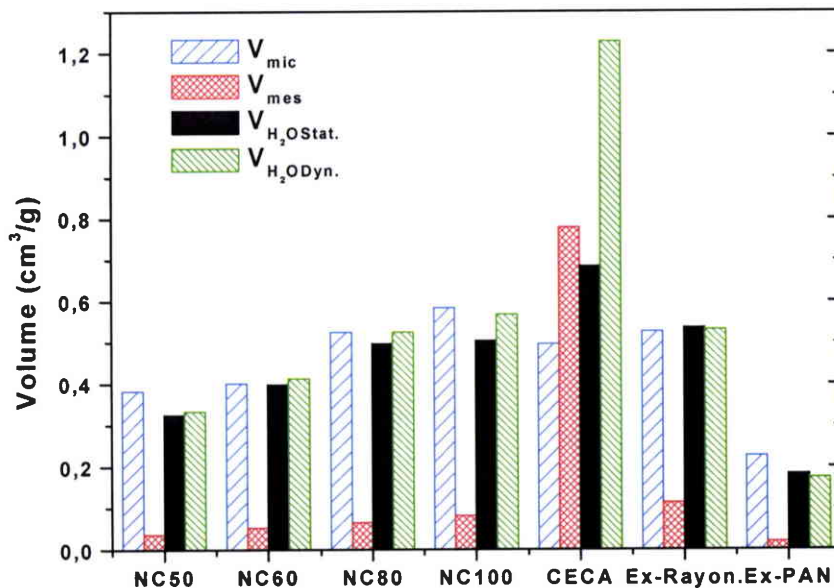


Figure 3.14: Comparaison des volumes adsorbés d'eau et de benzène pour
 $P/P_0=0,9$ (H.R=90%).

Concernant l'échantillon mésoporeux (CECA), il apparaît que le volume d'eau adsorbée est supérieur au volume microporeux pour les deux modes d'acquisition indiquant alors le remplissage complet du volume microporeux. Par contre, des différences sont observées pour la mésoporosité. Pour P/P_0 ou H.R proche de la saturation, où l'adsorption tend vers l'infini, la quantité d'eau adsorbée est deux fois plus importante en mode dynamique qu'en mode statique.

Enfin, constatons que dans le cas des fibres, quel que soit le mode d'acquisition, les volumes d'eau adsorbée sont proches en mode statique et dynamique.

Mais pour la fibre Ex-rayonne nous constatons que le volume d'eau adsorbée pour $P/P_0=0,9$ est égal au volume microporeux, alors que dans le cas de la fibre Ex-PAN, seulement 80% du volume microporeux est occupé. Une explication possible est de suggérer que les molécules d'eau sont dans l'incapacité de former une structure tridimensionnelle stable dans des pores très étroits³⁸.

Pour approfondir notre étude et dans le but de comparer les conditions statique et dynamique, il nous a semblé intéressant de modéliser les isothermes d'adsorption obtenues pour nos échantillons. Ainsi la seconde partie de cette étude rassemble les résultats obtenus après modélisation.

6 Modélisation des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau

Cherchant à modéliser les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau pour les matériaux étudiés, nous nous sommes intéressés au modèle proposé par Cossarutto²⁶. Rappelons que ce modèle est inspiré du modèle de Do (évoqué précédemment) qui est basé sur l'hypothèse qu'un cluster constitué de cinq molécules d'eau (pentamère) présente suffisamment d'énergie dispersive pour pénétrer à l'intérieur d'un micropore et y rester. Le modèle proposé prend alors la forme suivante:

$$C_{\mu} = C_{\mu S} \frac{K_{\mu} \sum_{i=6}^n x^i}{K_{\mu} \sum_{i=6}^n x^i + \sum_{i=6}^n x^{i-5}} + N_0 \frac{bx}{1+bx} \quad 3.4$$

C_μ représente la quantité totale de molécules d'eau adsorbée à la pression relative x , K_μ la constante d'équilibre dans les micropores, $C_{\mu S}$ la quantité d'eau adsorbée dans les micropores à saturation, N_0 la quantité d'eau adsorbée sur les centres primaires et b une constante dépendant du couple adsorbant/adsorbé et de la température. Le premier terme du membre de droite de l'égalité décrit l'adsorption des pentamères dans les micropores et le second terme représente une fonction de type Langmuir qui décrit l'adsorption des molécules d'eau sur les sites primaires. Par ailleurs Neitsch²⁵ a proposé un modèle dans lequel la taille du cluster de molécules d'eau pénétrant dans les micropores peut être variable.

A partir de ces différents travaux, nous avons alors proposé un nouveau modèle²⁷ dont la forme est la suivante:

$$C_\mu = C_{\mu S} \frac{1}{1 + \frac{x^{-m}}{K_\mu}} + N_0 \frac{bx}{1 + bx} \quad 3.5$$

Avec m le nombre moyen de molécules d'eau constituant le cluster qui peut pénétrer à l'intérieur du pore. Le second terme du membre de droite de l'égalité de l'équation (3.5) est équivalent à celui de l'équation (3.4).

Cette modélisation est réalisée en deux temps: en premier lieu, seule l'équation de Langmuir est utilisée pour déterminer N_0 et b dans le domaine $P/P_0 < 0,3$ (limite de validité de l'équation de Langmuir). Puis l'équation (3.5) est utilisée pour modéliser l'isotherme complète: notons que N_0 et b sont fixés ainsi que $C_{\mu S}$ (obtenue par lecture directe sur les isothermes de la quantité adsorbée à saturation). Les paramètres K_μ et m sont alors obtenus.

6.1 Modélisation sur les échantillons NC

Un exemple illustrant la modélisation effectuée sur les isothermes expérimentales de l'échantillon NC100 est donné Figure 3.15. Les résultats de la modélisation obtenus pour les isothermes en mode statique sont rassemblés dans le Tableau 3.2.

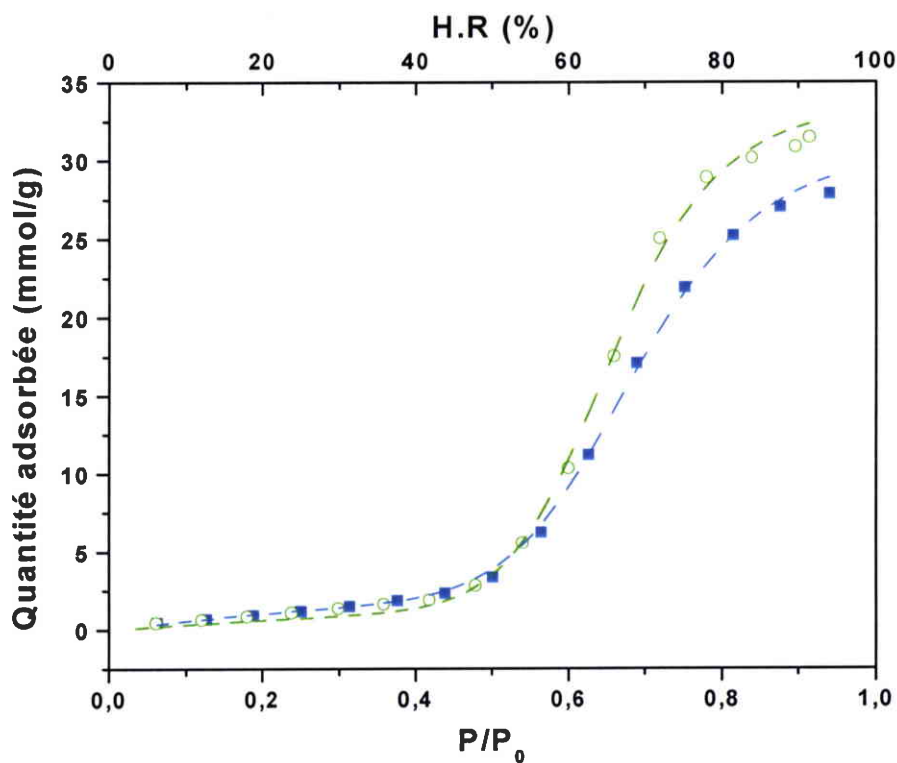


Figure 3.15: Modélisation des isothermes expérimentales de l'échantillon NC100 suivant la relation (3.5) en modes statique (■) et dynamique (○).

Les courbes en pointillés représentent les résultats obtenus à partir du modèle.

	K_{μ}	m	N_0 (mmol/g)	b	$C_{\mu s}$ (mmol/g)	R^2
NC50	29 ± 5	$6,7 \pm 0,3$	1,5	7,0	18,0	0,9966
NC60	24 ± 4	$7,3 \pm 0,4$	3,0	4,0	22,0	0,9958
NC80	19 ± 2	$7,6 \pm 0,2$	3,9	2,8	27,5	0,9990
NC100	23 ± 3	$8,3 \pm 0,3$	5,6	1,1	27,9	0,9987

Tableau 3.2: Paramètres obtenus après modélisation pour les échantillons NC en mode statique.

En raison d'un nombre faible de points expérimentaux aux faibles pressions relatives, les paramètres N_0 et b sont affectés d'une grande incertitude.

Il est intéressant de constater que m (*taille du cluster pénétrant à l'intérieur du pore*) évolue avec le taux d'usure, résultat qui semble logique, puisque l'augmentation du taux d'usure conduit au développement de la porosité. En comparaison avec l'échantillon NC50, un cluster plus important pourra alors pénétrer à l'intérieur des micropores de l'échantillon NC100. K_μ reste cependant relativement constant. Rappelons que K_μ représente l'adsorption du m -mère dans les micropores. La stabilité de ce paramètre indiquerait alors que le comportement *molécules d'eau/charbon actif* serait similaire quel que soit l'échantillon NC.

L'équation (3.5) a également été utilisée dans le but de modéliser les isothermes d'adsorption obtenues pour les échantillons NC en mode dynamique. La modélisation a été réalisée selon la même procédure (2 étapes). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.3.

m suit la même évolution que celle observée en mode statique. Mais les valeurs obtenues en mode dynamique sont supérieures d'environ une unité pour chaque échantillon étudié. Il semblerait que le fait de travailler à pression atmosphérique favorise l'adsorption dans les micropores. Il en est de même pour les valeurs de K_μ obtenues en mode dynamique qui sont deux fois plus importantes que celles observées en mode statique. Une augmentation de K_μ est le résultat d'une quantité plus importante de molécules d'eau adsorbée dans les micropores. Ceci explique donc le déplacement de l'isotherme en mode dynamique dans la région $50 < H.R < 65\%$, région correspondant à l'adsorption des m -mères dans les micropores (Figure 3.15).

	K_μ	m	N_0 (mmol/g)	b	$C_{\mu S}$ (mmol/g)	R^2
NC50	64 ± 17	$7,6 \pm 0,5$	2,1	2,5	18,5	0,9947
NC60	49 ± 12	$8,2 \pm 0,5$	2,7	3,7	22,9	0,9950
NC80	30 ± 5	$8,5 \pm 0,4$	6,8	1,1	29,1	0,9968
NC100	60 ± 10	$9,6 \pm 0,4$	6,5	0,5	31,5	0,9979

Tableau 3.3: Paramètres obtenus après modélisation pour les échantillons NC en mode dynamique.

Les conditions dynamiques semblent alors être les plus favorables en ce qui concerne (i) la formation des clusters (région $50 < H.R. < 65\%$) et (ii) la quantité d'eau adsorbée pour des humidités relatives proches de la saturation.

6.2 Modélisation sur la fibre Ex-Rayonne

La modélisation a été effectuée sur la fibre Ex-rayonne. Les résultats obtenus en modes statique et dynamique sont regroupés dans le Tableau 3.4.

		K_μ	m	N_0 (mmol/g)	b	$C_{\mu s}$ (mmol/g)	R^2
Ex-rayonne	Statique	34 ± 8	$5,0 \pm 0,3$	4,7	2,2	28,7	0,9880
	Dynamique	35 ± 6	$5,0 \pm 0,2$	2,5	6,1	29,4	0,9832

Tableau 3.4: Paramètres obtenus après modélisation pour l'échantillon Ex-rayonne en modes statique et dynamique.

Constatons que les valeurs de m sont identiques quel que soit le mode d'acquisition et que K_μ reste constant. Cependant m atteint des valeurs inférieures aux échantillons NC. La distribution en taille de pores est probablement plus étroite dans le cas de la fibre. De ce fait, la taille du cluster qui pénétrera dans le pore sera logiquement plus petite que dans le cas des échantillons NC.

Cette même modélisation n'a pu être réalisée sur les échantillons CECA et Ex-rayonne. En effet, nous ne pouvons pas appliquer l'équation de Langmuir sur les parties initiales des isothermes d'adsorption obtenues dans ce cas.

7 Conclusion

L'étude de l'adsorption de la vapeur d'eau en modes statique et dynamique a été présentée dans ce chapitre pour des charbons actifs produits à partir de noix de coco (NC), de bois (CECA) et de fibres de carbone activées (Ex-Rayonne et Ex-PAN).

Les isothermes d'adsorption de l'eau obtenus à 25°C en modes statique et dynamique montrent que:

- la quantité adsorbée à saturation augmente avec le taux d'usure (série NC) c'est-à-dire avec le volume poreux. La modélisation le confirme puisque la taille moyenne du cluster varie avec le taux d'usure.

- l'échantillon mésoporeux (CECA) présente la plus grande prise de masse pour $P/P_0 \sim 0,9$ (ou H.R =90%) où l'adsorption tend vers l'infini.

- la fibre ex-rayonne dont la surface spécifique est du même ordre de grandeur que les échantillons NC adsorbe une quantité d'eau similaire à l'échantillon NC100, mais la forme de l'hystérèse montre que la taille des micropores est probablement plus étroite que celle des NC. Ceci est confirmé par la modélisation puisque la valeur du m -mère est de 5 comparée à 7,8 pour les charbons actifs NC.

- la fibre ex-PAN, plus fonctionnalisée, mais présentant le volume microporeux le plus faible, adsorbe rapidement de la vapeur d'eau aux faibles pressions relatives. Mais à saturation, la quantité adsorbée est logiquement moindre.

Cette étude a permis également de comparer les deux modes d'acquisition: statique et dynamique. Rappelons que la principale différence entre les deux modes se situe au niveau de la pression de travail:

- en mode statique, une variation de la pression permet de faire varier la quantité d'eau dans la phase gazeuse;

- en mode dynamique, les expériences se font à pression atmosphérique sous un débit constant de gaz. C'est la composition de la phase gazeuse qui est modifiée.

Les isothermes obtenues dans les deux cas sont proches. Mais les résultats montrent que la quantité d'eau adsorbée en mode dynamique est plus importante. Par conséquent, la présence d'un débit continu et d'un gaz vecteur permet probablement de remplir complètement les micropores contrairement au mode statique. Ceci est confirmé par les valeurs de la constante K_{μ} obtenue lors de la modélisation (constante d'équilibre dans les micropores). Cette valeur est deux fois plus importante pour les expériences effectuées en mode dynamique, excepté pour la fibre ex-rayonne où les deux isothermes se superposent.

Références

- ¹ A. Lavanchy, F. Stoeckli, *Carbon* 37(2), 315, 1999.
- ² F. Payot, Thèse de l'Université de Nancy I, 2000.
- ³ V. Bourdin, P. Grenier, A. Malka-Edery, *Proceedings of the Sixth Conference on Fundamentals of Adsorption*, Elsevier, Paris, 1167, 1998.
- ⁴ A. V. Kiselev, N. V. Rovaleva, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otd. Khim. Nauk* 955 (trans.), 1959.
- ⁵ P. L. Walker, J. Janov, *J. Colloid Interface Sci.* 28, 499, 1968.
- ⁶ T. J. Bandoz, J. Jagiello, J. A. Schwarz, *Langmuir* 12, 6480, 1996.
- ⁷ R. Tsunoda, *J. Colloid Interface Sci.* 188, 224, 1997.
- ⁸ I. I. Salame, A. Bagreev, T. J. Bandoz, *J. Phys. Chem. B* 103, 3877, 1999.
- ⁹ S. Barton, M. Evans, *Carbon* 29, 1099, 1991.
- ¹⁰ C. Kozlowski, P. M. A. Sherwood, *Carbon* 24, 357, 1986.
- ¹¹ W. H. Lee, P. J. Reucroft, *Carbon* 37, 7, 1999.
- ¹² S. S. Barton, B. H. Harrison, *Carbon* 13, 47, 1975.
- ¹³ F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M. T. Gonzalez, *Langmuir* 13, 2354, 1997.
- ¹⁴ T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* 99, 10075, 1995.
- ¹⁵ Y. Hanzawa, K. Kaneko, *Langmuir* 13, 5802, 1997.
- ¹⁶ T. Iiyama, M. Ruike, K. Kaneko, *Chem. Phys. Letters* 331, 359, 2000.
- ¹⁷ M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, V. V. Serpinsky, *J. Chem. Soc.*, 1760, 1954.
- ¹⁸ M. M. Dubinin, V. V. Serpinsky, *Carbon* 19, 402, 1981.
- ¹⁹ M. J. B. Evans, *Carbon* 25, 81, 1987.
- ²⁰ S. S. Barton, M. J. B. Evans, J. A. F. MacDonald, *Carbon* 29, 1099, 1991.
- ²¹ F. Stoeckli, *Carbon* 36(4), 363, 1998.
- ²² F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, *Chem. Soc. Faraday trans* 93, 2211, 1997.
- ²³ O. Talu, F. Meunier, *AIChE J.* 42, 809, 1996.
- ²⁴ D. D. Do, H. D. Do, *Carbon* 38, 767, 2000.
- ²⁵ M. Neitsch, W. Heschel, M. Suckow, *Carbon* 39, 1421, 2001.
- ²⁶ L. Cossarutto, T. Zimny, J. Kaczmarczyk, T. Siemieniewska, J. Bimer, J. V. Weber, *Carbon* 39, 2239, 2001.

-
- ²⁷ C. Vagner, G. Fingueneisel, T. Zimny, J.V. Weber, *Fuel Processing Technology* 77-78, 409, 2002.
- ²⁸ E. A. Muller, L. F. Rull, L. F. Vega, K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.* 100, 1189, 1996.
- ²⁹ E.A. Muller, K. E. Gubbins, *Carbon* 36, 1433, 1998.
- ³⁰ C. L. McCallum, T. J. Badosz, S. C. McGrother, E. A. Muller, K. E. Gubbins, *Langmuir* 15, 533, 1999.
- ³¹ E. A. Muller, F. R. Hung, K. E. Gubbins, *Langmuir* 16, 5418, 2000.
- ³² M. Jorge, C. Schumacher, N.A. Seaton, *Langmuir* 18, 9296, 2002.
- ³³ J. Miyawaki, T. Kanda, K. Kaneko, *Langmuir* 17, 664, 2001.
- ³⁴ S. J. Gregg, K. S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, New-York, 1982.
- ³⁵ L. Cossarutto, C. Vagner, G. Fingueneisel, J.V. Weber, T. Zimny, *Applied Surface Science* 77, 207, 2001.
- ³⁶ A.W. Harding, N.J. Foley, P.R. Norman, D.C. Francis, K.M. Thomas, *Langmuir* 14, 3858, 1998.
- ³⁷ J.J. Freeman, J.B. Tomlinson, K.S.W. Sing, C.R. Theocharis, *Carbon* 33, 795, 1995.
- ³⁸ P.J.M. Carrott, M.B. Kebby, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, C.R. Theocharis, *Characterisation of Porous Solids II*, p.685. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991.

CHAPITRE 4

Etude de l'adsorption de la vapeur
de méthanol

1 Introduction

Dans le cadre du GDRE (Groupement de Recherche Européen) "Adsorbants carbonés et Environnement", différents axes d'étude avaient été définis en partenariat avec l'ADEME, dont notamment l'étude de l'adsorption de mélanges de COV sur charbon actif en présence ou non d'humidité. Plusieurs études ont donc été réalisées pour des mélanges de vapeurs présentant des caractéristiques physico-chimiques proches comme la masse moléculaire, les points d'ébullition ou encore la polarité. Ainsi parmi de nombreux mélanges, le couple méthanol/dichlorométhane a été sélectionné. Le dichlorométhane est un solvant organique très largement utilisé comme décapant pour peintures et vernis, solvant d'extraction dans l'industrie agro-alimentaire (décaféination, arômes...), agent d'expansion des mousses polyuréthanes, agent d'extraction/purification dans l'industrie chimique et pharmaceutique, et dans le secteur des matières plastiques. Le méthanol est utilisé en grandes quantités dans l'industrie chimique, aussi bien comme solvant que comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication de colorants, de résines, de médicaments, de parfums, etc.

Les travaux de F. Payot concernant l'adsorption de ce couple¹ de COV sur CA ont clairement montré l'importance de la microporosité sur la séparation de ce mélange binaire. La séparation du couple méthanol/dichlorométhane est possible par exemple sur des CA microporeux comme les NC.

Il faut rappeler que le méthanol est un adsorbat particulièrement intéressant pour différentes raisons:

- La taille de la molécule est petite (diamètre moléculaire: $\sim 0,36$ nm) et le méthanol est liquide à température ambiante,
- La molécule de méthanol présente des caractéristiques intermédiaires entre une molécule apolaire (alcane par exemple) et une molécule fortement polaire (H_2O): elle peut donc être perçue comme (i) un dérivé hydroxyle d'alcane ou (ii) un dérivé alkyle de l'eau.

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus pour l'adsorption en mode dynamique et statique du méthanol sur les différents matériaux carbonés sélectionnés. Nous avons choisi volontairement de nous restreindre à l'emploi d'une seule sonde (le méthanol) qui peut présenter un caractère polaire et/ou apolaire. Nous avons donc étudié d'une manière approfondie les isothermes d'adsorption en mode dynamique, conditions proches des conditions pratiques d'utilisation des CA.

Enfin les premiers résultats obtenus lors de l'adsorption du méthanol sous humidité seront présentés.

2 Bibliographie

2.1 Caractéristiques de la molécule de méthanol

Dans la molécule de méthanol, l'atome de carbone est lié aux atomes d'hydrogène et à l'atome d'oxygène par des liaisons simples. La géométrie, localement plane autour de l'atome d'oxygène, dérive d'un arrangement tétraédrique des paires d'électrons. Sa réactivité s'explique tant par sa polarité que par sa polarisabilité. L'atome d'oxygène, plus électronégatif que les atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que la géométrie de la molécule sont à l'origine d'un moment dipolaire permanent² pour la molécule (1,70 Debye) légèrement inférieur à celui de l'eau (1,87 Debye).

Par sa structure moléculaire, la molécule de méthanol contient deux groupements distincts: le groupement méthyle (-CH₃) qui peut être à l'origine d'interactions dispersives avec la surface des matériaux carbonés, et le groupement hydroxyle (-OH) qui peut développer des liaisons hydrogène, et dans ce cas, adopter un comportement similaire à celui de la molécule d'eau (Chapitre 3).

Dans la partie suivante nous allons faire un rapide état des lieux concernant la contribution de ces deux groupements lors de l'adsorption du méthanol sur des matériaux carbonés.

2.2 Adsorption du méthanol sur charbon actif

La capacité du méthanol à former des liaisons hydrogène lors de son adsorption sur divers matériaux carbonés est relativement bien décrit dans la littérature^{3,4}. Ainsi l'importance de la formation de liaisons hydrogène dans l'adsorption du méthanol est bien illustrée par une étude⁵ réalisée sur des CA obtenus à partir de noix de coco, puis traités pour éliminer les structures hydrophyles (groupements fonctionnels de surface et cendres). Lors de l'adsorption, les molécules de méthanol présentent une plus grande affinité pour le CA non traité, c'est-à-dire pour l'adsorbant contenant le plus grand nombre de groupements fonctionnels de surface capables de créer des liaisons hydrogène. L'étude des effets combinés de la structure poreuse et de la chimie de surface lors de l'adsorption de méthanol a été réalisée par Bandosz et al.⁶ Des CA essentiellement microporeux et provenant de différentes origines, ont été oxydés à

l'aide d'acide nitrique (HNO_3) ou de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'étude montre que pour des pressions relatives faibles, la quantité adsorbée de méthanol est la plus importante dans le cas des CA oxydés avec HNO_3 . Ce dernier étant un oxydant plus fort que H_2O_2 , le nombre de groupements oxygénés de surface créé est plus important: l'adsorption du méthanol sera donc favorisée. Pour des pressions relatives élevées, la structure poreuse devient le facteur prépondérant. Lors d'une étude similaire⁷ réalisée sur des CA microporeux, les auteurs arrivent aux mêmes conclusions: la quantité de méthanol adsorbée pour des pressions relatives faibles augmente avec le degré d'oxydation du CA. Dans le cas d'un charbon traité thermiquement⁸ (gamme de température: 200-1000°C), le nombre de molécules de méthanol adsorbé diminue avec la température de traitement du charbon: les auteurs expliquent le résultat par une diminution de la polarité de surface (la diminution des groupements fonctionnels de surface) avec l'augmentation de la température de traitement.

A travers ces études nous constatons donc que l'hétérogénéité chimique de surface des CA joue un rôle important lors de l'adsorption du méthanol, notamment aux faibles pressions relatives. Mais comme nous allons le voir, le groupement méthyle, par son affinité avec la surface des matériaux par le biais d'interactions dispersives, joue également un rôle important lors de l'adsorption du méthanol. Celui-ci a été mis en évidence par des études approfondies sur l'adsorption d'alcools à chaînes alkyles croissantes. Ainsi, Bradley et Rand² ont obtenu des isothermes de type V lors de l'adsorption de l'eau, et des isothermes de type I lors de l'adsorption de molécules de méthanol, éthanol, propan-2-ol et butan-2-ol sur des CA commerciaux. De plus, un grossissement sur le domaine ($P/P_0 < 0,1$) montre que l'isotherme relative aux alcools est déplacée vers les plus basses pressions relatives avec l'augmentation de la chaîne alkyle, c'est-à-dire avec l'augmentation des interactions dispersives. Par ailleurs, les auteurs s'attendaient à ce que le méthanol (contribution la plus faible pour les interactions dispersives) se comporte comme l'eau, mais la présence du groupement méthyle est suffisante pour obtenir une isotherme de type I. Fletcher et Thomas⁹ ont obtenu des résultats comparables lors de l'adsorption d'eau et d'une série d'alcools sur un CA mésoporeux.

A travers ces différentes études nous voyons donc que l'adsorption d'alcools, dans notre cas le méthanol, est gouvernée par l'action conjointe des interactions de type polaire avec la formation de liaisons hydrogène entre le groupement hydroxyle du méthanol et les fonctions de surface des matériaux carbonés, ainsi que par des interactions dispersives qui se manifestent entre le groupement alkyle et le réseau poreux des matériaux. Les molécules d'alcool choisiront donc la position (et/ou le site) le plus énergétiquement favorable qui

dépendra non seulement de l'accessibilité des pores mais aussi de la chimie de surface du matériau étudié.

2.3 La chaleur isostérique d'adsorption

Comme nous venons de le voir, lors de l'adsorption, les molécules de méthanol interagissent avec la surface carbonée par l'intermédiaire des interactions dispersives (groupement méthyle) mais aussi par la formation de liaisons hydrogène entre la fonction hydroxyle et les groupements fonctionnels de surface. Ce processus d'adsorption s'accompagne toujours d'un dégagement exothermique appelé chaleur isostérique d'adsorption q_{st} . Cette grandeur dépend non seulement du degré d'hétérogénéité de la surface du matériau, mais aussi des interactions latérales (adsorbat-adsorbat) et du taux de recouvrement¹⁰. Ainsi, la chaleur isostérique d'adsorption nous donnera une indication rapide concernant l'affinité des molécules de gaz avec la surface de l'adsorbant.

Actuellement, différentes méthodes expérimentales sont utilisées pour mesurer la chaleur isostérique d'adsorption.

