



**HAL**  
open science

# Mécanismes d'interaction entre polluants organiques non volatils et charbons actifs dans de nouveaux géomateriaux de confinement

Francine Didier

► **To cite this version:**

Francine Didier. Mécanismes d'interaction entre polluants organiques non volatils et charbons actifs dans de nouveaux géomateriaux de confinement. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. NNT : 1997INPL009N . tel-01750956

**HAL Id: tel-01750956**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750956>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Institut National Polytechnique de Lorraine

École Nationale Supérieure de  
Géologie

Laboratoire Environnement et  
Minéralurgie

# Thèse

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'I.N.P.L**

**Géosciences-Matières Premières**

par

**Francine DIDIER**

Ingénieur ENSG

## **Mécanismes d'Interaction entre Polluants Organiques non Volatils et Charbons Actifs dans de Nouveaux Géomatériaux de Confinement**

Soutenue publiquement le 17 Janvier 1997 devant la commission d'examen

J.M. CASES

J. DE LAAT



D 136 009636 2

E. MICHOT

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur



13600 9636 2

97 INPL009 N

[M] 1997 DIDIER, F.

Institut National Polytechnique de Lorraine

École Nationale Supérieure de  
Géologie

Laboratoire Environnement et  
Minéralurgie

## Thèse

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

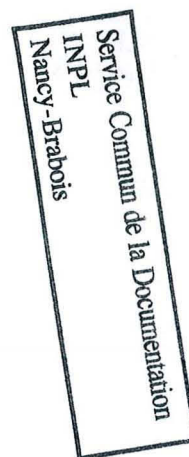
**Docteur de l'I.N.P.L**

**Géosciences-Matières Premières**

par

**Francine DIDIER**

Ingénieur ENSG



# **Mécanismes d'Interaction entre Polluants Organiques non Volatils et Charbons Actifs dans de Nouveaux Géomatériaux de Confinement**

Soutenue publiquement le 17 Janvier 1997 devant la commission d'examen

J.M. CASES  
J. DE LAAT  
Y. GRILLET  
J.L. BERSILLON  
A. BOUCHELAGHEM  
L. MICHOT

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

# RÉSUMÉ

La finalité de ce travail était de contribuer, à moyens termes, à l'optimisation de géomatériaux composés de ciment, d'argile et de charbon actif, brevetés sous le nom d'ÉCOSOLS et destinés à la réalisation de barrières de confinement vis-à-vis de micropolluants organiques. Ses principaux objectifs étaient : l'étude de la rétention de différents polluants non volatils (phénol, 4-chlorophénol et des phtalates), la compréhension des mécanismes d'adsorption et l'étude de l'influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention.

La rétention des différents polluants a été étudiée au moyen d'isothermes d'adsorption sur les ÉCOSOLS et leurs constituants de base. Cette étude a montré que, dans ce système, le charbon actif était le seul adsorbant efficace vis-à-vis des polluants testés. L'adsorption d'un polluant donné sur un ÉCOSOL, à condition que sa teneur en charbon actif ne soit pas trop faible, peut donc être prédite à partir de l'isotherme d'adsorption réalisée sur le charbon actif dans une eau préalablement équilibrée avec un ÉCOSOL. Celle-ci est, en effet, différente de celle dans l'eau déminéralisée, et ce pour plusieurs raisons : modifications de la texture du charbon actif et des caractéristiques physico-chimiques des polluants qui peuvent dans certains cas être dégradés (phtalates).

Pour déterminer les mécanismes d'adsorption de ces polluants sur le charbon actif, une méthodologie originale associant, d'une part l'analyse thermique à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse et, d'autre part, l'adsorption d'argon à très basse pression relative traitée par la méthode de sommation des isothermes dérivées, a été mise en œuvre ; l'étude directe de la phase adsorbée par les méthodes spectroscopiques classiques s'étant révélée particulièrement difficile de par la nature et la texture mêmes du charbon actif.

L'ensemble des études réalisées sur cinq charbons actifs différents permettent de conclure que le mécanisme principal d'adsorption des polluants étudiés est de la physisorption dans la microporosité des charbons actifs. Pour les polluants de type phénol, les sites d'adsorption les plus énergétiques sont les micropores fins et moyens à condition qu'ils soient accessibles aux molécules de polluants ; pour l'acide phtalique, il semble plutôt que ce sont les gros micropores, les micropores fins et moyens étant probablement difficiles d'accès. La texture des charbons actifs, notamment la proportion de sites les plus énergétiques vis-à-vis de ce polluant par rapport à l'ensemble des sites d'adsorption, apparaît comme le paramètre essentiel pour l'adsorption de ce type de polluant.

## ABSTRACT

The aim of this study was the medium term optimization of some new geomaterials composed of a mixture of cement, bentonite and activated carbon. These materials, patented as ECOSOLS, can be used for the confinement of sites contaminated by organic micro-pollutants. The main goals were: to test the retention of various non volatile organics (phenol, 4-chlorophenol, phtalates), to identify the adsorption mechanisms and to characterize the influence of the added activated carbon on the retention capacity.

The retention of the chosen organic molecules was studied by carrying out the adsorption isotherms on the ECOSOLS as well as on their basic constituents. It revealed that activated carbon is the sole efficient adsorbent in the system. The adsorption of a given pollutant on an ECOSOL can therefore be predicted from its adsorption isotherm on activated carbon in water equilibrated with an ECOSOL. Indeed, conditioning in such a medium reduces the retention performances of activated carbon with regard to the ones in pure water. This can be due to changes in the texture of the activated carbon and/or to modifications of the physicochemical properties of the pollutants which can even, in certain cases (phtalates) be completely degraded.

To determine the adsorption mechanisms of the pollutants on activated carbons, a new methodology had to be developed, since direct studies of the state of the adsorbed layer through spectroscopic techniques could not be carried out. This new methodology combines controlled transformation rate thermal analyses associated to mass spectrometry, and application of the derivative isotherm summation procedure to low pressure argon adsorption isotherms.

All the results obtained on five different activated carbons reveal that physisorption in the microporosity is the main adsorption mechanism for the pollutants studied. For phenol and chlorophenol, the most energetic sites are fine and medium-sized micropores, whereas larger micropores are the main adsorption sites in the case of phtalates. The micropore size distribution of activated carbons is therefore the most important parameter controlling the adsorption of such pollutants.

# REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je voudrais remercier la société SOLÉTANCHE à l'origine du sujet et d'une partie du financement de cette thèse et tout particulièrement Messieurs D. GOUVENOT et A. BOUCHELAGHEM pour l'intérêt qu'ils ont toujours porté à ce projet ainsi que Madame BRACHET-ROLLAND, Directeur du programme de recherche et développement en génie civil du Ministère de la Recherche, pour son soutien et son intérêt, avec l'espoir que la recherche fondamentale correspondant dans ce travail à la connaissance des propriétés de surface des charbons actifs aura répondu à son attente.

Je tiens ensuite à remercier très chaleureusement Jean CASES, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a accueillie dans son laboratoire et a dirigé ce travail. Il a su grâce à la valeur de son enseignement et à ses très grandes qualités humaines me donner l'envie d'entreprendre cette thèse. Ses compétences scientifiques ainsi que l'enthousiasme dont il a toujours fait preuve ont contribué au bon déroulement de ce travail. Je tiens également à le remercier pour la très bonne ambiance qui règne au LEM, ses qualités de chef y contribuent certainement. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de mon admiration.

Je tiens également à remercier très sincèrement Laurent MICHOT, Chargé de Recherche au CNRS, qui m'a guidée tout au long de cette étude. Ses connaissances scientifiques notamment sur les phénomènes d'adsorption et les propriétés texturales et énergétiques des solides m'ont été très précieuses. Je tiens tout particulièrement à le remercier pour sa disponibilité et son aide au quotidien notamment pour les analyses thermiques à cinétiques contrôlée, les adsorptions d'argon basse pression et leurs décompositions. J'associe également à ces remerciements Lucy, Niasha et Tendai pour leur accueil.

Je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury qui me font l'honneur d'examiner les résultats de mon travail :

Yves GRILLET, Directeur de Recherche au CNRS

Joseph DE LAAT, Professeur à l'École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers

Jean-Luc BERSILLON, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.

Je souhaite également remercier les personnes extérieures au laboratoire qui ont contribué à cette étude, notamment Yves GRILLET, du Centre de Microcalorimétrie et de Thermodynamique de Marseille, pour les courbes de calorimétrie d'adsorption basse température, François LHOTE et Jean-Pierre URIOT, du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique de Nancy, pour les analyses radiocristallographiques, Marie-Claire HENNION,



du Laboratoire de Chimie Analytique de Paris, pour ses conseils pour le dosage des phtalates par HPLC ainsi que Thérèse FRANÇAIS du Laboratoire d'Hygiène et de Recherche en Santé Publique de Nancy.

Je voudrais enfin remercier tous mes collègues et amis du laboratoire tout d'abord pour la bonne ambiance qui fait que ces cinq années passées au LEM resteront pour moi un très bon souvenir et ensuite pour tous les conseils et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportés pour mener à bien ce travail : Michèle FRANÇOIS pour son attention et les nombreuses analyses qu'elle a effectuées avec beaucoup de soin (adsorption de gaz, immersion), Mukendi KONGOLO qui a réalisé le travail ingrat du broyage des ÉCOSOLS et a également passé quelques heures au MEB sur mes différents échantillons, Manuel PELLETIER pour sa contribution à l'étude de la rétention des phtalates au cours de son DEA, Hélène MARCHAND qui a été une très agréable compagne de bureau, pour toute son aide, ses conseils divers et son hospitalité, Édith BOUQUET qui m'a guidée au cours de mes premiers essais d'adsorption et m'a expliqué le fonctionnement de plusieurs appareils, Odile BARRÈS pour la spectrométrie infrarouge, Philippe DE DONATO pour les études infrarouges et l'HPLC, Frédéric VILLIÉRAS qui m'a aidé pour les analyses thermiques à cinétique contrôlée, Frédérique BARDOT, Jean-Yves BOTTÉRO, Éric BERNADY, Manuel CHAMEROIS, Lise CHATELET, Thierry DELINEAU, Jean-François DELON, Gilles GÉRARD, Hongmin JIN dont j'ai partagé le bureau durant quatre ans, maintenant de retour en Chine et à qui je souhaite bonne chance, Khalid KHATIB, Bruno LARTIGES pour les deux années passées dans le même bureau, Stéphanie LHUILLIER, Philippe MARION, Armand MASON, Jerzy et Ella MIELCZARSKI, Élisabeth MOLLIS, Emmanuelle MONTARGES, Sylvain PAQUIN, Jérôme ROSE, Emmanuel SAUZÉAT, Fabien THOMAS, Jacques YVON pour sa constante disponibilité et ses connaissances encyclopédiques sur les minéraux industriels (en particulier les argiles et les ciments) et Isabelle MOULIN qui, au cours de son projet de troisième année de l'ENSG, a contribué à la caractérisation des groupements chimiques de surface des cinq charbons actifs.

Je terminerai ces quelques mots en remerciant toute ma famille et belle-famille, en particulier mes parents pour leurs encouragements et leur disponibilité pendant la rédaction de ce mémoire, Cécile pour son hospitalité parisienne et enfin, Benoît pour de nombreuses raisons dont l'énumération doublerait la taille de ce mémoire et Guillaume qui a "supporté" que sa maman consacre plus de temps à son ordinateur qu'à lui et ne lui permette même pas de jouer avec, je lui adresse une cargaison de bisous et de câlins. Je leur dédie à tous ce manuscrit.

# ***Sommaire***



# SOMMAIRE

<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
I NÉCESSITÉ DE LA PROTECTION DES EAUX CONTINENTALES SOUTERRAINES .....	1
II LES SOURCES DE POLLUTION.....	2
III LES PRODUITS ÉCOSOLS.....	6
IV CONTEXTE DE L'ÉTUDE .....	7
<b>CHAPITRE 2 : ORIENTATION DE L'ÉTUDE</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE 3 : CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LES CONSTITUANTS DE BASE</b>	<b>11</b>
I LES SMECTITES .....	11
I.1 Structure cristalline.....	11
I.2 Capacité d'échange cationique (CEC) .....	14
I.3 Gonflement .....	15
II LES CIMENTS .....	16
II.1 Les constituants du clinker.....	16
II.2 Les laitiers de haut fourneau.....	18
II.3 Hydratation et structuration des ciments.....	18
III LES CHARBONS ACTIFS .....	20
III.1 Fabrication.....	20
III.2 Structure cristalline.....	22
III.3 Porosité.....	23
III.4 Chimie de surface .....	24
III.4.1 Les groupements acides.....	25
III.4.2 Les groupements basiques.....	27
<b>CHAPITRE 4 : MÉTHODES</b>	<b>29</b>
I MÉTHODES D'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES .....	29
I.1 Analyses chimiques .....	29
I.2 Diffraction des rayons X.....	29
I.2.1 Conditions de diffraction .....	29

I.2.2	Détection et analyse des différents constituants .....	30
I.2.3	Diffraction des rayons X sous atmosphère contrôlée.....	30
I.3	Spectroscopie infrarouge .....	31
I.4	Analyses thermiques.....	32
I.4.1	Analyse thermique combinée (ATG-ATD) .....	32
I.4.2	Analyse thermique à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse (ATCC-MS).....	33
I.5	Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	33
I.6	Mesure de la capacité d'échange cationique .....	34
II	MÉTHODES D'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES ET ÉNERGÉTIQUES .....	35
II.1	Les volumétries d'adsorption de gaz.....	35
II.1.1	Présentation d'une isotherme d'adsorption.....	35
II.1.2	Exploitation classique des résultats d'une isotherme d'adsorption- désorption : mesure des surfaces spécifiques, des volumes microporeux et de la répartition en taille des mésopores .....	38
II.1.3	Étude de l'ultramicroporosité.....	41
II.1.4	Étude de l'hétérogénéité énergétique superficielle et texturale .....	42
II.2	Gravimétrie d'adsorption d'eau .....	45
II.3	Calorimétrie d'adsorption basse température (CABT) .....	46
II.4	Mesure de la surface externe par la méthode de Harkins et Jura - Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau .....	46
III	MÉTHODES D'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DE SURFACE .....	48
III.1	La double couche électrochimique .....	48
III.2	Détermination des teneurs en groupes acides et basiques à la surface d'un solide par la méthode de Boehm (1964) .....	49
III.3	Mesure du potentiel électrocinétique par microélectrophorèse.....	51
IV	MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA RÉTENTION À L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE .....	52
IV.1	Tracé des isothermes d'adsorption-désorption par la méthode des restes.....	52
IV.2	Spectroscopie d'absorption UV.....	56
IV.3	Chromatographie liquide haute pression (HPLC) de partage à polarité de phase inverse.....	57

**CHAPITRE 5 : MATÉRIAUX ET ADSORBATS 59**

I	LA BENTONITE.....	59
II	LES DIFFÉRENTS CHARBONS ACTIFS .....	60
II.1	CECA TK.....	60
II.2	CECA 25K .....	61
II.3	CECA CX .....	61

II.4	NORIT W35.....	62
II.5	NORIT CN1-FF .....	63
III	LE CIMENT AUX LAITIERS.....	64
IV	LES ÉCOSOLS .....	64
IV.1	Fabrication.....	64
IV.2	Formulations .....	65
IV.3	Broyage.....	65
V	LES ADSORBATS UTILISÉS .....	67
V.1	Le phénol .....	67
V.2	Le chlorophénol.....	68
V.3	L'acide phtalique .....	68
V.4	Le diméthyle phtalate .....	69
V.5	Le diéthyle phtalate .....	69
V.6	Le dibutyle phtalate.....	69

## **CHAPITRE 6 : CARACTÉRISATION DES CONSTITUANTS DE BASE 71**

I	LA MONTMORILLONITE .....	71
I.1	La bentonite brute .....	71
I.2	La montmorillonite Na .....	74
I.2.1	Purification de la montmorillonite .....	74
I.2.2	Détermination de la formule structurale .....	75
I.2.3	Détermination de la texture à l'état sec.....	79
I.2.4	Étude du gonflement intracristallin de la montmorillonite soumise à des pressions croissantes de vapeur d'eau.....	80
I.2.5	Étude du comportement dans l'eau .....	83
I.2.6	Interprétation de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau .....	84
II	LES DIFFÉRENTS CHARBONS ACTIFS .....	85
II.1	Étude des propriétés structurales .....	85
II.1.1	Analyses chimiques .....	85
II.1.2	Analyses thermiques à cinétique contrôlée couplées à la spectrométrie de masse .....	85
II.1.3	Spectroscopie infrarouge .....	90
II.2	Étude des propriétés texturales et énergétiques.....	92
II.2.1	Volumétrie d'adsorption-désorption d'azote point par point .....	92
II.2.2	Volumétrie d'adsorption de CO <sub>2</sub> en conditions de quasi-équilibre .....	96
II.2.3	Étude de l'hétérogénéité énergétique superficielle par volumétrie d'adsorption d'argon basse pression en conditions de quasi-équilibre.....	96
II.2.4	Gravimétrie d'adsorption d'eau .....	102

II.3	Étude des propriétés chimiques superficielles .....	108
II.3.1	Détermination des teneurs en groupes acides et basiques à la surface .....	109
II.3.2	Étude des propriétés électrocinétiques de la surface .....	111
II.4	Conclusion et rappel des principaux résultats obtenus.....	113
II.4.1	Texture .....	113
II.4.2	Chimie de surface .....	114
III	L'ÉCOSOL 2E0 .....	115
III.1	Analyses structurales .....	115
III.2	Analyse texturale .....	118

## **CHAPITRE 7 : ÉTUDE DE LA RÉTENTION DES DIFFÉRENTS POLLUANTS NON VOLATILS SUR LES ÉCOSOLS 121**

I	PRÉSENTATION, MÉTHODOLOGIE .....	121
II	LE PHÉNOL .....	122
II.1	La montmorillonite .....	122
II.2	Le charbon actif CECA TK .....	123
II.3	Les ÉCOSOLS .....	124
III	LE CHLOROPHÉNOL.....	127
III.1	La montmorillonite .....	127
III.2	Le charbon actif CECA TK .....	128
III.3	Les ÉCOSOLS .....	130
IV	LES PHTALATES.....	132
IV.1	Mise en évidence de la dégradation des polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	135
IV.2	Le charbon actif CECA TK .....	140
IV.2	Les ÉCOSOLS .....	142
V	CONCLUSIONS .....	143

## **CHAPITRE 8 : ÉTUDE DES MÉCANISMES DE RÉTENTION SUR LE CHARBON ACTIF CECA TK 145**

I	INTRODUCTION .....	145
II	MÉTHODOLOGIE .....	146
III	ÉTUDE COMPARATIVE DES MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES ET ÉNERGÉTIQUES DU CHARBON ACTIF TK APRÈS UNE ADSORPTION IMPORTANTE DES DIFFÉRENTS POLLUANTS .....	148

IV	ÉTUDE DES MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES ET ÉNERGÉTIQUES DU CHARBON ACTIF TK APRÈS ADSORPTION DE PHÉNOL À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS.....	163
V	CONCLUSION .....	177

## **CHAPITRE 9 : ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE DU CHARBON ACTIF SUR LES CAPACITÉS DE RÉTENTION DU PHÉNOL ET DU 4-CHLOROPHÉNOL**

**181**

I	INTRODUCTION.....	181
II	ÉTUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA DÉSORPTION DU PHÉNOL ET DU 4-CHLORO- PHÉNOL SUR LES DIFFÉRENTS CHARBONS ACTIFS.....	183
	II.1 Adsorption-désorption dans l'eau déminéralisée .....	183
	II.2 Adsorption en milieu ÉCOSOL.....	190
III	ÉTUDE DES MÉCANISMES DE RÉTENTION DU 4-CHLOROPHÉNOL SUR LES DIFFÉRENTS CHARBONS ACTIFS EN MILIEU ÉCOSOL.....	195
	III.1 Analyse des propriétés texturales et énergétiques des charbons actifs dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	195
	III.2 Étude de la thermodésorption du 4-chlorophénol par ATCC-MS.....	200
	III.3 Étude des modifications des propriétés texturales et énergétiques après adsorption de 4-chlorophénol .....	208

## **CHAPITRE 10 : CONCLUSIONS**

**217**

### **ANNEXE A : PARAMÈTRES DES DIFFÉRENTES DÉCOMPOSITIONS DES ISOTHERMES DÉRIVÉES D'ADSORPTION D'ARGON BASSE PRESSION**

**223**

I	LES CINQ CHARBONS ACTIFS.....	223
II	ADSORPTION DE POLLUANTS À FORTE CONCENTRATION DANS L'EAU ÉQUILIBRÉE AVEC UN ÉCOSOL SUR LE CHARBON ACTIF CECA TK.....	227
III	ADSORPTION DU PHÉNOL DANS L'EAU ÉQUILIBRÉE AVEC UN ÉCOSOL SUR LE CHARBON ACTIF CECA TK .....	231
IV	ADSORPTION DU CHLOROPHÉNOL DANS L'EAU ÉQUILIBRÉE AVEC UN ÉCOSOL SUR LES CINQ CHARBONS ACTIFS .....	235



<b>ANNEXE B :</b>	<b>PARAMÈTRES UTILISÉS POUR LA MODÉLISATION DES CHALEURS ISOSTÉRIQUES D'ADSORPTION <math>q_{st}</math> À PARTIR DES DÉCOMPOSITIONS D'ISOTHERMES DÉRIVÉES</b>	<b>241</b>
<b>ANNEXE C :</b>	<b>RÉSULTATS DES INTÉGRATIONS DES INTENSITÉS DES DIFFÉRENTES MASSES EN ATCC-MS</b>	<b>243</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>247</b>
	<b>LISTE DES ILLUSTRATIONS</b>	<b>253</b>
	LISTE DES FIGURES .....	253
	LISTE DES TABLEAUX .....	262

***Chapitre 1***  
***Introduction***



# INTRODUCTION

## I NÉCESSITÉ DE LA PROTECTION DES EAUX CONTINENTALES SOUTERRAINES

Si l'on exclut les glaciers et les inlandsis, les nappes phréatiques constituent l'essentiel des ressources mondiales en eaux douces et potables (PEIXOTO et OORT, 1990) :

Océans	:	$1350.10^{15} m^3$		
Atmosphère	:	$0,013.10^{15} m^3$		
Continents	:	$33,6.10^{15} m^3$		
<i>dont :</i>				
	<i>Glaciers</i>	$: 25.10^{15} m^3$		<b>74,4 %</b>
	<i>Eaux souterraines</i>	$: 8,4.10^{15} m^3$		<b>25 %</b>
	<i>Lacs et rivières</i>	$: 0,2.10^{15} m^3$		<b>0,6 %</b>
	<i>Biosphère</i>	$: 0,0006.10^{15} m^3$		

**Tableau 1.1** : Répartition des différentes masses d'eau à la surface du globe terrestre

L'exploitation des réserves d'eaux souterraines a débuté au XIX<sup>e</sup> siècle grâce aux progrès techniques (forages et pompages profonds). Dans les pays à ressources en eaux renouvelables abondantes, elle s'est surtout développée dans les bassins artésiens où les forages plus ou moins profonds permettaient d'obtenir de l'eau jaillissante à faible coût énergétique. Dans la région parisienne, le premier forage a eu lieu en 1840 (MARGAT, 1990). La contribution de ces eaux souterraines à la production d'eau douce est depuis lors en constante augmentation. En France, actuellement, plus de 50 % de l'eau potable distribuée dans les réseaux publics provient de nappes phréatiques.

Or, cette ressource importante est très vulnérable face aux pollutions par des produits qui s'infiltrent dans le sol depuis la surface. Cette vulnérabilité est liée à la conjonction de plusieurs phénomènes :

- *Détection tardive de la pollution* : la pollution est généralement détectée de façon tardive quand les polluants atteignent un puits d'exploitation. En effet, les vitesses d'écoulement de l'eau dans les nappes étant relativement faibles, le délai entre le début de la pollution et sa détection peut donc être très long (plusieurs dizaines d'années).
- *Longue durée de vie des polluants* : le milieu anaérobie des nappes phréatiques diminue fortement la biodégradation et l'oxydation naturelle des composés organiques. Ces derniers gardent leur toxicité durant une période prolongée et sur une longue distance de migration. La durée de demi-vie réelle en milieu anaérobie est largement

## 1. Introduction

supérieure à celle mesurée au laboratoire en milieu aérobie. De plus, le renouvellement naturel des ressources en eaux souterraines est très lent.

- *Surveillance et dépollution difficiles* : la surveillance de la migration de la langue polluée est très difficile. La dépollution ultérieure d'un aquifère contaminé est une opération longue, techniquement difficile et très onéreuse.

La protection des ressources souterraines s'avère donc indispensable ; pour ce faire, il est nécessaire d'identifier et de confiner les sources de pollution.

## II LES SOURCES DE POLLUTION

Les sources de pollution des eaux souterraines sont diverses et souvent difficilement détectables. Elles peuvent avoir un caractère diffus comme par exemple les épandages d'engrais et de pesticides sur les exploitations agricoles. La plupart du temps, elles sont relativement ponctuelles :

- les fosses septiques,
- les exploitations minières et pétrolières,
- les cuves de stockage d'hydrocarbures,
- les rejets industriels,
- les fuites accidentelles au niveau de la production, du stockage ou du transports de produits toxiques,
- les déchets ménagers et industriels...

Parmi toutes ces sources potentielles, les déchets sont sans aucun doute le vecteur de pollution le plus important. La production française de déchets était estimée en 1992 à 580 millions de tonnes (BERTOLINI et DESAULTY, 1994). Elle est répartie en trois grandes catégories déterminées par leur origine : les déchets de l'agriculture (400 Mt), les déchets municipaux (30 Mt) et les déchets industriels (150 Mt). Leur toxicité est extrêmement variable ; une grande majorité de ces déchets est heureusement inerte.

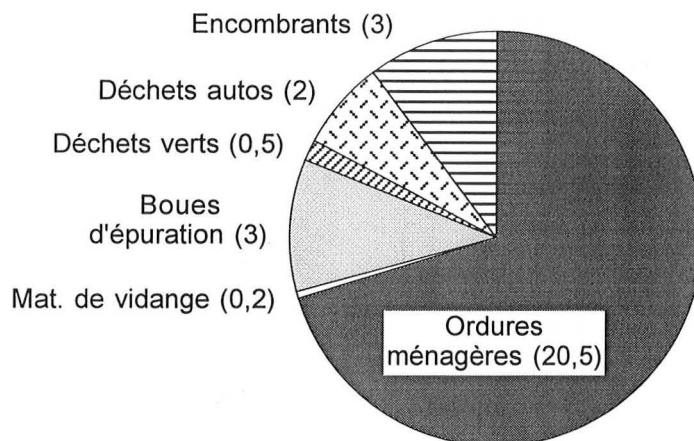
Les déchets produits ou recyclés dans l'agriculture et les industries agro-alimentaires constituent 70 % en poids de la production nationale de déchets, avec une prédominance des résidus organiques issus de l'élevage. L'Ademe<sup>1</sup> a estimé en 1987 leur répartition à 280 millions de tonnes par an pour le secteur de l'élevage, 70 millions de tonnes par an pour les cultures et forêts et à 50 millions de tonnes par an pour les industries agro-alimentaires. Les déchets des cultures, des forêts et de l'élevage sont recyclés par l'agriculture elle-même par épandage dans les champs, transformation en alimentation animale ou valorisation

---

<sup>1</sup> Ademe : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

énergétique. Les déchets de l'industrie agro-alimentaire sont pour l'essentiel valorisés en alimentation animale (voire humaine), en pharmacie et en cosmétique.

Les déchets municipaux sont majoritairement constitués des ordures ménagères (environ 70 %) ; le reste est composé de résidus du commerce et de l'artisanat, des déchets du nettoyage des rues et des marchés, des déchets des espaces verts publics et des déchets de l'assainissement (boues d'épuration, boues de curage d'égouts, matière de vidange). La composition des déchets municipaux en millions de tonnes par an est présentée sur la figure 1.1.



d'après BERTOLINI et DESAULTY, 1994

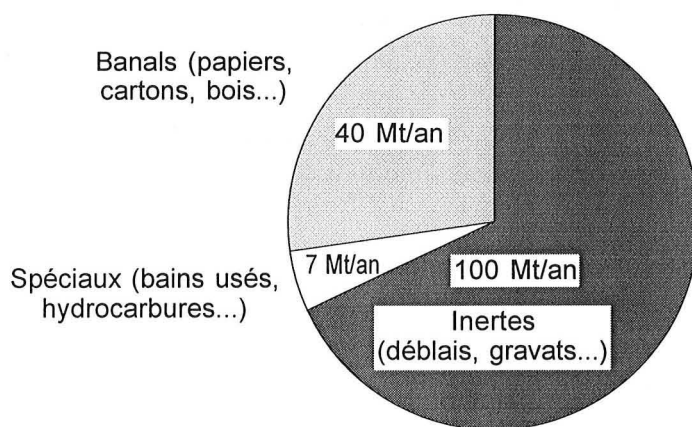
**Figure 1.1 :** Composition des déchets municipaux (Mt/an)

Il existe trois types de traitement possibles : la mise en décharge avec ou sans compactage, l'incinération avec ou sans récupération d'énergie et le compostage ou la méthanisation. La mise en décharge concerne encore actuellement plus de 50 % de l'ensemble des déchets éliminés. Mais ce taux devrait diminuer, notamment par le renforcement des dispositions réglementaires prises en 1992, le développement des collectes sélectives, la diminution des capacités d'accueil encore disponibles. L'incinération avec récupération d'énergie devrait théoriquement devenir le mode de traitement prépondérant des déchets ménagers. Le compostage tel qu'il est pratiqué actuellement est en perte de vitesse en raison d'un taux de valorisation médiocre des ordures brutes (mise en décharge de 45 % de la masse traitée non transformée). La qualité de certains composts a également été mise en cause. On devrait donc s'orienter dans les années à venir vers la production d'un compost de grande qualité exclusivement à partir de déchets verts des jardins et espaces verts et de déchets organiques.

## 1. Introduction

Les déchets industriels sont répartis en trois grandes catégories (cf. figure 1.2) :

- *les déchets inertes*, constitués de produits à l'état solide, de constitution essentiellement minérale, exempts de substances toxiques ou dangereuses et non souillés par elles (principalement des déblais et des déchets minéraux provenant des industries extractives) ;
- *les déchets banals*, déchets produits par les entreprises et exempts de tout caractère toxique, assimilables aux ordures ménagères et pouvant être traités suivant les mêmes méthodes (emballages et matériaux à base de bois, papiers-cartons, ferrailles, métaux divers, textiles, matières plastiques, caoutchouc, déchets de cantine et d'entretien, loupé et rebut de fabrication...) ;
- *les déchets industriels spéciaux*, qualifiés de spéciaux en raison de leur caractère toxique ou dangereux, spécifiques de l'activité industrielle, et dont l'élimination nécessite des précautions particulières (procédés physico-chimiques, incinération à haute température, stockage spécifique...).



d'après BERTOLINI et DESAULTY, 1994

**Figure 1.2 :** Composition des déchets industriels (Mt/an)

À ces trois catégories, il faut en ajouter deux en plus faibles quantités mais dont la toxicité peut être élevée : les déchets hospitaliers et les déchets radioactifs. Les déchets hospitaliers sont estimés à 700 000 tonnes par an ; l'incinération est le mode de traitement généralement appliqué. Les déchets radioactifs sont conditionnés, gérés et stockés dans les centres de l'Andra<sup>2</sup>.

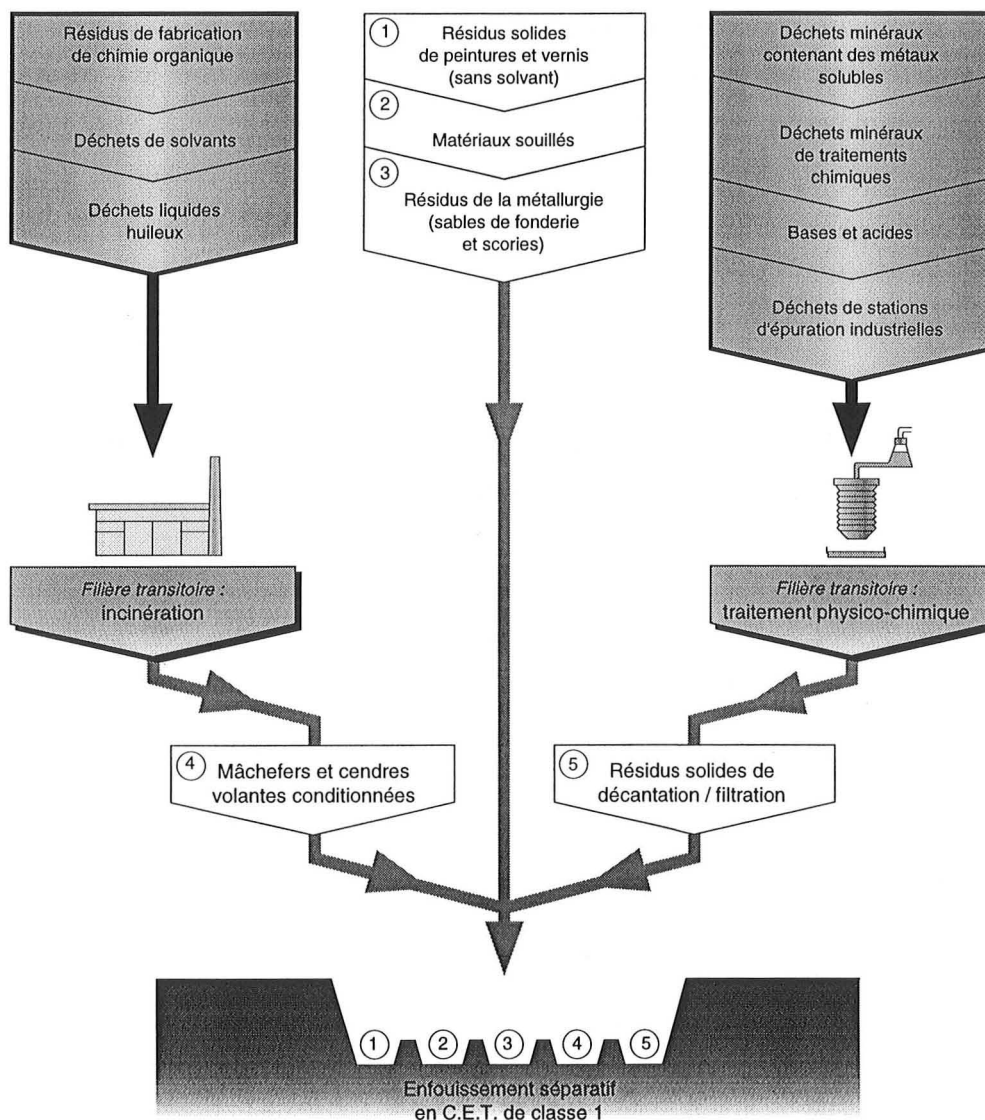
Chaque catégorie de déchet suit donc une filière de traitement et de stockage spécifique en fonction de sa toxicité et de ses propriétés physico-chimiques. Trois catégories de Centre

---

<sup>2</sup> Andra : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs

d'Enfouissement Technique (C.E.T.) ont été mises en place en France pour répondre au problème de l'enfouissement des différents déchets :

- Les C.E.T. de classe III sont réservés aux déchets inertes non toxiques (gravats, déblais, ...) ; la réglementation impose une perméabilité de  $10^{-6}$  m.s<sup>-1</sup>.
- Les C.E.T. de classe II peuvent recevoir les ordures ménagères, les mâchefers d'incinération des ordures ménagères, les déchets assimilables aux ordures ménagères, ainsi que les boues de stations d'épuration urbaines ; le fond de la décharge doit avoir une perméabilité inférieure à  $10^{-6}$  m.s<sup>-1</sup>.
- Les C.E.T. de classe I reçoivent essentiellement les déchets industriels spéciaux après un éventuel traitement (cf. figure 1.3) ; le fond de la décharge doit avoir une perméabilité inférieure à  $10^{-9}$  m.s<sup>-1</sup> sur une épaisseur minimale de 5 m.



source : France Déchets

Figure 1.3 : Les filières d'élimination des déchets industriels spéciaux



## 1. Introduction

Certains déchets industriels spéciaux ne peuvent en aucune façon être enfouis dans un C.E.T. (même de classe I) : c'est le cas notamment des composés organo-mercuriels et des sels de trempe cyanurés (stockage dans des mines de sel).

L'évolution de la réglementation et le souci d'améliorer la sécurité des Centres d'Enfouissement Techniques (classes I et II) supposent l'amélioration des aménagements d'étanchéité / drainage des C.E.T.

### III LES PRODUITS ÉCOSOLS

Pour une protection efficace des eaux continentales, il est nécessaire de réaliser un bon confinement des sources de contamination diverses. Généralement il est assuré au moyen de barrières que l'on essaie de rendre les plus imperméables possibles. Ces dispositifs associent généralement plusieurs éléments comme par exemple l'insertion de membranes PEHD (polyéthylène haute densité) dans des parois moulées. Mais se pose alors le problème de la durée de vie de ces membranes sous l'effet notamment des polluants organiques. La migration des espèces polluantes pourrait être plus efficacement maîtrisée si l'on conférait au matériau de la barrière des propriétés de rétention spécifique vis-à-vis des polluants. C'est dans cette optique que l'entreprise SOLÉTANCHE a mis au point des matériaux spéciaux brevetés sous le nom d'ÉCOSOLS destinés à la réalisation de barrières antipollution (brevet n° 84.11863 du 26/7/1984).

Ces matériaux, obtenus à partir de mélanges classiques eau-liants hydrauliques, sont fluides au moment de leur fabrication et vont se rigidifier au cours du temps. Au moment du gâchage, différents agents peuvent être introduits : bentonites, ajouts siliceux, composés adsorbants. Le choix des agents se fait en fonction des propriétés recherchées pour le matériau final. Les coulis ÉCOSOLS peuvent servir à la réalisation de parois moulées, mais également être injectés dans des sols pollués de façon à inerte ces terrains, ou encore permettre la solidification de déchets dangereux ou toxiques. Ces matériaux sont résistants et très peu perméables du fait de leur composition à base de ciment et de bentonite.

La première génération de coulis ÉCOSOL, ayant fait l'objet d'une thèse (CLÉMENT, 1988), s'applique surtout à une pollution due à des métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le mercure, ou le chrome. Ces composés toxiques sont retenus par l'ÉCOSOL grâce à la présence de montmorillonite.

Actuellement, un autre type de pollution tout aussi important et préoccupant est dû à la présence de micropolluants organiques dans les eaux continentales. Pour améliorer le confinement des sources de contamination, SOLÉTANCHE a été amené à mettre au point un nouveau type de coulis ÉCOSOL possédant des capacités de rétention vis-à-vis des micropolluants organiques.

En traitement des eaux, le charbon actif est utilisé comme support d'activité bactérienne mais également pour ses propriétés adsorbantes. En effet, pendant les premiers jours voire les premières semaines qui suivent la mise en service d'un filtre à charbon actif en grain, son efficacité est assurée grâce à ses propriétés adsorbantes. La flore bactérienne se développe ensuite et prend le relais en dégradant la matière organique quand les capacités de rétention du charbon actif diminuent.

SOLÉTANCHE a donc eu l'idée d'ajouter du charbon actif en poudre dans les ÉCOSOLS au moment de leur fabrication pour obtenir un produit final possédant des capacités de rétention vis-à-vis des micropolluants organiques.

## IV CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Le système ciment-argile-charbon actif en tant qu'adsorbant de micropolluants organiques a fait initialement l'objet d'un travail de recherche, sanctionné par la soutenance de thèse de Mme A. CHEREL (1991). Cette première étude a établi que l'adjonction de charbon actif dans un mélange ciment-bentonite lui confère des propriétés de rétention intéressantes vis-à-vis de polluants organiques. Le système est breveté par SOLÉTANCHE sous le nom d'ÉCOSOL organique (n° 90.00087 du 5/1/90).

Bien que couramment utilisé en traitement des eaux, le comportement du charbon actif dans un environnement tel que l'ÉCOSOL, caractérisé par une alcalinité très élevée, est mal connu. Certaines références bibliographiques (MATTSON et MARK, 1971 ; COOKSON, 1978 ; CATURLA et al., 1988 ; DERYLO-MARCZEWSKA, 1993) mentionnent une baisse sensible de l'efficacité du charbon actif en milieu basique.

Pour améliorer et optimiser les capacités de rétention des ÉCOSOLS, la compréhension des mécanismes mis en jeu s'est avérée nécessaire. SOLÉTANCHE a souhaité initier un programme de recherche ; deux équipes de recherche ont été associées à ce projet : le Laboratoire Environnement et Minéralurgie de l'ENSG de Nancy, dirigé par M. J.M. CASES, et le Laboratoire de Chimie Analytique de l'ESPCI de Paris, dirigé par M. R. ROSSET.

De plus, son contenu et ses perspectives ont été jugés suffisamment intéressants pour faire l'objet, dans le cadre d'une procédure "saut technologique", d'une aide du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (décision d'aide n° 91 F 0131 du 29 juillet 1991). J'ai, en outre, bénéficié d'une bourse de docteur ingénieur cofinancée CNRS (Département Sciences de l'univers)-Industrie (société SOLÉTANCHE).

Ce programme, d'une durée de quatre ans, comprenait plusieurs objectifs :

- la compréhension des mécanismes de rétention,
- l'optimisation des produits ÉCOSOLS,
- l'étude de la mise en œuvre des produits ÉCOSOLS sur le plan industriel (dimensionnement des ouvrages et modélisation du comportement réel).

## 1. Introduction

La compréhension des mécanismes de rétention nécessite avant tout une bonne connaissance des propriétés texturales et énergétiques du géomatériau ; les constituants de base ont été caractérisés à l'état pur puis dans l'environnement caractéristique des ÉCOSOLS. Toute cette étude a été confiée au LEM. L'étude de la rétention de micropolluants sur les ÉCOSOLS a été répartie entre les deux laboratoires associés à cette étude : le LEM avait en charge l'étude de certains micropolluants non volatils, l'étude des volatils étant confiée au Laboratoire de Chimie Analytique de l'ESPCI. Cette première phase devait permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et conduire à une meilleure définition des charbons actifs utilisables.

La deuxième phase du projet devait s'attacher à étudier les capacités de rétention du géomatériau en fonction de la nature du charbon actif, ceci notamment dans le but d'optimiser les produits ÉCOSOLS.

L'étude de la mise en œuvre des produits ÉCOSOLS sur le plan industriel a été confiée à l'entreprise SOLÉTANCHE.

## ***Chapitre 2***

# ***Orientation de l'étude***



# ORIENTATION DE L'ÉTUDE

Ce travail de thèse, tel qu'il avait été défini dans le cadre de ce projet "saut technologique", avait plusieurs objectifs :

- la caractérisation des trois constituants de base du géomatériau, à savoir la bentonite, le charbon actif et le ciment ; ceci afin, notamment, de déterminer les propriétés texturales et énergétiques du géomatériau et de pouvoir étudier leurs modifications après adsorption de micropolluants ;
- l'étude de la rétention de plusieurs micropolluants organiques non volatils sur des ÉCOSOLS de formulations différentes afin d'étudier d'une part, l'influence de la nature chimique du polluant et d'autre part, celle de la composition de l'ÉCOSOL sur les capacités de rétention ;
- la compréhension des mécanismes d'adsorption de ces micropolluants sur le géomatériau afin, notamment, de déterminer les couples adsorbat-adsorbant les plus énergétiques ainsi que la part de la rétention attribuable à une augmentation de la surface spécifique et celle attribuable aux propriétés intensives de l'adsorbant ; l'ensemble de ces résultats devant conduire à une meilleure définition des charbons actifs utilisables ;
- l'étude de l'influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention du géomatériau dans le but notamment d'optimiser les produits ÉCOSOLS.

Compte tenu des spécificités de chacun des constituants de base des ÉCOSOLS, il nous est apparu nécessaire de rappeler au début de ce mémoire (chapitre 3) les principales connaissances actuelles sur chacun d'eux, tout au moins celles sur lesquelles l'unanimité semblait acquise.

Le chapitre 4 présente ensuite les différentes méthodes expérimentales utilisées ; elles ont été classées en quatre grandes catégories : les méthodes d'étude des propriétés structurales, les méthodes d'études des propriétés texturales et énergétiques, les méthodes d'étude des propriétés électrochimiques de surface et les méthodes d'étude de la rétention à l'interface solide-liquide.

Le chapitre 5 présente les différents matériaux et adsorbats utilisés ainsi que la fabrication et les formulations des ÉCOSOLS étudiés.

## 2. Orientation de l'étude

L'étude des propriétés structurales, texturales et énergétiques et, selon le cas, des propriétés chimiques superficielles des constituants de base des ÉCOSOLS est traitée dans le chapitre 6. Ont été caractérisés :

- les trois constituants entrant dans la fabrication des ÉCOSOLS, à savoir :
  - la bentonite brute ainsi que son constituant principal, une montmorillonite
  - le charbon actif
  - le ciment
- quatre autres charbons actifs de nature et de texture différentes dont les influences respectives sur les capacités de rétention du géomatériau seront étudiées chapitre 9.

L'étude de la rétention de différents polluants organiques non volatils sur les ÉCOSOLS est exposée chapitre 7. Plusieurs isothermes d'adsorption sur les ÉCOSOLS ainsi que sur chacun des constituants de base ont été réalisées.

Celles-ci ayant mis en évidence que, dans le géomatériau, le charbon actif était le seul adsorbant efficace vis-à-vis de ces polluants, il convenait alors d'en déterminer les mécanismes d'adsorption. L'étude directe de la phase adsorbée par les méthodes spectroscopiques classiques s'est révélée particulièrement difficile de par la nature et la texture mêmes du charbon actif. L'étude indirecte des modifications des propriétés texturales et énergétiques du charbon actif après adsorption s'est montrée, par contre, très utile. L'exposé des résultats de ces investigations fait l'objet du chapitre 8.

L'influence de la nature et de la texture du charbon actif sur les capacités de rétention est étudiée chapitre 9. Cette étude, dont l'objectif premier est l'optimisation des produits ÉCOSOLS, permet de confirmer et de préciser les mécanismes d'adsorption des molécules organiques étudiées sur les charbons actifs, mis en évidence dans le chapitre précédent.

## ***Chapitre 3***

# ***Connaissances actuelles sur les constituants de base***



# CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LES CONSTITUANTS DE BASE

Compte tenu de la nature très particulière des constituants utilisés dans cette étude, de la difficulté de caractériser leurs propriétés structurales, texturales, énergétiques et superficielles, il nous est apparu nécessaire de faire précéder ces travaux d'une revue bibliographique qui ne se veut pas exhaustive mais qui a pour but de rappeler les principales connaissances actuelles, tout au moins celles sur lesquelles l'unanimité semble acquise.

## I LES SMECTITES

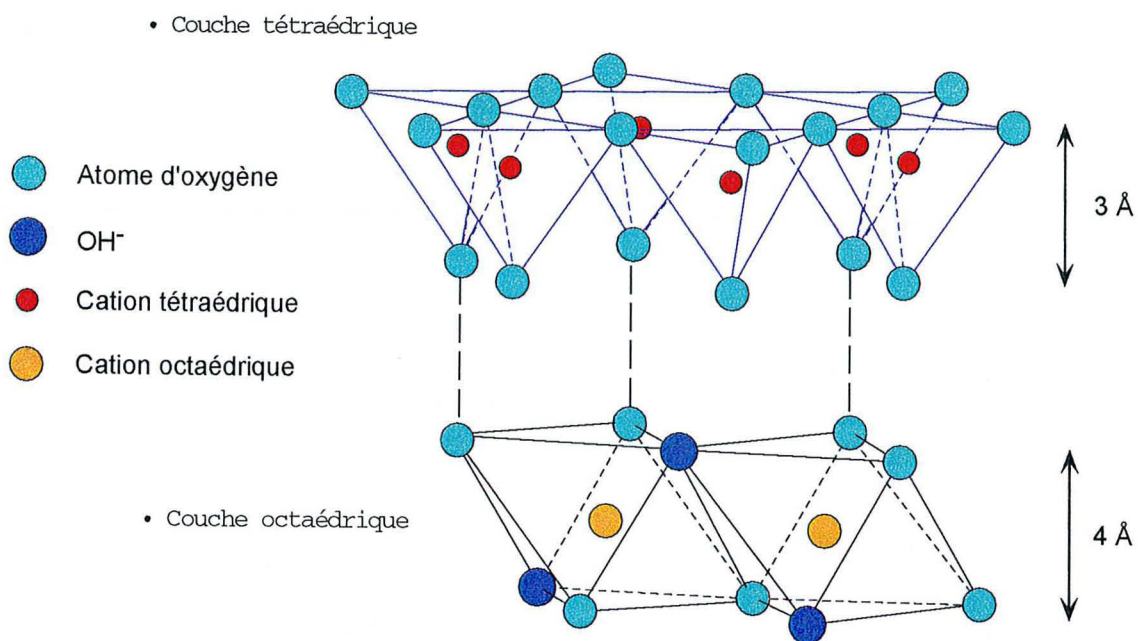
Les minéraux argileux sont très abondants dans la nature, notamment les smectites de la série montmorillonite-beidellite, saturées par les cations Ca, Na et Mg. Les smectites sont capables de retenir l'eau par capillarité et gonflement inter- et intraparticulaire. Elles présentent des propriétés chimiques particulières : très dispersées, elles développent de grandes surfaces spécifiques ; chargées, elles permettent la fixation de nombreux cations et molécules organiques. Elles sont généralement commercialisées sous le terme de bentonite.

### I.1 Structure cristalline

La structure de base des phyllosilicates est le feuillet qui résulte d'un empilement de couches tétraédriques (*T*) et de couches octaédriques (*O*) schématisées sur la figure 3.1 a. Dans la couche *T*, les tétraèdres  $MO_4$  (*M* cation de coordinence 4 : Si ou Al) sont liés par mise en commun, dans le plan du feuillet, des trois sommets de base avec un autre tétraèdre pour former un réseau hexagonal. L'oxygène apical du tétraèdre est dirigé perpendiculairement au plan du feuillet et appartient aussi à la couche *O*. Les octaèdres sont liés entre eux par mise en commun des arêtes. Le plan commun à une couche *T* et une couche *O* contient des ions oxygènes et des groupements hydroxyles situés au milieu de six atomes d'oxygène. Les sites octaédriques sont généralement occupés par  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , mais ces cations peuvent être substitués par de nombreux éléments.

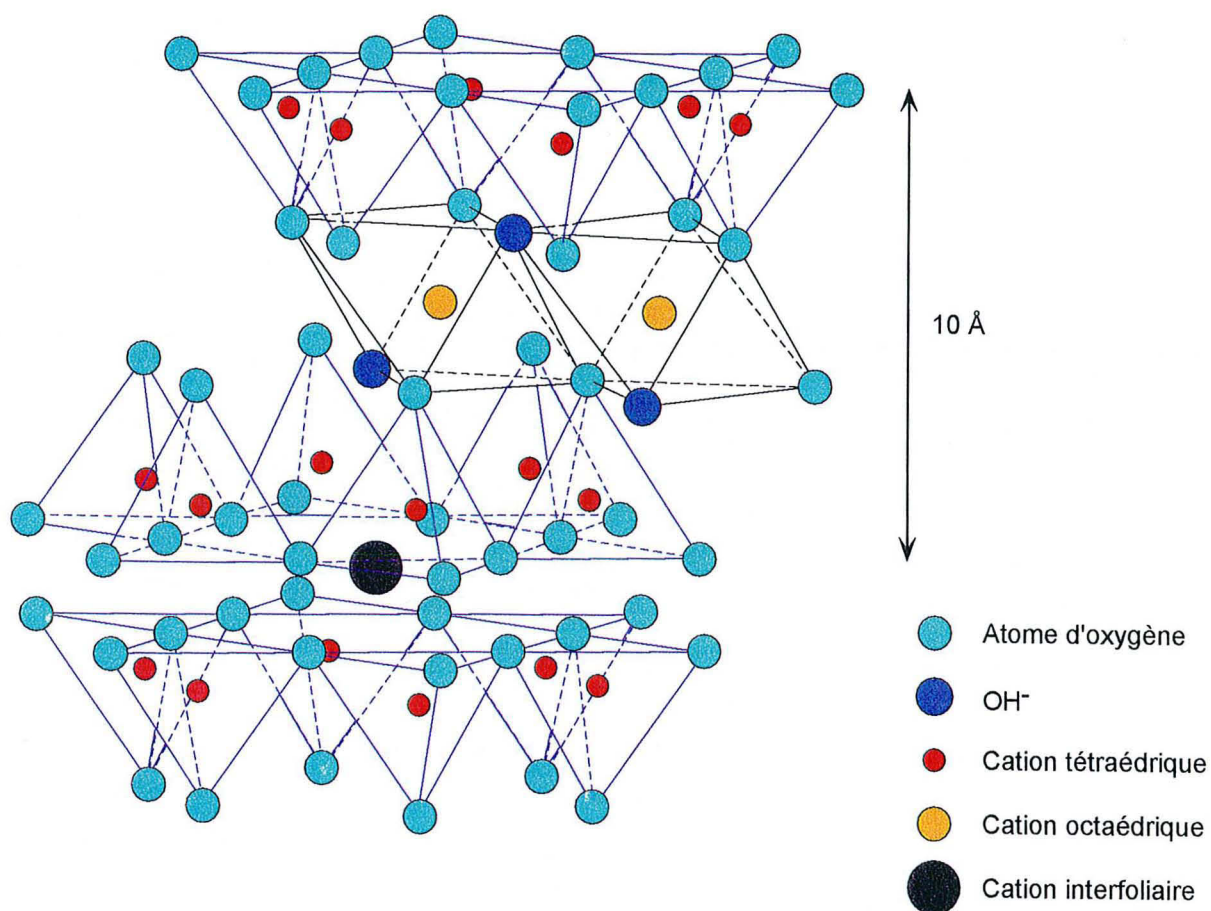
Dans le cas des smectites, le feuillet est de type 2:1 et correspond à l'assemblage *T.O.T*, d'épaisseur environ 10 Å, dans lequel les deux couches *T* ont des orientations inverses et sont glissées l'une par rapport à l'autre de  $a/3$  selon l'un des axes *x* de la maille primitive (figure 3.1 b). Les différences de composition chimique conduisent à une grande variété d'espèces minérales. La composition de la couche *O* permet de différencier deux séries cristallographiques distinctes : une série *dioctaédrique* où un site sur trois est vacant, les deux autres sites étant occupés par des ions trivalents (généralement  $Al^{3+}$ ) et une série *trioctaédrique* où les trois sites sont occupés par des ions divalents (généralement  $Mg^{2+}$ ).

### 3. Connaissances actuelles sur les constituants de base



d'après BAILEY, 1980

**Figure 3.1 a :** Structure de base des phyllosilicates



d'après BAILEY, 1980

**Figure 3.1 b :** Structure de base d'une montmorillonite

### 3. Connaissances actuelles sur les constituants de base

Lorsque les substitutions cationiques isomorphiques ne respectent pas les valences ( $\text{Fe}^{3+}$ , ou  $\text{Al}^{3+}$  à la place de  $\text{Si}^{4+}$  dans un site  $T$  ou  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cu}\dots$ ) à la place de  $\text{Al}^{3+}$  dans un site  $O$  en série dioctaédrique), il y a un excès de charges négatives, localisées en surface dans le cas des substitutions tétraédriques ou délocalisées dans le cas des substitutions octaédriques, qui sont compensées par des cations échangeables (CE) placés dans les espaces interfoliaires.

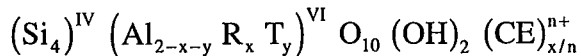
Les phyllosilicates de type 2:1 sont classés en fonction des critères suivants :

- charge de la demi-maille
- remplissage de la couche octaédrique
- localisation des substitutions isomorphiques

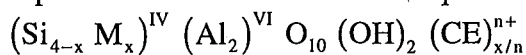
Charge 1/2 maille	Dioctaédrique	Trioctaédrique
0	pyrophyllite	talc
0,2 à 0,6	SMECTITES	
	montmorillonite (subst. octa.) beidellite (subst. tétra.)	hectorite (subst. octa.) saponite (subst. tétra.)
0,6 à 0,9	VERMICULITES	
	MICAS	
1	muscovite	phlogopite
2	margarite	clintonite

Tableau 3.1 : Classification des phyllosilicates 2:1

Les minéraux naturels ont des compositions chimiques intermédiaires, plus ou moins proches du pôle pur par le nom duquel ils sont désignés. Les smectites dioctaédriques alumineuses forment une série quasi-continue depuis le pôle pur *montmorillonite* de formule chimique de demi-maille :



jusqu'au pôle pur *beidellite* de formule chimique de demi-maille :



R : cation divalent  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$

T : cation trivalent  $\text{Fe}^{3+}$

M : cation trivalent  $\text{Al}^{3+}$  généralement

Les montmorillonites-beidellites naturelles peuvent être réparties en quatre groupes selon des critères chimiques (NEWMAN et BROWN, 1987) ; le nom des différentes classes de montmorillonites correspond au nom d'un gisement type pour lequel la montmorillonite est parfaitement caractérisée :

Type	Charge de la maille	% Substitution tétraédrique
Wyoming	< 0,85	2 à 50 %
Otay	> 0,85	< 15 %
Chambers	> 0,85	15 à 50 %
Beidellite	> 0,85	> 50 %

**Tableau 3.2 :** Classification de la série montmorillonite-beidellite

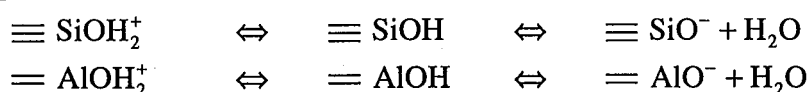
Le feuillet tel qu'il a été présenté n'existe pratiquement jamais seul, sauf dans des milieux très dilués. Généralement, la particule observée est un empilement turbostratique (axe *c* des feuillets parallèles, orientation des feuillets dans le plan *ab* irrégulière) de quelques feuillets appelé tactoïde. Le nombre de feuillets du tactoïde (entre 2 et 20 environ – parfois plus selon la nature du cation interfoliaire) est fonction du système considéré : il est d'autant plus élevé que le cation interfoliaire est chargé et peu hydraté.

La cohésion de ces empilements est assurée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques entre le feuillet chargé négativement et le cation interfoliaire chargé positivement. Ces forces augmentent lorsque la charge totale du feuillet est élevée et que cette charge est localisée en position tétraédrique. En effet, lorsque l'origine de la charge du feuillet est octaédrique, il n'existe pas de point d'ancrage à des liaisons qui maintiendraient les feuillets dans des positions précises les uns par rapport aux autres et l'empilement est plus désordonné.

## 1.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

Les smectites, notamment la série des montmorillonites-beidellites, possèdent des capacités d'échange cationique élevées. Cette CEC a deux origines :

- les substitutions isomorphiques dans la structure sans le respect de la valence :  $Al^{3+}$  remplace  $Si^{4+}$  en position tétraédrique,  $Mg^{2+}$  et/ou  $Fe^{2+}$  remplace  $Al^{3+}$  en position octaédrique. Cette CEC, d'origine structurale, est constante et ne dépend ni du pH ni de la force ionique du milieu.
- les phénomènes de bordure sur les faces latérales : les valences des atomes de bordure ne sont pas saturées. Les molécules d'eau sont dissociées pour donner des hydroxyles amphotères :



Ces sites peuvent fixer des contre-ions par complexation. Les équilibres dépendent alors du pH et de la force ionique du milieu.

Les CEC de la série montmorillonite-beidellite sont classiquement comprises entre 70 et 120 milliéquivalents pour 100 grammes.

### 1.3 Gonflement

Les smectites sont des argiles dites gonflantes, c'est-à-dire qu'elles peuvent absorber de grandes quantités d'eau. Les études sur l'hydratation des smectites (BÉREND, 1991 ; CASES et al., 1992 ; BÉREND et al., 1995 a et b ainsi que les références incluses) ont montré d'une part que l'hydratation des cations interfoliaires joue un rôle prédominant et d'autre part que deux échelles au moins sont impliquées : le feuillet et ses voisins, et l'organisation des groupes de feuillets (tactoïdes) en système poreux définissant plusieurs types d'eau. Ceci est notamment dû au fait que la cohésion des smectites est suffisamment faible pour que l'énergie d'hydratation des cations compensateurs permette l'adsorption d'eau dans les espaces interfoliaires.

Tant que les pressions relatives en vapeur d'eau sont inférieures à 0,98, le gonflement ne concerne que l'espace interfoliaire et la porosité lenticulaire (ou intraparticulaire) ; l'absorption d'eau ne s'accompagne pas d'une augmentation du volume apparent. Elle correspond en fait à une adsorption d'eau sur la surface externe des tactoïdes et entre les feuillets (entre 1 et 3 couches d'eau). Ce gonflement est dit intracristallin.

La taille des cations compensateurs est un facteur important du gonflement. Leur rayon hydraté est d'autant plus faible que leur rayon cristallin est élevé. La valence du cation influence également le rayon hydraté : les cations divalents sont plus hydratés que les cations monovalents à taille égale. Le rôle des cations dans le gonflement intraparticulaire intervenant aux pressions partielles en eau inférieures à 0,95 a été clairement montré par I. BÉREND (BÉREND, 1991 ; BÉREND et al., 1995 ; CASES et al., 1997).

Quand la pression de vapeur d'eau devient proche de la saturation, le volume apparent augmente de façon importante : jusqu'à 20 voire 25 fois. Ce gonflement dit osmotique fait intervenir la porosité interparticulaire. Un gramme d'argile peut alors contenir au sein de sa porosité jusqu'à 10 grammes d'eau alors que pour  $P/P_0 < 0,98$ , un gramme d'argile à sec ne peut en adsorber que 0,3 gramme au maximum.

La nature du cation compensateur ainsi que sa concentration influence fortement le gonflement osmotique et donc la structure finale de la smectite hydratée. Dans le cas de cations interfoliaires divalents comme  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ou de monovalents concentrés, il se forme des agrégats qui résultent de la superposition de nombreux feuillets due aux forces attractives à courte distance. La distance entre les feuillets est régulière et correspond à un gonflement limité à quatre couches d'eau : la distance basale  $d_{001}$  atteint 21 Å au maximum, même en suspension diluée. Dans le cas de cations interfoliaires monovalents comme  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  à faible concentration, les smectites présentent un gonflement illimité. Il se forme un

### 3. Connaissances actuelles sur les constituants de base

gel : les feuillets s'organisent en réseau connecté assurant une continuité du solide dans tout l'échantillon ; l'épaisseur des particules ne dépasse pas quelques feuillets (PONS et al., 1981 et 1982).

Les propriétés rhéologiques d'une suspension de smectite vont donc dépendre fortement de tous ces différents facteurs (nature du cation interfoliaire, CEC, localisation de la charge du feuillet, nature de l'électrolyte et sa force ionique).

## II LES CIMENTS

Les ciments sont des liants hydrauliques ; en présence d'eau, leurs constituants cristallisent sous forme d'hydrates qui s'organisent en une structure mécaniquement résistante. Ils sont principalement constitués d'un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux  $\text{CaO}$  avec la silice  $\text{SiO}_2$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La chaux nécessaire est généralement apportée par des roches carbonatées ; l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par des argiles. Calcaires et argiles sont extraits de carrières, puis concassés, homogénéisés et cuits au-dessus de  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  dans des fours rotatifs. Le produit ainsi obtenu à la sortie du four est appelé clinker ; il se présente sous forme de granules irréguliers de quelques millimètres à quelques centimètres de diamètre. Il est ensuite refroidi et finement broyé ( $< 80\text{ }\mu\text{m}$ ) pour donner un ciment.

La plupart des ciments fabriqués dans le monde résultent du broyage du seul clinker, additionné en moyenne de 3 % de gypse nécessaire à la régulation de la prise. Il est également possible de mélanger au clinker certains laitiers de haut fourneau qui possèdent une bonne valeur hydraulique. En France, d'autres constituants secondaires tels que des pouzzolanes naturelles ou artificielles, des cendres volantes de centrales thermiques ou des fillers<sup>1</sup> peuvent également être ajoutés au clinker et éventuellement aux laitiers. Tous ces ciments font l'objet de normes (normes françaises NF 15 300 et NF 15 301) :

- CPA : ciments Portland artificiels contenant au moins 97 % de clinker
- CPJ : ciments Portland à constituants secondaires contenant plus de 65 % de clinker
- CHF : ciments à forte teneur en laitier contenant 30 % de clinker et 70 % de laitier
- CLK : ciments à très forte teneur en laitier contenant 20 % de clinker et 80 % de laitier

### II.1 Les constituants du clinker

Le clinker comprend essentiellement du silicate tricalcique  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ( $\text{C}_3\text{S}$  selon la notation des cimentiers<sup>2</sup>) du silicate bicalcique  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) et une phase interstitielle

---

<sup>1</sup> Les fillers sont des produits inertes ou actifs du point de vue hydraulique, obtenus par broyage fin de roche naturelle ou non et dont la présence accroît la maniabilité et diminue la capillarité du ciment.

<sup>2</sup> Notation des cimentiers :      C :  $\text{CaO}$       S :  $\text{SiO}_2$       A :  $\text{Al}_2\text{O}_3$       F :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

formée d'aluminate tricalcique  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) et d'aluminoferrite tétracalcique  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), parfois partiellement vitreux, en particulier dans le cas d'une trempe énergétique. En fait, ces cristaux ne sont pas purs. Les silicates tricalcique et bicalcique sont souvent désignés sous les noms d'alite et de bélite respectivement.

#### ***Alite ( $\text{C}_3\text{S}$ )***

C'est le constituant principal du clinker (entre 50 et 70 %) ; sa composition chimique et sa structure cristalline sont modifiées par l'incorporation d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Elle contient généralement entre 3 et 4 % (en poids d'oxyde) d'impuretés. Elle réagit relativement vite avec l'eau ; au cours des 28 premiers jours, elle est à l'origine de l'essentiel de la résistance du ciment pris.

#### ***Bélite ( $\text{C}_2\text{S}$ )***

Elle constitue 15 à 30 % du clinker ; elle est présente entièrement ou majoritairement sous la forme cristalline  $\beta$ . Elle contient généralement entre 4 et 6 % (en poids d'oxyde) d'impuretés ; les principaux ions incorporés sont  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Elle réagit lentement avec l'eau et ne participe que très faiblement à la résistance du ciment pris pendant les premiers 28 jours. Au bout d'un an, la résistance obtenue par de la bélite pure équivaut à celle obtenue avec de l'alite pure.

#### ***Aluminate tricalcique ( $\text{C}_3\text{A}$ )***

Il constitue 5 à 10 % du clinker ; les principaux ions qui peuvent être incorporés dans la structure sont  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . Il réagit rapidement avec l'eau et peut entraîner une prise très rapide du ciment si un agent de régulation de la prise tel que le gypse n'est pas ajouté.

#### ***Aluminoferrite tétracalcique ( $\text{C}_4\text{AF}$ )***

Il constitue 5 à 15 % du clinker. Aux pressions ordinaires et en l'absence de composants autres que  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cette phase aluminoferrite a une composition variable  $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$  où  $x$  est compris entre 0 et 0,7 ; l'aluminoferrite tétracalcique correspond en fait à un point de cette série ( $x = 0,5$ ). Dans les clinkers, le  $\text{C}_4\text{AF}$  contient environ 10 % d'impuretés et a une teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  plus faible. La vitesse de réaction dans l'eau est variable ; elle est généralement rapide (intermédiaire entre celle de l'alite et de la bélite).

Ces principaux minéraux peuvent être associés à des phases mineures telles que  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . La présence de périclase ( $\text{MgO}$ ) dans le clinker doit être au maximum

### 3. Connaissances actuelles sur les constituants de base

évitée car il peut, à travers une réaction lente avec l'eau, causer la destruction de la prise du ciment par expansion. La chaux libre peut également provoquer le même effet.

## II.2 Les laitiers de haut fourneau

Les laitiers de haut fourneau sont des sous-produits de l'industrie sidérurgique. Ils sont produits sous forme liquide entre 1350 et 1550 °C et proviennent de la réaction du calcaire avec les matériaux riches en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  associés au minerai ou présents dans les cendres du coke. Si le refroidissement jusqu'à des températures inférieures à 800 °C est suffisamment rapide, les laitiers se présentent sous forme d'un verre qui possède des propriétés hydrauliques latentes.

Les phases cristallines les plus couramment présentes sous forme d'inclusion dans le verre sont la mélilite  $(\text{Ca}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_7$  et la merwinite  $(\text{Ca}_3\text{Mg})(\text{Si}_2)\text{O}_8$  ; les cristaux de mélilite peuvent être zonés. Il est éventuellement possible de trouver du fer métallique. Les compositions classiques (en pourcentage en poids d'oxyde) des laitiers de haut fourneau sont comprises dans les fourchettes suivantes :

MgO	: 0 - 21 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 5 - 33 %
$\text{SiO}_2$	: 27 - 42 %
CaO	: 30 - 50 %

Les autres éléments éventuellement présents sont  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{Cl}^-$ .

## II.3 Hydratation et structuration des ciments

### *Les ciments Portland*

L'hydratation des ciments Portland commence directement après l'addition de l'eau de gâchage ; elle dure pendant une longue période. On considère de façon pratique qu'au bout d'un an, la quasi-totalité des réactions d'hydratation ont eu lieu.

L'alite est immédiatement hydratée, elle est dissoute de façon congruente. Puis, on observe la précipitation d'un silicate de calcium hydraté : le CSH. Le rapport Ca/Si de ce CSH est compris entre 1 et 2. L'excès de calcium précipite ensuite, après une période de dormance, sous forme de portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Pendant cette période de dormance, le calcium en solution est en sursaturation vis-à-vis de la portlandite ; celle-ci précipite ensuite en masse et la teneur en calcium de la solution diminue alors jusqu'à l'équilibre avec la portlandite. À l'échelle microscopique, le CSH se présente sous forme de feuillets très minces qui s'enroulent sur eux-mêmes en formant des tubes creux. Cette cristallisation aciculaire recouvre progressivement



les grains anhydres et leur donne un aspect dit en hérisson. La portlandite cristallise, quant à elle, en plaquettes hexagonales empilées entre les grains de ciment partiellement hydratés.

L'hydratation de la bélite est semblable à celle de l'alite ; elle aboutit également à la formation d'un CSH mais la réaction est beaucoup plus lente et il se forme moins de portlandite. À la fin de l'hydratation, les CSH et la portlandite représentent respectivement 70 % et 20 % des constituants du ciment hydraté. À plus long terme, la portlandite peut réagir avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique pour former de la calcite.

L'hydratation de l'aluminate tricalcique donne notamment du  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  qui réagit ensuite avec le gypse pour former de l'ettringite. Après épuisement du gypse, le  $\text{C}_3\text{A}$  réagit alors avec une partie de l'ettringite pour former du monosulfoaluminate. Les deux premières réactions sont très rapides. Le  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  se présente en plaquettes hexagonales ; l'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles prismatiques tel un oursin.

L'hydratation du  $\text{C}_4\text{AF}$  se fait suivant des séquences analogues à celle du  $\text{C}_3\text{A}$  mais les réactions sont beaucoup plus lentes.

#### **Les ciments aux laitiers**

Lors de l'hydratation des ciments aux laitiers, il se forme les mêmes composés que dans le cas des ciments Portland, mais les teneurs résiduelles en périclase et en chaux sont beaucoup plus faibles. Avec des laitiers à forte teneur en  $\text{MgO}$ , il peut également se former une phase de type hydrotalcite. Les laitiers réagissent avec l'eau nettement moins vite que l'alite ; au cours des premiers jours qui suivent le gâchage, la résistance mécanique d'un ciment aux laitiers est plus faible que celle d'un ciment Portland. Cette tendance s'inverse vers 28 jours ; la résistance mécanique d'un ciment aux laitiers devient ensuite supérieure à celle d'un ciment Portland.

Par rapport aux ciments Portland, les ciments aux laitiers présentent un meilleur comportement à long terme ; ils offrent une meilleure résistance aux eaux agressives et développent une microstructure plus fine.

L'essentiel des connaissances sur les différents constituants des ciments et leur hydratation présentées dans ce chapitre proviennent de deux monographies sur les ciments auxquelles on pourra se référer pour de plus amples renseignements : "Cement chemistry" de H.F.W. TAYLOR (1990) et "Le béton hydraulique" de J. BARON et R. SAUTEY (1982) ; pour ce dernier ouvrage, on pourra notamment se référer aux chapitres 1, 11 et 12 (FOLLIOT, 1982 ; REGOURD, 1982 ; FOLLIOT et BUIL, 1982).

### III LES CHARBONS ACTIFS

Les charbons actifs sont des adsorbants exceptionnels de par leur très grande surface spécifique, leur microporosité très développée, leur caractère versatile, leur capacité d'adsorption élevée et leur importante réactivité de surface.

L'utilisation de charbon de bois est très ancienne : les Égyptiens l'employaient vers 1500 ans avant J.C. comme adsorbant dans un but médicinal et comme agent de purification ; les anciens Hindous l'utilisaient pour filtrer leur eau potable. Les débuts de la production industrielle de charbon actif ont eu lieu dans les années 1900 ; il s'agissait avant tout de remplacer le charbon d'os utilisé dans les procédés de raffinage du sucre. Les charbons actifs alors produits provenaient de la carbonisation de différents matériaux d'origine végétale ensuite activés en présence de chlorures métalliques ou de gaz oxydants tels que le  $\text{CO}_2$  ou la vapeur d'eau. La protection contre les gaz de combat lors de la première guerre mondiale a nécessité l'amélioration des capacités d'adsorption des charbons actifs vis-à-vis des gaz. Vers la fin des années 1930, a également commencé la production de charbon actif à partir de sciure de bois activée chimiquement par du chlorure de zinc pour la récupération de solvants volatils et l'élimination du benzène des effluents gazeux industriels.

Actuellement, les charbons actifs sont utilisés dans de très nombreux secteurs industriels pour purifier, décolorer, désodoriser, déchlorer, désintoxiquer, filtrer, etc. Ils sont également utilisés comme catalyseurs ou comme supports de catalyseurs.

#### III.1 Fabrication

Les propriétés d'un charbon actif dépendent du matériau d'origine, de la nature de l'agent d'activation et des conditions du procédé d'activation. Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication de charbons actifs sont :

- charbon bitumineux
- os
- coquilles de noix de coco
- lignite
- tourbe
- résidus de pétrochimie
- sucre
- noyaux de fruits
- bois
- boues de traitement des eaux

La fabrication d'un charbon actif se fait en deux temps. Au cours de la première phase, le matériau d'origine est carbonisé en absence d'air, classiquement, à une température suffisamment élevée (généralement inférieure à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) pour éliminer la plupart des éléments non carbonés. Pour un charbon qui sera activé ensuite à la vapeur d'eau, la température de carbonisation est inférieure à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Des sels déshydratants tels que  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$  sont fréquemment utilisés pour catalyser le processus de carbonisation. Au cours de la carbonisation, des électrons libres sont formés à la périphérie des feuillets graphitiques suite à

### 3. Connaissances actuelles sur les constituants de base

la rupture de certaines liaisons de bordure ; ces électrons libres sont stabilisés par résonance. La microstructure de base se développe vers 500 °C, mais les pores ainsi formés sont souvent remplis par les divers produits de décomposition. En raison de l'inaccessibilité des pores, le charbon produit après cette étape présente une faible surface interne ; il est nécessaire de l'activer au cours d'une deuxième phase pour développer sa surface spécifique et créer des groupements chimiques réactifs à sa surface.