2.3.1 Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption. Application de l'équation de Clausius-Clapeyron

Une des méthodes les plus répandues pour calculer la chaleur isostérique d'adsorption est basée sur l'application de l'équation de Clausius-Clapeyron¹¹ relatant la dépendance de la chaleur d'adsorption vis-à-vis de la température.

En négligeant le volume molaire de la phase adsorbée et en supposant un gaz idéal pour la phase gazeuse, l'équation de Clausius-Clapeyron est représentée par:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n_a} = - \frac{\Delta H_a^0}{RT^2} \quad 4.1$$

où n_a représente le nombre de moles adsorbées et ΔH_a^0 l'enthalpie différentielle molaire d'adsorption à une pression constante P et à une température T.

La chaleur isostérique d'adsorption notée q_{st} est de signe opposé à ΔH_a^0 , d'où:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{n_a} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad 4.2$$

q_{st} est calculée en intégrant la relation 4.2 à partir des isothermes obtenues à plusieurs températures. Il faut noter que l'intervalle de température doit être suffisamment petit pour supposer que q_{st} est indépendante de T .

Avec des isothermes obtenues pour deux températures, la valeur de q_{st} est donnée par l'expression:

$$q_{st} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} (\ln P_2 - \ln P_1)_{n_a} \quad 4.3$$

où P_1 et P_2 représentent les pressions d'équilibre à T_1 et T_2 respectivement pour la quantité adsorbée n_a .

Pour plusieurs températures, la forme appropriée est:

$$(\ln P)_{n_a} = \frac{-q_{st}}{RT} + cste \quad 4.4$$

Pour déterminer q_{st} , il suffit alors de tracer $(\ln P)$ en fonction de $1/T$ pour une même quantité adsorbée. La pente de la droite donnera alors q_{st} .

Remarque: il est nécessaire de travailler à n_a constante pour déterminer q_{st} . Les effets combinés de l'hétérogénéité énergétique de la surface de l'adsorbant et les interactions des molécules d'adsorbat dans le film adsorbé, modifient généralement la chaleur d'adsorption avec la quantité adsorbée.

Cependant, les deux hypothèses faites pour obtenir l'équation de Clausius-Clapeyron ne sont raisonnables que pour de faibles pressions relatives, car à pression relative plus élevée elles ne sont pas toujours vérifiées comme l'ont montré Huanhua et al.¹¹. Pour cela, ils ont calculé les chaleurs isostériques d'adsorption d'alcanes sur un charbon actif selon trois voies différentes : (1) en utilisant l'équation classique de Clausius-Clapeyron, (2) en modifiant l'équation de Clausius-Clapeyron (le volume molaire de la phase adsorbée n'est plus négligé) et (3) en utilisant un modèle ne prenant pas en compte les deux hypothèses formulées pour l'équation

de Clausius-Clapeyron. Ils ont montré que ces deux hypothèses peuvent causer des déviations significatives de q_{st} pour des pressions relatives élevées et parfois pour des pressions relatives faibles (suivant la nature de l'adsorbat). Mais l'équation de Clausius-Clapeyron reste toujours la plus couramment utilisée dans la littérature. A ce titre Taqvi et al.¹² ont utilisé cette équation pour déterminer les chaleurs isostériques de n-alcools linéaires ($n = 1$ à 4) à partir d'isothermes d'adsorption obtenues à différentes températures sur un CA essentiellement microporeux. Le profil des chaleurs isostériques (Figure 4.1) suit la même tendance pour les quatre alcools. Celui-ci est caractérisé par une diminution de q_{st} pour les taux de recouvrement faibles et élevés, séparée par une région où q_{st} atteint un palier pour des taux de recouvrement moyens. En comparant q_{st} pour les quatre alcools aux chaleurs de vaporisation des liquides, Taqvi observe que q_{st} est supérieure à ces dernières ; il suggère alors une préférence thermodynamique pour l'adsorption plutôt que pour la condensation.

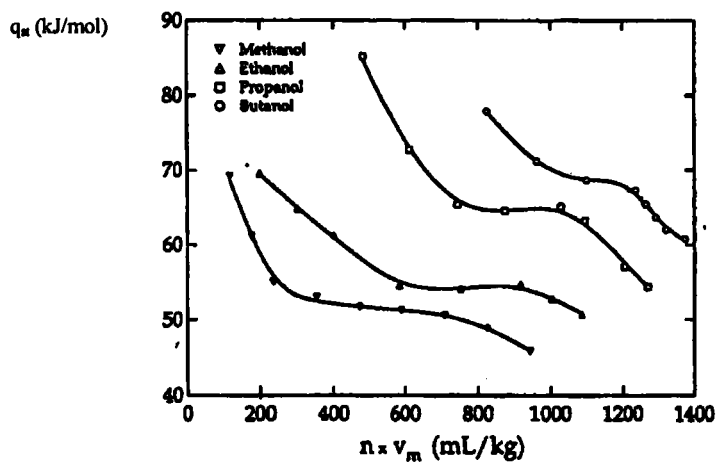


Figure 4.1: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de recouvrement calculé à partir du volume molaire des alcools¹².

En déterminant les chaleurs isostériques lors de l'étude de l'adsorption de méthanol, d'éthanol et de butan-1-ol sur un CA microporeux, Fletcher⁹ obtient la même allure de courbe (Figure 4.2) pour q_{st} et les valeurs sont à nouveau supérieures aux chaleurs de vaporisation des différents alcools.

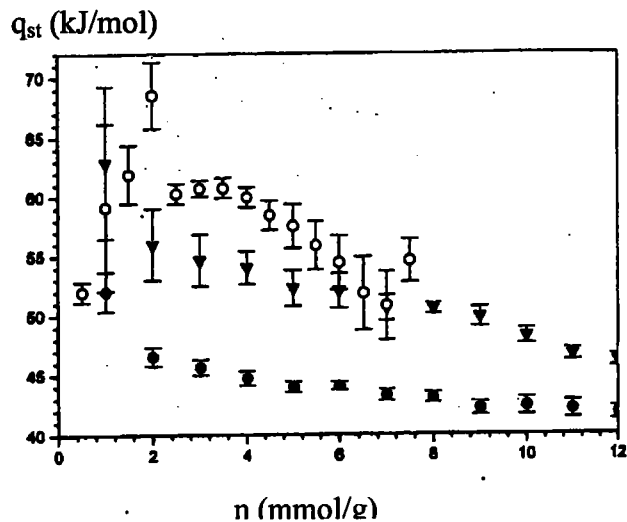


Figure 4.2: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption du méthanol (●), de l'éthanol (▼) et du butan-1-ol (○).

Si l'équation de Clausius-Clapeyron est largement utilisée pour déterminer q_{st} , une autre approche couramment employée est l'utilisation de l'équation du viriel.

2.3.2 Application de l'équation du viriel

L'équation du viriel peut s'écrire sous différentes formes^{13,14,15,16}, comme par exemple :

$$\ln(n/p) = A + Bn + Cn^2 + \dots \quad 4.5$$

avec n la quantité adsorbée à la pression p , A , B et C les coefficients du viriel. Ces derniers sont fonction de la température.

Le premier coefficient A est apparenté à la constante K_0 de la loi de Henry par l'équation :

$$K_0 = \exp(A) \quad 4.6$$

K_0 est dépendant des interactions qui se produisent entre la surface de l'adsorbant et les molécules de gaz adsorbées. Le second terme B reflète les interactions entre deux molécules et le troisième terme C décrit les interactions entre trois molécules. Cependant, pour des pressions faibles, l'opportunité pour que trois molécules interagissent entre elles est rare. Dans ce cas, le troisième terme du viriel peut être négligé. Reid et al.¹⁴ ont utilisé cette équation afin de déterminer les chaleurs isostériques d'adsorption de molécules planes (éthylène, benzène..) et tétraédriques (méthane, dichlorométhane..) sur un tamis moléculaire utilisé dans la purification de l'air. Dans ce cas ils ont confirmé qu'ils pouvaient négliger le troisième terme (C) pour des taux de recouvrement faible.

2.3.3 Autres méthodes utilisées pour la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

D'autres techniques sont actuellement utilisées pour la détermination de q_{st} dont voici quelques exemples.

Une étude semi-industrielle¹⁷ a été réalisée par couplage DSC-TG (Calorimétrie Différentielle à Balayage – Thermogravimétrie) pour déterminer les chaleurs différentielles d'adsorption de différentes sondes, dont l'éthanol, sur un charbon actif microporeux. Lors de l'acquisition, chaque incrément de vapeur s'accompagne d'une réponse exothermique enregistrée en fonction du temps ; la chaleur isostérique d'adsorption est alors déterminée en intégrant le signal du flux de chaleur correspondant à une quantité adsorbée. A nouveau, l'évolution de la chaleur d'adsorption est semblable à celle obtenue lors des différentes études menées concernant la détermination de q_{st} à partir des isothermes d'adsorption de ce même alcool⁹.

Récemment la structure hétérogène d'un silicate mésoporeux a été étudiée et la chaleur isostérique déterminée, en combinant les données obtenues par TPD (désorption programmée par température) et celles obtenues par les isothermes d'adsorption de différentes sondes (polaires et non polaires) avec notamment le méthanol¹⁸. Les résultats obtenus par ces méthodes ont montré que le matériau avait une grande affinité, en particulier pour les sondes polaires, et que ceci pouvait être attribué à son hétérogénéité de surface.

Par ailleurs, la CGI-DI permet de déterminer q_{st} à partir du volume net de rétention obtenu pour différentes températures. Cette technique a notamment été utilisée lors de l'adsorption d'acétaldéhyde sur des CA microporeux et mésoporeux¹⁹. L'étude montre que q_{st} atteint des valeurs maximales lorsque les CA présentent des pores dont la dimension est proche de la taille de la molécule d'acétaldéhyde et avec un certain taux de groupements fonctionnels de surface. Enfin, plusieurs modèles ont été explorés pour prédire q_{st} . Ces derniers dépendent pour la plupart du concept de remplissage des pores de Polanyi: le but étant de trouver une expression qui dépend de la température²⁰. D'autres modèles, comme celui de *Langmuir étendu (EL)*²¹ ou *l'isotherme d'Antoine modifié*²² sont également utilisés pour calculer q_{st} .

Cela nous montre les différentes possibilités qui s'offrent à nous pour déterminer la chaleur isostérique d'adsorption. Comme nous le verrons par la suite, nous avons évalué la chaleur isostérique d'adsorption du méthanol à l'aide de l'équation de Clausius-Clapeyron.

3 Résultats expérimentaux: étude des isothermes

3.1 Etude de l'adsorption de la vapeur de méthanol en mode statique

Avant chaque expérience l'échantillon est dégazé à 150°C pendant 10 heures sous un vide de 10^{-7} mbar. La masse d'échantillon varie de 50 à 100 mg. Le critère d'équilibre est de 99% pour toutes les expériences. La température de travail est de 25°C.

3.1.1 Les charbons actifs

L'influence du taux d'usure sur le comportement de l'adsorption du méthanol est illustrée sur la Figure 4.3 qui présente les isothermes d'adsorption du méthanol à 25°C sur les échantillons NC.

Les isothermes des quatre matériaux varient de manière identique et présentent tous une forme d'isotherme de type I se caractérisant par un plateau à partir de $P/P_0 \sim 0,5$. Ce type d'isotherme est fréquemment rencontré dans la littérature^{6, 23} lors de l'adsorption de méthanol sur des CA essentiellement microporeux, ce qui est cohérent avec nos échantillons pour lesquels la microporosité représente la majorité de la structure poreuse. Cependant la pente de la partie initiale de l'isotherme est faible indiquant alors la présence de micropores larges.

La quantité de méthanol adsorbée à saturation augmente logiquement avec le taux d'usure. En effet, l'échantillon NC100 qui adsorbe le plus de méthanol, est celui qui présente le plus grand volume microporeux. Par ailleurs, nous observons un croisement des isothermes pour $P/P_0 \sim 0,08$. Avant ce point, la situation est inversée: la quantité de méthanol adsorbé par l'échantillon NC100 est la moins importante (Figure 4.3 b)). Il semble que le caractère dispersif du groupement méthyle du méthanol soit responsable de ce comportement particulier. A priori, celui-ci interagit avec le matériau possédant le taux de fonctions de surface le plus important et les micropores les plus énergétiques de la famille des NC, c'est-à-dire avec l'échantillon NC50. Ceci a été confirmé par Cossarutto et al. par CGI-DI²⁴. Les résultats ont montré que l'augmentation du taux d'usure, c'est-à-dire l'élargissement de la taille des pores, conduit à une diminution de la composante dispersive de l'énergie libre de surface ($\gamma_s^d(\text{NC50}) = 495 \text{ mJ/m}^2$; $\gamma_s^d(\text{NC100}) = 460 \text{ mJ/m}^2$). Ceci est lié à la double interactions avec les parois.

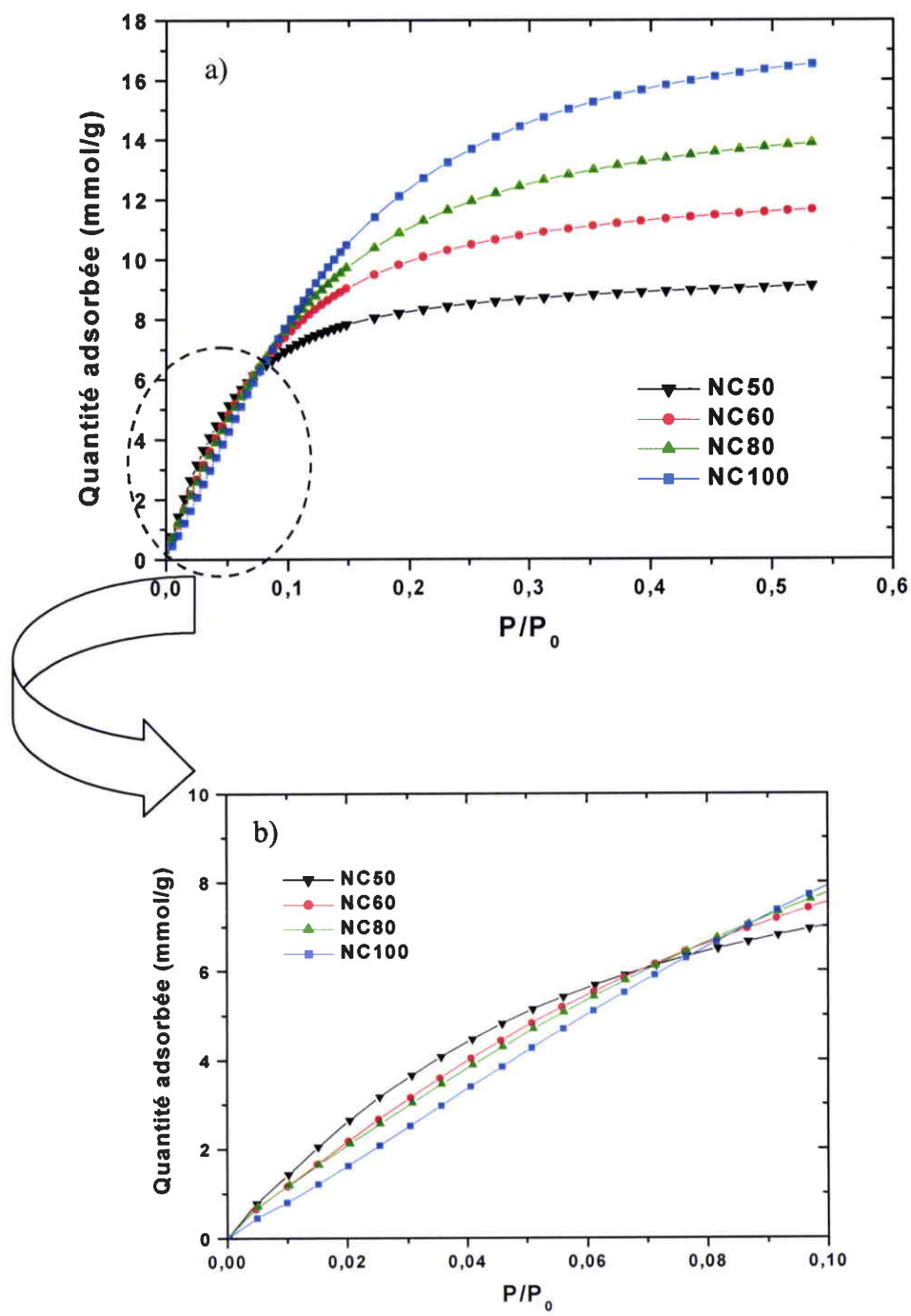


Figure 4.3: Isothermes d'adsorption du méthanol à 25°C obtenues en mode statique sur les échantillons NC.

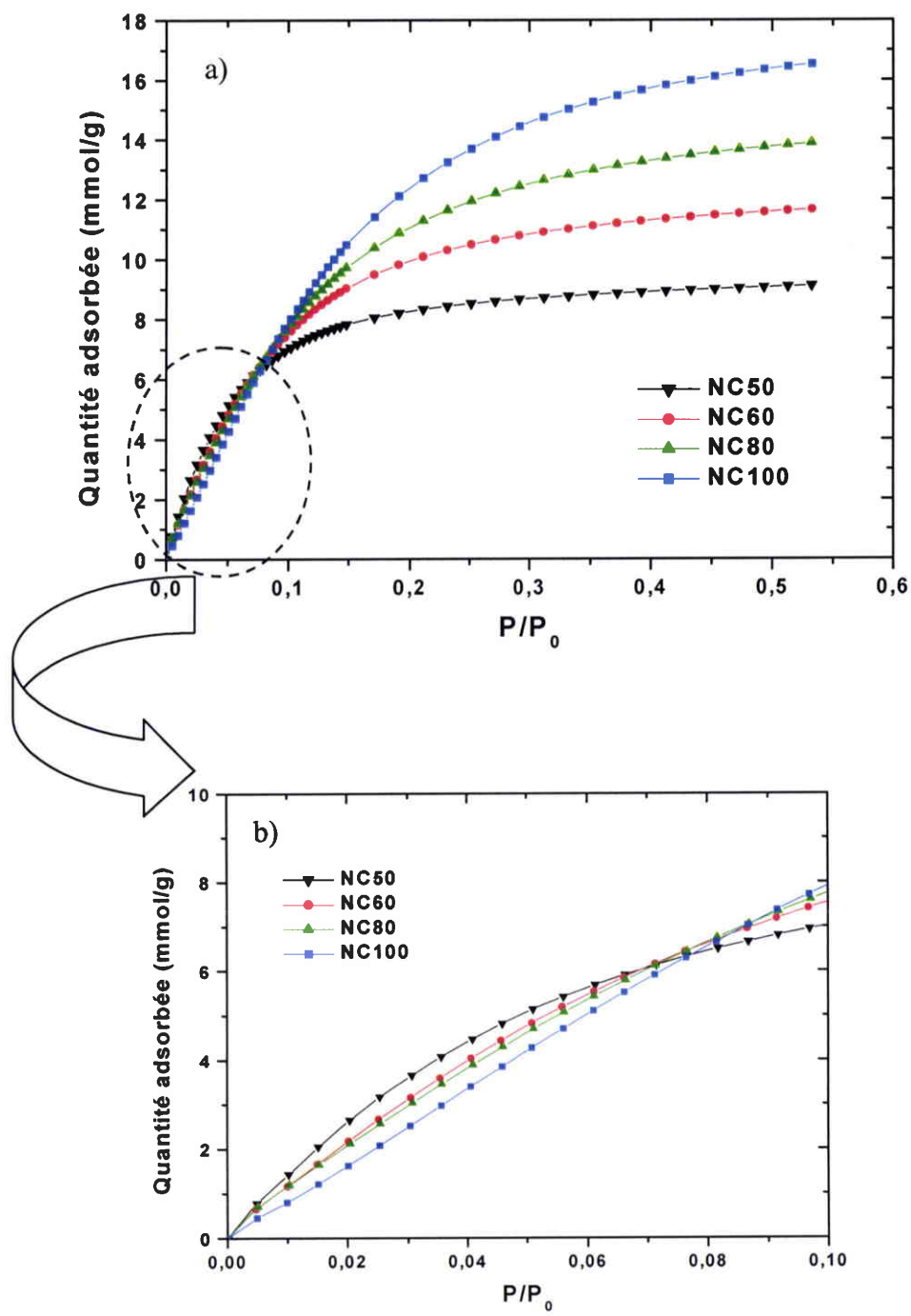


Figure 4.3: Isothermes d'adsorption du méthanol à 25°C obtenues en mode statique sur les échantillons NC.

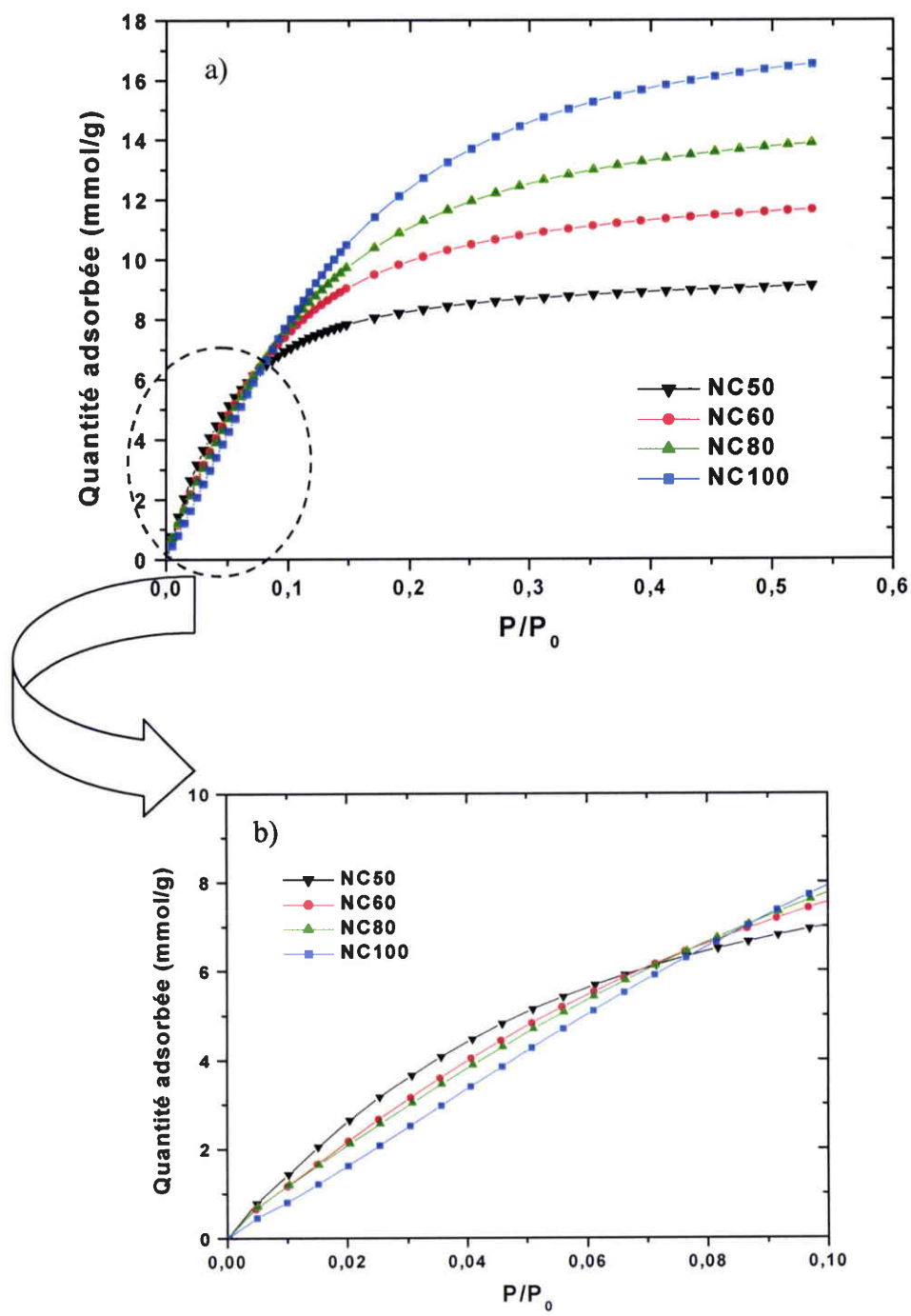


Figure 4.3: Isothermes d'adsorption du méthanol à 25°C obtenues en mode statique sur les échantillons NC.

L'influence de la texture poreuse du CA sur le comportement d'adsorption de la vapeur de méthanol est illustrée Figure 4.4 pour les échantillons NC100 et CECA.

Le matériau activé chimiquement (CECA) présente une isotherme de type IV, caractéristique d'un matériau mésoporeux. L'augmentation de la pente aux pressions plus élevées indique une assimilation accrue d'adsorbat au moment où les micropores sont remplis. Par ailleurs, la présence d'une hystérèse est la conséquence de la condensation capillaire qui se produit au niveau des mésopores. Concernant les quantités adsorbées, deux observations peuvent être faites lors de l'étude des isothermes. D'une part, pour des pressions relatives inférieures à 0,5, la quantité adsorbée en méthanol est plus importante pour l'échantillon NC100 que celle pour le charbon CECA. D'autre part, à partir de $P/P_0 \sim 0,5$, la situation s'inverse, l'échantillon CECA adsorbe plus de méthanol que le charbon NC100. Ceci est à corrélérer avec la structure poreuse des échantillons: le matériau CECA étant mésoporeux, une fois la microporosité remplie, les molécules de méthanol accéderont aux mésopores et la quantité adsorbée sera donc plus importante que dans le cas d'un matériau uniquement microporeux (NC100). Par ailleurs, il est intéressant d'observer la quantité adsorbée de méthanol aux très faibles pressions relatives. En effet, pour $P/P_0 < 0,02$, l'échantillon CECA adsorbe plus de méthanol que l'échantillon NC100 (Figure 4.4 b)).

Rappelons que le matériau CECA contient un pourcentage significatif d'oxygène (9%) et qu'il présente un caractère acide (voir Chapitre 1). Ceci est à relier avec le mécanisme spécifique d'adsorption du méthanol: sa fonction hydroxyle peut créer des liaisons hydrogène avec les groupements fonctionnels de surface du charbon, et son groupement méthyle présente une grande affinité pour les interactions dispersives avec le réseau poreux de l'échantillon.

Ainsi, le méthanol, comparé à la molécule d'eau, est capable de s'orienter suivant une position la plus énergétiquement favorable, dépendant de la chimie de surface et de l'accessibilité du réseau poreux. Salame et al.³ ont par ailleurs observé le même comportement lors de l'adsorption de méthanol sur un CA mésoporeux (précurseur: bois). Ils ont alors supposé qu'aux faibles taux de recouvrement en méthanol, il y a une combinaison des deux effets: interactions dispersives et liaisons hydrogène. Puis, lorsqu'il n'est plus possible de former des liaisons hydrogène, seules les interactions dispersives influencent l'adsorption du méthanol.

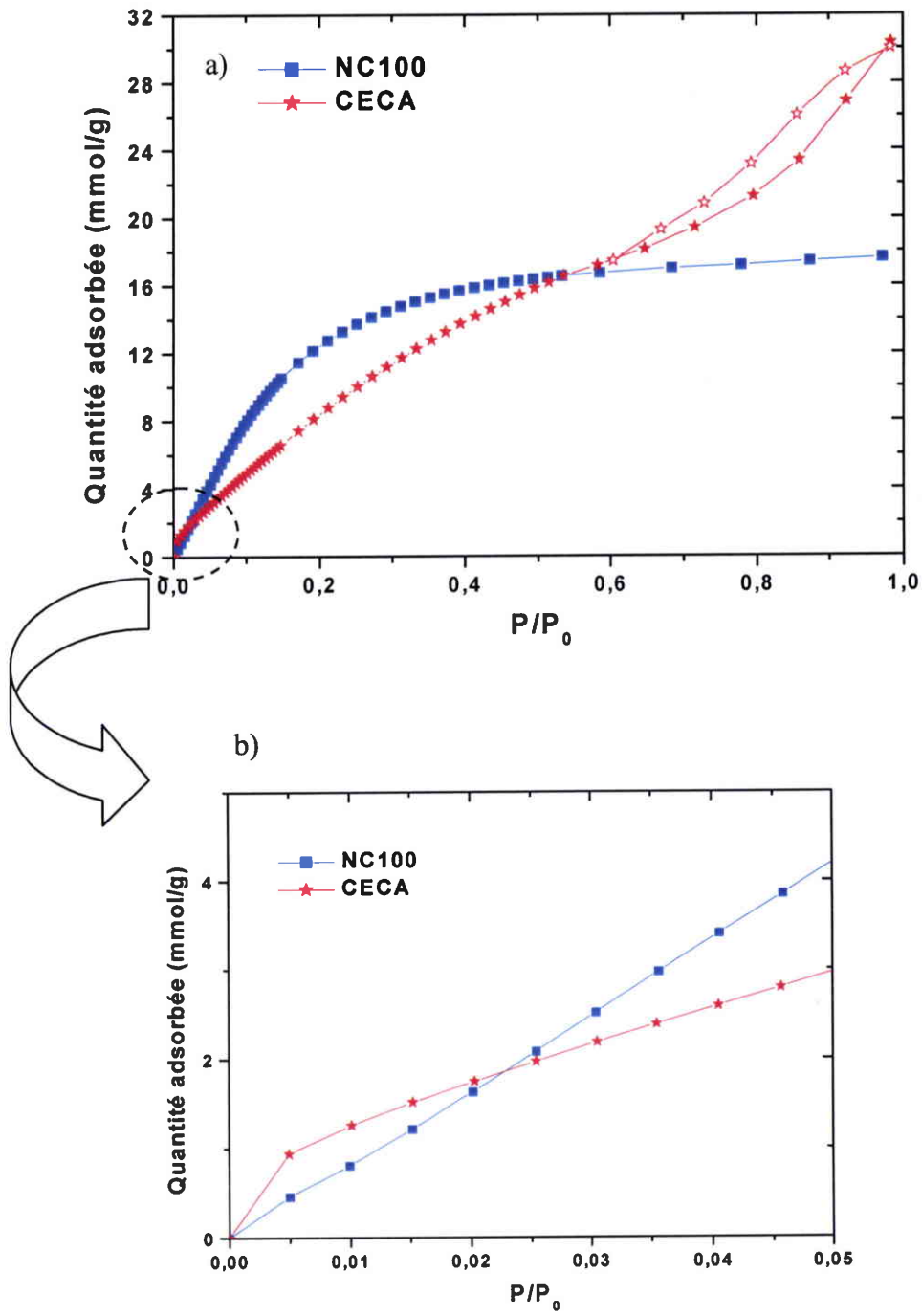


Figure 4.4: Isothermes d'adsorption et de désorption du méthanol à 25°C obtenues en mode statique sur les échantillons NC100 et CECA.

Les symboles ouverts représentent la désorption (uniquement sur CECA).

Nous avons réalisé une étude supplémentaire sur l'échantillon NC100 en broyant puis en tamisant ce dernier afin d'obtenir différentes granulométries : 200-630 μm , 100-200 μm , <100 μm . Puis, chaque échantillon a été lavé à l'eau pendant 7 heures en utilisant un montage de type Kumagawa (le charbon commercial NC100 (0-2 mm) a également été lavé).

La Figure 4.5 nous montre les isothermes d'adsorption du méthanol obtenues à 25°C en mode statique pour l'échantillon NC100 pour les différentes granulométries. Logiquement, la forme des isothermes est similaire (type I) quelle que soit la taille des grains. Constatons tout d'abord que pour des pressions relatives proches de la saturation, la quantité de méthanol adsorbé augmente avec la diminution de la taille des grains. Le broyage a pour conséquence d'ouvrir la porosité et donc de la rendre plus accessible aux molécules de méthanol. Ceci est confirmé par l'analyse de la surface spécifique (S_{BET} obtenue par adsorption de benzène) qui montre une évolution de 20% lorsqu'on passe de l'échantillon NC100 commercial à celui dont la granulométrie est la plus petite. Remarquons un croisement des isothermes pour une pression relative égale à 0,15 qui correspond à la fin du remplissage d'une monocouche de micropores. Avant ce point, les quantités de méthanol adsorbé augmentent avec la taille des grains.

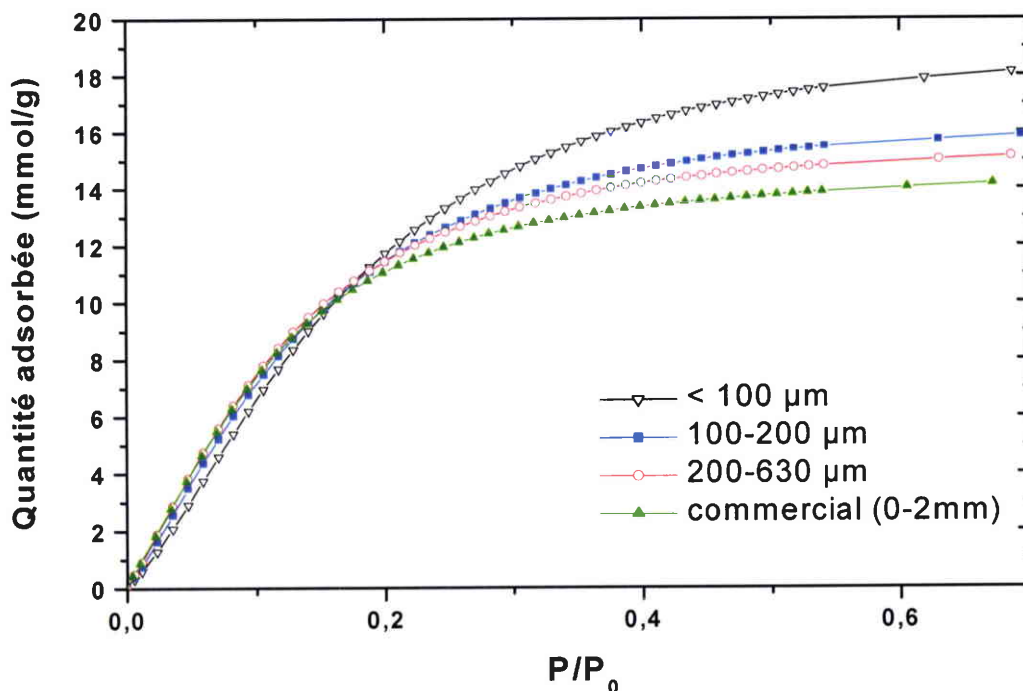


Figure 4.5: Isothermes d'adsorption du méthanol à 25°C obtenues en mode statique sur l'échantillon NC100 pour différentes tailles de grain.

3.1.2 Les fibres de carbone activées

La Figure 4.6 montre les isothermes d'adsorption et de désorption du méthanol à 25°C pour les deux fibres étudiées. La fibre de carbone ex-PAN présente une isotherme de type I, caractéristique de la microporosité du matériau. L'isotherme d'adsorption de la fibre ex-rayonne est également de type I mais lors de la désorption, une hystérèse est observée aux pressions relatives les plus élevées. Cette hystérèse est due à la présence de mésopores où a lieu le phénomène de condensation capillaire. La quantité de méthanol adsorbée à saturation est trois fois plus importante pour la fibre ex-rayonne que pour la fibre ex-PAN. La différence du volume microporeux, 0,227 cm³/g pour la fibre ex-PAN, et 0,527 cm³/g pour la fibre ex-rayonne, est sans doute responsable de cette évolution.

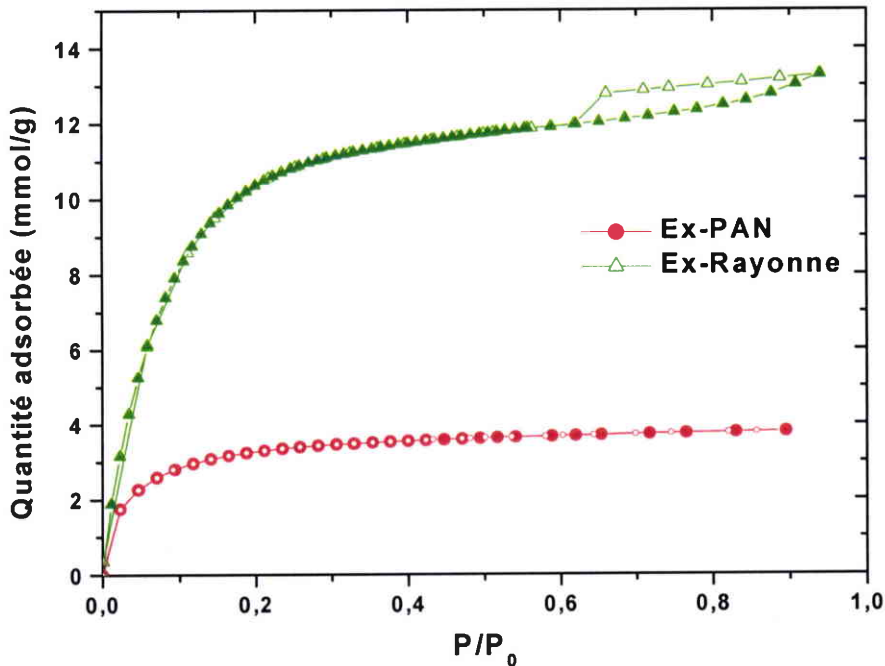


Figure 4.6: Isothermes d'adsorption et de désorption du méthanol obtenues à 25°C en mode statique pour les fibres Ex-PAN et Ex-rayonne.

(Les symboles ouverts représentent la désorption).

Par contre, la mise en évidence de l'influence des fonctions de surface sur l'adsorption du méthanol est illustrée sur les Figure 4.7 avec les isothermes d'adsorption obtenues pour les échantillons NC100 et ex-rayonne.

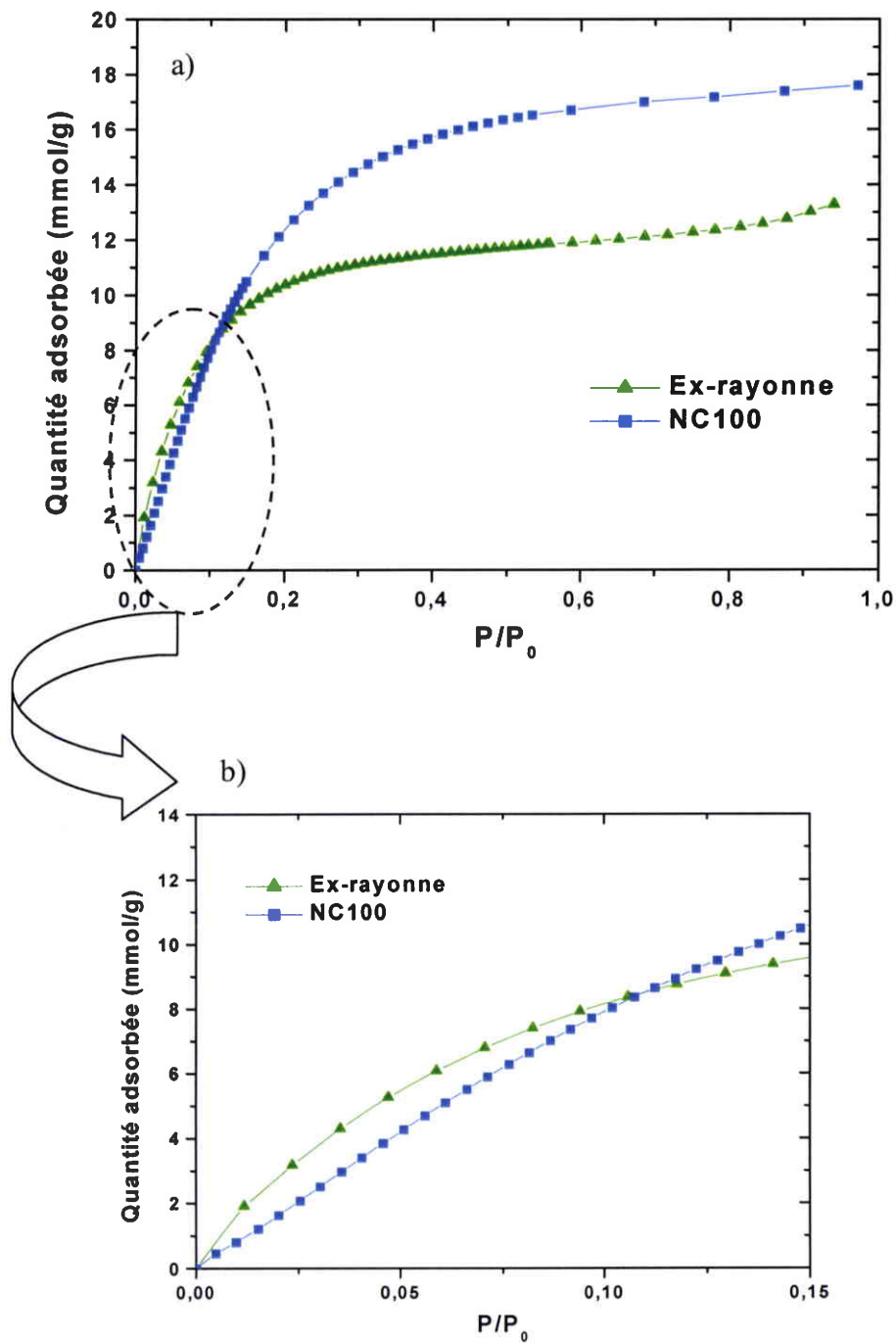


Figure 4.7: Isothermes d'adsorption du méthanol obtenues à 25°C en mode statique pour les échantillons NC100 et Ex-rayonne.

Pour $P/P_0 \sim 1$, les quantités adsorbées sont logiquement liées au volume poreux qui est le plus important dans le cas de l'échantillon NC100.

Mais pour des pressions relatives inférieures à 0,1 la situation est inversée: les quantités adsorbées par la fibre ex-rayonne sont supérieures à celles de l'échantillon NC100 (Figure 4.7 b)). Concernant la fibre, la combinaison des deux effets (interactions dispersives et liaisons hydrogène) aux faibles taux de recouvrement en méthanol est probablement à nouveau responsable d'une quantité de méthanol adsorbé plus importante.

3.2 Etude de l'adsorption de la vapeur de méthanol en mode dynamique

Rappelons que le gaz vecteur utilisé est l'azote et que nous travaillons à pression atmosphérique. Avant chaque expérience, l'échantillon est dégazé à 150°C pendant 10 heures. La température pour toutes les expériences est fixée à 25°C.

3.2.1 Les charbons actifs

Les isothermes d'adsorption du méthanol à 25°C obtenues en mode dynamique pour les échantillons NC sont rassemblées sur la Figure 4.8.

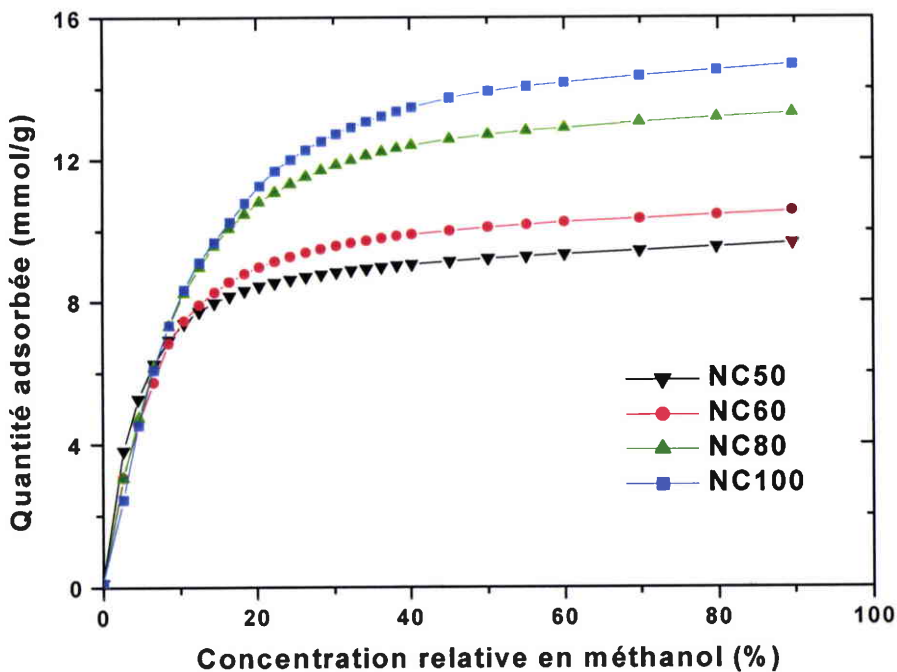


Figure 4.8: Isothermes d'adsorption du méthanol obtenues à 25°C en mode dynamique pour les échantillons NC.

Les isothermes de type I, sont similaires aux isothermes obtenues en mode statique. Pour des concentrations en méthanol proches de la saturation, la quantité adsorbée augmente avec le taux d'usage. Pour une concentration relative de 7% (équivalente à $P/P_0 = 0,07$), nous observons un croisement des isothermes. Avant ce point, la quantité adsorbée la plus importante est obtenue pour l'échantillon NC50. Ceci est à rapprocher des résultats obtenus en mode statique: en effet, pour une pression relative inférieure à 0,08, les isothermes ont la même allure. Ce qui confirme bien l'influence des interactions dispersives lors de l'adsorption du méthanol dans les premiers points de l'isotherme.

Le Tableau 4.1 regroupe les quantités de méthanol adsorbées (n_s) pour les CA NC en modes statique et dynamique pour $P/P_0 = 0,9$ et concentration relative = 90%. En mode statique, le volume de méthanol adsorbé par les échantillons NC est supérieur d'environ 10% à celui obtenu en mode dynamique dans tous les cas, excepté pour l'échantillon NC50 pour lequel les résultats sont similaires. Il semble donc que les conditions statiques soient plus favorables à l'adsorption du méthanol sur les charbons actifs que les conditions dynamiques. Le gaz vecteur utilisé (azote) en condition dynamique a probablement une influence sur le remplissage de la microporosité. L'hypothèse d'une compétition entre l'azote et le méthanol semble alors envisageable²⁵. Les phénomènes de diffusion seraient l'étape limitante lors de l'adsorption du méthanol en mode dynamique par rapport au mode statique.

Echantillon	n_s statique mmol/g	n_s dynamique mmol/g	n_s stat/ n_s dyn %
NC50	9,0	9,3	97
NC60	11,6	10,2	113
NC80	13,7	12,8	107
NC100	16,1	14,1	114

Tableau 4.1: Quantités de méthanol adsorbées en modes statique et dynamique pour $P/P_0 = 0,9$ (ou concentration relative = 90%).

Les isothermes d'adsorption du méthanol obtenues à 25°C en modes statique et dynamique pour le charbon CECA sont représentées sur la Figure 4.9.

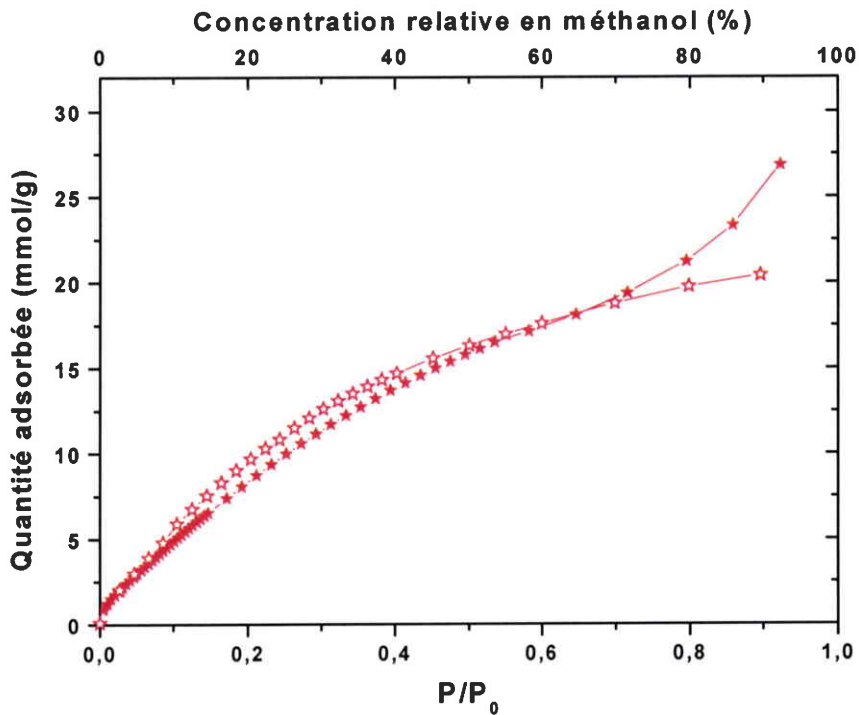


Figure 4.9: Isothermes d'adsorption de méthanol à 25°C obtenues en mode statique (★) et en mode dynamique (☆) pour l'échantillon CECA.

Pour des concentrations relatives inférieures à 70%, les deux isothermes présentent le même profil. Notons que la quantité adsorbée en mode dynamique est légèrement supérieure. Par contre, au-dessus de cette limite, nous observons un plateau pour l'isotherme obtenue en mode dynamique contrairement au mode statique où la quantité adsorbée ne cesse d'augmenter. En mode dynamique, le remplissage complet des mésopores n'est pas possible et un équilibre se crée probablement entre la phase gazeuse et la phase adsorbée.

3.2.2 Les fibres de carbone activées

La Figure 4.10 rassemble les isothermes d'adsorption obtenues à 25°C en modes statique et dynamique pour les fibres Ex-rayonne et Ex-PAN. Concernant l'échantillon Ex-PAN, quel que soit le mode d'acquisition, les isothermes se superposent. Par conséquent, aucun paramètre expérimental ne limite l'adsorption du méthanol. La fibre ex-rayonne adopte un comportement différent. En effet, dès les plus faibles pressions relatives, la quantité adsorbée en mode statique est supérieure à celle obtenue en mode dynamique. Cette différence se

retrouve aux pressions les plus élevées. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de fonctions de surface mais également par l'utilisation d'un gaz vecteur qui n'est pas totalement sec. La présence d'eau pourrait augmenter les quantités adsorbées. Une autre différence se situe au niveau de la saturation où comme pour le CA CECA, un plateau est observé. Ceci implique probablement un équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. Le remplissage des mésopores n'est pas complet.

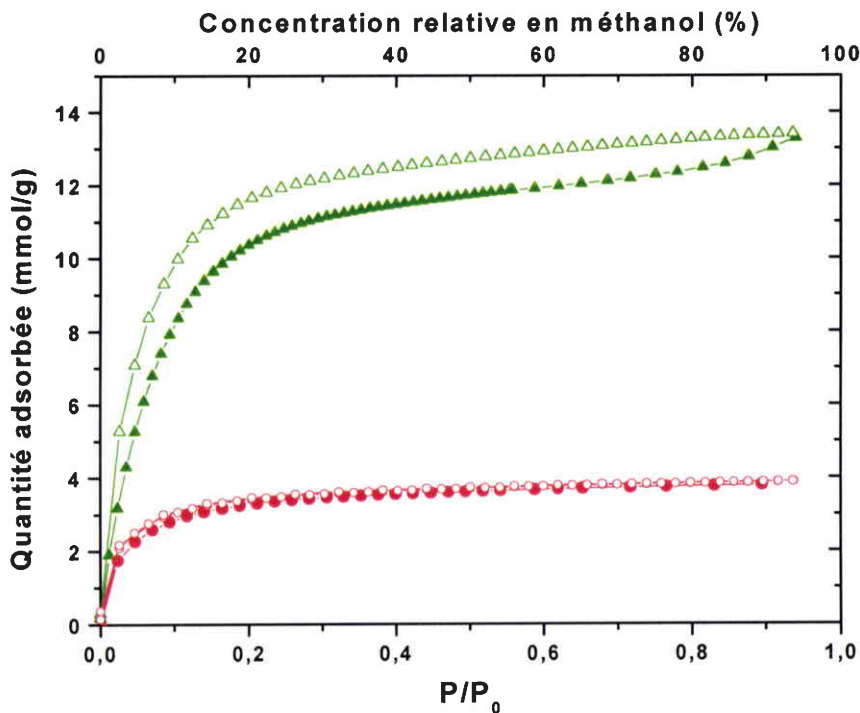


Figure 4.10: Isothermes d'adsorption de méthanol à 25°C obtenues pour les échantillons Ex-Rayonne (▲) et Ex-PAN (●) en modes statique et dynamique.

(Les symboles ouverts représentent le mode dynamique).

3.3 Etude de la chaleur isostérique d'adsorption du méthanol

Les chaleurs isostériques d'adsorption ont été déterminées pour chaque échantillon étudié en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron à partir des isothermes d'adsorption obtenues à différentes températures:

- 15, 20, 25 et 30°C pour les CA NC et CECA,
- 15, 25 et 40°C pour les fibres ex-rayonne et ex-PAN.

Pour pouvoir comparer les différents matériaux, les figures donnent l'évolution des chaleurs isostériques d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée par unité de surface de l'échantillon ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$).

Remarque: pour les échantillons dont les quantités adsorbées sont les plus faibles, il est difficile d'obtenir un nombre satisfaisant de points aux faibles taux de recouvrement. C'est le cas des fibres comme nous le verrons par la suite. D'autre part, il faut noter que l'incertitude sur les valeurs de q_{st} déterminée est plus grande sur les premiers points, due aux limites de précision de la balance et aux faibles quantités adsorbées.

3.3.1 Influence du taux d'usure

La variation de q_{st} est représentée sur la Figure 4.11 pour les quatre échantillons NC.

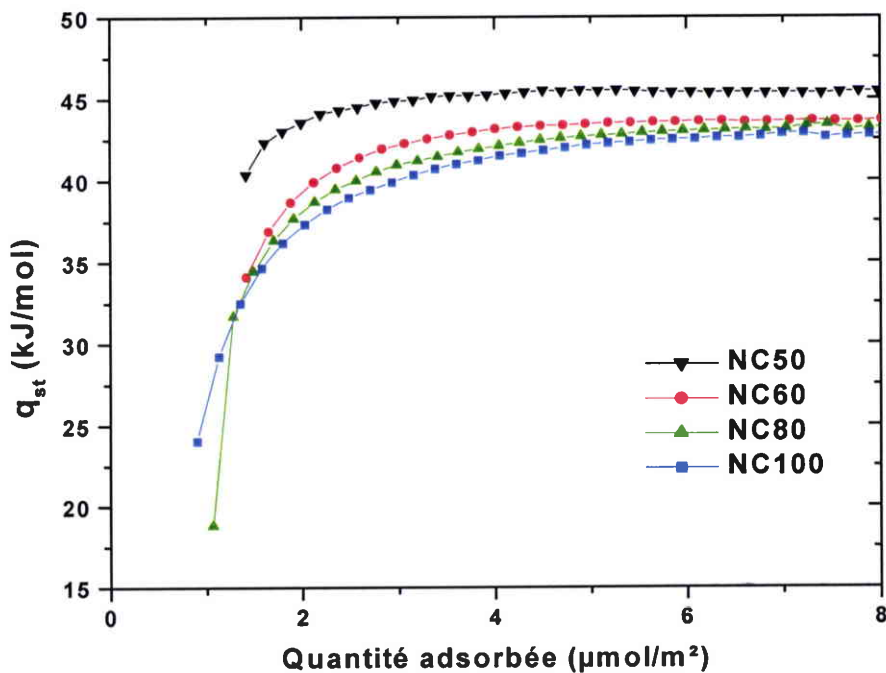


Figure 4.11: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption pour les charbons NC.