L'activation d'un charbon se produit à haute température (généralement comprise entre 800 et 1100 °C) en présence d'agents oxydants tels que la vapeur d'eau, le CO<sub>2</sub>, l'air ou un mélange de ces gaz. L'objectif de cette phase d'activation est d'augmenter le volume, d'élargir le diamètre des pores créés pendant la phase de carbonisation, de créer de nouvelles porosités et des groupements chimiques de surface réactifs. En effet, au cours de l'activation, les atomes de carbone à valence non saturée créés en bordure des feuillets graphitiques pendant la carbonisation réagissent avec des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le soufre pour former différents groupements fonctionnels de surface. Les propriétés adsorbantes finales du charbon actif vont dépendre :

- du gaz oxydant et de sa concentration,
- de la température et de la durée de l'activation,
- de la quantité et de la nature des phases minérales présentes dans le charbon,
- de la quantité et de la nature des additifs inorganiques ajoutés durant l'activation.

L'activation peut également se produire par voie chimique en utilisant des agents d'activation dont les plus classiques sont l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et le chlorure de zinc. Dans ce cas, les deux étapes de carbonisation et d'activation sont effectuées simultanément. Le matériau de départ classiquement utilisé est du bois (sciure de bois). Les températures d'activation sont généralement comprises entre 400 et 800 °C ; elles sont inférieures à celles nécessaires dans le cas d'un procédé d'activation physique. La structure poreuse est généralement plus développée dans le cas d'une activation chimique.

La composition élémentaire d'un charbon actif classique est généralement la suivante :

- |     |         |     |         |
|-----|---------|-----|---------|
| • C | : 88 %  | • N | : 0,5 % |
| • H | : 0,5 % | • O | : 6-7 % |

Le reste est constitué par les cendres de constituants inorganiques. Les teneurs en oxygène d'un charbon actif peuvent varier entre 1 % et 25 % en fonction du matériau de départ et surtout de l'activation. La teneur en oxygène d'un charbon actif diminue quand la température d'activation augmente ; elle devient minimale dès que la température d'activation devient supérieure ou égale à 1000 °C. La température d'activation influence, de plus, de façon significative la nature des complexes de surface carbone-oxygène formés.

### III.2 Structure cristalline

L'unité structurale de base d'un charbon actif est voisine de celle du graphite pur. La structure du graphite est composée de couches très étendues de cycles aromatiques accolés et placés les uns au-dessus des autres. La maille élémentaire du graphite est représentée sur la figure 3.2.

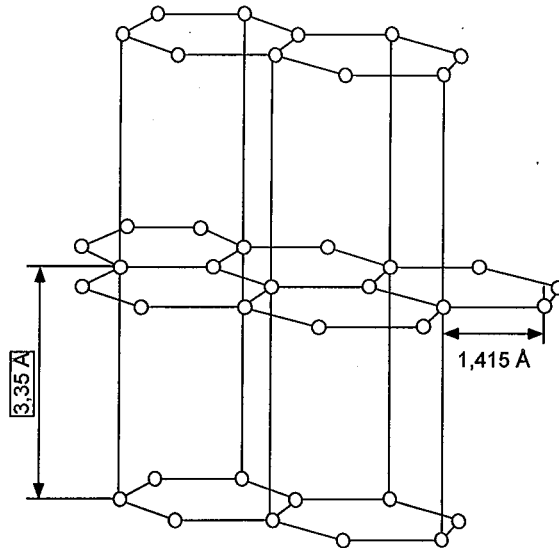


Figure 3.2 : Structure du graphite

Dans chaque couche, la distance entre deux atomes de carbone est de 1,415 Å. Trois des quatre électrons du carbone sont engagés pour former des liaisons covalentes  $\sigma$  avec les atomes voisins ; le quatrième électron est délocalisé et forme une liaison de type aromatique  $\pi$ . Les couches élémentaires, dont la cohésion est assurée par des forces de Van der Waals, sont espacées de 3,354 Å.

La microstructure des charbons actifs diffère légèrement de celle du graphite. Pendant le processus de carbonisation, différents nuclei aromatiques, ayant une structure similaire à celle du graphite, sont formés. Les spectres de rayons X montrent que ces microcristallites sont composés d'anneaux hexagonaux d'atomes de carbone juxtaposés les uns aux autres. Ces feuillets de carbone sont empilés les uns sur les autres mais de façon désordonnée (on ne retrouve pas la structure tridimensionnelle du réseau du graphite) ; de plus, la distance entre deux feuillets est plus grande que celle du graphite (3,44 à 3,65 Å au lieu de 3,354 Å). Le diamètre de ces microcristallites est de l'ordre de 15 nm ; la distance entre deux microcristallites est comprise entre 2 et 5 nm. La présence d'impuretés ainsi que le mode de préparation influencent la formation de lacunes à l'intérieur des microcristallites. L'empilement des microcristallites est turbostratique ; ceci est partiellement dû aux groupements fonctionnels terminaux formés lors de l'activation. La microstructure d'un charbon actif est relativement désordonnée par rapport à celle du graphite ; la figure 3.3

montre une représentation schématique de cette microstructure. L'activation perturbe également l'arrangement régulier des carbones à la surface des microcristallites créant ainsi des valences libres très réactives. La microstructure développée est notamment fonction des températures de carbonisation et d'activation.

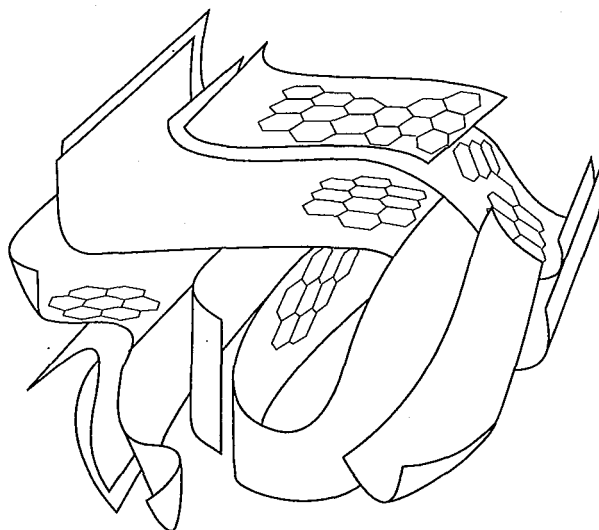


Figure 3.3 : Représentation schématique de la microstructure d'un charbon actif

### III.3 Porosité

Les charbons actifs possèdent des spectres de porosité très larges allant des gros macropores aux ultramicropores. Leurs propriétés adsorbantes vont notamment dépendre de cette porosité. Les macropores résultent de la combustion des groupes situés en bordure des microcristallites lors de l'activation ; les micropores sont essentiellement formés lors de la combustion de certains feuillets constituant un microcristallite.

Les macropores ont un diamètre supérieur à 50 nm. Le choix de cette limite inférieure est dû au fait que le remplissage des macropores par condensation capillaire a lieu uniquement pour des pressions relatives très proches de l'unité. Il est possible d'avoir une idée de la distribution en taille des macropores par la porosimétrie au mercure. Dans les charbons actifs, la taille des macropores est fréquemment comprise entre 500 et 2000 nm ; le volume total des macropores est classiquement de l'ordre de 0,2 à 0,8 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et la surface spécifique de 0,5 à 2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. En raison de ces faibles valeurs de surface spécifique, l'adsorption dans les macropores est généralement négligeable sauf dans le cas de grosses molécules organiques telles que les virus. Ils permettent l'accès aux mésopores et surtout aux micropores où a lieu l'essentiel de l'adsorption des diverses molécules.

Les mésopores ou pores de transition ont des diamètres compris entre 2 et 50 nm. Le remplissage de ces mésopores se fait par condensation capillaire avec formation d'un

### 3. Connaissances actuelles sur les constituants de base

ménisque. Les charbons actifs classiques ne possèdent pas de porosité de transition développée ; le volume des mésopores est compris entre 0,02 et 0,1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> ce qui correspond à une surface spécifique comprise entre 20 et 70 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La taille des pores de transition est généralement comprise entre 4 et 20 nm. Certaines applications industrielles nécessitent un charbon actif avec une mésoporosité développée ; c'est notamment le cas de l'adsorption d'impuretés colorantes en solution qui sont souvent sous forme colloïdale. La microporosité des charbons actifs n'est généralement pas accessible à ce type d'impuretés ; par conséquent, l'adsorption ne se produit qu'à la surface des pores de transition. Les charbons actifs utilisés pour ce type de molécules peuvent avoir des volumes de mésopores allant jusqu'à 0,7 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> ; les surfaces spécifiques correspondantes sont de l'ordre de 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, elles peuvent même aller jusqu'à 450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Les micropores ont des diamètres inférieurs à 2 nm ce qui est du même ordre de grandeur que les molécules qui sont adsorbées. L'essentiel de l'adsorption a lieu au sein de la microporosité. Le volume des micropores est compris entre 0,15 et 0,50 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, la surface spécifique des micropores représente généralement 95 % de la surface spécifique totale d'un charbon actif. Très peu de micropores sont directement accessibles depuis la surface ; les molécules adsorbées dans les micropores transitent depuis la surface externe par les macropores et les mésopores pour accéder aux micropores.

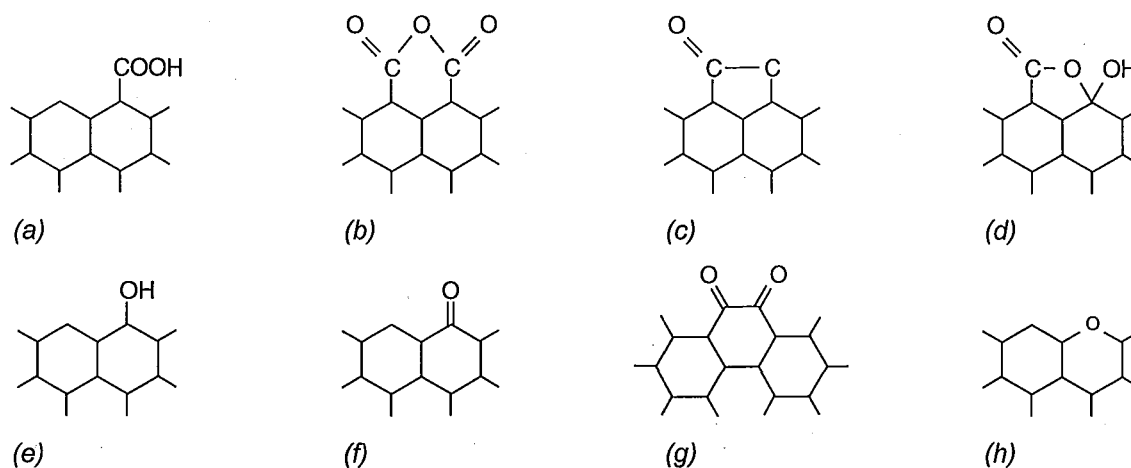
### III.4 Chimie de surface

Les capacités d'adsorption des charbons actifs sont essentiellement déterminées par leurs propriétés texturales et structurales ; elles sont également fortement influencées par les différents groupements chimiques formés à la surface d'un charbon actif lors de l'activation. Les principaux hétéroatomes présents en surface sont l'oxygène et l'hydrogène ainsi que dans une moindre mesure l'azote et le soufre ; les groupements fonctionnels ainsi formés sont extrêmement variés et dépendent du matériau d'origine, du type et du mode d'activation ainsi que des conditions de refroidissement. La plupart des méthodes d'identification et de dosage qui ont été appliquées aux charbons actifs sont inspirées de celles de la chimie organique analytique : utilisation de réactions spécifiques à tel ou tel groupement chimique, formation de dérivés plus facilement identifiables, utilisation de la potentiométrie pour doser les groupements acides par exemple.

Selon le type et le mode d'activation ainsi que les conditions de refroidissement (en atmosphère inerte ou en présence d'air), le charbon actif acquiert un caractère acide ou basique. De très nombreux travaux ont été consacrés à la mise en évidence des groupements chimiques de surface des différents carbones (charbons actifs, noirs de carbone, fibres de carbone, etc.). On pourra notamment se référer aux articles de BOEHM (BOEHM et al., 1964 ; BOEHM, 1966 et 1994), de PURI (1970) et de COOKSON (1978) ainsi qu'aux monographies de MATTSON et MARK (1971) et de BANSAL et al. (1988).

### III.4.1 Les groupements acides

Les groupements acides de surface ont été très étudiés. La figure 3.4 présente les différents groupes fonctionnels contenant de l'oxygène qui peuvent être trouvés en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs.



**Figure 3.4 :** Groupes fonctionnels contenant de l'oxygène susceptibles d'être présents en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs

Les groupes carboxyliques (a) peuvent donner des anhydrides carboxyliques (b) lorsqu'ils sont l'un à côté de l'autre. Au voisinage d'un groupe hydroxyle ou carboxylique, les groupes carbonyles peuvent condenser en des groupes lactone (c) ou former des lactols (d). La présence d'un seul groupe hydroxyle en bordure d'un feuillet graphitique donne un groupement de type phénol (e). L'existence de groupes carbonyles est très probable, ils peuvent être isolés (f) ou arrangés en une structure de type quinone (g). Enfin, l'oxygène peut également substituer un atome de carbone en bordure de feuillet graphitique (h) pour donner une structure de type xanthène ou éther. Les atomes d'oxygène dans de telles positions sont difficilement détectables.

Les groupes (a) à (e) réagissent comme des acides plus ou moins faibles. Leur existence a été mise en évidence par des méthodes chimiques classiques de détection telles que :

- l'estérification avec du méthanol à chaud (catalyse acide),
- la formation de chlorure d'acyle avec le chlorure de thionyle,
- la formation de méthyle esters de groupes carboxyliques et de méthyle éthers de groupes phénols avec le diazométhane ; les méthyle esters et les méthyle éthers peuvent être différenciés par leur résistance différente à l'hydrolyse.

Ces études ont été complétées par des essais de neutralisation avec différentes bases sur les charbons actifs avant et après ces différentes réactions chimiques. Les constantes de dissociation des différents groupes fonctionnels présents à la surface des charbon actifs sont

### 3. Connaissances actuelles sur les constituants de base

différentes de celles des groupes isolés : elles sont modifiées en fonction des autres groupes voisins, de la taille du feuillet graphitique, etc. Les constantes d'acidité des groupes carboxyliques, lactones et phénols diffèrent cependant de plusieurs ordres de grandeur ; ces différents groupes peuvent ainsi être distingués par leur comportement à la neutralisation.

Le premier groupe dont on a supposé l'existence en bordure des cycles polyaromatiques des charbons actifs est un groupe de type acide carboxylique ou polycarboxylique. L'identification des groupes de type acide carboxylique est particulièrement bien documentée. Ces acides, relativement forts puisqu'ayant un  $pK_a$  de l'ordre de 4, sont neutralisés avec l'hydrogénocarbonate de sodium. Ils forment, avec les alcools, des groupes esters que l'on peut ensuite hydrolyser ; avec le chlorure de thionyle, ils donnent des chlorures d'acide, etc. L'étude quantitative des groupes acides carboxyliques et surtout polycarboxyliques est cependant délicate du fait de la facilité de réarrangement électronique (mésomérie) qu'offre le cycle aromatique. Cet effet inductif dû à deux groupes carboxyliques adjacents affecte fortement les constantes de dissociation des deux protons. Ceci a des répercussions importantes sur le dosage de ce type de groupe acide puisque les réactions mises en œuvre (acidimétrie par exemple) ne seront jamais complètes. Une partie des groupes polycarboxyliques, dont le  $pK_a$  est supérieur à 4 du fait de cet effet inductif, ne seront pas neutralisés par l'hydrogénocarbonate de sodium qui est une base trop faible mais par le carbonate de sodium.

Les lactones possèdent une acidité plus faible que les groupes carboxyliques libres. Ceci est clairement mis en évidence avec la phénolphthaléine : en effet, le groupement lactone de la phénolphthaléine peut être ouvert (couleur pourpre) par le carbonate de sodium et non par l'hydrogénocarbonate de sodium. C'est pour cette raison que BOEHM (BOEHM, 1994 ; BOEHM et al., 1964) préconise l'utilisation de cette base pour estimer la teneur en groupes lactones.

La formation d'un groupe lactol due à la réaction d'un acide carboxylique aromatique avec un groupe carbonyle situé au voisinage est une réaction bien connue ; la présence de structures analogues en bordure des feuillets graphitiques est tout à fait plausible. Contrairement aux phénols libres, les lactols donnent en présence de diazométhane des méthyle esters (et non des méthyle éthers) qui peuvent ensuite être saponifiés. La quantité de NaOH nécessaire pour la neutralisation après une méthylation au diazométhane suivie d'une hydrolyse par des acides dilués diminue et devient égale à celle de  $Na_2CO_3$ . Ceci permet d'en déduire que les lactols sont comme les lactones neutralisés par le carbonate de sodium.

Les phénols sont des acides très faibles ; ils sont neutralisés par la soude. Contrairement aux acides carboxyliques, ils peuvent réagir avec le 2,4-dinitrofluorobenzène ou avec le chlorure de p-nitrobenzoyl. Les quantités fixées concordent relativement bien avec la différence de consommation de NaOH et de  $Na_2CO_3$ . Les phénols sont donc neutralisés par la soude mais pas par le carbonate de sodium qui possède une basicité plus faible.

Si l'on utilise une base encore plus forte que la soude, l'éthanoate de sodium dans l'éthanol, on peut mettre en évidence un autre type de groupes de surface. Des quantités



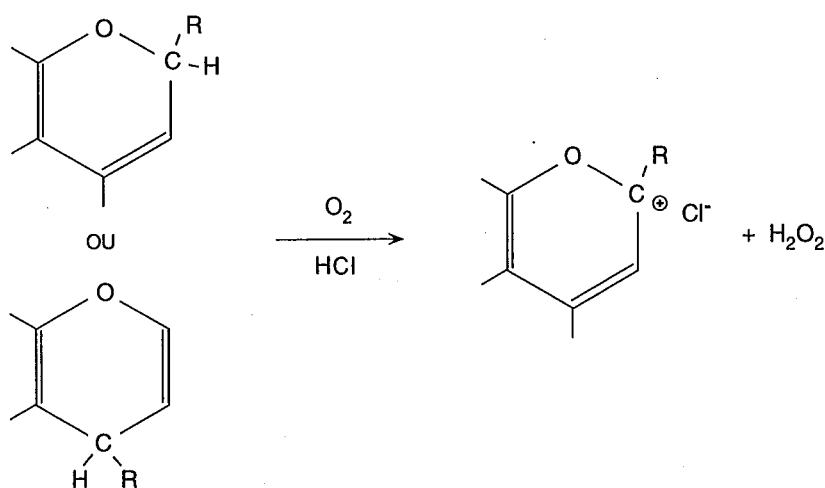
équivalentes de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$  sont fixées sur les carbones au cours de cette réaction : des sels sodiques d'hémiacétal sont formés à partir de groupes carbonyles. Ceci peut être vérifié en utilisant différentes réactions de réduction des groupes carbonyles (réduction avec de l'hydrogène naissant ou avec  $\text{LiAlH}_4$  ou avec  $\text{NaBH}_4$  ou encore la réduction de CLEMMENSEN qui met en jeu de l'amalgame de zinc et de l'acide chlorhydrique) ; on observe ensuite une diminution de la quantité d'éthanoate de sodium fixée. Deux groupes carbonyles voisins en périphérie des feuillets graphitiques présentent un comportement similaire à une quinone ; quelques réactions chimiques ont permis de mettre en évidence leur existence.

Généralement, les charbons actifs contiennent plus d'oxygène que ce qui est contenu dans les différents groupes fonctionnels détectés ; la présence d'oxygène de type éther difficilement détectable est classiquement avancée mais ceci sans de véritables preuves expérimentales.

### III.4.2 Les groupements basiques

Alors que la connaissance des groupes acides en surface des charbons actifs est relativement satisfaisante, celle des groupes basiques est relativement partielle. Deux types de structures ont été postulées : des groupes de type chromène et des groupes de type pyrone.

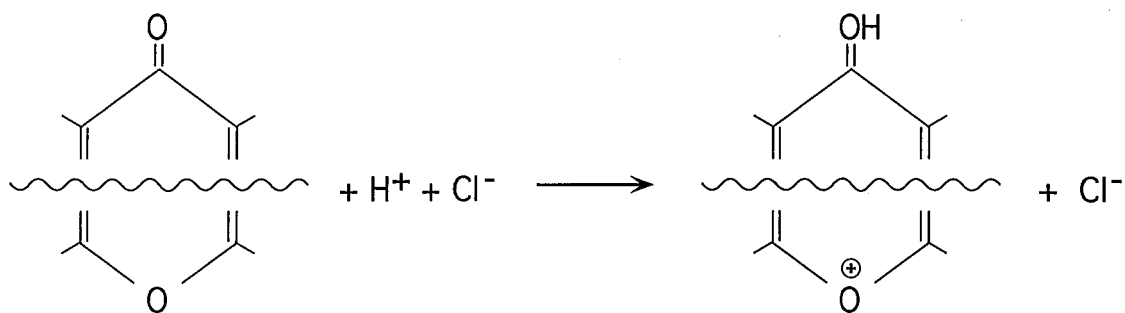
L'existence de groupes chromènes a été suggérée par GARTEN et WEISS dans les années 1950 (GARTEN et WEISS, 1957 a et b). Ces auteurs ont remarqué qu'un carbone porté à  $1000^\circ\text{C}$ , puis refroidi sous atmosphère inerte, ne fixe de l'acide chlorhydrique qu'en présence d'oxygène. De plus, lorsque l'on opère en milieu aqueux, il y a formation d'eau oxygénée. Pour rendre compte de ces faits, GARTEN et WEISS ont imaginé la présence de groupes de type chromène.



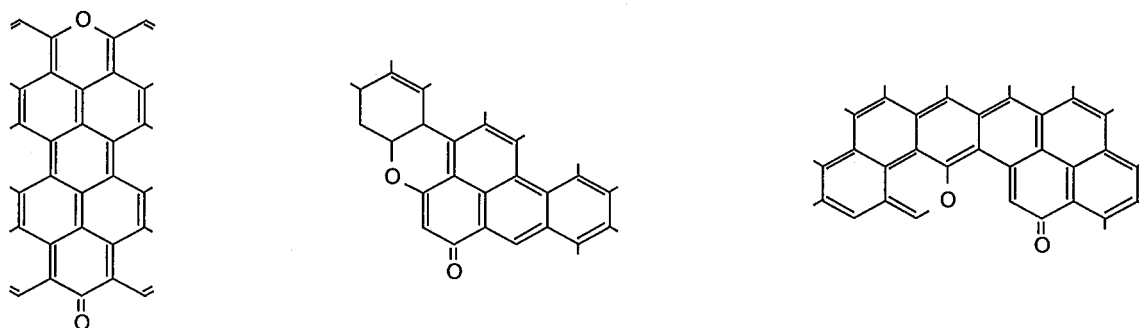
Cependant, la stœchiométrie de cette réaction n'a jamais été établie. Selon VOLL et BOEHM (1971), la génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plutôt due à une réaction secondaire puisque les quantités de  $\text{H}_2\text{O}_2$  formées ne représentent au mieux que 10 % de celles des groupes basiques.

### 3. Connaissances actuelles sur les constituants de base

Ces mêmes auteurs ont conclu, sur la base de quelques réactions chimiques, que des structures de type  $\gamma$ -pyrone<sup>3</sup> étaient plus probables. Elles résultent de l'association de deux groupes fonctionnels : une fonction carbonyle et une fonction éther.



Dans le cas des charbons actifs et par suite de la très grande facilité de réarrangement électronique, il est évident que les deux groupes fonctionnels ne sont pas nécessairement situés sur un même cycle aromatique, mais sont plutôt dispersés sur des cycles polyaromatiques (figure 3.5).



**Figure 3.5 :** Structures de type pyrone susceptibles d'être présentes en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs

<sup>3</sup> $\gamma$ -pyrone : hétérocycle oxygéné à six atomes comportant un groupe carbonyle en position  $\gamma$

# ***Chapitre 4***

## ***Méthodes***

# MÉTHODES

## I MÉTHODES D'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Les méthodes suivantes ont été essentiellement utilisées dans le but de déterminer les espèces minérales présentes dans chacun des constituants de base de l'ÉCOSOL (avant et après une éventuelle purification) et de connaître leur composition minéralogique.

### I.1 Analyses chimiques

L'analyse des composants minéraux (éléments majeurs — Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, Ca, K, Ti, P — et traces) ainsi que détermination de la perte au feu ont été réalisées par spectrométrie d'émission au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (quantomètre JOBIN-YVON 70 équipé d'un plasma ICP). Les éléments majeurs sont exprimés en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon étuvé à 110 °C ; l'incertitude relative de l'analyse quantométrique est de 1 % sur le total des majeurs, à répartir sur chaque élément proportionnellement à sa teneur. Pour les traces, l'erreur relative est de 5 % pour les valeurs supérieures à 100 ppm, de 10 % au voisinage de 50 ppm et peut atteindre plus de 50 % au voisinage de 15 ppm.

Les analyses élémentaires des charbons actifs (dosage C, H, N, O et S) ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison.

### I.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue un outil de choix pour déterminer la nature des phases cristallisées et éventuellement en analyser le degré de cristallinité. Elle permet également de suivre les modifications des propriétés structurales des argiles au cours du gonflement intracristallin.

#### I.2.1 Conditions de diffraction

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les particules de la matière chargées électriquement et principalement par les électrons. Dans les solides cristallins, où les objets diffusants sont disposés de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On parle alors de diffraction.

#### 4. Méthodes

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives. Ces conditions peuvent être exprimées de différentes façons dont la loi de BRAGG qui relie l'angle de réflexion  $\theta$  à la distance interréticulaire  $d$  :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$n$  : ordre de la réflexion

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé

Cette formule permet de déterminer les équidistances caractéristiques de l'objet périodique analysé. L'intensité des raies obtenues mais surtout leur forme (largeur à mi-hauteur) sont influencées par l'extension du domaine d'interaction élastique selon la direction normale au plan considéré. Cette extension est limitée par la présence de défauts, de changements d'orientation... Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être mesuré à partir de la formule de SCHERRER (1918).

### 1.2.2 Détection et analyse des différents constituants

La diffraction des rayons X a été utilisée ici pour caractériser les espèces minérales présentes dans la bentonite (avant et après purification), dans le ciment au laitier et dans les ÉCOSOLS. Les spectres de diffraction sont réalisés sur des préparations en poudre désorientée ; la détermination des phases cristallines s'effectue par comparaison des raies du diffractogramme avec celles obtenues sur des références cristallines répertoriées.

Les spectres de diffraction X ont été réalisés au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy sur un appareil JOBIN-YVON SIGMA 2080 opérant par réflexion et utilisant le rayonnement  $K_{\alpha_1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

### 1.2.3 Diffraction des rayons X sous atmosphère contrôlée

L'évolution structurale de la montmorillonite au cours de l'adsorption et de la désorption de vapeur d'eau peut être étudiée par la diffraction des rayons X. En effet, la distance basale d'une smectite dépend de l'état d'hydratation (0 couche, 1 couche, 2 couches, 3 couches ou plus entre les feuillets) du cation compensateur. Sur un diffractogramme, le gonflement intracristallin se traduit par un déplacement des raies  $d_{001}$  vers les petits angles de diffraction.

Les spectres de diffraction des rayons X sous atmosphère contrôlée ont également été réalisés au CRPG. L'appareillage de mesure utilisé est muni d'un détecteur courbe INEL afin de réaliser l'acquisition rapide de l'ensemble du diagramme  $hkl$ , ce qui autorise l'étude des cinétiques de gonflement. Le montage (BÉREND, 1991 ; YVON et al., 1994) comporte un dispositif de diffraction X (tube RX, chambre de diffraction et détecteur X) monté sur un goniomètre CGR et un système de contrôle de la température et de la pression relative de la

vapeur d'eau relié à la chambre de diffraction. L'émission des rayons X est produite par un tube au cobalt ( $\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$ ).

L'argile est mise en place sous forme d'un film obtenu en laissant déposer sur du mylar une suspension de montmorillonite et de kaolinite (cette dernière servant pour la calibration) ; le film séché est ensuite facilement décollé de son support de mylar et fixé sur le porte-échantillon. La pression de vapeur d'eau est contrôlée en fixant la température de la source (eau déminéralisée et dégazée).

### 1.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des renseignements sur la nature des phases étudiées à partir des valeurs de longueurs d'onde pour lesquelles une substance absorbe de l'énergie.

Dans les conditions normales de température, les atomes et les groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand les constituants de la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectroscopie infrarouge consiste alors à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde. Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectrométrie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides tant cristallisés que amorphes, aux liquides et aux gaz. Elle est sensible aux éléments de faible masse atomique.

L'appareil utilisé au LEM (département DESIRA) est un interféromètre à transformée de Fourier BRUKER IFS 88. Par rapport à un système conventionnel, l'interférométrie permet une diminution du temps d'obtention des spectres ce qui autorise un nombre d'acquisitions élevé apportant ainsi une plus grande sensibilité. Parmi toutes les méthodes disponibles, il est possible en particulier d'effectuer les deux types d'analyse infrarouge suivants :

- des analyses en transmission : l'échantillon à étudier est très finement mélangé à du bromure de potassium (2 mg d'échantillon pour 150 mg de KBr), puis pastillé sous presse à  $5 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  ;
- des analyses en réflexion diffuse (70 mg d'échantillon pour 370 mg de KBr) : cette méthode permet de s'affranchir de l'orientation et des éventuelles réactions liées au pastillage.

## 1.4 Analyses thermiques

On appelle analyse thermique toute méthode permettant d'exprimer l'évolution d'une propriété du matériau analysé en fonction de la température à laquelle il est soumis. Les propriétés ainsi étudiées sont nombreuses et conduisent à des descriptions aussi bien qualitatives que quantitatives.

### 1.4.1 Analyse thermique combinée (ATG-ATD)

Cette manipulation associe l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle. L'analyse thermogravimétrique consiste à enregistrer les pertes de poids d'un échantillon lorsqu'il est chauffé. Pour une telle analyse, la vitesse de montée en température est généralement constante dans le domaine de température étudié. L'utilisation d'une thermobalance permet de suivre en continu l'évolution de la masse de l'échantillon au cours de la montée en température.

L'analyse thermique différentielle est également effectuée au cours d'une montée en température continue. Elle consiste à chauffer, dans les mêmes conditions, l'échantillon à étudier et un corps inerte de référence, et à mesurer les écarts de température qui se produisent entre ces deux matériaux. En effet, lorsque les cinétiques des réactions sont lentes vis à vis de la vitesse de montée en température, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint. Cela se traduit par un écart entre la température du système et la température de l'échantillon en cours de réaction. Cet écart est évalué en comparant la température de l'échantillon étudié à la température effective d'un échantillon inerte dans le domaine de température utilisé. Lors d'une réaction endothermique, la température de l'échantillon sera inférieure à celle de la référence ; inversement, lors d'une réaction exothermique, la température de l'échantillon est supérieure à celle de la référence. Le produit de référence est choisi de façon à minimiser les différences de conductivité thermique, de densité et de texture pour éviter d'enregistrer des écarts de température non réellement représentatifs.

L'appareillage utilisé est une thermobalance UGINE-EYRAUD B 70 pilotée par un micro-ordinateur (VILLIÉRAS, 1993); les conditions opératoires ont été les suivantes :

- Vitesse de chauffe :  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- Référence : chlorite calcinée
- Prise d'essai : environ 0,14 g

La thermobalance donne simultanément : la température, l'écart entre la référence et l'échantillon, la perte de poids et la dérivée de la perte de poids.

### 1.4.2 Analyse thermique à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse (ATCC-MS)

Cette méthode d'étude permet l'analyse thermique d'un échantillon. Elle a été mise au point avec l'aide de J. ROUQUEROL et de ses collaborateurs (ROUQUEROL et al., 1985, 1992) du Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie de Marseille. Cette méthode permet de s'affranchir des effets dynamiques liés à la programmation de température en analyse thermique conventionnelle, en asservissant la loi de chauffe à la vitesse de réaction qui est mesurée en particulier par la pression des gaz au dessus de l'échantillon. La consigne de pression est fixée au début de l'analyse ; les gaz sont évacués du système par l'intermédiaire d'une microfuite calibrée permettant une détermination quantitative des gaz libérés. Cette méthode permet de séparer dans de très bonnes conditions des effets qui ne seraient pas individualisables en analyse thermogravimétrique classique (GRILLET et al., 1988 ; CASES et al., 1991).

L'appareil, utilisé ici, a été récemment construit au laboratoire ; il est couplé à un spectromètre de masse ce qui permet une analyse en ligne des différents gaz ainsi évacués (MICHOT et al., 1994). Cette méthode permet de connaître la nature et les quantités relatives des différents gaz évacués en fonction de la température.

La pression résiduelle a été fixée à 2,5 Pa ; la quantité d'échantillon analysé est de l'ordre de 100 mg. Au cours de différentes analyses effectuées, la pression de consigne a toujours été atteinte ce qui permet de valider les résultats ainsi obtenus : l'équilibre était constamment atteint et les résultats obtenus sont indépendants de la masse.

### 1.5 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage nous a permis :

- d'avoir une idée approximative de la morphologie des constituants de base des ÉCOSOLS solidifiés (aucune étude statistique n'a pu être effectuée faute de temps) ;
- associée à la fluorescence d'émission X, d'étudier les différentes phases constituant l'échantillon et d'obtenir pour chacune de ces phases une estimation de la stœchiométrie

La technique exploite les divers phénomènes résultants de l'interaction entre un faisceau électronique et la matière. Les électrons peuvent, en effet, être réfléchis par la matière sans échange d'énergie (chocs élastiques); ils peuvent être absorbés, dans ce cas ils sont réémis par la matière, soit sous forme d'électrons secondaires, soit sous forme d'électrons de conduction avec perte d'énergie car ils sont entrés en collision avec les électrons de l'échantillon. Les électrons de l'échantillon qui ont été frappés de façon non élastique ont quitté leurs niveaux d'équilibre et pour y retourner ils doivent perdre de l'énergie, ce qu'ils font en émettant un



#### 4. Méthodes

rayonnement électromagnétique (fluorescence d'émission X) ; la longueur d'onde du rayonnement dépendant du chemin énergétique à effectuer est une caractéristique élémentaire, le nombre de photons produits pour une longueur d'onde donnée est une caractéristique d'abondance.

Le MEB utilisé fait partie du service commun d'analyses installé à la faculté des sciences de Nancy I. La préparation des échantillons pour les études au MEB a été réalisée de la manière suivante :

- pour la montmorillonite : dépôt de l'échantillon sur support puis métallisation au carbone
- pour le charbon actif : dépôt d'un peu de poudre sur du papier autocollant double face puis métallisation
- pour les ÉCOSOLS : deux essais de préparation différente
  - réalisation d'une section polie après enrobage dans une résine spéciale Geofix (résine fluide qui permet de faire le collage à froid et qui assure en outre une bonne imprégnation en cas de porosité) puis métallisation au carbone ;
  - dépôt de la poudre ÉCOSOL sur support, aplanissement par une simple découpe à la lame de rasoir puis métallisation au carbone.

### 1.6 Mesure de la capacité d'échange cationique

La mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) a été utilisée en vue de caractériser la nature des cations échangeables de l'argile et de connaître sa capacité d'adsorption.

Elle est effectuée par déplacement des cations échangeables par l'ion cobaltihexamine  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  qui donne des solutions de couleur orangée. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC ; celle-ci a été choisie du fait de sa simplicité et de sa rapidité et aussi à cause du pouvoir de déplacement très élevé de l'ion cobaltihexamine vis-à-vis de l'ensemble des cations échangeables (MOREL, 1957).

On utilise une solution à 0,05 M en ion cobaltihexamine. Le temps de contact entre le solide à échanger et la solution de cobaltihexamine est de deux heures ; l'ensemble est ensuite centrifugé. L'ion cobaltihexamine dans le surnageant est dosé au laboratoire par colorimétrie (bande d'absorption du cobalt à 473 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV 2100 (DELINEAU, 1994). La CEC de l'échantillon est alors déterminée par la méthode des restes. Cette mesure peut être vérifiée en dosant les cations déplacés par absorption atomique. Pour que l'échange soit réalisé dans de bonnes conditions, la masse de solide à échanger doit être telle que la quantité de milliéquivalent (meq) apportée par le solide soit comprise entre 1/3 et 1/10 de la quantité de meq contenue dans la solution initiale.

## II MÉTHODES D'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES ET ÉNERGÉTIQUES

Pour comprendre l'adsorption des micropolluants sur les ÉCOSOLS, il est nécessaire d'étudier chaque constituant séparément et, notamment, de connaître leur propriétés texturales à l'état sec que l'on considérera comme l'état de référence (état initial). Les modifications des propriétés texturales et énergétiques du charbon actif après adsorption de micropolluants seront également étudiées afin de comprendre les mécanismes d'adsorption. Cette étude permettra, de plus, de mieux comprendre les mécanismes d'hydratation notamment par adsorption de vapeur d'eau et de pouvoir, dans le futur, comparer des échantillons de sources différentes.

### II.1 Les volumétries d'adsorption de gaz

Les isothermes d'adsorption de gaz constituent des outils de choix pour l'étude des propriétés texturales et énergétiques des solides à l'état sec. La physisorption de gaz est en effet utilisée depuis longtemps pour l'étude des solides poreux et (ou) divisés (BRUNAUER, 1943 ; BEEBE, 1943 ; ASHWORTH, 1951). Elle a donné lieu jusque dans les années 1970 à de nombreuses théories visant à caractériser le mieux possible la surface spécifique et la porosité des solides. On peut se référer aux monographies suivantes : GREGG et SING, 1982 ; ROUQUEROL, 1968 ; SING et al., 1985.

Les progrès réalisés depuis vingt ans dans les techniques du vide et les capteurs de mesure permettent d'avoir accès aux tous premiers stades de l'adsorption qui contiennent l'essentiel de l'information concernant l'hétérogénéité superficielle des solides (MICHOT et al., 1990 ; VILLIÉRAS et al., 1992). Le développement de l'acquisition informatique des données permettent de plus l'acquisition de très nombreux points expérimentaux autorisant un traitement numérique de l'information (VILLIÉRAS et al., 1992).

#### II.1.1 Présentation d'une isotherme d'adsorption

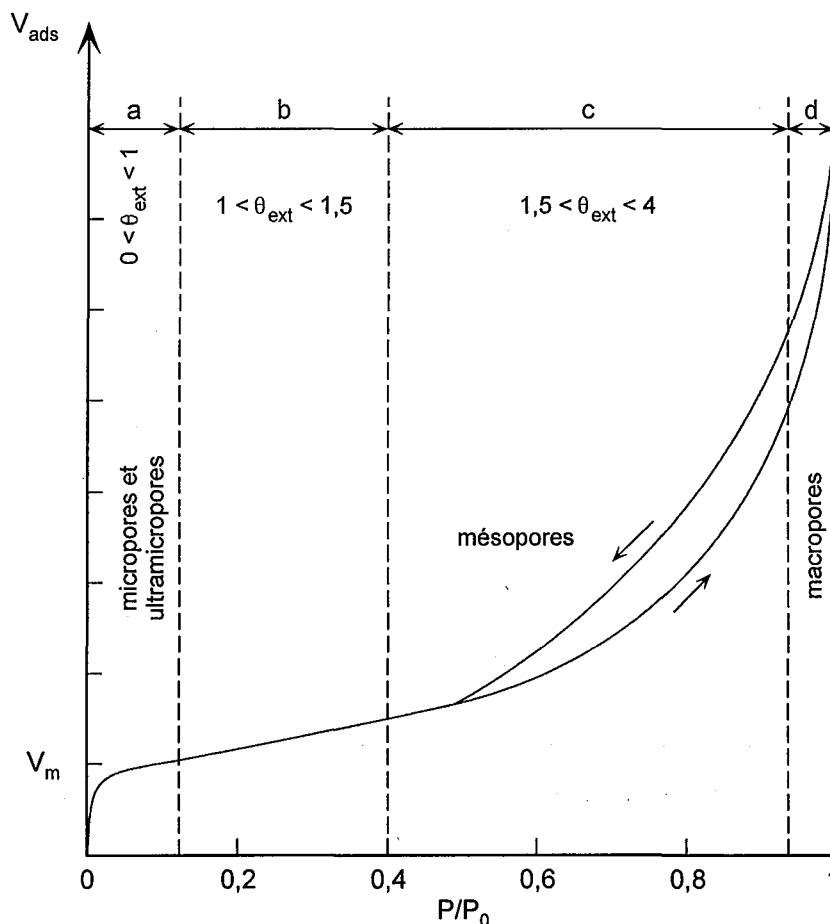
Lorsque la condensation spontanée d'un gaz sur la surface d'un solide s'effectue en présentant des interactions solide-gaz de même ordre de grandeur que celles qui existent entre les molécules du gaz liquéfié (et donc relativement peu dépendantes de la nature chimique superficielle de l'adsorbant), l'adsorption est dite physique. Pour une température donnée, la quantité de gaz adsorbé dépend uniquement de la pression.

Une isotherme d'adsorption sur une surface énergétiquement hétérogène traduit le recouvrement progressif à température constante d'un solide en commençant par les sites les plus énergétiques (hétérogénéités superficielles d'origine structurale ou chimique) par une couche de gaz adsorbé qui peut ensuite s'épaissir progressivement. Les couples (volume

#### 4. Méthodes

adsorbé, pression relative) d'une isotherme d'adsorption constituent les données de base pour l'étude de la texture et la mesure de la surface spécifique. Si un échantillon présente de la porosité, les molécules de gaz se condensent dans les pores dont la taille est supérieure au diamètre cinétique de l'adsorbat. La pression d'équilibre de la condensation du gaz est fonction de l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. Une isotherme d'adsorption-désorption expérimentale peut se décomposer en trois domaines de pression relative (cf. figure 4.1) :

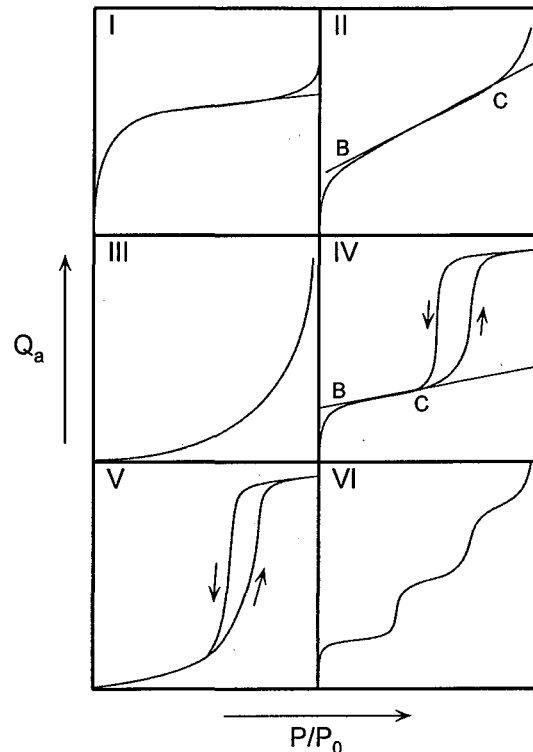
- le domaine *a* de l'isotherme décrit l'adsorption d'une monocouche de gaz sur les surfaces externes ( $\theta_{\text{ext}} \leq 1$ ) et la condensation dans les micropores (jusqu'à 2 nm). Son domaine de pression relative s'étend jusque vers 0,15.
- le domaine *b* de l'isotherme décrit le début de l'adsorption de la deuxième couche et le remplissage de plus gros micropores. Son domaine de pression relative est compris entre 0,15 et 0,4.
- le domaine *c* de l'isotherme décrit l'adsorption multicouche ainsi que la condensation capillaire dans les mésopores (2 à 50 nm) et une partie des macropores. Dans le cas d'un solide mésoporeux, il apparaît une hystérèse à la désorption.
- le domaine *d* de l'isotherme décrit la condensation capillaire dans les macropores et la condensation tridimensionnelle sur les surfaces externes.



d'après CASES, 1990

Figure 4.1 : Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption - désorption

La classification de l'IUPAC (SING, 1982) distingue six isothermes de base en fonction de la présence ou non de micropores, de mésopores et de l'affinité de l'adsorbant pour le solide (cf. figure 4.2). L'énergie d'adsorption de la première couche  $E_1$  est comparée à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbant  $E_L$ .



d'après SING, 1982

- I : solide constitué de micropores ( $< 20 \text{ \AA}$  ; Langmuir) empêchant la croissance de la couche adsorbée
- II : solide non poreux ou macroporeux et affinité moyenne à forte du gaz pour la surface ( $E_1 \gg E_L$ )
- III : solide non poreux et affinité faible du gaz pour la surface ( $E_1$  voisin de  $E_L$ )
- IV et V : équivalents de II et III mais avec un solide mésoporeux
- VI : adsorption en multicouches sur une surface non poreuse uniforme ; l'isotherme présente des marches caractéristiques de la condensation bidimensionnelle

**Figure 4.2 :** Les six types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC

Dans cette étude, plusieurs adsorbats ont été utilisés pour déterminer les isothermes d'adsorption et caractériser les propriétés texturales et énergétiques des ÉCOSOLS et leurs constituants de base :

- l'azote à 77 K
- le  $\text{CO}_2$  à 293 K
- l'argon à 77 K

### II.1.2 Exploitation classique des résultats d'une isotherme d'adsorption - désorption : mesure des surfaces spécifiques, des volumes microporeux et de la répartition en taille des mésopores

L'adsorbat généralement utilisé est l'azote à 77 K. La technique utilisée au laboratoire fait appel à une méthode volumétrique statique : l'isotherme est construite point par point, et la quantité adsorbée est calculée à partir de la différence entre la quantité de gaz introduite et la quantité de gaz restant autour de l'échantillon. L'échantillon est préalablement dégazé sous un vide de 0,1316 Pa ; la prise d'essai est telle que la surface totale de l'échantillon mise dans l'ampoule soit au moins égale à 10 m<sup>2</sup>.

L'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption d'azote permet :

- de connaître la surface spécifique du solide accessible à l'azote par différentes méthodes (point *B*, méthode de BRUNAUER-EMMET-TELLER (BET), pente à l'origine du t-plot de DE BOER).
- de caractériser et de quantifier la porosité du solide, en faisant appel à diverses méthodes (forme de l'hystérèse d'adsorption-désorption, comparaison du solide à un solide standard non poreux (méthode de DE BOER), calcul de la distribution des mésopores à partir de la branche de désorption de l'isotherme).

#### Calcul de la surface spécifique

La surface spécifique *S* de l'échantillon peut être obtenue par la méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER, 1938) qui permet de déterminer le volume *V<sub>m</sub>* nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche. Les hypothèses de base de cette théorie sont :

- adsorption localisée
- surface homogène
- les liaisons latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables
- la n+1<sup>ème</sup> couche peut se déposer avant que le remplissage de la n<sup>ème</sup> ne soit terminé
- à partir de la deuxième couche, les énergies d'adsorption de chaque couche sont identiques, et égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat. Cette hypothèse signifie, qu'au delà de la première couche, les énergies d'adsorption sont voisines comme on peut l'observer lors des expériences de calorimétrie d'adsorption basse température.

Cependant, même pour des adsorbants et adsorbats éloignés de ce modèle simple (surface hétérogène, champ de surface influençant le dépôt d'une deuxième couche, etc...), on obtient des résultats cohérents sur un certain domaine de pression relative (généralement : 0,05 < *P/P<sub>0</sub>* < 0,25). L'isotherme d'adsorption est décrite par l'équation :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

$V_a$  : Volume adsorbé à la pression relative  $P/P_0$

$V_m$  : Volume adsorbé à la monocouche

$C$  : Constante énergétique reliée de manière exponentielle à l'énergie d'adsorption de la première couche adsorbée

$$C = k \exp\left[\frac{E_1 - E_L}{RT}\right] \quad \begin{array}{l} E_1 : \text{Énergie molaire d'adsorption de la première couche} \\ E_L : \text{Énergie molaire de liquéfaction} \end{array}$$

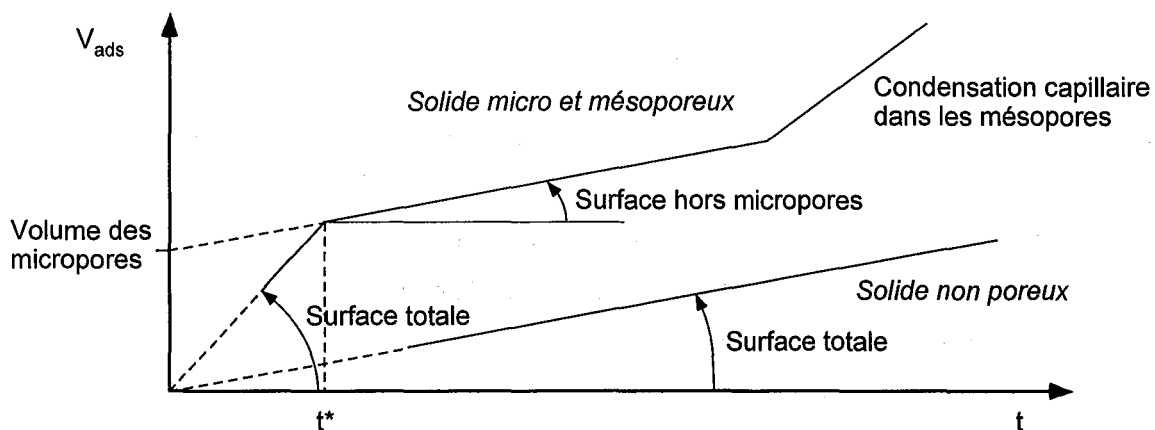
Dans le cas de l'azote à 77 K, la relation liant  $V_m$  (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) à  $S$  (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) s'écrit :

$$S = 4,37 \times V_m \quad (\text{en admettant un encombrement de } 16,26 \text{ \AA}^2 \text{ pour la molécule})$$

#### **Étude de la microporosité par comparaison de l'isotherme expérimentale avec une isotherme standard réalisée sur un solide non poreux (méthode du t-plot)**

Le fondement de cette méthode réside dans le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limitée au plus à 5 ou 6 couches) dépend peu de la nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation capillaire. La comparaison de l'adsorption d'un adsorbant sur un solide non poreux à celle obtenue sur un solide quelconque peut alors renseigner sur la porosité de ce dernier. En effet, tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux ayant une constante énergétique  $C$  voisine, s'interprète comme le signe de condensation capillaire dans des mésopores ou des micropores.

La méthode de DE BOER, connue sous le nom de méthode du t-plot (DE BOER et al., 1966), consiste à porter le volume de gaz adsorbé par gramme de solide (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) à la pression relative  $P/P_0$  en fonction de l'épaisseur statistique  $t$  (en  $\text{Å}$ ) de la couche adsorbée sur un solide de référence non poreux à la même pression relative (cf. figure 4.3). La pente à l'origine du t-plot permet de calculer la surface totale de l'échantillon ; l'ordonnée à l'origine, le volume des micropores ou des mésopores suivant la valeur de  $t^*$ .



**Figure 4.3 :** Schéma de principe de la comparaison d'isothermes

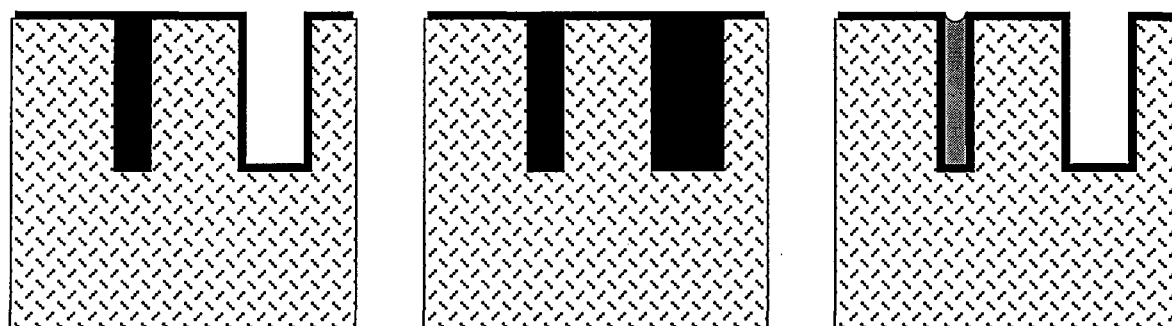
**Étude de la mésoporosité par la méthode de BARRETT-JOYNER-HALLEND (1951) normalisée par PIERCE (1953)**

Cette méthode permet de connaître le volume mésoporeux de l'échantillon et l'aire de la surface équivalente et également d'accéder à la détermination du spectre de mésoporosité. La présence de mésopores (diamètre de pores compris entre 20 et 500 Å) se traduit par l'existence d'une hystérèse à la désorption. L'étude de la mésoporosité se fait à partir de l'isotherme de désorption du gaz et repose en partie sur l'équation de GIBBS-THOMPSON ou loi de KELVIN :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT} \times \frac{\cos \beta}{r_p}$$

$\gamma$  : Tension superficielle du liquide  
 $V_L$  : Volume molaire du liquide  
 $\beta$  : Angle de contact entre le ménisque et la surface  
 $r_p$  : Rayon du pore

À une température donnée, si la pression au-dessus d'une surface liquide infinie est inférieure à la tension de vapeur de saturation  $P_0$ , le corps ne peut exister à l'état liquide. La loi de KELVIN introduit une autre variable : la courbure de l'interface. En effet, s'il présente une courbure non nulle, ce qui implique que l'aire de l'interface soit faible, la valeur de la pression d'équilibre est déplacée. Cette loi s'applique aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption ; les mécanismes ne sont cependant pas les mêmes dans les deux cas (WHEELER, 1951). L'adsorption se fait par croissance d'une couche d'épaisseur statistique  $t$  qui épouse la forme du pore. Le rayon critique de remplissage du pore est donné par l'équation de KELVIN avec  $\cos \beta \neq 1$ . Lors de la désorption (cf. figure 4.4), le ménisque est hémisphérique (surface parfaitement mouillée) ; le rayon critique d'évaporation est alors donné par l'équation KELVIN avec  $\cos \beta = 1$ . Après l'évaporation, le pore reste recouvert d'une couche d'épaisseur  $t$ .



— : Couche adsorbée (d'épaisseur  $t$ ) sur les surfaces externes et les pores vides

a : adsorption : les pores fins sont remplis et le reste de la surface est recouvert d'une épaisseur  $t$

b :  $P/P_0 \approx 0,98$  : tous les pores sont pleins

c : désorption : le ménisque est hémisphérique

**Figure 4.4** : Évolution du ménisque lors de l'adsorption-désorption sur un solide mésoporeux

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 en taille des pores (BARRETT, JOYNER et HALENDA, 1951 ; PIERCE, 1953) consiste à décrire la branche de désorption par incréments de pression à partir d'une valeur de pression relative pour laquelle le système mésoporeux est saturé (en pratique,  $P/P_0 = 0,98$ ). Entre deux valeurs de pression relative, on calcule le volume désorbé dû à la décroissance de la couche  $t$ . 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, on obtient le spectre de distribution en taille et en volume des pores. Ces calculs nécessitent de poser une hypothèse quant à la forme des pores. Dans la méthode de BARRETT-JOYNER-HALLENDA, les pores sont supposés cylindriques.

### II.1.3 Étude de l'ultramicroporosité

L'étude de l'ultramicroporosité d'un solide nécessite d'avoir accès au tout début des isothermes d'adsorption (zone de condensation des ultramicropores puis des micropores). L'adsorbat généralement utilisé au laboratoire est le  $\text{CO}_2$  car il permet d'atteindre de très faibles valeurs de pression relative ; de plus, sa forme linéaire et sa taille facilite l'accès et le remplissage des ultramicropores.

La technique utilisée au laboratoire fait appel à une méthode volumétrique d'adsorption en continu : le gaz est introduit dans l'enceinte où se trouve le solide, de manière continue et à faible débit, par l'intermédiaire d'une microfuite afin d'être constamment en condition de quasi-équilibre. Dans ces conditions, il est possible d'atteindre des valeurs de pressions relatives de l'ordre de  $10^{-6}$  à 293 K.

Le volume ultramicroporeux est calculé à partir de l'équation de DUBININ (1966) :

$$\ln V = \log V_0 - D(\ln P / P_0)^2 \quad \text{avec } D = \frac{k}{\beta^2} (RT)^2$$

$V$  : Volume adsorbé

$V_0$  : Volume total des micro- et ultramicropores

$k$  : Constante de distribution des micropores

$\beta$  : Coefficient relatif de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbat étalon

L'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln V = f[(\ln P / P_0)^2]$  permet de déterminer l'ensemble de la microporosité. La différence entre cette valeur et celle obtenue par la méthode du t-plot exprimée en  $\text{cm}^3 \text{ liq.g}^{-1}$  permet de déterminer l'ultramicroporosité.



### II.1.4 Étude de l'hétérogénéité énergétique superficielle et texturale

L'hétérogénéité énergétique superficielle et texturale du solide influence directement l'adsorption des molécules de gaz lors du remplissage de la première couche : en effet, les premières molécules gazeuses s'adsorbent sur les sites les plus énergétiques ensuite, au fur et à mesure que la pression d'équilibre augmente, ce sont les sites de moins en moins énergétiques qui sont remplis. Le début d'une isotherme d'adsorption de gaz permet donc de visualiser l'hétérogénéité énergétique superficielle du solide. L'analyse de cette hétérogénéité nécessite de disposer de techniques expérimentales donnant accès de façon précise (faible bruit de mesure et acquisition de nombreux points expérimentaux) au début de l'isotherme d'adsorption, ce qui n'a pu être réalisé expérimentalement que depuis 4 ans environ.

#### *Dispositif expérimental*

Le principe de l'adsorbomètre utilisé au laboratoire fait appel à une méthode volumétrique d'adsorption en condition de quasi-équilibre (MICHOT et al., 1990 ; VILLIÉRAS et al., 1992) : l'adsorbat est introduit dans l'enceinte où se trouve le solide préalablement dégazé, de manière continue et à faible débit, par l'intermédiaire d'une microfuite. La prise d'essai est telle que la surface totale de l'échantillon mise dans l'ampoule soit au moins égale à  $10 \text{ m}^2$ . Le débit d'introduction du gaz est imposé par la pression en amont de la microfuite. L'appareil utilisé pour cette étude a été élaboré en utilisant un système de vide poussé et des jauges de pressions différentielles très précises pour pouvoir observer l'adsorption à de très faibles taux de recouvrement. Afin de disposer d'un grand nombre de points expérimentaux permettant de calculer ensuite une isotherme dérivée, les données (pression, temps) sont collectées sur un micro-ordinateur PC : environ 2500 à 3000 couples sont ainsi enregistrés par isotherme d'adsorption dans la gamme de pression relative 0 - 0,15.

Dans le cas des charbons actifs, la quantité d'échantillon analysée est de l'ordre de 100 mg après dégazage à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression résiduelle de  $10^{-4} \text{ Pa}$ .

#### *Principe du traitement de l'isotherme d'adsorption dérivée*

Cette méthode a été développée au laboratoire par F. VILLIÉRAS (VILLIÉRAS et al., 1992 ; VILLIÉRAS, 1993). Afin de visualiser correctement l'isotherme d'adsorption dans ce domaine d'adsorption dans les micropores et de la première couche sur la surface externe, il est nécessaire d'utiliser un axe logarithmique ( $\ln P/P_0$ ). Dans certaines conditions,  $kT \ln P/P_0$  est homogène à une énergie normale d'adsorption (CASES, 1979 ; CASES et VILLIÉRAS, 1992). Si sur cet axe, il est possible de distinguer des changements de pente significatifs (témoins de l'hétérogénéité superficielle du solide), la courbe la plus riche en information est l'isotherme dérivée par rapport à  $\ln P/P_0$ . C'est cette dernière courbe qui va être décomposée.

La dérivée de l'isotherme d'adsorption expérimentale sur la surface est simulée par la somme d'isothermes dérivées locales sur surface hétérogène (hétérogénéité aléatoire).

$$\theta_i = \sum_i X_i \theta_{ii} = X_i \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon) \cdot \chi_i(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (1)$$

Les équations décrivant les isothermes locales théoriques sont obtenues en calculant la distribution énergétique, dans un premier temps, par l'approximation de la condensation (CA) (VILLIÉRAS et al, 1996). Dans le cas de l'adsorption dans les micropores, on utilise alors une généralisation de l'isotherme de DUBININ-ASTHAKOV :

$$\theta_{ii}(P/P_0) = e^{-\left[\frac{kT}{E_i} \ln\left(\frac{P_i^0}{P}\right)\right]^{r_i}} \quad (2)$$

où  $E_i$  est la variance de  $\chi_i(\varepsilon)$  et  $r_i$  est un paramètre qui contrôle la forme de la fonction de distribution. Il s'agit d'une fonction de type gaussien élargie vers les faibles énergies pour  $r_i < 3$  et élargie vers les fortes énergies pour  $r_i > 3$ .

L'équation (2) peut être modifiée pour prendre en compte les interactions latérales entre molécules adsorbées en remplaçant :

$$\frac{kT}{E} \ln\left(\frac{P^0}{P}\right) \quad \text{par} \quad \Delta = \frac{kT}{E} \ln\left(\frac{P^0}{P}\right) - \frac{\omega\theta}{E}$$

Pour  $r_i = 2$ , l'équation (2) devient l'isotherme de DUBININ-RADUSKHEVICH. En pratique, lorsque l'on applique l'équation de DUBININ-ASTHAKOV,  $P_i^0$  est généralement pris identique à la pression de vapeur saturante  $P_0$ . Cette approximation est justifiée dans certains cas. Toutefois, en règle générale,  $P_i^0$  ne peut être assimilé à  $P_0$  et doit donc être traité comme un paramètre d'ajustement représentant la pression pour laquelle les plus gros micropores de la famille considérée sont remplis.

La dérivée de l'équation (2) s'écrit :

$$\left[ \frac{\partial \theta_i}{\partial \ln P} \right]_T = \frac{r \frac{kT}{E} [\Delta]^{r-1} \theta}{\left(1 - \frac{r\omega}{E} [\Delta]^{r-1} \theta\right)} \quad (3)$$

L'expression de la dérivée seconde est relativement compliquée et est obtenue par une procédure numérique. Dans la méthode de sommation des isothermes dérivées, les différents paramètres sont déduits des coordonnées du maximum et de la largeur de la dérivée. Les relations mathématiques qui lient  $E_i$ ,  $r_i$  et  $P_i^0$  sont déduites facilement des expressions des dérivées premières et secondes de l'équation (2) lorsque la dérivée seconde s'annule. Dans le cas d'interactions latérales nulles, une expression simple est obtenue :

$$\frac{E}{kT} = \ln\left(\frac{P^0}{P^*}\right) \left[ \frac{r \cdot \ln(P^0/P^*)}{r-1} \right]^{1-r} \quad (4)$$

#### 4. Méthodes

Dès lors, pour des valeurs données de  $r$  et de  $P^0$ , on peut calculer la quantité de gaz adsorbée,  $X_i$ , sur le domaine  $i$ , en comparant la hauteur du maximum expérimental avec celui déduit du calcul pour  $P = P^*$  :

$$X_i = \frac{dV_{ads} / d \ln(P^* / P_0)}{d\theta_i / d \ln(P^* / P_0)} \quad (5)$$

En pratique,  $r_i$  et  $P_i^0$  sont fixés par l'opérateur,  $X_i$  et  $E_i$  sont alors calculés à partir de la position du maximum  $P^*$  ;  $r_i$  et  $P_i^0$  sont alors ajustés jusqu'à ce que la courbe simulée reproduise la courbe expérimentale.

Une extension multicouche de l'équation (3) a également été proposée (VILLIÉRAS et al, 1996) de façon à pouvoir simuler les pics correspondant à l'adsorption sur des surfaces externes où le dépôt de multicouches est possible. Dans ce cas, on extrait la contribution de la première couche adsorbée. L'équation multicouche s'écrit :

$$\theta_{it}(P_m) = (1 + P_m) \cdot \theta_{i1}(P_m) \quad (6)$$

où  $\theta_{i1}$  correspond à l'adsorption de la première couche et est calculé à partir de l'équation (3) en définissant  $P_m$  comme :

$$P_m = \frac{P / P_s}{1 - k'(P / P_s)} \quad (7)$$

$k'$  est en général pris égal à 1. La dérivée première de l'équation (7) s'écrit :

$$\left[ \frac{\partial \theta_i}{\partial \ln P} \right]_T = \left[ \frac{(P_m + 1)^2 r \Delta^{r-1} \left( \frac{kT}{E} \right)}{1 - \left( \frac{\omega}{E} \right) r \Delta^{r-1} e^{-\Delta^r}} + P_m (P_m + 1) \right] e^{-\Delta^r} \quad (8)$$

Dans ce cas, les paramètres expérimentaux correspondant aux différents domaines sont obtenus de la même manière que dans le cas de l'adsorption monocouche à partir de l'équation (2). Dans certains cas, notamment dans la zone des faibles énergies, aucun maximum n'est observé. S'il est possible de déterminer un point d'inflexion, les paramètres sont calculés en utilisant le point d'inflexion de la même façon que dans le cas d'un maximum vrai. Finalement, en absence de point d'inflexion, (lorsque  $r_i$  est proche de 1), tous les paramètres doivent être ajustés. Cette opération est effectuée en choisissant d'abord un point de la dérivée. Les paramètres sont alors ajustés pas à pas jusqu'à ce que la dérivée calculée passant par le point choisi reproduise bien la courbe expérimentale.

La combinaison de tous les résultats génère les courbes de condensation. Il est alors possible de remonter à la distribution énergétique vraie en utilisant la correction proposée par RUDZINSKI et JAGIELLO (RUDZINSKI et EVERETT, 1992).

$$\theta_{it} = \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon = -X(\varepsilon_c) - \frac{\Pi^2}{6} (kT)^2 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_c} \quad (9)$$

Un des avantages de la méthode DIS est que les paramètres obtenus sur chaque domaine peuvent être utilisés pour calculer l'évolution de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du degré de recouvrement sur chaque domaine (VILLIÉRAS et al, 1996). Dans le cas de l'adsorption monocouche, on peut écrire :

$$q_{st,i} = Q_{0,i} + \omega_i \theta_{1t,i} + E_i \left[ \ln \left( \frac{1}{\theta_{1t,i}} \right) \right]^{\frac{1}{n_i}} \quad (10)$$

Dans le cas de l'adsorption multicouche, on a :

$$q_{st,i} = Q_{0,i} + \left( 1 - k_i \frac{P}{P_0} \right) \left\{ Q_{1,i} + \omega_i \theta_{1t,i} + E_i \left[ \ln \left( \frac{1}{\theta_{1t,i}} \right) \right]^{\frac{1}{n_i}} \right\} \quad (11)$$

$Q_0$  ne peut pas être considéré comme égal à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbant et doit donc être traité comme un paramètre d'ajustement. Il en est de même en ce qui concerne  $Q_1$ . L'évolution de la chaleur isostérique sur l'échantillon analysé peut alors être calculée à partir des données obtenues sur chaque domaine en utilisant l'expression suivante :

$$Q_{st,i}(\theta_i) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i q_{st,i} \left( \frac{\partial \theta_i}{\partial \ln(P)} \right)_T}{\sum_{i=1}^n X_i \left( \frac{\partial \theta_i}{\partial \ln(P)} \right)_T} \quad (12)$$

La courbe simulée ainsi obtenue peut alors être comparée à la courbe expérimentale tirée d'expériences de calorimétrie d'adsorption à basse température.

## II.2 Gravimétrie d'adsorption d'eau

La gravimétrie d'adsorption d'eau est une technique particulièrement adaptée à l'étude de l'interface solide-vapeur d'eau. Elle permet de suivre l'évolution de la quantité adsorbée ou du volume adsorbé en fonction de la pression relative de vapeur d'eau. La méthode utilisée au laboratoire est une méthode de quasi-équilibre (FOURNEL-BÉREND, 1985 ; POIRIER, 1987) : la vapeur d'eau est introduite dans l'enceinte contenant l'échantillon à travers une microvanne qui assure un débit faible et régulier. Durant la désorption, l'arrivée de vapeur d'eau est fermée et une pompe primaire assure un vide dynamique en aval de la microvanne. La pression dans l'enceinte et la masse de l'échantillon sont enregistrées en continu sur une table traçante. La forme de l'isotherme renseigne sur les étapes de l'hydratation.

L'échantillon est placé sur une microbalance puis dégazé. Le vide est maintenu jusqu'au début de l'adsorption. La température de l'échantillon est imposée à 30 °C par un thermostat durant l'enregistrement de l'isotherme. Une isotherme complète est réalisée en quatre à cinq jours.

### II.3 Calorimétrie d'adsorption basse température (CABT)

Cette méthode développée par J. ROUQUEROL (1972) permet également d'étudier l'hétérogénéité énergétique superficielle. Elle associe la volumétrie d'adsorption en conditions de quasi-équilibre et la microcalorimétrie. L'adsorption de gaz (par l'intermédiaire d'une microfuite) est effectuée à l'intérieur d'un calorimètre immergé dans l'azote liquide. On mesure simultanément la pression d'équilibre et le flux thermique dans le calorimètre ce qui permet, après traitement de l'isotherme d'adsorption ou de la courbe calorimétrique pour déterminer la quantité adsorbée à la monocouche, de tracer une courbe d'enthalpie d'adsorption en fonction du recouvrement en surface. On utilise deux gaz : l'azote, adsorbat de référence et l'argon, gaz monoatomique qui contrairement à l'azote ne possède pas de moment quadripolaire inductible. Les essais présentés ici ont été réalisés par Y. GRILLET au Centre de Microcalorimétrie et de Thermodynamique de Marseille. Pour les charbons actifs, la masse analysée est de l'ordre de 40 à 50 mg après un dégazage à 30 °C pendant 20 heures.

### II.4 Mesure de la surface externe par la méthode de HARKINS et JURA - Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau

Cette méthode a été décrite en tout premier lieu par HARKINS et JURA (1944). Elle est dite absolue car il n'est pas nécessaire de connaître l'encombrement de l'adsorbat pour déterminer la surface spécifique. Elle nécessite de faire appel à la microcalorimétrie d'immersion dans l'eau. Cette technique permet de suivre l'évolution de la chaleur d'immersion d'un solide dans l'eau en fonction de l'importance du précouvrement en molécules d'eau (PARTYKA et al., 1979 ; CASES et FRANÇOIS, 1982). Aux fortes valeurs de précouvrement, il est possible de déterminer la surface spécifique externe d'un solide immergé dans l'eau en utilisant la méthode de HARKINS et JURA (1944).

Le principe de la méthode est basé sur les considérations suivantes :

- Lorsque l'on immerge dans l'eau un solide nu (degré de précouvrement en molécules d'eau  $\theta = 0$ ), l'enthalpie d'immersion par unité d'aire que l'on mesure correspond à la destruction d'une interface d'énergie interne  $u_{s_{\theta=0}}$  et à la création d'une interface solide-solution aqueuse d'énergie interne  $u_{SL}$  (figure 4.5). Il est possible de confondre la variation de l'énergie interne avec la variation d'enthalpie dans la mesure où il s'agit d'une réaction entre phases condensées.

L'enthalpie d'immersion ramenée à l'unité de masse vaut :

$$\Delta H_i = -A(u_{SL} - u_{s_{\theta=0}}) \quad A : \text{surface spécifique du solide immergé}$$

- Supposons maintenant que l'interface soit précouverte, avant immersion, d'une certaine quantité d'eau ; l'enthalpie d'immersion vaut :

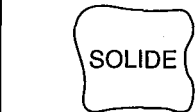
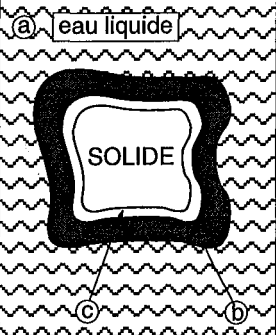
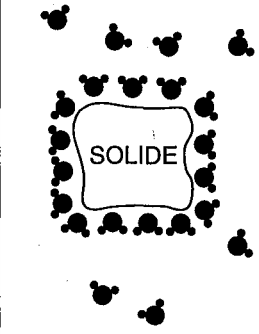
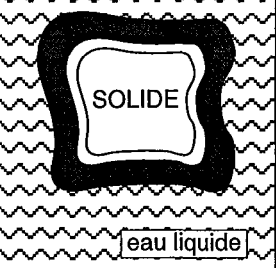
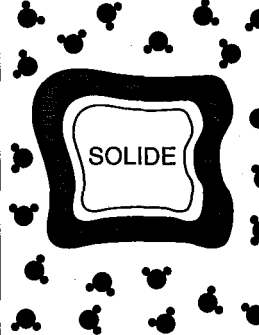
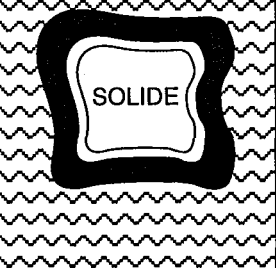
$$\Delta H_i = -A(u_{SL} - u_{S\theta \neq 0})$$

$u_{SL}$  est constant et  $u_{S\theta \neq 0}$  est variable, l'enthalpie d'immersion permet ainsi une mesure de l'hétérogénéité superficielle.

- On peut ainsi augmenter le degré de précouvremment jusqu'à la valeur  $\theta = \theta^*$  telle que le champ de surface du solide n'influence plus l'organisation des molécules d'eau les plus externes du film adsorbé. L'immersion d'un tel solide précouvert à  $\theta = \theta^*$  n'entraîne plus que la destruction d'une interface eau-vapeur d'eau. L'enthalpie d'immersion vaut alors :

$$\Delta H_i = -A \cdot u_L$$

où  $u_L$  est l'énergie interne de l'interface eau-vapeur d'eau ( $u_L = 119,9 \text{ mJ.m}^{-2}$  à  $30^\circ\text{C}$ ).

Précouvremment en eau	Etat du solide avant immersion	Etat du solide après immersion	$\Delta H_i$
$P/P_0 = 0$ $\theta = 0$	 <p>SOLIDE</p>	 <p>eau liquide</p> <p>SOLIDE</p> <p>eau liquide</p>	$\Delta H_i = -A[u_{SL} - u_{S\theta=0}]$  $\Delta h \approx \Delta u$  <ul style="list-style-type: none"> <li>• pollution</li> <li>• dissolution</li> </ul>
$0 < P/P_0 < A$ $\theta = \theta^*$	 <p>SOLIDE</p>	 <p>eau liquide</p> <p>SOLIDE</p>	$\Delta H_i = -A[u_{SL} - u_{S\theta \neq 0}]$
$A < P/P_0$ $\theta^* < \theta$	 <p>SOLIDE</p>	 <p>eau liquide</p> <p>SOLIDE</p>	$\Delta H_i = -A u_L$  $u_L = \gamma_L - T \left( \frac{\partial \gamma_L}{\partial T} \right)$ $= 119,9 \text{ mJ.m}^{-2}$ à $30^\circ\text{C}$ éq. de Harkins et Jura (1952)

d'après CASES, 1990

Figure 4.5 : Principe de la méthode de HARKINS et JURA

#### 4. Méthodes

- La courbe de variation de l'enthalpie d'immersion en fonction de la pression relative de précouvreur tend donc vers une asymptote au delà d'une certaine valeur de  $[P/P_0]^*$  correspondant au degré de recouvrement critique  $\theta^*$ , permettant ainsi le calcul de la surface du solide immergé dans l'eau. Dans le cas d'un solide non poreux, la valeur de la surface doit être égale à celle obtenue par adsorption d'azote. Dans le cas d'un solide micro- ou mésoporeux, la valeur obtenue représente la surface externe du solide puisqu'à la valeur  $[P/P_0]^*$  généralement supérieure à 0,75 tous les mésopores et les micropores sont remplis avant immersion.