Quel que soit l'échantillon, la variation de q_{st} suit la même tendance: augmentation brutale de q_{st} pour de très faibles pressions partielles pour atteindre rapidement un plateau à 42 kJ/mol environ, cette valeur étant légèrement supérieure à la chaleur de condensation du méthanol³

(40 kJ/mol). Pour l'échantillon NC100 par exemple, la première valeur calculée de q_{st} est d'environ 25 kJ/mol et augmente rapidement jusqu'à 42 kJ/mol. Ceci se produit pour de très faibles taux de recouvrement. En effet, le plateau est obtenu pour une quantité adsorbée de 3-4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, ce qui correspond à une pression relative inférieure à 0,07. Notons cependant que le plateau de l'échantillon NC50 se situe plutôt vers 45 kJ/mol.

Salame et al.³ ont montré que cette augmentation pour les premiers points d'adsorption est due aux interactions combinées des molécules de méthanol avec les parois des pores les plus énergétiques et de la création de liaisons hydrogène. Dans notre cas, ce doit être essentiellement des interactions avec les pores car les échantillons NC sont peu fonctionnalisés.

Ensuite, la chaleur isostérique d'adsorption est alors constante et seules les interactions entre les molécules de méthanol se produisent.

D'autres auteurs²⁶ ont relié l'évolution de q_{st} au degré d'hétérogénéité énergétique des interactions gaz-solide. Une augmentation de q_{st} comme dans notre cas, est caractéristique d'adsorbants homogènes présentant des énergies d'interactions gaz-solide constantes. Cette augmentation est due aux interactions coopératives entre les molécules adsorbées au fur et à mesure du remplissage. Le plateau obtenu à environ 42 kJ/mol indique probablement un équilibre entre la force des interactions coopératives gaz-gaz et le degré d'hétérogénéité des interactions gaz-solide.

3.3.2 Influence du mode d'activation

Rappelons que l'échantillon CECA a été soumis à une activation chimique à 450°C (acide phosphorique), et que cette température modérée a permis de préserver les groupements oxygénés acides de surface (0,96 meq/g).

La détermination de la variation de q_{st} lors de l'adsorption de méthanol sur l'échantillon CECA, a été réalisée selon des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour les échantillons NC. La Figure 4.12 rassemble les variations de la chaleur isostérique d'adsorption du méthanol (et les incertitudes) pour l'échantillon CECA et comme élément de comparaison, l'échantillon NC100.

Concernant l'échantillon CECA, le profil de variation de q_{st} est totalement différent de celui observé pour l'échantillon NC100. Pour des taux de recouvrement faibles, q_{st} augmente jusqu'à atteindre une valeur de 48 kJ/mol. A ce niveau, les molécules de méthanol interagissent avec les groupements fonctionnels de surface acides (liaisons hydrogène)

présents dans les pores de petite taille ce qui implique une augmentation de q_{st} . Ceci a été démontré par Salame et al.³ lors de l'étude de la variation de la chaleur isostérique d'adsorption du méthanol sur des CA provenant de différents précurseurs. Ici, nous avons donc un effet combiné impliquant l'interaction des molécules de méthanol avec les groupements de surface et avec les pores. *Lorsque la densité des groupements acides de surface est élevée et la taille des pores relativement petite, il a été montré que q_{st} peut atteindre des valeurs de 55 kJ/mol²⁷*. Lorsque le taux de recouvrement augmente, q_{st} diminue progressivement. A ce stade, l'adsorption a lieu dans des pores plus larges dans lesquels les interactions entre les molécules de méthanol et les pores sont plus faibles.

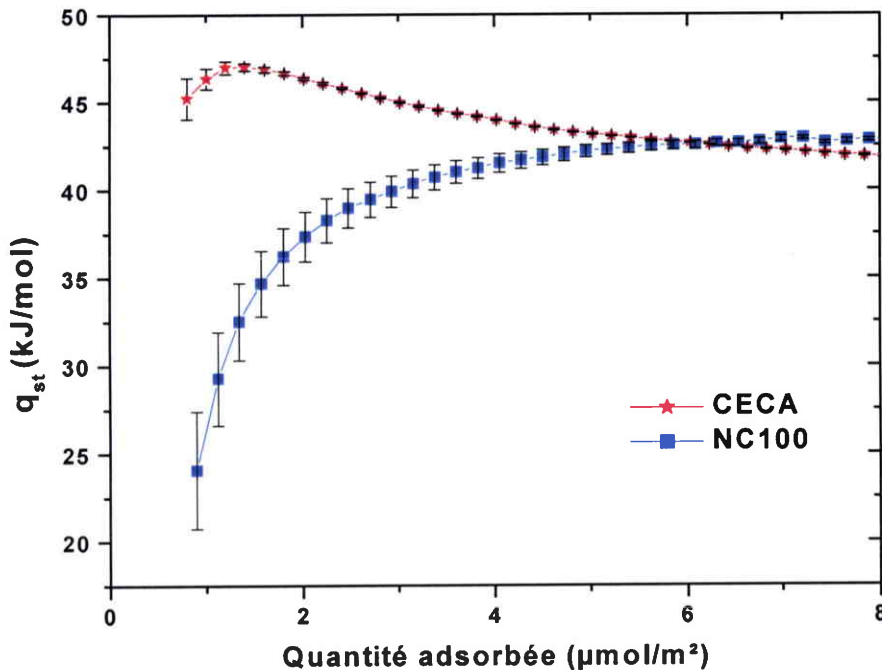


Figure 4.12: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption pour les charbons actifs NC100 et CECA.

Cette diminution est également caractéristique d'adsorbants hétérogènes présentant une large distribution des énergies d'interactions gaz-solide due à la présence de groupements fonctionnels de surface. Pour des taux de recouvrement élevés, les interactions dispersives diminuent et sont progressivement remplacées par les interactions adsorbat/adsorbat: q_{st} atteint une valeur de 40 kJ/mol. La justification du plateau en ce qui concerne les interactions est la même que celle donnée pour le matériau NC100.

Nous voyons donc l'influence de la chimie de surface (et donc du mode d'activation) à travers l'échantillon CECA sur l'évolution de la chaleur isostérique lors de l'adsorption du méthanol.

3.3.3 Les fibres de carbone activées

L'analyse des courbes obtenues avec les fibres (Figure 4.13) est limitée comme annoncé au début de cette partie; il nous manque les premiers points concernant les très faibles taux de recouvrement ($< 2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). Mais nous pouvons constater que la variation de q_{st} se rapproche fortement de celle obtenue avec l'échantillon CECA. En effet, des valeurs de l'ordre de 50 kJ/mol sont observées avec une diminution progressive jusqu'à un plateau. Par conséquent, ce profil est caractéristique de la présence des groupements fonctionnels de surface qui conduisent à la formation de liaisons hydrogène avec les molécules de méthanol, mais également à une hétérogénéité de l'adsorbant conduisant à des énergies d'interactions entre la phase gazeuse et l'adsorbant variables.

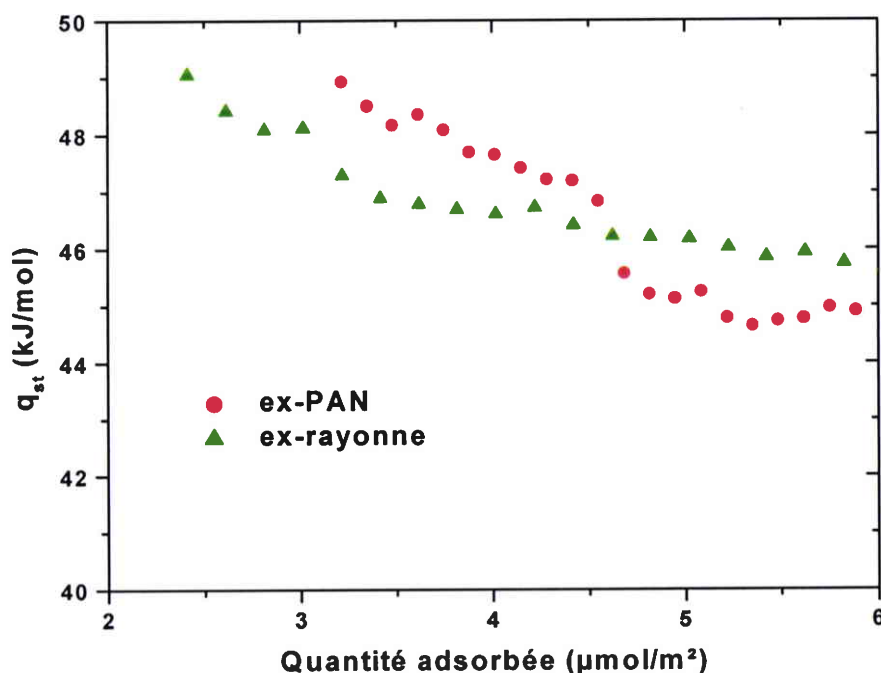


Figure 4.13: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption pour les fibres ex-rayonne et ex-PAN.

4 Conclusion

L'étude de l'adsorption de méthanol en modes statique et dynamique sur des charbons actifs provenant de différents précurseurs (noix de coco NC, bois CECA) et des fibres de carbone activées (Ex-Rayonne et Ex-PAN) montre que le mécanisme d'adsorption du méthanol est gouverné par:

i) La présence de groupements fonctionnels de surface sur le matériau:

- les isothermes montrent que pour des pressions relatives faibles, les quantités adsorbées de méthanol sont plus importantes pour les échantillons fonctionnalisés comme l'échantillon CECA et la fibre ex-rayonne. A ce stade, la formation de liaisons hydrogène entre le groupement hydroxyle de la molécule de méthanol et les groupements fonctionnels du matériau a lieu;

- l'influence des fonctions de surface aux faibles pressions relatives est confirmée par l'étude des chaleurs isostériques qui peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 50 kJ/mol avec le CA CECA et les fibres de carbone.

ii) La porosité du matériau et plus particulièrement la microporosité:

L'analyse des isothermes d'adsorption nous montre que:

- la taille des pores influence l'adsorption du méthanol aux très faibles pressions relatives. En effet, l'adsorption est favorisée en présence de pores de faibles diamètres (quantité adsorbée NC50 > NC100) et gouvernée par les interactions dispersives qui existent entre le groupement méthyle du méthanol et les pores les plus étroits des matériaux;

- aux pressions relatives plus élevées, le volume microporeux est le paramètre prédominant dans l'adsorption du méthanol. Ceci a été confirmé avec la série des NC (augmentation du volume microporeux avec le taux d'usure) pour lesquels la quantité adsorbée de méthanol à saturation augmente logiquement avec le volume microporeux. Dans le même sens, la fibre ex-rayonne adsorbe plus de méthanol que la fibre ex-PAN. D'autre part, sur le CA mésoporeux (CECA), la quantité adsorbée à saturation est infinie (présence des mésopores).

Rappelons que la principale différence entre les deux modes d'acquisition (statique/dynamique) se situe au niveau de la présence du gaz vecteur (N_2) et de la pression de

travail. L'étude comparative des deux modes d'acquisition met en évidence trois cas différents:

- Les quantités adsorbées à saturation en mode statique sont supérieures à celles obtenues en mode dynamique (échantillons NC). Dans ce cas, la présence du gaz vecteur influence les phénomènes de diffusion des molécules de méthanol, qui sont probablement l'étape limitante de l'adsorption;

- Les quantités adsorbées en mode statique et dynamique sont identiques (fibre ex-PAN). Dans ce cas, aucun paramètre expérimental ne limite l'adsorption du méthanol.

- Les quantités adsorbées en mode statique sont inférieures à celles obtenues en mode dynamique (échantillons CECA et ex-rayonne). Les phénomènes de diffusion ne sont pas influencés par le gaz vecteur. Par contre, ce cas se rencontre avec les échantillons fonctionnalisés et la différence entre les deux modes se situe déjà aux plus faibles pressions relatives. Par conséquent le surplus en mode dynamique est dû aux fonctions de surface et probablement à la présence d'une infime quantité d'eau dans le gaz vecteur qui va favoriser l'adsorption du méthanol aux faibles pressions relatives. Pour une pression proche de 1, les deux échantillons présentent une adsorption infinie qui est due à la présence de mésopores. Par contre, en mode dynamique, la présence du plateau montre que le remplissage complet de ces mésopores est impossible car un équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée se crée.

5 Adsorption de la vapeur de méthanol en présence d'eau: résultats préliminaires

5.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 3, la présence de vapeur d'eau représente un problème spécifique majeur d'un point de vue industriel car elle diminue fortement les capacités d'adsorption des charbons actifs. Une adsorption compétitive prend alors place entre le(s) COV(s) à adsorber et la vapeur d'eau présente dans l'air. Cependant, concernant l'adsorption compétitive, peu d'études sont réalisées et par conséquent peu d'informations sont disponibles dans la littérature.

Après avoir étudié le comportement de la vapeur d'eau et de méthanol séparément lors de l'adsorption sur différents matériaux carbonés, il nous a alors semblé judicieux d'étudier

l'adsorption du méthanol en présence d'humidité. Nous présentons ici les résultats préliminaires qui ont été réalisés sur le charbon actif microporeux NC100 ainsi que sur les fibres de carbone activées ex-rayonne et ex-PAN.

Pour étudier l'adsorption de la vapeur de méthanol en présence de vapeur d'eau, nous avons utilisé l'analyseur gravimétrique IGA couplé à un spectromètre de masse de type quadripôle (QMS 422, Pfeiffer Vacuum).

5.2 Procédure expérimentale

Les fragments caractéristiques:

- concernant l'eau sont OH^+ , O^+ et H^+ . Sur le spectre de masse, on retrouvera donc les fragments $m/z = 1, 16, 17$ et 18 ;

- concernant le méthanol sont OH^+ , CH_3O^+ et CH_3^+ correspondants à $m/z = 17, 31$ et 15 respectivement.

Pour suivre le méthanol, le fragment $m/z=31$ a été choisi car le fragment $m/z=17$ concerne également l'eau.

Le gaz vecteur utilisé est l'azote et le débit total est de 200ml/min.

a) Dans un premier temps, il était important de vérifier si la variation du signal obtenu par spectrométrie de masse est linéaire. Pour cela, nous avons imposé différentes teneurs en vapeur d'eau (de 0 à 80 %) et nous avons suivi le signal $m/z=17$ sur le spectromètre de masse. La Figure 4.14 nous montre que le signal évolue linéairement avec la teneur en vapeur d'eau. Nous avons réalisé la même procédure pour le méthanol en imposant différentes concentrations (0 à 90%) et en suivant le signal $m/z= 31$ sur le spectromètre de masse. A nouveau l'évolution du signal en fonction de la concentration relative en méthanol est linéaire (figure non représentée).

b) Dans un deuxième temps, nous avons réalisé la courbe d'étalonnage du méthanol avec le spectromètre de masse. Pour cela, nous avons adsorbé différentes quantités de méthanol sur un échantillon, et pour chaque quantité adsorbée, nous avons réalisé une TPD (désorption programmée en température) effectuée sous un flux d'azote (200 ml/min) avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 150°C . Nous avons alors déterminé l'intensité

du pic obtenu ($m/z=31$ pour le méthanol) sur la courbe en prenant la hauteur à mi-largeur comme le montre l'exemple de la Figure 4.15.

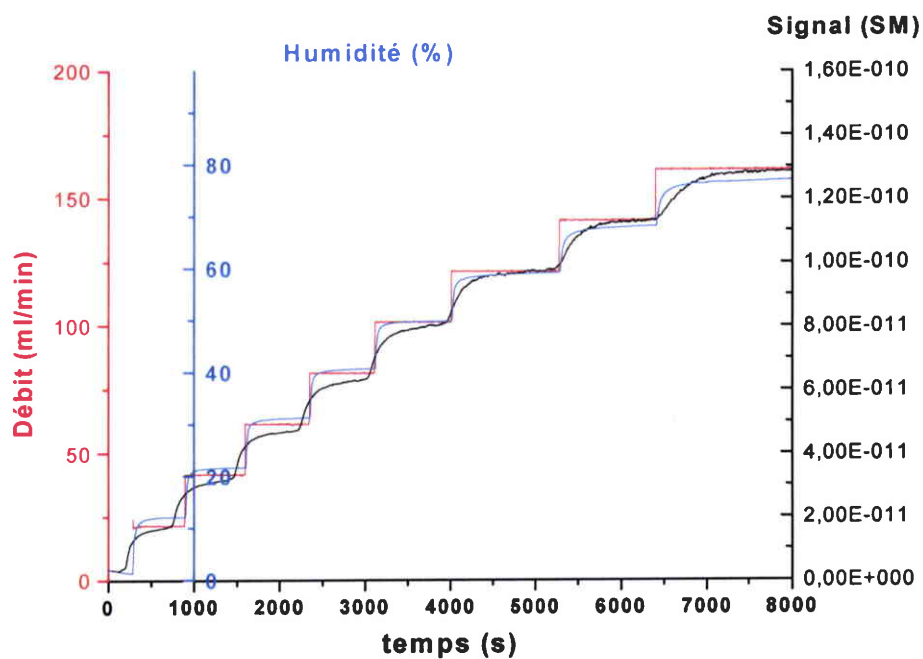


Figure 4.14: Calibration du spectromètre de masse.

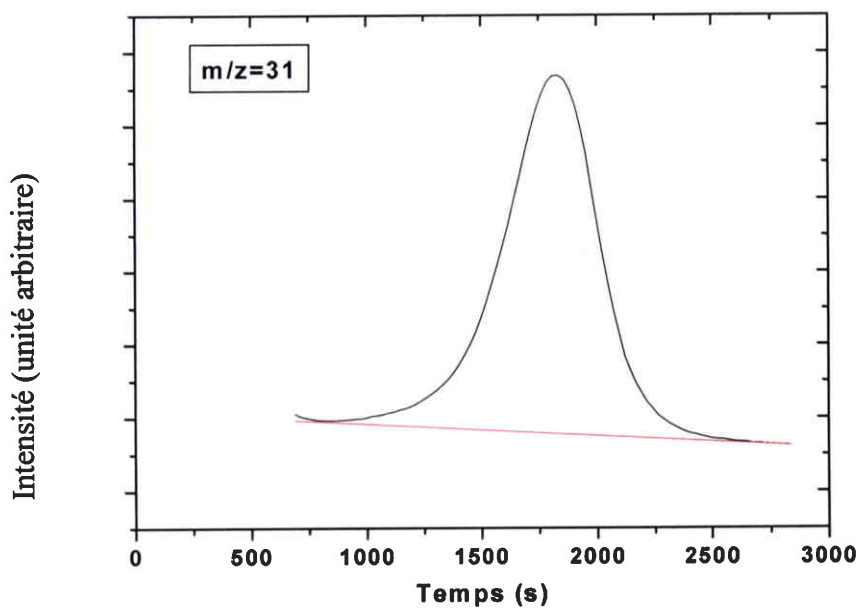


Figure 4.15: Exemple du signal obtenu par TPD et suivi par spectrométrie de masse.

La Figure 4.16 regroupe les différentes expériences et représente donc l'évolution de la masse de méthanol adsorbée en fonction de l'intensité du pic. Nous voyons donc que le signal du pic varie linéairement avec la concentration en méthanol.

La quantité d'eau est obtenue en soustrayant la masse obtenue pour le méthanol de la masse totale adsorbée.

c) Par la suite, toutes les expériences ont été réalisées selon la procédure suivante:

- L'adsorption est réalisée à 25°C sous un débit total d'azote de 200 ml/min. La teneur en humidité est fixée à 50% (humidité proche des conditions industrielles). La concentration de méthanol est fixée à 10%.

Afin d'étudier au mieux l'influence de l'humidité, nous avons effectué différentes séquences d'adsorption (Figure 4.17):

i) adsorption de méthanol à une concentration relative de 10% en présence d'humidité (50%);

ii) préadsorption de vapeur d'eau (50%), puis adsorption simultanée d'un mélange de méthanol (10%) et de vapeur d'eau (50%);

iii) préadsorption de vapeur d'eau (50%), puis adsorption de méthanol (10%) uniquement.

- La TPD est effectuée selon la même procédure expérimentale que celle citée ci-dessus. Sur la Figure 4.18, lors de la perte en masse, un seul pic est observé pour la courbe dérivée alors que nous devrions obtenir deux pics (un pour le méthanol et un pour l'eau).

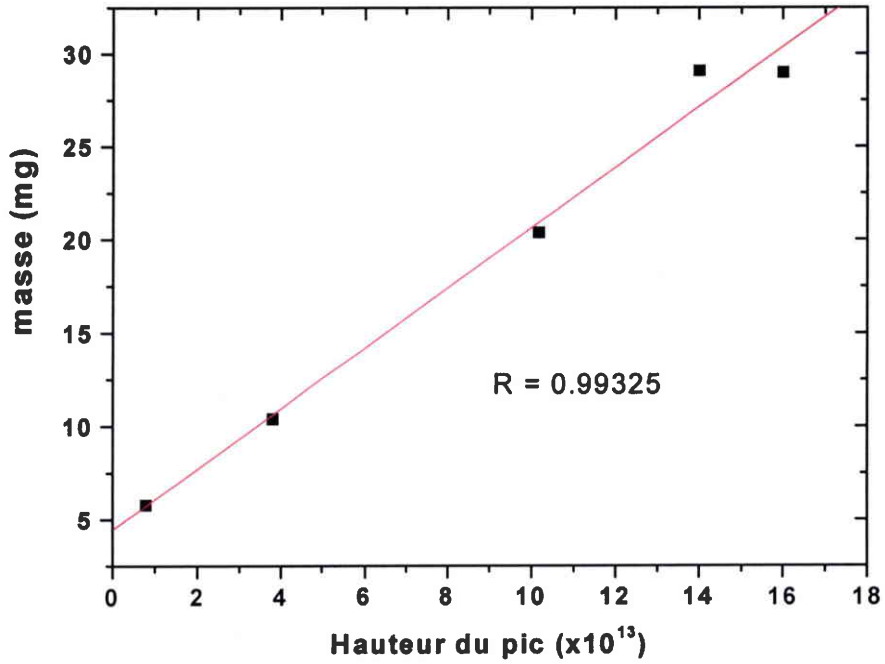


Figure 4.16: Evolution de la masse de méthanol adsorbée en fonction de l'intensité du pic.

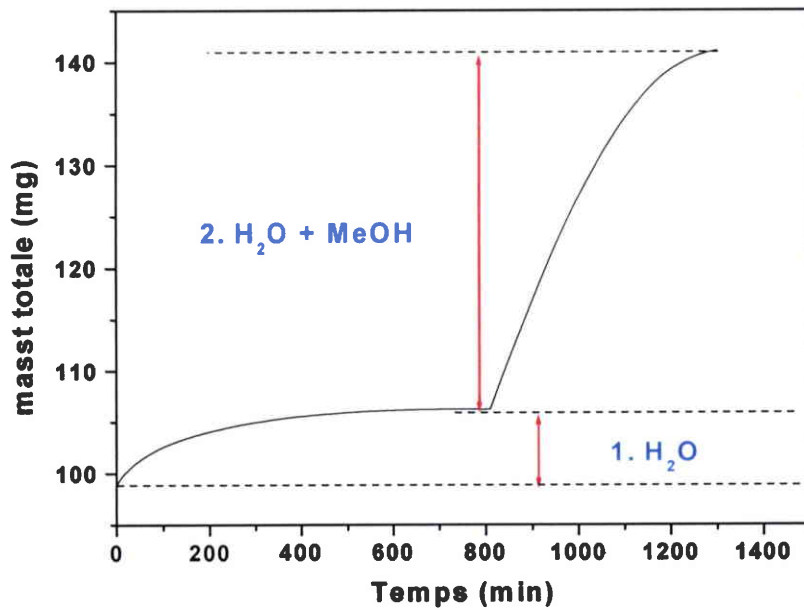


Figure 4.17: Séquences d'adsorption de méthanol et d'eau.

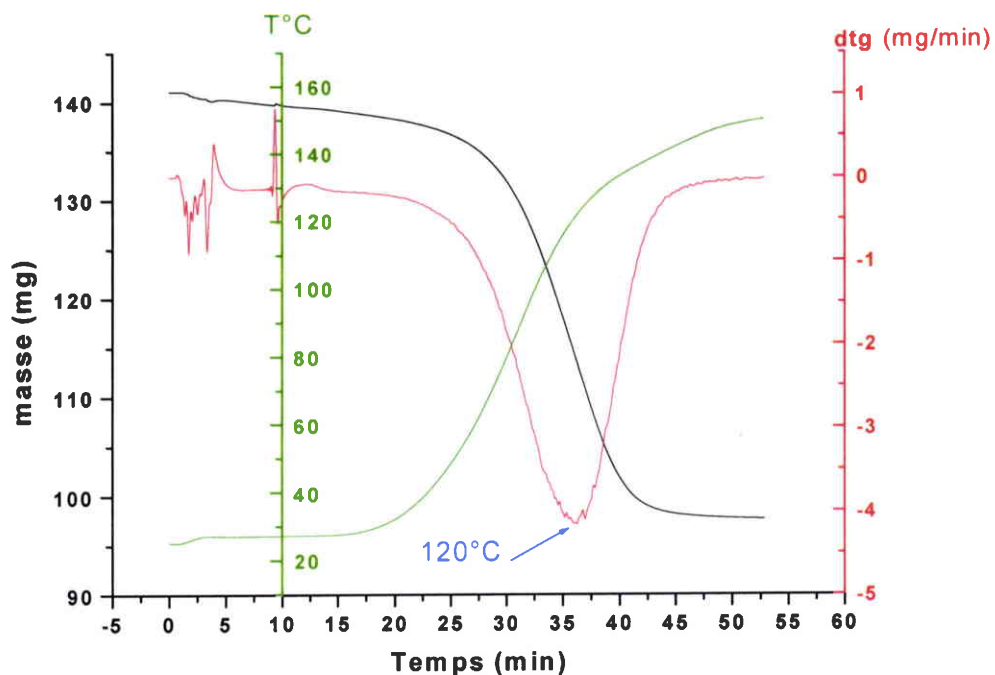


Figure 4.18: Thermogramme de désorption du méthanol et de l'eau adsorbés sur l'échantillon NC100.

5.3 Résultats

5.3.1 Matériau NC100

Les différentes séquences d'adsorption et les TPD correspondantes ont été effectuées sur le charbon actif NC100. Le Tableau 4.2 rassemble les résultats obtenus.

Les deux premières lignes sont les valeurs des quantités adsorbées provenant d'une lecture directe sur les isothermes d'adsorption de l'eau et du méthanol en mode dynamique. Pour une concentration relative de 10% en méthanol, le matériau NC100 adsorbe 26 mg de méthanol, et pour une humidité relative de 50%, 9,7 mg d'eau. Par conséquent, lors de l'adsorption simultanée de la vapeur d'eau et de méthanol, la masse adsorbée devrait être de 35,7 mg.

Les lignes suivantes rassemblent les différentes séquences d'adsorption réalisées et les résultats obtenus par TPD. Dans tous les cas, la quantité totale désorbée par TPD est supérieure (de 6 à 19%) à la quantité totale qu'on obtient en additionnant celles obtenues à partir des isothermes (35,7 mg).

		Masse totale désorbée (mg)	m_{MeOH} (mg)	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ (mg)	% MeOH	%H ₂ O
Isothermes d'adsorption	MeOH (10%)		26			
	H ₂ O (50%)			9,7		
TPD	H ₂ O + MeOH	44	26,4	17,6	60	40
	Préads H ₂ O puis MeOH + H ₂ O	43	30,1	12,9	70	30
	Préads H ₂ O puis MeOH	38	38	0	100	0

Tableau 4.2: Résultats des TPD obtenues pour l'échantillon NC100.

Les deux premières séquences qui consistent à adsorber le méthanol sous humidité contrôlée (H.R. = 50%), montrent que la quantité totale adsorbée est largement supérieure (~ 44 mg) à la valeur attendue (~ 36 mg). Par contre la quantité de méthanol est toujours supérieure à la quantité d'eau. Ce rapport reste proche de celui obtenu sur les isothermes (73% / 27%).

Lors de l'adsorption de l'eau puis du méthanol, les résultats sont complètement différents puisque seul le méthanol serait présent. Il semblerait que la molécule de méthanol se substitue à la molécule d'eau. Il faut noter que dans ce cas, l'échantillon adsorbe 1,5 fois plus de méthanol que la quantité obtenue sur l'isotherme.

Pour cet échantillon les résultats montrent qu'en présence de vapeur d'eau, l'adsorption de méthanol est favorisée.

5.3.2 Les fibres de carbone activées

Pour cette étude, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions opératoires que pour le matériau NC100.

Les différentes séquences d'adsorption et les TPD correspondantes ont été effectuées sur les fibres activées. Les Tableau 4.3 et Tableau 4.4 rassemblent les résultats obtenus.

		Masse totale désorbée (mg)	m_{MeOH} (mg)	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ (mg)	% MeOH	%H ₂ O
Isothermes d'adsorption	MeOH (10%)		5			
	H ₂ O (50%)			7,8		
TPD	H ₂ O + MeOH	7	6,2	0,8	88	12
	Préads H ₂ O puis MeOH + H ₂ O	7,6	6,2	1,4	81	19
	Préads H ₂ O puis MeOH	6,2	6,2	0	100	0

Tableau 4.3: Résultats des TPD obtenues pour l'échantillon ex-PAN.

		Masse totale désorbée (mg)	m_{MeOH} (mg)	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ (mg)	% MeOH	%H ₂ O
Isothermes d'adsorption	MeOH (10%)		21			
	H ₂ O (50%)			26,5		
TPD	H ₂ O + MeOH	22,75	16	8,8	70	30
	Préads H ₂ O puis MeOH + H ₂ O	26	13,8	12,2	53	47
	Préads H ₂ O puis MeOH	19,5	21	0	100	0

Tableau 4.4: Résultats des TPD obtenues pour l'échantillon ex-rayonne.

Il faut noter que dans le cas des fibres, une humidité de 50% ou une concentration en méthanol de 10% correspondent à un remplissage quasi-complet des micropores. Nous sommes pratiquement au niveau du plateau sur l'isotherme pour les deux vapeurs. Par conséquent, l'adsorption simultanée d'eau et de méthanol ne conduit pas à une augmentation de la quantité totale adsorbée mais un équilibre se crée entre les deux vapeurs.

En ce qui concerne l'adsorption séparée de la vapeur d'eau et du méthanol sur le même échantillon, les mêmes résultats que ceux obtenus pour l'échantillon NC100 sont observés: le méthanol "chasse" l'eau et dans ce cas, la quantité adsorbée est équivalente à celle mesurée en monoconstituant.

5.4 Conclusion

Cette étude préliminaire se rapporte à l'adsorption séquentielle ou simultanée d'eau et de méthanol en mode dynamique.

Bien que très partiels, les premiers résultats mettent en évidence:

- la préadsorption d'eau favorise nettement l'adsorption ultérieure de méthanol et ce quelle que soit la nature du CA ou de la fibre. On peut ainsi noter que la capacité d'adsorption du méthanol est multipliée par 1,5 sur le matériau NC100 humide par rapport au NC100 sec;
- l'adsorption du méthanol est thermodynamiquement favorisée lorsque les échantillons ont été préalablement humidifiés (H.R. = 50%). Aucune quantité décelable d'eau n'est mesurée lors de la désorption;
- un mécanisme différencié entre l'adsorption séquentielle et simultanée. Dans ce dernier cas il existe un équilibre entre les quantités d'eau et de méthanol adsorbées.

Références

- ¹ F. Payot, Etude du comportement en adsorption d'un mélange de composés organiques volatils sur charbon actif en présence ou non de vapeur d'eau, Thèse de doctorat UHP- Nancy I, 2000.
- ² R.H. Bradley, B. Rand, *Carbon* 29(8), 1165, 1991.
- ³ I.I. Salame, T.J. Badosz, *Langmuir* 16, 5435, 2000.
- ⁴ R. Tsunoda, *J. Coll. Int. Sci.* 188, 224, 1997.
- ⁵ Y. Matsumura, K. Yamabe, H. Takahashi, *Carbon* 23(3), 263, 1985.
- ⁶ T.J. Badosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, A. Krzyzanowski, *Langmuir* 12, 6480, 1996.
- ⁷ F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.A. Munecas, *J. Phys. Chem.* 96, 2707, 1992.
- ⁸ M. Jasienko-Halat, T. Siemieniewska, *Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection*, Kudowa, 333, 1999.
- ⁹ A.J. Fletcher, K.M. Thomas, *Langmuir* 16, 6253, 2000.
- ¹⁰ S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *J. Phys. Chem. B* 103, 2467, 1999.
- ¹¹ P. Huanhua, J. A. Ritter, P. B. Balbuena, *Langmuir* 14, 6323, 1998.
- ¹² S. M. Taqvi, W. Scot Appel, M. D. Le Van, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 240, 1999.
- ¹³ S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 684, 1998.
- ¹⁴ C. R. Reid, K. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* 105, 10619, 2001.
- ¹⁵ I.I. Salame, A. Bagreev, T.J. Badosz, *J. Phys. Chem. B* 103, 3877, 1999.
- ¹⁶ J. Zhang, W. Zhu, M. Makkee, B. van der Linden, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *J. Chem. Eng. Data* 46, 662, 2001.
- ¹⁷ F. Delage, P. Pré, P. Le Cloirec, *Environ. Sci. Technol.* 34, 4816, 2000.
- ¹⁸ X.S. Zhao, G.Q. Lu, X. Hu, *Colloids and Surfaces A* 179, 261, 2001.
- ¹⁹ Y. El-Sayed, T.J. Badosz, *J. Coll. Int. Sci.* 242, 44, 2001.
- ²⁰ M. M. Dubinin, *Carbon* 27, 457, 1989.
- ²¹ A. Kapoor, J. A. Ritter, R. T. Yang, *Langmuir* 6, 660, 1990.
- ²² J. J. HacsKaylo, M. D. Le Van, *Langmuir* 1, 97, 1985.
- ²³ M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckly, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, *Langmuir* 16, 5967, 2000.
- ²⁴ L. Cossarutto, C. Vagner, G. Fingueneisel, J.V. Weber, T. Zimny, *Appl. Surf. Sci.* 177, 207, 2001.

-
- ²⁵ A.J. Fletcher, M.J. Benham, K.M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* 106, 7474, 2002.
- ²⁶ K. Nieszporek, W. Rudzinski, *Colloids and Surfaces A* 196, 51, 2002.
- ²⁷ J. Sun, S. Satyapal, *Extended Abstracts and Program of the 24th Biennial Conference on Carbon*, Charleston, SC, American Carbon Society, University Park, PA, 652, 1999.

CHAPITRE 5

*Cinétiques d'adsorption des
vapeurs d'eau et de méthanol*

1 Introduction

Après avoir étudié les mécanismes d'adsorption de la vapeur d'eau et du méthanol à partir des isothermes d'adsorption pour les différents matériaux carbonés, il nous semble important d'étudier les cinétiques d'adsorption de ces deux sondes. En effet, les isothermes d'adsorption prises individuellement ne permettent pas une description complète du comportement des matériaux carbonés lors des processus d'adsorption. Il n'existe qu'un nombre limité d'informations présentes dans la littérature liées à l'étude des cinétiques d'adsorption de gaz et de vapeurs sur des charbons actifs. Les travaux publiés sont principalement associés aux carbones à propriétés d'exclusion (CMS) utilisés dans la séparation de gaz, comme par exemple, la séparation de l'oxygène et de l'azote présents dans l'air.

Les cinétiques d'adsorption sont notamment gouvernées par le transport du flux gazeux au sein du grain, processus très complexe. Les contributions généralement invoquées sont multiples : diffusion moléculaire, diffusion de Knudsen, interactions spécifiques faibles avec les groupements de surfaces....Après un rappel portant sur les processus de diffusion qui peuvent exister au sein d'une particule poreuse et sur les modèles utilisés pour décrire la cinétique de transfert de matière, nous étudierons l'évolution des cinétiques d'adsorption de l'eau et du méthanol sur nos échantillons en mode statique et dynamique.

2 Bibliographie sur la cinétique d'adsorption

2.1 *Transport des gaz au sein des matériaux poreux*

L'organigramme de la Figure 5.1 rassemble les mécanismes diffusionnels existants entre la phase gazeuse et la structure du grain. Le transport de l'adsorbat du cœur de la phase gazeuse vers les sites d'adsorption se décompose en plusieurs étapes:

- la diffusion externe: passage des molécules dans la couche limite (film) entourant le grain;
- la diffusion interne: transfert des molécules de la surface du grain à l'intérieur du grain (réseau poreux). Le mécanisme de diffusion interne est la résultante de plusieurs phénomènes de migration: la diffusion poreuse et/ou la diffusion superficielle (ou de surface).

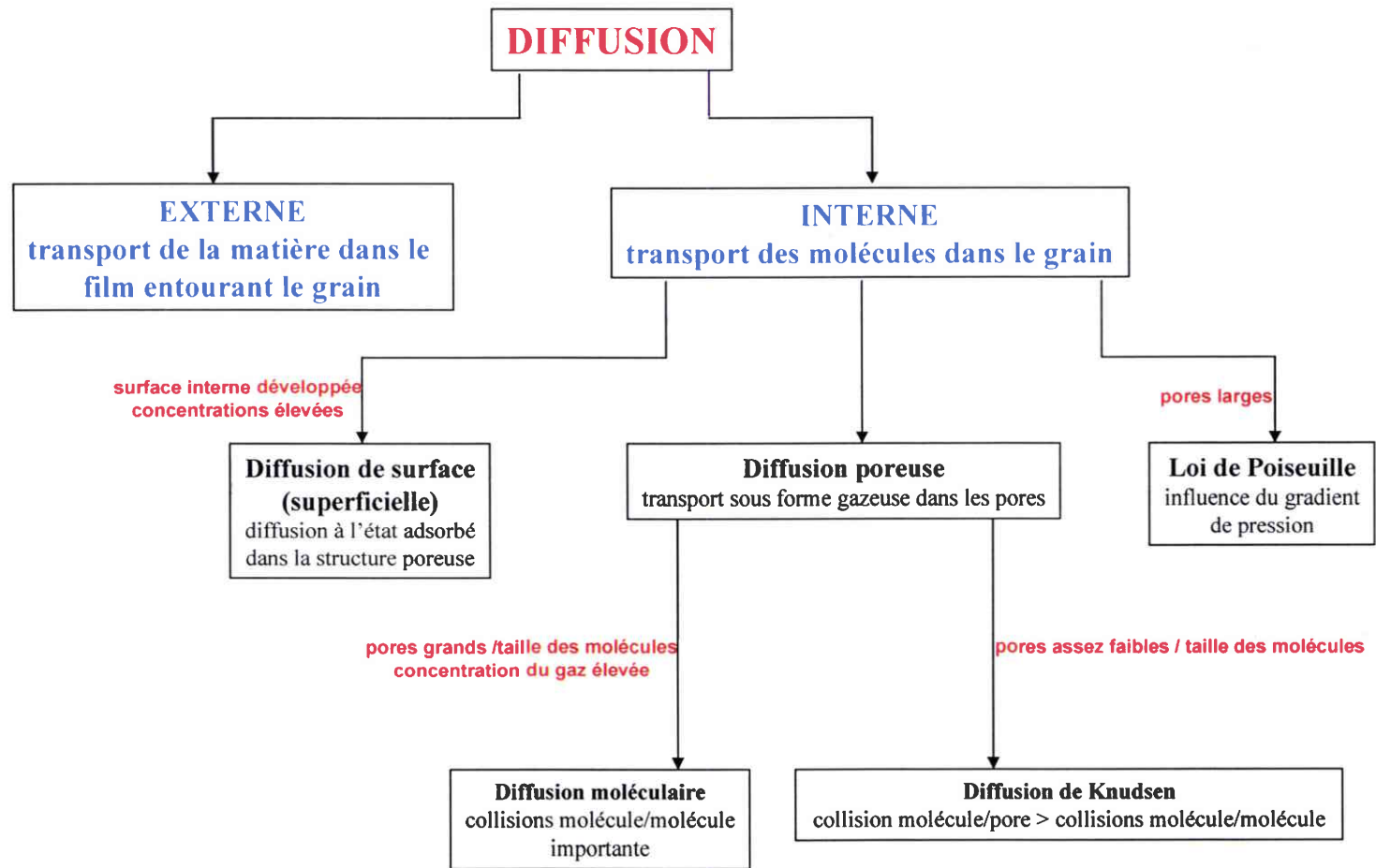


Figure 5.1: Représentation schématique des différents mécanismes de diffusion.

2.1.1 La diffusion externe

Ce transfert de matière gazeuse se situe uniquement à l'intérieur du film externe entourant le grain. On suppose généralement que ce processus est gouverné par un gradient de concentration linéaire matérialisé par une densité de flux de matière J_f :

$$J_f = \frac{D}{\delta}(\bar{C} - C_s) = k_f(\bar{C} - C_s) \quad 5.1$$

Avec: \bar{C} la concentration en composé au cœur de la phase gazeuse,

C_s la concentration du composé présent dans la phase gazeuse à l'interface gaz-solide,

D le coefficient de diffusivité,

δ l'épaisseur de la couche limite,

k_f le coefficient de transfert du film externe.

Le coefficient de transfert k_f dépend des conditions opératoires, de la particule, de l'adsorbat et est proportionnel au coefficient de diffusion des molécules dans le film entourant le grain D_m défini par:

$$D_m = \frac{2r_p k_f}{N_{Sh}} \quad 5.2$$

r_p est le rayon de la particule et N_{Sh} représente le nombre de Sherwood, nombre adimensionnel définissant le transfert de masse externe.

2.1.2 La diffusion interne

Après avoir franchi le film à l'interface, les molécules d'adsorbat vont diffuser dans la structure poreuse complexe de la particule adsorbante. Cette diffusion s'effectue soit par la phase gazeuse qui remplit les pores (diffusion poreuse), soit à l'état adsorbé dans le cas de la diffusion superficielle. Ces deux mécanismes peuvent avoir lieu séparément ou conjointement.

2.1.2.1 La diffusion poreuse

Le transport de l'adsorbat se fait dans ce cas uniquement par diffusion dans les pores. Ce transfert interne est géré par le flux de molécules J_p , ce terme peut être défini par la première loi de Fick en introduisant le coefficient de diffusion poreuse D_p de la manière suivante:

$$J_p = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} \quad 5.3$$

$\frac{\partial C}{\partial r}$ représente le gradient de concentration en phase gazeuse à l'intérieur du grain et ε_p est l'indice de vide de la particule.

Suivant la valeur moyenne attribuée à la taille des pores et la concentration de l'adsorbat, la diffusion poreuse peut se répartir en deux mécanismes, la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen.

- La diffusion moléculaire

Lorsque le diamètre des pores est grand et la concentration du constituant dans la phase gazeuse relativement élevée, la diffusion moléculaire est majoritaire. Dans ce cas, le coefficient de diffusion moléculaire est corrélé au coefficient de diffusion poreuse par la relation suivante:

$$D_p = \frac{D_m}{\tau} \quad 5.4$$

τ est appelé facteur de tortuosité.

La taille et la géométrie des pores sont les seuls paramètres qui influent sur la valeur de la tortuosité. Il semble que ce facteur soit inversement proportionnel à la porosité du matériau. En effet, les matériaux à faible porosité engendrent des valeurs de τ importantes d'où de faibles coefficients de diffusion poreuse.

- La diffusion de Knudsen

Lorsque le matériau poreux possède une taille moyenne de pores assez faible, les molécules auront tendance à entrer en collision avec les parois des pores plutôt qu'entre elles: la diffusion de Knudsen prend place. Dans ce cas, la valeur du libre parcours moyen du gaz, λ , est sensiblement supérieure au diamètre du pore.

Le libre parcours moyen λ représente la distance moyenne que peut parcourir une molécule quelconque d'un gaz entre deux chocs intermoléculaires. Il peut être estimé grâce à la relation suivante:

$$\lambda = \frac{k}{\sqrt{2\pi} \cdot d^2} \cdot \frac{T}{P} \quad 5.5$$

Avec: k , la constante de Boltzmann,

d , le diamètre de la molécule,

T , la température,

P , la pression.

Le coefficient de diffusion de Knudsen D_k est dérivé de la théorie cinétique des gaz suivant la relation¹:

$$D_k = \frac{1}{3} \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} \quad 5.6$$

r_p est le rayon du pore, M la masse molaire de l'adsorbat, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Dans le cas où les deux mécanismes de diffusion poreuse ont lieu simultanément, on obtient un coefficient moyen de diffusion grâce à la relation:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \quad 5.7$$

2.1.2.2 La diffusion superficielle

La diffusion superficielle (ou de surface) joue un rôle important lors de l'adsorption de molécules sur des adsorbants qui présentent une surface interne développée, comme les CA par exemple, et pour des concentrations élevées. Ce processus de diffusion correspond au transfert de l'adsorbat dans le réseau poreux à l'état adsorbé. Le flux de matière J_s peut s'écrire de la manière suivante:

$$J_s = -\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad 5.8$$

où $\frac{\partial q}{\partial r}$ correspond au gradient de concentration dans la porosité du matériau, ρ_p représente la densité de la phase adsorbée et D_s est le coefficient de diffusion de surface.

Le coefficient de diffusion de surface D_s suit une loi de type Arrhenius²:

$$D_s = D_{s_0} \cdot e^{-\frac{E_s}{RT}} \quad 5.9$$

avec E_s l'énergie d'activation pour la diffusion de surface, D_{s_0} le coefficient de diffusion de surface dans les conditions standards, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Expérimentalement, les mesures de diffusion de surface sont souvent obtenues par soustraction entre la diffusion totale mesurée et les valeurs calculées par la théorie des diffusions moléculaires et de Knudsen.

2.1.2.3 Influence du gradient de pression: Loi de Poiseuille

Dans le cas de pores larges, l'écoulement de Poiseuille sera prédominant. La loi de Poiseuille³ est donnée par:

$$J_v = -\frac{B_0 p}{\mu RT} \frac{\partial p}{\partial r} \quad 5.10$$

où $\frac{\partial p}{\partial r}$ représente le gradient de pression, μ la viscosité du fluide, T la température de l'échantillon, R la constante des gaz parfaits et B_0 le paramètre visqueux d'écoulement. Dans le cas de pores cylindriques, on a:

$$B_0 = r^2/8 \quad 5.11$$

Un certain nombre de modèles cinétiques^{4,5} existent et permettent d'étudier les phénomènes de diffusion lors des processus d'adsorption. Certains auteurs combinent en une équation les différents processus de diffusion interne (diffusion poreuse et de surface) pour décrire les cinétiques d'adsorption de différentes vapeurs sur des matériaux carbonés. Ainsi la contribution des différents mécanismes de diffusion⁶ a été étudiée lors de l'adsorption de plusieurs vapeurs (méthane, éthane, dioxyde de carbone) sur un CA en faisant varier les conditions expérimentales (pression, concentration, température). Il en ressort que la diffusion poreuse apporte une contribution importante pour toutes les expériences alors que la diffusion de surface est plus importante pour les températures les plus basses (285K) de l'étude. Ce modèle peut donc être utilisé pour une large gamme de conditions expérimentales. Dans une étude récente, Do⁷ évalue la contribution de certaines diffusions (Knudsen, surface) en fonction de plusieurs conditions expérimentales en utilisant des données relatives à l'adsorption de butane sur un CA. Ainsi, à pression constante, la diffusion de Knudsen augmente linéairement avec la température, et la diffusion de surface atteint un maximum. A température constante, la diffusion de Knudsen est indépendante de la pression alors que la diffusion de surface diminue avec la pression. L'utilisation de ce type de modèle⁸ lors de l'adsorption à différentes températures de dioxyde de carbone et de méthane sur un CA dont la granulométrie est variable (0,5 à 1cm), permet de déterminer un coefficient de diffusion effectif. L'étude montre que ce dernier ne dépend pas de la granulométrie mais de la température.

2.2 *Modèle de diffusion de Fick*

La seconde loi de Fick postule que lors d'un processus de diffusion isotherme au sein d'une particule sphérique homogène, l'équation différentielle de diffusion selon la direction radiale r est donnée par⁹:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) + \left(\frac{2}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad 5.12$$

avec $\frac{\partial C}{\partial t}$ le flux d'accumulation et D le coefficient de diffusion qui est une constante.

La solution de cette équation est:

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-Dn^2\pi^2t/a^2) \quad 5.13$$

où M_t est la prise de masse à l'instant t, M_e est la prise de masse à l'équilibre, a le rayon de la particule et D le coefficient de diffusion.

Pour les premiers points, après approximation, l'équation 5.13 devient :

$$\frac{M_t}{M_e} = \frac{6D^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}a} \quad 5.14$$

Dans ce cas, lorsque $M_t/M_e < 0,25$, en traçant $M_t/M_e = f(t^{1/2})$, la pente nous permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion D.

2.3 Approximations du modèle de force motrice linéaire (LDF)

Il est possible de décrire la diffusion interne en utilisant le modèle de potentiel de transfert linéaire (LDF). En effet, ce modèle décrit le processus de transfert des molécules d'adsorbat dans le réseau poreux sans tenir compte des différentes étapes de diffusion citées précédemment.

Ainsi, ce modèle proposé originellement par Glueckauf et Coates¹⁰, postule que le potentiel de transfert de masse dans un processus chromatographique est linéaire. Il est défini comme la différence entre la quantité adsorbée q_s à l'interface solide/phase gazeuse et la quantité adsorbée \bar{q} au cœur du grain:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_p (q_s - \bar{q}) \quad 5.15$$

où k_p est le coefficient de transfert intraparticulaire du composé exprimé en s^{-1} .

Ce modèle est une simplification du modèle de diffusion homogène¹⁰.

La prise de masse au sein d'un CA peut être considérée comme un transfert de masse de pseudo-ordre 1 et peut alors être décrite par le modèle phénoménologique suivant, équivalent à un modèle de force motrice linéaire (Linear Driving Force)^{11,12} :

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - e^{-kt} \quad 5.16$$

où M_t est la prise de masse à l'instant t , M_e est la prise de masse à l'équilibre et k est la constante de vitesse relative au transfert de masse.

Dans la suite, ce modèle sera appelé seulement modèle LDF.

Par conséquent, le tracé de $\ln(1 - M_t/M_e)$ en fonction du temps doit conduire à une droite dont la pente est équivalente à la constante cinétique de vitesse k .

L'utilisation du modèle LDF pour décrire les cinétiques d'adsorption de vapeurs sur CA et CMS se retrouve par ailleurs dans la littérature^{13,14}. Ainsi des travaux portant sur les cinétiques d'adsorption de l'eau sur un CA microporeux (précurseur: noix de coco)¹⁵ et sur un CA mésoporeux (précurseur: bois)¹⁶ montrent que le modèle LDF peut être appliqué sur un large domaine de pressions relatives. L'évolution de la constante de vitesse k en fonction du temps a permis de mettre en évidence le mécanisme d'adsorption de l'eau qui sera détaillé dans notre étude. Dans le but d'obtenir des données relatives à l'adsorption sur un CA essentiellement mésoporeux d'une large gamme de sondes¹⁷ dont le caractère hydrophyle/hydrophobe varie (eau, n-alcools et n-alcanes), les auteurs montrent notamment que les cinétiques d'adsorption des alcools et de l'eau suivent un modèle LDF sur tout le domaine de pression étudiée. Dans le cas des alcanes¹⁸, la cinétique d'adsorption obéit au modèle LDF jusque $P/P_0 \sim 0,2$ puis est décrite par un modèle cinétique plus complexe.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les résultats obtenus lors de l'étude des cinétiques d'adsorption de la vapeur d'eau et du méthanol en mode statique et dynamique sur les charbons actifs (NC, CECA) et les fibres de carbone activées (ex-rayonne et ex-PAN).

3 Résultats expérimentaux

3.1 Utilisation du modèle LDF pour déterminer les constantes de vitesse

Pour déterminer les constantes de vitesse k et obtenir l'évolution des cinétiques d'adsorption, nous avons donc appliqué le modèle LDF à nos échantillons et l'exemple des résultats obtenus lors de l'adsorption du méthanol en mode statique est présenté sur la Figure 5.2. Il est évident que la variation de $\ln(1-M_t/M_e)$ en fonction de t est linéaire pour l'incrément de pression étudié. La pente de la droite nous donne la constante de vitesse k en s^{-1} . Nous avons confirmé ces résultats pour tous les échantillons étudiés (matériaux NC, CECA, ex-rayonne et ex-PAN) en mode statique et dynamique.

La même étude a été réalisée pour l'adsorption de l'eau. La Figure 5.3 présente une illustration des résultats obtenus en mode dynamique. Nous constatons que la cinétique d'adsorption de l'eau suit également le modèle de force motrice linéaire, LDF. Ceci est le cas pour tous les matériaux étudiés lors de l'adsorption de l'eau en mode statique et dynamique. Dans notre étude, l'erreur relative sur la détermination de la constante de vitesse k est inférieure à 2 %.

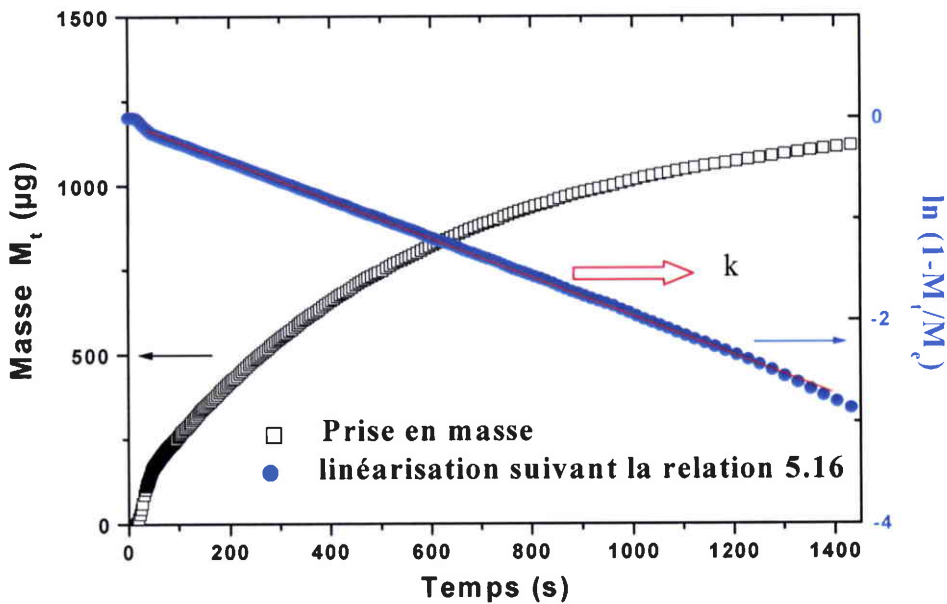


Figure 5.2: Profil cinétique pour l'adsorption du méthanol à 25°C

pour l'incrément P/P_0 : 0,045 – 0,051.