L'échantillon (200 mg) est placé dans une ampoule à pointe fragile, dégazé 6 heures à 100 °C sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Pa, puis mis en équilibre avec de la vapeur d'eau dont la pression relative est connue, ce qui permet d'obtenir le taux de précouvreur souhaité. L'ampoule est ensuite scellée et montée sur une cellule d'immersion contenant de l'eau équilibrée avec le solide afin d'éviter tout effet parasite lié au phénomène de dissolution. L'ensemble est introduit dans un calorimètre différentiel. Après obtention de l'équilibre thermique, la pointe fragile de l'ampoule est brisée ; le liquide d'immersion pénètre alors dans l'ampoule et mouille le solide. La valeur de l'enthalpie d'immersion est déduite de l'intégration du signal calorimétrique après correction des différents effets liés au calorimètre et à la méthode. Cette opération est répétée pour différentes pressions d'équilibre de la vapeur d'eau afin de pouvoir tracer la courbe de l'évolution de l'enthalpie d'immersion en fonction de la pression relative de précouvreur.

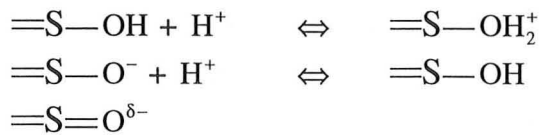
Il faut noter que la connaissance de l'isotherme d'adsorption d'eau correspondant  $Q_u = f[P/P_0]$  permet de déterminer, par cette méthode et à partir de la valeur au point  $\theta^*$ , l'épaisseur statistique de la couche d'eau liée.

### III MÉTHODES D'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DE SURFACE

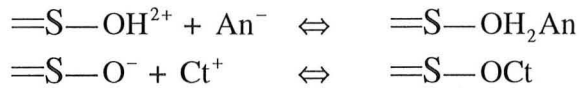
#### III.1 La double couche électrochimique

L'organisation des ions au voisinage d'une surface chargée (figure 4.6) est caractérisée par trois niveaux successifs (GRAHAME, 1947) :

- le plan de la charge superficielle, due principalement à la dissociation amphotérique des sites OH de surface. Les différents types de sites présents susceptibles d'être habituellement pris en compte sont décrits dans le modèle de JOHNSON (1984) ; dans le cas des charbons actifs, ces sites peuvent être les OH des groupements phénols et carboxyliques présents à la surface d'un charbon actif mais également des groupements polarisables tels que les carbonyles.



- la couche de STERN formée par les contre-ions adsorbés par complexation sur les sites dissociés de surface. Ces contre-ions neutralisent partiellement la charge de surface. Cependant la neutralisation n'est pas totale en raison des répulsions électrostatiques entre ces contre-ions ; une charge résiduelle persiste au-delà de cette couche.



- la couche diffuse de contre-ions sans contact direct avec la surface, neutralisant la charge résiduelle, et dans laquelle les ions suivent une distribution de BOLTZMANN.

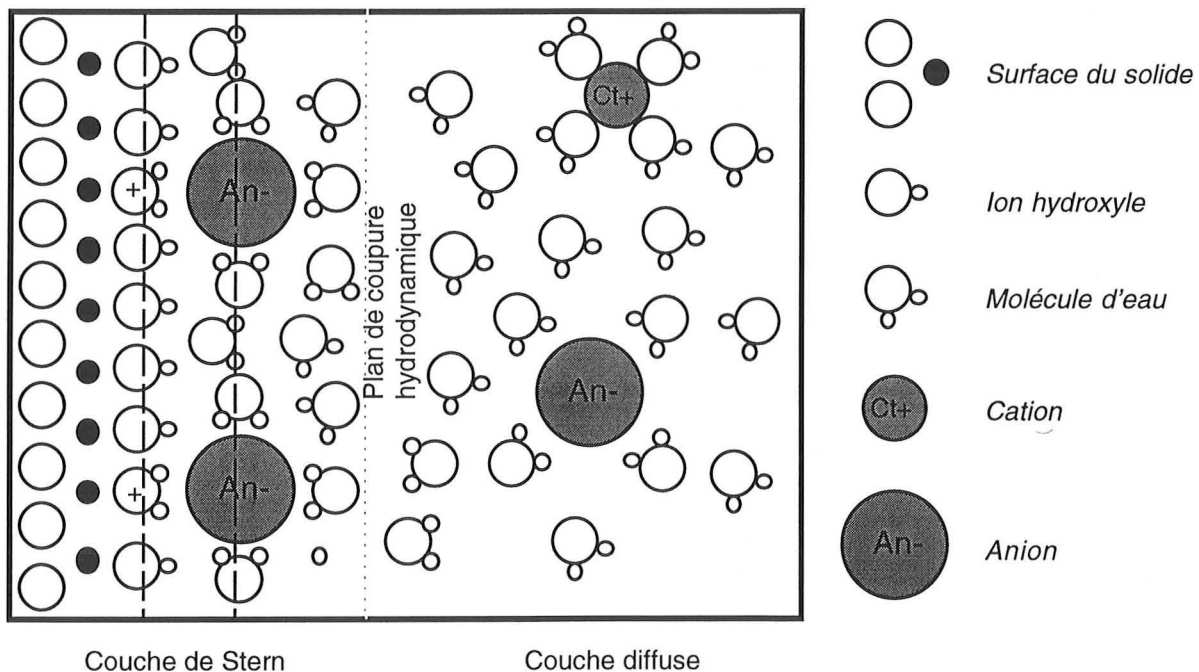


Figure 4.6 : Schéma de la double couche électrochimique

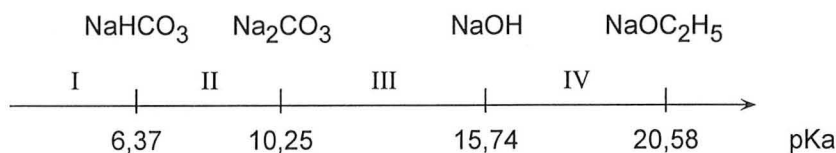
### III.2 Détermination des teneurs en groupes acides et basiques à la surface d'un solide par la méthode de BOEHM (1964)

BOEHM (1964, 1994) a proposé une méthode simple basée sur la neutralisation pour étudier et quantifier les groupements acides et basiques présents à la surface des charbons actifs. Pour déterminer les différentes acidités et les répartir en quatre catégories, il propose d'utiliser plusieurs bases de forces croissantes :  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{pK}_a = 6,37$ ),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{pK}_a = 10,25$ ),  $\text{NaOH}$  ( $\text{pK}_a = 15,74$ ),  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  ( $\text{pK}_a = 20,58$ ). Seuls les groupes acides de surface plus



#### 4. Méthodes

dissociés que l'acide conjugué de la base utilisée pour la neutralisation sont totalement neutralisés ( $pK_a \text{ groupes acides CA} < pK_a \text{ base pour neutralisation}$ ) ; ceci lui permet de distinguer quatre grands groupes d'acidité décroissantes (cf. figure 4.7). Les groupements basiques sont neutralisés quant à eux par HCl.



d'après BOEHM (BOEHM et al., 1964 ; BOEHM, 1994)

**Figure 4.7 :** Les quatre bases utilisées pour la neutralisation

Pour identifier la nature chimique des différentes acidités ainsi mises en évidence à la surface des charbons actifs, BOEHM a fait appel à des réactions chimiques caractéristiques des différents groupements acides susceptibles d'être présents à la surface des charbons actifs. Il a couplé ces réactions chimiques classiques de la chimie organique avec les neutralisations. Le groupe I qui peut être neutralisé par le bicarbonate de sodium est constitué par des groupements acides de type acide carboxylique fort dont le  $pK_a$  est de l'ordre de 4. Avec les alcools, ils forment des groupes esters que l'on peut à nouveau hydrolyser ; avec le chlorure de thionyle, on obtient des chlorures d'acides, etc. BOEHM a ainsi mis en évidence que les quatre groupes susceptibles d'être neutralisés ou de consommer des bases sont :

- I : Acides carboxyliques forts
- II : Lactones et acides carboxyliques faibles
- III : Phénols
- IV : Groupes carbonyles

Dans le cadre de cette étude, seules deux bases différentes ont été utilisées (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaOH) pour des questions de mise en œuvre au niveau du laboratoire. 0,5 g de charbon actif ont été dispersés dans 100 ml de solutions alcalines ou acide à 0,5 N. Les suspensions sont agitées pendant 48 heures sous atmosphère d'azote ; elles sont ensuite filtrées sur filtres MINISART 0,2  $\mu\text{m}$  (SARTORIUS). Une quantité aliquote du filtrat (25 ml) est prélevée puis dosée par potentiométrie avec une solution de NaOH ou de HCl 0,1 N, à l'aide d'une burette manuelle. Un témoin constitué de 100 ml de la solution alcaline ou acide sans ajout de charbon actif, mis dans les mêmes conditions que les suspensions avec les charbons actifs, est également filtré puis dosé par neutralisation. Pour chaque charbon actif et pour chaque base ou acide, la courbe de neutralisation (pH en fonction du volume ajouté) est tracée ; elle permet d'en déduire le volume à l'équivalence suivant le schéma ci-joint (figure 4.8). Le nombre de moles d'acide ou de base consommées par le charbon actif peut être calculé à partir des volumes à l'équivalence obtenus sur le charbon actif et sur le témoin :

$$Q(\text{mol.g}^{-1}) = \frac{(V_{\text{tem}} - V_{\text{CA}}) \times C}{m_{\text{CA}}} \times \frac{V_{\text{neutr}}}{V_{\text{titra}}} \times 10^{-3}$$

$V_{\text{tem}}$  : Volume à l'équivalence (en ml) pour 25 ml de témoin

$V_{\text{CA}}$  : Volume à l'équivalence (en ml) pour 25 ml de surnageant d'un charbon actif

$C$  : Concentration de l'acide ou de la base utilisée pour le titrage en retour (0,1 N)

$m_{\text{CA}}$  : Masse de charbon actif (0,5 g) pour la neutralisation (dans les 100 ml de départ)

$V_{\text{neutr}}$  : Volume utilisé pour la neutralisation (100 ml)

$V_{\text{titra}}$  : Volume utilisé pour le titrage en retour (25 ml)

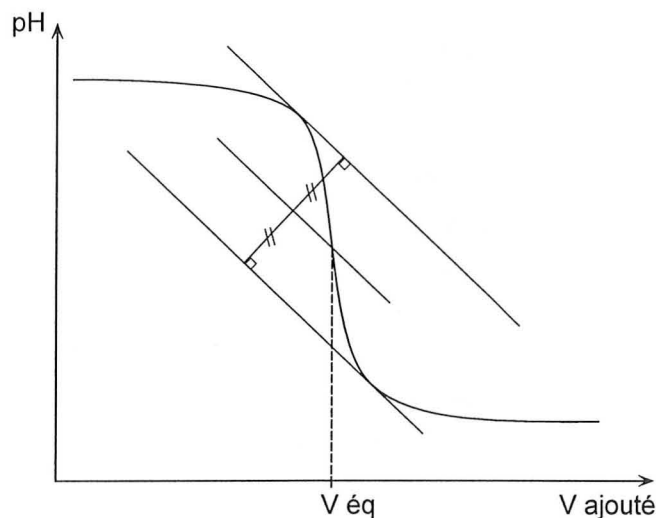


Figure 4.8 : Détermination du volume à l'équivalence à partir d'une courbe de neutralisation

### III.3 Mesure du potentiel électrocinétique par microélectrophorèse

L'influence de différents électrolytes et de leur force ionique sur la charge superficielle des charbons actifs a été étudiée par microélectrophorèse grâce à la mesure du potentiel électrocinétique.

La présence d'un solide doté d'une charge électrique superficielle dans une solution aqueuse d'électrolyte crée au sein de celle-ci une perturbation dans la répartition des ions en solution. Cette perturbation est à l'origine de différents phénomènes électrocinétiques parmi lesquels l'électrophorèse. Lorsque la particule est déplacée par rapport au liquide, un plan de coupure hydrodynamique s'établit au-delà des contre-ions adsorbés et des couches moléculaires d'eau structurée par le champ de surface et liée au solide (1 à 4 couches). Il est admis que c'est sur ce plan que s'exprime la charge résiduelle et le potentiel associé, le potentiel  $\zeta$ . Lorsque le solide est microporeux, le potentiel  $\zeta$  n'est sensible qu'à la charge résiduelle de la surface externe du solide.

Le potentiel  $\zeta$  a été mesuré ici par microélectrophorèse. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux particules dont la taille est inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . Elle consiste à appliquer

#### 4. Méthodes

un champ électrique à une suspension colloïdale et à mesurer à l'aide d'un microscope le sens et la vitesse de migration des particules. Celles-ci se déplacent vers l'électrode de signe opposé à leur charge, et à une vitesse proportionnelle à leur charge et au potentiel appliqué. Le potentiel  $\zeta$  est donné par l'équation de HELMOLTZ-SMOLUCHOWSKI :

$$\zeta = \frac{D \cdot V_E}{4\pi \cdot \eta \cdot E}$$

- $\zeta$  : potentiel  $\zeta$   
 $V_E$  : vitesse électrophorétique  
 $E$  : champ électrique  
 $D$  : constante diélectrique du milieu  
 $\eta$  : viscosité du liquide

Les conditions de validité de cette équation sont les suivantes :

- le liquide est soumis à un flux laminaire ;
- l'épaisseur de la double couche est faible par rapport à la taille de la particule ;
- à une distance infinie de la surface, le potentiel est nul.

L'appareil utilisé au laboratoire est un Laser Zee Meter 501 de la société PEN KEM ; son dispositif et son fonctionnement ont été détaillés par P. CAPPELLE (CAPPELLE, 1987). L'étalonnage est réalisé avant chaque série de mesures à l'aide d'une suspension de  $\text{TiO}_2$  à 25 ppm dans un tampon phosphate à  $\text{pH} = 7 \pm 0,5$  et de conductivité de  $210 \pm 25 \mu\text{S}$ . Dans ces conditions, le potentiel  $\zeta$  du  $\text{TiO}_2$  se situe entre -30 et -35 mV. Les essais ont été réalisés à partir de suspension de charbon actif à 500 ppm.

## IV MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA RÉTENTION À L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE

### IV.1 Tracé des isothermes d'adsorption-désorption par la méthode des restes

La rétention des micropolluants sur les ÉCOSOLS et leurs constituants a été étudiée par la méthode des restes.

Les différents essais d'adsorption ont été réalisés en batch dans des tubes contenant 500 mg d'adsorbant (100 mg pour certaines isothermes d'adsorptions avec les phtalates) et 90 ml de solution d'adsorbat de concentration initiale connue (cf. figure 4.9). Dans un premier temps, le solide est prééquilibré pendant 18 heures dans 45 ml d'eau déminéralisée ou d'eau préalablement équilibrée avec un ÉCOSOL. 45 ml de solution d'adsorbat de concentration connue ( $2 \times C_i$ ) sont ensuite ajoutés ; les tubes sont agités pendant 24 heures à 30 °C. La solution d'équilibre est enfin récupérée en utilisant différentes méthodes de séparation solide-

liquide en fonction de la nature et de la granulométrie de l'adsorbant (centrifugation ou filtration sur des filtres MINISART 0,2  $\mu\text{m}$  de chez SARTORIUS). Elle est ensuite dosée soit par spectroscopie d'adsorption UV (phénol et chlorophénol) soit par HPLC (acide phtalique et phtalates) ; la quantité adsorbée est calculée par la méthode des restes :

$$Q_a = \frac{(C_i - C_e) \times 90}{1000 \times 0,5} \quad \begin{array}{l} C_i : \text{concentration initiale (mol.l}^{-1}\text{)} \\ C_e : \text{concentration d'équilibre (mol.l}^{-1}\text{)} \end{array}$$

Le solide est récupéré afin de pouvoir étudier ultérieurement la phase adsorbée et éventuellement réaliser une désorption. Il est séché pendant 24 heures dans une étuve à 30 °C puis conservé dans des piluliers fermés.

Dans ces manipulations, l'erreur relative sur la concentration d'équilibre est faible :

- pour le dosage du phénol et chlorophénol par spectroscopie d'absorption UV, l'erreur relative sur la concentration d'équilibre est au maximum de 2 à 3 % dans la gamme de concentration de  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  à  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  ; pour les concentrations voisines de  $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ , l'erreur relative est plus élevée (entre 5 et 10 %).
- pour le dosage de l'acide phtalique et du diéthyle phtalate par HPLC, la précision du dosage est un peu moins bonne ; l'erreur relative est inférieure à 10 % (voire même 5 % dans l'eau déminéralisée) dans la gamme  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  à  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  ; pour les concentrations voisines de  $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ , l'erreur relative est plus élevée (elle peut aller jusqu'à 20 voire 25 % pour les polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL).

La précision sur la quantité adsorbée  $Q_a$  dépend également de l'incertitude sur la concentration d'équilibre :

$$Q_a = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta Q_a}{Q_a} = \frac{\Delta C_e}{C_i - C_e}$$

$$\text{Si } \frac{\Delta C_e}{C_e} = 0,02 \quad \frac{\Delta Q_a}{Q_a} = \frac{0,02 \times C_e}{C_i - C_e}$$

L'erreur sur la quantité adsorbée dépend aussi du rapport  $\frac{C_e}{C_i - C_e}$  :

$$\bullet C_e < C_i - C_e \quad \text{soit } C_e < C_e^* \quad \text{avec } C_e^* = \frac{C_i}{2} \quad \frac{\Delta Q_a}{Q_a} < 2 \%$$

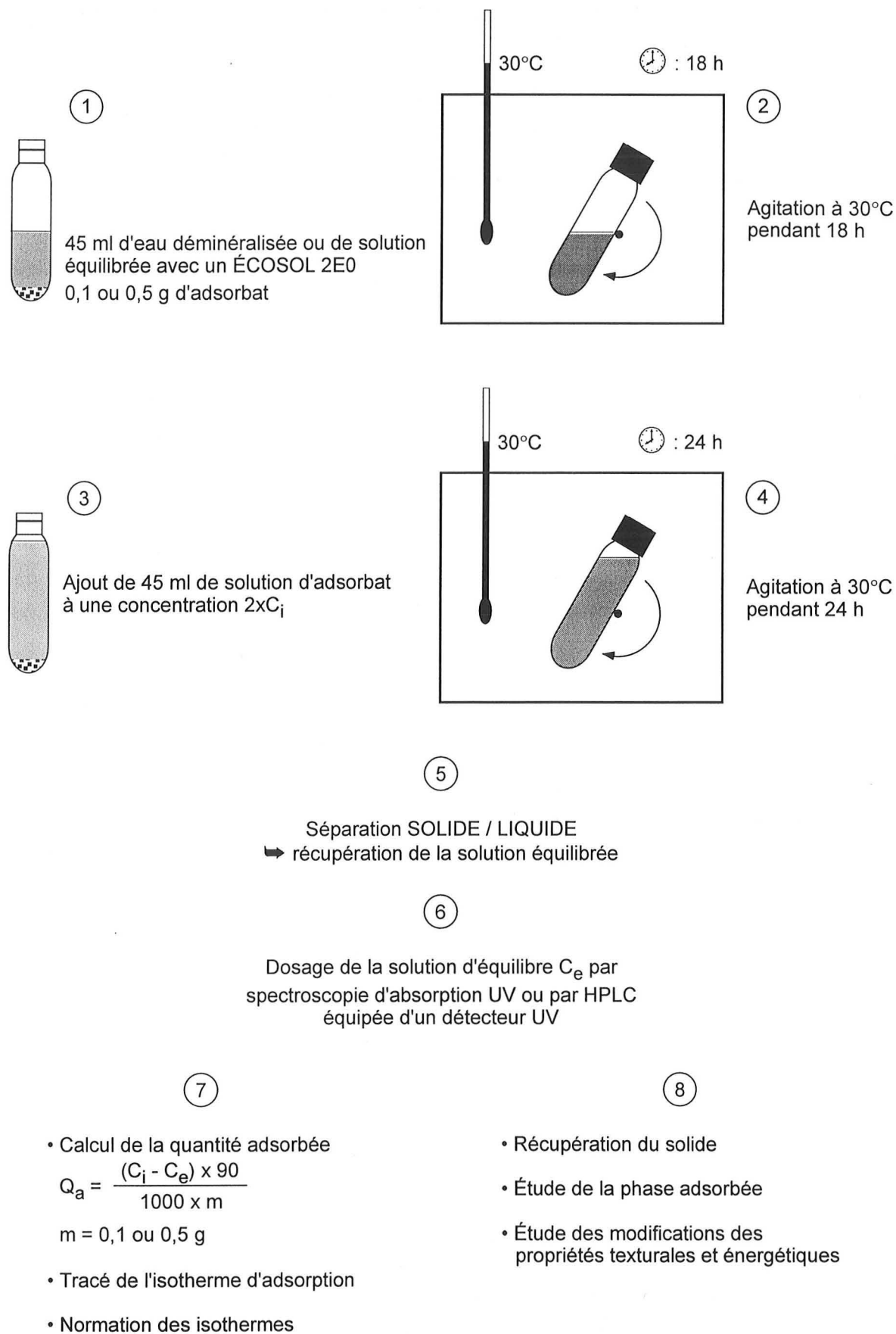
plus  $C_e < C_e^*$ , plus la précision sur  $Q_a$  est bonne.

$$\bullet C_e > C_i - C_e \quad \text{soit } C_e > C_e^* \quad \frac{\Delta Q_a}{Q_a} > 2 \%$$

plus  $C_e < C_e^*$ , moins la précision sur  $Q_a$  est bonne

lorsque  $C_e$  est très voisin de  $C_i$ , l'incertitude sur  $Q_a$  devient très importante.

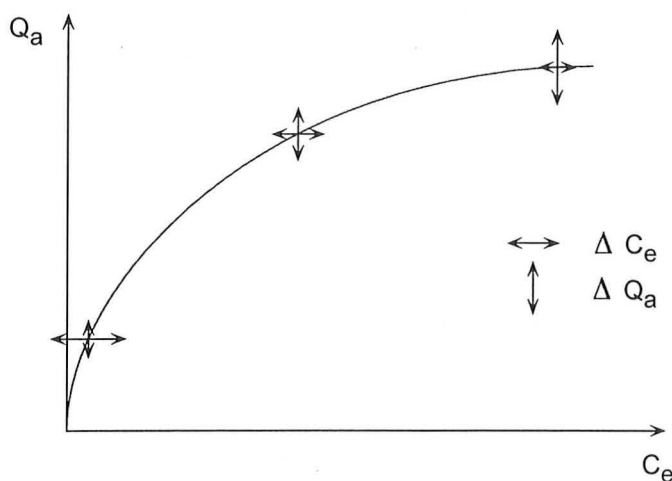
#### 4. Méthodes



**Figure 4.9** : Principe de la procédure en batch utilisée pour le tracé des isothermes d'adsorption

Sur une isotherme d'adsorption (figure 4.10), on peut distinguer trois domaines en fonction des précisions respectives de la concentration d'équilibre et de la quantité adsorbée :

- aux très faibles concentrations d'équilibres :  $\Delta C_e$  élevée  
( $C_e < 2.10^{-6}$  ou  $5.10^{-6}$  mol.l<sup>-1</sup>)  $\Delta Q_a$  faible
- pour les concentrations d'équilibres moyennes :  $\Delta C_e$  faible  
( $2.10^{-6}$  ou  $5.10^{-6}$  mol.l<sup>-1</sup>  $< C_e < C_e^*$ )  $\Delta Q_a$  faible
- aux fortes concentrations d'équilibres :  $\Delta C_e$  faible  
( $C_e > C_e^*$ )  $\Delta Q_a$  élevée



**Figure 4.10** : Erreurs relatives sur la concentration d'équilibre et la quantité adsorbée sur une isotherme d'adsorption

Des isothermes de désorption en batch ont également été réalisées sur les charbons actifs après adsorption de phénol ou de chlorophénol dans l'eau déminéralisée. Le rapport solide/liquide utilisé était le même que celui pour l'adsorption soit 277,8 mg de charbon actif après adsorption de polluant dans 50 ml d'eau déminéralisée. Les tubes ont été agités pendant 24 heures à 30 °C. La solution d'équilibre est récupérée après filtration sur des filtres MINISART 0,2 μm (SARTORIUS) à usage unique ; elle est ensuite dosée par spectroscopie d'adsorption UV. La quantité de polluant désorbé est calculée sur le même principe que pour l'adsorption :

$$Q_d = \frac{C_e \times 50}{1000 \times 0,2778} \quad C_e : \text{concentration d'équilibre (mol.l}^{-1}\text{)}$$

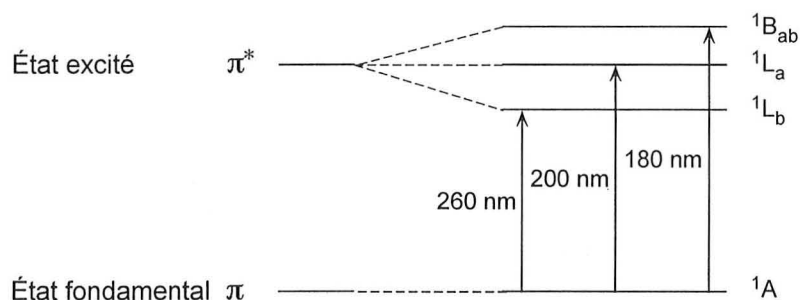
La quantité de polluant encore adsorbé à la surface du charbon actif après la désorption ( $Q_{a-d}$ ) est égale à la quantité de polluant initialement adsorbé avant la désorption ( $Q_a$ ) moins la quantité de polluant désorbé au cours de la désorption ( $Q_d$ ).

## IV.2 Spectroscopie d'absorption UV

Elle a permis le dosage direct en solution aqueuse des polluants étudiés dans le cadre de cette thèse ; ils possèdent, en effet, tous un groupement benzénique (phénol, chlorophénol, acide phtalique et phtalates) qui absorbe dans l'ultraviolet (UV). Les caractéristiques du spectre d'adsorption du noyau benzénique (chromophore) sont modifiées par les différentes substitutions.

L'adsorption d'un photon du domaine UV-visible par une molécule organique correspond en général à l'excitation d'un électron d'une orbitale  $\sigma$ ,  $\pi$  ou  $n$ . L'orbitale d'accueil est une orbitale  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ . Les principales possibilités de transition sont alors  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La fréquence du photon adsorbé dépend de l'énergie de ces orbitales. Pour un groupement actif donné (chromophore), cette énergie est perturbée par la présence de groupements voisins, en particulier lorsque l'on peut écrire plusieurs formules résonnantes (délocalisation).

Comparé aux polyènes conjugués en chaîne droite, les composés aromatiques ont des spectres d'adsorption relativement complexes, avec plusieurs bandes dans le domaine ultraviolet. Les différentes transitions possibles du benzène, en tenant compte des états multiélectroniques, sont rassemblés dans la figure 4.11.



**Figure 4.11** : Les différentes transitions électroniques possibles du benzène

La bande à 200 nm, d'intensité assez élevée, correspond à l'excitation d'un électron  $\pi$  du système conjugué qui saute dans une orbitale  $\pi^*$  (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Cette bande (qui est attribuée au chromophore benzénique) est intensifiée et déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde pour les dérivés du benzène dont le substituant possède des paires d'électrons libres en conjugaison avec le cycle benzénique (exemple :  $-\ddot{N}H_2$ ,  $-\ddot{O}H$ ,  $-\ddot{C}l:$ ). Dans une certaine mesure, un doublet électronique libre est délocalisé pour devenir partie intégrante du système aromatique d'électron  $\pi$ , à la fois dans l'état fondamental et dans l'état excité, mais de façon plus importante dans l'état excité. Dans la pratique, cette bande est difficilement utilisable sauf en cas de déplacement notable vers les plus grandes longueurs

d'onde car elle se trouve en limite de domaine d'absorbance des spectromètres à quartz commerciaux.

Le chromophore benzénique est également responsable d'une seconde bande d'absorption à des longueurs d'ondes plus élevées (environ 260 nm). Cette bande est d'intensité relativement faible ; en haute résolution, on peut constater qu'elle est en fait composée de plusieurs pics étroits. Elle est tout à fait caractéristique des hydrocarbures aromatiques, car on ne trouve aucune bande analogue dans les spectres des polyènes conjugués, d'où son nom usuel de bande "benzénoïde". La position et l'intensité de cette bande, tout comme celle située à 200 nm, sont affectées par la nature des substituants du cycle, en particulier par ceux qui étendent la conjugaison.

Cette bande située à 260 nm a été utilisée pour le dosage du phénol (ou de l'ion phénate), du chlorophénol (ou de l'ion chlorophénate), de l'acide phtalique et des phtalates. Les bandes situées vers 180 et 200 nm ont été également utilisées pour le dosage de l'acide phtalique et des phtalates aux faibles concentrations.

Les dosages du phénol (ou de l'ion phénate) et du chlorophénol (ou de l'ion chlorophénate) ont été réalisés sur un spectromètre UV-visible double faisceau SHIMADZU UV 2100 dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm. La droite de BEER-LAMBERT a été établie à partir du calcul de l'aire des différents pics après correction de la ligne de base. Deux cuves de chemin optique différent (1 cm et 10 cm) ont été utilisées afin de couvrir un domaine de concentration étendu : d'environ  $10^{-6}$  mol.l<sup>-1</sup> à  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>.

L'acide phtalique et les phtalates ont été dosés par chromatographie liquide couplée à un détecteur UV. La droite de BEER-LAMBERT a été calculée à partir de l'aire du chromatogramme ( $ABS = f(\text{temps})$ ) tracé pour des longueurs d'ondes préalablement fixées :

- $\lambda_A(^1B_{ab}) = 201$  nm
- $\lambda_B(^1L_a) = 229$  nm
- $\lambda_C(^1L_b) = 276$  nm

### IV.3 Chromatographie liquide haute pression (HPLC) de partage à polarité de phase inverse

La méthode de dosage retenue pour les phtalates est la chromatographie liquide haute pression équipée en sortie d'un détecteur UV. Cette méthode, grâce aux propriétés séparatives de la colonne, a une sensibilité beaucoup plus grande ( $10^{-6}$  mol.l<sup>-1</sup>) que celle que l'on peut avoir avec un spectromètre classique UV ; ceci, même en présence d'un seul type de phtalate. De plus, ce type d'analyse ne nécessite qu'un très faible volume de solution à doser. Par ailleurs, le caractère séparateur de la colonne s'est avéré primordial pour la compréhension des phénomènes dans la suite de cette étude.



#### 4. Méthodes

La chromatographie liquide recommandée pour le dosage de ce type de composés peu polaires est la chromatographie liquide de partage à polarité de phase inverse. Dans cette technique, la phase stationnaire de la colonne est apolaire (chaînes alkyles) et la phase mobile est polaire (mélange eau-méthanol, eau-acétonitrile). Les lois de la rétention sont inverses de celles observées sur phase stationnaire polaire :

- les composés polaires sont élués avant les composés apolaires ;
- une augmentation de la teneur en eau de la phase mobile (donc de la polarité de celle-ci) augmente la rétention des composés apolaires.

Le système chromatographique utilisé comprend un chromatographe HEWLETT PACKARD 1081 B couplé à un détecteur UV-visible à barrette de diodes HEWLETT PACKARD 1040 A. L'ensemble est piloté par un système informatique. Les colonnes préconisées pour le dosage des phtalates sont en silices greffées par des composés de type alcane à chaînes longues (C18) : celle utilisée au LEM est une SPHÉRISORB ODS2 3  $\mu\text{m}$  (150 mm  $\times$  4,6 mm) commercialisée par la société TOUZART & MATIGNON ; son volume mort a été estimé à 1 ml. La phase mobile est constituée d'un mélange acétonitrile-eau 70/30 ; la boucle d'injection a un volume de 0,5 ml. Toutes les chromatographies ont été faites à température ambiante (22 °C) avec un débit de 0,5 ml.min<sup>-1</sup>. Le détecteur UV utilisé permet de suivre l'évolution des spectres entre 190 nm et 406 nm. Dans ces conditions, les temps de rétention obtenus sont de l'ordre de :

- 3 min pour l'acide phtalique
- 5,7 min pour le diméthyle phtalate
- 7,1 min pour le diéthyle phtalate
- 16,1 min pour le dibutyle phtalate

## ***Chapitre 5***

# ***Matériaux et adsorbats***

# MATÉRIAUX ET ADSORBATS

Les ÉCOSOLS, étudiés dans le cadre de ce projet "saut technologique", sont destinés à la réalisation de barrières de confinement notamment de micropolluants organiques. Ils sont constitués d'un mélange de liant hydraulique, de bentonite et de charbon actif.

- Le liant hydraulique utilisé pour la fabrication des ÉCOSOLS est un ciment aux laitiers CLK 45 fourni par la société Les Ciments Français ; il a été préféré à un ciment Portland (plus classique) du fait de sa meilleure résistance aux agressions chimiques.
- La bentonite utilisée est distribuée par la Société Française de Bentonite et Dérivés sous la référence CV 15.
- Le charbon actif ajouté au moment du gâchage des coulis ÉCOSOLS provient d'un charbon de bois de pin activé à la vapeur ; il est fabriqué par la société CECA et est distribué sous la référence ACTICARBONE TK ; il sera dénommé CECA TK dans le cadre de cette thèse. C'est un charbon actif en poudre.

Quatre autres charbons actifs d'origine et de mode d'activation différents ont également été étudiés dans le but d'optimiser les capacités de rétention des ÉCOSOLS. Les polluants testés dans le cadre de cette thèse sont le phénol, le chlorophénol, l'acide phtalique et trois phtalates de longueur de chaîne différente.

## I LA BENTONITE

La bentonite utilisée provient de Grèce et est essentiellement constituée de montmorillonite. Elle est activée au carbonate de sodium avant sa commercialisation pour la rendre partiellement sodique ce qui lui confère un pH élevé (voisin de 10). C'est un produit industriel non purifié.

La composition chimique moyenne donnée par l'exploitant est présentée dans le tableau 5.1 en pourcentage en poids d'oxydes.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	TOTAL
59,2	20,6	0,5	4,6	1,3	5,3	91,5

**Tableau 5.1** : Composition chimique moyenne donnée par la Société Française de Bentonite et Dérivés en % d'oxydes de la bentonite CV 15

Les autres données techniques données par l'exploitant sont les suivantes :

- Granulométrie : refus à 80 µm < 15 %
- Poids spécifique : 2,6 g.cm<sup>-3</sup>

## 5. Matériaux et adsorbats

- Surface spécifique : 3 à 4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>

Généralement, les valeurs de surface spécifique des montmorillonites sodiques pures à l'état sec sont voisines de 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La comparaison de cette valeur avec celle fournie par l'exploitant montre que ce produit est minéralogiquement fortement pollué.

## II LES DIFFÉRENTS CHARBONS ACTIFS

Les cinq charbons actifs étudiés dans le cadre de cette thèse sont tous des charbons actifs en poudre. Les trois premiers sont fabriqués par la société CECA ; deux autres sont produits par la société NORIT.

### II.1 CECA TK

C'est un charbon actif fabriqué à partir de charbon de bois de pin maritime activé à la vapeur. Les principales applications industrielles de ce charbon actif concernent le traitement des eaux potables et résiduaires. Les spécifications techniques de ce charbon actif sont données dans le tableau 5.2 ; les caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant au cours des deux dernières années de productions sont présentées dans le tableau 5.3.

CODES	MÉTHODES	VALEURS
150/MC 00060	Humidité à l'ensachage	6 % max
150/MC 00060	Teneur en cendres totales	12 % max
150/MC 00130	Indice d'iode	85 min
150/MC 00290	Granulométrie : refus tamis 40 µm	35 % max

**Tableau 5.2 :** Spécifications du charbon actif CECA TK

Humidité à l'ensachage	2,5 %
Teneur en cendres totales	5 %
pH	9-10
Densité après vibration	460 kg.m <sup>-3</sup>
Densité gâteau	520 kg.m <sup>-3</sup>
Densité tel que	300 kg.m <sup>-3</sup>
Indice d'iode	90
Surface N <sub>2</sub> BET	750 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>

**Tableau 5.3 :** Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif CECA TK

## II.2 CECA 25K

Tout comme le CECA TK, c'est un charbon actif fabriqué à partir de charbon de bois de pin maritime qui a également subi une activation à la vapeur mais différente de celle du TK. Il est commercialisé par la société CECA sous la référence ACTICARBONE 25K ; il sera dénommé CECA 25K dans le cadre de cette thèse. Les principales applications industrielles de ce charbon actif concernent également le traitement des eaux potables et résiduaires. Les spécifications de ce charbon actif sont données dans le tableau 5.4 ; les caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant au cours des deux dernières années de productions sont présentées dans le tableau 5.5.

CODES	MÉTHODES	VALEURS
150/MC 00060	Humidité à l'ensachage	10 % max
150/MC 00060	Teneur en cendres totales	12 % max
150/MC 00120	Indice de bleu de méthylène	9,5 min
150/MC 00290	Granulométrie : refus tamis 40 $\mu\text{m}$	35 % max

*Tableau 5.4 : Spécifications du charbon actif CECA 25K*

Humidité à l'ensachage	2,5 %
Teneur en cendres totales	7 %
pH	9-10
Densité après vibration	500 $\text{kg.m}^{-3}$
Densité gâteau	540 $\text{kg.m}^{-3}$
Densité tel que	300 $\text{kg.m}^{-3}$
Indice d'iode	110
Surface $\text{N}_2$ BET	950 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

*Tableau 5.5 : Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif CECA 25K*

## II.3 CECA CX

C'est un charbon actif fabriqué à partir de sciure de bois de pin maritime activé à l'acide phosphorique (activation chimique). Il est commercialisé par la société CECA sous la référence ACTICARBONE CX ; il sera dénommé CECA CX dans le cadre de cette thèse. Les principales applications industrielles de ce charbon actif se situent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires (notamment la décoloration du vin). Les

## 5. Matériaux et adsorbats

spécifications de ce charbon actif sont données dans le tableau 5.6 ; les caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant au cours des deux dernières années de productions sont présentées dans le tableau 5.7.

<b>CODES</b>	<b>MÉTHODES</b>	<b>VALEURS</b>
150/MC 00060	Humidité à l'ensachage	12 % max
150/MC 00060	Teneur en cendres totales	6 % max
150/MC 00160	Indice de mélasse sur produit tel que	230 min
150/MC 00290	Granulométrie : refus tamis 40 $\mu\text{m}$	35 % max

*Tableau 5.6 : Spécifications du charbon actif CECA CX*

Indice de mélasse	245
Humidité à l'ensachage	7 %
Teneur en matières solubles dans les acides	5 %
Fer soluble dans l'eau	4 ppm
Calcium soluble dans l'eau	100 ppm
pH	4-7
Densité gâteau	330 $\text{kg.m}^{-3}$
Densité tel que	250 $\text{kg.m}^{-3}$
Indice de bleu de méthylène	13
Indice d'iode	115
Perméabilité	120 mDarcy
Surface $\text{N}_2$ BET	750 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

*Tableau 5.7 : Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif CECA CX*

## II.4 NORIT W35

C'est un charbon actif activé à la vapeur dont le matériau d'origine n'est pas communiqué par le fabricant ; il est commercialisé par la société NORIT sous la référence W35. Les principales applications industrielles concernent le traitement de l'eau potable notamment l'élimination de micropolluants organiques tels que les herbicides et les pesticides. Les caractéristiques moyennes fournies par le fabricant sont données dans le tableau 5.8.

Densité apparente (tassé sur sec)	410 g.l <sup>-1</sup>
Humidité à l'ensachage	2 %
Adsorption de phénol	4,5 %
Indice de mélasse	350
Adsorption de bleu de méthylène	14 g.100 g <sup>-1</sup>
Adsorption d'iode	850 mg.g <sup>-1</sup>
Surface N <sub>2</sub> BET	800 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Teneur en cendres	7 %
pH	alcalin
Granulométrie > 150 µm	3 %
Granulométrie > 74 µm	13 %
Granulométrie > 44 µm	28 %
Granulométrie > 10 µm	60 %

**Tableau 5.8 :** Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif NORIT W35

## II.5 NORIT CN1-FF

C'est un charbon actif activé chimiquement dont le matériau d'origine n'est pas communiqué par le fabricant ; il est commercialisé par la société NORIT sous la référence CN1-FF. Il a été spécialement conçu pour l'incorporation notamment dans les supports polyuréthane. Sa structure en pores ouverts permet une adsorption très rapide des molécules. Les caractéristiques moyennes fournies par le fabricant sont données dans le tableau 5.9.

Densité apparente (tassé sur sec)	250-270 g.l <sup>-1</sup>
pH	6-8
Teneur en cendre totale	8 % max
Adsorption de bleu de méthylène	25 g.100 g <sup>-1</sup>
Indice de mélasse	190
Granulométrie > 50 µm	2 % max
Granulométrie > 10 µm	60 % min

**Tableau 5.9 :** Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif NORIT CN1-FF

### III LE CIMENT AUX LAITIERS

Le liant hydraulique qui est utilisé pour la fabrication des ÉCOSOLS est un ciment aux laitiers CLK 45 ; il contient 80 % de laitiers granulés de haut fourneau et 20 % de clinker. Il est fourni par la société Les Ciments Français et provient de Rombas en Lorraine. Les caractéristiques moyennes fournies par le fabricant sont données dans le tableau 5.10.

Granulométrie	0-100 $\mu\text{m}$
Poids spécifique	2,94 $\text{g.cm}^{-3}$
Surface spécifique	3870 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$
pH	11,5
SiO <sub>2</sub>	25-30 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-15 %
CaO	45-50 %

**Tableau 5.10** : Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le ciment aux laitiers CLK 45

## IV LES ÉCOSOLS

### IV.1 Fabrication

Les différents coulis ÉCOSOLS étudiés ont été fabriqués par l'entreprise SOLÉTANCHE en laboratoire dans un bécher en plastique à partir d'un litre d'eau. Les constituants, sous forme de poudre, sont ajoutés les uns après les autres dans l'eau, le tout sous une forte agitation fournie par un agitateur à turbine de type RAYNERI. Le mode d'introduction des différents composés est le suivant :

- *la bentonite* est introduite en premier ; elle est ensuite agitée pendant 5 minutes afin de permettre aux feuillets argileux de s'hydrater.
- *le ciment* est ensuite ajouté ; l'ensemble bentonite - ciment est agité pendant 3 minutes.
- *le charbon actif* en poudre est rajouté en dernier.

L'ensemble est ensuite malaxé jusqu'à obtention d'un mélange homogène ; le coulis ainsi obtenu est enfin réparti dans des piluliers en plastique ( $\varnothing \approx 4 \text{ cm}$  ;  $H \approx 9 \text{ cm}$ ) fermés ensuite hermétiquement. Les éprouvettes de coulis ÉCOSOLS sont conservées ainsi pendant 90 jours en conditions normales (20 °C). On considère qu'après trois mois de vieillissement naturel, les



réactions d'hydratation du ciment sont pratiquement achevées. Les éprouvettes d'ÉCOSOLS sont ensuite étuvées à 103 °C pendant 48 heures puis broyées.

## IV.2 Formulations

Les formulations initiales des différents coulis ÉCOSOLS fabriqués pour cette étude sont présentées dans le tableau 5.11. Les compositions finales des ÉCOSOLS après étuvage sont données dans le tableau 5.12.

	EAU		CIMENT		BENTONITE		CHARBON ACTIF	
	Quantité	Proportion (%)	Quantité	Proportion (%)	Quantité	Proportion (%)	Quantité	Proportion (%)
2E0	1000	80,64 %	200	16,13 %	40	3,23 %	0	0 %
2E10	1000	80,00 %	200	16,00 %	40	3,20 %	10	0,80 %
2E20	1000	79,37 %	200	15,87 %	40	3,17 %	20	1,59 %
2E30	1000	78,74 %	200	15,75 %	40	3,15 %	30	2,36 %
2E40	1000	78,125 %	200	15,625 %	40	3,125 %	40	3,125 %

**Tableau 5.11** : Formulation initiale des différents coulis ÉCOSOLS

	CIMENT HYDRATÉ	BENTONITE	CHARBON ACTIF	PERTE EN EAU (ÉTUVAGE)
2E0	87,55 %	12,45 %	0 %	74,09 %
2E10	84,27 %	12,58 %	3,15 %	74,57 %
2E20	82,84 %	11,44 %	5,72 %	72,26 %
2E30	79,57 %	11,67 %	8,76 %	73,02 %
2E40	78,76 %	10,62 %	10,62 %	70,58 %

**Tableau 5.12** : Composition finale des ÉCOSOLS après étuvage

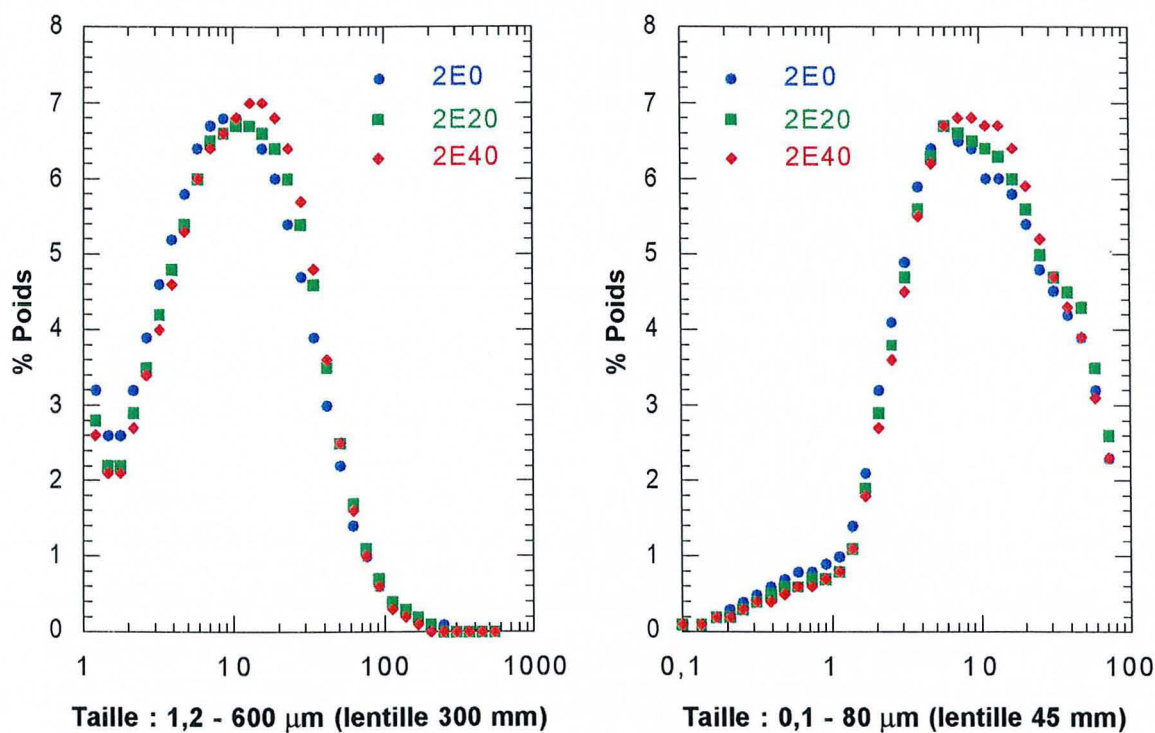
## IV.3 Broyage

Dans la mesure où il n'était pas possible pour des raisons mécaniques (échantillons plus ou moins friables) et techniques (construction des isothermes d'adsorption dans les meilleures conditions) de travailler sur des éprouvettes entières, il a été décidé de broyer dans des conditions ménagées les ÉCOSOLS.

Après étuvage, les différents ÉCOSOLS ont été broyés par attrition dans un mortier mécanique équipé d'un bol en porcelaine. Les paramètres d'un tel broyeur pour la

reproductibilité des essais sont : la quantité d'échantillon et le temps de broyage. Environ 15 grammes d'ÉCOSOL ont été broyés pendant 60 secondes. Les courbes granulométriques des ÉCOSOLS 2E0, 2E20 et 2E40 ainsi obtenus après broyages sont présentées sur la figure 5.1. Elles ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre MASTER SIZER (Malvern) après un conditionnement de 30 minutes dans l'eau déminéralisée suivi de 10 minutes de traitement aux ultrasons pour une bonne dispersion des agrégats. Deux lentilles de distance focale différente ont été utilisées :

- distance focale de 300 mm pour la mesure des particules comprises entre 1,2 et 600  $\mu\text{m}$  ;
- distance focale de 45 mm pour la mesure des particules comprises entre 0,1 et 80  $\mu\text{m}$ .



**Figure 5.1 :** Courbes granulométriques des ÉCOSOLS 2E0, 2E20 et 2E40 après broyage (conditionnement de 30 min dans l'eau déminéralisée suivi de 10 min d'ultrasons)

Comme on peut le constater sur la figure 5.1, les conditions de broyage telles qu'elles ont été définies permettent d'obtenir des distributions granulométriques semblables et reproductibles entre les différents ÉCOSOLS. Les principales valeurs caractéristiques de ces répartitions granulométriques sont reprises dans le tableau 5.13 :

- les valeurs de  $D_{50}$  obtenues en utilisant les deux lentilles sont toutes voisines de 9 ou 10  $\mu\text{m}$  ;
- le pourcentage de fines particules inférieures à 1  $\mu\text{m}$  est autour de 4 % ;
- le pourcentage de particules grossières supérieures à 100  $\mu\text{m}$  est compris entre 0,6 et 1 %.

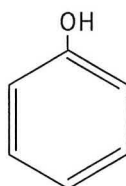
	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) lentille 300 mm	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) lentille 45 mm	% < 1 $\mu\text{m}$ lentille 45 mm	% > 100 $\mu\text{m}$ lentille 300 mm
2E0	9,23	8,72	4,4	1
2E20	10,3	9,53	3,7	1
2E40	10,7	9,66	3,5	0,6

**Tableau 5.13 :** Valeurs caractéristiques des analyses granulométriques des ÉCOSOLS 2E0, 2E20 et 2E40 après broyage (conditionnement de 30 min dans l'eau déminéralisée suivi de 10 min d'ultrasons)

## V LES ADSORBATS UTILISÉS

### V.1 Le phénol

Le phénol utilisé est fourni par la société LABOSI et est de pureté analytique de 99,5 % minimum. Sa formule chimique est donnée ci-dessous :



- masse moléculaire : 94,11 g
- limite solubilité à 20 °C dans H<sub>2</sub>O déminéralisée : 0,92 mol.l<sup>-1</sup> soit 90 g.l<sup>-1</sup> (données MERCK)
- $pK_a$  à 25 °C dans l'eau déminéralisée : 9,90 (données BEILSTEIN)
- densité : 1,05 (données HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1994)
- $V_m = 0,162 \text{ nm}^3$  (d'après CATURLA et al., 1988)<sup>1</sup>
- $A_m = 0,437 \text{ nm}^2$  (d'après CATURLA et al., 1988)<sup>2</sup>

Cette valeur peut paraître élevée dans la mesure où on considère habituellement que l'encombrement moyen d'une molécule est à 10 % près égal au volume moyen à la puissance 2/3 soit 0,327 nm<sup>2</sup> (CASES, 1990).

<sup>1</sup> Volume occupé par une molécule

<sup>2</sup> Encombrement d'une molécule déterminée par projection

## V.2 Le chlorophénol

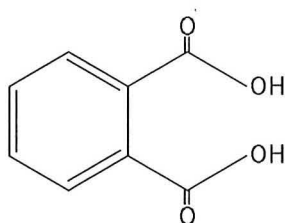
Le chlorophénol utilisé est du 4-chlorophénol. Il est fourni par la société ALDRICH Chimie et est de pureté analytique de 99 % minimum. Sa formule chimique est donnée ci-dessous :



- masse moléculaire : 128,56 g
- limite solubilité à 20 °C dans H<sub>2</sub>O déminéralisée : 0,21 mol.l<sup>-1</sup> soit 27 g.l<sup>-1</sup> (données MERCK)
- $pK_a$  dans H<sub>2</sub>O déminéralisée à 25 °C : 9,20 (données BEILSTEIN)
- densité : 1,265 (données HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1994)
- $V_m = 0,178 \text{ nm}^3$  (d'après CATURLA et al., 1988)
- $A_m = 0,482 \text{ nm}^2$  (d'après CATURLA et al., 1988)  
ou suivant la remarque précédente 0,348 nm<sup>2</sup>.

## V.3 L'acide phtalique

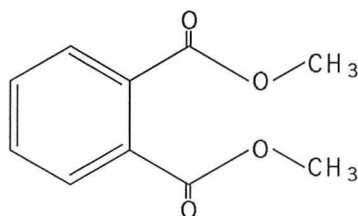
L'acide phtalique utilisé est fourni par la société MERCK et est de pureté analytique de 99,5 % minimum. Sa formule chimique est donnée ci-dessous :



- masse moléculaire : 166,13 g
- limite solubilité à 25 °C dans H<sub>2</sub>O déminéralisée : 4,21.10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> soit 7 g.l<sup>-1</sup> (données MERCK)
- $pK_{a1}$  à 25 °C dans l'eau déminéralisée : 2,95 (d'après STUMM et MORGAN, 1981)
- $pK_{a2}$  à 25 °C dans l'eau déminéralisée : 5,41 (d'après STUMM et MORGAN, 1981)
- densité : 1,593 (données HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1994)

## V.4 Le diméthyle phtalate

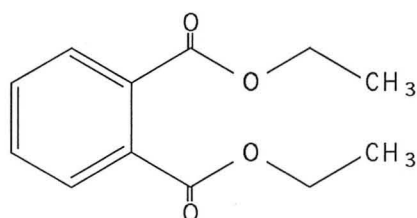
Le diméthyle phtalate utilisé est fourni par la société LABOSI et est de pureté analytique de 98 % minimum. Sa formule chimique est donnée ci-dessous :



- masse moléculaire : 194,19 g
- limite solubilité dans H<sub>2</sub>O démin. :  $2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  soit 430 mg.l<sup>-1</sup> (THÉBAULT, 1978)
- densité : 1,191 (données HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1994)

## V.5 Le diéthyle phtalate

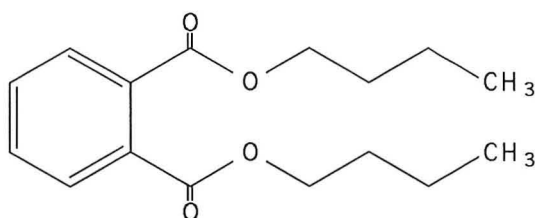
Le diéthyle phtalate utilisé est fourni par la société LABOSI et est de pureté analytique de 99 % minimum. Sa formule chimique est donnée ci-dessous :



- masse moléculaire : 222,24 g
- limite solubilité dans H<sub>2</sub>O démin. :  $0,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  soit 60 mg.l<sup>-1</sup> (THÉBAULT, 1978)
- densité : 1,118 (données HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1994)

## V.6 Le dibutyle phtalate

Le dibutyle phtalate utilisé est fourni par la société LABOSI et est de pureté analytique de 98 % minimum. Sa formule chimique est donnée ci-dessous :



- masse moléculaire : 278,35 g
- limite solubilité dans H<sub>2</sub>O démin. :  $0,101 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  soit 28 mg.l<sup>-1</sup> (THÉBAULT, 1978)
- densité : 1,047 (données HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1994)

## ***Chapitre 6***

# ***Caractérisation des constituants de base***

# CARACTÉRISATION DES CONSTITUANTS DE BASE

## I LA MONTMORILLONITE

### I.1 La bentonite brute

La bentonite brute utilisée par la société SOLÉTANCHE pour la fabrication des coulis ÉCOSOLS est un mélange de smectite et de minéraux accessoires. Il est important de caractériser tout d'abord cette bentonite brute, c'est à dire connaître la nature des différents minéraux et déterminer leur formule structurale en particulier la nature du cation interfoliaire de la smectite. En effet, la nature de ce cation interfoliaire va influencer sur les propriétés d'hydratation de la smectite et donc sur les propriétés rhéologiques des coulis ÉCOSOLS. Par ailleurs, il sera possible ultérieurement d'étudier la variabilité des lots et d'en expliquer les conséquences sur les produits ÉCOSOLS.

La détermination de la composition moyenne (en % d'oxydes) a été faite par spectrométrie d'émission au Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique de Nancy. Les résultats sont présentés en % d'oxydes dans le tableau 6.1.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.	TOTAL
61,34	12,88	2,58	0,03	2,33	1,38	2,42	1,06	0,20	0,03	15,28	99,53

**Tableau 6.1** : Composition chimique moyenne en % d'oxydes de la bentonite brute SOLÉTANCHE

Afin de déterminer la nature des impuretés minéralogiques présentes dans la bentonite brute, un spectre de diffraction des rayons X a été réalisé au CRPG de Nancy. Le diagramme X indique la présence de quartz en quantité non négligeable, de cristobalite, de calcite, et dans une moindre mesure, de feldspaths et de micas (figure 6.1). Il donne également des renseignements quant à la nature du minéral argileux : il s'agit d'une montmorillonite hétéroionique (3 pics à 12,8 Å, 13,8 Å et 15,2 Å) certainement Na, Ca et Mg sous différents états d'hydratation.

Par spectroscopie infrarouge (figures 6.2 et 6.3), on identifie facilement les bandes de vibration Si—O du quartz. En réflexion diffuse, on reconnaît la bande d'élongation caractéristique du groupement CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> des carbonates. Cette bande est nettement moins

6. Caractérisation des constituants de base

importante en transmission, ce qui semble suggérer que les carbonates sont essentiellement situés en surface.

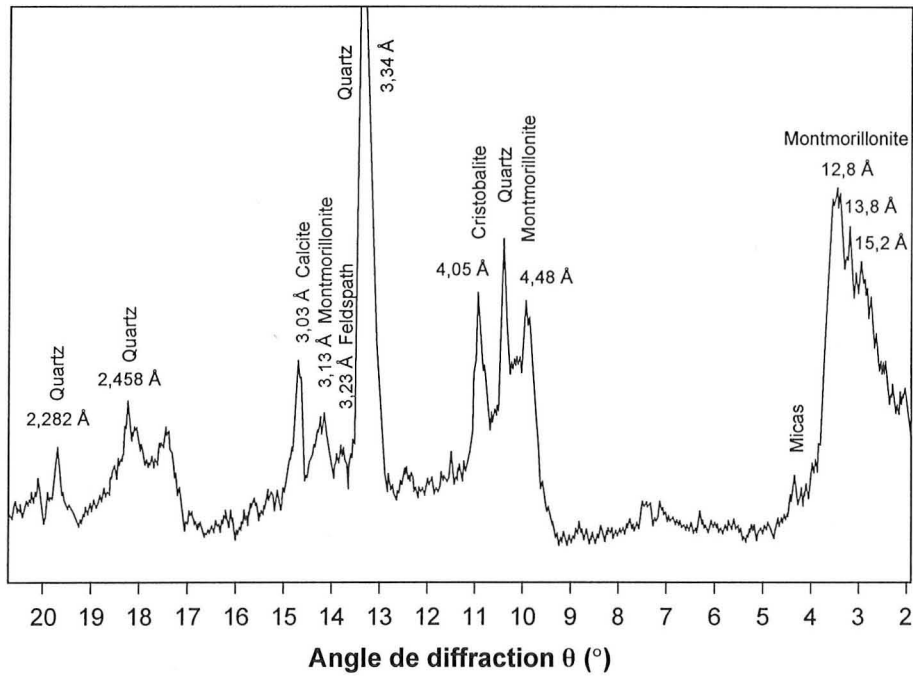


Figure 6.1 : Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite brute SOLÉTANCHE

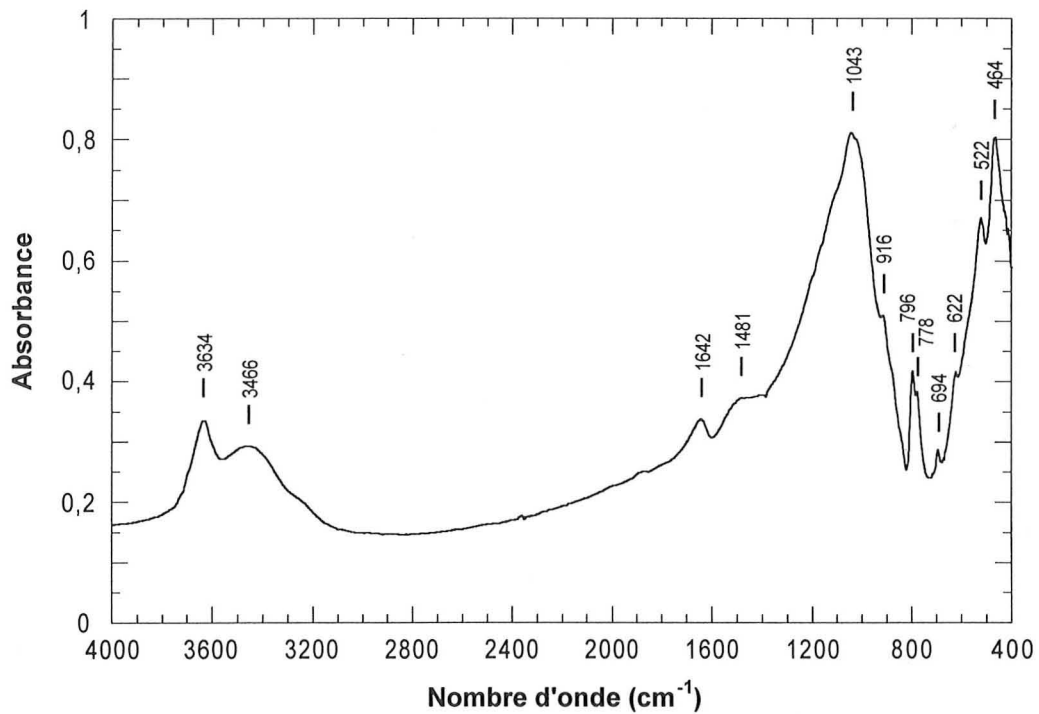
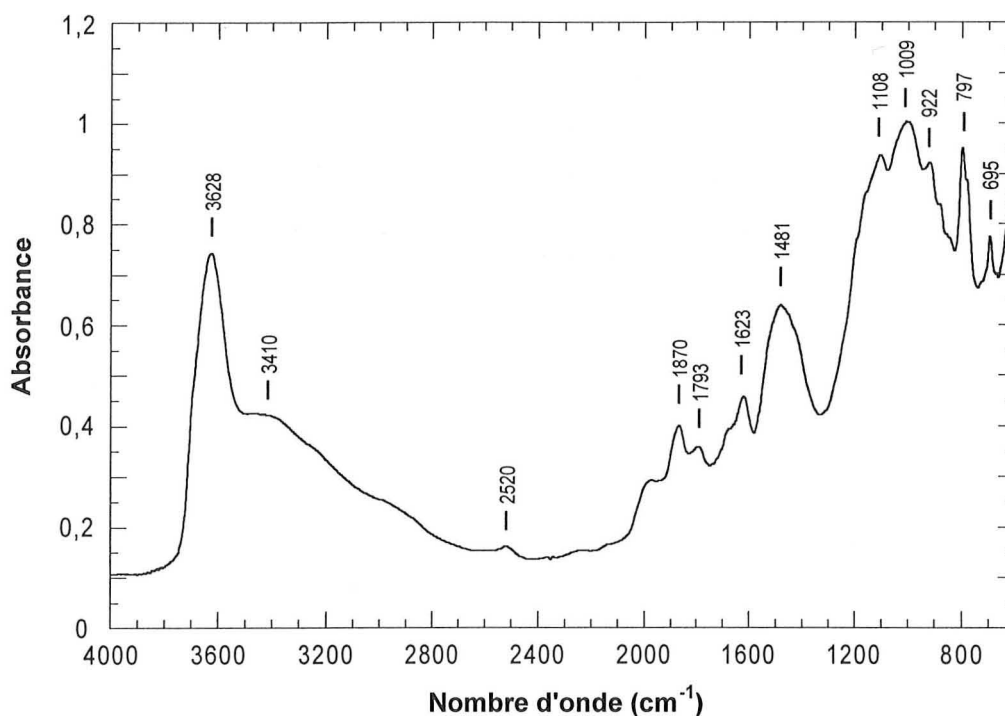


Figure 6.2 : Spectre infrarouge de la bentonite brute SOLÉTANCHE obtenu par spectroscopie infrarouge à transmission



- 464 - 522 - 622  $\text{cm}^{-1}$  : élongation Al—O et déformation Si—O de la montmorillonite
  - 696  $\text{cm}^{-1}$  : quartz
  - 778 - 796  $\text{cm}^{-1}$  : Si—O du quartz
  - 916  $\text{cm}^{-1}$  : déformation O—H entouré par deux  $\text{Al}^{3+}$
  - 1043  $\text{cm}^{-1}$  : Si—O—Si
- } montmorillonite
- 1481  $\text{cm}^{-1}$  : élongation  $\text{CO}_3^{--}$  des carbonates
  - 1642  $\text{cm}^{-1}$  : déformation H—O—H de l'eau
  - 3466  $\text{cm}^{-1}$  : élongation O—H de l'eau
  - 3634  $\text{cm}^{-1}$  : élongation O—H des OH structuraux de la montmorillonite



**Figure 6.3 :** Spectre infrarouge de la bentonite brute SOLÉTANCHE obtenu par spectroscopie infrarouge associée à la réflexion diffuse

- 695  $\text{cm}^{-1}$  : quartz
  - 797  $\text{cm}^{-1}$  : Si—O du quartz
  - 922  $\text{cm}^{-1}$  : déformation O—H entouré par deux  $\text{Al}^{3+}$
  - 1009  $\text{cm}^{-1}$  : Si—O—Si
  - 1108  $\text{cm}^{-1}$  : Si—O—Si
- } montmorillonite
- 1481  $\text{cm}^{-1}$  : élongation  $\text{CO}_3^{--}$  des carbonates
  - 1623  $\text{cm}^{-1}$  : déformation H—O—H de l'eau
  - 1793 - 1870  $\text{cm}^{-1}$  : harmoniques ou combinaisons Si—O—Si de la montmorillonite
  - 3410  $\text{cm}^{-1}$  : élongation O—H de l'eau
  - 3628  $\text{cm}^{-1}$  : élongation O—H des OH structuraux de la montmorillonite

## I.2 La montmorillonite Na

Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption de micropolluants organiques sur le géomatériau ÉCOSOL (ciment / montmorillonite / charbon actif), il est, dans un premier temps, nécessaire d'étudier séparément chaque constituant à l'état pur. Il a donc fallu purifier la montmorillonite puis la rendre homoionique.

### I.2.1 Purification de la montmorillonite

L'argile brute est tout d'abord débarrassée de l'essentiel de ses impuretés par dispersion dans une solution de NaCl  $10^{-2}$  M à raison de 30 g.l<sup>-1</sup> d'argile brute, suivie d'une centrifugation à 15000 tr.min<sup>-1</sup> (soit environ 20000 g) pendant 15 min.

La montmorillonite est ensuite rendue homoionique Na par mise en contact deux fois 24 h avec des solutions NaCl 1 M. L'excès de sel est alors enlevé par lavages successifs à l'eau déminéralisée (entre 5 et 7 rinçages sont nécessaires) jusqu'à disparition des ions Cl<sup>-</sup> dans les eaux de rinçage (test au nitrate d'argent). Elle est ensuite lyophilisée et conservée dans des flacons fermés.

La pureté minéralogique est enfin vérifiée par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge (figures 6.4 et 6.5). L'essentiel des impuretés, notamment le quartz, a bien été éliminé. La montmorillonite Na se présente à pression et température ambiante sous deux états d'hydratation différents (1 et 2 couches).

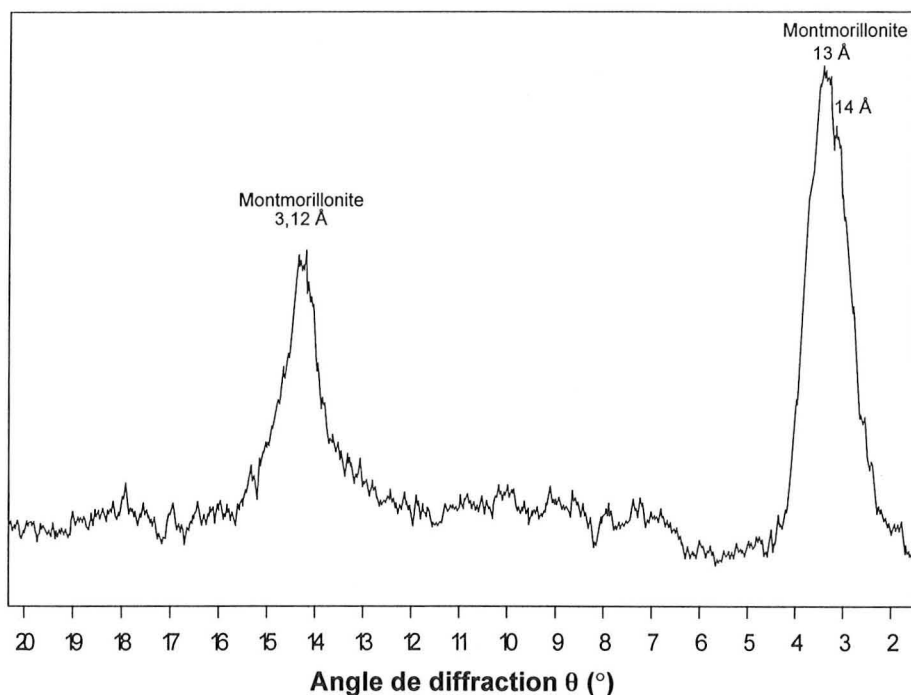
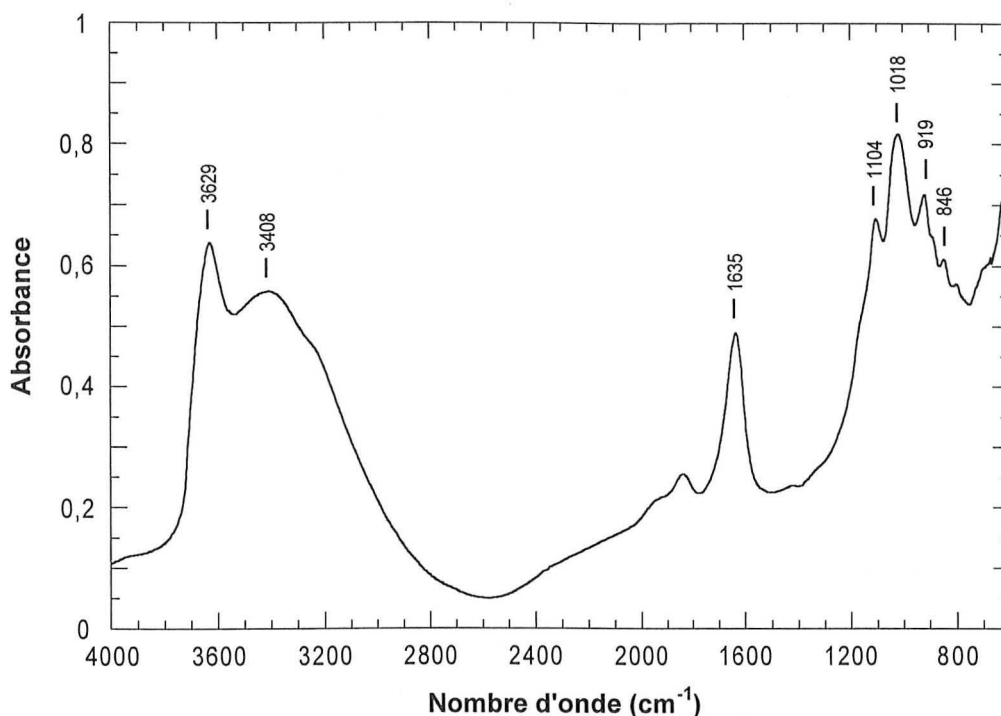


Figure 6.4 : Spectre de diffraction des rayons X de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE



**Figure 6.5 :** Spectre infrarouge de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE obtenu par spectroscopie infrarouge associée à la réflexion diffuse

846 $\text{cm}^{-1}$	: déformation O—H entouré par $\text{Al}^{3+}$ et $\text{Mg}^{2+}$	} montmorillonite
919 $\text{cm}^{-1}$	: déformation O—H entouré par deux $\text{Al}^{3+}$	
1018 $\text{cm}^{-1}$	: Si—O—Si	
1104 $\text{cm}^{-1}$	: Si—O—Si	
1635 $\text{cm}^{-1}$	: déformation O—H de l'eau	
3408 $\text{cm}^{-1}$	: élongation O—H de l'eau	
3629 $\text{cm}^{-1}$	: élongation O—H des OH structuraux de la montmorillonite	

### 1.2.2 Détermination de la formule structurale

Pour déterminer la formule structurale de la montmorillonite, il est nécessaire de connaître :

- l'analyse chimique moyenne en % d'oxyde (tableau 6.2) ;
- la mesure de la capacité d'échange cationique ainsi que le dosage des espèces échangées en solution (tableau 6.3) ;
- le rapport des teneurs de l'aluminium en position tétraédrique et octaédrique  $^{\text{IV}}\text{Al}/^{\text{VI}}\text{Al}$  ; celui-ci est déterminé par MAS-RMN de  $^{27}\text{Al}$ . Cette mesure a été effectuée à l'université de Milwaukee chez M. FRIPIAT aux USA sur un spectromètre RMN de 500 MHz.