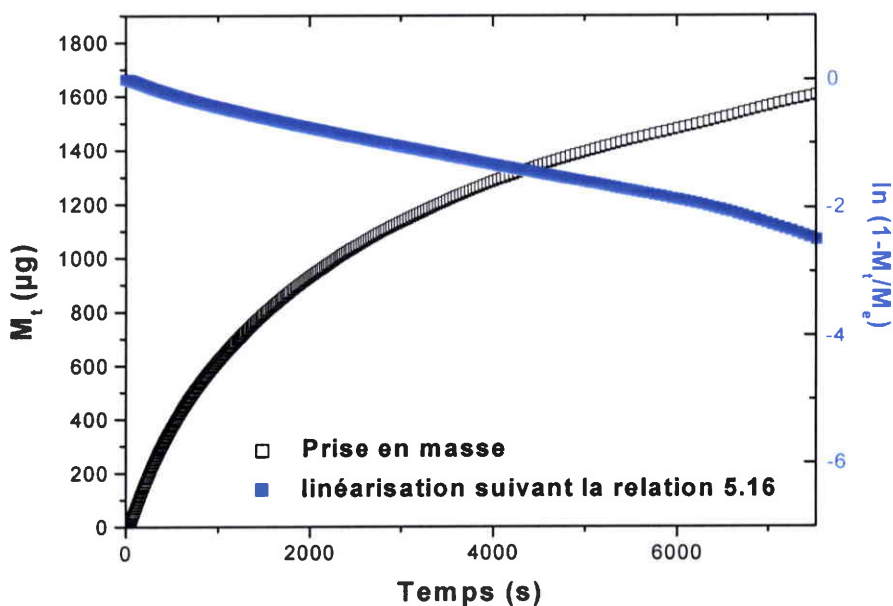


Figure 5.3: Profil cinétique pour l'adsorption de l'eau en mode dynamique à 25°C pour une humidité relative de 50%.

3.2 Cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau

3.2.1 Mode statique

La Figure 5.4 rassemble les courbes cinétiques relatives à l'adsorption d'eau à 25°C sur les échantillons NC caractérisés par un taux d'usure croissant. Notons que la constante de vitesse d'adsorption est exprimée suivant une échelle logarithmique. Sur cette figure, on peut distinguer trois zones qui correspondent aux mécanismes spécifiques d'adsorption de l'eau. La zone I présente des constantes de vitesses élevées et correspond à un domaine de pressions relatives où débute l'adsorption des molécules d'eau sur les centres primaires d'adsorption. Lorsque la pression augmente, k décroît et passe par un minimum (Zone II). Cette zone correspond à la croissance des clusters d'eau et à la formation de ponts entre ces derniers. Enfin, la zone III correspond au remplissage de la porosité.

Constatons que les quatre échantillons présentent des profils semblables pour la cinétique d'adsorption: k décroît suivant une pente faible jusqu'à $P/P_0 \sim 0,4$ puis diminue brutalement. Des travaux similaires portant sur l'adsorption d'eau sur charbon actif ont montré le même

comportement^{15,16}. Pour $P/P_0 < 0,4$, l'échantillon NC80 présente les constantes de vitesse les plus faibles. Il semblerait alors que ce matériau présente des sites plus accessibles aux molécules d'eau que les autres matériaux. Par contre les plus grandes différences sont observées au niveau de la position des minima relatifs à la constante de vitesse d'adsorption. Nous constatons que l'échantillon NC50 présente un minimum pour $P/P_0 \sim 0,55$ et la valeur de k la plus élevée comparée aux autres CA. Lorsque le taux d'usure de l'échantillon augmente, le minimum est déplacé vers des pressions relatives plus élevées. Remarquons cependant que les minima obtenus pour les charbons NC80 et NC100 sont identiques. Dans la dernière zone (III), nous observons une augmentation progressive de k qui correspond au remplissage total de la microporosité.

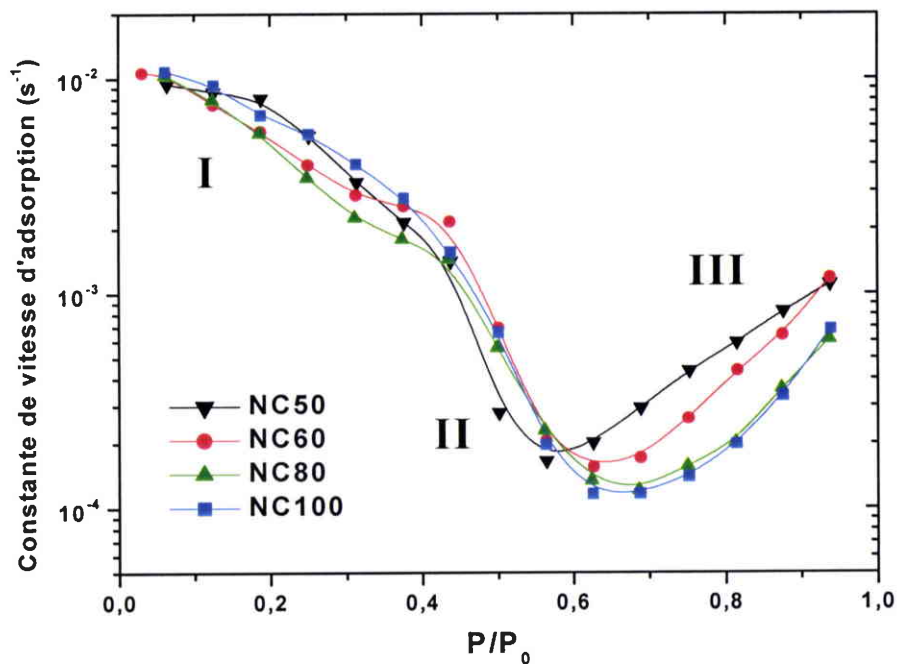


Figure 5.4: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau à 25°C en mode statique pour les charbons actifs NC.

Rappelons que lors de la modélisation des isothermes de la vapeur d'eau (Chapitre 3), nous avons obtenu une valeur stable du paramètre K_μ (décrivant l'équilibre des molécules d'eau dans les micropores) pour les quatre échantillons NC, ce qui indique un mécanisme similaire quel que soit l'échantillon NC.

La Figure 5.5 montre les courbes cinétiques relatives à l'adsorption d'eau sur les charbons actifs CECA et NC100 et sur les fibres ex-rayonne et ex-PAN. Constatons tout d'abord que les profils cinétiques sont identiques pour tous les échantillons (excepté l'échantillon CECA). En effet, on distingue clairement les trois zones. La zone I, où k diminue, correspond à l'adsorption des molécules d'eau sur les centres primaires. Dans la zone II, k atteint un minimum: la croissance des clusters puis le remplissage de la porosité a lieu (Zone III). Par contre, dans le cas du matériaux mésoporeux (CECA), la constante de vitesse diminue continûment.

Si on se place aux minima des courbes cinétiques, la constante de vitesse suit l'ordre suivant: $k_{\text{ex-PAN}} > k_{\text{ex-rayonne}} > k_{\text{NC100}}$. Par ailleurs, le minimum est atteint plus rapidement dans le cas des fibres, le remplissage de la microporosité a donc lieu à des pressions relatives plus faibles. Concernant la zone I, plus le nombre de fonctions de surface (centres primaires) est important et plus le domaine de pression correspondant à cette zone est restreint. C'est le cas pour l'échantillon ex-PAN, matériau le plus fonctionnalisé.

Dans la zone II, la variation des minima et de la constante de vitesse k évoluent dans le même sens que le volume microporeux. Plus le volume microporeux est élevé et plus la constante cinétique est faible. Ceci est confirmé par la modélisation effectuée dans le Chapitre 3 où nous avons montré que le m -mère (m =nombre moyen de molécules d'eau constituant le cluster qui pénètre à l'intérieur du pore) est plus petit pour la fibre ex-rayonne par rapport à l'échantillon NC100. Ceci indique que la distribution en taille de pores est plus étroite, les clusters se forment donc plus rapidement et le remplissage de la porosité a lieu plus tôt.

Dans la zone III, le remplissage de la microporosité correspond à une augmentation de k , alors que le remplissage de la mésoporosité correspond à une diminution de k . Cette diminution a lieu aux pressions relatives correspondantes à la condensation capillaire, c'est-à-dire où la masse adsorbée est grande. Cette diminution se retrouve notamment pour l'échantillon mésoporeux CECA mais également pour le matériau ex-rayonne (contenant des mésopores) pour des pressions proches de 1.

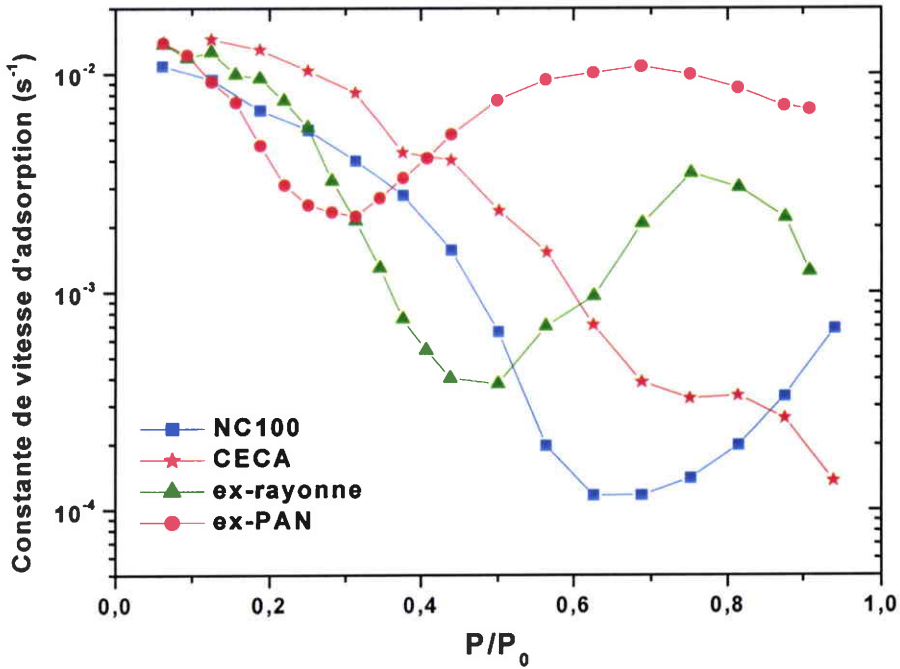


Figure 5.5: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau à 25°C en mode statique pour les matériaux NC100, CECA, ex-rayonne et ex-PAN.

3.2.2 Mode dynamique

La Figure 5.6 présente les courbes cinétiques relatives à l'adsorption d'eau en mode dynamique pour les échantillons NC. Les quatre échantillons adoptent le même profil cinétique que celui obtenu en mode statique (Figure 5.4) avec les trois zones distinctes (I, II et III).

Les Figure 5.7, 5.8, 5.9 et 5.10 présentent les courbes cinétiques d'adsorption obtenues pour les échantillons NC100, CECA, ex-rayonne et ex-PAN respectivement. Constatons que pour chaque échantillon pris individuellement, les profils de variation cinétique sont identiques en mode statique et dynamique.

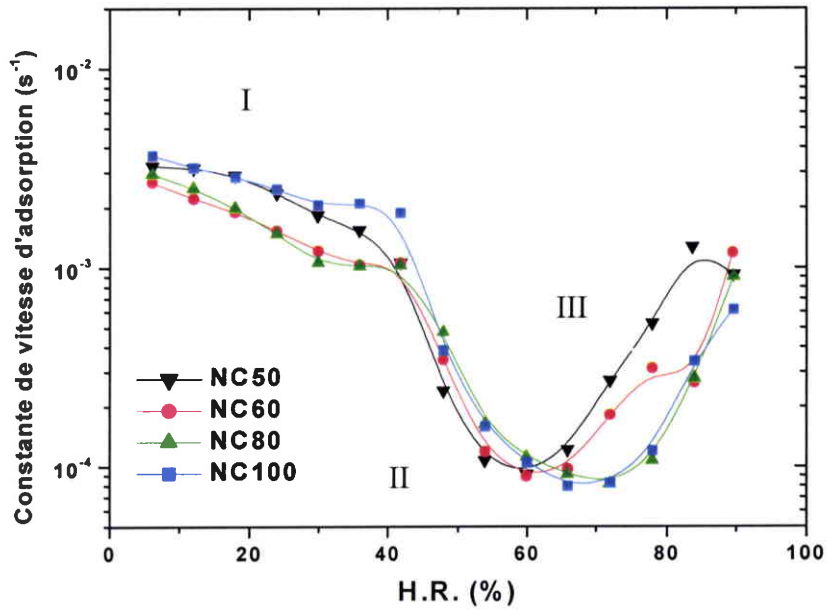


Figure 5.6: Evolutions de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour les échantillons NC en mode dynamique.

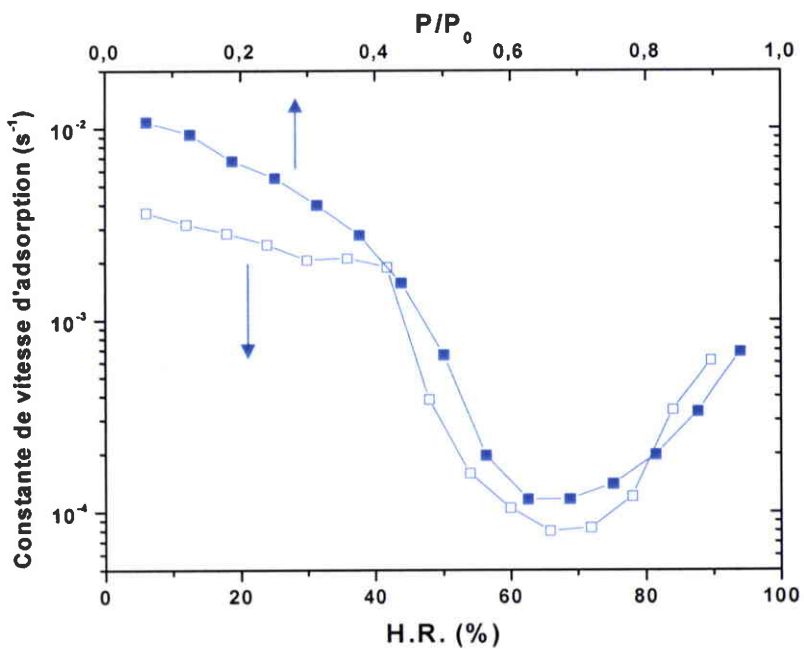


Figure 5.7: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour l'échantillon NC100 obtenues en mode statique (■) et dynamique (□).

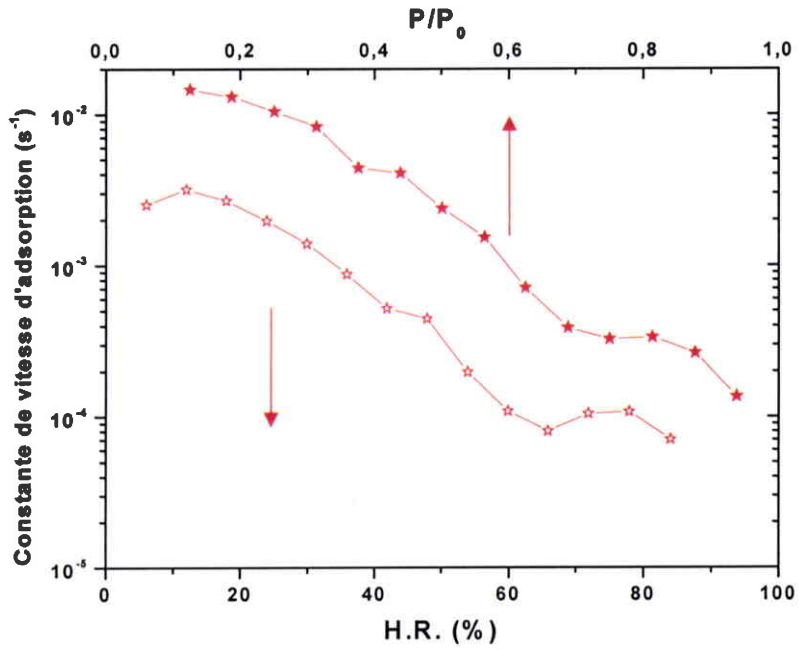


Figure 5.8: Evolutions de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour l'échantillon CECA en mode statique (★) et dynamique (☆).

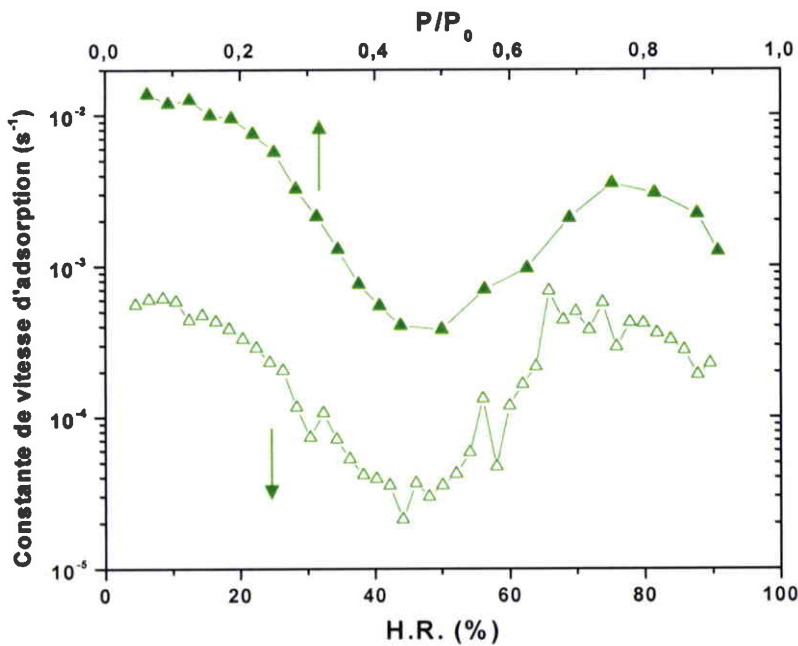


Figure 5.9: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour la fibre ex-rayonne obtenues en mode statique (▲) et dynamique (Δ).

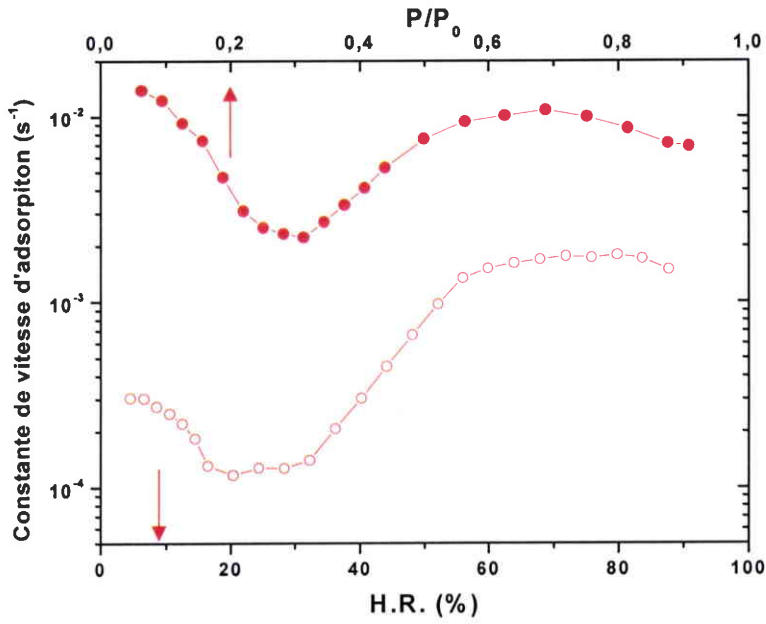


Figure 5.10: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour la fibre ex-PAN obtenues en mode statique (●) et dynamique (○).

Pour faciliter la comparaison, le Tableau 5.1 présente les rapports des constantes de vitesse obtenues en mode statique et dynamique pour les pressions relatives (et humidités relatives) faibles (0,1 et 10%), et pour des pressions relatives (humidités relatives) plus élevées (0,6 et 60%).

	Statique	Dynamique	k_s/k_d	Statique	Dynamique	k_s/k_d
	$k_s \times 10^{-3}$	$k_d \times 10^{-3}$		$k_s \times 10^{-3}$	$k_d \times 10^{-3}$	
	$P/P_0=0,1$	H.R.=10%		$P/P_0=0,6$	H.R.=60%	
NC100	9,9	3,3	3	0,14	0,10	1,4
CECA	14	3,1	5,3	0,97	0,11	7,1
Ex-rayonne	12	0,59	20,3	0,84	0,14	6
Ex-PAN	10	0,26	38,4	9,8	1,5	6,5

Tableau 5.1: Rapports des constantes de vitesse obtenues en modes statique et dynamique pour l'adsorption de l'eau à 25°C.

Les résultats montrent que quel que soit l'échantillon les cinétiques d'adsorption en mode dynamique sont plus lentes qu'en mode statique. Ceci est notamment le cas pour les fibres de carbone pour lesquelles les plus grandes différences se situent aux faibles pressions relatives. Par exemple, la constante cinétique d'adsorption de la fibre ex-PAN en mode statique est environ 40 fois plus rapide qu'en mode dynamique. Autrement dit, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre en mode dynamique sera 40 fois plus long. Cette différence est moindre aux pressions (ou concentrations) plus élevées.

Rappelons qu'en mode dynamique, le gaz vecteur (N_2) est majoritaire dans la phase gazeuse et que les analyses ont lieu à pression atmosphérique. Les molécules d'eau sont diluées à une faible concentration comparée au mode statique où nous sommes en présence de vapeur d'eau uniquement.

La diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface ont lieu en parallèle dans les pores:

- La diffusion moléculaire est prédominante lorsque les pores sont larges;
- Si d représente le diamètre du pore et λ le libre parcours moyen, lorsque $\lambda/d > 10/1$, la diffusion de Knudsen a lieu¹⁹;
- Enfin, la diffusion de surface, qui résulte du gradient de concentration de surface, est

le processus prédominant dans la porosité.

Nous avons déterminé les valeurs du libre parcours moyen λ de la molécule d'eau pour quelques pressions par application de la relation 5.5.

Le diamètre de la molécule d'eau qui intervient dans le calcul peut varier selon les auteurs²⁰ de 0,25 à 1 nm. Nous avons pris une valeur²¹ de 0,26 nm.

Ainsi, les valeurs de λ obtenues à 25°C pour différentes pressions sont reportées dans le Tableau 5.2.

	P_{atm}	$P = 19 \text{ mbar}$ $P/P_0 = 0,6$	$P = 3,2 \text{ mbar}$ $P/P_0 = 0,1$
$\lambda \text{ (}\mu\text{m)}$	0,14	7,2	34

Tableau 5.2: Valeurs du libre parcours moyen de l'eau à différentes pressions.

Lorsque λ est plus grand que la taille des pores, les molécules se déplacent alors de paroi en paroi sans interagir entre elles. C'est la diffusion de Knudsen qui prend place. D'autre part, à pression atmosphérique, λ est considérablement plus petit que pour une pression relative de 0,1. De ce fait, la taille des pores dans lesquels a lieu la diffusion de Knudsen est différente en mode dynamique par rapport au mode statique. La différence se voit alors au niveau des courbes cinétiques avec des valeurs de k plus faibles en mode dynamique.

Par ailleurs, une augmentation de la concentration relative en vapeur d'eau en mode dynamique provoque logiquement une augmentation du gradient de concentration en eau dans la phase gazeuse. Mais en mode dynamique, λ est constant (pression atmosphérique) alors que celui-ci diminue en mode statique lorsque la pression augmente. Par conséquent, la différence observée entre le mode statique et le mode dynamique pour les constantes de vitesse diminue aux pressions (concentrations) relatives plus élevées.

Après avoir étudié les cinétiques d'adsorption de la vapeur d'eau, nous allons nous intéresser aux cinétiques d'adsorption du méthanol pour les mêmes matériaux. Cette étude est également abordée suivant l'approche LDF.

3.3 Cinétique d'adsorption du méthanol

3.3.1 Mode statique

L'influence du taux d'usure sur la cinétique d'adsorption du méthanol est représentée sur la Figure 5.11. Quel que soit l'échantillon, le profil cinétique est semblable: la constante de vitesse diminue rapidement, puis augmente lentement avec le taux de recouvrement.

Chaque courbe passe donc par un minimum, qui correspond aux vitesses d'adsorption les plus lentes. Remarquons que celui-ci est déplacé vers les pressions relatives les plus élevées lorsque le taux d'usure augmente. La position du minimum varie donc avec le volume microporeux. Par ailleurs l'échantillon NC50 se distingue par un domaine de variation de k plus restreint. En d'autres termes, le remplissage de la porosité est plus rapide dans le cas de l'échantillon NC50 que dans le cas des trois autres matériaux.

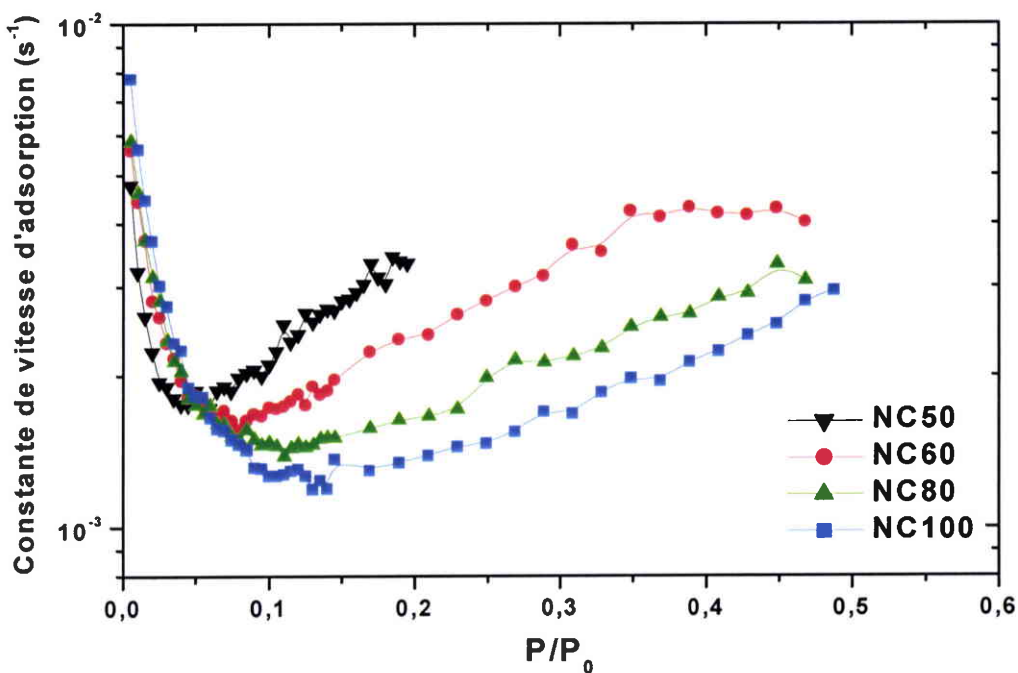


Figure 5.11: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol en mode statique sur les CA NC.

La Figure 5.12 reporte les variations de la constante de vitesse d'adsorption du méthanol pour les échantillons NC100, CECA, ex-rayonne et ex-PAN.

Les profils cinétiques sont identiques pour les matériaux NC100 et ex-rayonne. Cependant la cinétique d'adsorption du méthanol est plus rapide dans le cas de la fibre et notamment lorsque l'échantillon NC passe par son minimum ($k_{\text{fibre}}/k_{\text{NC100}} = 3$). Lors de l'étude des isothermes d'adsorption du méthanol pour ces deux échantillons (Chapitre 4), nous avons vu que dans le domaine $P/P_0 < 0,1$, la quantité adsorbée par la fibre ex-rayonne est supérieure à celle de l'échantillon NC100. Ceci est dû à la présence des fonctions de surface qui favorise l'adsorption du méthanol ainsi qu'à l'accessibilité des pores plus facile dans le cas de la fibre. L'adsorption est donc plus rapide. Concernant la fibre ex-PAN, la cinétique d'adsorption est quasiment constante avec de très faibles variations de k (due à l'utilisation d'une échelle logarithmique qui diminue la visualisation des variations). Par ailleurs, elle présente les valeurs de k les plus élevées car le volume microporeux est le plus faible comparé aux autres échantillons. L'équilibre est atteint 10 fois plus vite que pour le CA NC100 lorsque ce dernier est au minimum de la courbe.

Pour l'échantillon CECA, la constante de vitesse décroît de manière exponentielle jusque $P/P_0=0,3$ puis reste stable. A ce stade le remplissage de la mésoporosité a lieu.

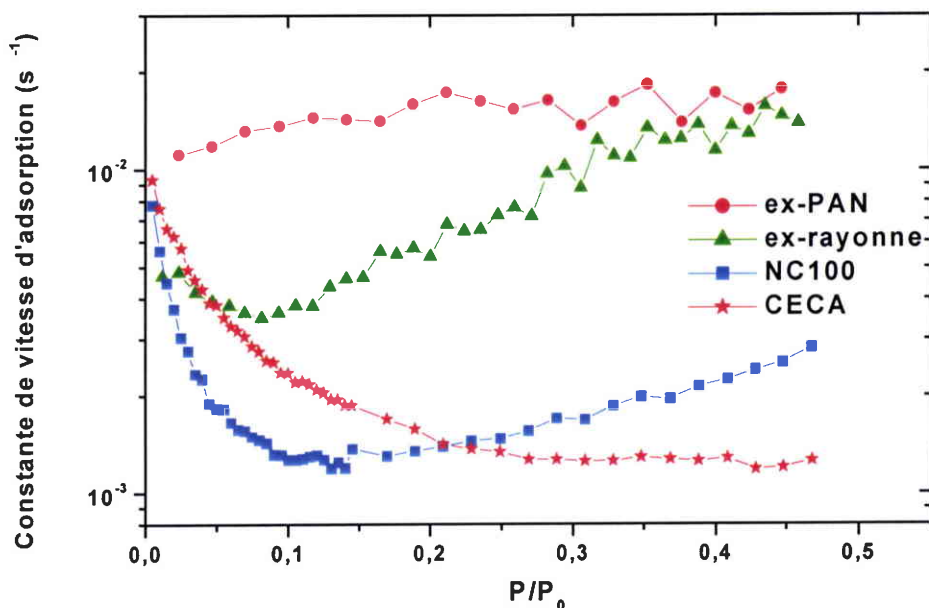


Figure 5.12: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol en mode statique sur les échantillons ex-rayonne, ex-PAN, NC100 et CECA.

Il est logique de considérer que la cinétique d'adsorption est étroitement liée aux phénomènes de diffusion qui ont lieu au sein du matériau poreux. Afin d'illustrer la complexité des phénomènes cinétiques, il est intéressant d'analyser l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la variation en masse pour chaque incrément de pression. Pour cela, il est impératif d'imposer des incréments de pression constants: dans notre cas $\Delta P = 1\%$. Ces conditions sont vérifiées dans la fenêtre expérimentale couvrant le domaine de pression relative 0-0,15 où l'adsorption est influencée par la chimie de surface et/ou la distribution poreuse de l'échantillon. La prise de masse pour chaque incrément de pression est notée Δm . La température est fixée à 298K.

La Figure 5.13 représente l'évolution de la constante k en fonction de la variation en masse pour les échantillons NC100, CECA, ex-rayonne et ex-PAN.

Un comportement très différencié pour chaque échantillon est alors observé. La fibre ex-PAN suit une variation linéaire: la constante k croît régulièrement avec la pression relative et Δm diminue (pour $P/P_0 \sim 0,1$ Δm est proche de zéro). Il faut noter que dans ce domaine les prises

de masse sont très faibles et les constantes cinétiques sont peu différentes après quelques points. Concernant la fibre ex-rayonne, la constante k ne varie pratiquement pas en fonction de la pression. L'adsorption aux faibles pressions ne semble donc pas être limitée par des problèmes de diffusion.

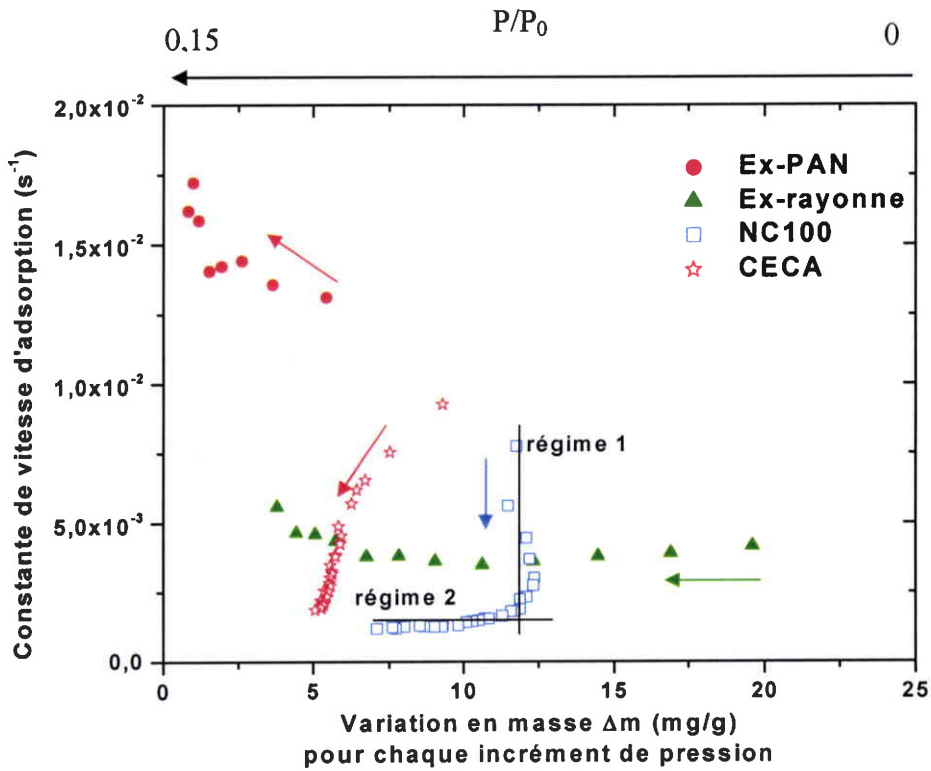


Figure 5.13: Evolutions de la constante de vitesse d'adsorption en fonction de la variation en masse de méthanol adsorbé sur les échantillons ex-PAN, ex-rayonne, NC100 et CECA.

Concernant l'échantillon CECA, on note une diminution initiale de la constante de vitesse et une diminution de Δm . Mais la diminution de k est faible pour les premiers points ($P/P_0 < 0,025$), où les groupements fonctionnels de surface ont une influence sur la cinétique d'adsorption.

Par contre, la courbe obtenue pour l'échantillon NC100 a une forme parabolique que l'on peut grossièrement diviser en deux asymptotes représentant deux régimes dynamiques différents.

- pour les premiers points de l'isotherme, correspondant aux variations en masse les plus élevées et aux pressions relatives les plus faibles (0,03 à 0,06), la constante de vitesse d'adsorption diminue ($8,0 \times 10^{-3}$ à $1,25 \times 10^{-3} s^{-1}$) et Δm est constante: régime 1.

- le régime 2 est caractérisé par une diminution de la variation en masse et par une constante de vitesse quasi stable. Ce régime rassemble les cinétiques d'adsorption les plus lentes et donc le minimum sur la courbe cinétique de la Figure 5.11.

Notons que ce profil particulier (existence de deux régimes) se retrouve pour tous les échantillons NC (Figure 5.14). Dans ce cas, l'augmentation du taux d'usure conduit à une diminution de la variation en masse dans le régime 1. Par ailleurs, dans le cas de l'échantillon NC100, le changement de régime se situe à la même pression relative (0,08) que celle observée pour le croisement des isothermes lors de l'adsorption du méthanol sur les échantillons NC.

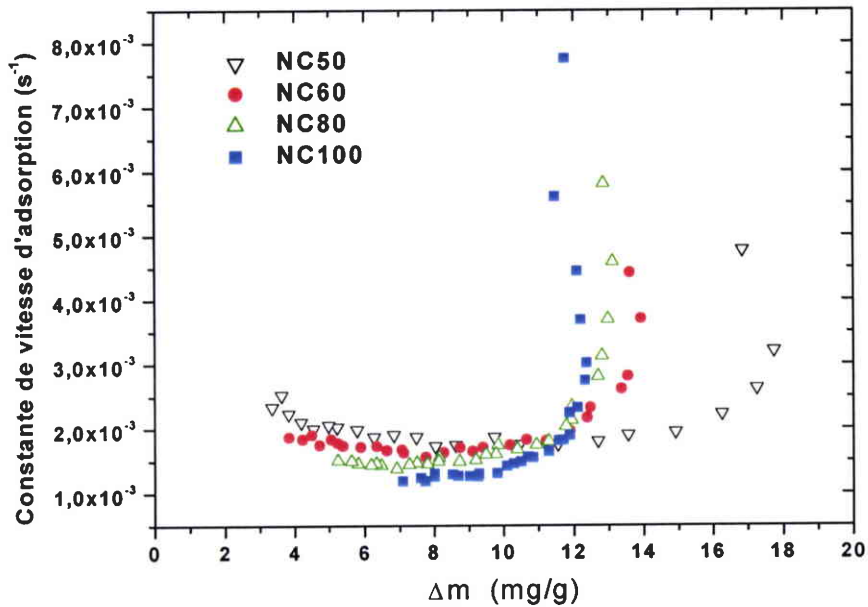


Figure 5.14: Evolutions de la constante de vitesse d'adsorption en fonction de la variation en masse de méthanol adsorbée sur les échantillons NC.

Il est difficile de corréliser les profils obtenus avec la distribution poreuse, la structure poreuse ou avec la microtexture des échantillons. Les raisons sont multiples: i) le nombre d'échantillons est limité, ii) les précurseurs sont différents les uns des autres et les procédés d'activation conduisent à différentes microstructures poreuses et iii) une seule sonde a été

utilisée pour cette étude. Néanmoins, les résultats obtenus permettent de faire des conclusions partielles:

- l'influence des fonctions de surface n'est pas mise en évidence. En effet, les trois échantillons fonctionnalisés conduisent à des profils différents;

- le rôle de la mésoporosité par rapport à la cinétique d'adsorption n'est pas mise en évidence. L'échantillon CECA mésoporeux ($446 \text{ m}^2/\text{g}$) présente une forte diminution de k lors du remplissage des micropores ($0,025 < P/P_0 < 0,15$). Au contraire, la fibre ex-rayonne (mésoporosité: $78 \text{ m}^2/\text{g}$) présente un comportement différent;

- pour les échantillons NC, une augmentation du taux d'usure conduit à une diminution de la variation en masse Δm pour les premiers points. Mais quel que soit l'échantillon, le profil est similaire, indiquant alors un mécanisme de remplissage des pores identique pour tous les échantillons NC. Les mêmes conclusions ont été faites lorsque l'étude a été réalisée à différentes températures²² (288-303K);

- la microtexture des pores (forme et taille) semble avoir une grande importance sur la cinétique d'adsorption, comme nous l'avons démontré à travers les différents profils cinétiques obtenus pour nos échantillons.

3.3.2 Détermination de l'énergie d'activation

Nous venons de mettre en évidence l'existence des problèmes relatifs à la diffusion des molécules de méthanol au sein des matériaux étudiés. Pour compléter cette étude, il est intéressant de déterminer l'énergie d'activation, paramètre cinétique essentiel.

Nous pouvons déterminer l'énergie d'activation E_a grâce à l'équation d'Arrhénius si nous connaissons la valeur de la constante de vitesse k à différentes températures (T). Cette équation prend la forme:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad 5.17$$

où A est le facteur préexponentiel et R la constante des gaz parfaits.

Ainsi, en linéarisant l'équation 5.17, nous obtenons:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad 5.18$$

En portant sur un graphe la variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$, l'ordonnée à l'origine est égale à $\ln A$ et la pente de la droite est égale à $-E_a/R$ d'où l'énergie d'activation.

La Figure 5.15 présente l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la pression relative pour les échantillons NC100, CECA et ex-rayonne. La fibre ex-PAN suit une tendance similaire à celle observée pour la fibre ex-rayonne. En ce qui concerne les fibres ex-rayonne et ex-PAN, E_a reste pratiquement constante dans la gamme de pression relative étudiée. Concernant l'échantillon NC100, l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la pression relative jusqu'à atteindre un minimum.

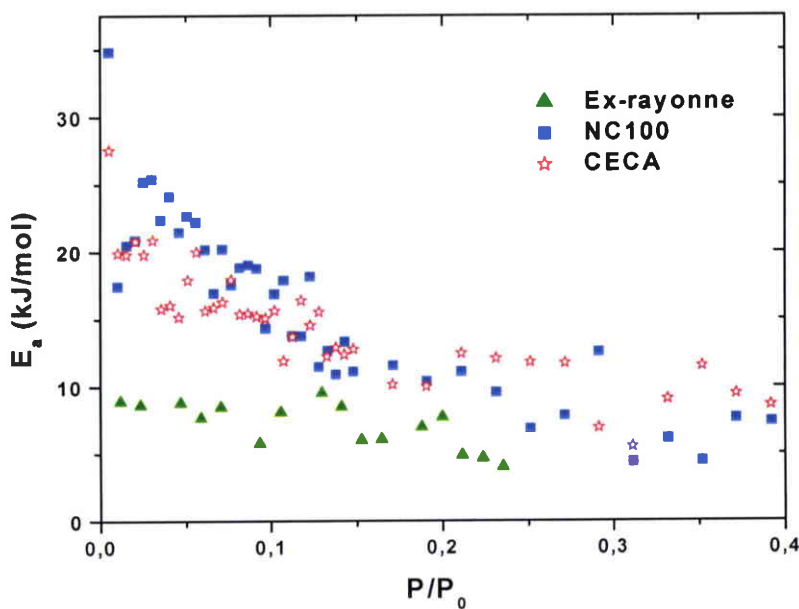


Figure 5.15: Variations de l'énergie d'activation lors de l'adsorption du méthanol sur les échantillons NC100, CECA et ex-rayonne.

Pour le matériau CECA, une tendance linéaire est observée. Par contre, il est manifeste que les valeurs les plus élevées de E_a sont obtenues aux très faibles pressions relatives: 35 kJ/mol et 27,5 kJ/mol pour les échantillons NC100 et CECA respectivement. Rappelons que ce domaine correspond aux taux de recouvrement les plus bas. Des valeurs similaires ont été observées par Fletcher et Thomas¹⁷ lors de l'adsorption du méthanol sur un CA commercial. Ceux-ci suggèrent qu'initialement, l'adsorption des molécules de méthanol est moins favorable pour le matériau NC100 dont la valeur de E_a est la plus élevée (35 kJ/mol). En effet, il existe une barrière qui peut être attribuée à une augmentation de la résistance à la diffusion

des molécules de méthanol au sein des micropores. Dans le cas de l'échantillon CECA dont la valeur de E_a est plus faible, la diffusion des molécules de méthanol au sein du matériau sera logiquement facilitée. Pour les fibres ex-rayonne et ex-PAN les molécules de méthanol rencontreront la plus grande facilité à diffuser au sein du matériau (E_a est constante). Ces résultats sont à corrélérer avec la Figure 5.13 où aucune limitation due à la diffusion n'existe.

3.3.3 Mode dynamique

La Figure 5.16 présente les profils cinétiques d'adsorption du méthanol des échantillons NC en mode dynamique. Pour des raisons purement expérimentales, il est difficile d'obtenir les premiers points de la cinétique où se produisent les plus grandes variations (limites de l'appareil).

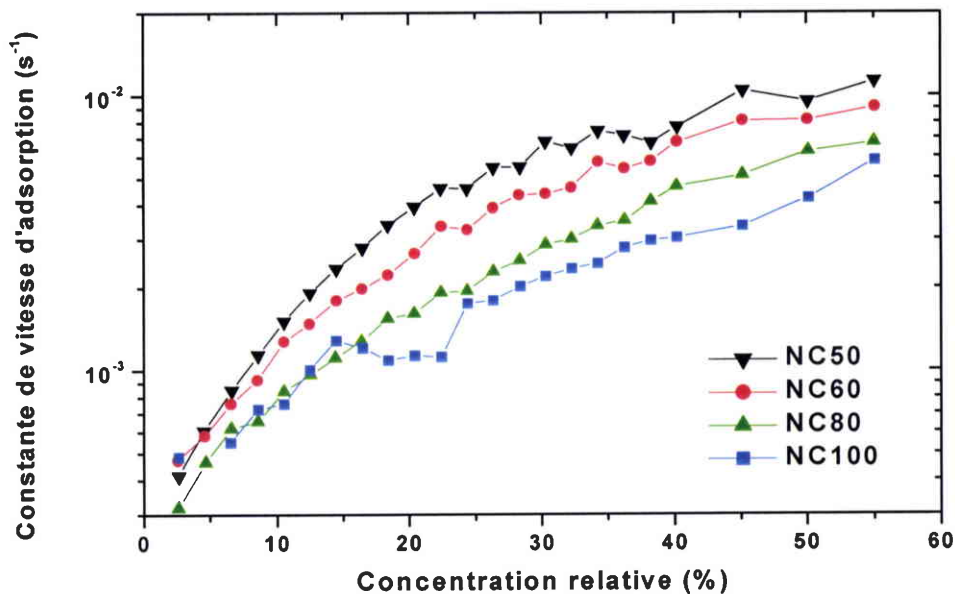


Figure 5.16: Variations de la constante de vitesse d'adsorption du méthanol en mode dynamique sur les échantillons NC.

En mode dynamique, la constante k augmente avec la concentration relative en méthanol et cela pour tous les échantillons NC. On remarque qu'aux faibles concentrations (pressions) relatives, la cinétique d'adsorption du méthanol sur les NC est plus rapide en mode statique qu'en mode dynamique (Figure 5.17). A partir de $P/P_0 \sim 0,2$ (ou 20%), la situation est inversée.

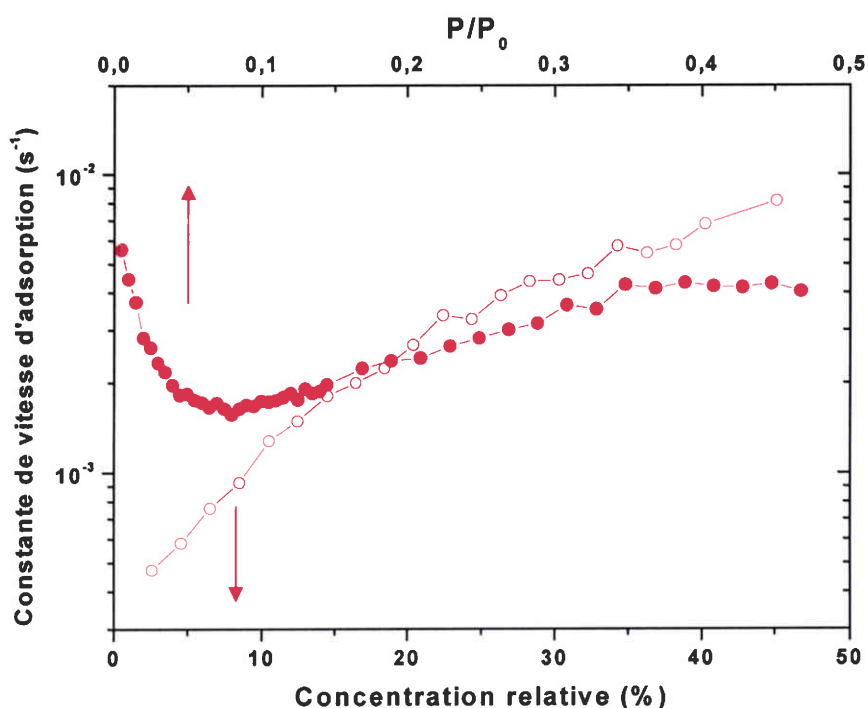


Figure 5.17: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol sur l'échantillon NC60 en mode statique (●) et dynamique (○).

Le matériau CECA adopte un profil identique (non représenté) à celui observé en mode statique lorsque $P/P_0 > 0,1$, et voit donc sa constante de vitesse rester stable dans le domaine étudié ($k \sim 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Les Figure 5.18 et 5.19 présentent les courbes relatives à la cinétique d'adsorption du méthanol obtenues en mode statique et dynamique pour les fibres ex-rayonne et ex-PAN respectivement. Les profils cinétiques obtenus en mode dynamique pour les deux fibres sont identiques: une augmentation progressive de k jusqu'à un plateau pour une concentration relative de 30% environ. Cependant, les vitesses d'adsorption sont plus lentes en mode dynamique qu'en mode statique sur tout le domaine étudié.

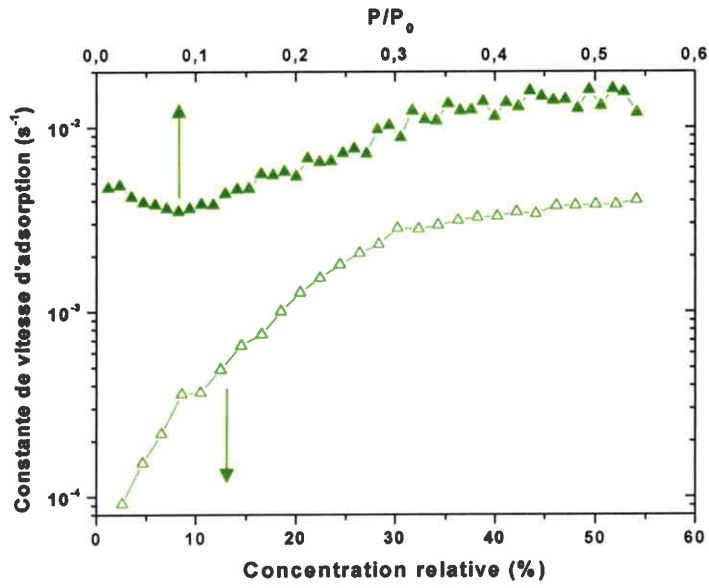


Figure 5.18: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol sur l'échantillon ex-rayonne en mode statique (\blacktriangle) et dynamique (\triangle).

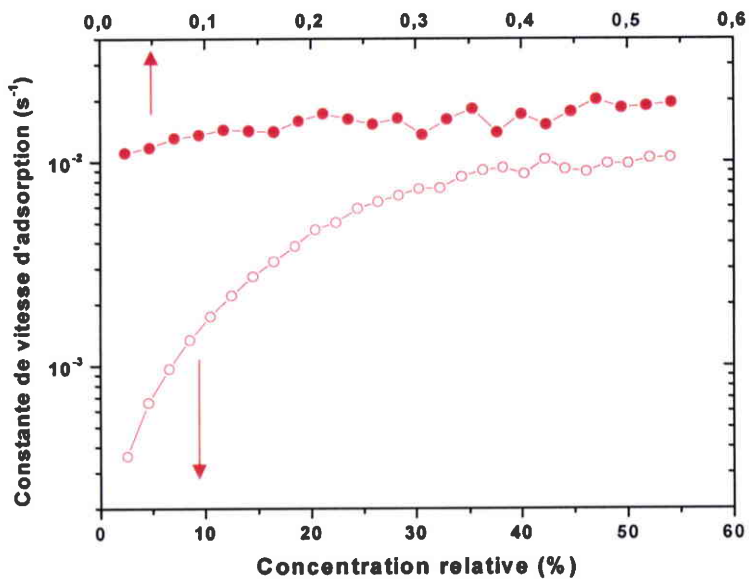


Figure 5.19: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol sur l'échantillon ex-PAN en mode statique (\bullet) et dynamique (\circ).

Pour comparer les résultats, le Tableau 5.3 présente les rapports des constantes de vitesse obtenues en mode statique et dynamique pour $P/P_0 = 0,1$ (concentration relative C.R.= 10%) et pour $P/P_0 = 0,4$ (C.R. = 40%) pour les quatre échantillons.

	Statique		Dynamique		Statique		Dynamique	
	$k_s \times 10^{-3}$	$k_d \times 10^{-3}$	k_s/k_d	$k_s \times 10^{-3}$	$k_d \times 10^{-3}$	k_s/k_d		
	$P/P_0 = 0,1$	C.R.=10%		$P/P_0 = 0,4$	C.R.=40%			
NC100	1,3	0,76	1,7	2,2	3	0,7		
CECA	2,3	1,1	2	1,3	1,7	0,8		
Ex-rayonne	3,7	0,37	10	12	3,3	3,6		
Ex-PAN	14	1,6	8,8	16	8,8	1,8		

Tableau 5.3: Rapports des constantes de vitesse obtenues en modes statique et dynamique pour l'adsorption du méthanol à 25°C.

Dans le cas des fibres, la cinétique d'adsorption est environ 10 fois plus rapide en mode statique qu'en mode dynamique aux faibles pressions relatives. Pour des pressions relatives plus élevées (0,4), les cinétiques d'adsorption sont proches. Dans le cas des CA, les différences sont plus faibles.

Les valeurs du libre parcours moyen calculées à différentes pressions en utilisant un diamètre de 0,36 nm pour le méthanol (Tableau 5.4) nous indiquent que dans tous les cas, la diffusion de Knudsen a lieu. La grande différence se situe au niveau de la pression de travail. A pression atmosphérique (mode dynamique) λ est 60 fois plus petit que pour une pression relative égale à 0,1. Suivant la pression, la diffusion de Knudsen aura lieu dans des pores de tailles différentes. Cela se retrouve donc sur l'évolution des courbes cinétiques d'adsorption : les plus grandes différences entre les constantes de vitesse statique et dynamique se situent pour les premiers points, c'est-à-dire lorsque les plus grandes différences entre λ existent.

	P_{atm}	$P = 68 \text{ mbar}$ $P/P_0 = 0,4$	$P=17 \text{ mbar}$ $P/P_0 = 0,1$
$\lambda \text{ (}\mu\text{m)}$	0,07	1,1	4,2

Tableau 5.4: Valeurs du libre parcours moyen du méthanol à différentes pressions.

4 Conclusion

Nous avons choisi d'étudier dans ce chapitre les constantes de vitesse d'adsorption k représentatives du transfert de masse suivant un modèle phénoménologique qui est une approximation du modèle LDF (force motrice linéaire).

Les profils cinétiques d'adsorption de la vapeur d'eau se divisent en trois zones et confirment ainsi le mécanisme d'adsorption décrit par la littérature:

- adsorption sur les sites primaires (fonctions de surface, bords plans graphitiques ...) qui est caractéristique d'une variation de la constante de vitesse d'adsorption k aux très faibles pressions relatives. Plus le matériau contient des sites primaires (fonctions de surface), plus faible est la variation de k ;
- formation de clusters par liaisons hydrogène qui entraîne une diminution importante de k . Cependant lorsque l'échantillon est fortement fonctionnalisé comme c'est le cas pour les fibres, cette diminution est moindre et a lieu à des pressions relatives plus faibles;
- remplissage de la porosité: plus le volume microporeux est grand, plus la constante de vitesse est faible. Il faut noter que le remplissage de la microporosité conduit à une augmentation de k (NC, fibres) alors que le remplissage de la mésoporosité conduit à une diminution de k (CECA, ex-rayonne). Ceci s'explique par la condensation capillaire qui entraîne des prises de masse importantes et ainsi des temps d'équilibre plus long.

Les profils cinétiques obtenus avec le méthanol sont différents. Ainsi pour les matériaux NC microporeux et peu fonctionnalisés, il est intéressant de noter une forte diminution de k pour

les premiers points lorsque la quantité adsorbée augmente. Ceci peut être logiquement corrélé à l'isotherme de type I obtenue pour les échantillons. Les fortes prises de masse initiales induisent alors des constantes de vitesse d'adsorption plus importantes. Il faut remarquer que le comportement quasi identique des courbes cinétiques en fonction du taux d'usure confirme un mécanisme semblable pour toute cette série d'échantillons.