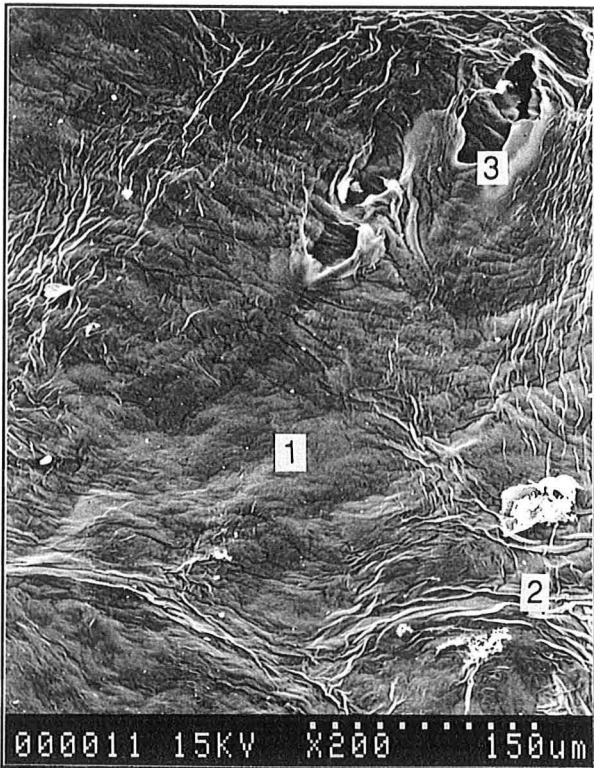


Photo 1

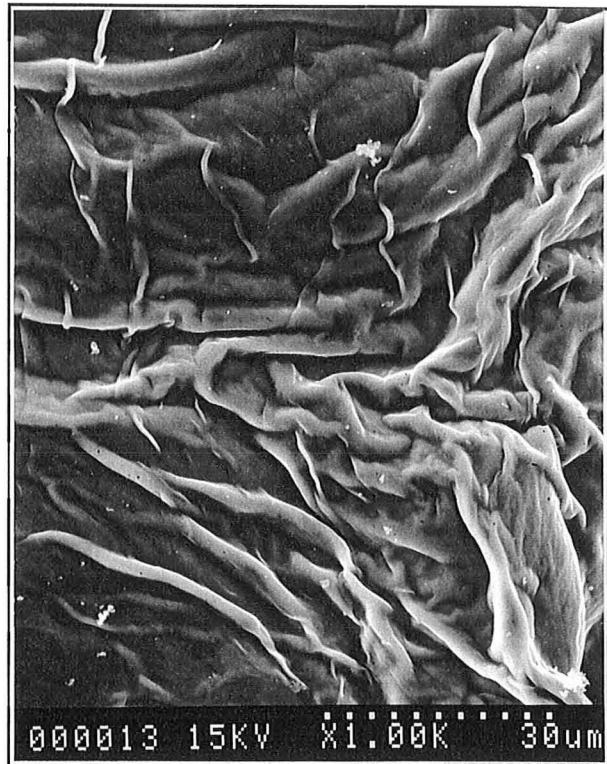


Photo 2 : agrandissement photo 1 zone 2

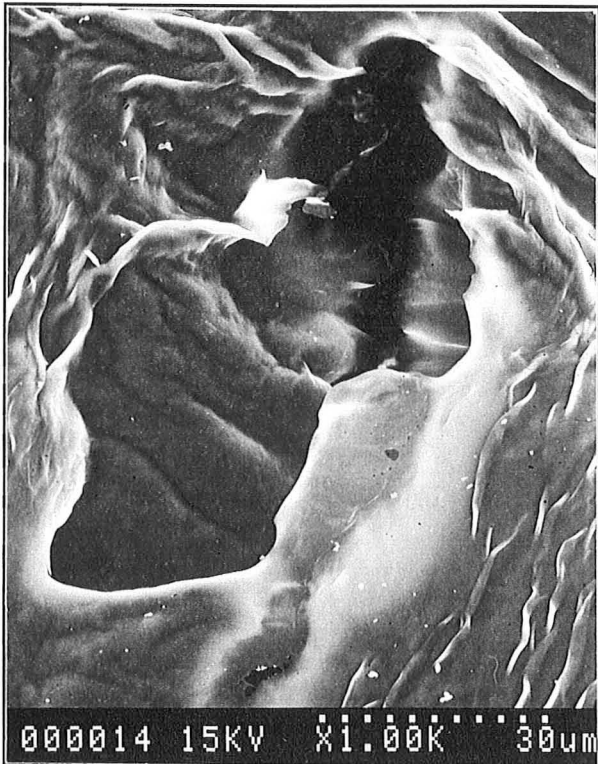


Photo 3 : agrandissement photo 1 zone 3

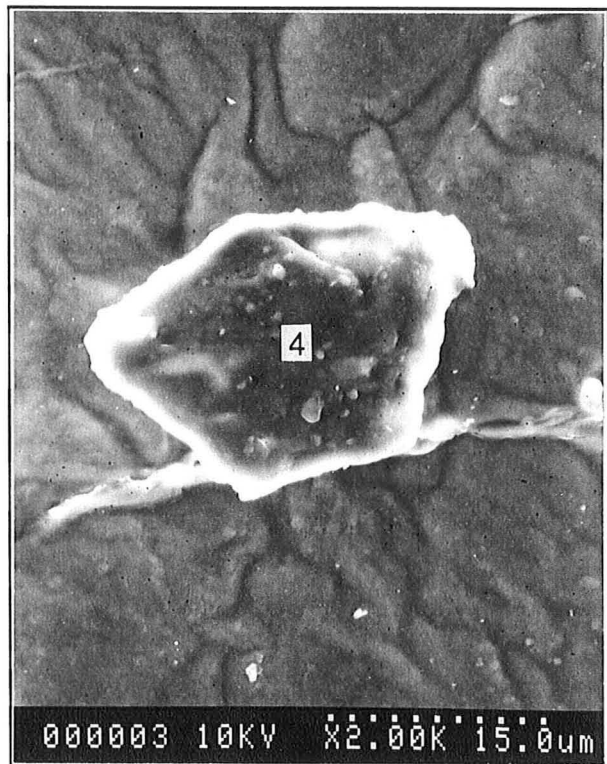
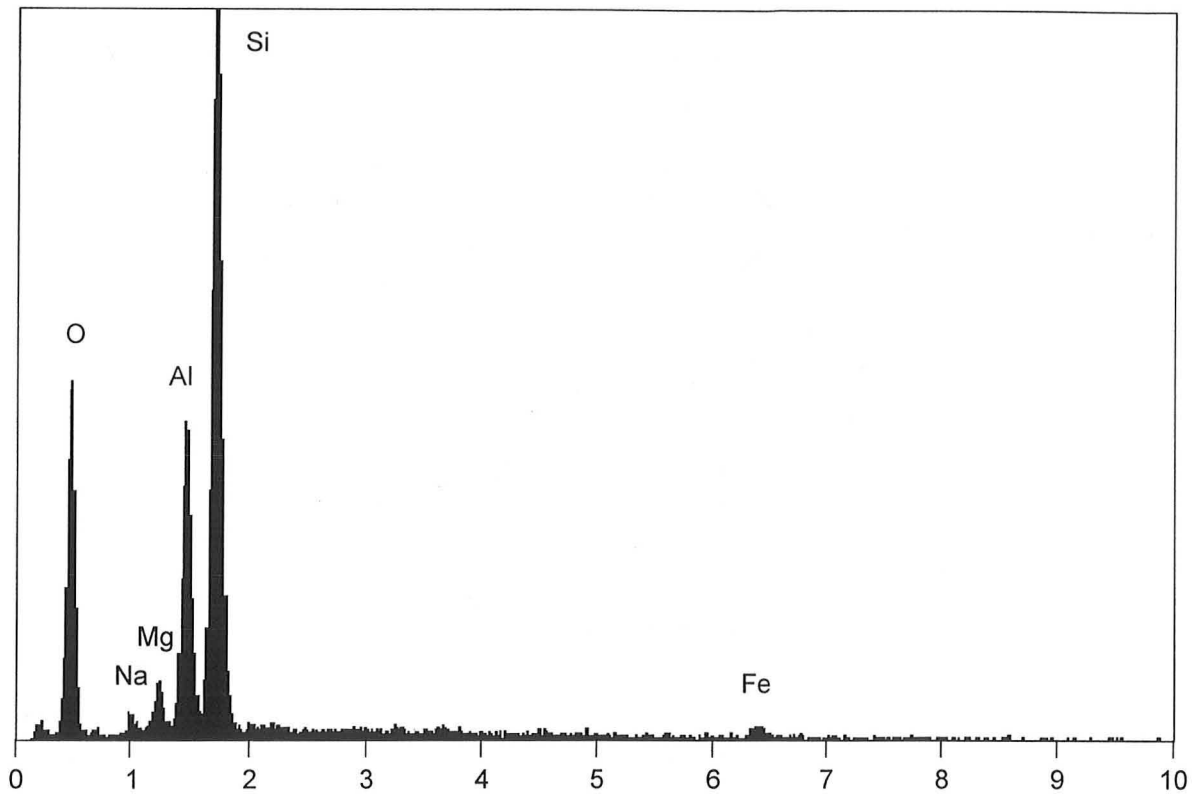
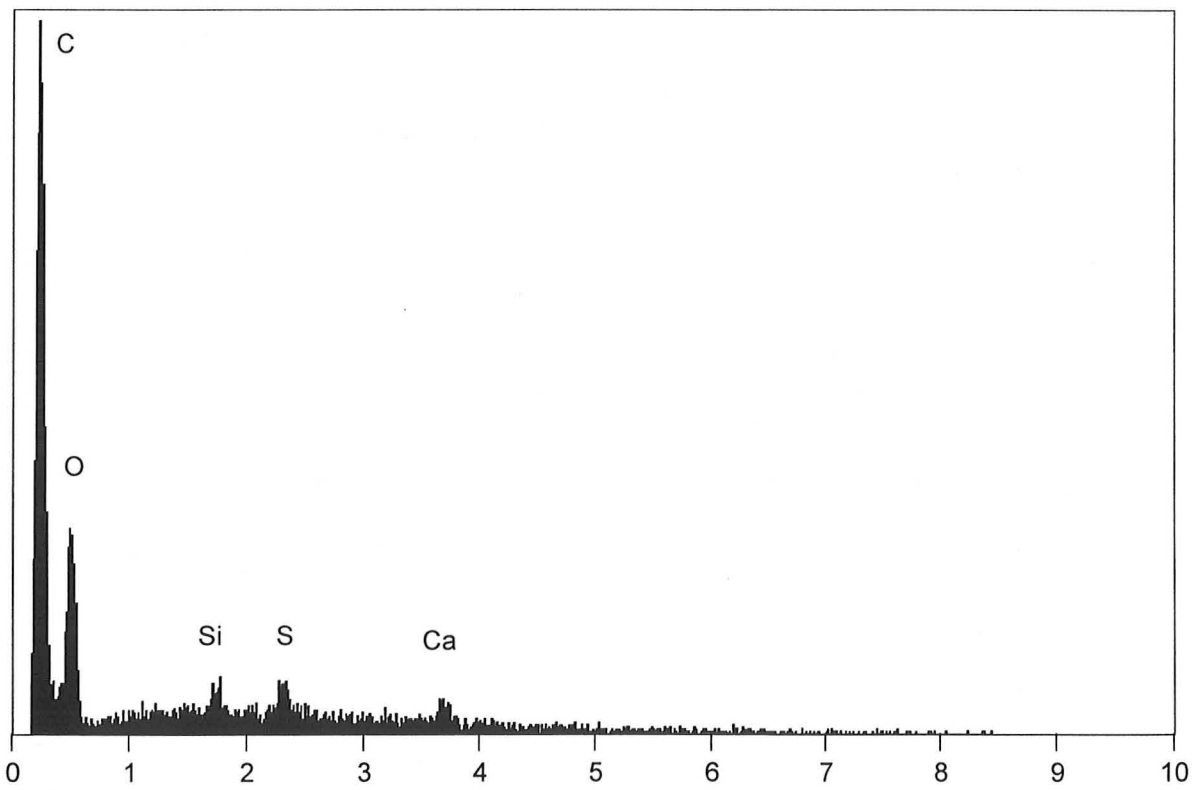


Photo 4

Figure 6.6 : MEB de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE



Spectre 1 : photo 1 - zone 1



Spectre 2 : photo 4 - zone 1

**Figure 6.6 bis** : Analyses ponctuelles de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE obtenue par fluorescence d'émission X

## 6. Caractérisation des constituants de base

Il est également intéressant de disposer d'analyses chimiques ponctuelles, obtenues soit en microscopie électronique à balayage par fluorescence d'émission X des électrons (figures 6.6 et 6.6 bis), soit en microsonde électronique.

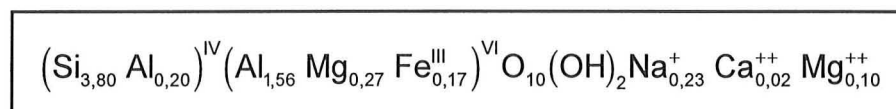
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.	TOTAL
53,32	20,82	3,16	traces	3,49	0,29	1,67	0,17	0,10	0,05	16,79	<b>99,86</b>

**Tableau 6.2** : Composition chimique moyenne en % d'oxydes de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE

Ions échangés	Concentration dans la solution d'équilibre	CEC correspondante de la montmorillonite
Na <sup>+</sup>	156 mg.l <sup>-1</sup>	50,87 meq/100 g
K <sup>+</sup>	8,6 mg.l <sup>-1</sup>	1,65 meq/100 g
Ca <sup>++</sup>	32,3 mg.l <sup>-1</sup>	12,08 meq/100 g
Mg <sup>++</sup>	65,7 mg.l <sup>-1</sup>	40,53 meq/100 g
Ba <sup>++</sup>	0,11 mg.l <sup>-1</sup>	0,01 meq/100 g
<b>TOTAL</b>		<b>105,14 meq/100 g</b>

Masse de montmorillonite : 400,2 mg  
Volume de solution : 30 ml  
CEC mesurée : **106,8 meq/100 g**  
(par dosage de l'ion cobaltihexamine)

**Tableau 6.3** : CEC de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE et composition de la solution d'équilibre après échange avec l'ion cobaltihexamine



	Calculé à partir de la formule	Mesuré
CEC	126 meq/100 g	106 meq/100 g
Na <sup>+</sup>	62 meq/100 g	51 meq/100 g
Ca <sup>++</sup>	12 meq/100 g	12 meq/100 g
Mg <sup>++</sup>	52 meq/100 g	41 meq/100 g
<sup>IV</sup> Al/ <sup>VI</sup> Al	12,5 %	10,5 à 11 %

**Tableau 6.4** : Formule structurale de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE

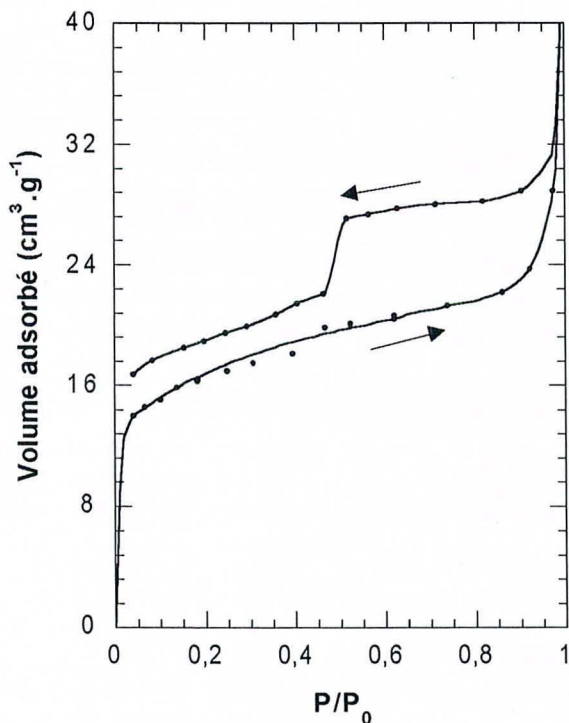
La formule structurale de la montmorillonite ainsi déterminée est présentée dans le tableau 6.4. Les faibles différences obtenues entre les résultats théoriques et les valeurs expérimentales sont probablement à attribuer à la présence en très faible quantité d'un

carbonate (cf. figure 6.6 et 6.6 bis : photo 4 et spectre 2). La montmorillonite obtenue n'est pas homoionique Na ; du magnésium et dans une moindre mesure du calcium sont également présents dans l'espace interfoliaire. Ceci est dû à la présence d'un carbonate dans la bentonite brute ; celui-ci a été en partie dissous au cours des différents lavages de la montmorillonite pendant sa purification. Dans ces conditions, les ions magnésium ont plus d'affinité que le sodium pour les feuillets : la montmorillonite est partiellement rééchangée.

### 1.2.3 Détermination de la texture à l'état sec

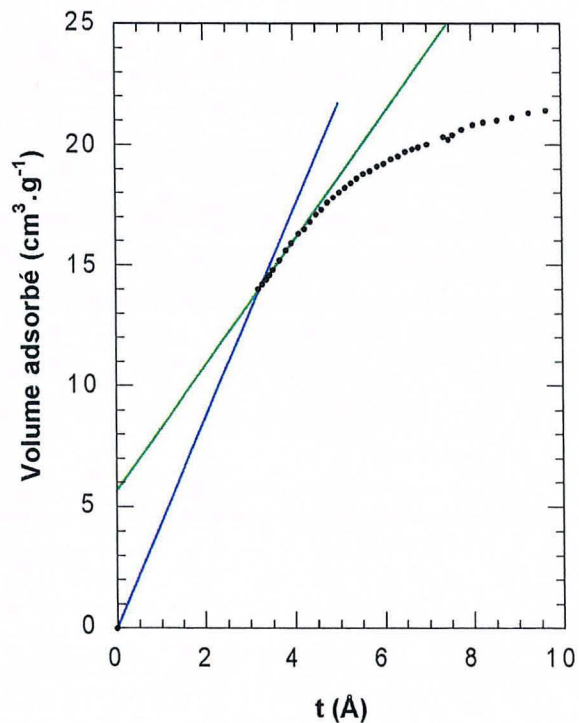
De façon générale, pour étudier et comprendre l'adsorption de micropolluants sur un solide, il est nécessaire de connaître les propriétés texturales de l'adsorbat à l'état sec que l'on considérera comme l'état de référence (état initial). Dans le cas de la montmorillonite, cette étude devrait également permettre une meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation et la comparaison d'échantillons de sources différentes.

L'étude de la texture de la montmorillonite à l'état sec a été effectuée par volumétrie d'adsorption d'azote à 77 K. La montmorillonite est préalablement dégazée à 100 °C pendant 18 heures ; la perte de masse est de 7,3 %. L'isotherme (figure 6.7) est tracée à partir de points expérimentaux correspondant à des pressions relatives variant entre 0,04 et 1 en adsorption et entre 1 et 0,04 en désorption.



**Figure 6.7** : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur la montmorillonite purifiée

SOLÉTANCHE



**Figure 6.8** : t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur la montmorillonite purifiée

SOLÉTANCHE

## 6. Caractérisation des constituants de base

Le début de la courbe indique que le solide est microporeux. La forme des courbes d'adsorption et de désorption montre que ce solide présente une mésoporosité peu importante et une macroporosité, plus développée, résultant de l'empilement des tactoïdes entre eux. Le fait que la courbe de désorption ne rejoigne jamais la courbe d'adsorption est très souvent observé dans l'étude des argiles gonflantes : ce phénomène est dû à la modification des propriétés superficielles des tactoïdes (augmentation de la surface spécifique) lorsque ceux-ci sont soumis à de fortes pressions relatives de gaz.

### Calcul de la surface spécifique

La surface spécifique de la montmorillonite a été déterminée par la méthode BET :

- Surface BET =  $60,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- Constante énergétique  $C = 948$

### Étude de la microporosité (méthode du t-plot de DE BOER)

Dans le cas de l'adsorption d'azote à 77 K sur la montmorillonite, on trouve (figure 6.8) :

- Volume microporeux =  $5,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (ordonnée à l'origine) soit  $0,0087 \text{ cm}^3 \text{ liq} \cdot \text{g}^{-1}$
- Surface équivalente microporeuse =  $4,37 \times V_{mic} = 24,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- Surface hors micropores =  $15,47 \times \alpha = 40,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$   
où  $\alpha$  est la pente de la droite

## 1.2.4 Étude du gonflement intracristallin de la montmorillonite soumise à des pressions croissantes de vapeur d'eau

Le but de la présente recherche est d'étudier le mécanisme de gonflement intracristallin de la montmorillonite lorsqu'elle est soumise à des pressions de vapeur d'eau croissantes et jusqu'à des valeurs voisines de 0,90. La gravimétrie d'adsorption d'eau est une technique particulièrement adaptée à l'étude de l'interface solide-vapeur d'eau. Elle permet de suivre l'évolution de la quantité adsorbée ou du volume adsorbé en fonction de la pression relative de vapeur d'eau.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'eau sur la montmorillonite (figure 6.9) présente quelques petits accidents au début de la courbe, mais ceux-ci sont moins marqués que ceux que l'on observe habituellement sur la montmorillonite Na du Wyoming (figure 6.10) précédemment étudiée au laboratoire (BÉREND, 1991). La montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE semble s'ouvrir assez rapidement, et ceci de façon continue (pas d'accident très marqué). Ceci est probablement dû au fait que la montmorillonite est partiellement magnésienne et légèrement calcique.



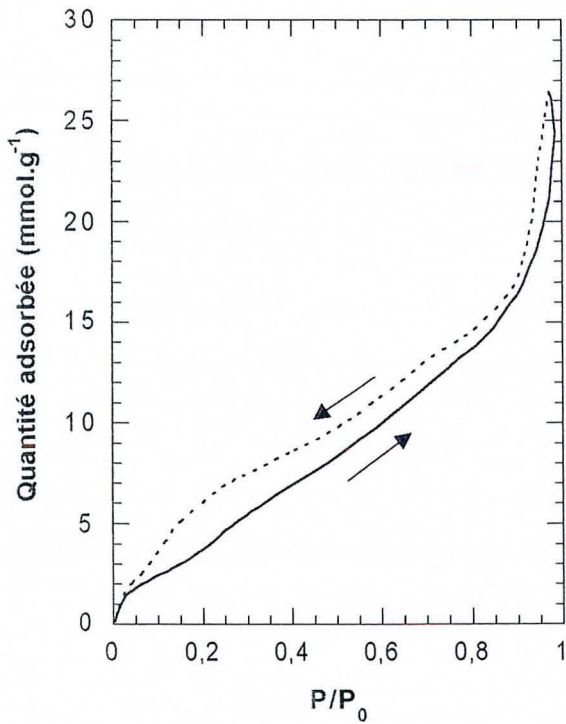


Figure 6.9 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite purifiée

SOLETANCHE

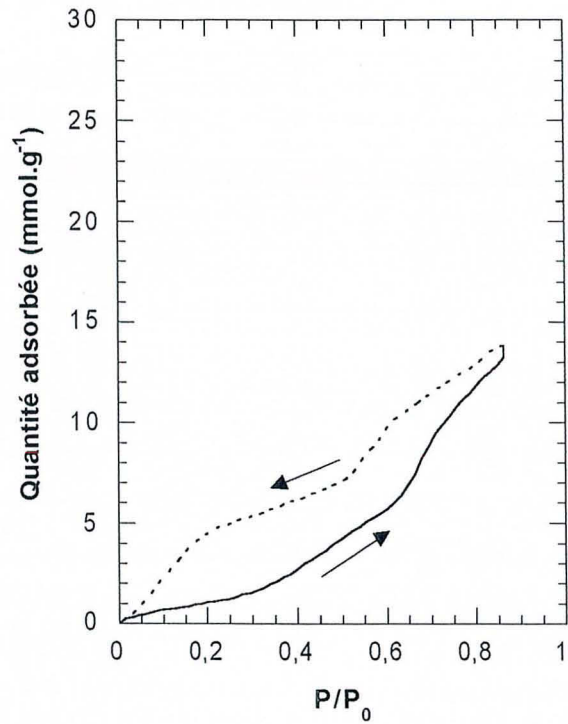


Figure 6.10 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite Na du

WYOMING

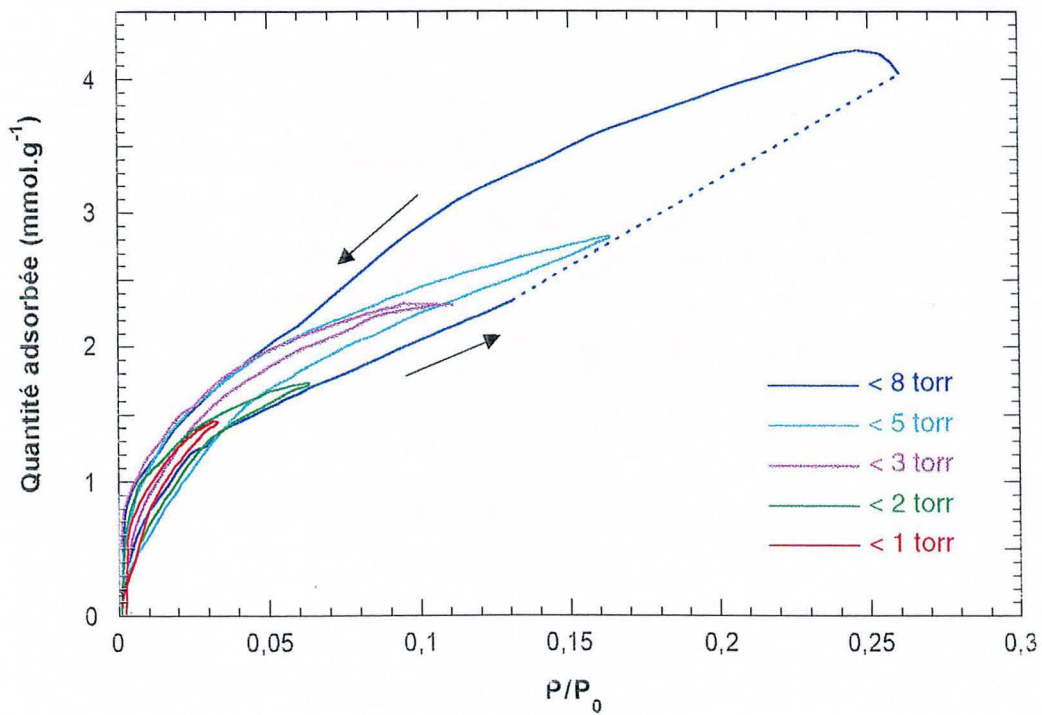


Figure 6.11 : Cycles d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite purifiée

SOLETANCHE

Afin de confirmer cette observation, différents cycles d'adsorption-désorption d'eau, à  $P/P_0$  croissants, ont été faits sur la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE (figure 6.11). Ils confirment le fait que l'ouverture de la montmorillonite est précoce et ensuite progressive jusqu'à deux couches d'eau. La boucle d'hystérèse augmente progressivement avec  $P/P_0$  croissants.

Des mesures de diffraction des rayons X en atmosphère contrôlée ont également été réalisées au CRPG. La figure 6.12 présente l'évolution des spectres de diffraction des rayons X en atmosphère contrôlée pour des pressions relatives inférieures à 0,4. L'échantillon de départ (sous vide pendant 72 h) présente un pic bien défini ( $\theta = 5,048^\circ$ ), correspondant à une distance basale de 10,17 Å. Dès  $P/P_0 = 0,1$ , le pic s'élargit vers les petits angles, ce qui montre un début d'hydratation. Pour  $P/P_0 = 0,2$ , le pic est large avec deux sous-composantes correspondant à des distances de 11,24 Å et 12,45 Å (respectivement  $\theta = 4,563^\circ$  et  $4,119^\circ$ ). Ces valeurs montrent qu'une proportion importante des feuillets sont déjà dans l'état hydraté à 1 couche. Pour  $P/P_0 = 0,3$  et  $0,4$ , le pic à 12,45 Å se développe et se déplace vers 13 Å : on peut penser que l'on a principalement un état hydraté à 1 couche avec de faibles proportions d'états à 0 couche et 2 couches. À partir de  $P/P_0 \geq 0,6$  (figure 6.13), le pic est largement déplacé vers 14,5 Å ( $\theta = 3,539^\circ$ ), ce qui suggère une prédominance de l'état hydraté à 2 couches. Pour  $P/P_0 = 0,98$ , le pic à 15,3 Å ( $\theta = 3,355^\circ$ ) étant très fin, on peut penser que le système est principalement sous l'état hydraté à 2 couches. Les deux pics très fins à  $\theta = 7,207^\circ$  et  $14,53^\circ$  que l'on observe sur tous les spectres sont dus à la kaolinite, préalablement ajoutée comme étalon interne.

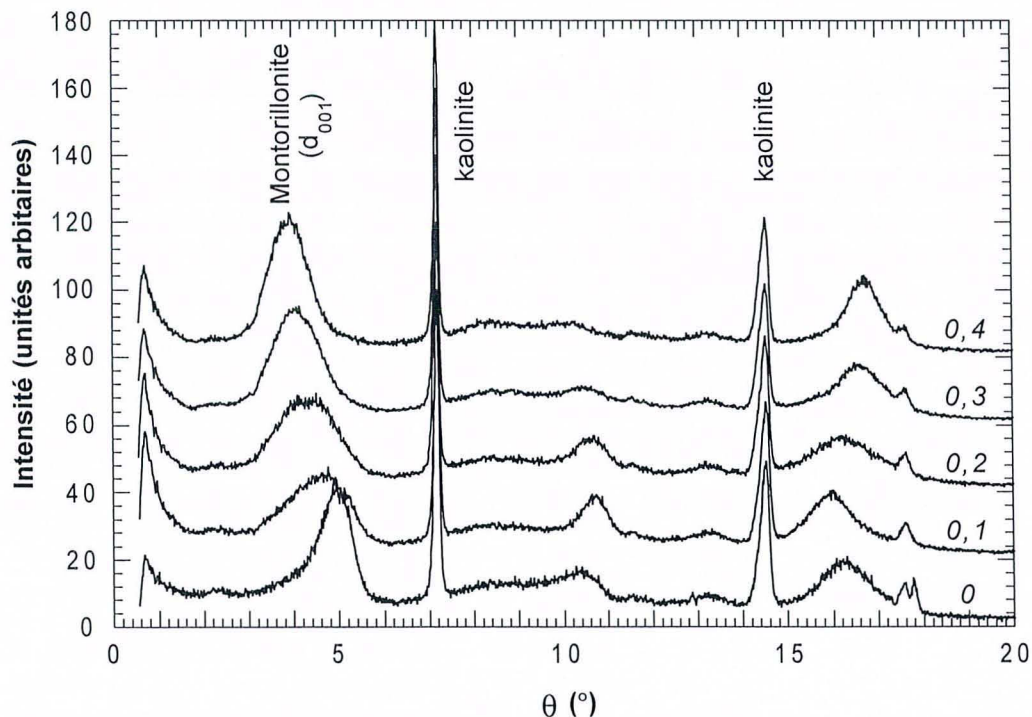


Figure 6.12 : Spectres de diffraction des rayons X en atmosphère contrôlée de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE pour des  $P/P_0 \leq 0,4$

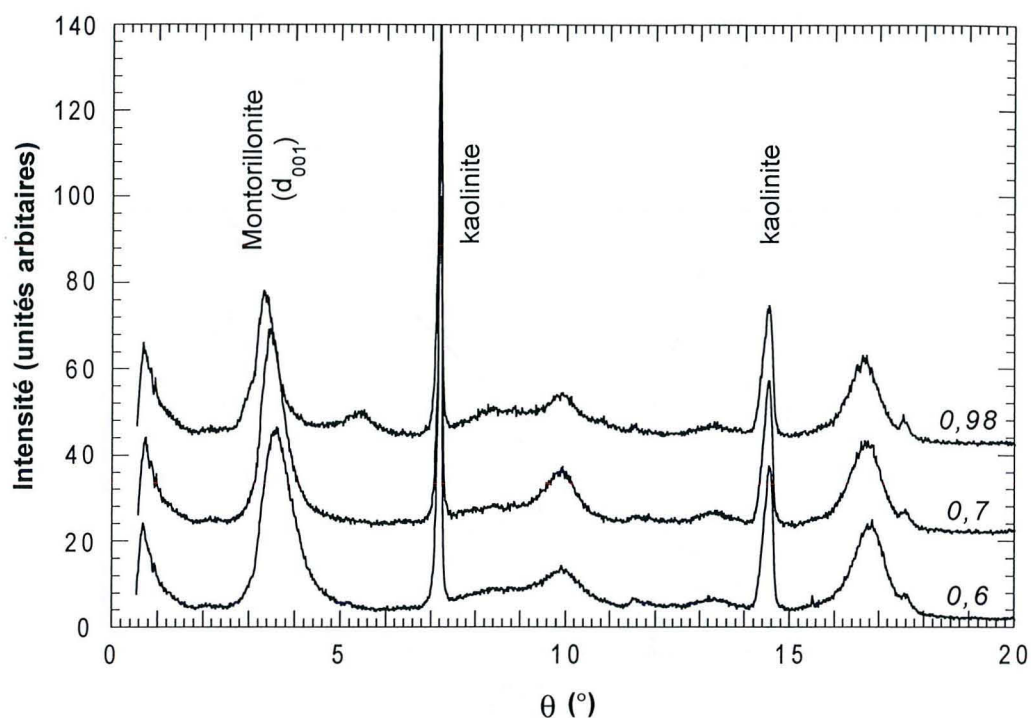


Figure 6.13 : Spectres de diffraction des rayons X en atmosphère contrôlée de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE pour des  $P/P_0 \geq 0,6$

### 1.2.5 Étude du comportement dans l'eau

La microcalorimétrie d'immersion dans l'eau permet de suivre l'évolution de la chaleur d'immersion d'un solide dans l'eau en fonction du prérecouvrement en eau. Il est possible de déterminer la surface spécifique externe du solide immergé dans l'eau en utilisant la méthode de HARKINS et JURA pour les fortes valeurs de prérecouvrement.

La montmorillonite a été dégazée 5 heures à 100 °C sous un vide de  $10^{-3}$  mm Hg (0,13 Pa) ; la cellule d'immersion contenait une solution de NaCl à  $10^{-3}$  M afin d'éviter tout effet parasite lié au phénomène de dissolution. La courbe représentant l'évolution de l'enthalpie d'immersion en fonction de la pression relative de prérecouvrement est présentée sur la figure 6.14.

Si l'on considère que la valeur de l'enthalpie d'immersion à l'asymptote vaut environ  $15 \text{ J.g}^{-1}$ , on trouve une surface externe des tactoïdes voisine de  $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette valeur est représentative de la taille des tactoïdes dans l'état final c'est-à-dire le solide immergé dans l'eau (4 à 5 feuillets par tactoïdes).

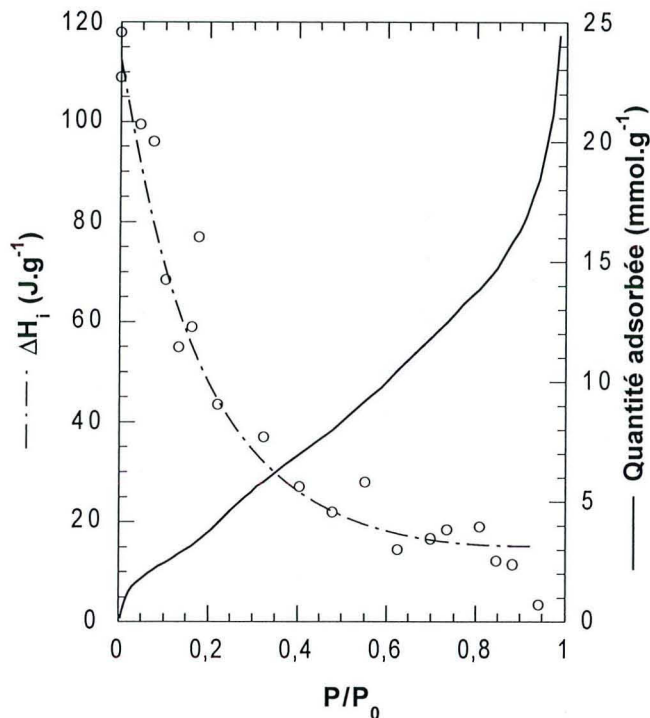


Figure 6.14 : Enthalpie d'immersion en fonction de la pression relative de précouvreurment de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE

### 1.2.6 Interprétation de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau

Connaissant la surface externe dans l'eau, il est alors possible, par analogie aux travaux présentés par CASES et al. (CASES et al., 1992 et 1997 ; BÉREND et al., 1995) d'interpréter les différents accidents observables sur la courbe d'adsorption de vapeur d'eau obtenue par gravimétrie d'adsorption. Jusqu'à une pression relative  $P/P_0 \approx 0,03$ , l'adsorption de la vapeur d'eau sur la montmorillonite se fait rapidement ; la quantité adsorbée augmente ensuite plus lentement. De l'expérience acquise, on peut penser que :

- jusqu'aux pressions relatives voisines de 0,03, la courbe correspond à l'adsorption des molécules d'eau sur la surface externe des tactoïdes jusqu'à une valeur voisine de  $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  : point B de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau  $Q_a = 1,35 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (les tactoïdes sous l'effet de la vapeur d'eau se délitent) ;
- pour des pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,5 : l'eau pénètre dans une partie de l'espace interfoliaire (environ 50 %) pour donner progressivement des états à une ou deux couches d'eau et s'adsorbe sur les faces externes pour donner une bicouche ;
- pour des pressions relatives supérieures à 0,5 : le système tend à prendre un état interfoliaire à deux couches de plus en plus homogène en fonction de la pression relative, en même temps que sur les faces externes se forment une troisième et une quatrième couches d'eau.

## II LES DIFFÉRENTS CHARBONS ACTIFS

Les charbons actifs doivent essentiellement leurs propriétés d'adsorption exceptionnelles ainsi que leur caractère versatile à leur texture et à leur chimie de surface très spécifiques. En effet, lors de la phase d'activation, une structure microporeuse et éventuellement mésoporeuse très importante se développe et de nombreux groupes chimiques de nature et de complexité très diverses sont créés en bordure des feuillets graphitiques. Pour comprendre les mécanismes d'adsorption de micropolluants sur les charbons actifs afin notamment de définir des critères de choix, il est nécessaire avant toute autre étude de caractériser le plus finement possible les cinq charbons actifs qui ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Ceci permettra également de définir un état de référence qui servira pour les études d'adsorption.

Les cinq charbons actifs, qui ont été étudiés dans le cadre de ce travail, ont été préalablement lavés deux fois dans de l'eau ultra-pure afin d'éliminer la fraction soluble des cendres qu'ils contiennent.

### II.1 Étude des propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales permet d'obtenir des renseignements sur la nature et les teneurs des principaux hétéroatomes (analyses chimiques) et d'avoir une première idée de la nature des groupes chimiques dans lesquels ils sont impliqués (analyses thermiques à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge).

#### II.1.1 Analyses chimiques

Les analyses chimiques élémentaires des cinq charbons actifs étudiés ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. Les différentes teneurs (pourcentage en poids) en carbone, hydrogène, oxygène et azote sont présentées dans le tableau 6.5. Le soufre a également été dosé ; il n'est pas présent de façon significative (< 0,3 %).

	TK	25K	W35	CX	CN1-FF
Activation	vapeur	vapeur	vapeur	chimique	chimique
C (%)	86,30	86,53	81,36	87,32	67,25
H (%)	0,96	0,62	0,94	1,80	2,03
O (%)	4,75	4,01	7,45	6,84	20,33
N (%)	0,52	0,48	0,47	0,34	< 0,30

**Tableau 6.5 :** Analyses chimiques élémentaires des différents charbons actifs

## 6. Caractérisation des constituants de base

Les charbons activés par voie chimique se singularisent par des teneurs importantes en hydrogène, révélant la présence de nombreux groupes de surface contenant cet élément. La très forte teneur en oxygène du charbon actif CN1-FF montre que cet échantillon a été très fortement oxydé au cours du traitement.

Parmi les charbons activés à la vapeur, le TK et le 25K, qui proviennent du même matériau source, présentent des compositions chimiques très voisines. Le 25K apparaît comme étant légèrement moins oxydé que le TK ; sa teneur en hydrogène est également plus faible. Le charbon W35 se distingue, quant à lui, par une importante teneur en oxygène et une faible teneur en hydrogène, révélant ainsi une composition de surface différente.

### II.1.2 Analyses thermiques à cinétique contrôlée couplées à la spectrométrie de masse

Les analyses thermiques à cinétique contrôlée couplées à la spectrométrie de masse des cinq charbons actifs ont été effectuées pour permettre l'interprétation dans de bonnes conditions des analyses présentées ultérieurement sur la désorption thermique des polluants adsorbés. Ces analyses renseignent également sur la quantité de groupements de surface qui se décomposent lors d'une montée en température et peuvent donc être utilisées en complément des analyses chimiques et des titrages potentiométriques pour connaître la nature des différents groupements de surface des cinq charbons actifs étudiés.

La figure 6.15 présente l'évolution de la température en fonction du temps d'analyse pour les cinq échantillons après normation par la masse d'échantillon initialement présente dans la cellule de mesure.

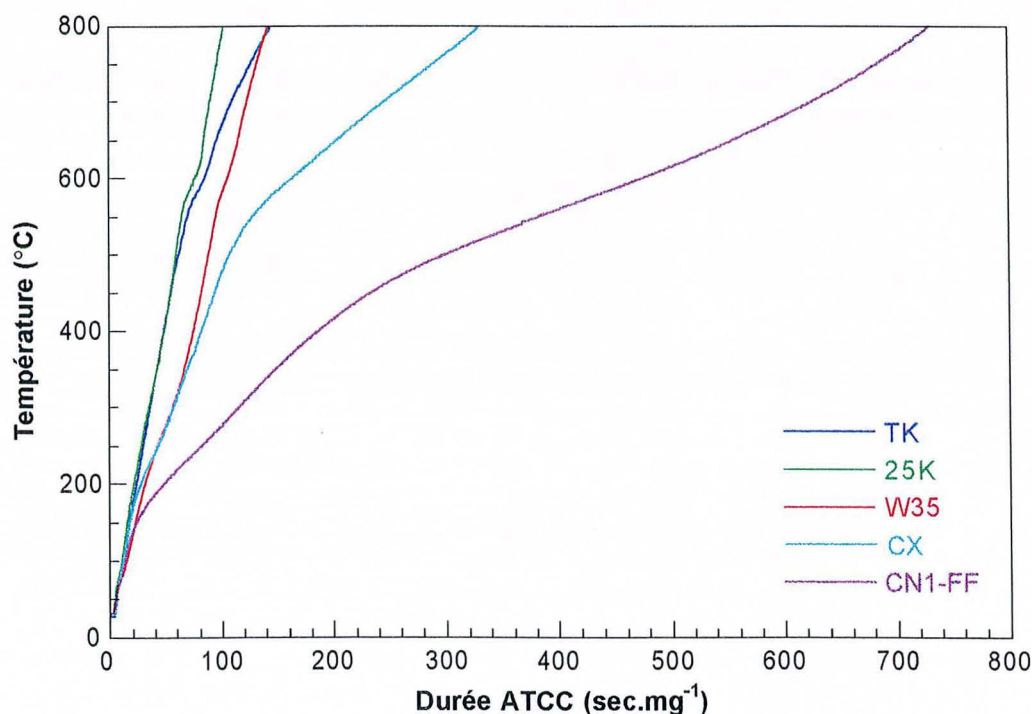
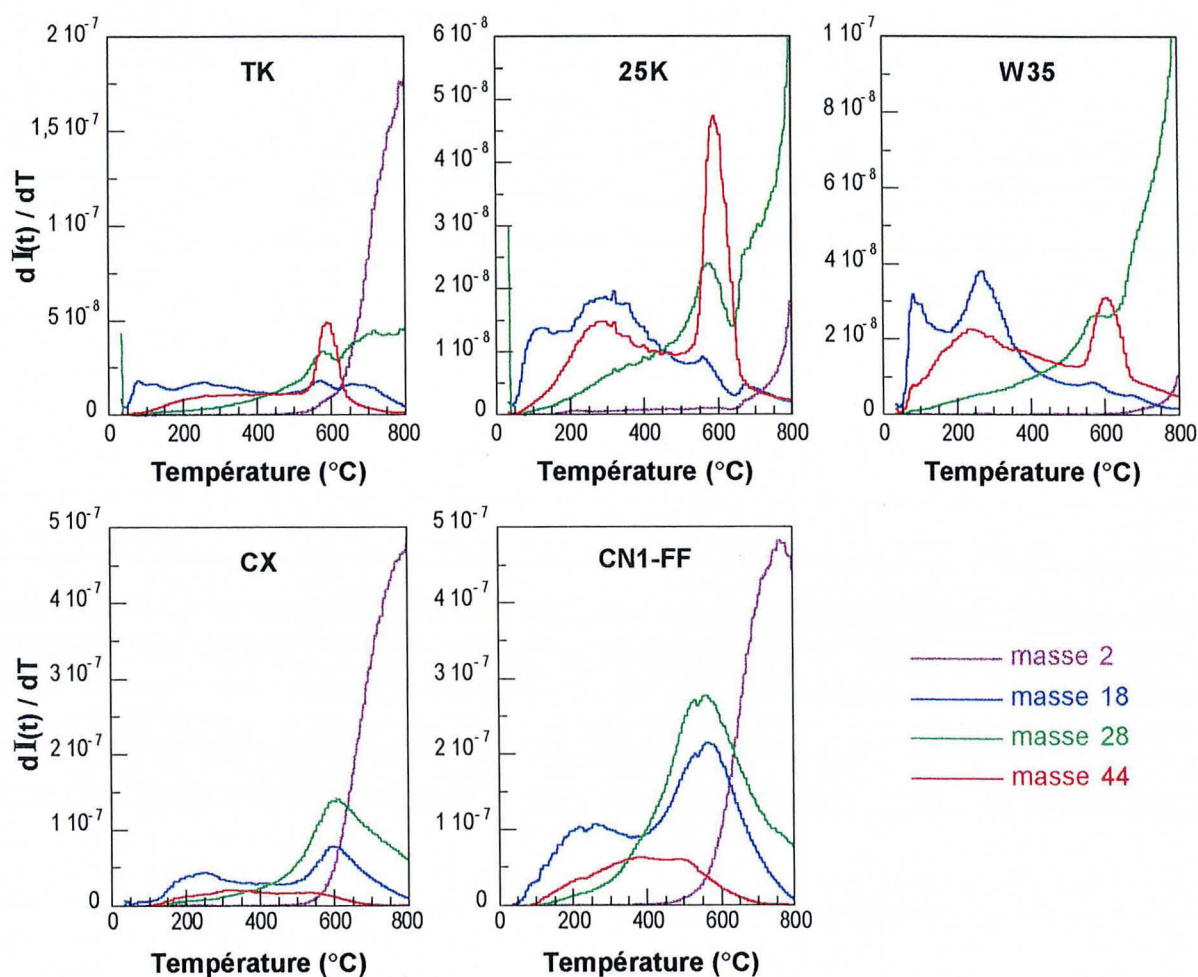


Figure 6.15 : Profils de température au cours des ATCC des cinq charbons actifs

Les charbons activés par voie chimique se distinguent nettement de ceux activés à la vapeur ; ils présentent les temps d'analyse les plus longs ce qui traduit un départ de plus d'espèces et est donc en accord avec les données de l'analyse chimique. Les trois charbons activés à la vapeur ont des profils de température très voisins ; les charbons TK et 25K ne diffèrent qu'au delà de 500 °C.

La figure 6.16 présente l'évolution des masses 2, 18, 28 et 44 en fonction de la température pour les cinq adsorbants. Afin de s'affranchir des problèmes liés à la non-linéarité du profil de température, on a intégré les intensités instantanées  $i(t)$  par rapport au temps pour obtenir  $I(t)$ , puis dérivé par rapport à la température. Les masses 2, 18 et 44 correspondent ici aux dégagements de  $H_2$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$  respectivement. La masse 28 est due au dégagement des molécules CO, à la descendance de  $CO_2$  par l'ion  $CO^+$  et éventuellement  $N_2$ .



**Figure 6.16** : Évolution des masses 2, 18, 28 et 44 en fonction de la température lors des analyses thermiques à cinétique contrôlée des différents charbons actifs

La figure 6.17 présente l'évolution de la masse 28 ainsi qu'une estimation des composantes CO et  $N_2$ . La composante de la masse 28 due à la descendance de  $CO_2$  par l'ion  $CO^+$  est calculée à partir de la masse 44 en prenant 0,09 comme valeur d'intensité relative entre le  $CO_2$  et l'ion  $CO^+$  (MASS SPECTRAL DATA, 1948) ; d'où :

6. Caractérisation des constituants de base

$$\text{masse}_{28}(\text{total}) = \text{masse}_{28}(\text{CO}) + \text{masse}_{28}(\text{N}_2) + 0,09 \cdot \text{masse}_{44}$$

La masse 14 est supposée ici comme étant uniquement due aux descendances de  $\text{N}_2$  et de CO. Les valeurs des intensités relatives utilisées sont respectivement 0,05 et 0,01 pour  $\text{N}_2$  et CO (MASS SPECTRAL DATA, 1948) ; d'où :

$$\text{masse}_{14}(\text{total}) = \text{masse}_{14}(\text{N}^+) + 0,01 \cdot \text{masse}_{28}(\text{CO})$$

$$\text{masse}_{28}(\text{N}_2) = \frac{\text{masse}_{14}(\text{N}^+)}{0,05} = \frac{\text{masse}_{14}(\text{total}) - 0,01 \cdot \text{masse}_{28}(\text{CO})}{0,05}$$

$$\text{masse}_{28}(\text{CO}) = \frac{5}{4} \cdot \left[ \text{masse}_{28}(\text{total}) - 0,09 \cdot \text{masse}_{44} - \frac{\text{masse}_{14}(\text{total})}{0,05} \right]$$

$$\text{masse}_{28}(\text{N}_2) = \frac{5}{4} \cdot \frac{\text{masse}_{14}(\text{total})}{0,05} - \frac{1}{4} \cdot \left[ \text{masse}_{28}(\text{total}) - 0,09 \cdot \text{masse}_{44} \right]$$

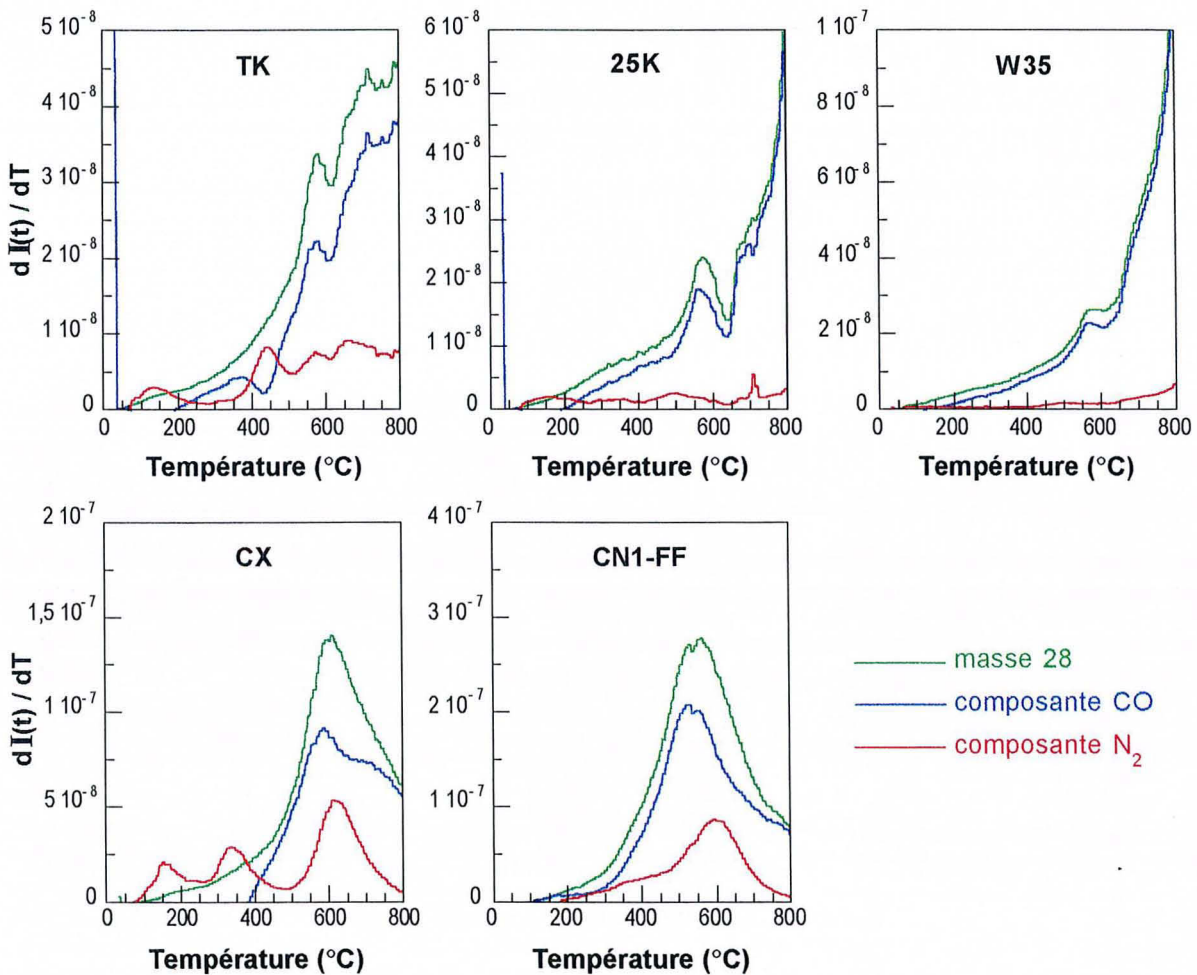


Figure 6.17 : Évolution de la masse 28 et des composantes recalculées CO et  $\text{N}_2$  en fonction de la température lors des analyses thermiques à cinétique contrôlée des différents charbons actifs

Le fait que l'on observe uniquement pour certains charbons actifs des pics importants de  $\text{N}_2$  est dû à l'hypothèse envisagée pour la masse 14 : elle correspond non seulement aux



descendances de CO et N<sub>2</sub> mais également à un dégagement de CH<sub>2</sub> ce qui est confirmé par le profil thermique de la masse 12 (les pics étant aux mêmes températures). La composante recalculée de la masse 28 due au dégagement de CO est en fait sous estimée ; la composante réelle est comprise entre la composante recalculée et la somme des composantes recalculées CO et N<sub>2</sub>.

Selon la nature des espèces dégagées au cours de l'analyse thermique et leurs températures respectives, il est possible de distinguer trois grands types de comportement différents :

- les deux charbons activés par voie chimique (CX et CN1-FF) : ils présentent notamment un important dégagement d'hydrogène à haute température (800 °C), de CO vers 550 °C et de H<sub>2</sub>O à haute température (600 °C) provenant de la destruction de certains groupes chimiques de surface ;
- les charbons 25K et W35 activés à la vapeur d'eau : ils ne présentent ni de dégagement important d'hydrogène à haute température ni de H<sub>2</sub>O vers 600 °C ; on observe un pic de CO<sub>2</sub> bien défini à 600 °C ;
- le charbon TK bien que provenant du même matériau source que le 25K et ayant subi le même type d'activation présente un comportement intermédiaire entre les deux autres : il donne un important dégagement d'hydrogène à haute température tout comme les charbons activés par voie chimique ; les profils thermiques des masses 18, 28 et 44 sont, quant à eux, très semblables à ceux des deux autres charbons activés à la vapeur.

Les analyses chimiques du CN1-FF ont révélé que ce charbon actif se distingue notamment du CX par des teneurs en oxygène et en hydrogène plus importantes. Si l'on compare les résultats des analyses thermiques sur ces deux charbons actifs, on remarque que le dégagement d'hydrogène à haute température est quasiment identique pour les deux charbons ; par contre, le CN1-FF libère quasiment trois fois plus de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O et plus du double de CO que le CX. Les atomes d'hydrogène présents en plus grande quantité dans le CN1-FF sont essentiellement situés en surface associés à des atomes d'oxygène et forment des groupes chimiques de surface qui se décomposent thermiquement en vapeur d'eau.

Les trois charbons activés à la vapeur d'eau présentent deux phases de dégagement de CO<sub>2</sub> : la première à basse température (250 °C) d'importance croissante dans l'ordre TK, 25K et W35 ; la deuxième très bien définie à 600 °C d'importance égale pour le TK et le 25K et plus faible pour le W35. Les quantités de CO dégagées par les trois charbons activés à la vapeur sont plus faibles que celles des deux charbons activés par voie chimique. Vers 600 °C, parallèlement au pic de CO<sub>2</sub>, on observe une diminution de la quantité de CO et de H<sub>2</sub>O ; il se produit alors, en phase gazeuse, la réaction du gaz à l'eau :  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Une partie du pic de CO<sub>2</sub> à 600 °C ne correspond donc pas à un dégagement de CO<sub>2</sub> de la surface des

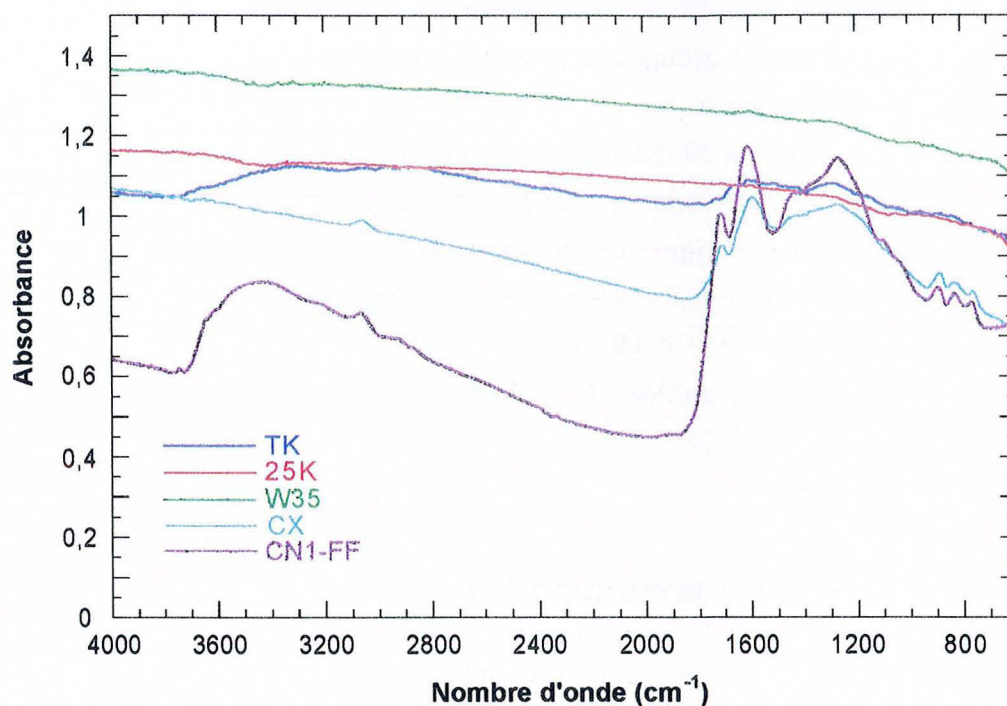
charbons actifs mais à un dégagement de CO qui réagit en phase gazeuse avec la vapeur d'eau. Le fait que ce phénomène ne soit pas visible pour les deux charbons activés par voie chimique est certainement dû à des conditions stœchiométriques non favorables : l'hydrogène est certainement présent en quantité trop importante.

PURI (1970), à partir des travaux de différentes équipes (WALKER et al., 1964 ; RIVIN, 1962 ; BOEHM et al., 1964), a suggéré que le dioxyde de carbone provenait des groupes carboxyliques et de leurs dérivés tels que les lactones alors que le monoxyde de carbone était principalement dû à la décomposition de quinones, hydroquinones et phénols ; l'eau provenant, quant à elle, des hydroquinones et phénols. Ceci permet d'en déduire que les deux charbons activés par voie chimique sont ceux qui possèdent le plus de groupes de surface oxydés acides ; le CN1-FF contient notamment par rapport au CX plus du double de groupes carboxyliques, de lactones et d'hydroquinones et/ou de phénols. Les trois charbons activés à la vapeur d'eau possèdent peu de groupes carboxyliques et de lactones et ce dans l'ordre croissant : TK, 25K et W35. Les études des propriétés chimiques superficielles des cinq charbons actifs notamment la détermination des teneurs en groupes acides et basiques par la méthode de BOEHM (cf. § II.3.1) permettront de préciser et de confirmer ces résultats.

### II.1.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet, entre autre, d'obtenir des renseignements sur la nature des groupes fonctionnels présents à la surface d'un solide. L'interprétation des spectres infrarouges obtenus sur les charbons actifs est cependant assez délicate du fait de la diversité et de la complexité des groupements chimiques impliqués. Combinée à d'autres méthodes d'étude des propriétés structurales et chimiques superficielles, la spectrométrie infrarouge a été très utilisée pour suivre les modifications et caractériser les groupes chimiques de surface des charbons au cours de différents traitements d'activation. La monographie de ZAWADSKI en 1989 constitue une bonne synthèse des différents travaux effectués dans ce domaine. Des incertitudes quant à l'interprétation de certaines bandes d'absorption subsistent néanmoins.

La figure 6.18 présente les spectres infrarouges obtenus en réflexion diffuse sur les cinq charbons actifs. Tout comme ce que l'on avait observé en ATCC-MS, on retrouve des similitudes entre les spectres du 25K et du W35 et également entre ceux du CX et du CN1-FF ; le TK ayant un comportement intermédiaire entre ceux des deux groupes précédents. Les spectres du 25K et du W35 ne présentent pas de pics d'absorption bien définis. Ces deux charbons actifs absorbent de manière importante et de façon continue dans tout le domaine infrarouge. Les charbons actifs CX et CN1-FF présentent de nombreuses bandes d'absorption bien définies dans deux grands domaines distincts : aux faibles nombres d'onde (entre 700 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) et aux forts nombres d'onde (supérieurs à 2800  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure 6.18** : Spectres infrarouges des différents charbons actifs obtenus par spectroscopie infrarouge associée à la réflexion diffuse

Les attributions classiques des différentes bandes sont les suivantes :

- Les trois bandes à 760, 820 et 885  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation hors du plan C—H des noyaux aromatiques mono- ou polysubstitués.
- La zone comprise entre 1000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  est principalement due à des vibrations d'élongation C—O (phénols, groupes carboxyliques, époxydes...). Vers 1000  $\text{cm}^{-1}$ , il est également possible qu'une partie de l'absorption soit due aux vibrations de déformation dans le plan C—H des noyaux aromatiques.
- Le massif vers 1260  $\text{cm}^{-1}$  est essentiellement dû aux vibrations d'élongation C—O—C dans des structures de type lactones.
- Les vibrations d'élongation C—OH des phénols se situent vers 1180 et 1360  $\text{cm}^{-1}$ . Une fraction de l'absorption à 1360  $\text{cm}^{-1}$  est également due aux vibrations de déformation dans le plan O—H. Une très faible fraction de la bande d'absorption à 1360 et probablement de celle à 1600  $\text{cm}^{-1}$  peut également être due à la respiration C=C du noyau aromatique.
- L'absorption vers 1430  $\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations d'élongation C—OH et aux vibrations de déformation dans le plan O—H des groupes carboxyliques. Une faible partie de l'absorption peut également être due aux vibrations de déformation dans le plan des  $\text{CH}_2$ .
- La bande entre 1700 et 1720  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la quasi-totalité de celle à 1600  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des groupes carbonyles (vibrations d'élongation C=O). L'absorption

## 6. Caractérisation des constituants de base

L'absorption à  $1600\text{ cm}^{-1}$  est due aux groupes carbonyles des quinones ; celle à  $1710\text{ cm}^{-1}$  correspond aux groupes carbonyles des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques et des lactones.

- Les bandes à  $2870$ ,  $2925$  et  $2955\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des structures aliphatiques ; elles correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétrique C—H des groupes  $\text{CH}_3$  et antisymétrique des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . L'absorption vers  $3050\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations d'élongation C—H du noyau aromatique.
- Le massif compris entre  $3400$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  est dû aux vibrations d'élongation O—H de l'eau moléculaire et des groupes C—OH engagés dans des liaisons hydrogène. L'épaule vers  $3600\text{--}3620\text{ cm}^{-1}$  est dû aux vibrations d'élongation O—H des groupes C—OH libres.

## II.2 Étude des propriétés texturales et énergétiques

Les isothermes d'adsorption de gaz ne présentant pas ou peu d'interaction spécifique avec la surface (azote,  $\text{CO}_2$ , argon) permettent de caractériser les propriétés texturales et énergétiques. Dans le cas des charbons actifs, l'adsorption de vapeur d'eau est fortement dépendante de la chimie de surface ; son étude grâce au modèle de DUBININ-SERPINSKY permet la quantification des groupes de surface oxydés impliqués.

### II.2.1 Volumétrie d'adsorption-désorption d'azote point par point

La figure 6.19 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les cinq charbons actifs après un dégazage à  $350\text{ °C}$  sous un vide d'environ  $10^{-3}$  torr. Cette température de  $350\text{ °C}$  correspond à peu près à la fin de la première phase de désorption de l'eau observée par analyse thermique à cinétique contrôlée (cf. figure 6.16). Les quantités d'azote adsorbées sont beaucoup plus importantes sur les charbons activés par voie chimique. La forme des isothermes d'adsorption suggère un caractère plus microporeux pour les charbons actifs activés à la vapeur d'eau qui présentent une très faible hystérèse à la désorption révélant la présence de très peu de mésopores. Le tableau 6.6 présente les surfaces spécifiques des cinq échantillons calculées par le traitement BET ainsi que les constantes énergétiques déduites de l'équation BET.

	TK	25K	W35	CX	CN1-FF
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	485	921	789	1350	1320
$C_{\text{BET}}$	493	1184	10 000	648	384

**Tableau 6.6** : Résultats du traitement BET appliqué aux isothermes d'adsorption d'azote à  $77\text{ K}$  sur les charbons actifs

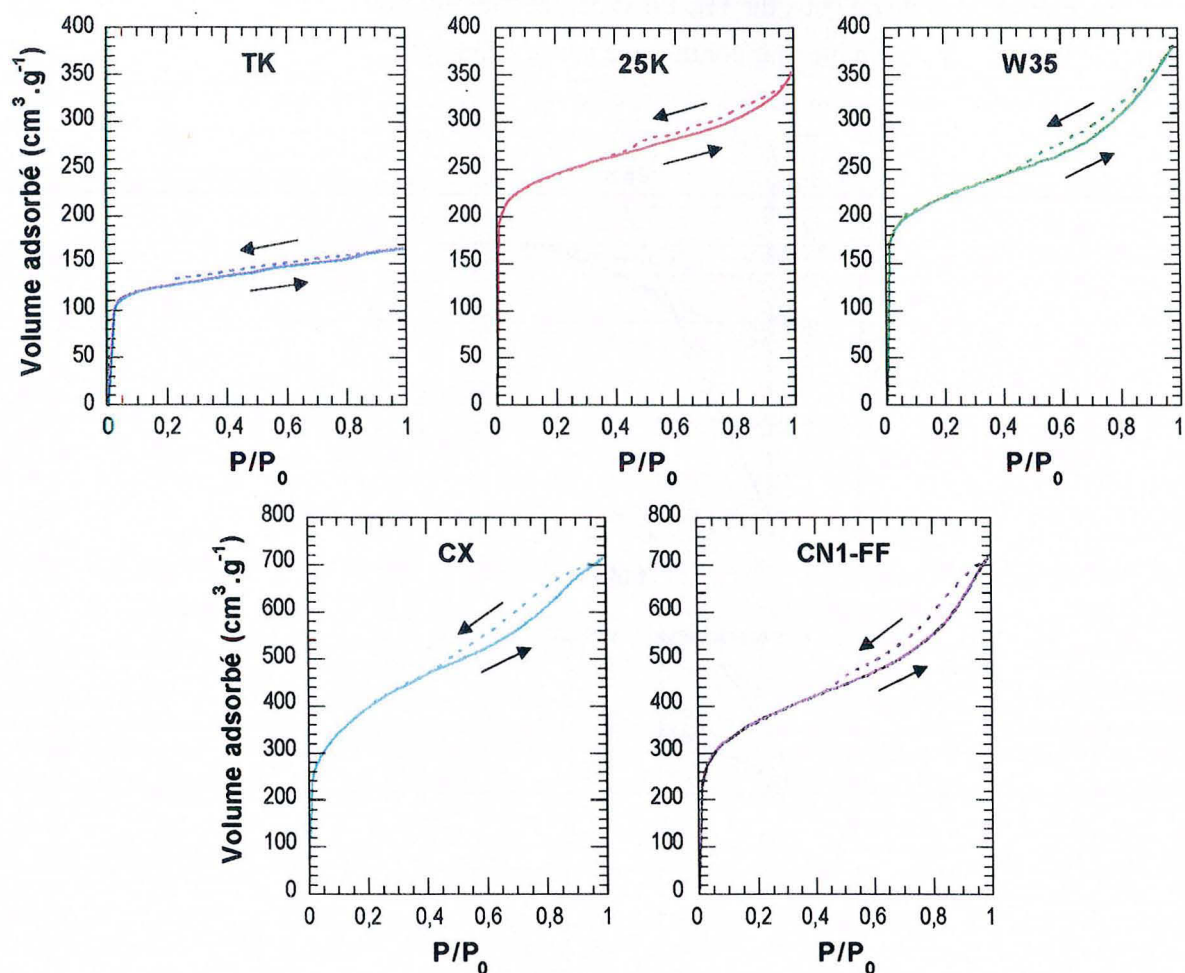


Figure 6.19 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur les cinq charbons actifs

Les charbons activés par voie chimique ont des surfaces spécifiques très élevées : de l'ordre de  $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Comparé aux autres charbons actifs, le TK possède une faible surface spécifique ( $485 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Le 25K, qui provient du même matériau source et qui a également été activé à la vapeur présente une surface spécifique à l'azote beaucoup plus importante ( $921 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Les constantes  $C$  de tous les échantillons révèlent sans équivoque la présence de micropores.

La figure 6.20 présente les t-plots obtenus sur les cinq adsorbants et le tableau 6.7 récapitule les résultats obtenus par ce traitement. Deux zones de pression relative ont été définies pour calculer des volumes microporeux ( $V_{1 \text{ } \mu\text{pores}}$  et  $V_{2 \text{ } \mu\text{pores}}$ ). Le tableau présente également les surfaces équivalentes de ces micropores ( $S_{1 \text{ } \mu\text{pores}}$  et  $S_{2 \text{ } \mu\text{pores}}$ ) ainsi que les surfaces spécifiques hors micropores correspondantes ( $S_{1 \text{ hors } \mu\text{pores}}$  et  $S_{2 \text{ hors } \mu\text{pores}}$ ). Tous les adsorbants possèdent des volumes microporeux très élevés. Les charbons activés par voie chimique se distinguent par d'importantes surfaces hors micropores. Le charbon TK apparaît comme étant quasiment purement microporeux avec une très faible surface hors micropores. Le 25K présente une microporosité très développée, les volumes microporeux du 25K étant

## 6. Caractérisation des constituants de base

approximativement le double de ceux du TK. Le W35 présente un volume microporeux moins important que le 25K mais présente, par contre, une surface hors micropores plus développée.

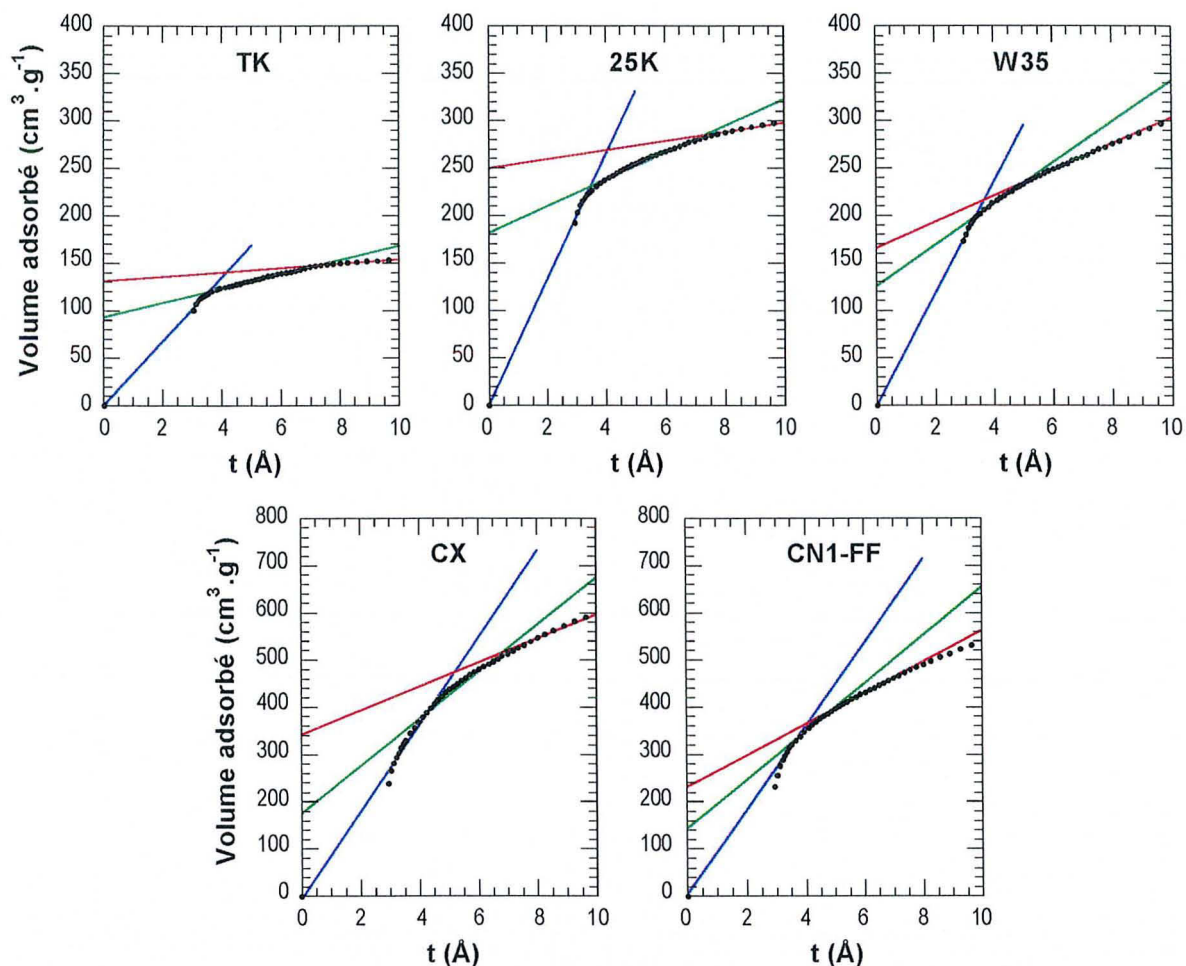


Figure 6.20 :  $t$ -plots relatifs aux isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur les cinq charbons actifs

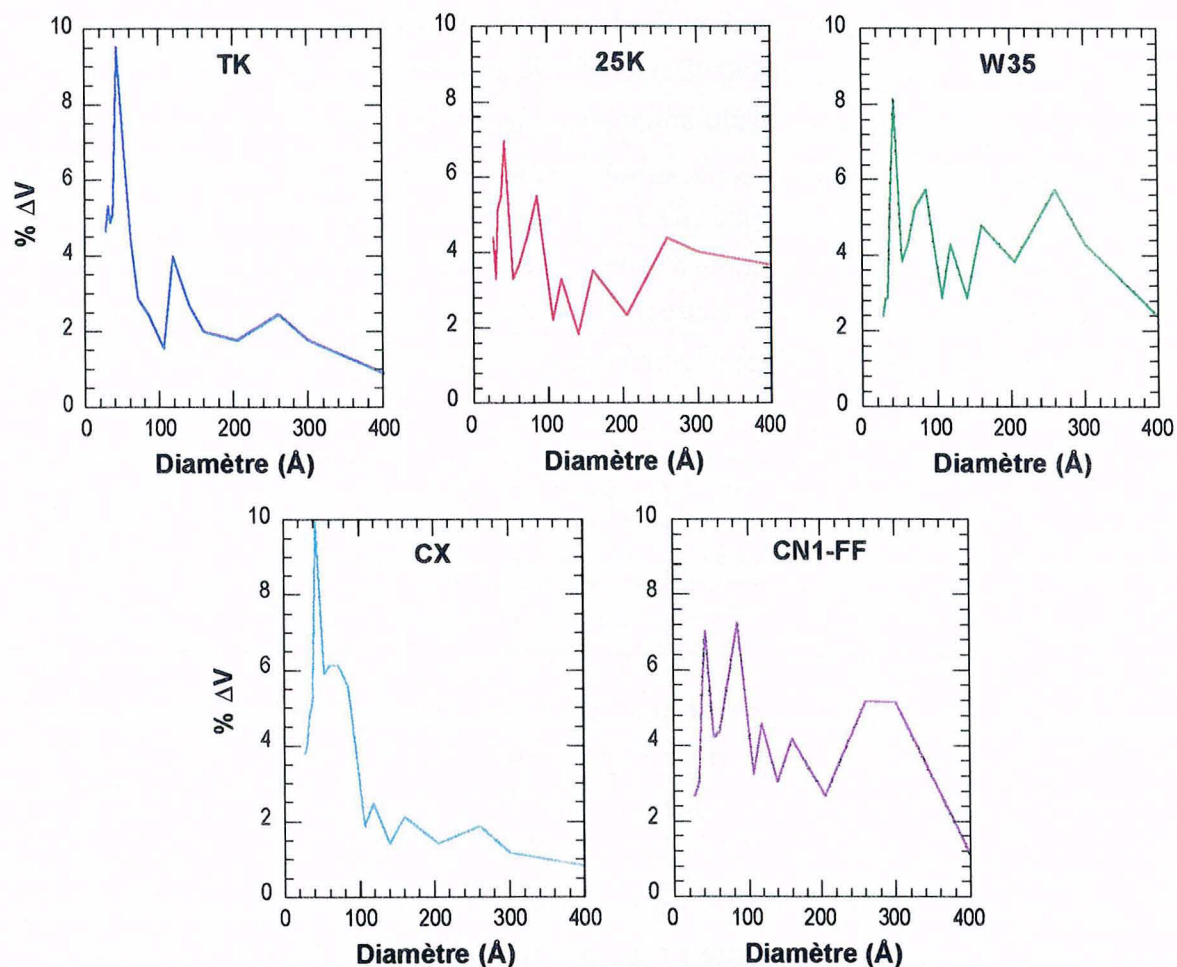
	TK	25K	W35	CX	CN1-FF
$S_{\text{totale}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	519	1025	911	1427	1369
$V_1 \mu\text{pores} (\text{cm}^3 \text{liq} \cdot \text{g}^{-1})$	0,1448	0,2806	0,1947	0,2722	0,2239
$S_1 \text{ éq } \mu\text{pores} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	411	796	553	772	635
$S_1 \text{ hors } \mu\text{pores} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	115	218	335	771	790
$V_2 \mu\text{pores} (\text{cm}^3 \text{liq} \cdot \text{g}^{-1})$	0,2023	0,3848	0,2551	0,5258	0,3563
$S_2 \text{ éq } \mu\text{pores} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	574	1092	724	1492	1011
$S_2 \text{ hors } \mu\text{pores} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	35	74	213	394	511

Tableau 6.7 : Paramètres obtenus à partir du  $t$ -plot des cinq charbons actifs

Le volume et la répartition en taille des mésopores présents dans les échantillons ont été calculés à partir de l'isotherme de désorption en utilisant un modèle de pores à parois cylindriques. Le tableau 6.8 présente les volumes mésoporeux et la figure 6.21 les répartitions en taille.

	TK	25K	W35	CX	CN1-FF
$V_{\text{mésopores}} (\text{cm}^3 \text{ liq. g}^{-1})$	0,0695	0,2107	0,3212	0,6510	0,7240

**Tableau 6.8 :** Volumes mésoporeux des cinq charbons actifs



**Figure 6.21 :** Répartition en taille des mésopores (modèle de pores à parois cylindriques) déduits des isothermes de désorption d'azote à 77 K sur les cinq charbons actifs

Comme le laissent supposer la forme des isothermes d'adsorption-désorption et les résultats du traitement t-plot, les deux charbons activés par voie chimique présentent des volumes mésoporeux importants. Ce mode d'activation réalisé à faible température (classiquement autour de 400 - 500 °C) favorise le développement d'une importante mésoposité. La répartition en taille est légèrement différente pour les deux échantillons, le spectre de taille du CN1-FF étant plus étendu vers les hautes tailles que celui du CX. Le CN1-FF

apparaît donc comme un échantillon avec un spectre quasi continu de taille de pores depuis les micropores fins jusqu'aux mésopores larges. Dans le cas des charbons activés à la vapeur, le TK possède très peu de mésopores ce qui confirme le fait qu'il est quasiment purement microporeux. Les charbons 25K et W35 sont légèrement mésoporeux mais les volumes correspondant sont nettement inférieurs à ceux des deux charbons activés chimiquement. Tout comme le CN1-FF, le W35 présente un spectre quasi continu de taille de pores depuis les micropores fins jusqu'aux mésopores larges.

## II.2.2 Volumétrie d'adsorption de CO<sub>2</sub> en conditions de quasi-équilibre

Les isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone réalisées à 20 °C en conditions de quasi-équilibre après un dégazage à 350 °C sous un vide d'environ 10<sup>-3</sup> torrs ont été effectuées afin de révéler la présence ou non d'ultramicro-pores qui seraient accessibles au dioxyde de carbone et inaccessibles à l'azote. Les volumes microporeux déduits du traitement de DUBININ-RADUSKHEVICH sont présentés dans le tableau 6.9 et sont comparés à ceux obtenus par le traitement t-plot de l'adsorption d'azote. Seuls deux charbons semblent posséder quelques ultramicro-pores : il s'agit du charbon TK et du charbon W35. Dans les deux cas, la quantité d'ultramicro-pores que l'on peut estimer par différence entre les deux valeurs est de l'ordre de 0,1 cm<sup>3</sup> liq.g<sup>-1</sup>.

	TK	25K	W35	CX	CN1-FF
V <sub>μpores DR</sub> (cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,2237	0,2678	0,2961	0,2394	0,1995
V <sub>1 μpores t-plot</sub> (cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,1448	0,2806	0,1947	0,2722	0,2239

**Tableau 6.9** : Volumes microporeux obtenus par l'application du traitement de DUBININ-RADUSKHEVICH à l'adsorption de CO<sub>2</sub> et par le t-plot appliqué à l'adsorption d'azote sur les cinq charbons actifs

## II.2.3 Étude de l'hétérogénéité énergétique superficielle par volumétrie d'adsorption d'argon basse pression en conditions de quasi-équilibre

Les techniques classiques d'adsorption à l'interface solide-gaz ne donnent pas d'informations précises dans le domaine du remplissage des micropores, particulièrement développé dans le cas des charbons actifs. De par sa sensibilité, l'adsorption basse pression en conditions de quasi-équilibre permet d'étudier l'hétérogénéité de surface. Si l'on utilise l'argon, molécule qui ne présente aucune interaction particulière avec les surfaces, l'hétérogénéité énergétique ainsi révélée pourra être assimilée à une distribution géométrique. La figure 6.22 présente les isothermes d'adsorption d'argon à 77 K, obtenues sur les cinq charbons après dégazage à 25 °C et 350 °C sous un vide de 10<sup>-4</sup> Pa. L'isotherme d'adsorption de l'argon sur le



charbon actif 25K après un dégazage à 350 °C est légèrement inférieure à celle après dégazage à 25 °C ; au cours de cette expérience, il y a certainement eu perte d'un peu de charbon actif.

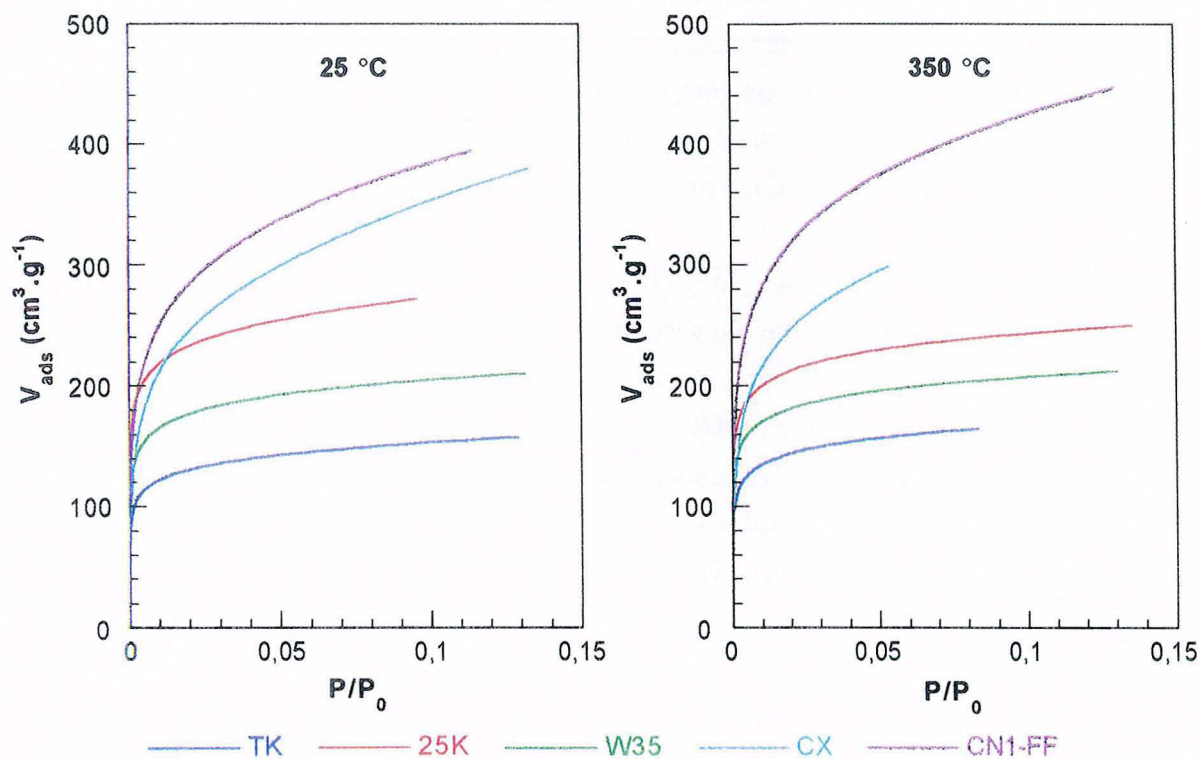


Figure 6.22 a : Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K sur les cinq charbons actifs

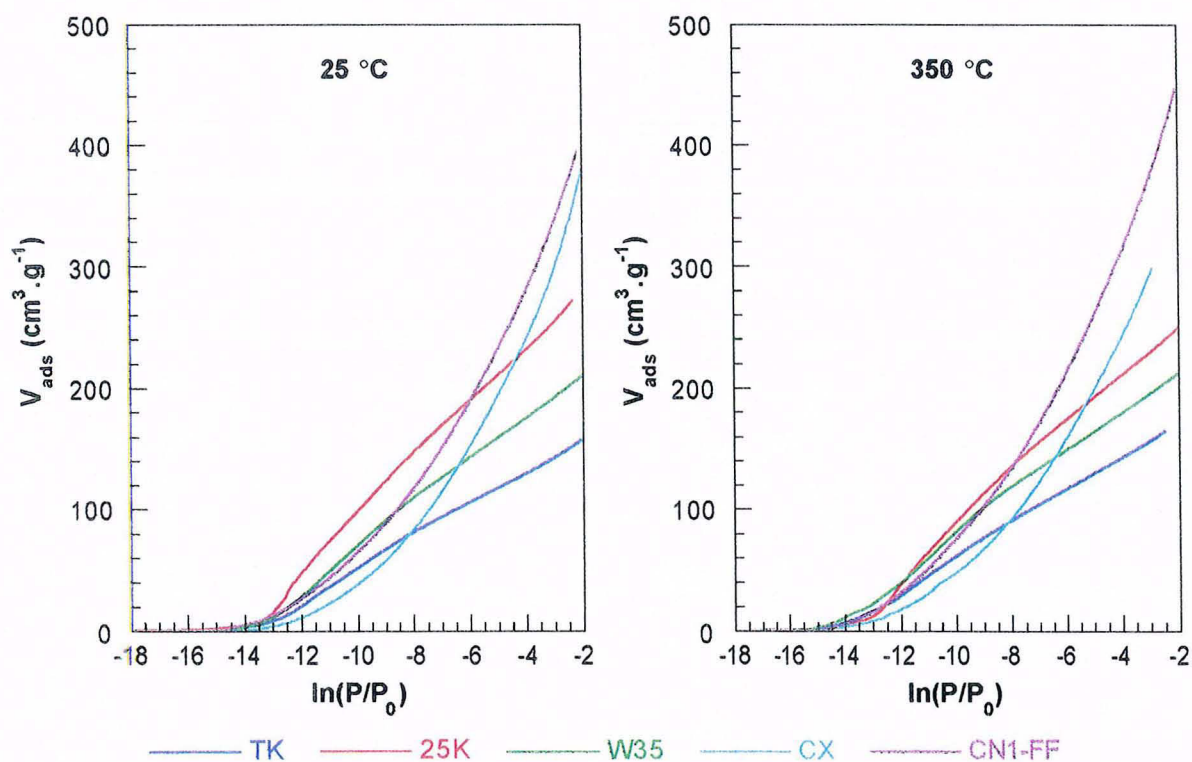


Figure 6.22 b : Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K sur les cinq charbons actifs (en  $\ln(P/P_0)$ )

## 6. Caractérisation des constituants de base

Les figures 6.23 à 6.27 présentent les isothermes dérivées et leur décomposition par la méthode de sommation des isothermes dérivées, obtenues sur les cinq charbons après dégazage à 25 °C et 350 °C sous un vide de  $10^{-6}$  torrs.

Les isothermes dérivées ont été décomposées en domaines sur lesquels on a introduit une hétérogénéité aléatoire. Les modèles utilisés pour tous les domaines de forte énergie, que l'on interprète comme correspondant au remplissage de micropores, sont des modèles de DUBININ-ASTAKHOV qui sont limités au dépôt d'une monocouche. À partir des positions des pics sur l'axe des logarithmes de pressions relatives, on a arbitrairement défini trois types de micropores :

- les micropores fins (en bleu), pour  $\ln(P/P_0) < -11$
- les micropores de taille moyenne (en vert), pour  $-11 < \ln(P/P_0) < -8$
- les gros micropores (en rose), pour  $-8 < \ln(P/P_0) < -5$

Sur le domaine de faible énergie ( $\ln(P/P_0) \approx -3$ , représenté en rouge sur les différentes figures), que l'on interprète comme la contribution des surfaces non microporeuses, la formation de plusieurs couches de gaz a été prise en compte en utilisant une extension multicouche du modèle de DUBININ-ASTAKHOV.

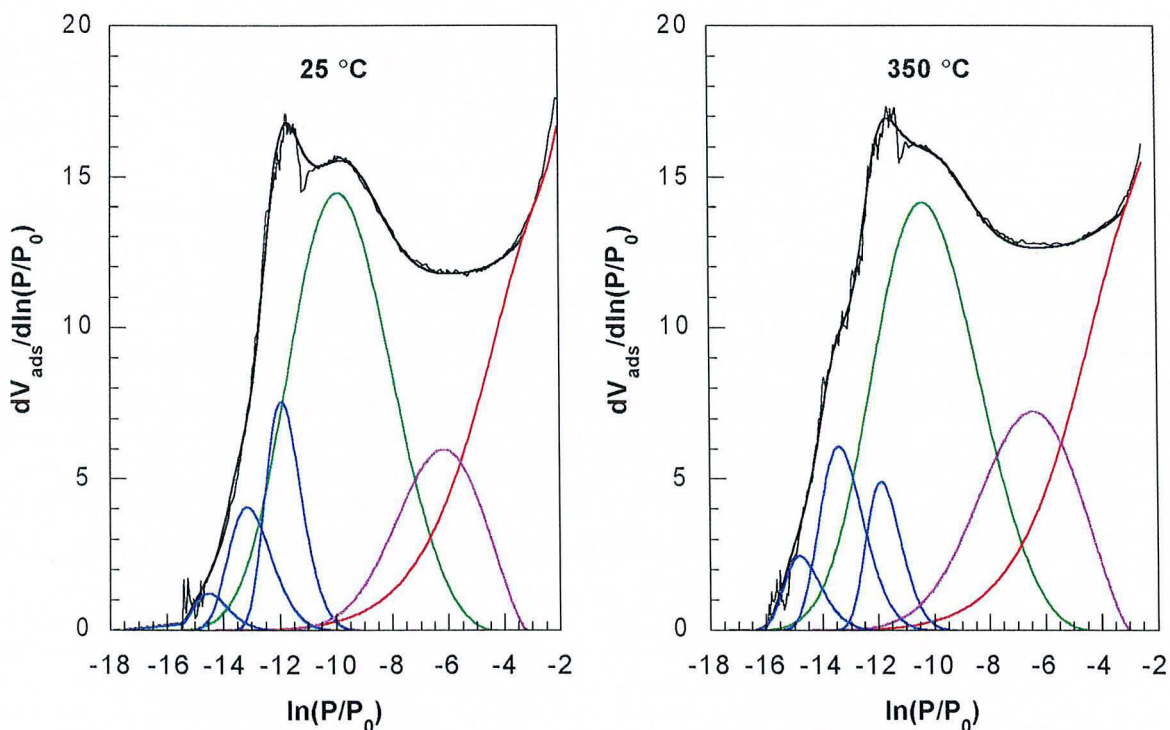


Figure 6.23 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif TK lavé

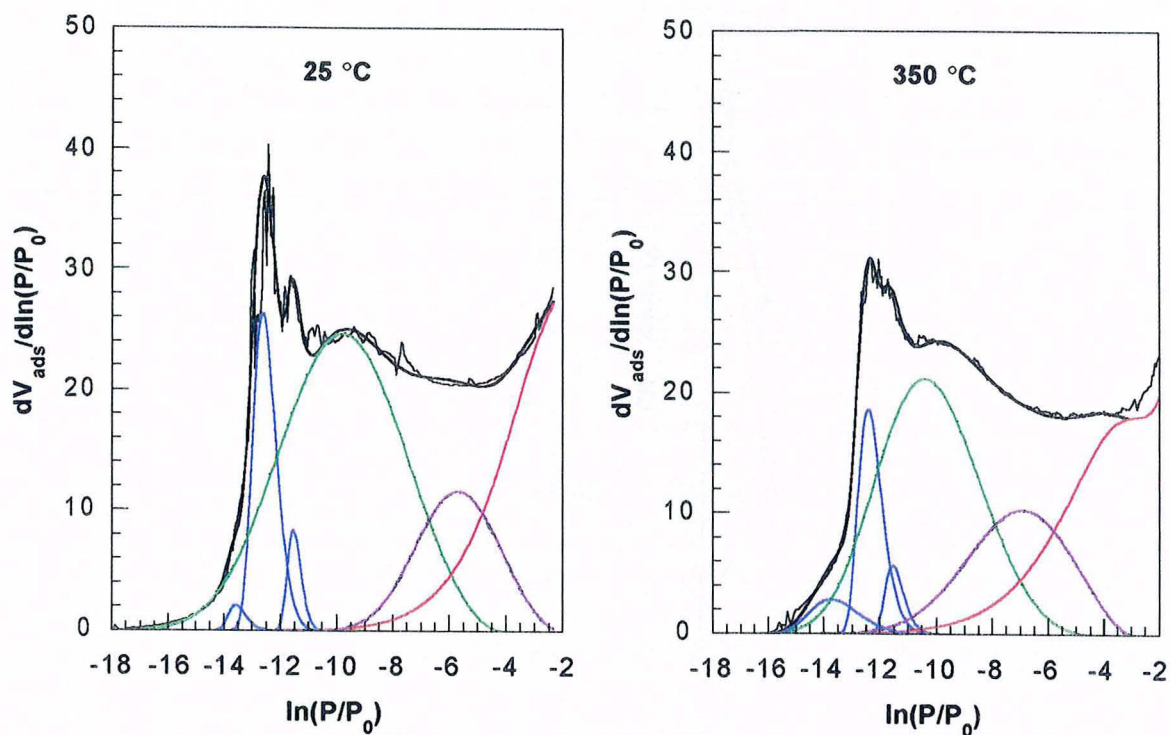


Figure 6.24 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif 25K lavé

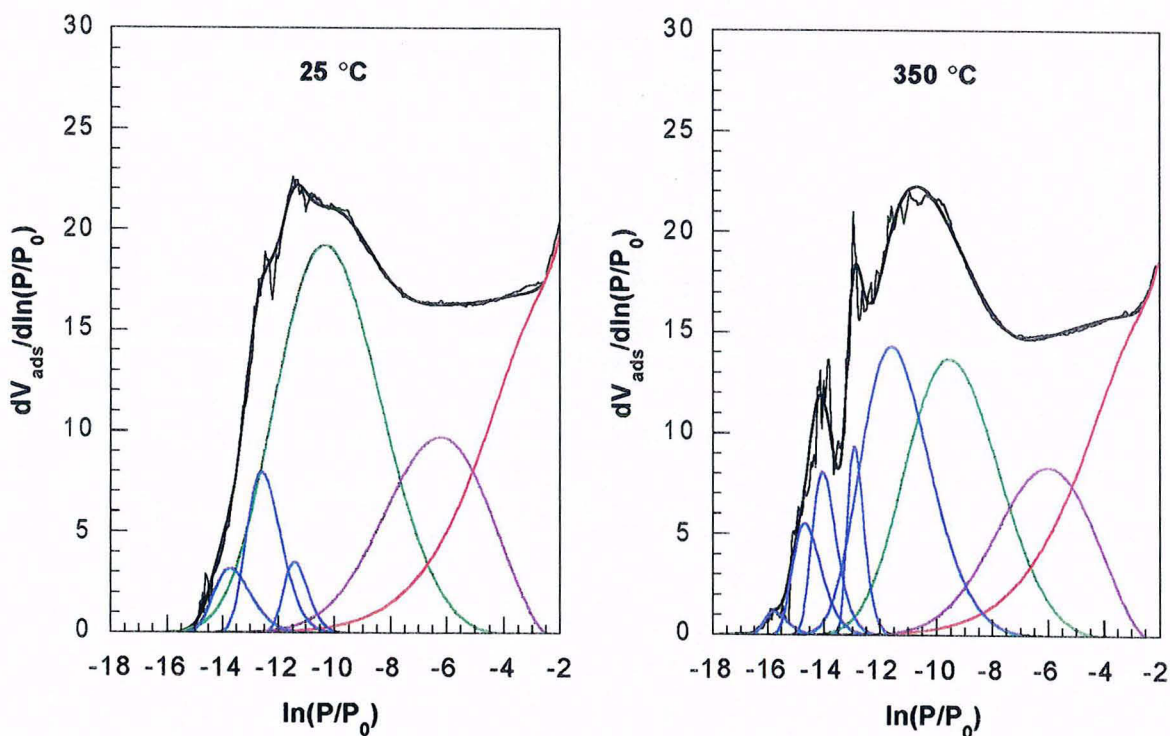


Figure 6.25 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif W35 lavé

6. Caractérisation des constituants de base

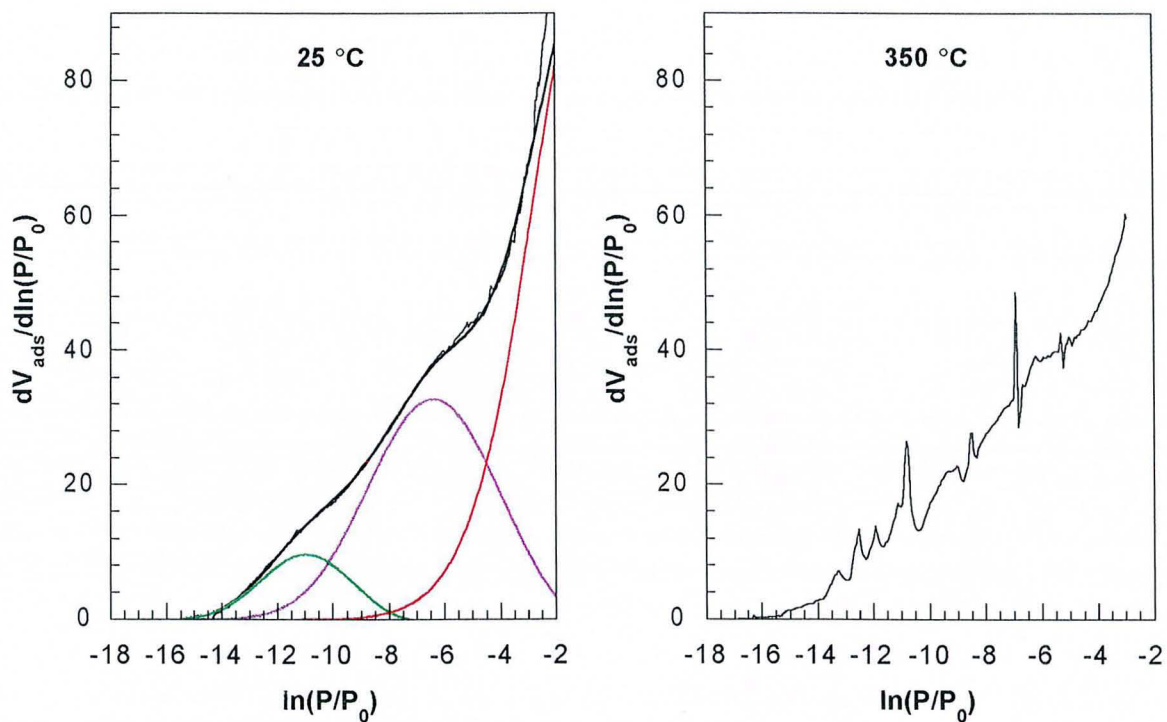


Figure 6.26 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif CX lavé

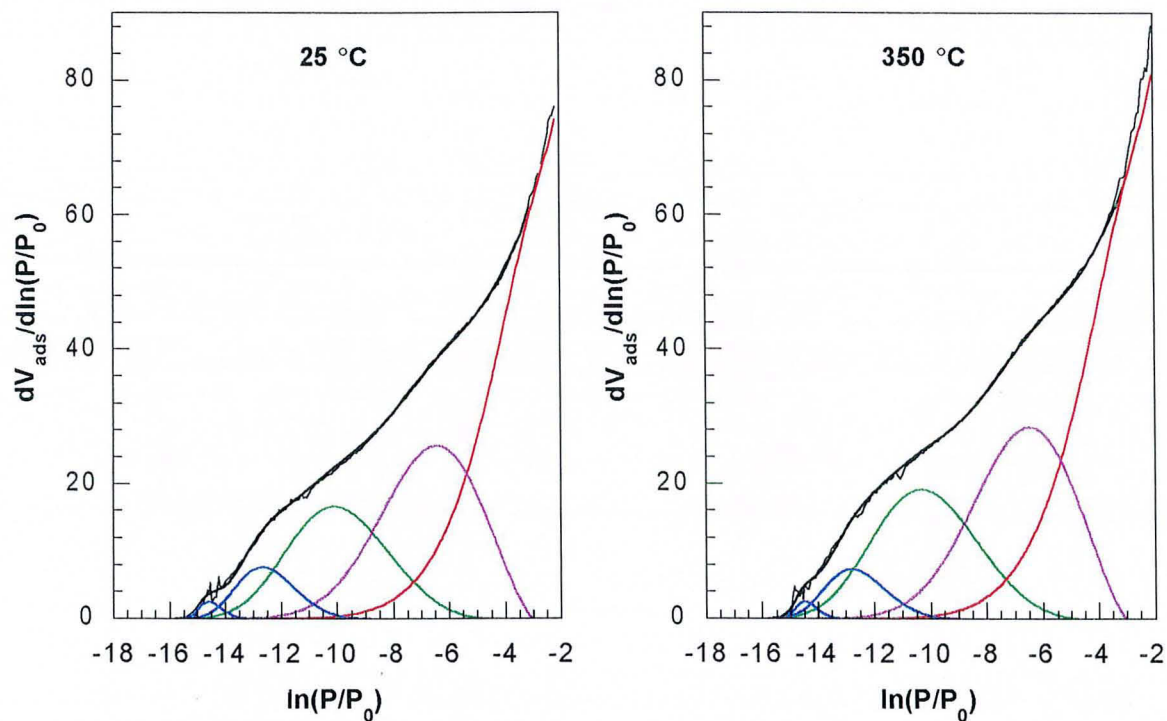


Figure 6.27 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif CN1-FF lavé

Les différentes isothermes dérivées montrent des formes très différentes entre les charbons activés par voie chimique (figures 6.26 et 6.27) et les charbons activés par la vapeur (figures 6.23 à 6.25). Celles du CX et du CN1-FF sont quasi continûment croissantes montrant l'importance des domaines de faible énergie et donc de la surface externe de ces deux charbons actifs (qui peut aussi être la surface de mésopores, puisque dans les zones de pressions relatives considérées, bien avant la zone de la condensation capillaire, les mésopores se comportent comme des surfaces externes). Les charbons activés à la vapeur présentent de nombreux pics dans les domaines de haute énergie (faible pression relative) révélant la présence de nombreux micropores fins.

Le comportement du charbon CX est un peu particulier puisque, après un dégazage à 350 °C, la courbe dérivée apparaît comme la succession de très nombreux petits accidents. Il semble donc peu judicieux de tenter de décomposer une telle courbe en domaines, vu la multiplicité de ceux-ci. C'est donc le seul cas pour lequel seule la forme brute de l'isotherme dérivée a été utilisée.

Les différences entre les charbons sont particulièrement bien mises en évidence sur la figure 6.28 qui présente l'ensemble des isothermes dérivées (recalculées par la somme des domaines énergétiques définis) obtenues<sup>1</sup>. On constate alors l'extension importante de la zone des fortes énergies dans le cas des charbons activés à la vapeur et la forte extension des domaines de faibles énergies dans le cas des charbons activés chimiquement.

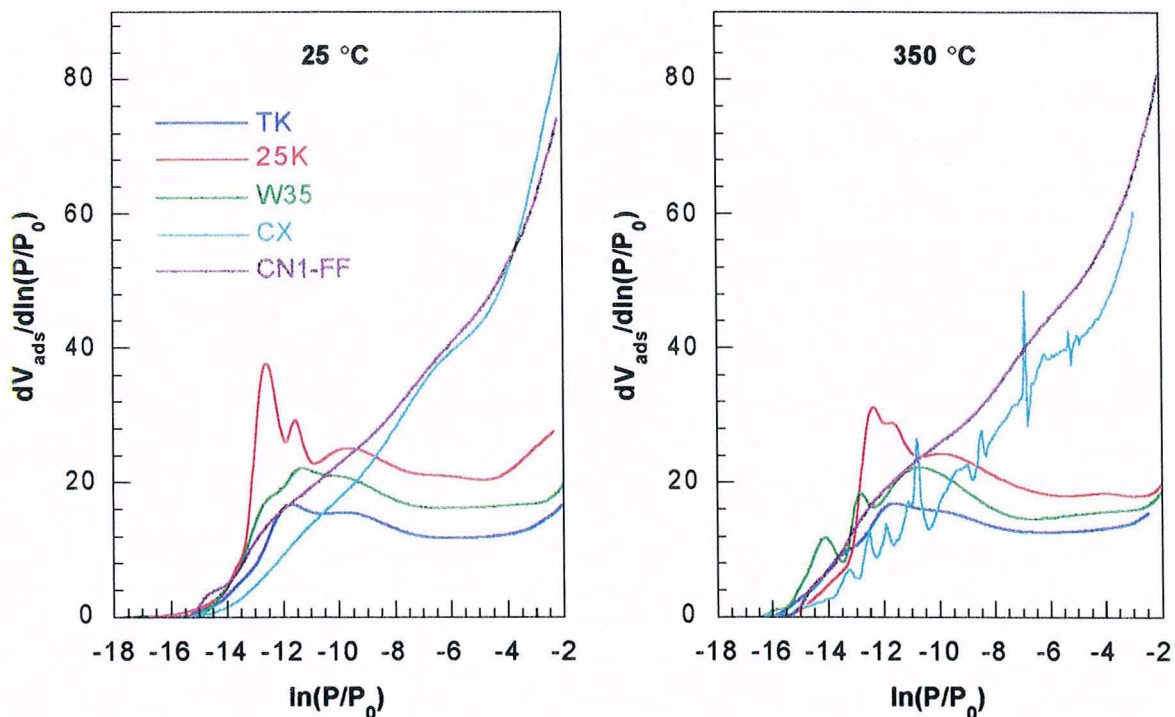


Figure 6.28 : Comparaison des isothermes dérivées d'argon obtenues sur les cinq charbons actifs

<sup>1</sup> sauf pour le CX à 350 °C où l'isotherme dérivée représentée est l'isotherme dérivée expérimentale.

		TK		25K		W35		CX		CN1-FF	
Temp. dégazage		25 °C	350 °C	25 °C	350 °C	25 °C	350 °C	25 °C	350 °C	25 °C	350 °C
μpores fins	(cm <sup>3</sup> gaz.g <sup>-1</sup> )	21,6	23,6	33,9	30,8	21,2	67,3	0	—	22,7	22,2
	(cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,0270	0,0295	0,0424	0,0385	0,0265	0,0841	0	—	0,0284	0,0278
μpores moyens	(cm <sup>3</sup> gaz.g <sup>-1</sup> )	63,9	65,3	134,1	95,7	88,3	55,6	37,6	—	73,8	88,1
	(cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,0799	0,0816	0,1676	0,1196	0,1104	0,0694	0,0470	—	0,0923	0,1102
μpores gros	(cm <sup>3</sup> gaz.g <sup>-1</sup> )	22,7	31,8	41,6	46,6	44,1	35,5	182,1	—	113,4	126,1
	(cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,0284	0,0397	0,0520	0,0583	0,0551	0,0444	0,2276	—	0,1417	0,1577
Total	(cm <sup>3</sup> gaz.g <sup>-1</sup> )	108,2	120,7	209,6	173,1	153,6	158,4	219,7	—	209,9	236,4
μpores	(cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,1353	0,1508	0,2620	0,2164	0,1920	0,1979	0,2746	—	0,2624	0,2957
Surface externe	(cm <sup>3</sup> gaz.g <sup>-1</sup> )	46,0	47,5	67,4	65,0	53,4	50,8	163,8	—	190,4	202,2
	(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	170,5	176,1	250,0	241,3	198,3	188,6	607,5	—	706,5	750,3
Total	(cm <sup>3</sup> gaz.g <sup>-1</sup> )	154,2	168,2	277,0	238,1	207,0	209,2	383,5	—	400,3	438,6

**Tableau 6.10** : Résultats des décompositions des isothermes dérivées d'adsorption d'argon basse pression sur les cinq charbons actifs

Le tableau 6.10 présente pour les cinq charbons, et pour chacun des quatre domaines précédemment définis (micropores fins, moyens, gros et surface externe/mésoporosité) :

- les volumes de monocouche d'argon gazeux (tous les domaines),
- les volumes liquides équivalents (micropores) ou la surface équivalente (surface externe/mésopores).

On constate que, sauf pour le charbon actif 25K, après dégazage à 350 °C, le volume microporeux total, déterminé à partir de la décomposition de l'isotherme dérivée d'adsorption d'argon, est comparable au volume microporeux  $V_{1, \mu pores}$  déterminé à partir du t-plot réalisé sur l'isotherme d'adsorption d'azote (cf. tableau 6.7).

#### II.2.4 Gravimétrie d'adsorption d'eau

L'étude des mécanismes d'adsorption de la vapeur d'eau sur les charbons actifs a été entreprise par de nombreuses équipes au cours des dernières décennies. Les différentes publications font toutes ressortir le rôle prépondérant de la chimie de surface des charbons actifs lors de l'adsorption de vapeur d'eau (PIERCE et SMITH, 1950 ; PIERCE et al., 1951 ; DUBININ et al., 1955 ; PURI et al., 1961 ; PURI, 1966 ; DUBININ, 1980 ; BARTON et al., 1984). Certaines incertitudes, notamment concernant le rôle de la condensation capillaire, subsistent malgré tout (KISELEV et KOVALEVA, 1956 ; BANSAL et al., 1978).

Les feuillets graphitiques étant par nature hydrophobes, les premières molécules d'eau s'adsorbent sur les groupes fonctionnels oxydés de surface grâce à des liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et les atomes d'oxygène des charbons actifs qui se comportent ainsi en centres primaires d'adsorption. Ces premières molécules d'eau adsorbées servent ensuite de centres secondaires d'adsorption en formant également des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau. Quand la pression relative augmente, apparaissent autour de ces centres d'adsorption, des petits îlots de phase condensée bidimensionnelle qui grandissent et se rejoignent pour former aux fortes pressions relatives, un film bidimensionnel continu à la surface du charbon actif.

Les isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur les cinq charbons actifs sont présentées en figure 6.29. Pour le CX et le CN1-FF, les quantités adsorbées aux fortes pressions relatives n'ont pas pu être mesurées à cause de la saturation de la microbalance. Du fait de la forte utilisation de cet appareil, il n'a pas été possible de les refaire.

Aux faibles pressions relatives (jusqu'à  $P/P_0 \approx 0,5$ ), la forme des isothermes d'adsorption est de type III quelque soit le charbon actif ; ceci est caractéristique des adsorbants hydrophobes. Pour les pressions relatives supérieures à 0,5, la forme des isothermes d'adsorption est différente selon les charbons actifs :

- Pour les charbons activés à la vapeur, les courbes présentent ensuite une inflexion bien marquée ; la pente de l'isotherme dans la zone des pressions relatives comprises entre 0,6 et 0,8 (voire 0,9) devient plus faible.
- Pour les deux charbons activés chimiquement, la forme des isothermes d'adsorption reste de type III sur tout le domaine observé.

Il convient néanmoins de modérer ces propos dans la mesure où, pour les charbons activés chimiquement, on ne dispose pas des courbes d'adsorption-désorption dans leur totalité ; par ailleurs, la courbe du CN1-FF présente une très légère inflexion pour  $P/P_0 \approx 0,55$ , inflexion que l'on peut comparer à celle des isothermes des charbons activés à la vapeur.

En ce qui concerne les quantités adsorbées, les deux charbons activés chimiquement adsorbent globalement plus d'eau que ceux activés à la vapeur ; le CN1-FF apparaît comme étant de loin le moins hydrophobe des cinq charbons actifs. Des trois charbons activés à la vapeur, le W35 est celui qui adsorbe les plus grandes quantités de vapeur d'eau, le 25K étant ensuite plus adsorbant que le TK. Aux faibles pressions relatives, les quantités de vapeur d'eau adsorbées sur le CX sont légèrement inférieure à celle sur le W35.

## 6. Caractérisation des constituants de base

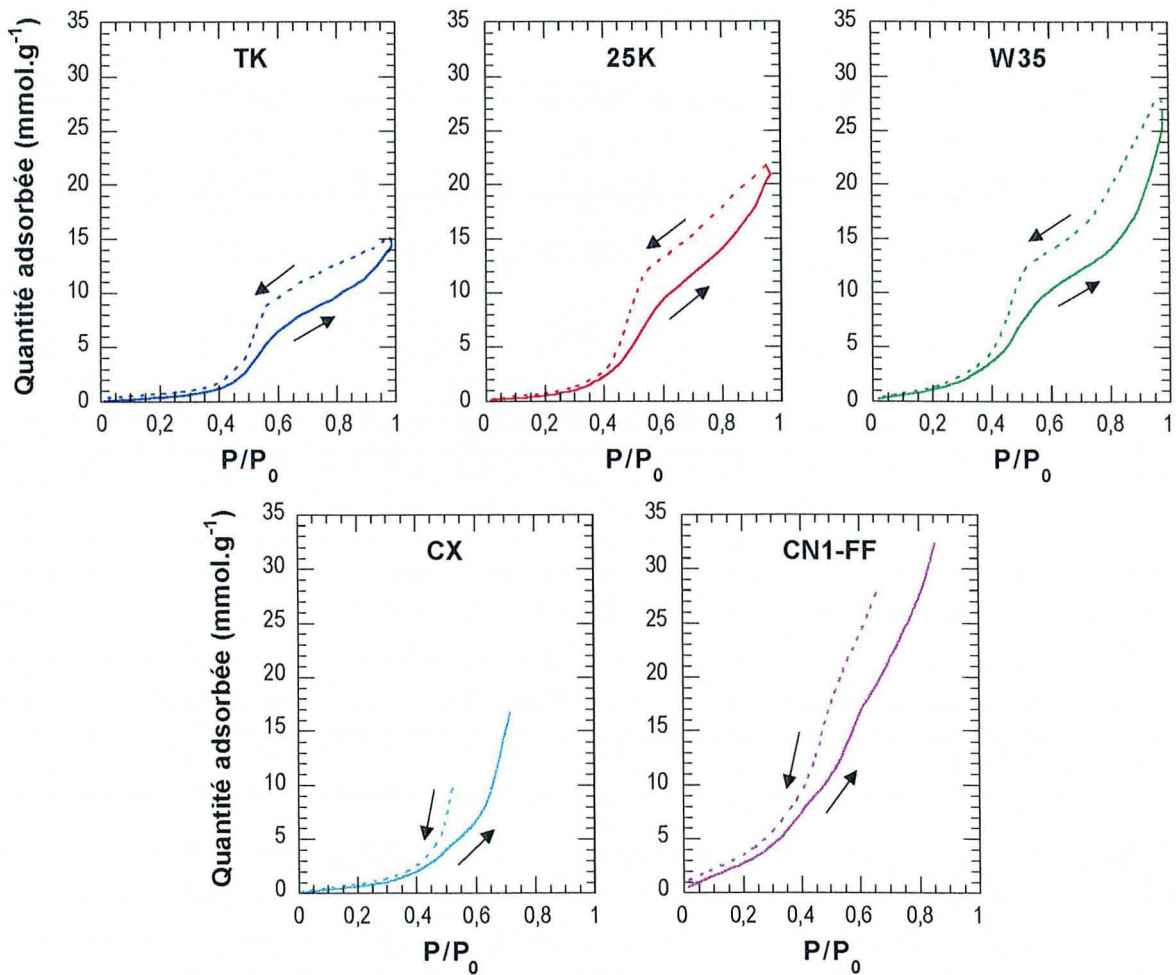


Figure 6.29 : Isothermes d'adsorption-désorption d'eau à 303 K sur les cinq charbons actifs

STOECKLI et ses collaborateurs (STOECKLI et al., 1983) ont suggéré que le nombre de sites primaires d'adsorption était important au début de l'isotherme d'adsorption, dans la partie de type III, et qu'il influençait la position de la brusque augmentation des quantités adsorbées. Ensuite, quand  $P/P_0$  tend vers la saturation, la forme des isothermes d'adsorption dépend essentiellement de la texture du charbon actif et n'est plus influencée par le nombre de sites primaires d'adsorption. Elle reflète la limite de la capacité de remplissage des micropores et des mésopores. Il apparaît donc possible de classer les charbons actifs en fonction de leur teneur en sites primaires d'adsorption ( $TK < 25K < W35$  et  $CX < CN1-FF$ ) et d'expliquer les différences entre les isothermes d'adsorption pour les pressions relatives supérieures à 0,6. Les charbons activés chimiquement, qui sont les plus absorbants et qui ne présentent pas d'inflexion des quantités adsorbées, correspondent aux deux charbons actifs les plus mésoporeux. Des trois charbons activés à la vapeur, le TK qui présente l'inflexion la plus marquée et les quantités adsorbées les plus faibles aux fortes pressions relatives, est effectivement le moins microporeux et mésoporeux des charbons actifs.



Les courbes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur les charbons actifs présentent, par ailleurs, une hystérèse. Celle-ci est due aux différences de mécanisme entre l'adsorption et la désorption. En effet, tandis que l'adsorption se fait par croissance puis fusion de clusters autour de sites primaires d'adsorption, la désorption concerne une seule phase bidimensionnelle continue et est, de plus, influencée par la mésoporosité car, pendant la désorption, le ménisque est hémisphérique, la surface étant parfaitement mouillée (cf. Chapitre 4 - § II.1.2).

DUBININ et SERPINSKY (1981) ont proposé l'équation suivante pour exprimer les conditions d'équilibre dynamique lors de l'adsorption de vapeur d'eau :

$$k_1(a_0 + a)(1 - ka)h = k_2a \quad (1)$$

$h$  : pression relative ( $h = P/P_0$ )

$a_0$  : nombre de centres primaires d'adsorption ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )

$a$  : quantité de vapeur d'eau adsorbée à la pression relative  $h$  donnée ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )

$k_1$  et  $k_2$  : constantes cinétiques d'adsorption et de désorption

$k$  : constante déterminée à partir de la condition limite à  $P/P_0 = 1$  où la quantité totale d'eau adsorbée  $a$  est égale à  $a_s$ .

La vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre total de centres d'adsorption  $(a_0 + a)^2$  ainsi qu'à la pression relative  $h$ . Le terme  $(1 - ka)$  permet de rendre compte de la diminution du nombre de centres d'adsorption actifs au fur et à mesure de l'adsorption. La vitesse de désorption est uniquement proportionnelle à la quantité adsorbée  $a$ . Le paramètre  $k$  est déterminé à partir de la condition limite à  $P/P_0 = 1$  où la quantité totale d'eau adsorbée vaut  $a_s$  ; l'expression du paramètre  $k$  est la suivante :

$$k = \frac{1}{a_s} - \frac{1}{c(a_0 + a_s)} \quad (2)$$

$c$  : rapport des constantes cinétiques ( $c = k_1/k_2$ )

$a_s$  : valeur limite de la quantité d'eau adsorbée à la pression de saturation

L'équation (1) modélisant l'adsorption de vapeur d'eau peut également s'exprimer sous la forme suivante :

$$\frac{a}{h} = c(a_0 + a)(1 - ka) \quad (3)$$

soit :

$$\frac{a}{h} = A_1 + A_2a - A_3a^2 \quad (4)$$

<sup>2</sup> Les premières molécules d'eau adsorbées servent ensuite de sites secondaires d'adsorption.

## 6. Caractérisation des constituants de base

avec :

$$A_1 = ca_0$$

$$A_2 = c(1 - ka_0)$$

$$A_3 = ck$$

Il est possible de linéariser cette équation en introduisant la fonction  $Z$  suivante :

$$Z = \frac{\frac{a}{h} - \frac{a_1}{h_1}}{a - a_1} \quad (5)$$

où  $a$  et  $a_1$  sont respectivement les quantités de vapeur d'eau adsorbée aux pressions relatives  $h$  et  $h_1$ . Le couple  $(a_1, h_1)$  correspond à un point quelconque mais fixe de l'isotherme d'adsorption. Alors :

$$Z = (A_2 - A_3 a_1) - A_3 a$$

$$Z = Z_0 - A_3 a$$

Les paramètres  $Z_0$  et  $A_3$  peuvent ainsi être facilement déterminés : si l'on trace la droite  $Z$  fonction de  $a$ ,  $Z_0$  est égal à la valeur de l'ordonnée à l'origine et  $A_3$  à la valeur absolue de la pente de la droite.

Les valeurs de  $A_2$  et  $A_1$  peuvent ensuite être calculées:

$$A_2 = Z_0 + A_3 a_1$$

$$A_1 = \frac{a_1}{h_1} - A_2 a_1 + A_3 a_1^2$$

À partir des coefficients  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ , il est facile de recalculer les différents paramètres de la modélisation de l'isotherme d'adsorption :

$$c = \frac{1}{2} \left( A_2 + \sqrt{A_2^2 + 4A_1 A_3} \right)$$

$$a_0 = \frac{A_1}{c}$$

$$k = \frac{A_3}{c}$$

Cette méthode relativement simple permet d'avoir une première estimation des différents paramètres. Mais les résultats, notamment la valeur de  $c$ , dépendent dans une certaine limite du nombre de points et surtout de la gamme de pression relative utilisée pour la modélisation. Pour obtenir un meilleur ajustement, les différents paramètres ont été déterminés en utilisant un solveur sur ordinateur, et en prenant comme solution initiale les estimations des paramètres trouvés par la méthode graphique précédente.

L'ajustement des paramètres a été réalisé dans la zone de pression relative comprise entre 0,05 et 0,8 pour tous les charbons actifs sauf le CX pour lequel l'ajustement a été fait entre 0,05 et 0,6. Aux fortes pressions relatives, les phénomènes de condensation capillaire dans les mésopores et de condensation bidimensionnelle sur les surfaces externes deviennent importants et sont alors responsables d'une bonne partie de l'adsorption de vapeur d'eau.

L'équation de DUBININ-SERPINSKY est implicitement valable pour un type donné de site primaire d'adsorption. Dans le cas de sites avec différentes énergies, les paramètres  $a_0$  et  $c$  correspondent respectivement à la quantité apparente de sites primaires et au rapport apparent des constantes cinétiques.

Les résultats des cinq modélisations sont présentés sur la figure 6.30 et dans le tableau 6.11 ; les valeurs obtenues pour  $a_0$  et  $a_s$  sont exprimées en millimoles par gramme. Les ajustements ainsi obtenus permettent globalement de bien rendre compte des différences entre les isothermes d'adsorption, tant au niveau forme qu'au niveau quantité. Toutefois, pour les trois charbons activés à la vapeur, le modèle de DUBININ-SERPINSKY ne permet pas d'ajuster parfaitement la forme en "S" des isothermes d'adsorption au niveau de la marche à  $P/P_0 \approx 0,5$ .

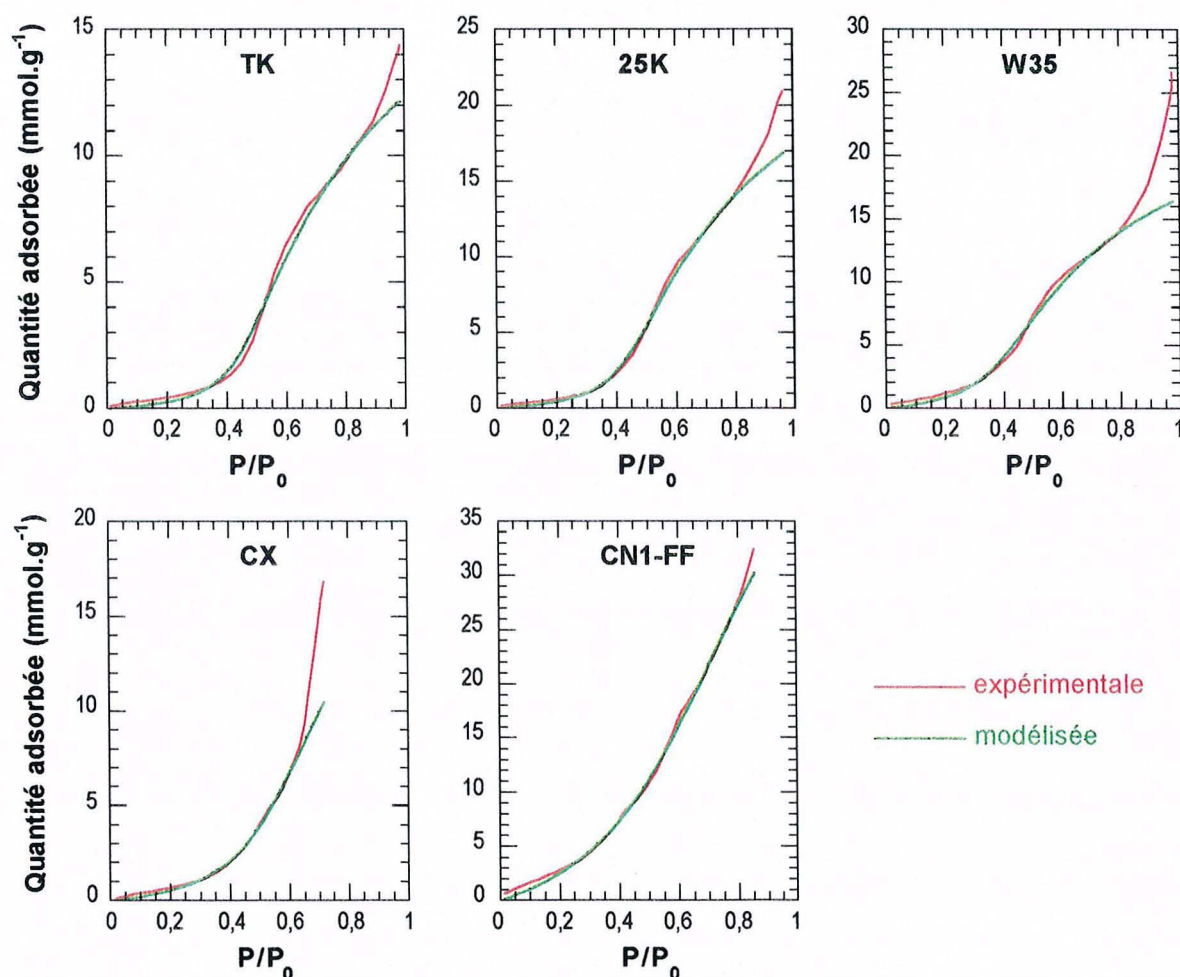


Figure 6.30 : Modélisation des isothermes d'adsorption d'eau à 303 K sur les cinq charbons actifs par l'équation de DUBININ-SERPINSKY

	TK	25K	W35	CX	CN1-FF
$a_0$	0,375	0,587	1,081	1,100	6,528
$a_s$	12,35	17,39	16,70	17,35	37,19
$c$	2,135	2,198	2,335	1,753	1,450
$k$	0,0442	0,0322	0,0359	0,0267	0,0111

**Tableau 6.11** : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption d'eau à 303 K sur les cinq charbons actifs par l'équation de DUBININ-SERPINSKY

Les valeurs de  $a_0$  (centres primaires d'adsorption) obtenues confirment l'ordre que l'on avait trouvé précédemment :  $TK < 25K < W35$  et  $CX < CN1-FF$ . La valeur obtenue pour le CN1-FF apparaît très élevée ; on peut penser qu'elle est surestimée : elle correspondrait, en effet, à 5 sites hydrophiles par  $nm^2$ .

Le paramètre  $c$  joue un rôle important sur la forme de la courbe. KRAEHENBUEHL et al., dans un article de 1986, ont mis en évidence cette influence : l'isotherme d'adsorption modélisée a une forme de type III pour des valeurs de  $c$  voisines de 1,5 (comprises entre 1 et 2) ; pour des valeurs de  $c$  supérieures à 2, l'isotherme d'adsorption tend vers une forme de type V. DUBININ et al., en 1984, ont montré sur une série donnée de charbon avec des taux de carbonisation croissants que le paramètre  $c$  diminue avec l'augmentation du diamètre moyen des micropores. On observe la même tendance sur nos cinq charbons actifs : en effet, les deux charbons qui présentent de faibles rapports de constantes cinétiques sont le CN1-FF et le CX qui sont effectivement les plus mésoporeux. KRAEHENBUEHL et al. (1986) ont également montré que le paramètre  $c$  pouvait être calculé à partir de l'enthalpie d'immersion. Ils préconisent cette méthode pour la détermination de  $c$  : ils ont, en effet, trouvé des variations jusqu'à plus de 10 % dans certains cas pour le calcul de  $c$  à partir de l'isotherme d'adsorption.

### II.3 Étude des propriétés chimiques superficielles

Certaines méthodes d'étude des propriétés structurales ou texturales ont permis d'obtenir des renseignements sur la chimie de surface des charbons actifs. La détermination des teneurs en groupes acides et basiques à la surface par la méthode de BOEHM permet de confirmer et de préciser la nature ainsi que les quantités respectives des différents groupes de surface impliqués. La mesure du potentiel électrocinétique par microélectrophorèse permet d'étudier et de suivre l'influence de différents électrolytes et de leur force ionique sur la charge superficielle des charbons actifs en fonction du pH. Toutefois, cette mesure n'est sensible qu'aux surfaces externes et ne permet donc pas de rendre compte de l'ensemble de la surface des charbons actifs (notamment au niveau de la microporosité).

### II.3.1 Détermination des teneurs en groupes acides et basiques à la surface

Le tableau 6.12 présente les résultats des titrations des cinq charbons actifs réalisées à l'aide des deux bases  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,05 N et NaOH 0,05 N et d'un acide HCl 0,05 N. De façon à pouvoir bien comparer les échantillons entre eux en termes de teneur de surface, on a présenté les résultats bruts en milliéquivalents par gramme ainsi que les teneurs correspondantes en microéquivalents par  $\text{m}^2$  de surface. La surface choisie par ce calcul est la surface BET qui prend en compte l'ensemble de la surface, les groupes fonctionnels pouvant être localisés dans les micropores comme sur les surfaces externes.

		TK	25K	W35	CX	CN1-FF
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Groupes I et II)	(meq.g <sup>-1</sup> )	0,096	0,120	0,232	0,512	1,176
	( $\mu\text{eq.m}^{-2}$ )	0,198	0,130	0,294	0,379	0,891
NaOH (Groupes I, II et III)	(meq.g <sup>-1</sup> )	0,400	0,480	0,440	0,920	2,320
	( $\mu\text{eq.m}^{-2}$ )	0,825	0,521	0,558	0,681	1,758
NaOH - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Groupe III)	(meq.g <sup>-1</sup> )	0,304	0,360	0,208	0,408	1,144
	( $\mu\text{eq.m}^{-2}$ )	0,627	0,391	0,264	0,302	0,867
HCl	(meq.g <sup>-1</sup> )	0,560	0,640	1,040	0,240	0,080
	( $\mu\text{eq.m}^{-2}$ )	1,155	0,695	1,318	0,178	0,061

**Tableau 6.12** : Résultats des titrations des cinq charbons actifs par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH et HCl

La consommation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  permet de révéler la quantité de groupes de type acides carboxyliques faibles (groupe II) et forts (groupe I) et de type lactones (groupe II) présents à la surface des cinq charbons actifs ; la soude est neutralisée par ces mêmes groupes acides ainsi que par ceux de type phénol (groupe III). On observe des chimies de surface différentes pour les cinq charbons actifs.

Les deux activés par voie chimique sont très acides ; les teneurs en sites des groupes I + II et du groupe III sont approximativement égales. Ils possèdent très peu de sites basiques. Le CN1-FF est beaucoup plus acide que le CX : il contient plus du double de groupes acides ce qui confirme les observations des analyses thermiques à cinétique contrôlée couplées à la spectrométrie de masse. Les trois charbons activés à la vapeur sont plutôt basiques : les teneurs en groupes basiques par gramme sont croissantes dans l'ordre TK, 25K et W35, ce dernier charbon actif étant nettement basique. Au niveau des groupes acides, le TK et le 25K sont relativement riches en phénols et, par contre, plutôt pauvres en acides carboxyliques et lactones ; le W35 présente, quant à lui, des quantités à peu près égales des deux types. Par rapport aux charbons activés par voie chimique, ces trois charbons possèdent nettement moins

## 6. Caractérisation des constituants de base

de groupes carboxyliques et de lactones et ce dans l'ordre des teneurs par gramme suivant : TK < 25K < W35 ce qui confirme les résultats obtenus en ATCC-MS.

Le fait qu'un charbon actif développe principalement des oxydes de surface acides ou basiques est essentiellement dépendant du paramètre température au cours de la phase d'activation : les charbons activés à basse température (400 - 500 °C) développent essentiellement des oxydes de surface acides alors que ceux activés à haute température (800 - 1000 °C) développent principalement des oxydes de surface basiques.

Il est également intéressant d'étudier ces résultats en relation avec les teneurs globales en oxygène (recalculées en moles par gramme ou par m<sup>2</sup> de surface) ainsi qu'avec les valeurs de  $a_0$  obtenues par la modélisation des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau par l'équation de DUBININ-SERPINSKY (cf. tableau 6.13).

		TK	25K	W35	CX	CN1-FF
Teneur O (Analyse chimique)	(mmol.g <sup>-1</sup> )	2,97	2,51	4,66	4,28	12,71
	( $\mu\text{mol.m}^{-2}$ )	6,12	2,72	5,90	3,17	9,63
$a_0$ (DUBININ-SERPINSKY)	(mmol.g <sup>-1</sup> )	0,375	0,587	1,081	1,100	6,528
	( $\mu\text{mol.m}^{-2}$ )	0,773	0,637	1,370	0,815	4,945
Groupes acides I, II et III (BOEHM)	(mmol.g <sup>-1</sup> )	0,400	0,480	0,440	0,920	2,320
	( $\mu\text{mol.m}^{-2}$ )	0,825	0,521	0,558	0,681	1,758
Groupes basiques (BOEHM)	(mmol.g <sup>-1</sup> )	0,560	0,640	1,040	0,240	0,080
	( $\mu\text{mol.m}^{-2}$ )	1,155	0,695	1,318	0,178	0,061

**Tableau 6.13** : Comparaison des teneurs en oxygène, en sites primaires d'adsorption obtenus par l'équation de DUBININ-SERPINSKY et en groupes acides et basiques mesurés par la méthode de BOEHM sur les cinq charbons actifs

Bien que la teneur en groupes acides de type IV correspondant aux carbonyles n'ait pas pu être déterminée (dosage par NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), les teneurs en groupes chimiques oxydés mis en évidence par la méthode de BOEHM sont très loin de rendre compte de la teneur globale en oxygène des cinq charbons actifs ; la teneur en groupe de type carbonyles ne peut pas à elle seule expliquer cette différence. La présence d'oxygène de type éther difficilement détectable est classiquement avancée mais ceci sans de véritables preuves expérimentales.

Les valeurs de  $a_0$  obtenues par la modélisation des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau par l'équation de DUBININ-SERPINSKY sont également beaucoup plus faibles que les teneurs globales en oxygène ; elles sont proches des teneurs en groupes acides déterminées par la méthode de BOEHM. On peut supposer que les sites primaires d'adsorption de la vapeur d'eau correspondent essentiellement à des groupes acides, l'affinité des molécules d'eau pour

des groupes chimiques tels que les pyrones ou les chromènes étant faible. Les valeurs de  $a_0$  obtenues sur les charbons TK, 25K et CX sont voisines (quoique très légèrement supérieures pour le 25K et le CX) des teneurs en groupes acides de types I, II et III déterminées par la méthode de BOEHM. Pour les charbons W35 et CN1-FF, les valeurs de  $a_0$  sont nettement supérieures. Il est dommage de ne pas pouvoir disposer des teneurs en carbonyles ; ces derniers pouvant éventuellement expliquer cette différence.

### II.3.2 Étude des propriétés électrocinétiques de la surface

La fine granulométrie des charbons actifs a permis l'utilisation de la microélectrophorèse pour déterminer le potentiel  $\zeta$  des différents échantillons et suivre son évolution en fonction du pH ( $3 \leq \text{pH} \leq 12$ ) dans différents milieux. Les expériences ont été réalisées dans l'eau déminéralisée, dans le chlorure de potassium à deux forces ioniques différentes ( $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) et dans le chlorure de calcium à deux forces ioniques différentes ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) afin de se rapprocher des conditions physico-chimiques rencontrées en milieu cimentaire. Les figures 6.31 à 6.35 présentent les courbes obtenues sur les cinq charbons actifs.

Dans l'eau déminéralisée, les courbes correspondant aux charbons TK et CN1-FF laissent apparaître des valeurs négatives de potentiel  $\zeta$  sur tout le domaine de pH considéré, leur point isoélectrique se situerait à  $\text{pH} \leq 2$ . Les autres échantillons ont des points isoélectriques aux alentours de  $\text{pH} \approx 3$ ,  $\text{pH} \approx 3,5$  et  $\text{pH} \approx 5$  pour respectivement les charbons CX, 25K et W35. Les charbons TK, 25K, W35 et CX atteignent leur valeurs minimales de potentiel  $\zeta$  autour de  $\text{pH} = 11$  soit respectivement : -56 mV, -50 mV, -41 mV et -70 mV. Le CN1-FF, qui est le charbon actif le plus acide, présente un potentiel  $\zeta$  minimal autour de -55 mV dans la zone de pH comprise entre 6 et 9. Aux pH très alcalins ( $\text{pH} > 11$ ), le potentiel  $\zeta$  augmente (sa valeur absolue diminue) pour les cinq charbons actifs ce qui indique une certaine adsorption du contre-ion du régulateur de pH ( $\text{Na}^+$  de NaOH).

Le chlorure de potassium se comporte vis-à-vis des cinq charbons actifs comme un électrolyte relativement indifférent : les valeurs des points isoélectriques ainsi que les courbes de potentiel  $\zeta$  ne sont pratiquement pas modifiées. Pour les deux charbons activés chimiquement, les courbes de potentiel  $\zeta$  sont très légèrement ramenées vers l'axe de pH.

Le chlorure de calcium a un effet très différent puisqu'aux deux forces ioniques utilisées, il modifie fortement l'allure de toutes les courbes. Il tend à déplacer les points isoélectriques vers des pH plus alcalins, cet effet est particulièrement visible sur le charbon W35 et dans une moindre mesure sur le charbon 25K. Le conditionnement dans le chlorure de calcium déplace fortement les courbes de potentiel  $\zeta$  vers l'axe des pH ; la décroissance des courbes dans la zone de pH compris entre 3 et 10 est pratiquement annihilée. Tout ceci révèle sans ambiguïté une adsorption spécifique des ions  $\text{Ca}^{++}$  à la surface des charbons actifs qui, outre l'effet sur

6. Caractérisation des constituants de base

le pH, pourra modifier de façon significative les performances d'adsorption de ces matériaux en milieu cimentaire par rapport à ce qui est observé dans l'eau déminéralisée.

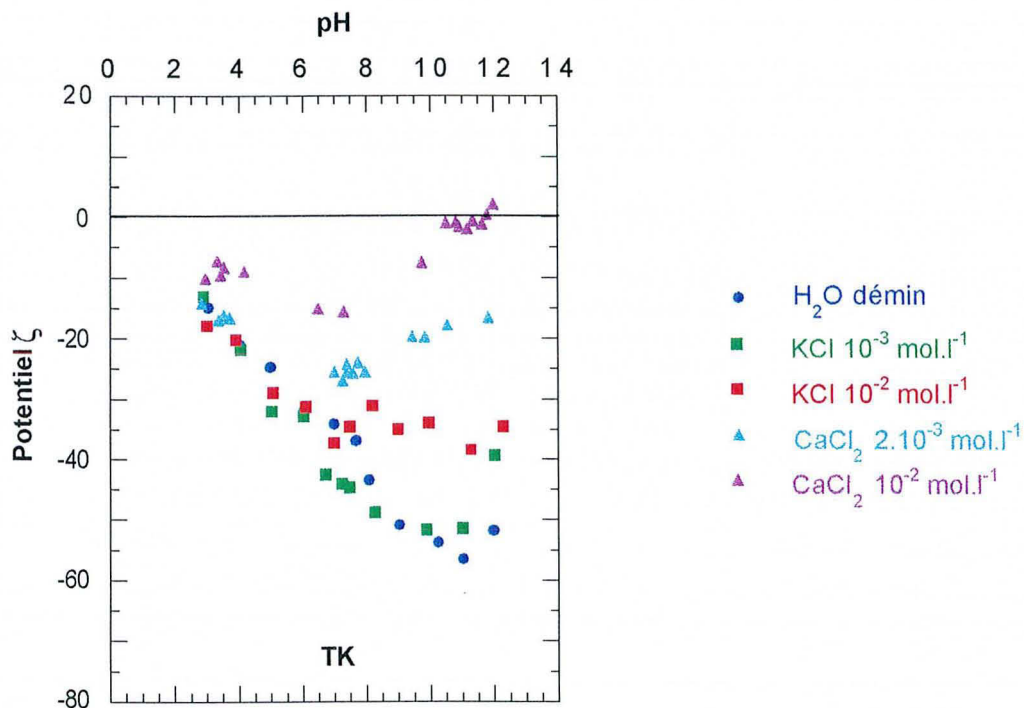


Figure 6.31 : Évolution du potentiel  $\zeta$  du charbon TK en fonction du pH

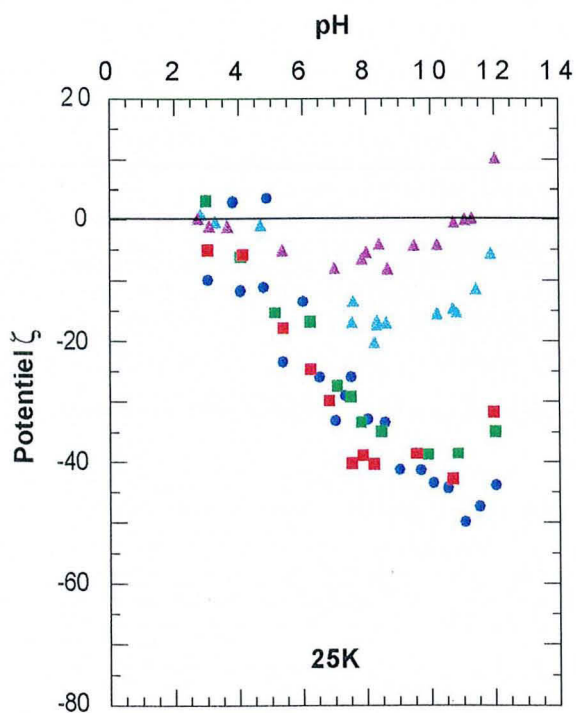


Figure 6.32 : Évolution du potentiel  $\zeta$  du charbon 25K en fonction du pH

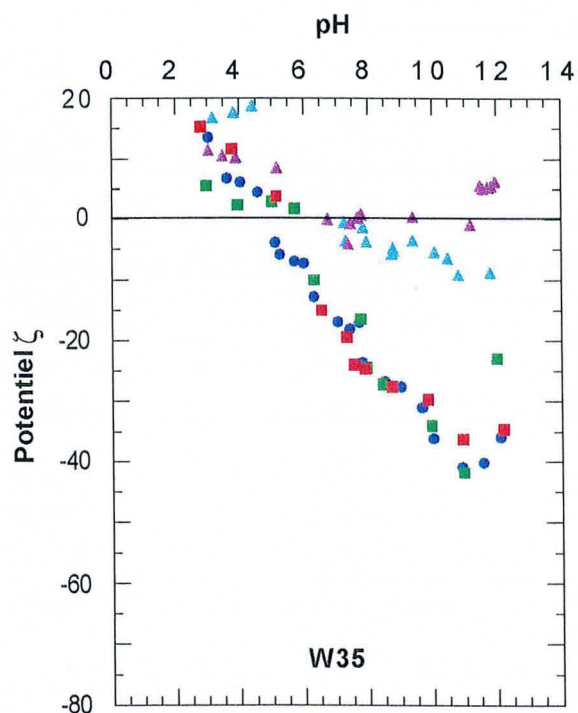


Figure 6.33 : Évolution du potentiel  $\zeta$  du charbon W35 en fonction du pH



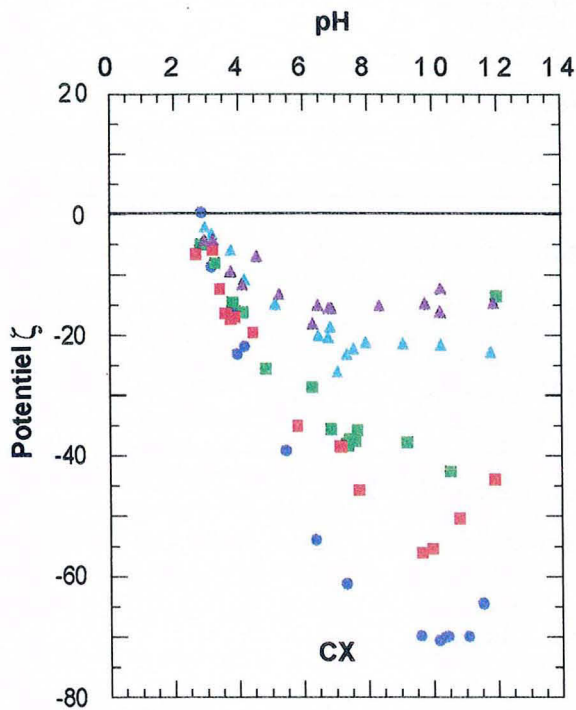


Figure 6.34 : Évolution du potentiel  $\zeta$  du charbon CX en fonction du pH

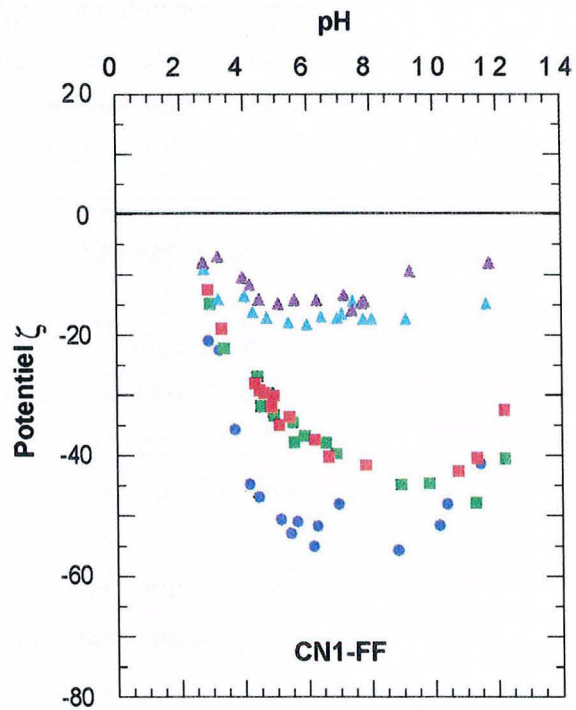


Figure 6.35 : Évolution du potentiel  $\zeta$  du charbon CN1-FF en fonction du pH

## II.4 Conclusion et rappel des principaux résultats obtenus

### II.4.1 Texture

Les isothermes d'adsorption de gaz ne présentant pas ou peu d'interactions spécifiques avec la surface des charbons actifs (azote,  $\text{CO}_2$  et argon) ont permis de caractériser les propriétés texturales et énergétiques de chaque charbon actif. L'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K a permis de déterminer : les surfaces spécifiques des charbons actifs accessibles à l'azote calculées à partir du traitement BET, les volumes microporeux par comparaison à un solide non poreux (méthode de DE BOER), les volumes mésoporeux ainsi que les distributions en tailles des mésopores à partir de la branche de désorption (méthode BJH). La présence d'ultramicro pores dans certains charbons actifs a pu être détectée par volumétrie d'adsorption de  $\text{CO}_2$  à 293 K, cet adsorbat permettant, en effet, d'atteindre de très faibles pressions relatives et donnant ainsi accès à la zone de remplissage des ultramicro pores. L'étude de l'hétérogénéité énergétique superficielle et texturale des charbons actifs, qui nécessite d'avoir accès de façon très précise au début des isothermes d'adsorption, est basée sur l'analyse et la modélisation des isothermes dérivées d'adsorption d'argon à 77 K. Les valeurs de surface spécifique recalculées à partir de la modélisation de ces isothermes dérivées sont assez proches de celles déterminées par le traitement BET des isothermes d'adsorption d'azote.

Les deux charbons activés par voie chimique (CX et CN1-FF) se distinguent des trois autres charbons actifs par leur surface spécifique très importante et leur mésoporosité très développée. Le CN1-FF présente un volume mésoporeux supérieur à celui du CX ; la répartition en taille des mésopores est, par ailleurs, différente : le spectre de taille du CN1-FF étant plus étendu vers les hautes tailles que celui du CX.