L'étude sur les fibres de carbone activées, matériaux microporeux et fonctionnalisés donne des profils différents. Tout d'abord de manière générale, les constantes de vitesse sont beaucoup plus élevées que celles obtenues pour les NC. D'autre part la forte diminution dans les premiers points n'a pas lieu pour la fibre ex-PAN ou est faible pour la fibre ex-rayonne. La présence de fonctions oxygénées et azotées favorise l'adsorption du méthanol. Ceci avait déjà été constaté lors de l'analyse des isothermes d'adsorption où les quantités adsorbées étaient les plus élevées aux faibles pressions relatives. Il est également intéressant de constater que pour les domaines correspondant au remplissage de la microporosité, les constantes de vitesse sont logiquement plus élevées lorsque le volume microporeux est faible. Ceci est directement lié à l'interaction dispersive du groupement méthyle avec les pores les plus énergétiques.

En résumé nous avons montré que l'adsorption dans la toute première partie de l'isotherme est due aux effets combinés et positifs de la chimie de surface et de la distribution microporeuse.

L'échantillon CECA mésoporeux et fonctionnalisé donne un profil intermédiaire entre les CA NC et la fibre ex-rayonne. Dans le premier domaine la diminution de k est moins prononcée que pour l'échantillon NC100 due à la présence des sites d'adsorption. Par contre le remplissage de la porosité est plus lent car la quantité adsorbée dans les mésopores est plus importante.

Les cinétiques d'adsorption sont donc dépendantes de la quantité adsorbée ainsi que des contraintes provenant des matériaux (chimiques ou texturales). Ces résistances, dues aux barrières de diffusion qui peuvent fortement influencer les mécanismes d'adsorption, ont été analysées en suivant l'évolution de k en fonction de la variation en masse Δm (incrément de pression constant) aux faibles pressions relatives. Il nous est difficile de conclure précisément sur les phénomènes de diffusion cependant nous pouvons raisonnablement dire que les fibres de carbone activées ne présentent aucun problème de diffusion ce qui n'est pas le cas des échantillons NC (deux régimes) ou CECA. Ceci a été confirmé par l'étude de l'énergie d'activation qui est faible et constante pour les fibres contrairement aux deux autres échantillons (diminution de l'énergie d'activation aux faibles pressions relatives).

La comparaison des cinétiques d'adsorption obtenues selon les deux modes d'acquisition montre que pour l'eau et le méthanol les constantes de vitesse d'adsorption sont plus faibles en mode dynamique. Ainsi aux faibles concentrations relatives, cette différence peut aller jusqu'à 40 fois pour l'adsorption de la molécule d'eau sur la fibre ex-PAN. En augmentant le gradient de concentration, le rapport statique/dynamique diminue. Cet effet cinétique peut s'expliquer en partie par le libre parcours moyen λ . Celui-ci diminue par augmentation de la pression en mode statique mais reste constant en mode dynamique, d'où une diminution de la différence entre les constantes de vitesse obtenues avec les deux modes aux pressions relatives plus élevées (ou concentrations relatives).

Ce phénomène est moins marqué avec la molécule de méthanol par rapport à l'eau car les mécanismes d'adsorption sont différents et la pression de vapeur saturante est plus grande.

Références

- ¹ C.N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, 1970.
- ² G. Zgrablich, *Surface diffusion of adsorbates on heterogeneous substrates, Equilibria and Dynamics of gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, W. Rudzinski, W.A. Steele and G. Zgrablich, Elsevier 104, 373, 1997.
- ³ D.D. Do, H.D. Do, I. Prasetyo, *Chem. Eng. Sci.* 55, 1717, 2000.
- ⁴ A.M.M. Mendes, C.A.V. Costa, A.E. Rodriguez, *Gas. Sep. Purif.* 9(4), 259, 1995.
- ⁵ A. Serbezov, S.V. Sotirchos, *Sep. Purif. Tech.*, 24, 343, 2001.
- ⁶ J. Mugge, H. Bosch, T. Reith, *Chem. Eng. Sci.* 56, 5351, 2001.
- ⁷ D.D. Do, H.D. Do, I. Prasetyo, *Chem. Eng. Sci.* 55, 1717, 2000.
- ⁸ I. Prasetyo, D.D. Do, *Chem. Eng. Sci.* 53(19), 3459, 1998.
- ⁹ J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2nd Edition. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- ¹⁰ E. Glueckauf, J.I. Coates, *Theory of chromatography – Pt IV*, *J. Chem. Soc.*, 1315, 1947.
- ¹¹ H.K. Chagger, F.E. Ndaji, L. Sykes, K.M. Thomas, *Carbon*, 33, 10, 1405, 1995.
- ¹² T.A. Braymer, C.G. Coe, T.S. Farris, T.R. Gaffney, J.M. Schork, J.N. Armor, *Carbon*, 32, 445, 1994.
- ¹³ I.P. O'koye, M. Benham, K.M. Thomas, *Langmuir* 13, 4054, 1997.
- ¹⁴ C.R. Reid, K.M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* 105, 10619, 2001.
- ¹⁵ N. J. Foley, K.M. Thomas, P.L. Forshaw, D. Stanton, P.R. Norman, *Langmuir* 13, 2083, 1997.
- ¹⁶ A.W. Harding, N.J. Foley, P.R. Norman, D.C. Francis, K.M. Thomas, *Langmuir* 14, 3858, 1998.
- ¹⁷ A.J. Fletcher, K.M. Thomas, *Langmuir* 16, 6253, 2000.
- ¹⁸ A.J. Fletcher, K.M. Thomas, *Langmuir* 15, 6908, 1999.
- ¹⁹ W.R. Hale, K.K. Dohrer, M.R. Tant, I.D. Sand, *Colloids Surf. A* 187-188, 483, 2001.
- ²⁰ J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, London, 1964.
- ²¹ P.J.M. Carrott, *Carbon* 33(9), 1307, 1995.
- ²² C. Vagner, G. Fingueneisel, T. Zimny, J.V. Weber, *New carbon materials* 18(2), 133, 2003.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'étudier l'influence de certaines caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant sur les mécanismes d'adsorption de la vapeur d'eau et du méthanol en mode statique et dynamique. Pour cela, différents adsorbants carbonés ont été analysés:

- des charbons activés physiquement issus de la pyrolyse de noix de coco (NC). Quatre charbons actifs présentant des taux d'usure différents ont été retenus. Ces charbons actifs sont essentiellement microporeux et présentent très peu de chimie de surface;
- un charbon activé chimiquement issu de la pyrolyse de bois qui a une structure mésoporeuse et des fonctions oxygénées de surface (CECA);
- des fibres de carbone activées commerciales de deux types. L'une est riche en fonctions oxygénées et présente une structure microporeuse et une légère mésoporosité (ex-rayonne), l'autre possède des fonctions azotées, oxygénées et est essentiellement microporeuse (ex-PAN);
- des cokes actifs en développement issus de mélanges brai/polyacrylonitrile afin d'obtenir des matériaux à fonctionnalité contrôlée. Ces derniers adsorbants ne sont pas poreux.

Dans un premier temps, nous avons étudié les caractéristiques texturales et fonctionnelles de surface des cokes issus de la pyrolyse de mélanges brai/polyacrylonitrile par chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie. Dans un deuxième temps, l'étude des isothermes et des cinétiques d'adsorption de la vapeur d'eau et du méthanol a été faite.

Par chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie, l'hétérogénéité de la surface des cokes actifs, se différenciant par des taux en PAN croissants, a été déterminée selon deux méthodes:

- la méthode classiquement utilisée en CGI-DI qui consiste à déterminer la contribution des interactions dispersives (ΔG_a^d) ainsi que la contribution des interactions spécifiques (ΔG_a^{sp});
- la méthode LSER, élaborée et développée par Abraham, qui permet d'obtenir plusieurs termes d'interaction qui regroupent les interactions dispersives ainsi que les interactions spécifiques (forces de Keesom, Debye...).

Nous avons observé que les composantes dispersives des énergies de surface sont élevées pour nos échantillons. Il semblerait que ces valeurs soient directement reliées à l'existence des sites de haute énergie (défauts dans la matrice, hétérogénéités de surface). Mais il faut noter que l'ajout d'azote diminue la composante dispersive de l'énergie de surface. Dans ce cas, la microtexture des coques peut être évoquée pour expliquer l'évolution observée: plus le taux d'azote est important et plus la rugosité à l'échelle moléculaire est élevée. L'analyse par microscopie optique montre une diminution de la taille des domaines organisés (anisotropie optique). D'autre part, tous les échantillons ont des propriétés acido-basiques, le caractère basique étant probablement relié à la matrice carbonée (donneuse d'électrons) et le caractère acide sans doute aux groupements fonctionnels oxygénés de surface. Ceci nous conduit donc à penser que l'azote se retrouve essentiellement incorporé dans la matrice ou sous forme quaternaire, plutôt qu'accessible en surface.

Dans une deuxième partie, l'étude des isothermes d'adsorption de l'eau a été effectuée en mode statique et dynamique. En effet, l'humidité est connue pour fortement perturber les propriétés adsorbantes des CA dans les procédés d'épuration de l'air. Les mécanismes d'adsorption de l'eau ont été largement étudiés et il est admis que la chimie de surface et la structure poreuse joue un rôle essentiel. Rappelons schématiquement qu'aux faibles pressions relatives, les fonctions de surface constituent les sites primaires d'adsorption et le remplissage de la porosité a lieu à des pressions plus élevées par la formation d'agrégats d'eau (clusters). Comme peu de travaux se réfèrent aux conditions dynamiques (sous pression atmosphérique), nous avons comparé les isothermes obtenues selon les deux modes d'acquisition.

Les isothermes obtenues selon les deux modes sont peu différents. Cependant nous avons observé des différences classiques suivant l'origine des matériaux. En effet les charbons activés physiquement, dont le caractère microporeux est prédominant présentent des isothermes de type V et la quantité adsorbée augmente avec le taux d'usure. Par contre le charbon activé chimiquement présente une isotherme de type III due aux fonctions oxygénées de surface et à sa structure mésoporeuse. Cependant, l'influence des fonctions de surface est principalement mise en évidence lors de l'adsorption de la vapeur d'eau sur les fibres ex-rayonne et ex-PAN, qui sont des matériaux principalement microporeux, fonctionnalisés à l'azote et à l'oxygène. En effet, l'étude des isothermes d'adsorption nous montre que les prises en masse s'effectuent dès les plus faibles pressions relatives, indiquant alors un taux de sites primaires d'adsorption plus important comparé aux charbons NC et CECA.

Par ailleurs, l'ensemble des résultats montre que la capacité d'adsorption des matériaux est plus importante en mode dynamique. Par conséquent, les conditions expérimentales et plus précisément la présence du gaz vecteur, permettent probablement de remplir complètement les micropores de l'échantillon.

Pour faciliter la comparaison des deux modes d'acquisition, nous avons proposé une modification du modèle récent de Do pour traiter les isothermes obtenues avec les charbons actifs microporeux (NC) et les fibres activées. Nous avons notamment montré que la valeur de m (taille moyenne du cluster qui pénètre et reste à l'intérieur du pore) était directement reliée à la taille des micropores pour les charbons NC. Nous avons obtenu des valeurs de m plus élevées en mode dynamique qu'en mode statique, indiquant alors que l'adsorption était favorisée à pression atmosphérique. Ceci a été confirmé par l'obtention du paramètre K_{μ} (constante d'équilibre dans les micropores) pour lequel nous obtenons des valeurs deux fois plus élevées en mode dynamique qu'en mode statique. Concernant la fibre activée ex-rayonne, pour laquelle les isothermes se superposent, les résultats de la modélisation obtenus pour les deux modes sont identiques. La valeur de m obtenue pour cette fibre est cependant inférieure à celles obtenues pour les charbons NC indiquant alors une taille de micropores probablement plus étroite.

Par la suite, l'étude de l'adsorption d'une sonde polaire, le méthanol a été effectuée. Cet adsorbat a été choisi en raison de sa petite taille, de son caractère acide mais aussi parce qu'il présente un caractère hydrophile/hydrophobe. Aux faibles pressions relatives, les matériaux fonctionnalisés (CECA et fibres de carbone) présentent des capacités d'adsorption plus élevées. L'adsorption du méthanol est gouvernée par l'effet combiné des groupements fonctionnels et des interactions dispersives. Lorsque la pression augmente, le volume poreux devient le facteur prédominant dans l'adsorption.

D'autre part, les isothermes ont été collectées à différentes températures afin de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption. A travers cette étude nous avons notamment mis en évidence l'hétérogénéité de surface des adsorbants fonctionnalisés, ce qui n'est pas le cas des charbons activés physiquement (peu de fonctions de surface). Les résultats obtenus en mode dynamique, montrent que contrairement à l'adsorption de la vapeur d'eau, les capacités d'adsorption sont moindres comparées au mode statique. La différence est d'autant plus marquée que le volume des micropores est grand.

Pour compléter cette partie, des premiers essais d'adsorption de méthanol en présence d'humidité ont été effectués pour étudier l'influence de la vapeur d'eau. Nous avons ainsi

observé qu'une pré-adsorption d'eau sur l'échantillon permettait d'augmenter les capacités d'adsorption car le méthanol remplace progressivement l'eau. Ce problème de la compétition eau/méthanol doit être encore complété.

Enfin les cinétiques d'adsorption des deux adsorbats étudiés ont été déterminées par application d'un modèle phénoménologique classique décrivant le transfert de masse. Il est équivalent au modèle LDF (Linear Driving Force).

Les profils cinétiques sont différents pour l'eau et le méthanol, mais les vitesses d'adsorption varient avec la position sur l'isotherme. Ainsi, les vitesses les plus faibles correspondent aux pressions relatives où l'adsorption augmente fortement. Cette région se situe aux très faibles pressions pour le méthanol (isotherme de type I) et à des pressions plus élevées pour l'eau (isotherme de type III ou V).

La comparaison des paramètres cinétiques d'adsorption montre que les différences des constantes de vitesse s'expliquent par les interactions spécifiques adsorbat/adsorbant (plus l'échantillon est fonctionnalisé, plus les vitesses d'adsorption sont rapides) mais également par la structure poreuse de l'échantillon.

En mode dynamique, où la présence du gaz vecteur influence probablement les phénomènes de diffusion, les constantes de vitesse k sont plus faibles. Les différences sont d'autant plus marquées aux faibles concentrations où la diffusion de Knudsen est importante.

L'ensemble de ce travail permet d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes d'adsorption de sondes oxygénées sur des CA et des fibres de carbone activées, représentant un des objectifs fixés par le jumelage franco-polonais dans lequel s'inscrit cette thèse. Il doit cependant être complété par le travail de thèse de Frédéric Cosnier (Université de Nancy) sur l'adsorption de sondes chlorés en mode dynamique. Nous avons volontairement utilisé un modèle simple pour expliquer le transfert de masse qui nous a permis d'étudier les aspects cinétiques, prépondérants en adsorption compétitive de mélanges de vapeurs. Cette approche a mis en évidence le rôle de la diffusion notamment aux faibles pressions relatives.

Ainsi de nombreux points restent encore à éclaircir pour lesquels le temps nous a manqué:

- détermination des contributions de diffusion, utilisation d'autres modèles cinétiques;
- adsorption d'alcools à chaîne alcane croissante dans le but de séparer les contributions dispersives et spécifiques en adsorption;
- étude des mécanismes et des cinétiques d'adsorption du méthanol en présence de vapeur d'eau que nous n'avons pu qu'initier dans le cadre de ce travail.

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure 1.1: Répartition des émissions de COV dans l'atmosphère en France (1999).....	7
Figure 1. 2: Cycle de Chapman.....	8
Figure 1.3: Modification du cycle de Chapman due aux radicaux générés par des COV.	8
Figure 1.4: Types fondamentaux d'isothermes d'adsorption gaz-solide.	15
Figure 1.5: Représentation schématique de la texture poreuse d'un matériau carboné traité à ~500°C.	17
Figure 1.6: Nature et teneur des divers oxydes minéraux dans les cendres des échantillons NC.	21
Figure 1.7: Histogramme de répartition des volumes poreux des charbons actifs étudiés.	31
Figure 1.8: Groupements oxygénés possibles à la surface d'un adsorbant carboné.....	32
Figure 1.9: Structure de type pyrone.....	32
Figure 1.10: Répartition de la production textile mondiale.	34
Figure 1.11: Représentation schématique de la structure poreuse a)d'un grain de charbon actif, et b) d'une fibre de carbone activée.....	35
Figure 1.12: Modèle structural de la cellulose.....	37
Figure 1.13: Schéma simplifié de préparation de la cellulose régénérée.....	37
Figure 1.14: Texture optique des échantillons a) CTP, b) CTP9/PAN1, c) CTP3/PAN1.	42
Figure 1.15: Représentation du système gravimétrique IGA suivant les deux modes de fonctionnement.	46
Figure 1.16: Méthodes d'acquisition a) en mode statique et b) mode dynamique.....	48
Figure 1.17: Schéma de principe d'un chromatographe.....	50
Figure 2.1: Corrélation entre une isotherme hypothétique de type II et différents profils chromatographiques de désorption.	57
Figure 2.2: Détermination de $\Delta G^0_{CH_2}$ à 140°C pour l'échantillon CTP9/PAN1.	63

Figure 2.3: Détermination des interactions spécifiques par CGI-DI.	64
Figure 2.4. Indices de morphologie déterminés pour les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1 à 140°C.	70
Figure 2.5. Détermination de ΔG_a^{SP} pour l'échantillon CTP9/PAN1 à 100°C.	71
Figure 2.6: Détermination de $-\Delta G_a^{SP}$ avec les sondes polaires sur l'échantillon CTP9/PAN1 à 100°C.	71
Figure 2.7: Variations de $-\Delta G_a^{SP}$ à 140°C pour les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1.	74
Figure 2.8: Variations de $-\Delta G_a^{SP}$ pour l'échantillon CTP9/PAN1 à trois températures.	74
Figure 2.9: Corrélation entre log Vg expérimental et logVg calculé pour l'échantillon CTP9/PAN1 à 140°C.	79
Figure 2.10: Evolution de $\log L^{16}$ en fonction du nombre de carbone des n-alcanes.	82
Figure 3.1: Géométrie schématique de la molécule d'eau et de la liaison hydrogène.	87
Figure 3.2: Courbes de percées obtenues pour le 2-chloropropane avec un taux d'humidité variant de 0 (E0) à 80% (E80) ¹	88
Figure 3.3: Isotherme d'adsorption de l'eau sur un CMS (carbone à propriétés d'exclusion) oxydé à 293K et sa décomposition suivant des contributions de types I et V ²¹	92
Figure 3.4: Mécanisme possible pour l'adsorption de l'eau sur un C.A.	95
Figure 3.5: Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C sur les échantillons NC obtenues en mode statique.	97
Figure 3.6: Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau sur les échantillons NC100 et CECA obtenues en mode statique à 25°C.	98
Figure 3.7: Isothermes à 25°C de la vapeur d'eau sur les échantillons NC100 et.....	99
Figure 3.8: Isothermes d'adsorption et de désorption à 25°C de la vapeur d'eau sur les échantillons ex-PAN et Ex-rayonne.....	101
Figure 3.9: Isothermes à 25°C d'adsorption d'eau sur les échantillons NC obtenues en mode dynamique.	102.
Figure 3.10: Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C sur l'échantillon NC100 obtenues en mode statique (■) et en mode dynamique (□).	103
Figure 3.11: Comparaison des quantités d'eau adsorbées à 25°C en mode statique et dynamique pour les échantillons NC.	104

Figure 3.12: Isothermes à 25°C d'adsorption d'eau sur l'échantillon CECA obtenues en modes statique (★) et dynamique (☆).....	105
Figure 3.13: Isothermes à d'adsorption d'eau à 25°C sur les échantillons Ex-Rayonne (▲) et Ex-PAN (●) obtenues en modes statique (symboles fermés) et dynamique (symboles ouverts).....	106
Figure 3.14: Comparaison des volumes adsorbés d'eau et de benzène pour	107
Figure 3.15: Modélisation des isothermes expérimentales de l'échantillon NC100 suivant la relation (3.5) en modes statique (■) et dynamique (□).....	110
Figure 4.1: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de recouvrement calculé à partir du volume molaire des alcools ¹²	121
Figure 4.2: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption du méthanol (●), de l'éthanol (▼) et du butan-1-ol (○).....	122
Figure 4.3: Isothermes d'adsorption du méthanol à 25°C obtenues en mode statique sur les échantillons NC.....	125
Figure 4.4: Isothermes d'adsorption et de désorption du méthanol à 25°C obtenues en mode statique sur les échantillons NC100 et CECA.....	127
Figure 4.5: Isothermes d'adsorption du méthanol à 25°C obtenues en mode statique sur l'échantillon NC100 pour différentes tailles de grain.....	128
Figure 4.6: Isothermes d'adsorption et de désorption du méthanol obtenues à 25°C en mode statique pour les fibres Ex-PAN et Ex-rayonne.....	129
Figure 4.7: Isothermes d'adsorption du méthanol obtenues à 25°C en mode statique pour les échantillons NC100 et Ex-rayonne.....	130
Figure 4.8: Isothermes d'adsorption du méthanol obtenues à 25°C en mode dynamique pour les échantillons NC.....	131
Figure 4.9: Isothermes d'adsorption de méthanol à 25°C obtenues en mode statique (★) et en mode dynamique (☆) pour l'échantillon CECA.....	133
Figure 4.10: Isothermes d'adsorption de méthanol à 25°C obtenues pour les échantillons Ex-Rayonne (▲) et Ex-PAN (●) en modes statique et dynamique.....	134
Figure 4.11: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption pour les charbons NC.....	135
Figure 4.12: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption pour les charbons actifs NC100 et CECA.....	137
Figure 4.13: Variation de la chaleur isostérique d'adsorption pour les fibres ex-rayonne et ex-PAN.....	138

Figure 4.14: Calibration du spectromètre de masse.....	142
Figure 4.15: Exemple du signal obtenu par TPD et suivi par spectrométrie de masse.....	142
Figure 4.16: Evolution de la masse de méthanol adsorbée en fonction de l'intensité du pic.	144
Figure 4.17: Séquences d'adsorption de méthanol et d'eau.....	144
Figure 4.18: Thermogramme de désorption du méthanol et de l'eau adsorbés sur l'échantillon NC100.....	145
Figure 5.1: Représentation schématique des différents mécanismes de diffusion.....	152
Figure 5.2: Profil cinétique pour l'adsorption du méthanol à 25°C	160
Figure 5.3: Profil cinétique pour l'adsorption de l'eau en mode dynamique à 25°C pour une humidité relative de 50%.	161
Figure 5.4: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau à 25°C en mode statique pour les charbons actifs NC.	162
Figure 5.5: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau à 25°C en mode statique pour les matériaux NC100, CECA, ex-rayonne et ex-PAN.....	164
Figure 5.6: Evolutions de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour les échantillons NC en mode dynamique.	165
Figure 5.7: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour l'échantillon NC100 obtenues en mode statique (■) et dynamique (□).	165
Figure 5.8: Evolutions de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour l'échantillon CECA en mode statique (★) et dynamique (☆).	166
Figure 5.9: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour la fibre ex-rayonne obtenues en mode statique (▲) et dynamique (Δ).	166
Figure 5.10: Variations de la constante de vitesse d'adsorption d'eau pour la fibre ex-PAN obtenues en mode statique (●) et dynamique (○).	167
Figure 5.11: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol en mode statique sur les CA NC.	170
Figure 5.12: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol en mode statique sur les échantillons ex-rayonne, ex-PAN, NC100 et CECA.	171
Figure 5.13: Evolutions de la constante de vitesse d'adsorption en fonction de la variation en masse de méthanol adsorbé sur les échantillons ex-PAN, ex-rayonne, NC100 et CECA.	172
Figure 5.14: Evolutions de la constante de vitesse d'adsorption en fonction de la variation en masse de méthanol adsorbée sur les échantillons NC.....	173

Figure 5.15: Variations de l'énergie d'activation lors de l'adsorption du méthanol sur les échantillons NC100, CECA et ex-rayonne.	175
Figure 5.16: Variations de la constante de vitesse d'adsorption du méthanol en mode dynamique sur les échantillons NC.....	176
Figure 5.17: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol sur l'échantillon NC60 en mode statique (●) et dynamique (○).....	177
Figure 5.18: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol sur l'échantillon ex-rayonne en mode statique (▲) et dynamique (Δ).....	178
Figure5.19: Profils cinétiques d'adsorption du méthanol sur l'échantillon ex-PAN en mode statique (●) et dynamique (○).....	178

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau 1.1: Emissions des COV par secteur d'activité (1997).....	6
Tableau 1.2: Analyses élémentaires et pourcentage de cendres des charbons actifs.....	20
Tableau 1.3: Sections efficaces de quelques adsorbats.....	24
Tableau 1.4: Caractéristiques texturales des charbons actifs étudiés.....	30
Tableau 1.5: Résultats des titrations selon le protocole de Boehm.....	33
Tableau 1.6: Analyses élémentaires des fibres ex-rayonne et ex-PAN.	38
Tableau 1.7: Paramètres texturaux des fibres ex-PAN et ex-Rayonne.	39
Tableau 1.8: Analyses élémentaires des matériaux brai/PAN.	41
Tableau 1.9: Caractéristiques texturales des échantillons.....	43
Tableau 1.10: Rappel synthétique des échantillons étudiés.....	51
Tableau 2.1: Grandeurs énergétiques obtenues à 140°C par CGI-DI pour les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1.....	67
Tableau 2.2: Grandeurs énergétiques obtenues à 80, 100 et 140°C par CGI-DI pour l'échantillon CTP9/PAN1.....	68
Tableau 2.3: Valeurs de $h\nu$ et α_0 pour les sondes utilisées en CGI-DI.	72
Tableau 2.4: Descripteurs LSER des sondes utilisées dans ce travail.	78
Tableau 2.5: Coefficients LSER pour les échantillons CTP, CTP9/PAN1 et CTP3/PAN1 à 140°C.	79
Tableau 2.6: Coefficients LSER obtenus pour l'échantillon CTP9/PAN1 à trois températures ^a	80
Tableau 2.7: Comparaison de l' , l et γ_s^d	83
Tableau 3.1: Comparaison des volumes adsorbés d'eau et de benzène pour	107
Tableau 3.2: Paramètres obtenus après modélisation pour les échantillons NC en mode statique.	110
Tableau 3.3: Paramètres obtenus après modélisation pour les échantillons NC en mode dynamique.....	111

Tableau 3.4: Paramètres obtenus après modélisation pour l'échantillon Ex-rayonne en modes statique et dynamique.	112
Tableau 4.1: Volumes de méthanol adsorbé en modes statique et dynamique pour $P/P_0 = 0,9$ (ou concentration relative = 90%).....	132
Tableau 4.2: Résultats des TPD obtenues pour l'échantillon NC100.	146
Tableau 4.3: Résultats des TPD obtenues pour l'échantillon ex-PAN.....	147
Tableau 4.4: Résultats des TPD obtenues pour l'échantillon ex-rayonne.....	147
Tableau 5.1: Rapports des constantes de vitesse obtenues en modes statique et dynamique pour l'adsorption de l'eau à 25°C.	167
Tableau 5.2: Valeurs du libre parcours moyen de l'eau à différentes pressions.	168
Tableau 5.3: Rapports des constantes de vitesse obtenues en modes statique et dynamique pour l'adsorption du méthanol à 25°C.....	179
Tableau 5.4: Valeurs du libre parcours moyen du méthanol à différentes pressions.....	180