Le charbon actif TK, actuellement utilisé dans les ÉCOSOLS, est celui qui possède la plus faible surface spécifique ; le 25K, qui provient du même matériau source et qui a également été activé à la vapeur, possède une surface spécifique beaucoup plus importante qui représente approximativement le double de celle du TK, la surface spécifique du W35 étant un peu plus faible que celle du 25K. Ces trois charbons actifs sont très peu mésoporeux : le TK est quasiment purement microporeux ; les volumes mésoporeux du 25K et du W35 sont nettement inférieurs à ceux des deux charbons activés par voie chimique. Le TK et le W35 possèdent, par ailleurs, quelques ultramicropores.

Les isothermes dérivées d'argon à basse pression relative révèlent des énergétiques de surface très différentes pour les deux charbons activés par voie chimique et pour les trois charbons activés à la vapeur. Le CX et le CN1-FF présentent une très forte extension des domaines de faibles énergies alors que, pour les trois charbons activés à la vapeur, c'est la zone des fortes énergies qui est la plus importante.

### II.4.2 Chimie de surface

Les principaux renseignements concernant la chimie de surface des cinq charbons actifs ont été obtenus par plusieurs méthodes d'étude très différentes les unes des autres : analyses chimiques, analyses thermiques à cinétique contrôlée, gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et surtout la méthode de BOEHM qui permet de déterminer les teneurs en groupes acides et basiques à la surface du charbon actif par titration. Les différents résultats ainsi obtenus sont relativement cohérents.

Les deux charbons activés par voie chimique (CX et CN1-FF) présentent un caractère très acide : ils possèdent de nombreux groupes chimiques de types carboxyliques, lactones et phénols. Pour chaque charbon actif, les teneurs en groupes [acides carboxyliques + lactones] et [phénols] sont très voisines. Ils possèdent de plus, tous les deux, très peu de groupes basiques. Le CN1-FF est plus acide que le CX : il contient plus du double de groupes acides. Les trois charbons activés à la vapeur sont plutôt basiques : les teneurs en groupes basiques par gramme de charbon actif sont croissantes dans l'ordre TK, 25K et W35, ce dernier charbon actif étant nettement basique. Ils possèdent également des groupes acides mais en teneurs plus faibles. Le TK et le 25K sont relativement riches en phénols et plutôt pauvres en acides carboxyliques et lactones ; le W35 présente des quantités à peu près égales des deux types. Par rapport aux charbons activés par voie chimique, ces trois charbons possèdent moins de groupes carboxyliques et lactones et ce dans l'ordre croissant TK, 25K et W35.

### III L'ÉCOSOL 2E0

L'ÉCOSOL 2E0 est un coulis sans charbon actif ; son étude permet de définir un état de référence par rapport aux autres ÉCOSOLS, ceci, afin notamment de comprendre le rôle de chaque constituant de base lors de l'adsorption de micropolluants. Sa teneur en bentonite après étuvage est de 12,45 % (en poids).

#### III.1 Analyses structurales

La détermination de la composition moyenne (en % d'oxydes) a été faite par spectrométrie d'émission au Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique de Nancy. Les résultats sont présentés en % d'oxydes dans le tableau 6.14.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.	TOTAL
29,22	10,35	1,29	0,28	3,37	32,15	0,81	0,40	0,38	0,16	21,14	99,55

**Tableau 6.14** : Composition chimique moyenne en % d'oxydes de l'ÉCOSOL 2E0

Un diffractogramme des rayons X réalisé au CRPG sur l'ÉCOSOL 2E0 en poudre a permis de déterminer les principales espèces minérales présentes (cf. figure 6.36) :

- du tétrahydrate C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, qui est une forme plus hydratée de l'ettringite,
- des CSH,
- du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>,
- des aluminates hydratés,
- du quartz.

La présence de tétrahydrate qui correspond à un stade d'hydratation plus avancé de l'ettringite est en partie due à la présence de la bentonite dans le coulis. En effet, ce rôle chimique de la bentonite résulte de l'apport de cations (notamment des Na<sup>+</sup> qui proviennent de l'activation de la bentonite au carbonate de sodium) qui sont des activateurs connus des liants hydrauliques et notamment des laitiers. La montmorillonite est, quant à elle, essentiellement présente sous la forme calcique hydratée à deux couches d'eau. De plus, le diffractogramme des rayons X ne laisse pas apparaître la présence de chaux, celle-ci étant généralement très peu présente dans les ciments aux laitiers hydratés.

Le spectre infrarouge obtenu en réflexion diffuse (figure 6.37) permet de penser qu'il existe deux types d'environnement de carbonate : probablement de la calcite ainsi qu'un carbonate hydraté (bandes à 1417 et 1470 cm<sup>-1</sup>). À 3411 cm<sup>-1</sup>, on observe la bande d'élongation O—H des H<sub>2</sub>O, ce qui indique la présence d'eau moléculaire liquide et physisorbée. On retrouve également les bandes d'élongation des groupements Si—O—Si et Al—O ainsi que celles de déformation des groupements Si—O.

6. Caractérisation des constituants de base

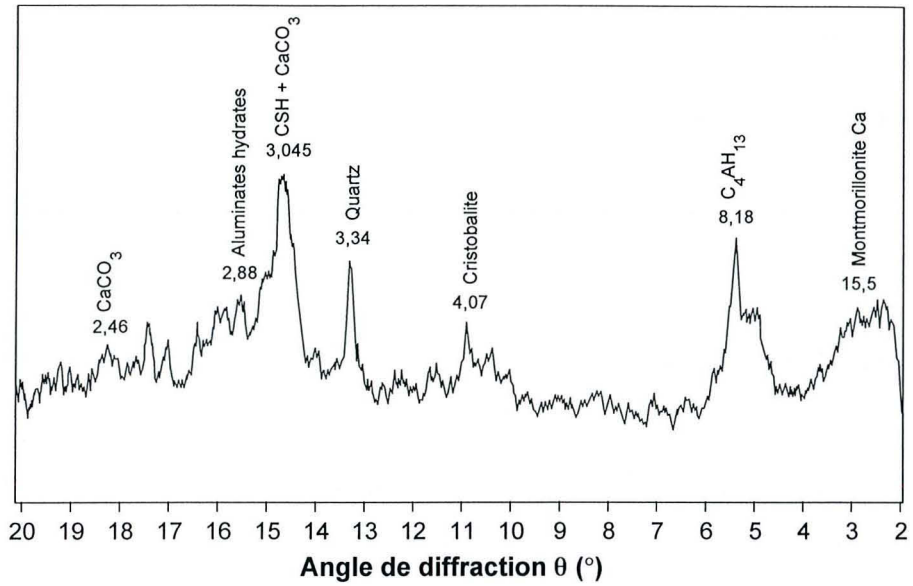


Figure 6.36 : Spectre de diffraction des rayons X de l'ÉCOSOL 2E0

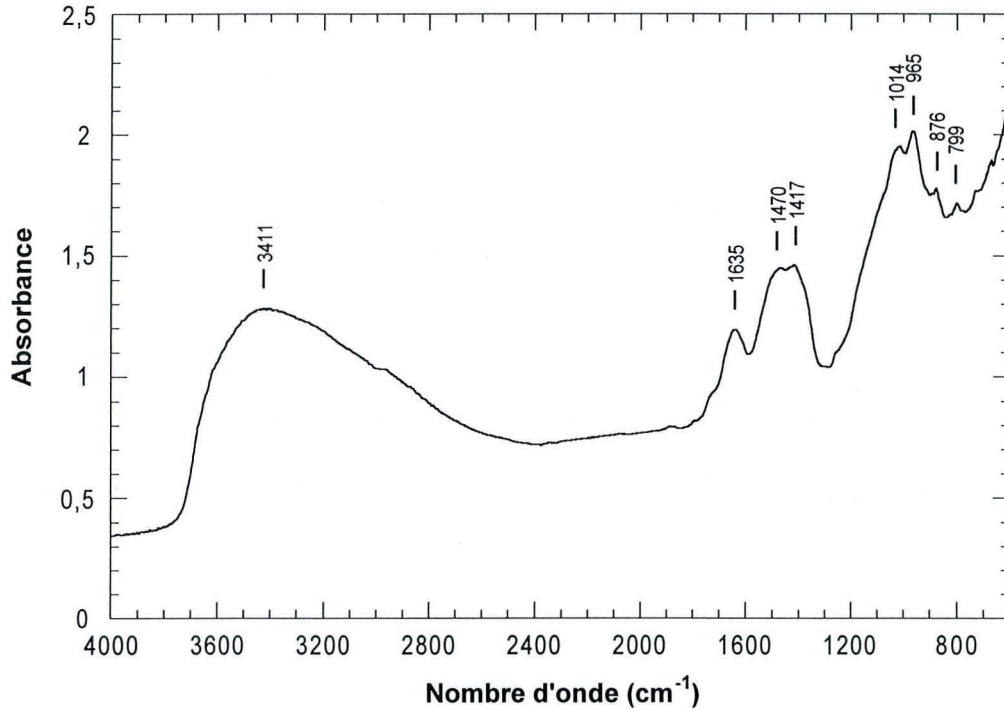


Figure 6.37 : Spectre infrarouge de l'ÉCOSOL 2E0 obtenu par spectroscopie infrarouge associée à la réflexion diffuse

- $799 \text{ cm}^{-1}$  : déformation Si—O
- $876 \text{ cm}^{-1}$  : déformation carbonate
- $965 \text{ cm}^{-1}$  : élongation Al—O
- $1014 \text{ cm}^{-1}$  : élongation Si—O—Si
- $1417 \text{ et } 1470 \text{ cm}^{-1}$  : carbonates
- $1636 \text{ cm}^{-1}$  : déformation O—H de l'eau moléculaire
- $3411 \text{ cm}^{-1}$  : élongation O—H de l'eau moléculaire

Une analyse thermogravimétrique et une analyse thermique différentielle ont également été effectuées (figures 6.38 et 6.39).

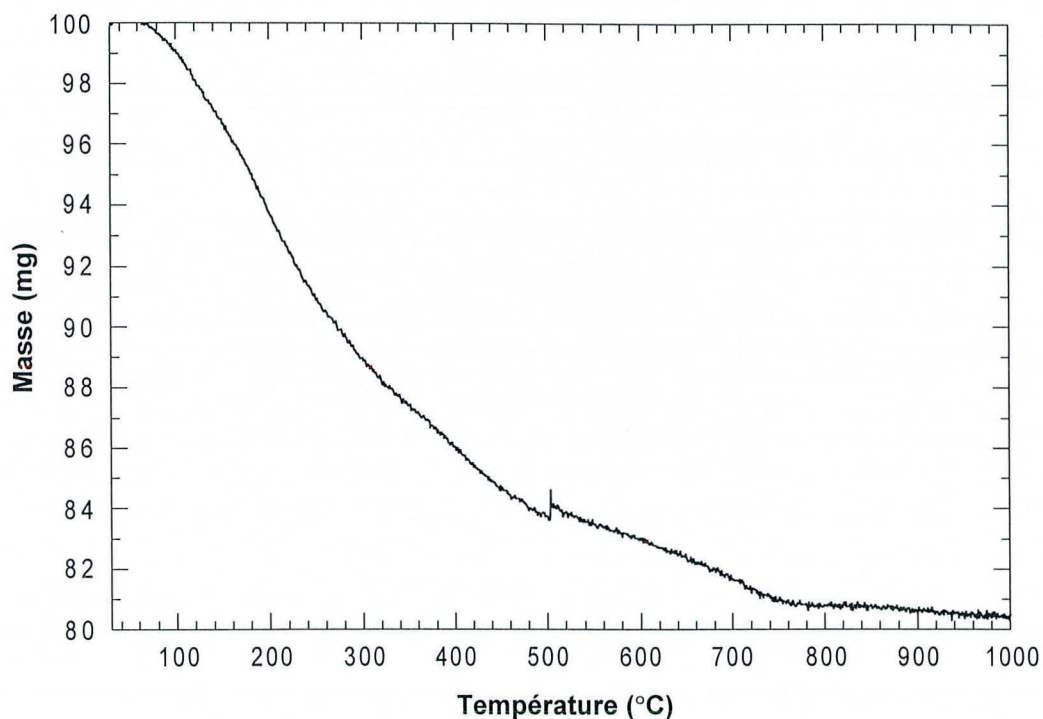


Figure 6.38 : Analyse thermogravimétrique de l'ÉCOSOL 2E0

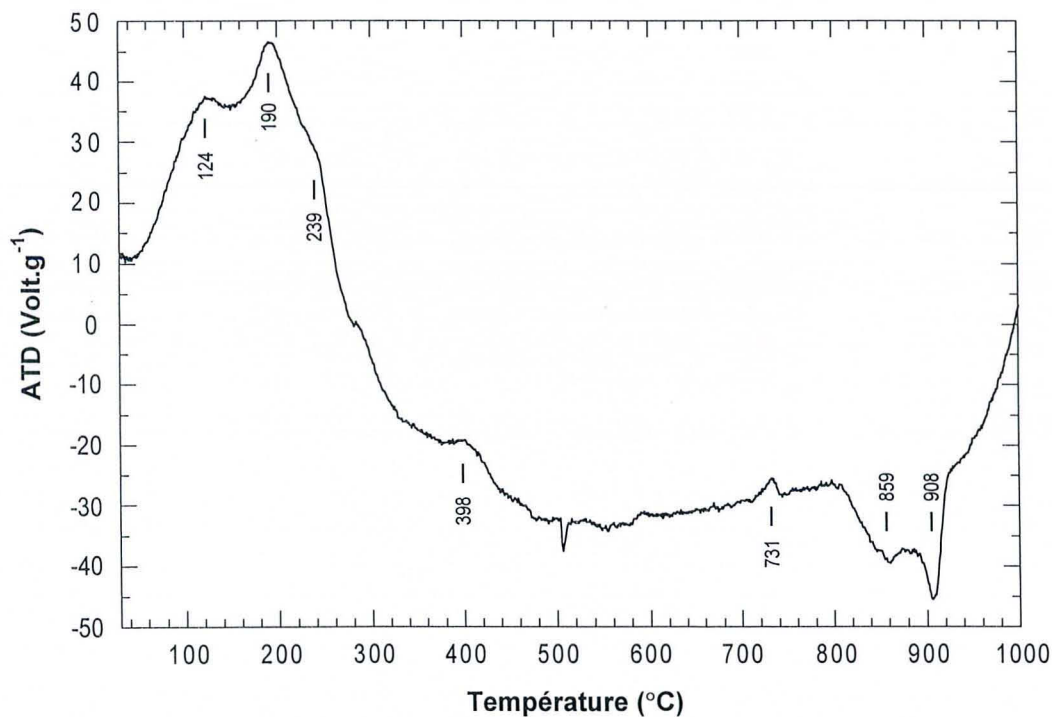


Figure 6.39 : Analyse thermique différentielle de l'ÉCOSOL 2E0

Les quatre premiers pics endothermiques (à 124 °C, 190 °C, 239 °C et 398 °C) correspondent au départ de molécules d'eau des différents hydrates. Le pic à 731 °C

## 6. Caractérisation des constituants de base

correspond, quant à lui, à la décarbonatation des carbonates (départ de  $\text{CO}_2$ ). Les deux pics exothermiques suivants (à  $859^\circ\text{C}$  et  $908^\circ\text{C}$ ) témoignent de recristallisation. La perte de masse entre  $46^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  est de 20 % ; si l'on considère que cette perte de masse est essentiellement due au départ de l'eau structurale, on retrouve une valeur cohérente avec la valeur de la perte au feu (21,14 %) ainsi qu'avec la teneur en eau structurale déterminée après étuvage (25,3 %). Cette dernière valeur est certainement surestimée car elle ne tient pas compte de la perte en eau des éprouvettes d'ÉCOSOLS entre leur fabrication et leur étuvage ; du fait du conditionnement, cette perte en eau doit, toutefois, être relativement faible (certainement autour de 5 %).

### III.2 Analyse texturale

L'étude de la texture à l'état sec de l'ÉCOSOL 2E0 a été faite au laboratoire par adsorption d'azote à 77 K. Au vu des résultats de l'analyse thermogravimétrique (cf. figure 6.38), le dégazage de l'échantillon a été fait à la température ambiante pendant 72 heures ; la perte en masse est de 6,25 %. L'isotherme d'adsorption-désorption (figure 6.40) a été tracée à partir des points expérimentaux correspondant à des pressions relatives comprises entre 0,03 et 0,975 en adsorption et entre 0,975 et 0,3 en désorption. L'allure de l'isotherme renseigne sur la porosité de l'ÉCOSOL 2E0 : celui-ci est faiblement microporeux et mésoporeux.

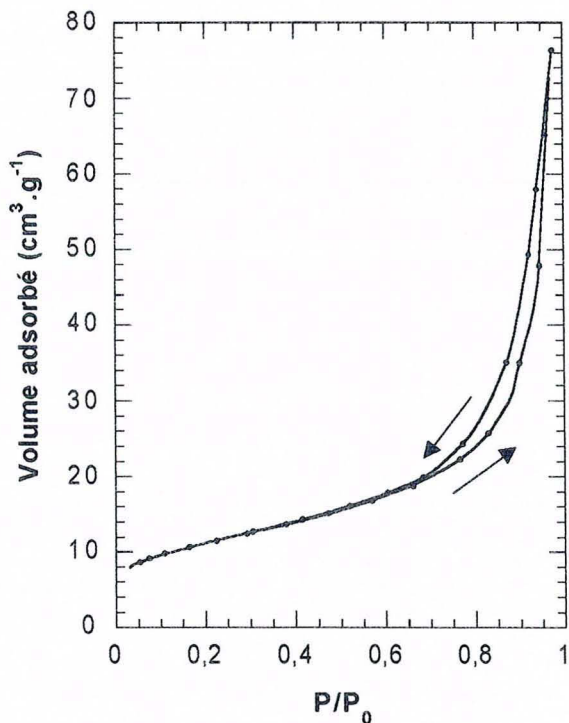


Figure 6.40 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur l'ÉCOSOL 2E0

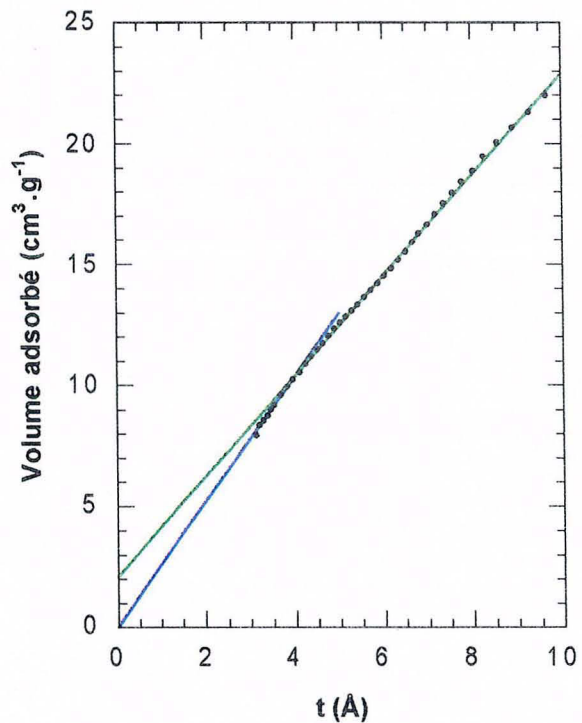


Figure 6.41 : t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur l'ÉCOSOL 2E0

**Calcul de la surface spécifique par la méthode BET**

- Surface BET =  $40,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- Constante énergétique  $C = 141$

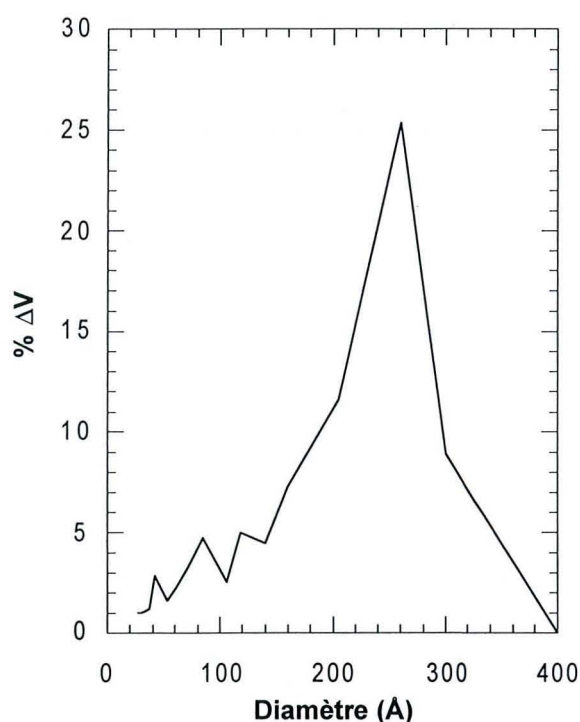
**Étude de la microporosité (méthode du t-plot de DE BOER)**

L'étude de la microporosité et de la répartition des différentes surfaces a été faite par la méthode du t-plot de DE BOER (figure 6.41) :

- Volume microporeux =  $0,0035 \text{ cm}^3 \text{ liq} \cdot \text{g}^{-1}$
- Surface équivalente microporeuse =  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- Surface hors micropores =  $31,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Étude de la mésoporosité**

L'étude de la mésoporosité basée sur la branche de désorption de l'isotherme a été faite par la méthode de BARRETT-JOYNER-HALLEUDA (1951) normalisée par PIERCE (1953) en utilisant un modèle de pores à parois cylindriques. Le volume total des mésopores ainsi calculé représente  $0,1137 \text{ cm}^3 \text{ liq} \cdot \text{g}^{-1}$  ; la répartition en taille des mésopores est présentée sur la figure 6.42. La majorité des mésopores ont un diamètre voisin de  $250 \text{ \AA}$  ; l'essentiel de la mésoporosité est donc, sans doute, une porosité intergrains.



**Figure 6.42** : Répartition en taille des mésopores (modèle de pores à parois cylindriques) déduits de l'isotherme de désorption d'azote à 77 K sur l'ÉCOSOL 2E0

## ***Chapitre 7***

# ***Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les Écosols***



# ÉTUDE DE LA RÉTENTION DES DIFFÉRENTS POLLUANTS NON VOLATILS SUR LES ÉCOSOLS

## I PRÉSENTATION, MÉTHODOLOGIE

Les polluants retenus pour cette étude de la rétention sur les ÉCOSOLS compte tenu des détecteurs (UV principalement) dont dispose le LEM sont :

- le phénol,
- un composé monoaromatique chloré : le 4-chlorophénol,
- des phtalates de structures différentes dans le but d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne.

Ils font partie des grandes classes de polluants non volatils que l'on peut rencontrer dans un jus de décharge. Afin d'étudier la rétention de ces polluants sur les ÉCOSOLS, différentes isothermes d'adsorption ont été réalisées :

### *Sur les constituants purs des ÉCOSOLS*

- la montmorillonite purifiée
- le charbon actif CECA TK :
  - à pH naturel dans de l'eau déminéralisée
  - à pH  $\approx 11,5$  dans une eau préalablement équilibrée avec l'ÉCOSOL 2E0 (sans charbon actif) ; ceci afin d'étudier l'adsorption sur le charbon actif seul dans un environnement similaire à celui des ÉCOSOLS et de pouvoir ensuite comparer cette adsorption à celle obtenue sur les différents ÉCOSOLS.

### *Sur les ÉCOSOLS*

- Les ÉCOSOLS étudiés sont ceux de la série 2E0 à 2E40 fabriqués à partir d'un ciment au laitier. Ils ont été étuvés puis broyés après un vieillissement naturel de 3 mois. Les différentes compositions après étuvage sont présentés dans le chapitre 5 (tableau 5.12).

Les différents essais d'adsorption ont été réalisés en batch dans des tubes en Pyrex en utilisant la méthode des restes (cf. chapitre 4). L'eau prééquilibrée avec un ÉCOSOL est obtenue en agitant pendant 48 heures 5,5 g d'ÉCOSOL 2E0 dans un litre d'eau déminéralisée (pour conserver le même rapport solide-liquide que celui utilisé pour les isothermes d'adsorption sur les ÉCOSOLS) ; l'ensemble est ensuite filtré sur des filtres MINISART 0,2  $\mu\text{m}$ . Le dosage des principaux éléments présents dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL a été réalisé au Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique de Nancy ; les résultats exprimés en  $\text{mg.l}^{-1}$  sont présentés dans le tableau 7.1.

Al	Ca	Mg	Na	K	SiO <sub>2</sub>	Fe	Mn
17,1	86,9	0,02	28,0	13,5	4,8	0,04	< 0,02

Tableau 7.1 : Principaux éléments (en mg.l<sup>-1</sup>) présents dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

## II LE PHÉNOL

### II.1 La montmorillonite

Une isotherme d'adsorption du phénol dans l'eau déminéralisée (figure 7.1) a été réalisée sur la montmorillonite purifiée au laboratoire. L'adsorption du phénol sur la montmorillonite est faible. Au niveau du point le plus élevé de l'isotherme d'adsorption ( $C_e \approx 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ), la quantité adsorbée est de  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$  soit  $1,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}$  si l'on prend comme surface de référence la surface basale totale déduite des données cristallographiques ( $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ce qui correspond à un taux de recouvrement voisin de 0,4 %. Si l'on considère que l'adsorption a lieu uniquement sur la surface latérale, le taux de recouvrement de la surface latérale est alors voisin de 50 % pour le point le plus élevé de l'isotherme d'adsorption<sup>1</sup>. Les pH des solutions d'équilibre étant tous inférieurs au pK<sub>a</sub> du phénol, l'adsorption a lieu sous la forme phénol.

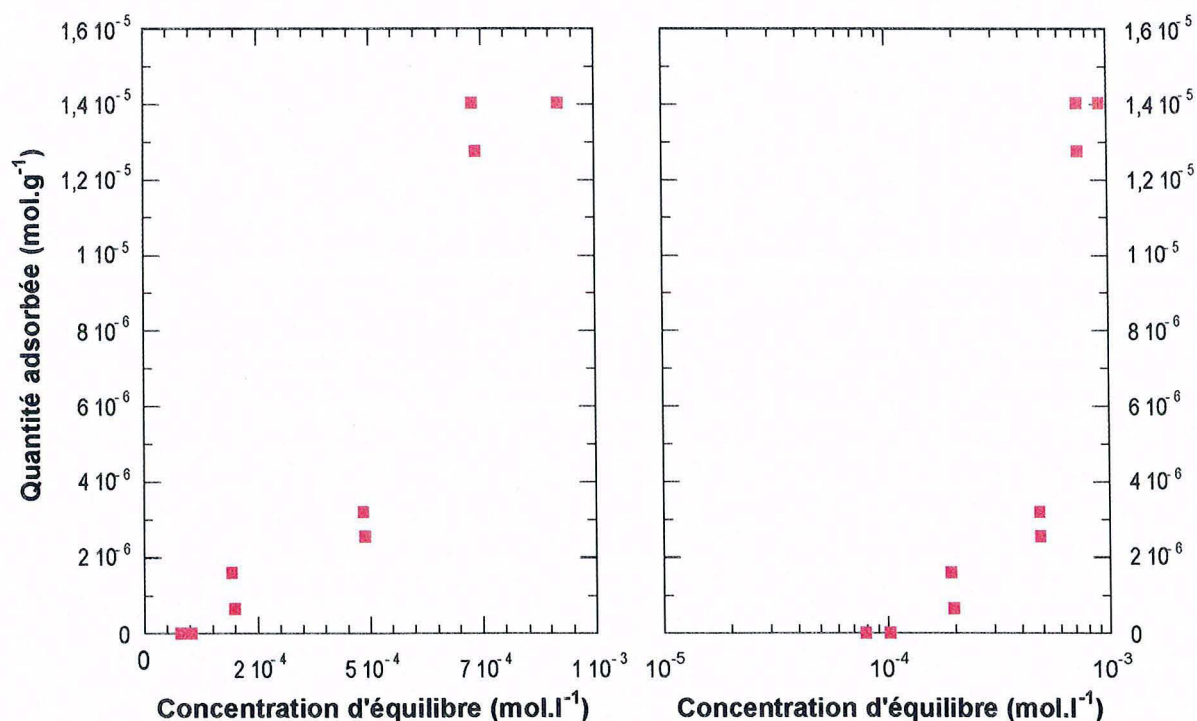


Figure 7.1 : Isotherme d'adsorption du phénol dans l'eau déminéralisée sur la montmorillonite purifiée

<sup>1</sup> Pour ce calcul, on a considéré une surface latérale de la montmorillonite voisine de  $6,5 \text{ m.g}^{-1}$  et un encombrement surfacique du phénol de  $0,4 \text{ nm}^2$ .

## II.2 Le charbon actif CECA TK

Les deux isothermes d'adsorption obtenues sur le charbon actif TK sont représentées sur la figure 7.2 : l'adsorption du phénol dans l'eau déminéralisée est plus importante que celle dans l'eau préalablement équilibrée avec un ÉCOSOL ; ceci est d'autant plus marqué que la concentration d'équilibre est faible.

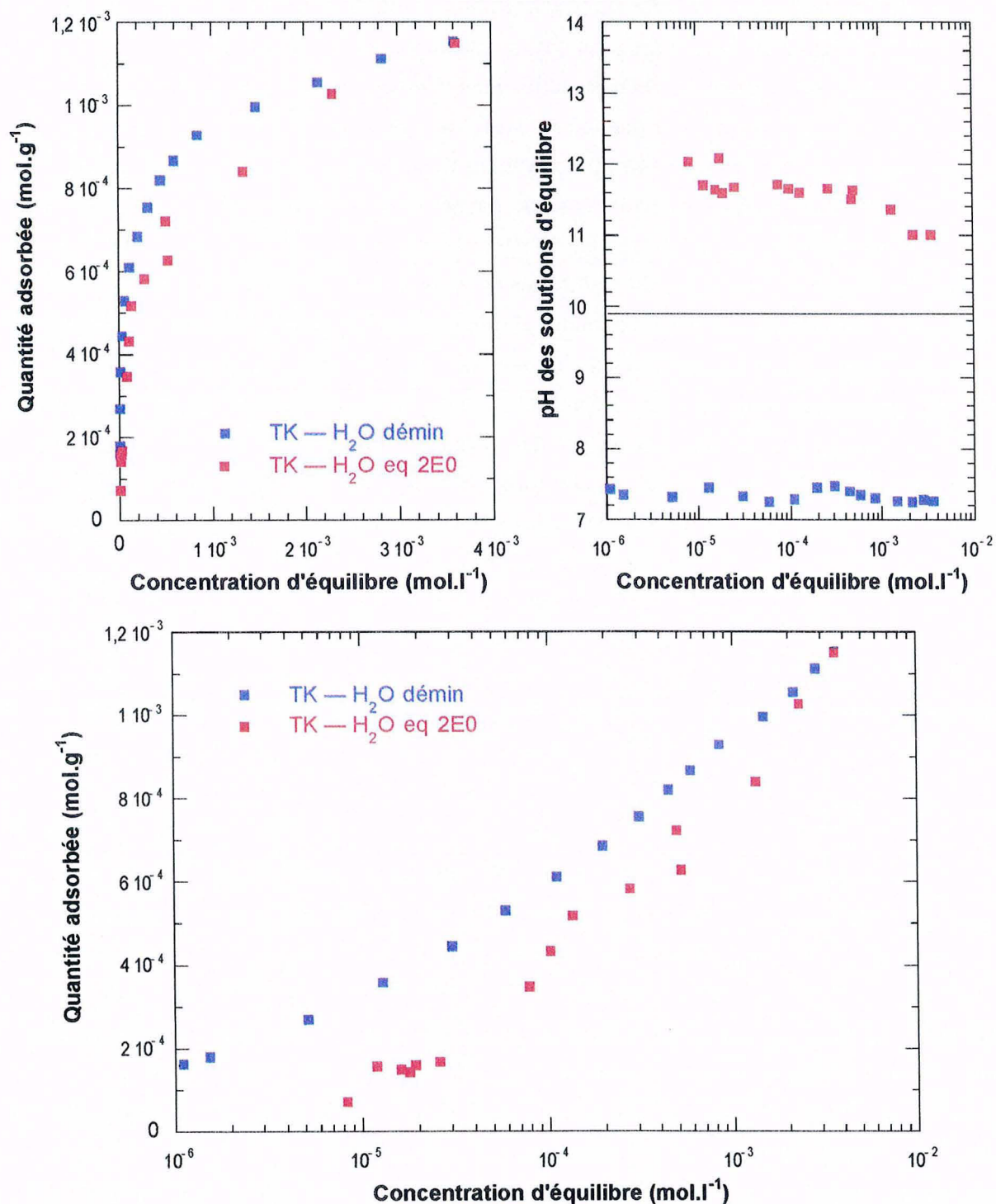


Figure 7.2 : Isothermes d'adsorption du phénol sur le charbon actif CECA TK

Pour expliquer la plus faible capacité de rétention au début de l'isotherme d'adsorption du charbon actif dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, plusieurs hypothèses sont possibles :

- La capacité de rétention du charbon actif vis-à-vis de ce polluant dépend de sa charge. Dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, le phénol est essentiellement présent sous la forme d'ions phénates ( $\text{pH} > \text{pK}_a$ ) alors que dans l'eau déminéralisée, les pH des solutions d'équilibre étant toujours inférieurs aux  $\text{pK}_a$ , ce polluant est effectivement présent en solution sous la forme phénol ; la rétention du charbon actif pour la forme chargée négativement serait plus faible que pour la forme neutre. De plus, les groupements de surface du charbon actif sont également modifiés à pH basique.
- La texture du charbon actif dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL est modifiée : un élément présent dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL peut s'adsorber ou précipiter à la surface du charbon actif rendant une partie de la microporosité inaccessible au polluant diminuant ainsi les capacités de rétention du charbon actif.

Cette différence d'adsorption du phénol sur le charbon actif dans l'eau en équilibre avec un ÉCOSOL et dans l'eau déminéralisée tend à diminuer aux fortes concentrations d'équilibre. Ceci est certainement dû à la composition chimique de l'eau en équilibre avec un ÉCOSOL : en effet, dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, la limite de solubilité des ions phénates est certainement plus faible que celle du phénol dans l'eau déminéralisée. Dans l'environnement caractéristique des ÉCOSOLS, il est fort probable que les ions phénates précipitent majoritairement sous forme de phénate de calcium. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait connaître la limite de solubilité du phénate de calcium.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les capacités de rétention du charbon actif vis-à-vis du phénol sont, dans les deux types d'environnement, beaucoup plus grandes que celle de la montmorillonite : pour une concentration d'équilibre voisine de  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , la quantité adsorbée dans l'eau déminéralisée est environ 70 fois plus grande ( $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ ).

### II.3 Les ÉCOSOLS

Les isothermes d'adsorption du phénol obtenues sur les différents ÉCOSOLS sont représentées sur les figures 7.3 et 7.4. L'ÉCOSOL 2E0 n'a pas adsorbé de quantité significative de phénol (inférieure à la sensibilité de la mesure) ; on considérera que l'adsorption sur cet ÉCOSOL sans charbon actif est négligeable. Ceci montre que le phénol ne présente pas d'affinité importante pour les surfaces hydrophiles (liant hydraulique et montmorillonite). La figure 7.3 permet de comparer entre elles les isothermes d'adsorption du phénol sur les quatre ÉCOSOLS qui contiennent du charbon actif ; les quantités adsorbées sont croissantes dans l'ordre 2E10, 2E20, 2E30 et 2E40 qui est l'ordre croissant des teneurs en charbon actif. La figure 7.4 permet de resituer ces quatre isothermes d'adsorption par rapport à celle obtenue sur le charbon actif CECA TK ; les quantités adsorbées sont nettement plus faibles : elles sont inférieures d'un ordre de grandeur.

## 7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

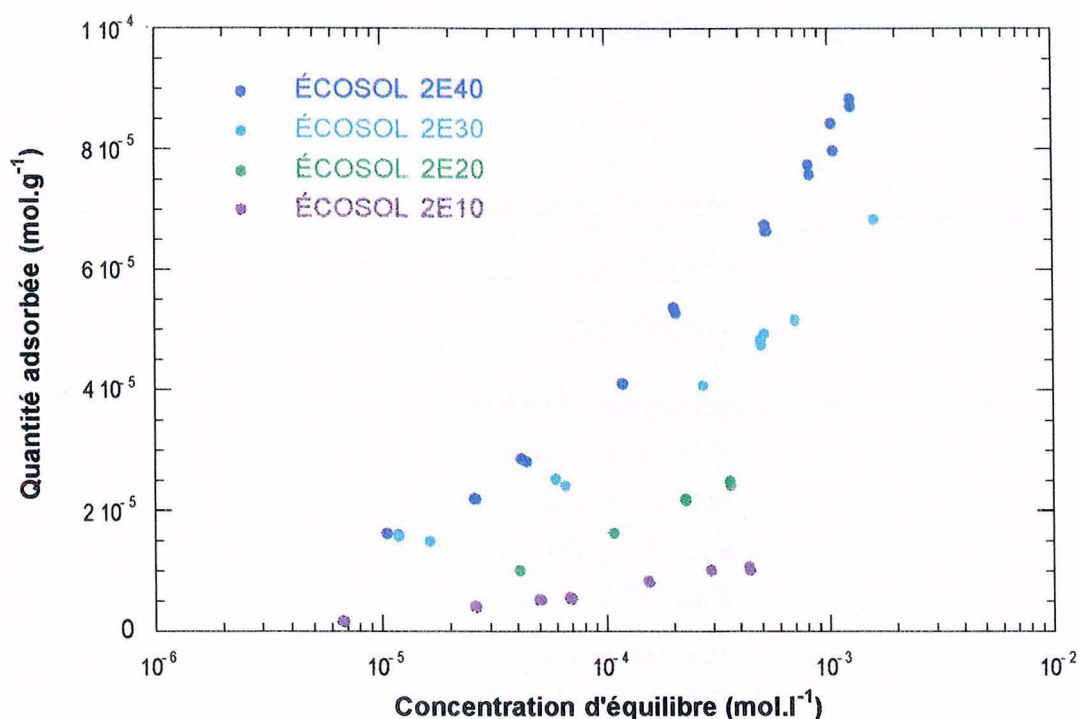


Figure 7.3 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les ÉCOSOLS

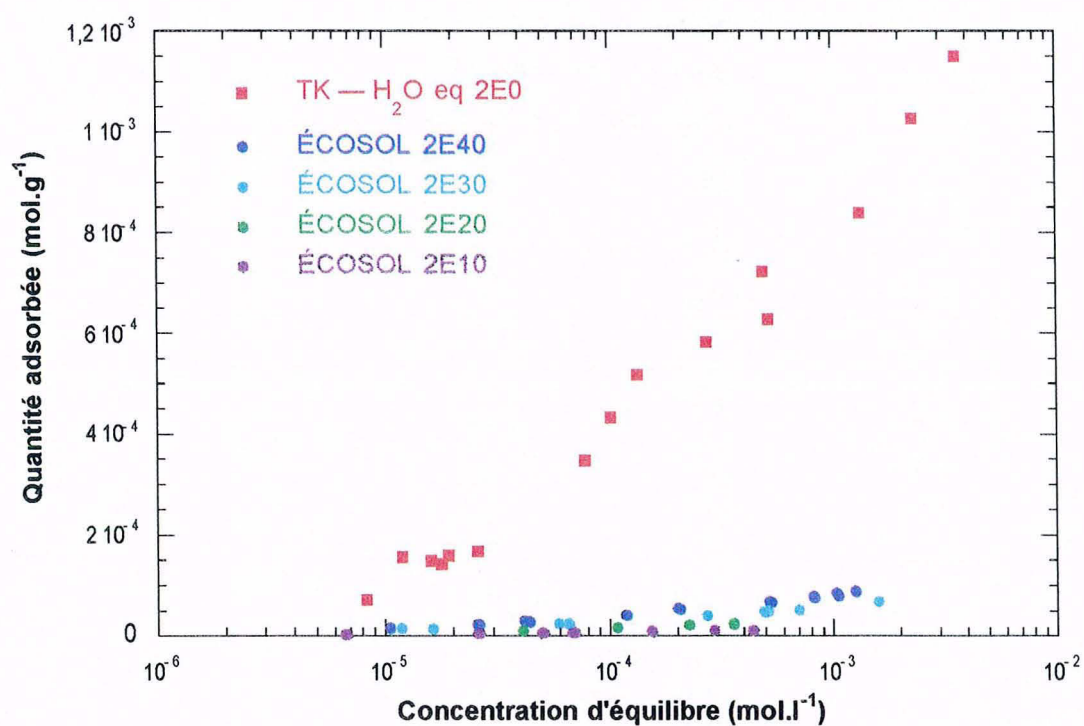


Figure 7.4 : Isothermes d'adsorption du phénol sur le charbon actif CECA TK et sur les ÉCOSOLS

Dans la mesure où le charbon actif semble être le seul adsorbant efficace du système, pour interpréter les résultats obtenus avec ces quatre ÉCOSOLS, il est nécessaire de normer la quantité de phénol adsorbée sur les ÉCOSOLS par rapport à leur teneur en charbon actif après

## 7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

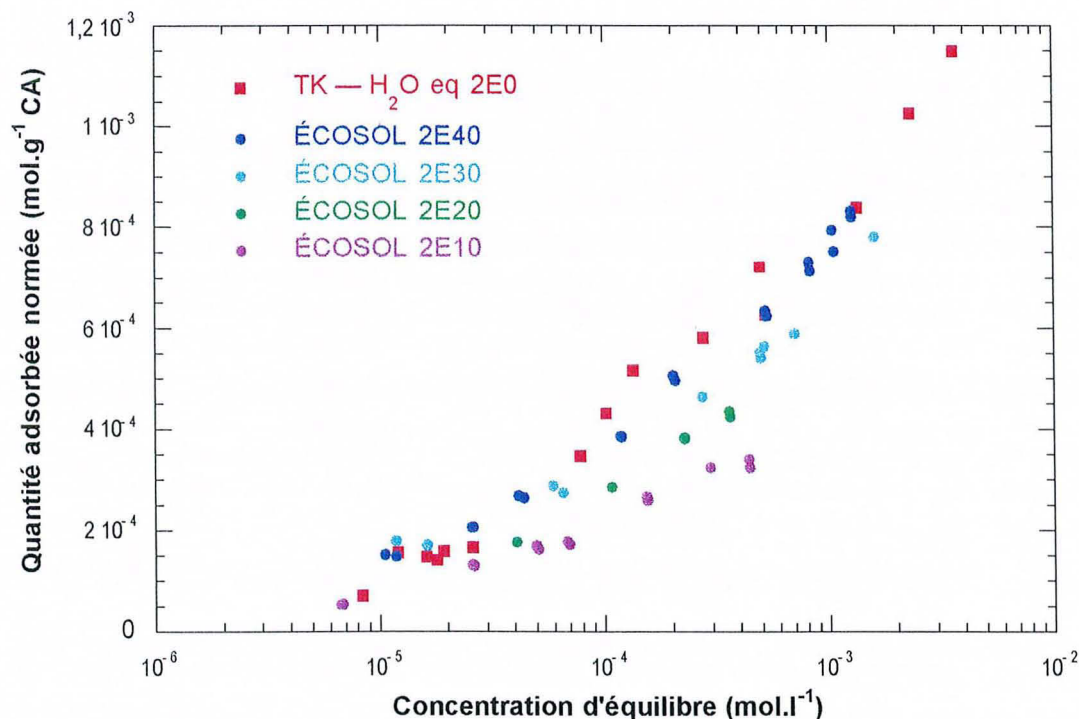
étuvage. Le tableau 7.2 rappelle pour chaque ÉCOSOL sa teneur en charbon actif après étuvage.

ÉCOSOL	2E10	2E20	2E30	2E40
Teneur en CA	3,15 %	5,72 %	8,76 %	10,62 %

**Tableau 7.2 :** Teneur en charbon actif après étuvage des différents ÉCOSOLS

Les isothermes d'adsorption ainsi normées du phénol sur les ÉCOSOLS sont comparées à celle obtenue sur le charbon actif dans une eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur la figure 7.5. L'isotherme d'adsorption normée obtenue sur l'ÉCOSOL 2E40 est superposable à celle obtenue sur le charbon actif dans l'environnement caractéristique d'un ÉCOSOL (pH alcalin et force ionique élevée). **Ceci indique que dans l'ÉCOSOL, seul le charbon actif possède une capacité de rétention significative vis-à-vis du phénol (sous la forme d'ions phénates) et que cette capacité de rétention est voisine de celle obtenue sur le charbon actif seul dans des conditions proches de celles dans l'ÉCOSOL.** Cette dernière est quant à elle un peu plus faible que celle du charbon actif dans de l'eau déminéralisée.

Pour les autres ÉCOSOLS, on trouve un comportement très proche mais avec la tendance suivante : plus la teneur en charbon actif est faible, plus les quantités adsorbées normées sont inférieures à celles obtenues sur le charbon actif dans des conditions similaires.



**Figure 7.5 :** Comparaison des isothermes d'adsorption du phénol sur les ÉCOSOLS normées par rapport à la teneur en charbon actif avec celle obtenue sur le charbon actif dans une eau équilibrée avec un ÉCOSOL

## 7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

Pour expliquer cette diminution des quantités adsorbées sur les ÉCOSOLS contenant peu de charbon actif, il a été envisagé des problèmes d'accessibilité de certains grains de charbon actif au sein de la matrice des ÉCOSOLS et ce d'autant plus que la teneur en charbon actif est faible. Pour essayer de confirmer cette hypothèse, l'étude de la texture à l'état sec des ÉCOSOLS 2E0, 2E20 et 2E40 a été réalisée par adsorption d'azote à 77 K. Les valeurs de la surface spécifique, du volume microporeux et de la surface hors micropores obtenues par la méthode du t-plot de DE BOER sont présentées dans le tableau 7.3. Les valeurs recalculées, présentées dans ce tableau pour les deux ÉCOSOLS contenant du charbon actif, correspondent aux valeurs "théoriques" obtenues par combinaison linéaire des surfaces ou des volumes microporeux des constituants (ÉCOSOL 2E0 et charbon actif CECA TK).

	2E0	2E20		2E40		CECA TK
	mesuré	mesuré	recalculé	mesuré	recalculé	mesuré
$S_{\text{totale}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	40,2	83,0	67,6	126,5	91,0	519,0
$V_{\mu\text{pores}} \text{ (cm}^3 \text{ liq. g}^{-1}\text{)}$	0,0032	0,0139	0,0113	0,0247	0,0182	0,1448
$S_{\text{hors } \mu\text{pores}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	32,16	46,73	36,91	54,15	40,98	115,22

**Tableau 7.3 :** Propriétés texturales du charbon actif CECA TK et des ÉCOSOLS

Les valeurs mesurées étant supérieures à celles recalculées, cette étude ne permet donc pas de révéler l'inaccessibilité de certains grains de charbon actif. À l'état sec, tous les grains de charbons actifs semblent accessibles à l'azote. Ces analyses, réalisées sur les ÉCOSOLS à l'état sec, ne permettent pas d'affirmer, pour autant, qu'en suspension aqueuse tous les grains de charbon actif d'un ÉCOSOL sont accessibles aux polluants. Il se peut, en effet, qu'au cours des essais d'adsorption, des processus d'hydratation, de dissolution et de recristallisation se produisent au sein de la matrice hydraulique modifiant ainsi éventuellement l'accessibilité de certains grains de charbons actifs. Ces phénomènes sont d'autant plus probables que l'ÉCOSOLS sont préalablement hydratés avec de l'eau déminéralisée pendant 18 heures avant que le polluant ne soit introduit (cf. chapitre 4 § IV.1).

## III LE CHLOROPHÉNOL

### III.1 La montmorillonite

Une isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur la montmorillonite purifiée a été réalisée dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ; elle a montré que, même pour de fortes concentrations d'équilibre, l'adsorption reste toujours négligeable.

### III.2 Le charbon actif CECA TK

Comme pour le phénol, deux isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol sur le charbon actif TK ont été réalisées : la première dans l'eau déminéralisée, à pH naturel, la deuxième dans une eau équilibrée avec un ÉCOSOL, à  $\text{pH} \approx 11,5$ . Elles sont présentées sur la figure 7.6.

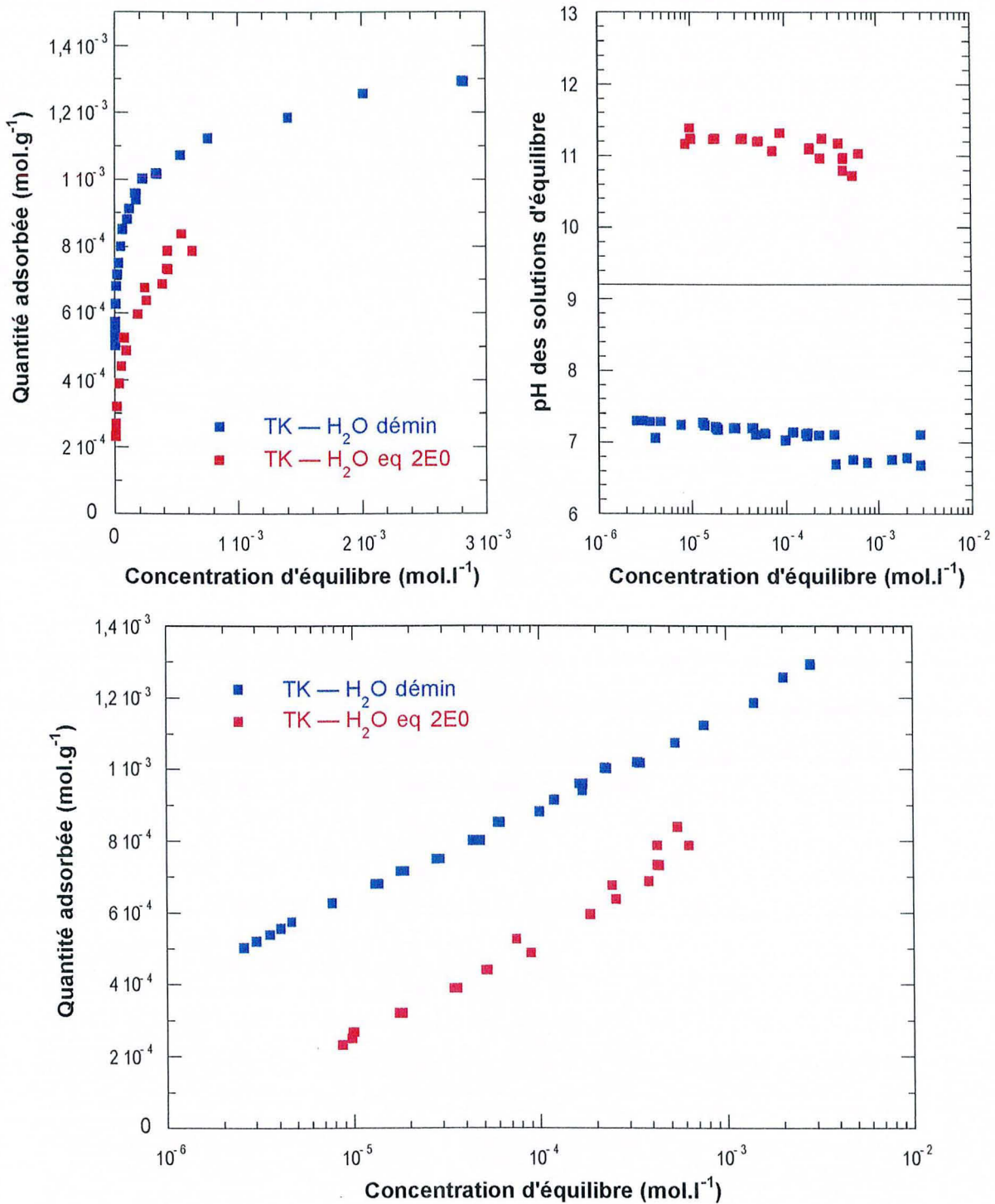
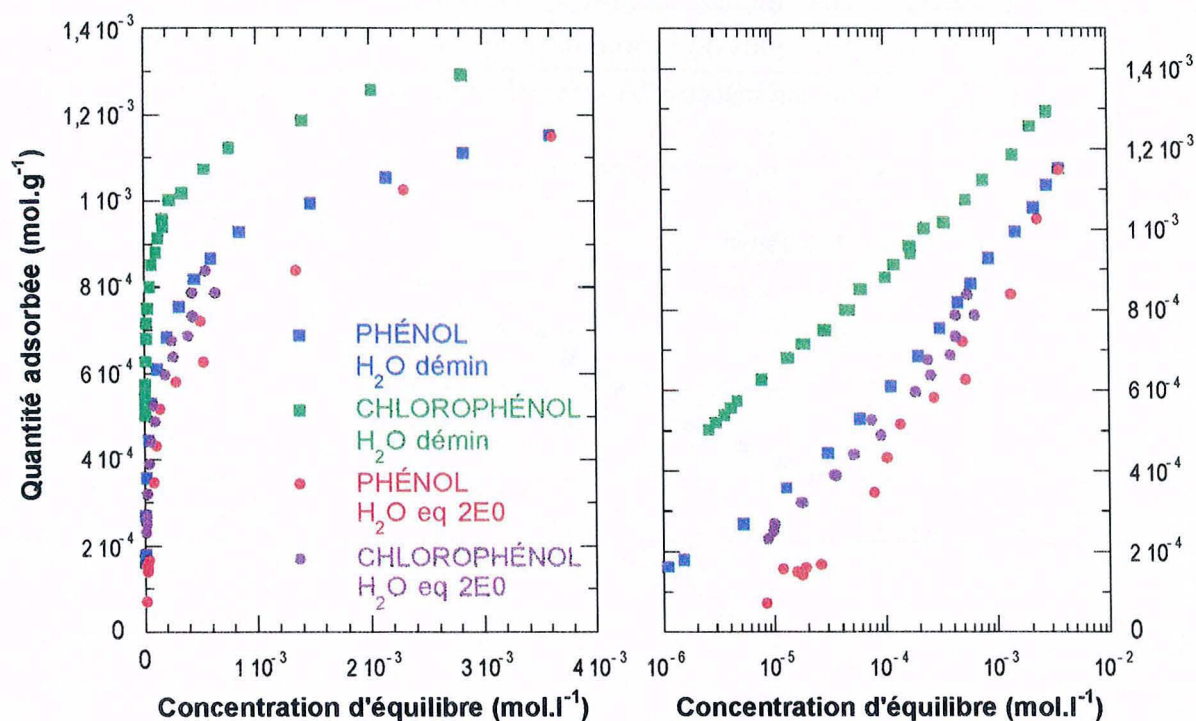


Figure 7.6 : Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol sur le charbon actif CECA TK



On observe les même tendances que pour le phénol ; les quantités adsorbées en  $\text{mol.g}^{-1}$  de 4-chlorophénol sont supérieures à celles de phénol sur le même charbon actif. Pour une concentration d'équilibre voisine de  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , les quantités adsorbées de phénol et de 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée sont respectivement  $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$  et  $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$  (cf. figure 7.7).



**Figure 7.7 :** Comparaison des isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sur le charbon actif CECA TK

Comme ce que l'on avait observé pour le phénol, les quantités adsorbées de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée sont inférieures à celles dans l'eau déminéralisée ; cette diminution est même légèrement plus importante dans le cas du 4-chlorophénol. Pour essayer de comprendre le rôle de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, une isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol dans une solution sodique à  $\text{pH} \approx 11,5$  a été réalisée ; les trois isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol obtenues sur le charbon actif TK sont présentées sur la figure 7.8. L'isotherme d'adsorption obtenue dans la solution sodique à  $\text{pH} \approx 11,5$  est très proche de celle obtenue dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ; ceci indique que la diminution des quantités adsorbées n'est pas due à une adsorption spécifique ou à une précipitation d'un élément particulier présent dans l'eau équilibrée. Une des hypothèses envisageables pour expliquer cette plus faible capacité de rétention est la présence de forces de répulsion électrostatique entre la surface du charbon actif et l'adsorbat qui gênent l'adsorption : en effet, à  $\text{pH} \approx 11,5$ , le chlorophénol est présent en solution essentiellement sous la forme chlorophénate donc chargée négativement ; la surface du charbon actif est également chargée négativement. Aux fortes concentrations d'équilibre, cet effet répulsif est certainement moins

## 7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

sensible ; ceci explique alors partiellement le fait que les isothermes d'adsorption dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL et dans une solution sodique à  $\text{pH} \approx 11,5$  tendent à rejoindre celle dans l'eau déminéralisée aux fortes concentrations d'équilibre. Parallèlement à cet effet répulsif entre la surface du charbon actif et l'adsorbat, d'autres phénomènes peuvent également coexister et expliquer une partie de cette diminution : sous l'effet du pH et éventuellement de la force ionique plus élevés, certains groupes de surface du charbon actif sont modifiés ; ils peuvent réagir entre eux ou avec les ions de la solution ( $\text{OH}^-$  et  $\text{Na}^+$ ) et perturber ainsi la texture initiale du charbon actif rendant inaccessible aux polluants certains micropores.

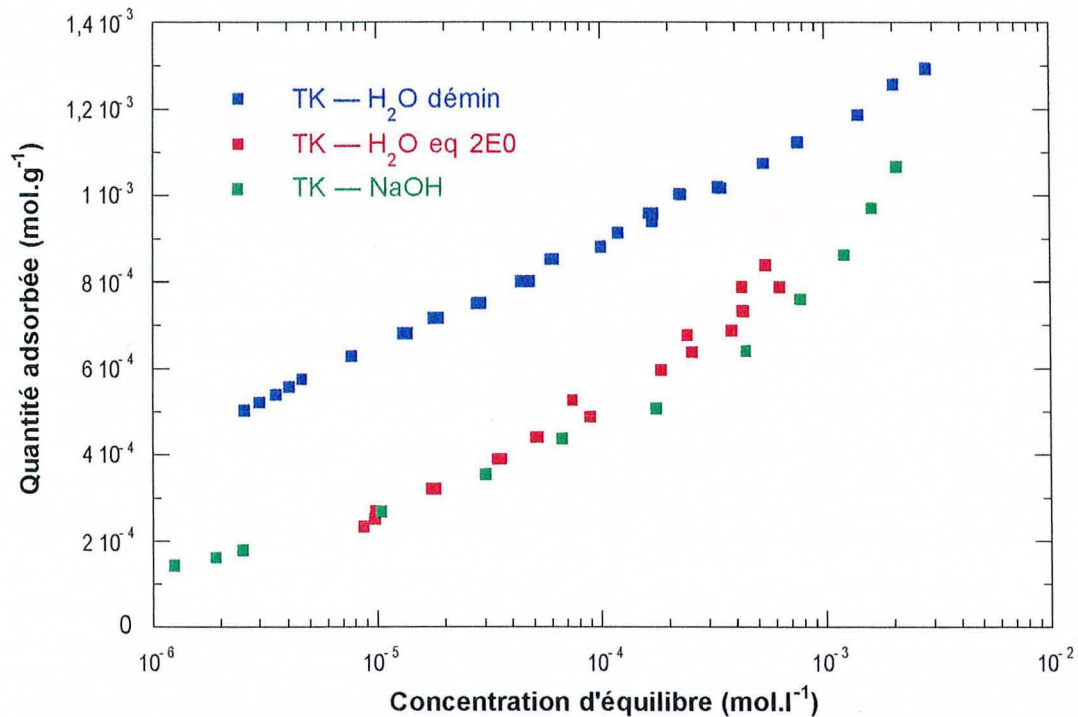


Figure 7.8 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol dans une solution sodique à  $\text{pH} \approx 11,5$  sur le charbon actif CECA TK

### III.3 Les ÉCOSOLS

Les isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol obtenues sur les différents ÉCOSOLS sont représentées sur les figures 7.9 et 7.10. Elles ont également été normées par rapport à la teneur en charbon actif de chaque ÉCOSOL. Les isothermes ainsi obtenues (figure 7.11) peuvent être comparées à celle obtenue sur le charbon actif dans l'environnement caractéristique d'un ÉCOSOL ( $\text{pH}$  alcalin et force ionique élevée) : on observe les mêmes tendances que celles obtenues avec le phénol ; les conclusions sont identiques. L'efficacité légèrement plus faible du charbon actif dans les ÉCOSOLS à faible teneur, observée dans le cas du phénol, est très peu marquée dans le cas du 4-chlorophénol. Elle est certainement due à la moins bonne précision de  $Q_a$  quand la concentration d'équilibre  $C_e$  est voisine de la concentration initiale  $C_i$  (cf. chapitre 4 - § IV.1) ; **pour un même ÉCOSOL et une même concentration d'équilibre,**

la quantité de phénol adsorbé étant plus faible que celle de 4-chlorophénol, l'incertitude sur  $Q_a$  est plus importante dans le cas du phénol. Par ailleurs, plus la teneur en charbon actif d'un ÉCOSOL est faible, plus cette incertitude est grande.

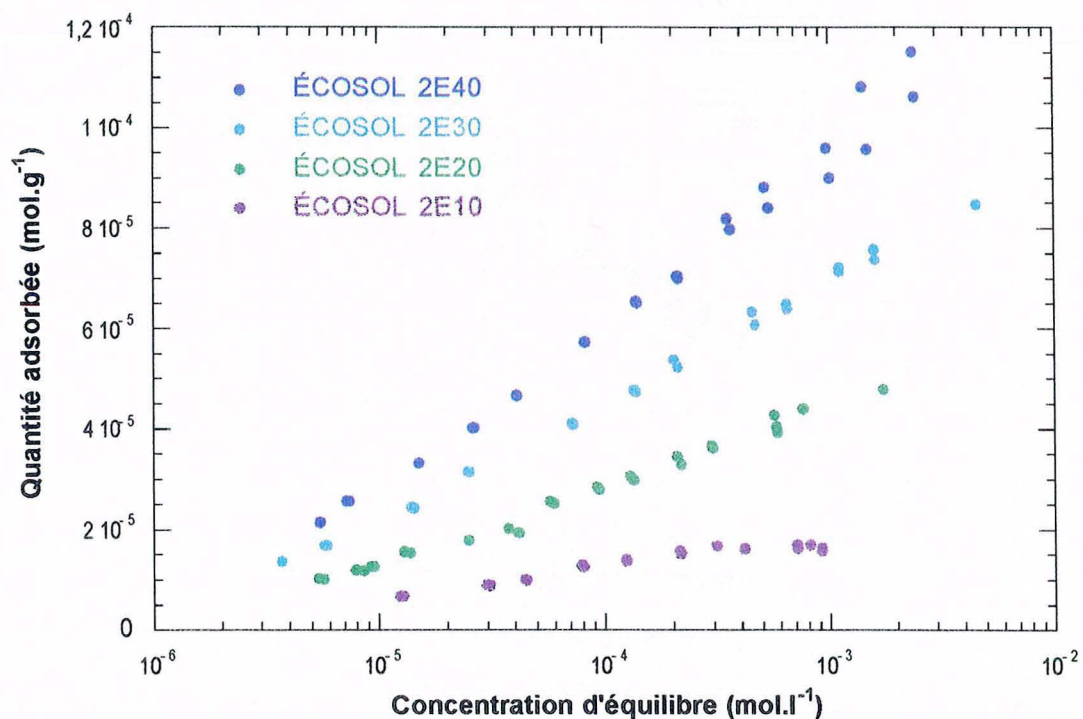


Figure 7.9 : Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol sur les ÉCOSOLS

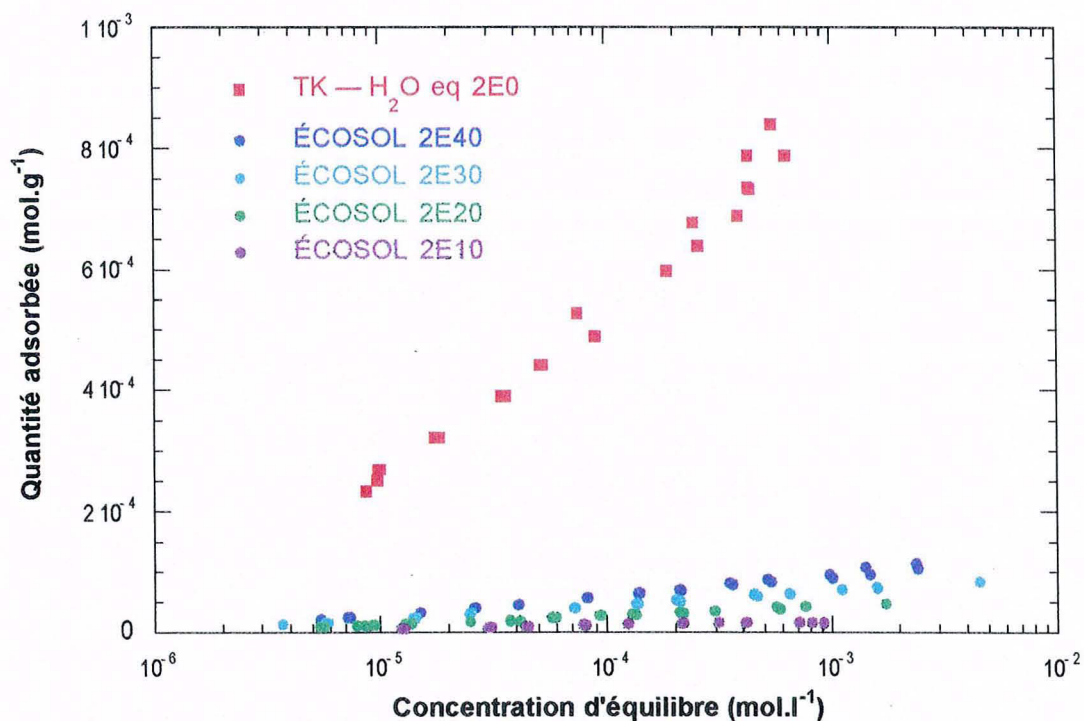
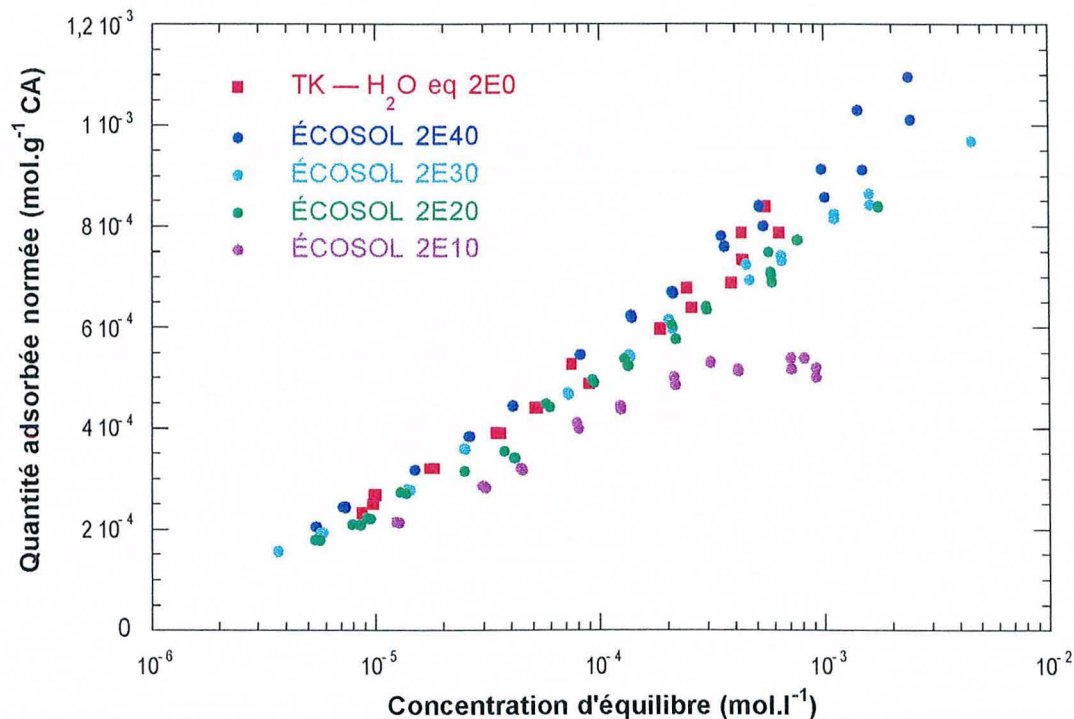


Figure 7.10 : Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol sur le charbon actif CECA TK et sur les ÉCOSOLS



**Figure 7.11** : Comparaison des isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol sur les ÉCOSOLS normées par rapport à la teneur en charbon actif avec celle obtenue sur le charbon actif dans une eau équilibrée avec un ÉCOSOL

#### IV LES PHTALATES

Dans la liste des polluants à étudier, trois phtalates de structures différentes avaient été retenus afin de pouvoir étudier l'influence de la longueur de la chaîne du micropolluant organique sur l'adsorption et la capacité de rétention des produits ÉCOSOLS. Les trois phtalates choisis sont le diméthyle, le diéthyle et le dibutyle phtalate. Ils ont été dosés par chromatographie liquide de partage à polarité de phase inverse équipée en sortie d'un détecteur UV permettant de suivre l'évolution des spectres entre 190 nm et 406 nm. Les principales caractéristiques des spectres UV sont dues à la présence du noyau benzénique, les chaînes alkyles n'influençant pratiquement pas les spectres UV. La figure 7.12 présente le spectre UV du diéthyle phtalate. Trois longueurs d'onde ont été retenues pour le tracé des chromatogrammes selon la concentration en polluant :

- $\lambda_A = 201$  nm, pour le dosage des faibles concentrations (de  $2 \cdot 10^{-6}$  à  $8 \cdot 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>)
- $\lambda_B = 229$  nm, pour le dosage de la majorité des solutions d'équilibre (concentrations comprises entre  $2 \cdot 10^{-5}$  et  $5 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> environ)
- $\lambda_C = 276$  nm, pour le dosage des fortes concentrations (supérieures à  $5 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>)

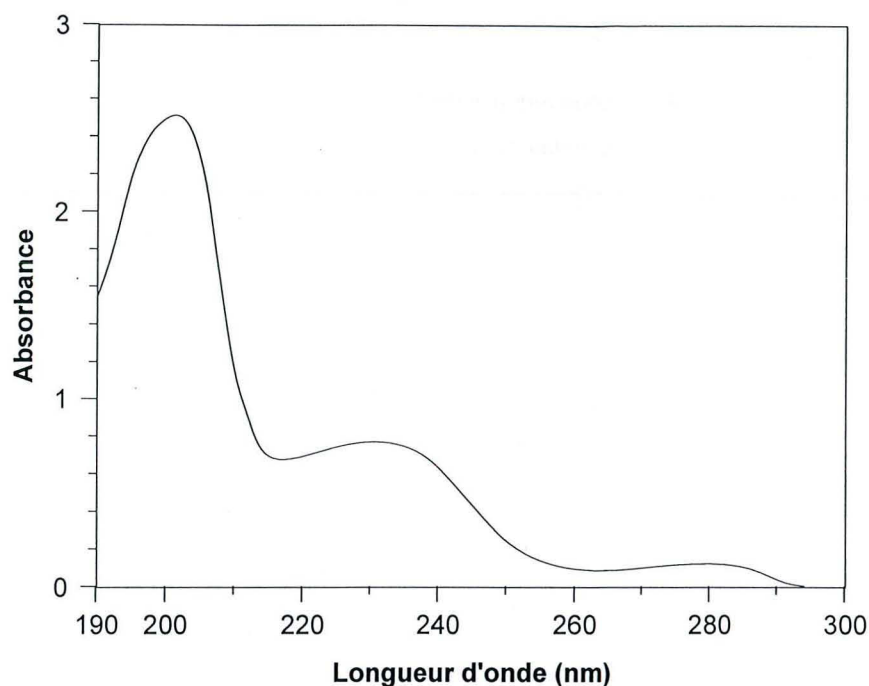


Figure 7.12 : Spectre UV d'une solution à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  de diéthyle phtalate dans l'eau ultra-pure

Les chromatogrammes des trois phtalates étudiés sont présentés sur les figures 7.13 à 7.15 ; les temps de rétention sont les suivants :

- 5,7 min pour le diéthyle phtalate (cf. figure 7.13)
- 7,1 min pour le diéthyle phtalate (cf. figure 7.14)
- 16,1 min pour le dibutyle phtalate (cf. figure 7.15)

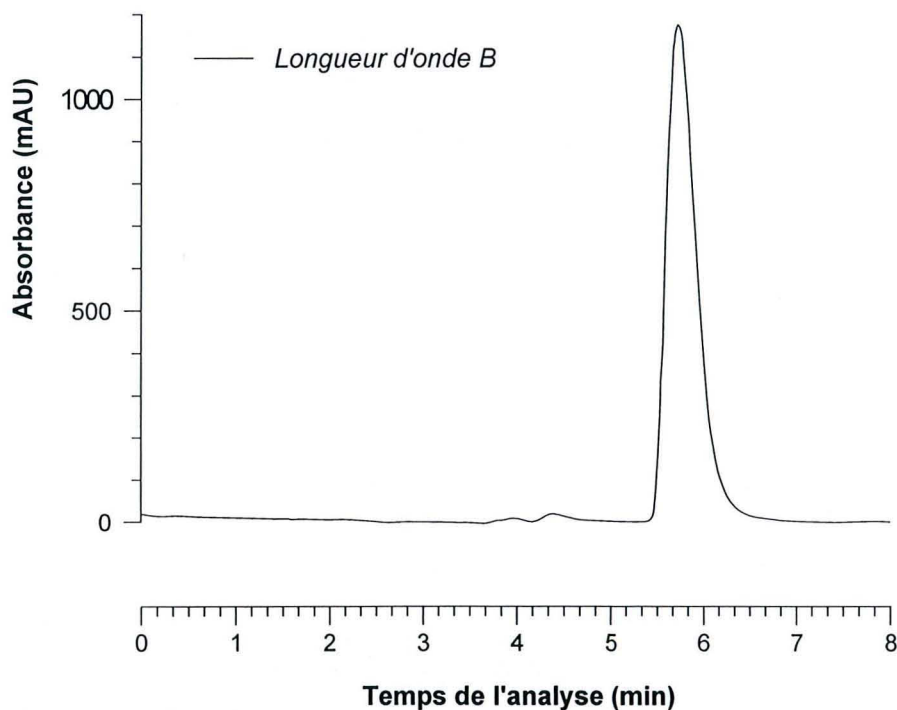


Figure 7.13 : Chromatogramme d'une solution à  $5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  de diméthyle phtalate dans l'eau ultra-pure

7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

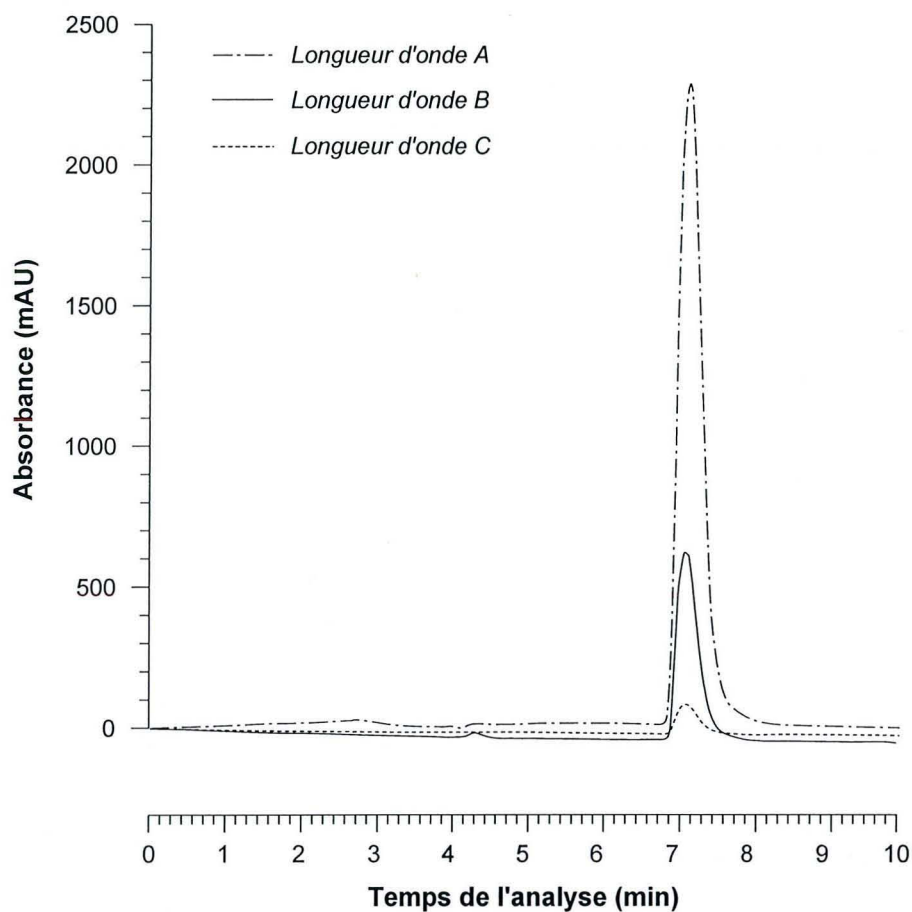


Figure 7.14 : Chromatogramme d'une solution à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  de diéthyle phtalate dans l'eau ultra-pure

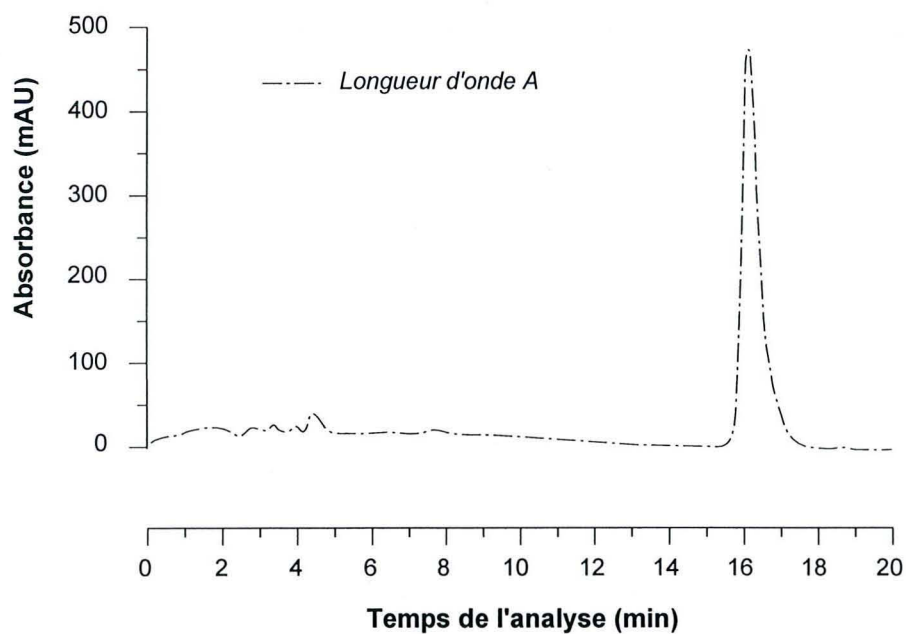
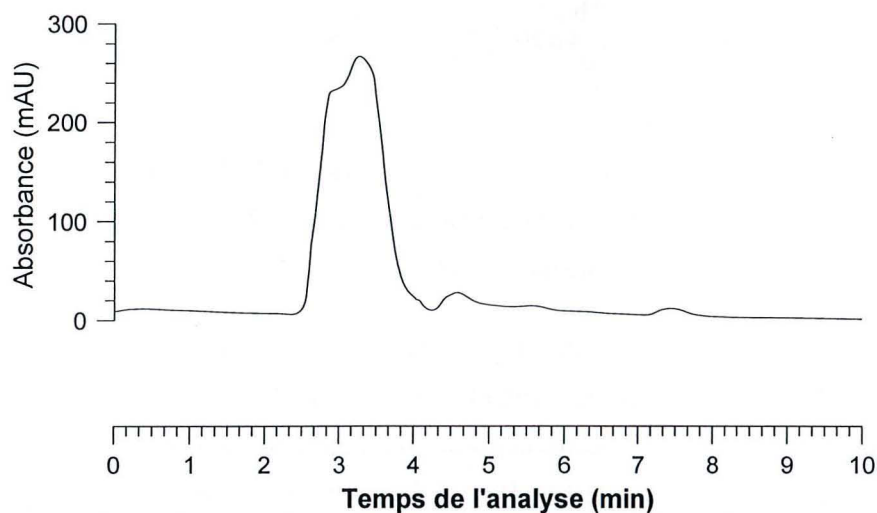


Figure 7.15 : Chromatogramme d'une solution à  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  de dibutyle phtalate dans l'eau ultra-pure

Les conditions expérimentales des différents dosages ont été précisées dans le chapitre 4. Les droites de BEER-LAMBERT ainsi que les différentes concentrations d'équilibre ont été calculées à partir de l'aire des pics des chromatogrammes. Pour chaque dosage, les trois chromatogrammes correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_A$ ,  $\lambda_B$  et  $\lambda_C$  sont enregistrés ; celui qui sert aux calcul de la concentration est déterminé en fonction de la gamme de concentration dans laquelle se situe la solution dosée.

#### IV.1 Mise en évidence de la dégradation des polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

Le chromatogramme ( $\lambda_B = 229 \text{ nm}$ ) de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL présente un pic assez large entre 3 min et 3 min 30 d'une hauteur d'environ 270 mAU (figure 7.16).



**Figure 7.16** : Chromatogramme ( $\lambda_B = 229 \text{ nm}$ ) de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

Le chromatogramme d'une solution étalon de diéthyle phtalate dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL fait apparaître trois pics bien séparés dont la proportion évolue dans le temps (figure 7.17). On retrouve bien, pendant les cinq premières heures après la préparation de la solution étalon, un pic vers 7 min correspondant au diéthyle phtalate mais l'importance de ce pic diminue rapidement dans le temps au profit d'un deuxième pic vers 4 min 30. Ce deuxième pic après avoir atteint un maximum va également rediminuer au profit du troisième pic vers 3 min. Cette seconde réaction est plus lente que la première ; la disparition totale du deuxième composé n'a pas été observée. Une partie fixe du pic à 3 min (environ 270 mAU) est due à l'eau prééquilibrée.

## 7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

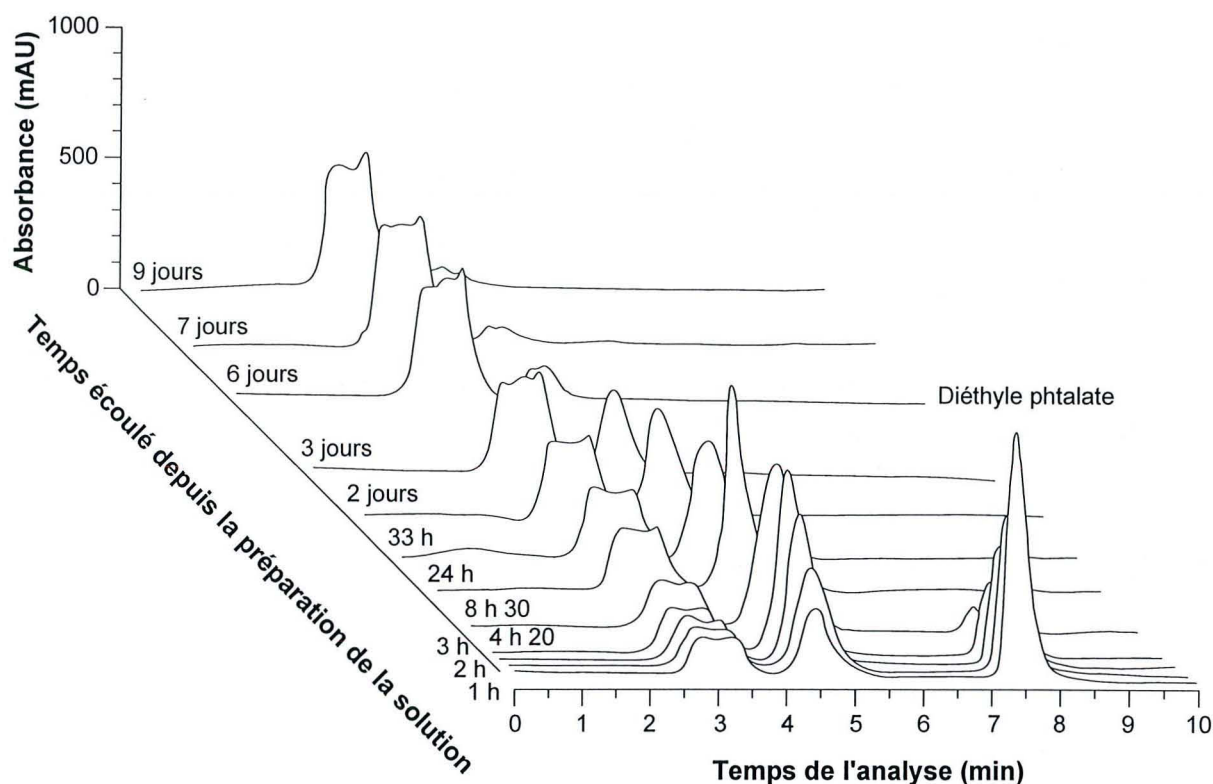


Figure 7.17 : Évolution dans le temps du chromatogramme ( $\lambda_B = 229 \text{ nm}$ ) d'une solution à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  de diéthyle phtalate dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

On a donc mis en évidence que, dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, le diéthyle phtalate se dégrade en deux temps en donnant des produits de plus en plus polaires (temps de rétention de plus en plus faibles) ; cette dégradation a été étudiée par M. PELLETIER au cours de son travail de DEA (PELLETIER, 1993). Du fait du pH fortement basique de l'eau prééquilibrée, on a émis l'hypothèse que le diéthyle phtalate pouvait se saponifier dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL en donnant dans un premier temps le monoester puis l'ion phtalate dans la mesure où l'une des méthodes de dosage des phtalates consiste à réaliser la saponification par de la soude puis à titrer ensuite l'excès de soude<sup>2</sup>.

Pour confirmer cette hypothèse, une solution de même concentration ( $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ) de diéthyle phtalate dans l'eau déminéralisée dont le pH avait été ajusté à 12 par ajout de soude concentrée a été analysée pendant 48 heures. Les résultats obtenus sont présentés de manière qualitative sur la figure 7.18. On retrouve les mêmes chromatogrammes que lors de la dégradation du diéthyle phtalate dans l'eau prééquilibrée. Un chromatogramme de l'acide phtalique dans de l'eau ultra pure a également été tracé (figure 7.19) : le pic sort vers 3 min et a une allure voisine de celui que l'on observe lors de la dégradation du diéthyle phtalate ; le fait que l'acide phtalique soit sous sa forme neutre (acide phtalique) ou sous sa forme chargée (ion phtalate) ne doit pas modifier sa rétention dans la colonne chromatographique. Ce temps

<sup>2</sup>Fiche toxicologique du phtalate de dibutyle n°98 éditée par l'INRS (1987)



## 7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

de 3 min correspond en fait au temps de séjour d'un soluté non retenu dans la colonne chromatographique ; il est donc normal que les pics correspondant à l'eau équilibrée et au phtalate sortent tous les deux vers 3 min.

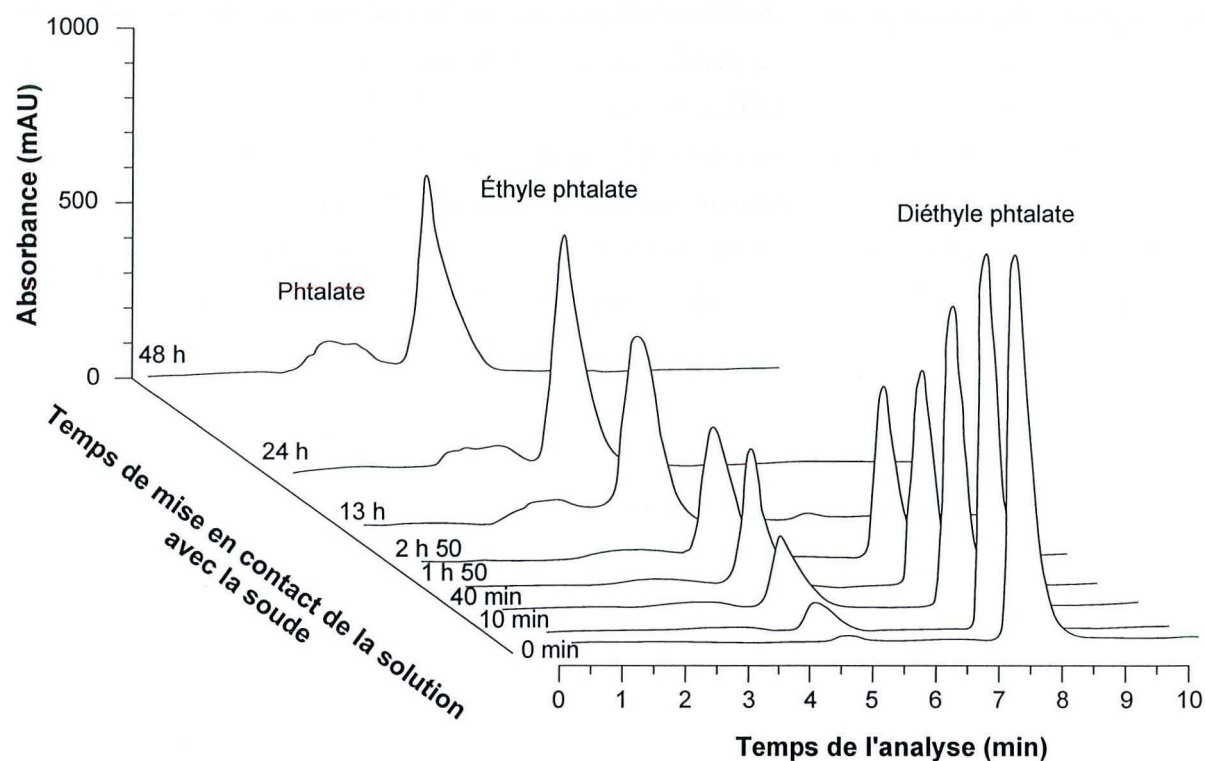


Figure 7.18 : Évolution dans le temps du chromatogramme ( $\lambda_B = 229 \text{ nm}$ ) d'une solution à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  de diéthyle phtalate maintenue à  $\text{pH} \approx 12$  par ajout de soude concentrée

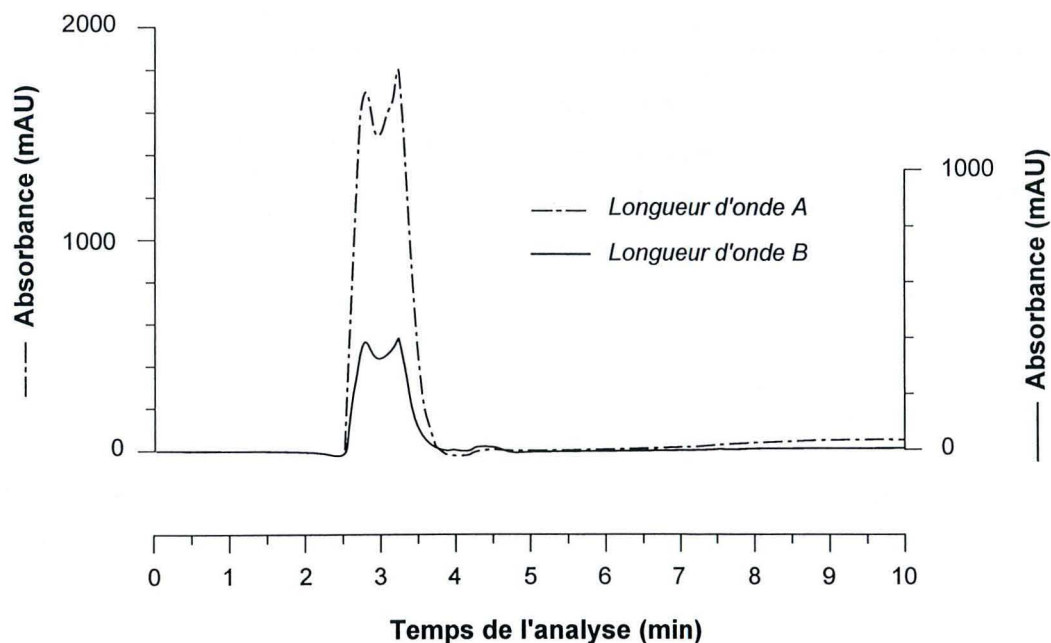
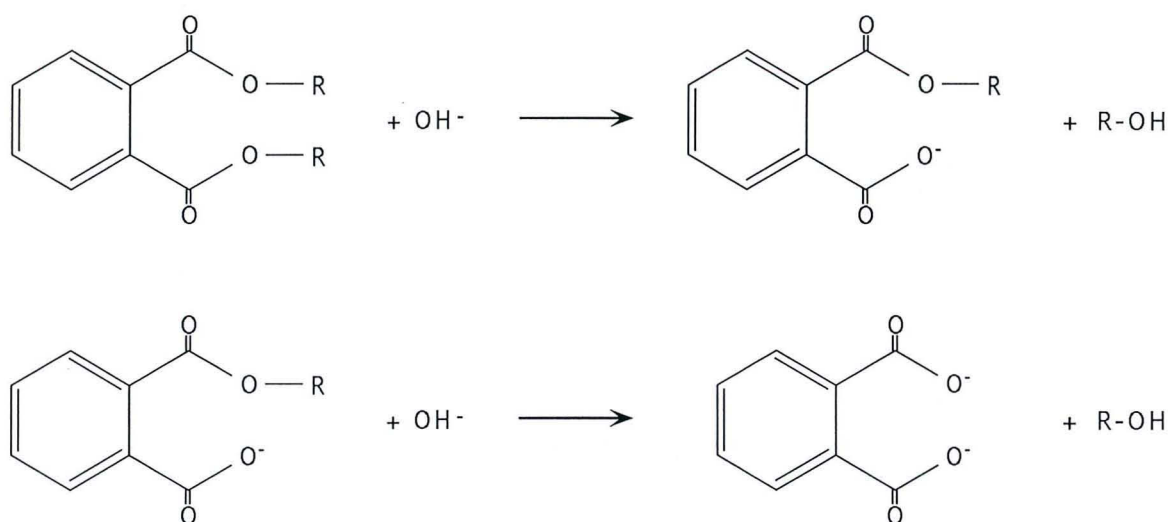


Figure 7.19 : Chromatogramme d'une solution à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide phtalique dans l'eau ultra-pure

## 7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

De plus, les spectres UV des différents composés obtenus lors de cette dégradation sont pratiquement tous identiques. On peut donc en déduire que les deux produits de dégradation que l'on observe sur les chromatogrammes possèdent une structure benzénique proche de celle du diéthyle phtalate. Enfin, les temps de rétention sur la colonne des deux produits de dégradation sont cohérents avec l'hypothèse de la saponification : la perte des chaînes alkyles et l'apparition de groupements acides polaires font effectivement diminuer les temps de rétention. L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la réaction observée est bien une réaction de saponification du polluant initial ; le facteur prédominant étant le pH de la solution. La saponification du diéthyle phtalate conduit aussi à la formation d'éthanol. Un chromatogramme de l'éthanol a été réalisé, mais, avec un simple détecteur UV, il ne donne aucun signal significatif.



La même expérience a été faite sur des solutions de diméthyle phtalate et de dibutyle phtalate. Les résultats sont présentés sur les figures 7.20 et 7.21 ; la cinétique de dégradation la plus rapide est celle avec le diméthyle phtalate.

7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

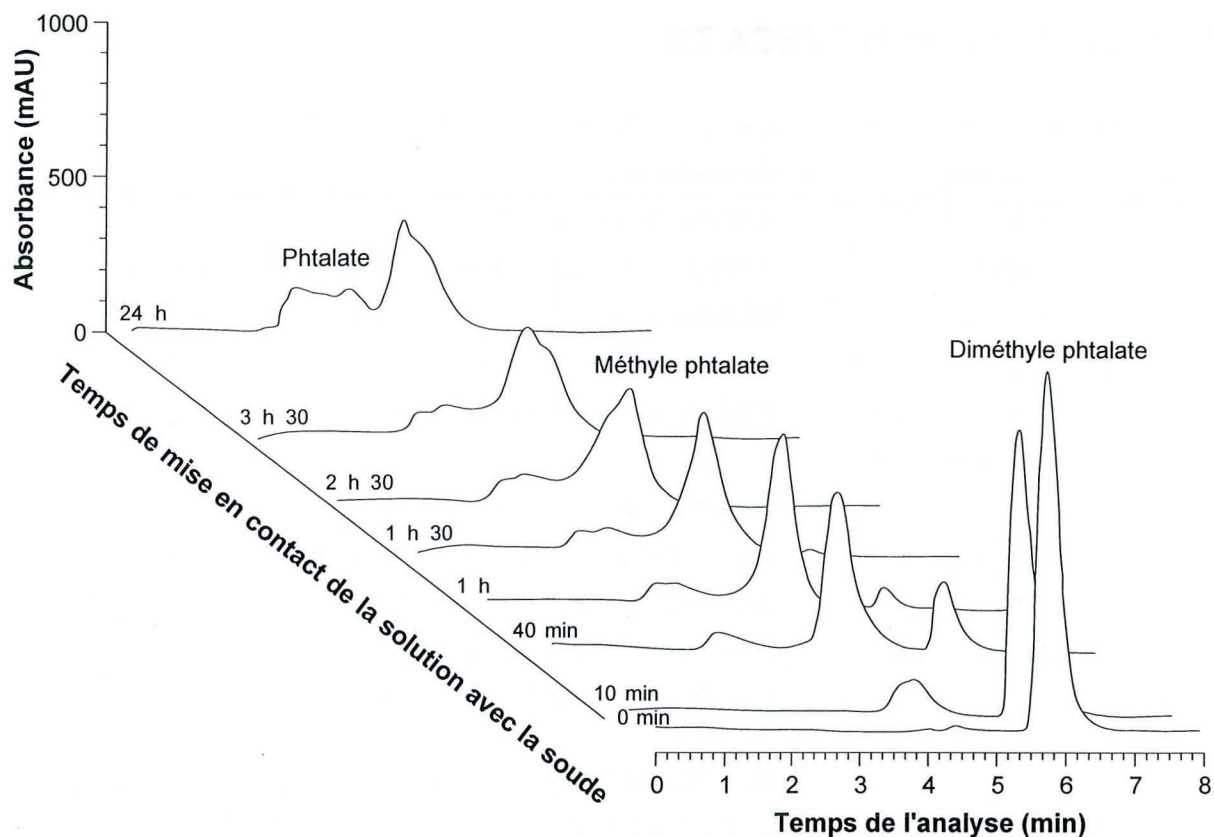


Figure 7.20 : Évolution dans le temps du chromatogramme ( $\lambda_B = 229 \text{ nm}$ ) d'une solution à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  de diméthyle phtalate maintenue à  $\text{pH} \approx 12$  par ajout de soude concentrée

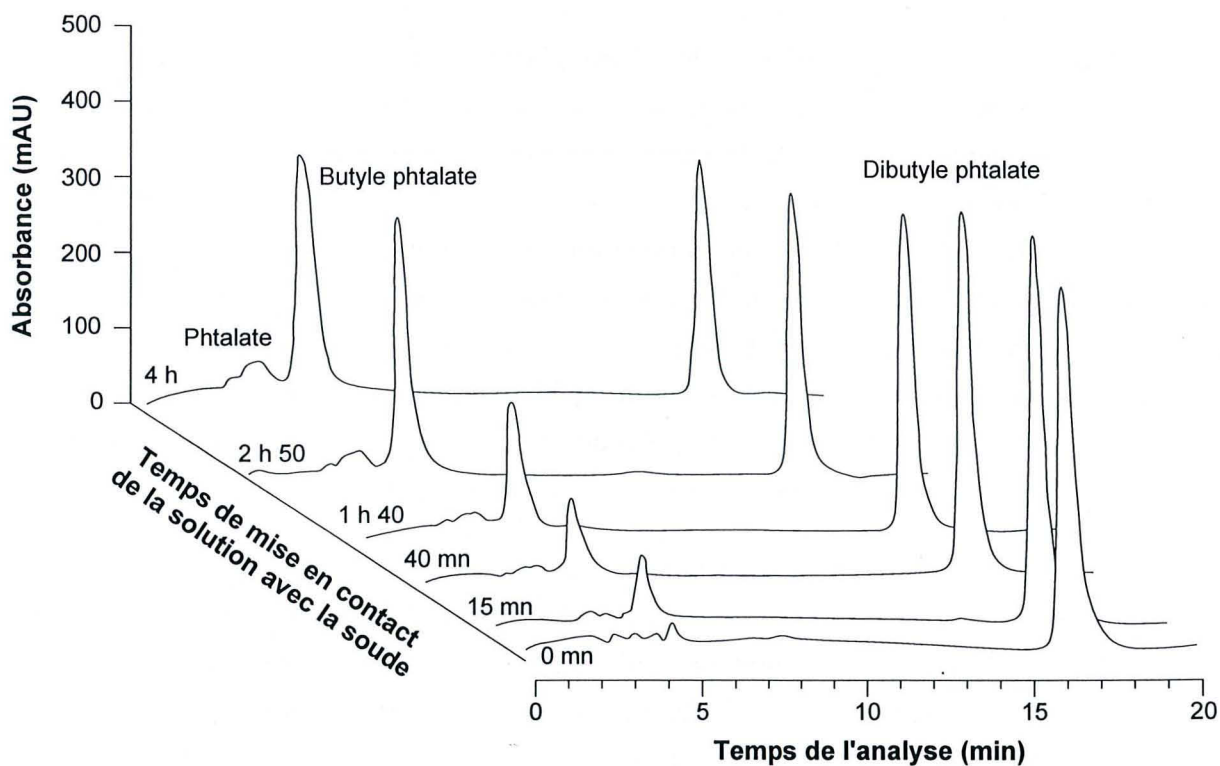


Figure 7.21 : Évolution dans le temps du chromatogramme ( $\lambda_B = 229 \text{ nm}$ ) d'une solution à  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  de dibutyle phtalate maintenue à  $\text{pH} \approx 12$  par ajout de soude concentrée

## IV.2 Le charbon actif CECA TK

Trois isothermes d'adsorption ont été faites sur le charbon actif TK :

- l'acide phtalique dans l'eau déminéralisée
- les produits de deux dégradations plus ou moins poussées du diéthyle phtalate dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL. La dégradation 1 était moins poussée que la dégradation 2 : dans les solutions initiales, il restait encore un peu de diéthyle phtalate et la majorité du polluant était sous forme d'éthyle phtalate. Dans la dégradation 2, la quasi totalité du polluant initial était sous forme d'ions phtalates ; il ne restait que très peu d'éthyle phtalate.

Du fait des faibles limites de solubilité de ces polluants, il a été nécessaire de diminuer le rapport solide-liquide pour pouvoir tracer une isotherme d'adsorption : avec 0,5 g de charbon actif dans 90 ml (contenance maximale des tubes), les concentrations d'équilibre même des solutions initiales les plus concentrées étaient voisines du seuil de détection. Les isothermes d'adsorption ont donc été réalisées avec 0,1 g de charbon actif dans 90 ml.

Les quantités adsorbées (figure 7.22) sont dans les trois cas beaucoup plus faibles que celles de phénol et de chlorophénol : trois à quatre fois plus faibles. Pour les faibles concentrations d'équilibre (jusqu'à  $C_e \approx 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ), le charbon actif adsorbe quasiment les mêmes quantités que ce soit dans l'eau déminéralisée ou dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL. On remarque toutefois que les quantités adsorbées dans le cas de la dégradation 1 où il existait encore du diéthyle phtalate et de l'éthyle phtalate sont légèrement plus importantes que celles de la dégradation 2 : ceci est certainement dû au fait que les limites de solubilité du diéthyle phtalate et de l'éthyle phtalate sont plus faibles que celle de l'acide phtalique.

Pour les concentrations d'équilibre plus élevées ( $C_e > 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ), les quantités adsorbées d'acide phtalique dans l'eau déminéralisée sont plus importantes que celles des produits de dégradation dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL (ions phtalate et éthyle phtalate) où le pH est fortement basique et la force ionique élevée. Pour ces concentrations élevées, le pH et la présence de nombreux ions en solution semblent modifier l'adsorption sur le charbon actif. L'isotherme d'adsorption de l'acide phtalique (sous forme d'ions phtalates) dans l'eau prééquilibrée n'a pas pu être faite suite à des problèmes techniques.

L'étude de l'adsorption du diéthyle phtalate dans l'eau déminéralisée sur le charbon actif TK s'est révélée très difficile du fait de sa très faible limite de solubilité ; il n'a donc pas été possible de tracer l'isotherme d'adsorption. Seuls quelques points correspondant à l'adsorption d'un litre d'une solution proche de la saturation sur une très faible masse de charbon actif (entre 10 et 20 mg) ont pu être obtenus ; la précision des résultats ainsi obtenus est par ailleurs très mauvaise. Les quantités adsorbées sont nettement supérieures à celles des produits de dégradation dans l'eau prééquilibrée.

7. Étude de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS

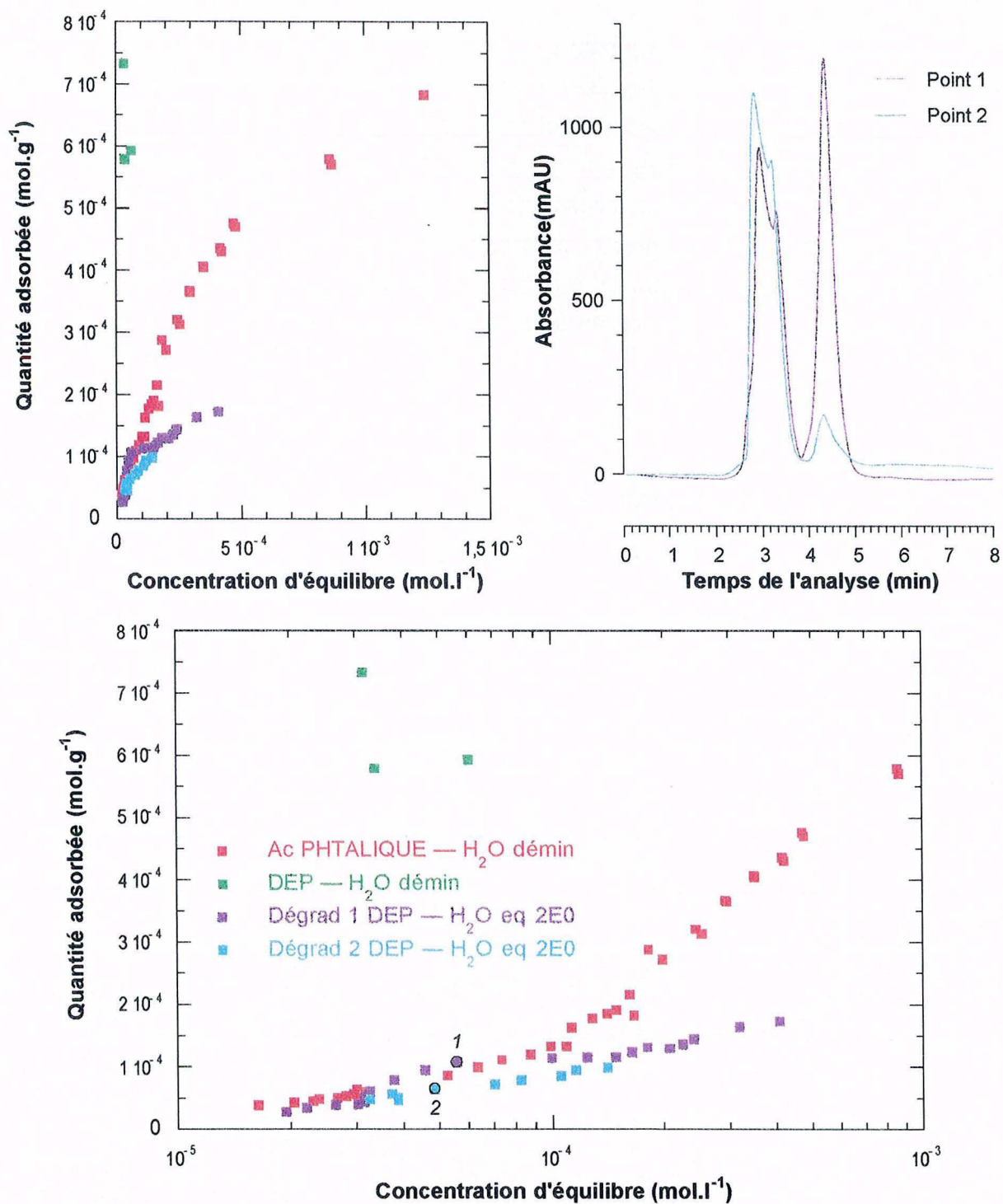
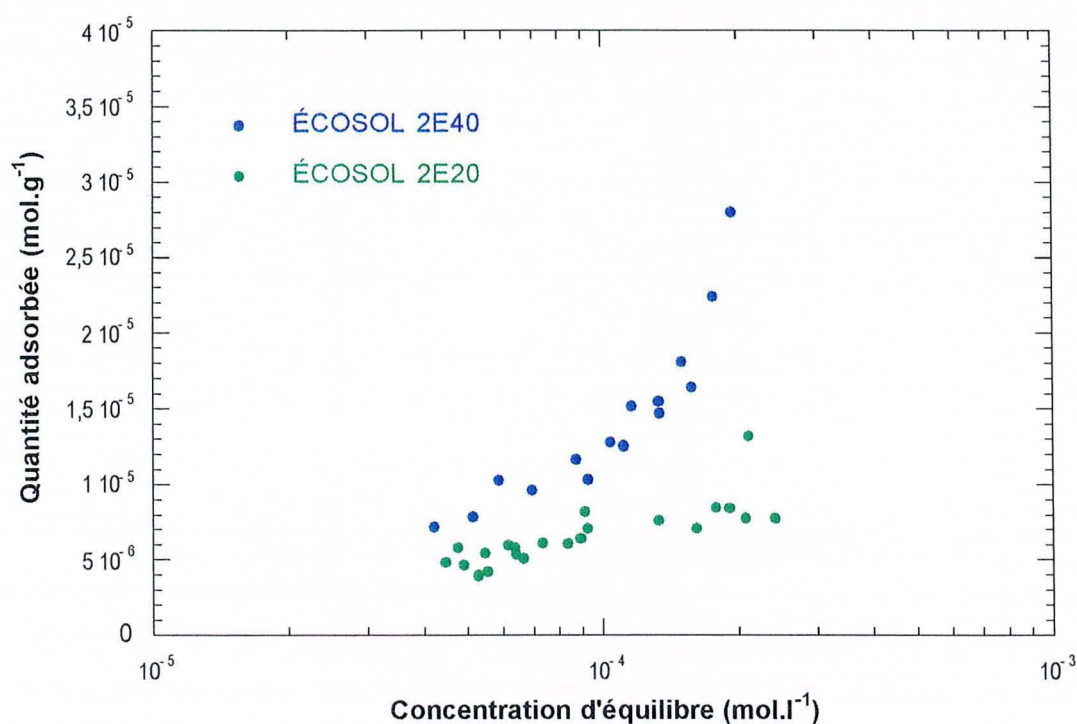


Figure 7.22 : Isothermes d'adsorption de l'acide phtalique dans l'eau déminéralisée et des produits de dégradation du diéthyle phtalate dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur le charbon actif CECA TK

## IV.2 Les ÉCOSOLS

Les isothermes d'adsorption des produits de dégradation du diéthyle phtalate ont été effectuées uniquement sur les ÉCOSOLS 2E20 et 2E40 ; elles ont été réalisées avec deux rapports solide-liquide différents. Pour être dans les mêmes conditions que pour le charbon actif, une première série d'expériences avec 0,1 g dans 90 ml avait été faite. Mais vu les faibles teneurs en charbon actif, une seconde série avec 0,5 g d'ÉCOSOL dans 90 ml a également été réalisée afin d'améliorer la précision des mesures : en effet, avec 0,1 g d'ÉCOSOL dans 90 ml, la différence entre les concentrations initiale et finale était relativement faible. Les isothermes d'adsorption obtenues sur ces deux ÉCOSOLS sont présentées en figure 7.23.



**Figure 7.23** : Isothermes d'adsorption des produits de dégradation du diéthyle phtalate sur les ÉCOSOLS

Ces isothermes ont également été normées par rapport à la teneur en charbon actif des ÉCOSOLS. Elles sont comparées en figure 7.24 à celles obtenues sur le charbon actif TK. Malgré une moins bonne précision des résultats, on retrouve une tendance similaire à celle observée pour le phénol et le chlorophénol.

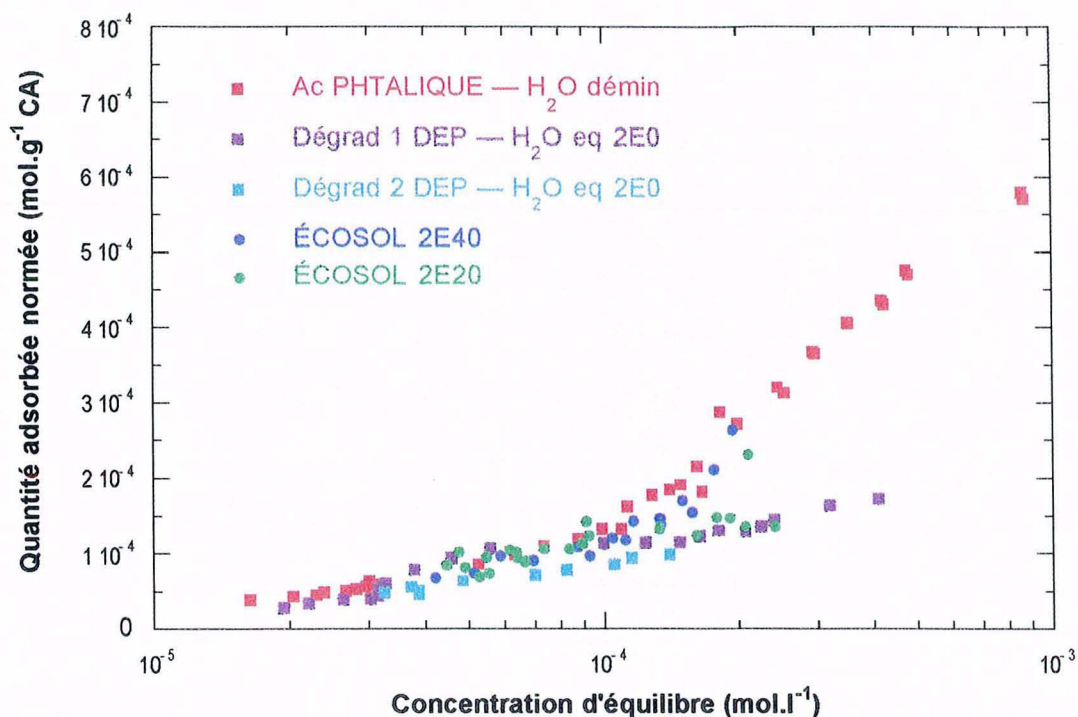


Figure 7.24 : Comparaison des isothermes d'adsorption des produits de dégradation du diéthyle phtalate sur les ÉCOSOLS normées par rapport à la teneur en charbon actif avec celles obtenues sur le charbon actif

## V CONCLUSIONS

Dans les ÉCOSOLS, le charbon actif TK est le seul adsorbant actif vis-à-vis des polluants testés dans le cadre de cette étude. L'adsorption d'un polluant donné sur l'ÉCOSOL 2E40 (le plus riche en charbon actif) peut être prédite à partir de l'isotherme d'adsorption réalisée sur le charbon actif TK dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL. Pour les ÉCOSOLS les moins riches en charbon actif, on observe que les isothermes d'adsorption normées sont légèrement inférieures à celle obtenue sur le charbon actif dans des conditions similaires. Ceci peut être dû à l'incertitude importante sur le calcul de  $Q_a$  quand la concentration d'équilibre est voisine de celle initiale ou à des problèmes d'accessibilité de certains grains de charbons actif, quand les ÉCOSOLS sont en suspension aqueuse, éventuellement dus à des processus d'hydratation, de dissolution et de recristallisation au sein de la matrice hydraulique.

Pour le phénol et le 4-chlorophénol, les capacités de rétention du charbon actif sont diminuées dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ou dans une solution sodique de pH voisin et ce d'autant plus que la concentration d'équilibre est faible. Plusieurs paramètres peuvent expliquer cette différence : la forme chargée de ces polluants dans l'environnement ÉCOSOL qui peut ainsi induire un effet répulsif entre la surface du charbon actif et l'adsorbant ; la chimie de surface et la texture du charbon actif qui sont certainement modifiées du fait du pH et éventuellement de la force ionique de ce milieu.

## ***Chapitre 8***

***Étude des mécanismes  
de rétention sur le  
charbon actif CECA TK***



# ÉTUDE DES MÉCANISMES DE RÉTENTION SUR LE CHARBON ACTIF CECA TK

## I INTRODUCTION

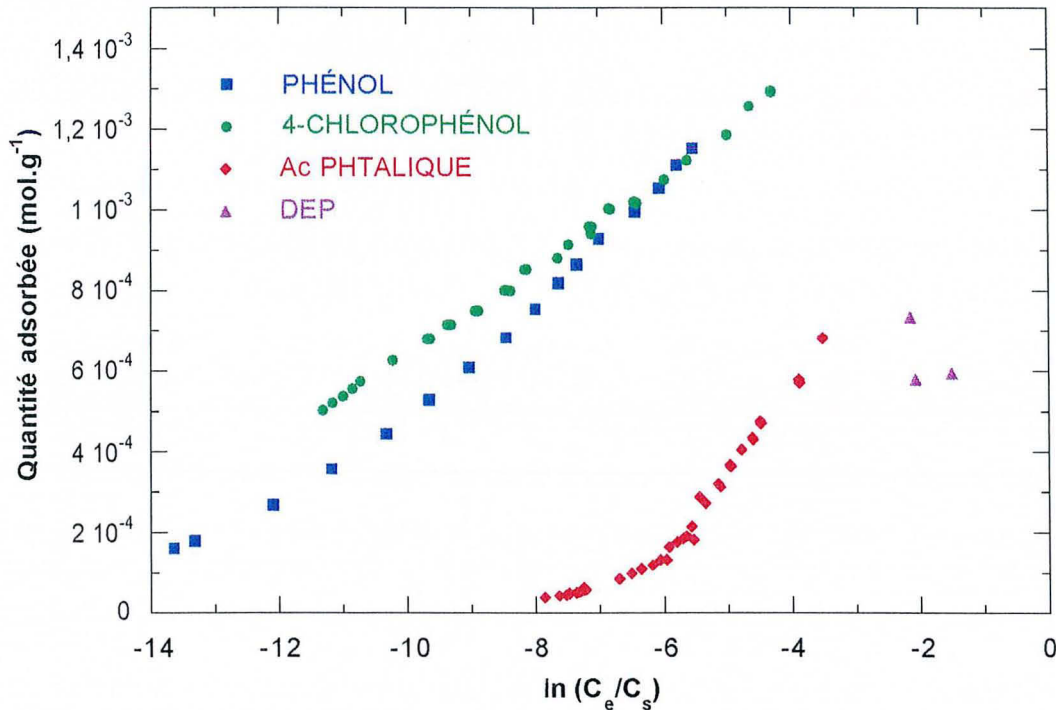
Le charbon actif étant le seul adsorbant du système, les mécanismes d'adsorption peuvent être étudiés à partir des isothermes d'adsorption sur celui-ci. Dans les zones des concentrations d'équilibre étudiées, les isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sont linéaires dans le repère  $Q_a = f[\log(C_e)]$ . Ceci révèle la très forte hétérogénéité d'énergie de surface du charbon actif TK. **Dans les études de modélisation du fonctionnement de barrières géochimiques contenant des coulis ÉCOSOLS, les phénomènes d'adsorption sur trois ordres de grandeur pourront être pris en compte par l'intermédiaire de relations linéaires reliant le log de la concentration d'équilibre à la quantité adsorbée.**

Pour une concentration d'équilibre donnée, la quantité de 4-chlorophénol adsorbée sur le charbon actif est supérieure à celle de phénol. Afin de comparer les mécanismes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol, il est nécessaire de tracer les isothermes par rapport à une phase de référence. On retrace alors les isothermes dans un repère  $Q_a = f[\ln(C_e/C_s)]$  où  $C_s$  est la limite de solubilité de l'adsorbat ;  $\ln(C_e/C_s)$  est homogène sous certaines hypothèses à une énergie (CASES et MUTAFTSCHIEV, 1968 ; CASES et VILLIÉRAS, 1992). En effet, si l'on admet que l'organisation de la couche adsorbée est analogue à celle d'un plan réticulaire de la phase de référence, l'axe des abscisses traduit alors la distribution des énergies normales adsorbat-adsorbant des différents domaines homogènes de la surface. Dans ce plan, l'isotherme d'adsorption est d'autant plus décalée vers les faibles valeurs de  $C_e$  que l'adsorbat présente pour l'adsorbant une forte affinité. Comme la limite de solubilité de ces polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL n'est pas connue, ce traitement ne peut être fait que sur les isothermes d'adsorption réalisées dans l'eau déminéralisée. Le résultat de ce traitement est présenté sur la figure 8.1.

Dans ce repère, les isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sont très voisines. La présence d'un chlore sur le noyau benzénique ne semble donc pas modifier de façon très importante le processus d'adsorption ; les énergies de liaison normale adsorbat-adsorbant sont, par ailleurs, voisines. L'isotherme d'adsorption de l'acide phtalique est décalée vers les plus faibles énergies : l'affinité du charbon actif pour ce polluant semble plus faible que pour le phénol et le 4-chlorophénol. Dans l'eau déminéralisée, les quantités adsorbées de diéthyle phtalate sur le charbon actif sont plus importantes pour une même concentration d'équilibre que celles d'acide phtalique ; ceci malgré le faible nombre de points et la mauvaise précision des mesures. Dans le repère  $Q_a = f[\ln(C_e/C_s)]$ , les points correspondant à l'adsorption

du diéthyle phtalate sont décalés vers les plus faibles énergies : les affinités du charbon actif pour le diéthyle phtalate et pour l'acide phtalique sont donc relativement voisines.

Pour comprendre les mécanismes d'adsorption de ces quatre polluants sur le charbon actif, les modifications des propriétés texturales et énergétiques du charbon actif après adsorption des polluants ont été étudiées ; les méthodes d'étude directe des phases adsorbées (spectroscopie infrarouge notamment) s'étant révélées inopérantes.



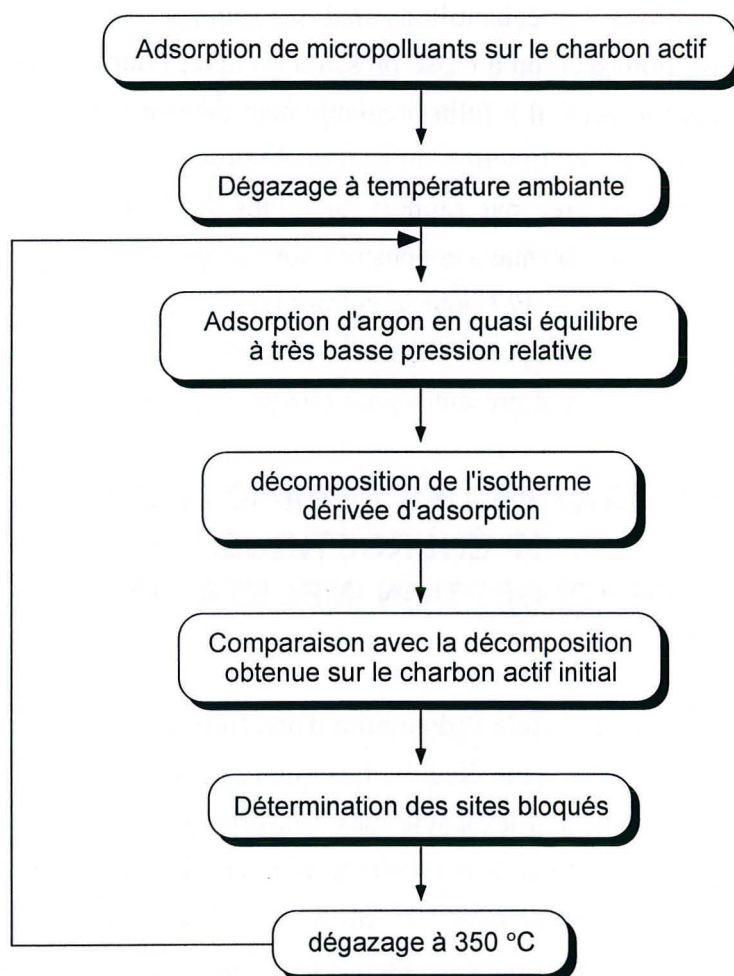
**Figure 8.1 :** Comparaison des différentes isothermes d'adsorption sur le charbon actif TK, dans l'eau déminéralisée, retracées dans le repère  $Q_a = f[\ln(C_e/C_s)]$

## II MÉTHODOLOGIE

Lors de la caractérisation des constituants (chapitre 6), la forte hétérogénéité énergétique superficielle et texturale du charbon actif TK a été mise en évidence et étudiée à partir notamment de la décomposition de l'isotherme dérivée d'adsorption d'argon basse pression. L'adsorption de micropolluants sur le charbon actif doit modifier cette hétérogénéité. Si l'on refait cette étude sur le charbon actif après adsorption de micropolluant, on doit pouvoir déterminer les sites bloqués par chaque polluant. Afin de valider cette approche, il n'a été étudié dans un premier temps qu'un seul échantillon par polluant : celui correspondant à une forte adsorption. Les résultats obtenus étant intéressants, trois points différents de l'isotherme d'adsorption du phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ont été ensuite étudiés.

Avant adsorption d'argon, les différents échantillons sont préalablement dégazés sous vide à température ambiante. Pour cela, on suppose que l'affinité du polluant pour le charbon actif est suffisamment importante pour que le polluant ne soit pas désorbé lors de cette étape.

Cette hypothèse sera confirmée par les analyses thermiques à cinétique contrôlée. Les différentes isothermes d'adsorption d'argon ainsi obtenues sont dérivées par rapport à  $\ln(P/P_0)$  puis décomposées en fonctions de distribution énergétique. Les décompositions sont comparées à celle obtenue sur le charbon actif dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL. Les mêmes échantillons sont ensuite redégazés à 350 °C et une nouvelle isotherme d'adsorption d'argon est effectuée afin de déterminer les sites débloqués entre 25 °C et 350 °C (cf. figure 8.2). Ceci permet d'avoir une idée sur l'énergétique des différents sites d'adsorption vis-à-vis d'un polluant ; ceux encore occupés après le dégazage à 350 °C correspondant aux plus énergétiques vis-à-vis de ce polluant.



**Figure 8.2 :** Méthodologie utilisée pour l'étude des modifications de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de polluants

Parallèlement à cette étude par adsorption d'argon basse pression, la désorption de chaque micropolluant sous l'effet de la température a également été étudiée par analyse thermique à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse dans le but :

- de connaître les températures de début et de maximum de désorption afin notamment de pouvoir valider l'hypothèse précédente selon laquelle, pendant le dégazage à température ambiante, il n'y a pas eu de désorption de polluants ;

- de déterminer les différentes phases de désorption ainsi que les formes sous lesquelles les polluants se désorbent sous l'effet de la température ; ceci afin d'obtenir des renseignements sur l'énergétique des sites d'adsorption ainsi que sur la nature de l'interaction adsorbat-adsorbant.

Cette méthode d'analyse thermique permet d'avoir une bonne individualisation de chaque phénomène ; la loi de chauffe est en effet asservie aux différentes vitesses de réaction par l'intermédiaire de la pression des gaz au dessus de l'échantillon : tant que la pression est supérieure à la consigne, la température n'augmente pas. De plus, les gaz évacués au cours de la montée en température sont analysés en ligne par un spectromètre de masse afin d'étudier la nature des espèces désorbées. Les échantillons analysés sont les mêmes que ceux sur lesquels ont été faites les adsorptions d'argon à basse pression relative. Pour étudier la désorption des micropolluants du charbon actif, il a fallu préalablement déterminer le spectre de masse de référence de chaque polluant en fonction de la température. L'intensité instantanée  $i(t)$  des différentes masses a été intégrée par rapport au temps sur toute la durée de l'analyse ; l'intégrale de l'intensité  $I$  ainsi obtenue a été ensuite normée par rapport à celle de la masse de référence : soit 94 pour le phénol, 127 pour le chlorophénol, 76 pour l'acide phtalique et 149 pour le diéthyle phtalate. Les rapports d'intensité relatifs entre les différents produits de descendance, ainsi déterminés, sont présentés pour chaque polluant dans l'annexe C.

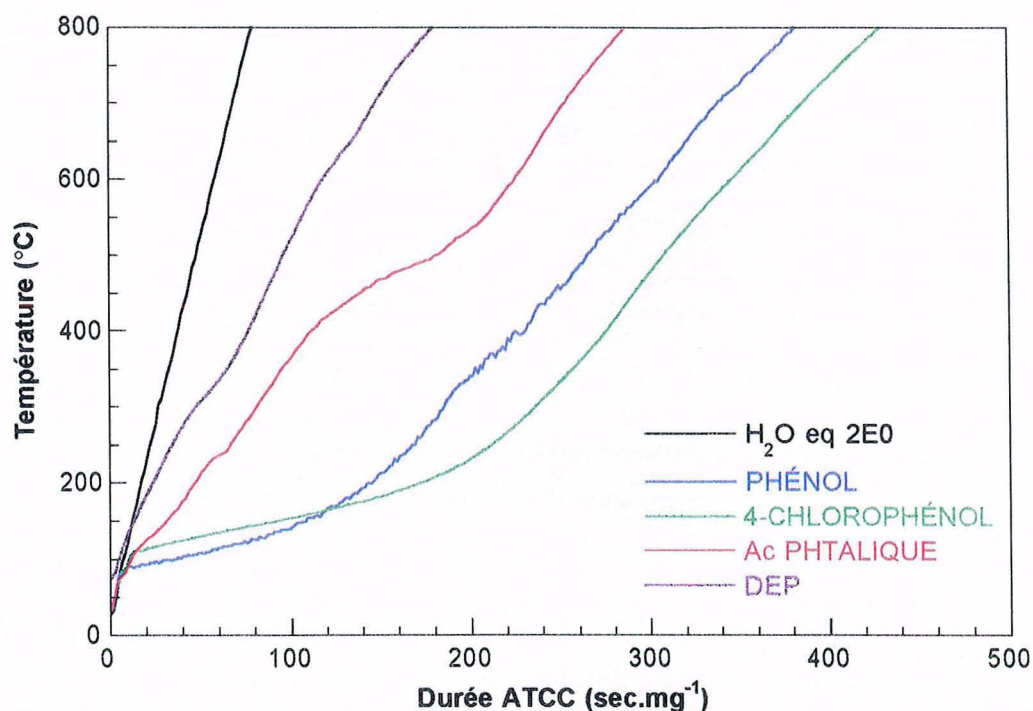
### III ÉTUDE COMPARATIVE DES MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES ET ÉNERGÉTIQUES DU CHARBON ACTIF TK APRÈS UNE ADSORPTION IMPORTANTE DES DIFFÉRENTS POLLUANTS

Dans cette première partie, seule l'adsorption d'une forte concentration en polluant dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL a été étudiée. Les quatre essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour les isothermes d'adsorption avec un rapport solide/liquide égal à 5,56 (soit 0,5 g de charbon actif dans 90 ml d'eau équilibrée avec un ÉCOSOL). Après adsorption, le charbon actif a été récupéré par filtration puis séché à température ambiante et conservé dans des piluliers fermés pour les études des propriétés texturales et énergétiques. Les concentrations initiales en polluants pour les quatre échantillons sont les suivantes :

- $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup> pour le phénol et le 4-chlorophénol
- $5 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> pour l'acide phtalique
- $3 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> pour le diéthyle phtalate

Seule la quantité adsorbée de phénol sur le charbon actif a pu être déterminée ( $Q_a = 1,15 \cdot 10^{-3}$  mol.g<sup>-1</sup>) ; pour les autres échantillons, les concentrations d'équilibre étant trop importantes pour être dosées avec précision, les quantités adsorbées de polluant sur le charbon actif TK n'ont pas pu être déterminées.

Les différents résultats des analyses thermiques à cinétique contrôlée couplées à la spectrométrie de masse obtenues sur le charbon actif TK prééquilibré avec un ÉCOSOL avant et après adsorption de polluant sont présentées sur les figures 8.3 à 8.8.



**Figure 8.3 :** Profil de température au cours des analyses thermiques à cinétique contrôlée du charbon actif TK après adsorption de différents polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

La figure 8.3 présente l'évolution de la température en fonction du temps d'analyse pour chaque échantillon après normation par la masse d'échantillon initialement présente dans la cellule de mesure. Dans ce type d'analyse, la durée de l'expérience est augmentée lors de départ important de gaz à une température donnée. Pendant l'analyse du charbon actif prééquilibré avec un ÉCOSOL, la pression est toujours restée inférieure à la consigne et le profil de température est linéaire pendant toute la durée de l'analyse. Par contre, lors de la désorption du phénol et du 4-chlorophénol, il y a eu des départs importants de gaz surtout entre 90 et 200 °C ; les profils de température ne sont plus linéaires et les durées d'analyse ont été fortement augmentées. Cette figure permet de confirmer qu'il n'y a pas de désorption de polluant à la température ambiante.

• **TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 :**

Les principales espèces chimiques qui se dégagent lors du chauffage du charbon actif prééquilibré avec un ÉCOSOL (figure 8.4) sont identiques à celle du charbon actif TK lavé : hydrogène (masse 2), vapeur d'eau (masse 18), CO (masse 28), CO<sub>2</sub> (masse 44) ; leurs évolutions en fonction de la température sont de plus très semblables.

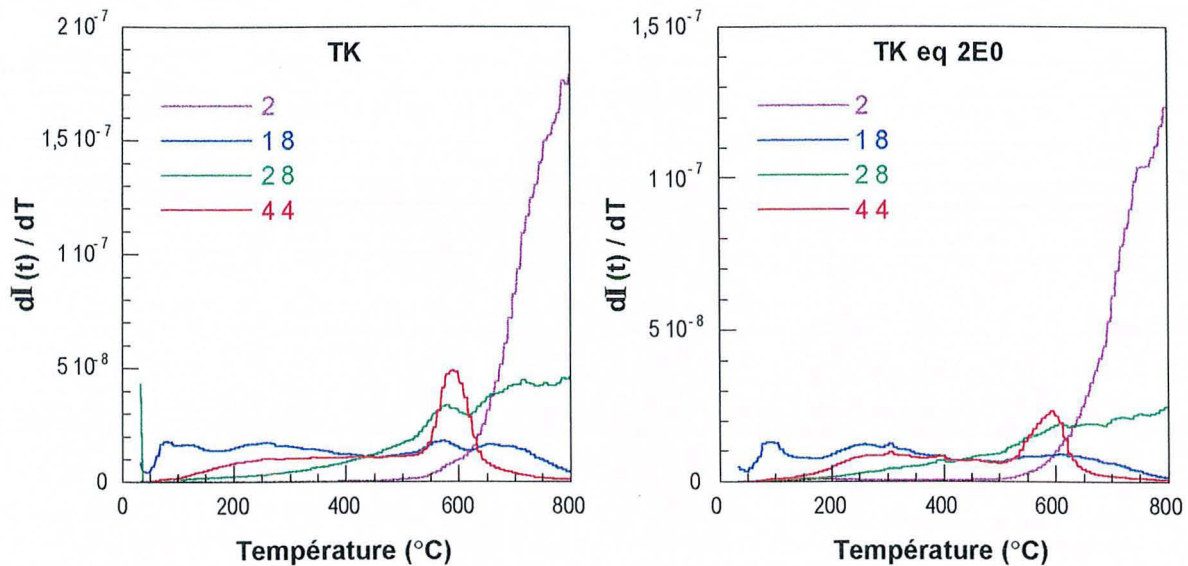


Figure 8.4 : Évolutions des principales masses en fonction de la température lors des ATCC du charbon actif TK lavé et préalablement équilibré avec un ÉCOSOL

• TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 / Phénol :

Du fait des conditions physico-chimiques de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, l'adsorption de ce polluant a essentiellement eu lieu sous la forme phénate. À la surface du charbon actif, il commence à se désorber sous l'effet de la température vers 90 °C ; il part ensuite sous la forme phénol sans être craqué (figure 8.5 - masse 94). La désorption se produit en deux phases : le premier maximum de désorption a lieu vers 120 °C, le second vers 380 °C. Dans les deux phases, le phénol se désorbe toujours sous la forme phénol :

- les masses principales correspondantes aux produits de descendance du phénol se retrouvent dans les mêmes proportions que dans le produit pur de référence (cf. annexe C) : masse 39 (39,18 % par rapport à la masse 94), masse 65 (29,08 %) et masse 66 (40,23 %) ;
- on n'observe pas d'espèces autres que celles provenant soit du charbon actif soit du phénol. Les masses 2, 18, 28 et 44 proviennent essentiellement de l'adsorbant : leurs profils sont similaires à ceux observés sur le charbon actif prééquilibré.

Le fait que ce polluant se désorbe thermiquement sous la même forme chimique que celle adsorbée indique que ce polluant était certainement physisorbé à la surface du charbon actif ; en effet, si le phénol (ou phénate) avait été chimisorbé à la surface du charbon actif, on n'aurait certainement pas observé un dégagement de phénol.

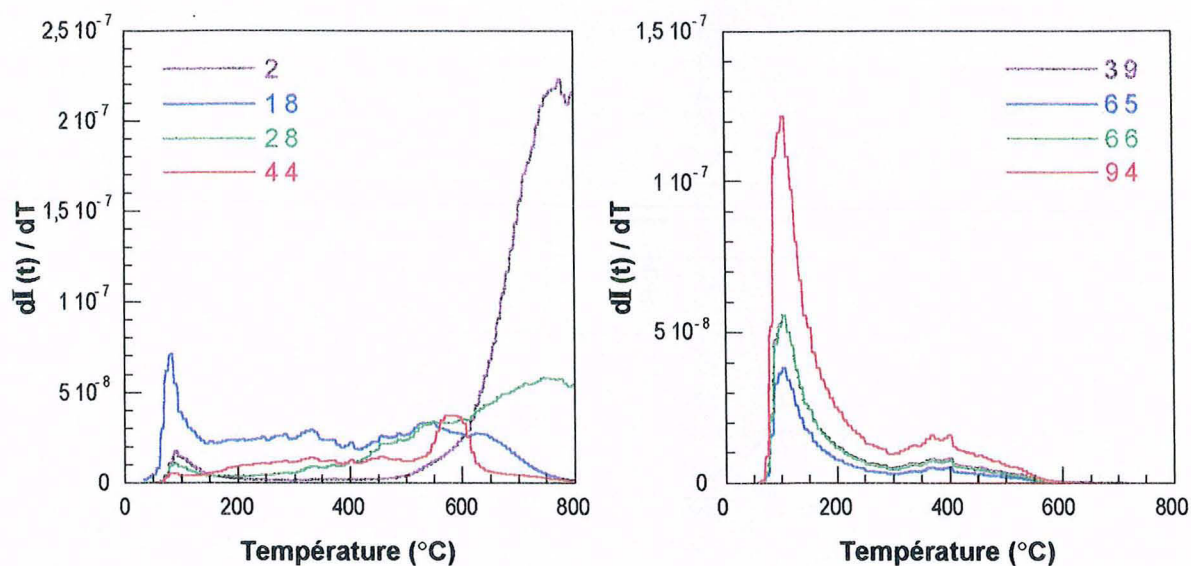


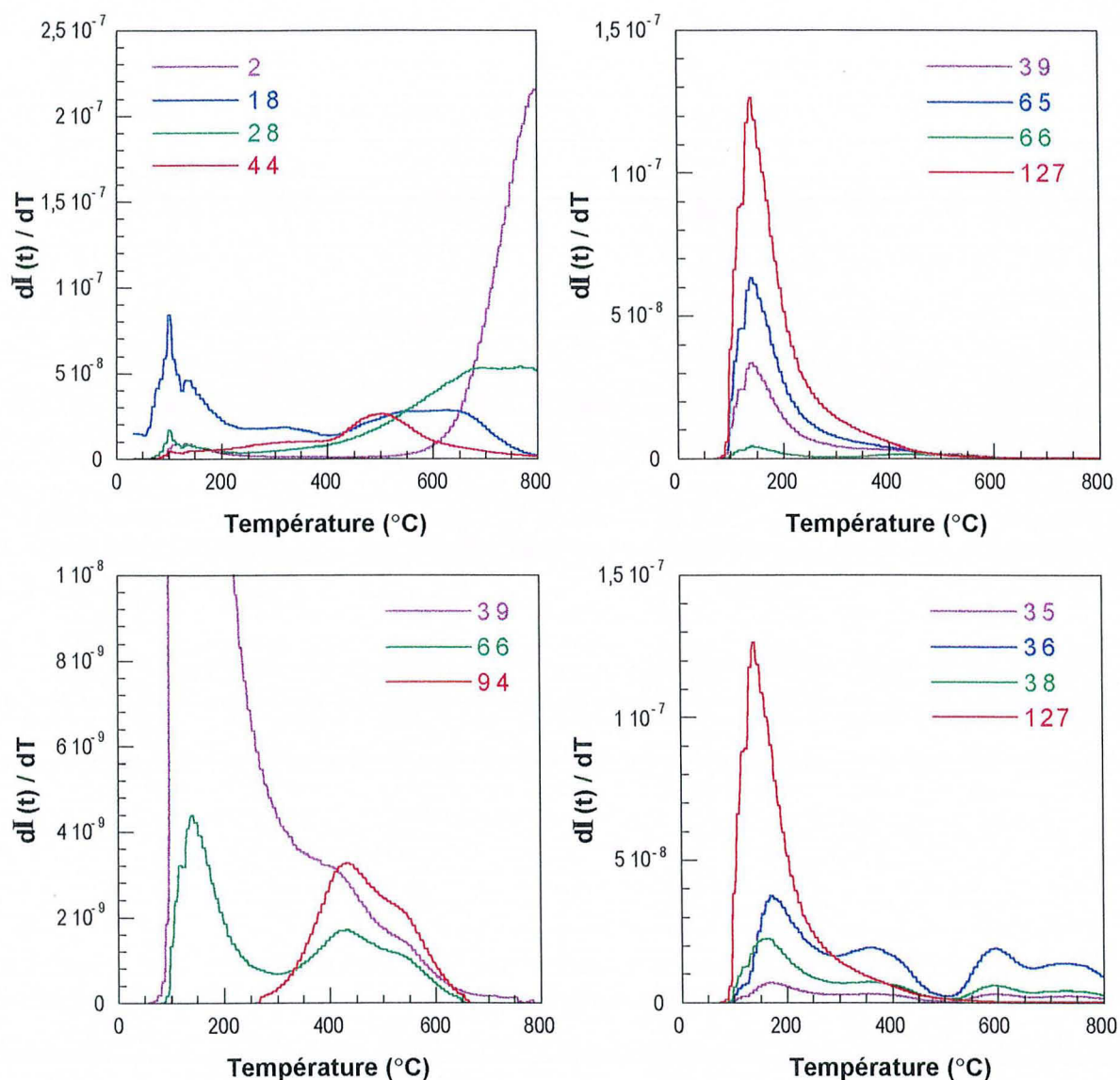
Figure 8.5 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

• TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 / 4-Chlorophénol :

Le chlorophénol (sous la forme chlorophénate à la surface du charbon actif) commence à se désorber vers 120 °C sous la forme chlorophénol (figure 8.6 - masse 127) avec un maximum de désorption vers 170 °C. L'évolution des masses principales correspondant aux produits de descendance du chlorophénol est dans la gamme de température [120 °C - 300 °C] semblable à celle de masse 127 ; les rapports d'intensité correspondent à ceux du chlorophénol pur (cf. annexe C) : masse 39 (25,47 % par rapport à la masse 127), masse 65 (52,74 %).

Pour des températures supérieures, le chlorophénol est craqué : on observe des départs de chlore (masse 36) et de phénol (masse 94). Le phénol se désorbe entre 300 °C et 650 °C avec un maximum de désorption aux alentours de 430 °C. Dans cette gamme de température, l'évolution des masses 39 et 66 est modifiée par rapport à celle de la masse 127 pour suivre celle de la masse 94 ; les rapports d'intensité de ces deux masses par rapport la masse 94 étant plus élevés que ceux par rapport à la masse 127 (respectivement 39,18 % et 25,47 % pour la masse 39 et 40,23 % et 3,79 % pour la masse 66). Le chlore se désorbe essentiellement en deux phases : la première entre 350 et 400 °C, la seconde autour de 600 °C. Pour les températures plus faibles, une partie de la masse 36 est probablement également due à un dégagement de chlore ; en effet, l'intensité relative entre la masse 36 et la masse 127 due à la descendance du chlorophénol étant relativement faible (7,97 %), l'importance de la masse 36 par rapport à celle 127 ne peut pas être uniquement due à la descendance du chlorophénol.

## 8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK



**Figure 8.6 :** Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

### • TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 / Acide phtalique :

L'acide phtalique (sous la forme phtalate à la surface du charbon actif) commence à se désorber vers 220 °C sous la forme acide phtalique avec un premier maximum de désorption vers 230 °C puis un deuxième plus important vers 480 °C. Les évolutions des masses principales des produits de descendance de l'acide phtalique (cf. figure 8.7 - masses 76, 104, 147) sont semblables dans cette zone de température ; les rapports d'intensité entre elles sont semblables à ceux des produits de descendance de l'acide phtalique pur (cf. annexe C) : masse 76 (100 %), masse 104 (87,16 %) et masse 147 (16,47 %). Une partie de la masse 44 entre 400 et 550 °C est également due à la descendance de l'acide phtalique : le rapport d'intensité entre la masse 44 et la masse 76 pour l'acide phtalique pur est en effet de 82,39 %.



À partir de 400 °C, une partie de l'acide phtalique est craqué ; il y a apparition de nouvelles masses dont la plus importante est la masse 78 (probablement C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Les évolutions des masses 38, 50 et surtout 77 sont également modifiées à partir de la température d'apparition de la masse 78 ; elles ne suivent plus celle des masses 76, 104 et 147 dues uniquement aux produits de descendance de l'acide phtalique.

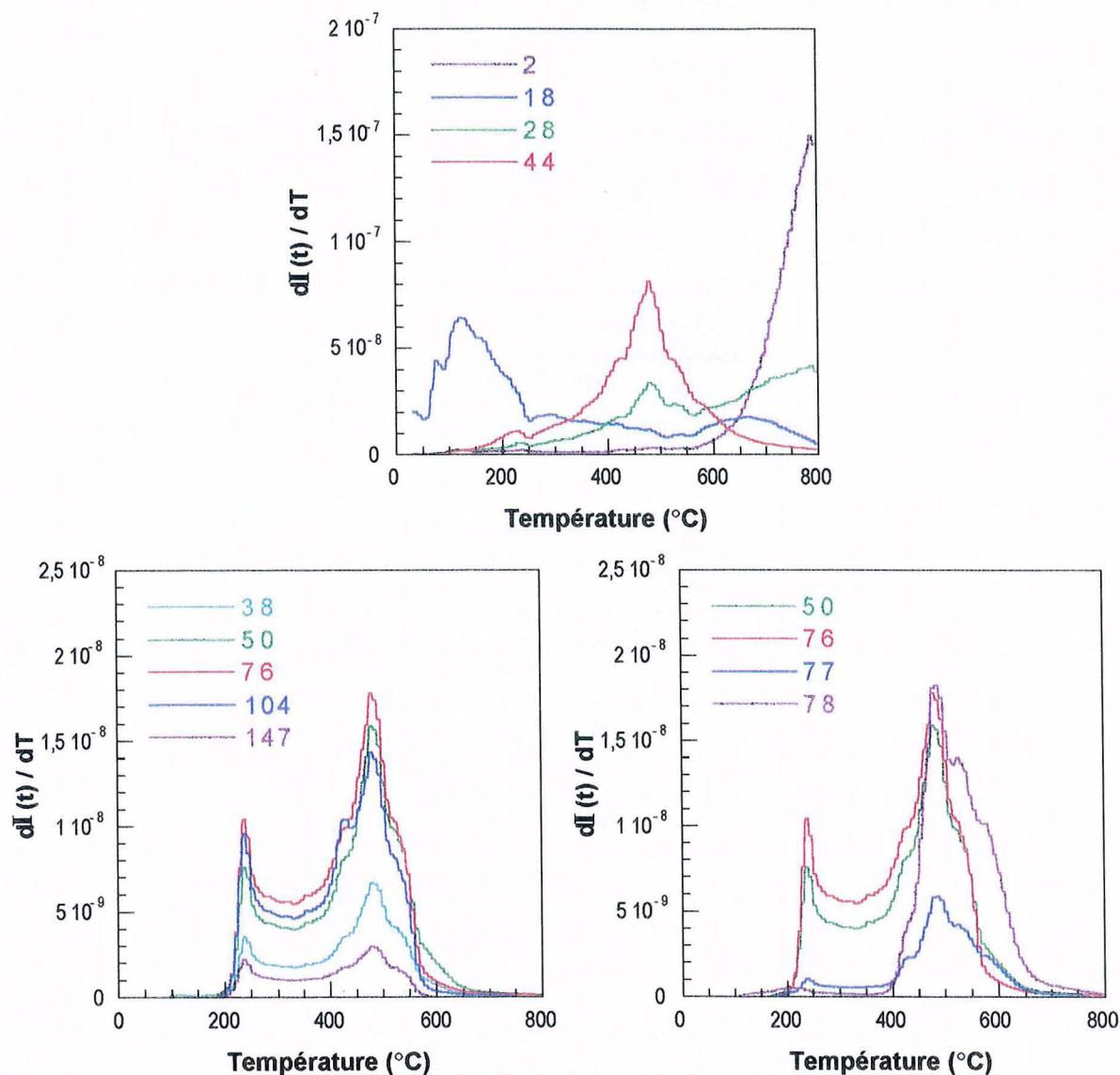


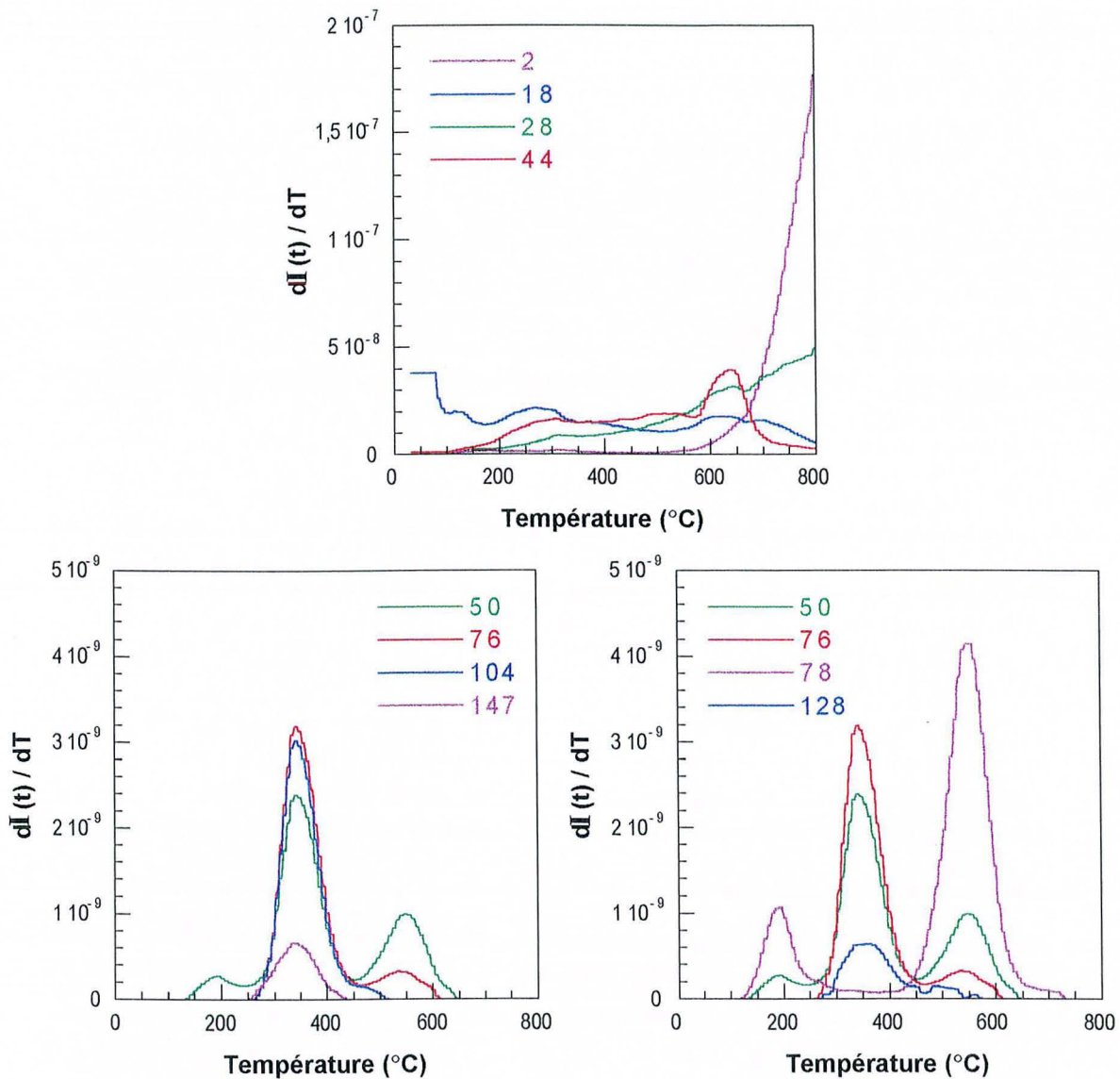
Figure 8.7 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption d'acide phtalique dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

• TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 / Diéthyle phtalate :

Au cours des essais d'adsorption de ce polluant, il a été mis en évidence grâce à l'HPLC que dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ce polluant se dégradait en éthyle phtalate puis en phtalate. Le diéthyle phtalate qui a été introduit dans la suspension de charbon actif pour l'obtention de cet échantillon a certainement été dégradé en bonne partie avant adsorption

## 8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

voire après adsorption. Les polluants adsorbés à la surface du charbon actif sont probablement un mélange d'éthyle phtalate et de phtalate avec peut-être un peu de diéthyle phtalate. L'interprétation des résultats de l'ATCC-MS sur cet échantillon est de ce fait assez difficile.



**Figure 8.8 :** Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de **diéthyle phtalate** dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

Dans aucune zone de température on n'observe les masses principales correspondant aux produits de descendance du diéthyle phtalate (masses 149 et 177). Entre 250 et 450 °C, l'évolution similaire des masses 76, 104 et 147 ainsi que leurs intensités relatives permettent de conclure que de l'acide phtalique se désorbe du charbon actif dans cette zone de température. Comme pour l'échantillon après adsorption d'acide phtalique, une partie du polluant adsorbé est également craqué : il y a apparition de la masse 78 qui ne correspond ni à un produit de descendance du diéthyle phtalate ni de l'acide phtalique. La masse 78 présente deux maxima : le premier de plus faible importance vers 200 °C, le second vers 550 °C. On

observe également une masse 128 dans la zone de température 300 - 450 °C qui ne correspond ni à un produit de descendance du diéthyle phtalate ni de l'acide phtalique ; serait-il dû à un produit de descendance de l'éthyle phtalate ?

Au vu de ces résultats, il apparaît que les polluants ne se désorbent pas à la température ambiante et qu'au moins une partie du polluant est physisorbé à la surface du charbon actif. Dans le cas du phénol, il n'y a aucune part de chimisorption dans les mécanismes d'adsorption.

Pour étudier l'énergétique des sites d'adsorption de ces différents polluants sur le charbon actif, les modifications des propriétés énergétiques et texturales du charbon actif après adsorption de ces polluants ont été analysées par adsorption d'argon basse pression après dégazage à 25 °C et 350 °C. Les différentes isothermes d'adsorption d'argon sont présentées sur la figure 8.9. Les isothermes dérivées expérimentales et leur décomposition obtenue par la méthode DIS sont représentées sur les figures 8.10 à 8.15. Les résultats obtenus sur le charbon actif TK initial, présentés dans le chapitre 6, sont rappelés ici en figure 8.10 ; ils permettront d'étudier l'influence de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur les propriétés texturales et énergétiques du charbon actif TK. Les différentes isothermes dérivées expérimentales ont été simulées par sommation de :

- plusieurs fonctions de distribution énergétique basées sur le modèle d'adsorption de type DUBININ-ASTAKHOV (DA) dans le domaine des fortes énergies correspondant au remplissage de la microporosité du charbon actif ;
- une (éventuellement deux) fonction de distribution énergétique basée sur une extension multicouche du modèle d'adsorption de DUBININ-ASTAKHOV (MDA) dans le domaine des faibles énergies correspondant à l'adsorption multicouche dans la mésoporosité et sur la surface externe.

Les paramètres des différentes fonctions de distribution énergétique sont donnés en annexe A. Le volume de monocouche de chacun des différents domaines énergétiques identifiés peut facilement être calculé. Pour chaque échantillon, il est donc possible de connaître :

- les volumes spécifiques des différentes classes de micropores,
- le volume spécifique total des micropores,
- les surfaces spécifiques externe et totale.

L'ensemble de ces résultats sont présentés dans le tableau 8.1 ; le graphe général (figure 8.16) visualise les sites bloqués par chaque polluant.

8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

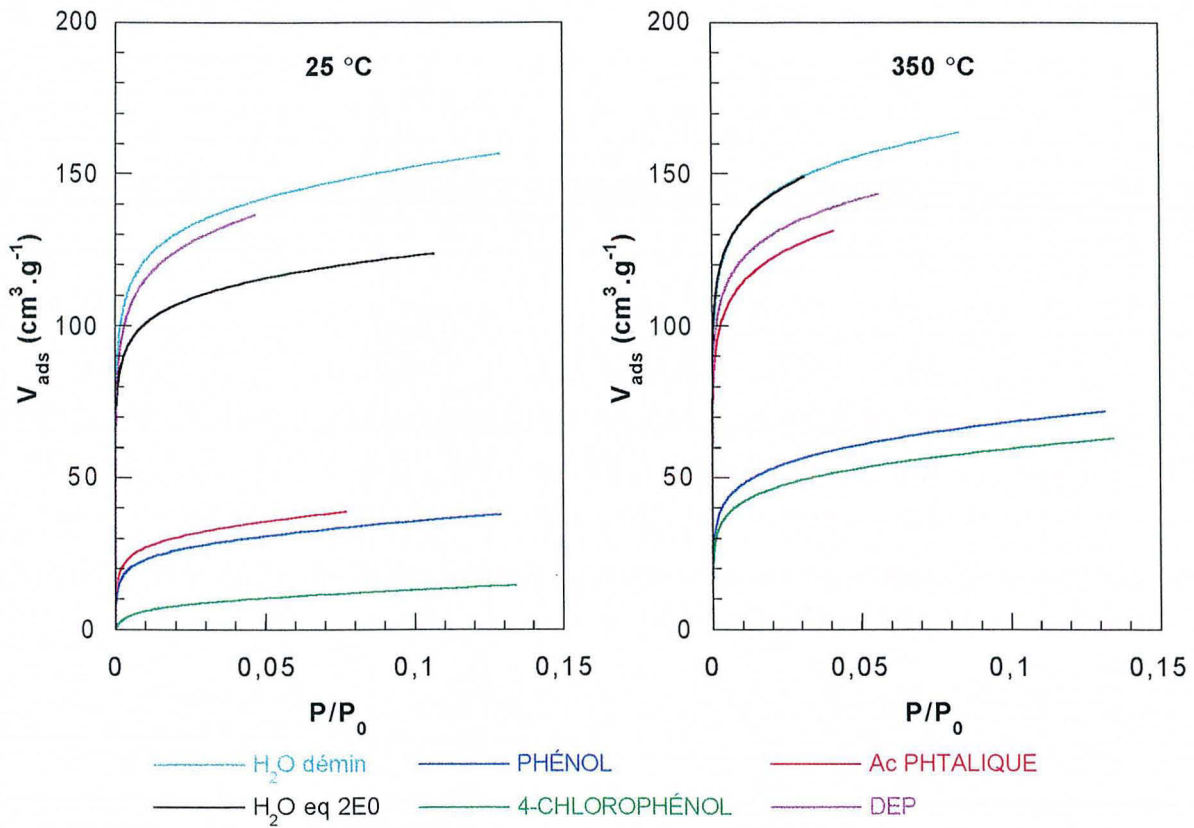


Figure 8.9 a : Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K sur le charbon actif TK après adsorption de différents polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

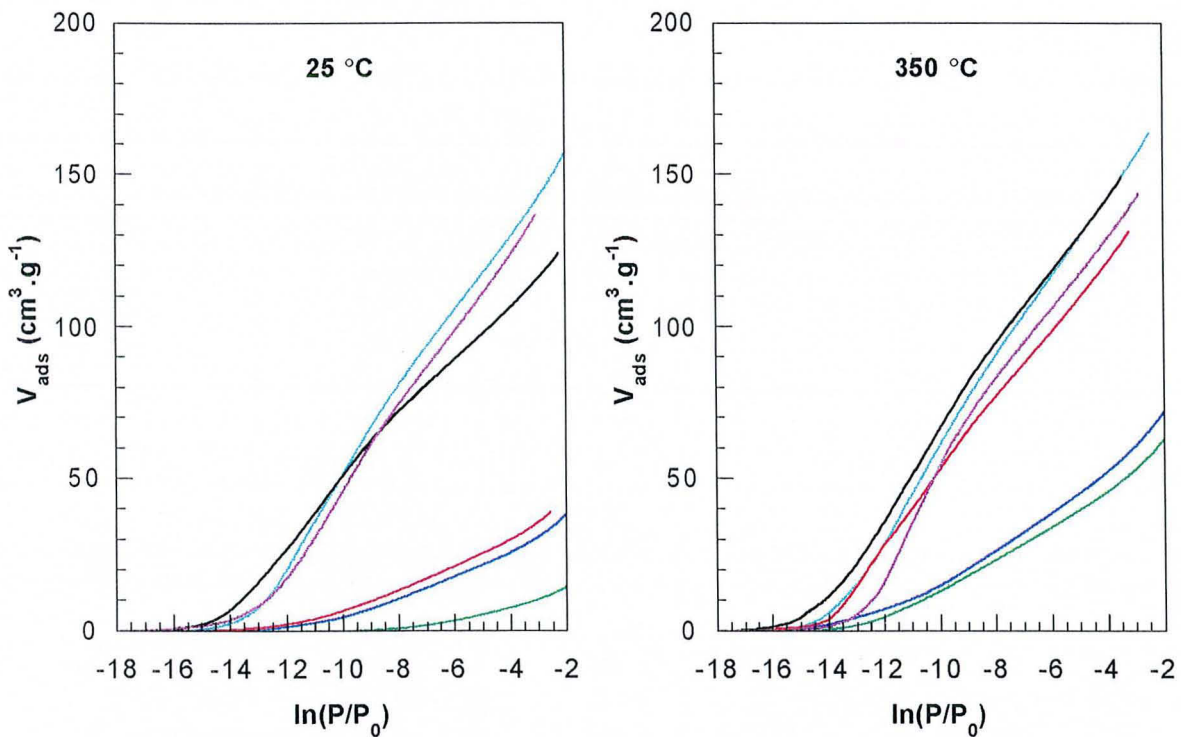


Figure 8.9 b : Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K sur le charbon actif TK après adsorption de différents polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL (en  $\ln(P/P_0)$ )

8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

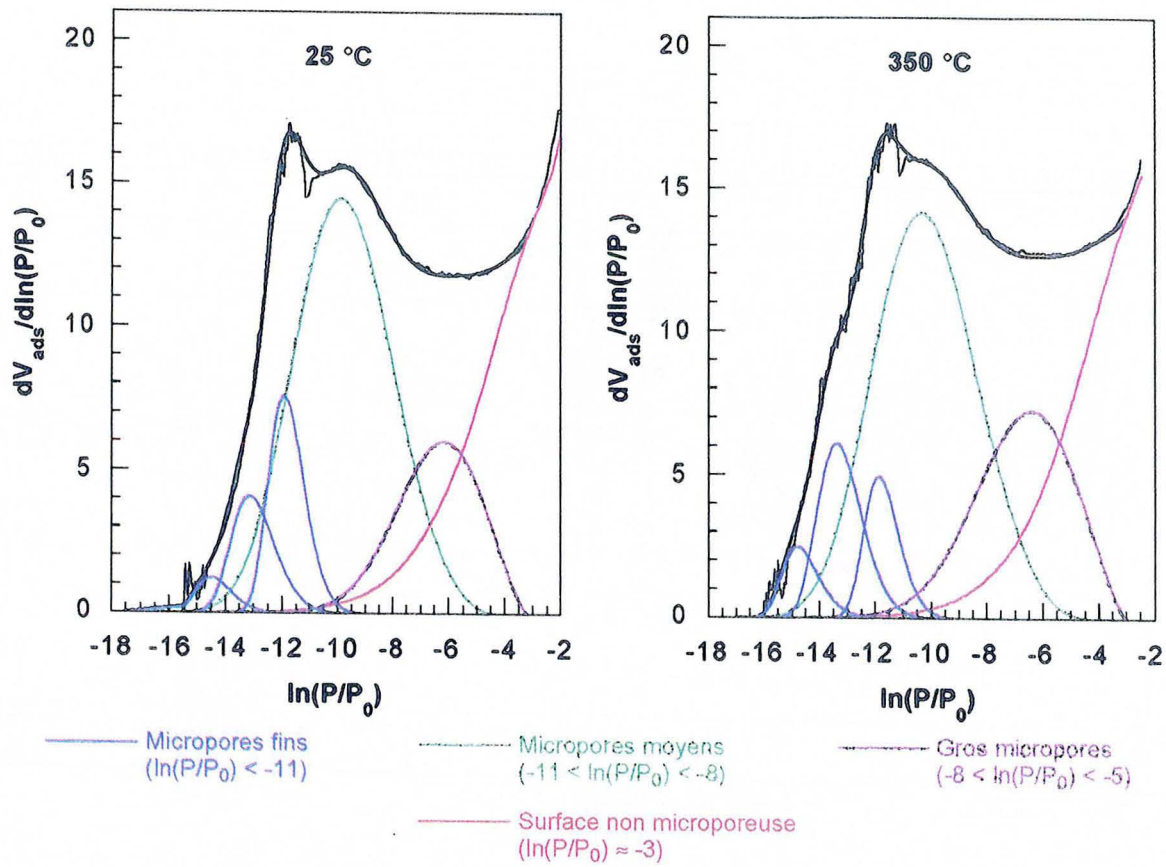


Figure 8.10 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK lavé

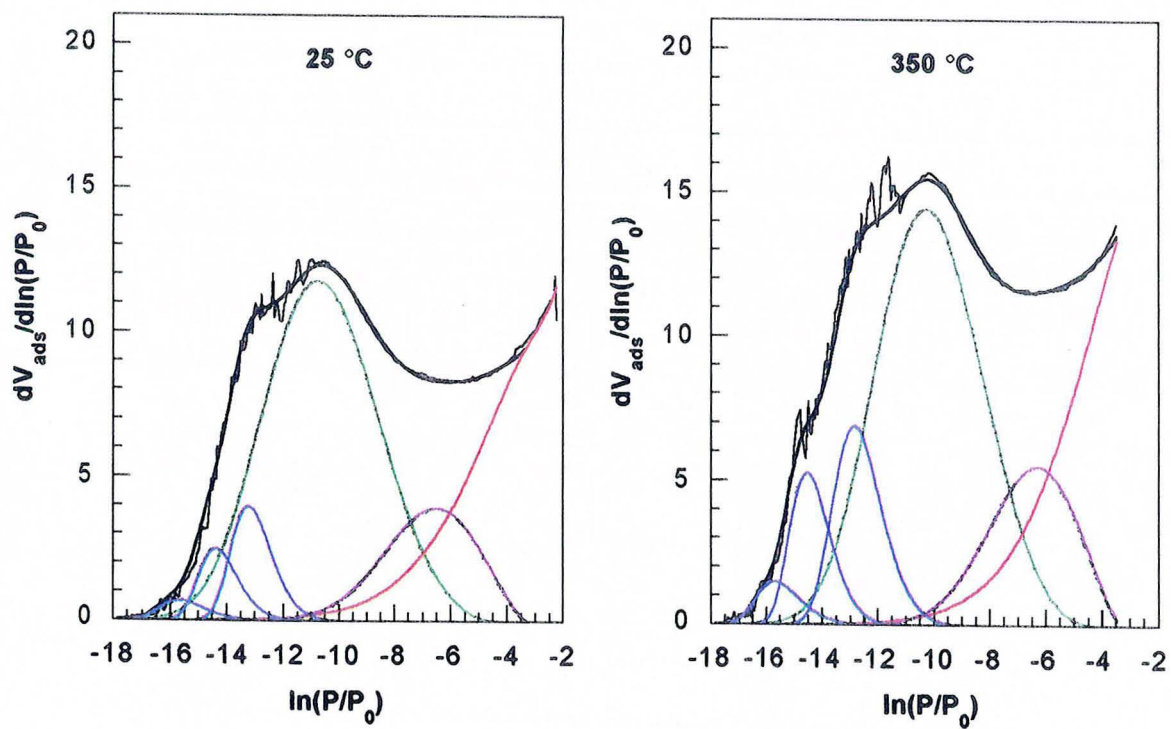


Figure 8.11 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK dans de l'eau équilibrée avec un ECOSOL

8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

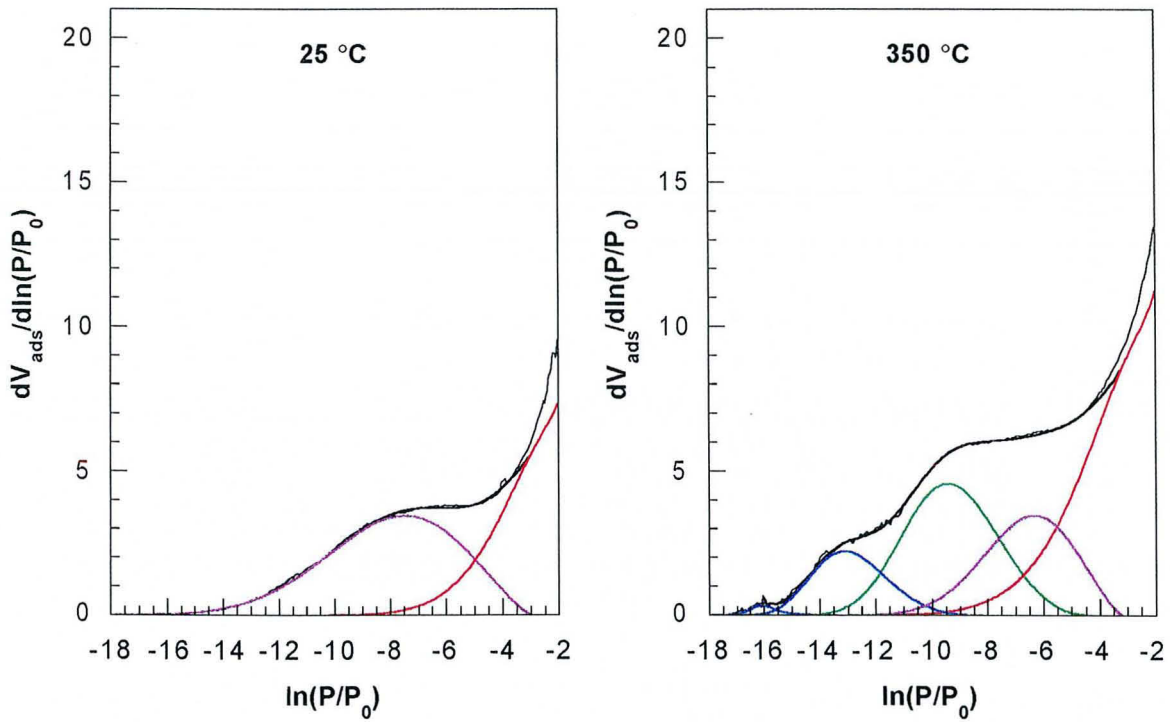


Figure 8.12 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de **phénol** dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

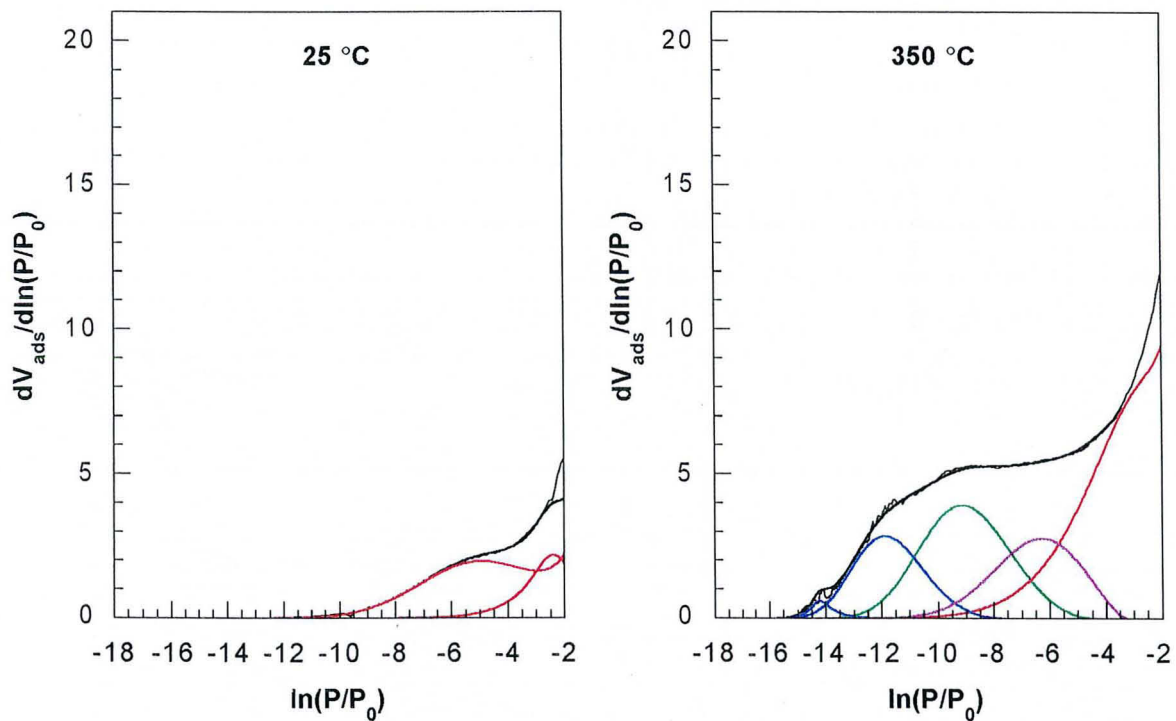


Figure 8.13 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de **4-chlorophénol** dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

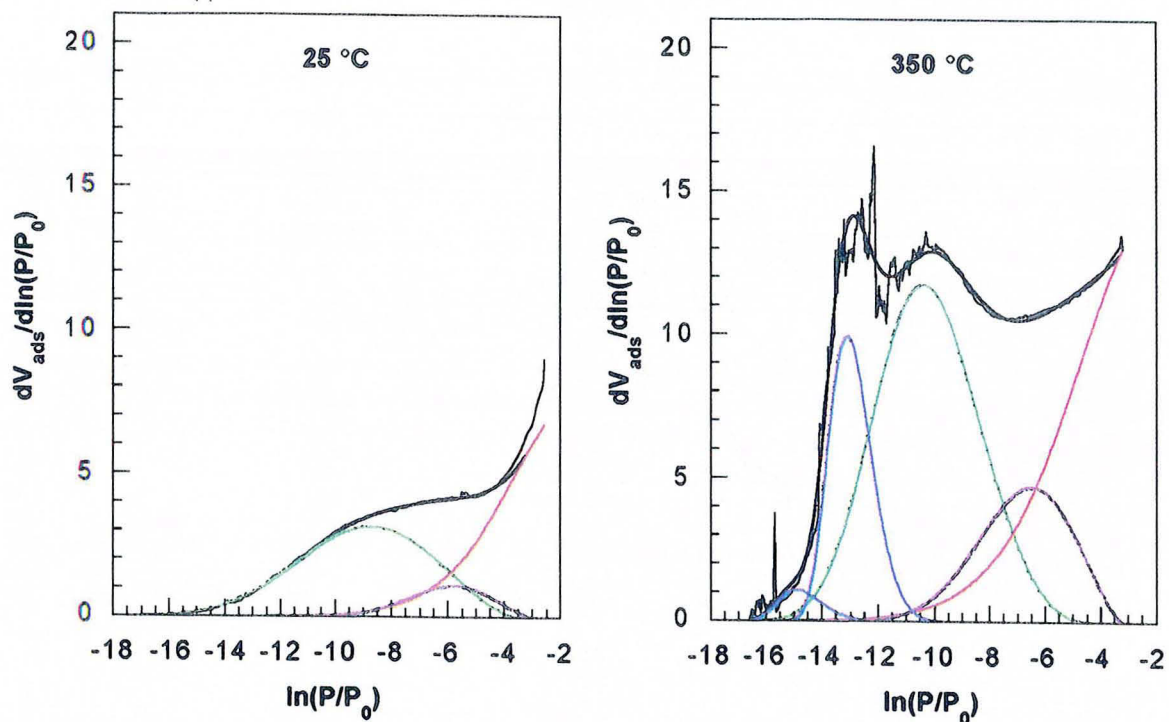


Figure 8.14 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption d'acide phthalique dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

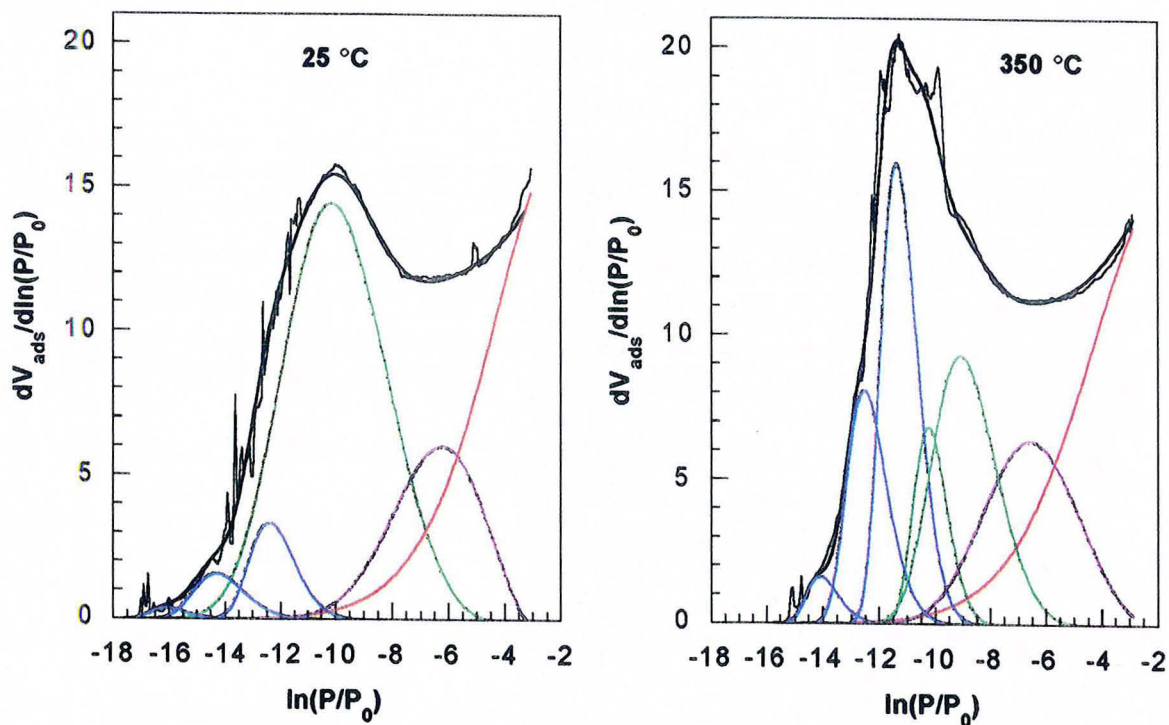


Figure 8.15 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de diéthyle phthalate dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

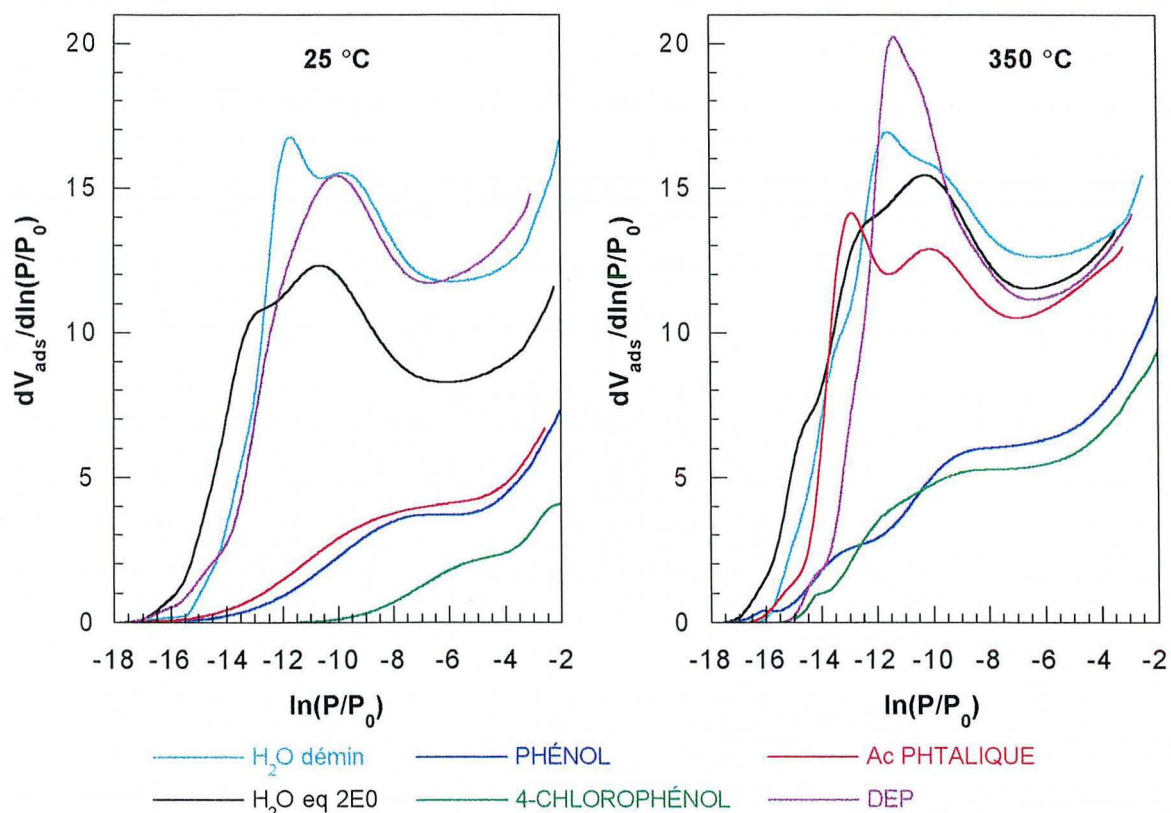


Figure 8.16 : Comparaison des modifications de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de différents polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

	C initiale (mol.l <sup>-1</sup> )	Temp. dégaz.	V <sub>μpores</sub> fins	V <sub>μpores</sub> moyens	V <sub>μpores</sub> gros	V <sub>μpores</sub> total (cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>totale</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
TK / H <sub>2</sub> O démin	—	25 °C	0,027	0,080	0,028	0,135	170,5	572
		350 °C	0,030	0,082	0,040	0,151	176	624
TK / eq 2E0	—	25 °C	0,016	0,075	0,020	0,110	133	460
		350 °C	0,034	0,085	0,026	0,145	187	617
TK / eq 2E0 Phénol	10 <sup>-2</sup>	25 °C	0	0	0,026	0,026	60,5	138,5
		350 °C	0,010	0,024	0,017	0,051	106	257
TK / eq 2E0 4-Chlorophénol	10 <sup>-2</sup>	25 °C	0	0	0	0	47,5	47,5
		350 °C	0,012	0,019	0,013	0,044	92	224
TK / eq 2E0 Acide phtalique	5 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0	0,024	0,005	0,029	69	154
		350 °C	0,026	0,068	0,025	0,119	183	537
TK / eq 2E0 Diéthyle phtalate	3 10 <sup>-4</sup>	25 °C	0,014	0,082	0,029	0,124	186	555
		350 °C	0,053	0,046	0,033	0,132	176	566

Tableau 8.1 : Évolution des différents volumes microporeux et de la surface externe du charbon actif avant et après adsorption de polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL



• TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 :

Les propriétés texturales et énergétiques du charbon actif TK initial ont été modifiées par le traitement qu'il a subi : agitation dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL puis filtration et séchage. À 25 °C, une partie des sites les plus énergétiques du charbon actif n'est plus accessible à l'argon : le volume des micropores fins est plus faible que celui que l'on obtient sur le charbon actif initial. Les volumes des autres micropores (moyens et gros) sont très légèrement diminués ; la surface externe qui inclut la mésoporosité est également affectée (diminution de 37,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Si l'on considère l'ensemble des surfaces équivalentes, la diminution est voisine de 20 %. Ceci peut expliquer une partie de la moins bonne rétention du charbon actif dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL (cf. chapitre 7). Après un dégazage à 350 °C, la plupart de sites précédemment bloqués sont à nouveau accessibles à l'argon : la texture du charbon actif préalablement équilibrée avec un ÉCOSOL est alors très proche de celle du charbon actif initial.

• TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 / 4-Chlorophénol :

Du fait des conditions physico-chimiques de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, l'adsorption de ce polluant a essentiellement eu lieu sous la forme chlorophénate. Après un dégazage à la température ambiante du charbon actif après adsorption, il apparaît que **tous les sites les plus énergétiques sont bloqués par le polluant : l'ensemble du volume microporeux n'est plus accessible à l'argon**. Le site de faible énergie que l'on a modélisé en prenant en compte la formation de multicouche est également affecté. Ceci prouve que ce site ne peut pas être attribué uniquement à de la surface externe *stricto sensu* ; il prend nécessairement en compte de petits mésopores. La surface accessible ne représente plus qu'environ 10 % de la surface totale du charbon actif initial. Après un dégazage à 350 °C, une partie des sites les moins énergétiques est à nouveau accessible à l'argon (la moitié de la surface hors micropores et une faible partie de la microporosité).

• TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 / Phénol :

De même que pour le chlorophénate, l'adsorption de ce polluant se fait sous sa forme chargée (phénate). Les deux polluants ont un comportement très voisin ; dans le cas de phénate, une très faible partie de la microporosité reste cependant accessible à 25 °C et une fraction moins importante de la mésoporosité est bloquée. Les modifications des propriétés texturales et énergétiques du charbon actif après adsorption de ces deux polluants sont en accord avec les résultats des essais d'adsorption. Pour une même concentration initiale, la quantité de chlorophénate adsorbée est en effet supérieure à celle de phénate ceci étant essentiellement dû à la limite de solubilité plus faible du chlorophénate. On a observé de plus

## 8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

que dans l'eau déminéralisée, quand on retrace les isothermes d'adsorption dans le repère  $Q_a = f[\ln(C_e/C_s)]$ , les deux isothermes d'adsorption sont très voisines ce qui indique que les mécanismes d'adsorption des deux polluants sont similaires. Après un dégazage à 350 °C, les deux polluants non désorbés bloquent quasiment les mêmes sites du charbon actif.

### • TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 / Acide phtalique :

Dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, l'acide phtalique est également dissocié ; il est présent en solution sous la forme de phtalate. Son adsorption modifie également de façon importante les propriétés texturales et énergétiques du charbon actif. Après le dégazage à température ambiante, l'essentiel de la microporosité et une majorité de la mésoporosité n'est plus accessible à l'argon. Les sites encore accessibles à l'argon sont pratiquement les mêmes que ceux après adsorption de phénate. La quantité de phtalate adsorbée à la surface du charbon actif n'a pas pu être déterminée. Il est possible d'avoir une estimation de la quantité adsorbée pour la même concentration initiale dans l'eau déminéralisée en extrapolant l'isotherme d'adsorption : pour une concentration initiale de  $5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , avec le même rapport solide/liquide, la quantité d'acide phtalique adsorbée serait d'environ  $6,8.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ . Dans l'eau équilibrée, la quantité de phtalate adsorbée est certainement légèrement inférieure à cette valeur. Elle correspond au maximum à un peu plus de la moitié de celle de phénate. Le fait que les deux polluants bloquent à peu près le même volume de micro- et de mésopores est dû en partie à la différence d'encombrement moléculaire entre les deux polluants. Une partie de la microporosité la plus fine peut également ne plus être accessible à l'argon sans que des molécules de phtalate y soient adsorbées : ces micropores peuvent être connectés à des micropores de taille plus importante entièrement remplis par du phtalate bloquant ainsi l'accès de ces micropores plus fins à l'argon. Le comportement après dégazage à 350 °C tend à confirmer cette hypothèse. En effet, bien que l'essentiel de l'acide phtalique n'ait pas été désorbé à cette température (cf. figure 8.7), une bonne partie de la microporosité est à nouveau accessible ; seul 18 % en volume de la microporosité reste inaccessible à l'argon.

### • TK / H<sub>2</sub>O eq 2E0 / Diéthyle phtalate :

Au cours des essais d'adsorption de ce polluant, il a été mis en évidence grâce à l'HPLC que dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ce polluant se dégradait en éthyle phtalate puis en phtalate. Le diéthyle phtalate qui a été introduit dans la suspension de charbon actif pour l'obtention de cet échantillon a certainement été dégradé en bonne partie avant adsorption voire après adsorption. Les polluants adsorbés à la surface du charbon actif sont probablement un mélange d'éthyle phtalate et de phtalate avec peut-être un peu de diéthyle phtalate. Si l'on se base sur les résultats des isothermes d'adsorption des produits de dégradation du DEP, la quantité adsorbée serait de l'ordre de  $1,2.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ . Par ailleurs, du fait de la réaction de

saponification du DEP dans l'eau équilibrée, le pH de la solution d'équilibre a été fortement diminué. Les propriétés texturales et énergétiques de cet échantillon après dégazage à 25 °C sont voisines de celles du charbon actif lavé. Par rapport à ce dernier, seuls quelques micropores fins sont bloqués ; la quantité de polluant adsorbé est, en effet, nettement plus faible que pour les trois autres échantillons. Le fait que les propriétés texturales et énergétiques de cet échantillon soient plus proches de celles du charbon actif lavé que de celles du charbon actif dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL semble indiquer que les modifications de la texture de ce dernier seraient plutôt dues au pH basique de la solution qu'à sa force ionique ou à sa composition. Certains groupements chimiques du charbon actif peuvent, en effet, réagir en milieu basique et modifier ainsi la texture initiale du charbon actif rendant certains micropores inaccessibles.

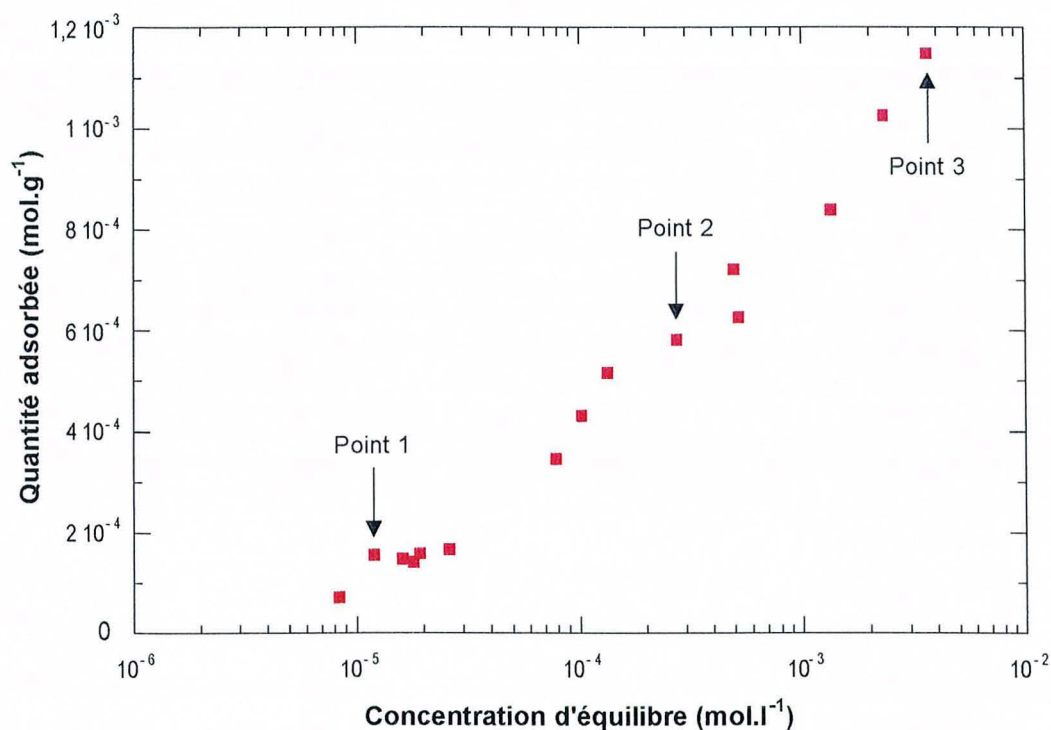
L'association de ces deux méthodes d'étude a permis de mettre en évidence les modifications texturales et énergétiques superficielle des charbons actifs après une adsorption importante de micropolluants et d'avoir une idée de l'énergétique des sites d'adsorption. La décomposition des isothermes d'adsorption d'argon basse pression a révélé les sites bloqués par chaque polluant. Les analyses thermiques à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse ont tout d'abord permis de valider les résultats des adsorptions d'argon basse pression ; elles ont également renseigné sur les différentes phases de désorption thermique des polluants : températures de désorption maximale et nature chimique des phases désorbées. Elles ont également permis de mettre en évidence qu'au moins une partie du polluant est physisorbé à la surface du charbon actif. Dans le cas du phénol, il n'y a aucune part de chimisorption dans les mécanismes d'adsorption. Pour préciser les mécanismes de rétention de ces micropolluants, cette étude a été refaite sur deux autres échantillons de charbon actif après adsorption de phénol à de plus faibles concentrations d'équilibre. Ceci permettra de suivre l'évolution des modifications des propriétés texturales et énergétiques le long de l'isotherme d'adsorption et de déterminer de façon plus précise les sites d'adsorption les plus énergétiques. Les différentes phases de désorption du polluant sous l'influence de la température seront également certainement modifiées.

#### **IV ÉTUDE DES MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES ET ÉNERGÉTIQUES DU CHARBON ACTIF TK APRÈS ADSORPTION DE PHÉNOL À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS**

Deux autres échantillons après adsorption de phénol en plus faible quantité ont été étudiés par adsorption d'argon basse pression et en ATCC. Le premier échantillon correspond à un des tous premiers points de l'isotherme d'adsorption du phénol ; le deuxième est situé à peu près en milieu d'isotherme (cf. figure 8.17). L'échantillon à forte quantité adsorbée qui a

## 8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

été présenté dans la partie précédente correspond au point le plus haut de l'isotherme d'adsorption. Les caractéristiques des trois échantillons sont données dans le tableau 8.2.



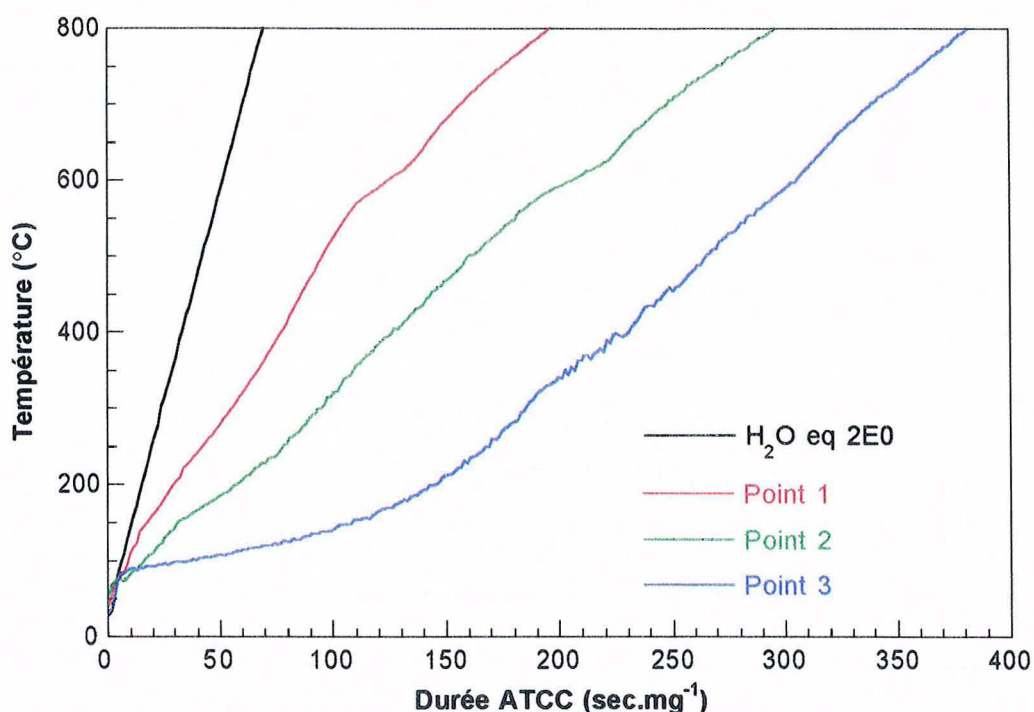
**Figure 8.17** : Isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif TK dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

	C initiale (mol.l <sup>-1</sup> )	C équilibre (mol.l <sup>-1</sup> )	Q adsorbée (mol.g <sup>-1</sup> )
Point 1	8,8 10 <sup>-4</sup>	1,2 10 <sup>-5</sup>	1,56 10 <sup>-4</sup>
Point 2	3,5 10 <sup>-3</sup>	2,74 10 <sup>-4</sup>	5,81 10 <sup>-4</sup>
Point 3	10 <sup>-2</sup>	3,62 10 <sup>-3</sup>	1,15 10 <sup>-3</sup>

**Tableau 8.2** : Caractéristiques des trois points de l'isotherme d'adsorption du phénol étudiés par adsorption d'argon et ATCC

Dans la partie précédente, l'analyse thermique à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse réalisée sur le charbon actif après adsorption d'une importante quantité de phénol (point 3) a permis de mettre en évidence que le phénol se désorbait en deux phases : un premier maximum de désorption a lieu vers 120 °C, un second, d'importance plus faible, vers 380 °C. Afin de déterminer si les molécules de phénol qui se désorbent à forte température correspondent aux sites d'adsorption les plus énergétiques, l'étude de la désorption thermique du phénol adsorbé à de plus faibles concentrations d'équilibre a été faite sur les points 1 et 2.

La figure 8.18 présente l'évolution de la température en fonction du temps d'analyse pour les trois échantillons avec des quantités croissantes de phénol adsorbé et pour le charbon actif uniquement équilibré avec un ÉCOSOL. Pour ce dernier, la pression étant toujours restée inférieure à la consigne, le profil de température est linéaire pendant toute la durée de l'analyse. Pour le point 1, le profil de température perd sa linéarité autour de 140 °C ; pour les deux autres échantillons, les quantités adsorbées étant beaucoup plus importantes, le profil de température s'écarte de celui pour le charbon actif sans phénol dès 90 °C. La durée de l'analyse est d'autant plus grande que la quantité de phénol préalablement adsorbé sur le charbon actif est importante.



**Figure 8.18** : Profil de température au cours des analyses thermiques à cinétique contrôlée du charbon actif TK après adsorption de quantités croissantes de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

Les figures 8.19 à 8.21 présentent l'évolution en fonction de la température des principales masses enregistrées au cours des ATCC-MS sur les trois échantillons après adsorption de phénol. Dans les trois cas, quelle que soit la quantité de polluant adsorbé, le phénol se désorbe thermiquement sous la forme phénol sans être craqué à la surface du charbon actif. Les masses 65 et 66 qui correspondent uniquement à des produits de descendance du phénol ont une évolution similaire celle de la masse 94 ; leur rapport d'intensité par rapport à la masse 94 est voisin de celui déterminé pour le phénol pur (respectivement 29,08 % et 40,23 %). Une très faible partie de la masse 39 est due au charbon actif ; ceci est visible sur la figure 8.19 où la quantité de phénol adsorbé est très faible. Quand la quantité de phénol adsorbé est plus importante, le rapport d'intensité entre la masse 39 et la

8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

masse 94 tend vers celle du phénol pur (39,18 %). L'évolution de la masse 94 peut être utilisée pour représenter l'évolution de la désorption du phénol en fonction de la température. Il existe de plus une relation linéaire entre l'intégrale sur toute la durée de l'analyse de l'intensité instantanée de la masse 94 ( $I_{94}$ ) et la quantité de phénol adsorbé pour chaque échantillon (cf. figure 8.22).

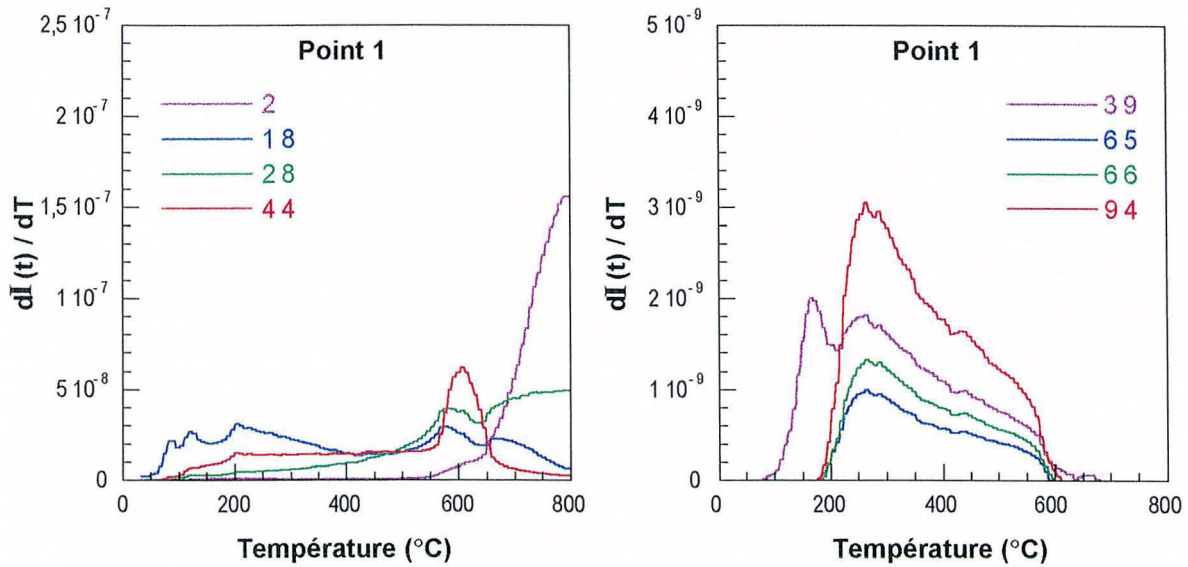


Figure 8.19 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL – point 1

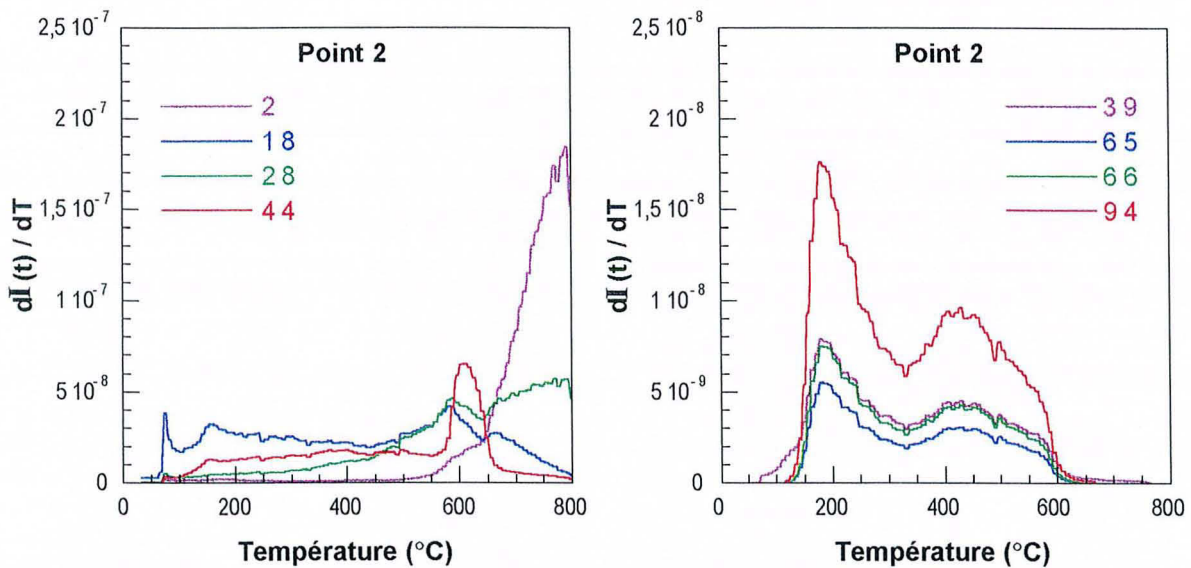


Figure 8.20 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL – point 2

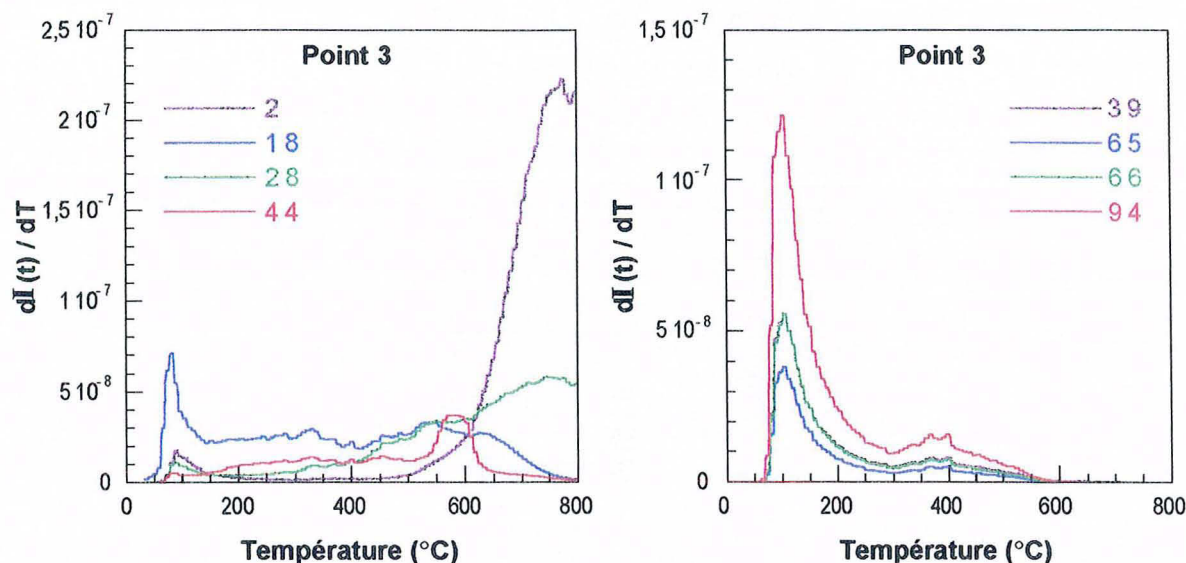


Figure 8.21 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL – point 3

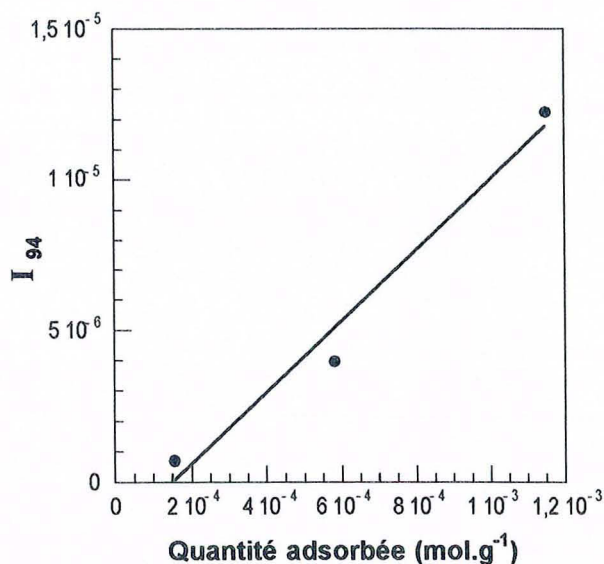
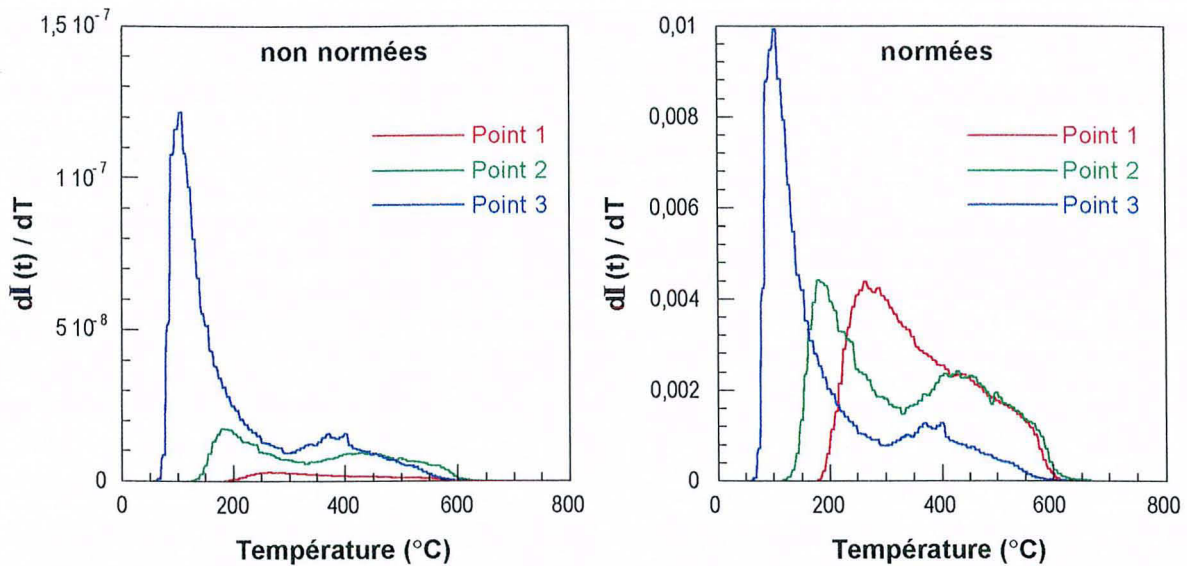


Figure 8.22 : Relation entre la quantité de phénol adsorbé et l'intégrale sur toute la durée de l'analyse de l'intensité instantanée de la masse 94 ( $I_{94}$ )

La figure 8.23 permet de suivre en fonction de la quantité de phénol adsorbé l'évolution des températures de début et de maximum de désorption. Pour les points 2 et 3, le phénol part en deux phases : la première est d'autant plus importante et à basse température que la quantité adsorbée est importante ; la deuxième, qui a lieu vers 400 °C, est peu modifiée par la quantité de phénol préalablement adsorbé. Pour le point 1, on n'observe qu'une seule phase de désorption d'ampleur beaucoup plus faible ; la température de début de désorption est beaucoup plus élevée que celle pour les deux autres points. Les courbes  $dI(t)/dT$  pour la masse 94, normées par rapport à l'intégrale sur toute la durée de l'analyse de l'intensité instantanée de la masse 94 ( $I_{94}$ ) pour chaque échantillon (figure 8.23 b) permettent de mieux visualiser

## 8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

l'évolution des deux phases en fonction de la quantité initiale de phénol. On observe très nettement le décalage vers les basses températures avec l'augmentation de la quantité adsorbée.

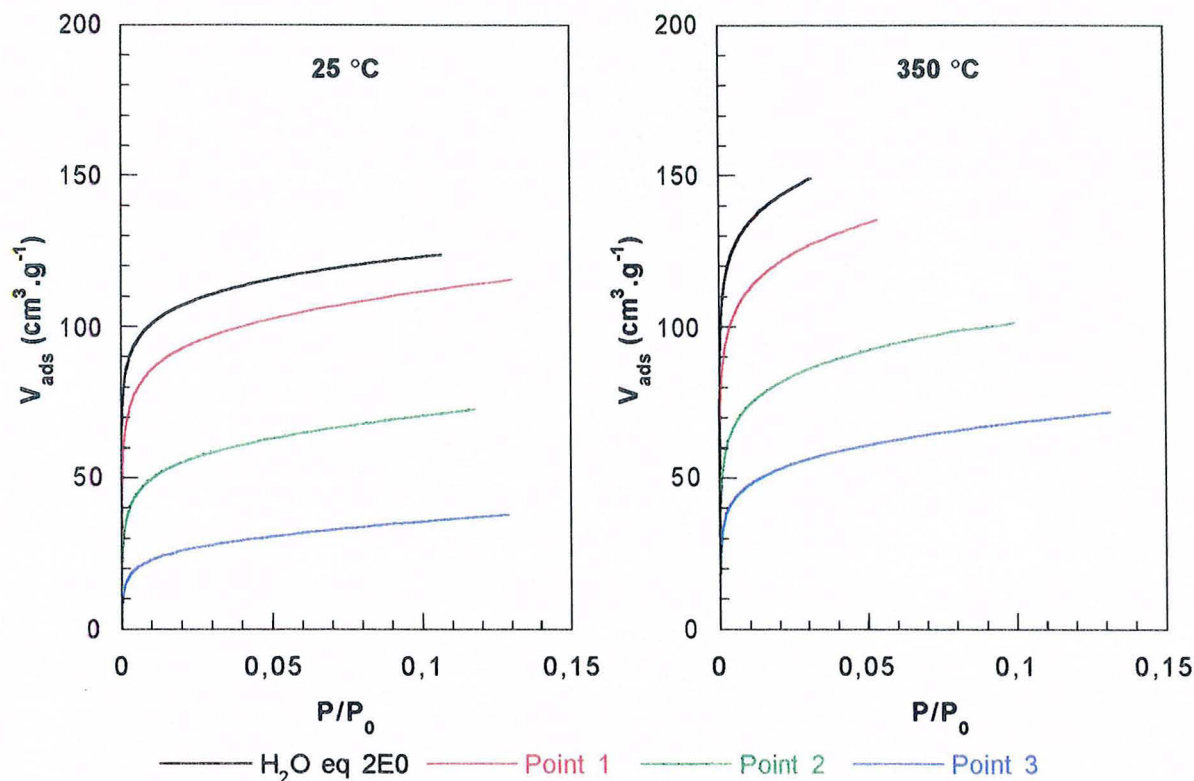


**Figure 8.23 :** Évolution des températures de début et de maximum de désorption du phénol en fonction de la quantité préalablement adsorbée sur le charbon actif TK  
– a : non normées ; b : normées par rapport à  $I_{94}$  –

L'ensemble de ces résultats confirme le fait que les sites d'adsorption du phénol les plus énergétiques correspondent bien à ceux pour lesquels la désorption du phénol au cours de l'ATCC a lieu à haute température. Ces sites sont pratiquement tous remplis au niveau du point 2 ( $Q_a = 5,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ ).



La figure 8.24 présente les isothermes d'adsorption d'argon à 77 K obtenues sur les trois échantillons après dégazage à 25 °C et 350 °C. Ces courbes montrent clairement que plus la quantité de phénol adsorbé à la surface du charbon actif est importante, plus les volumes d'argon adsorbés pour une même pression relative sont faibles.



**Figure 8.24** : Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K du charbon actif TK après adsorption de quantités croissantes de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

Les isothermes dérivées et leur décompositions par la méthode DIS sont présentées sur les figures 8.25 à 8.27. Les décompositions en fonctions de distribution énergétique ont été réalisées sur le même principe que précédemment : basée sur un modèle d'adsorption monocouche de type DUBININ-ASTAKHOV dans la microporosité du charbon actif et sur une extension multicouche du modèle d'adsorption de DUBININ-ASTAKHOV sur la surface externe et dans la mésoporosité du charbon actif.

La figure 8.28 synthétise l'évolution des isothermes dérivées (modélisées) en fonction de la quantité de phénate adsorbée. Il apparaît clairement que, plus la quantité de phénate adsorbée est grande, plus la surface et le volume microporeux accessibles à l'argon sont faibles. Après un dégazage à 350 °C, une partie du volume microporeux bloqué par le phénate à 25 °C est à nouveau accessible. L'évolution quantitative des différents volumes microporeux et de la surface externe en fonction de la quantité de phénate adsorbée est présentée dans le tableau 8.3. Ces valeurs ont été calculées à partir du volume de monocouche de chaque domaine énergétique modélisé. Les résultats obtenus précédemment sur le charbon actif TK

8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

équilibré avec un ÉCOSOL sont également rappelés ; ils servent de référence pour l'étude des trois échantillons après adsorption de phénate.

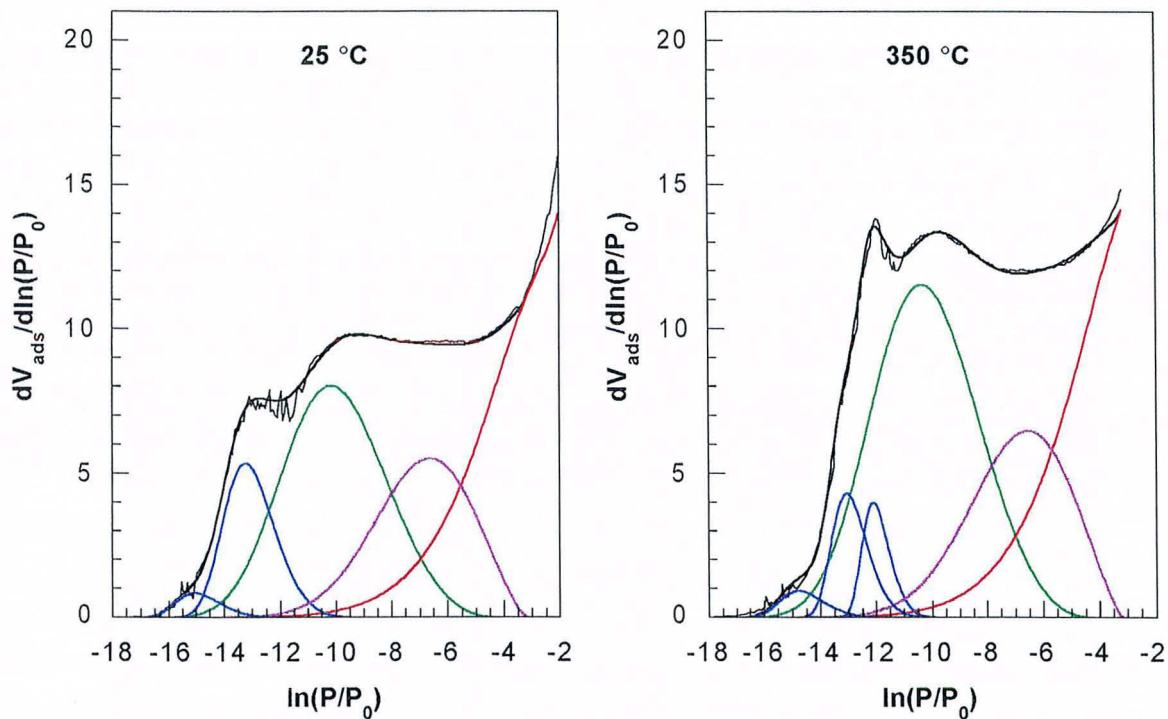


Figure 8.25 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL - point 1

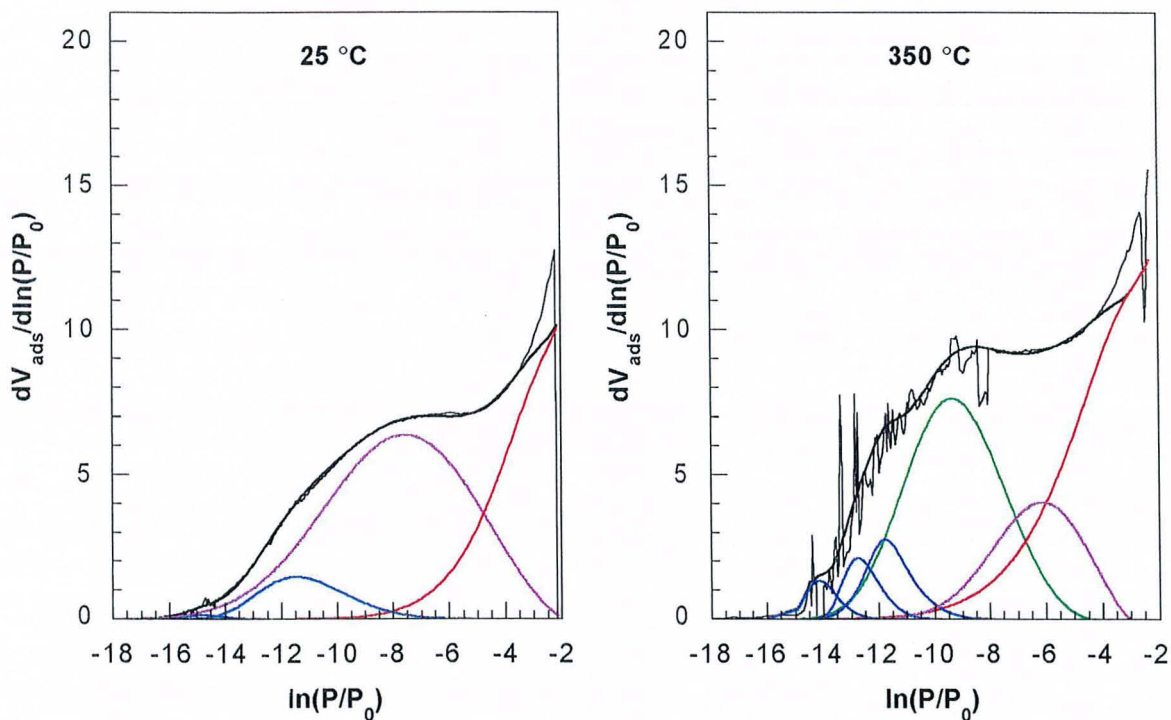


Figure 8.26 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL - point 2

8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

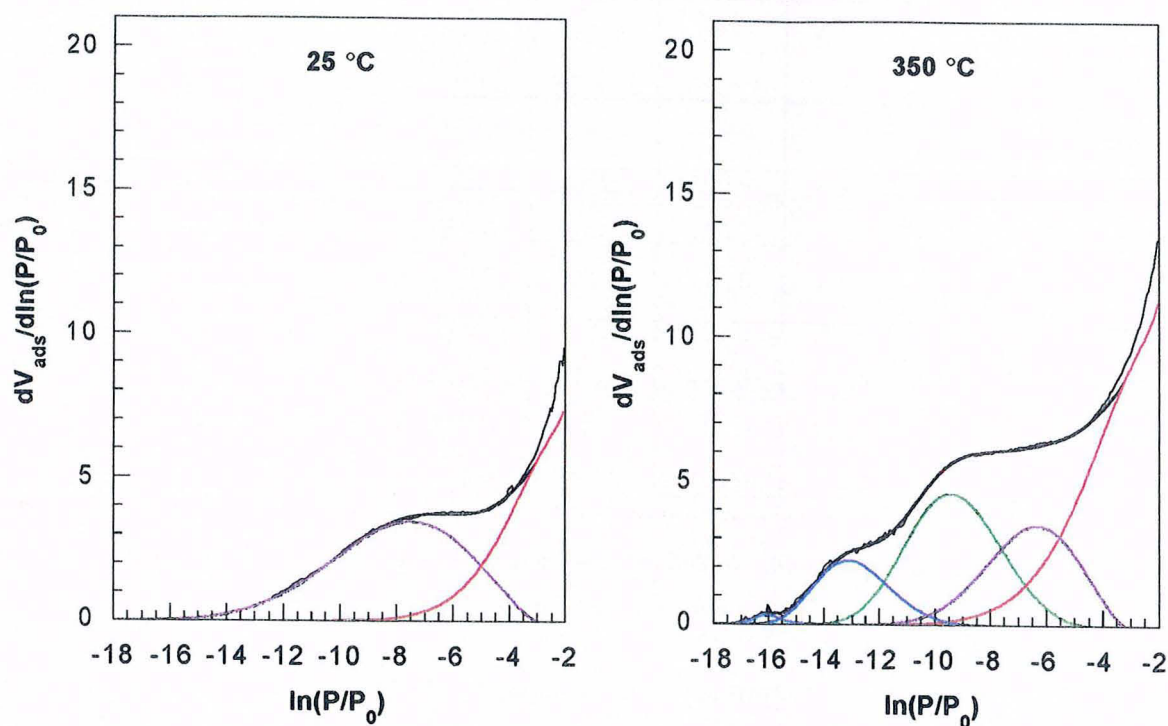


Figure 8.27 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL - point 3

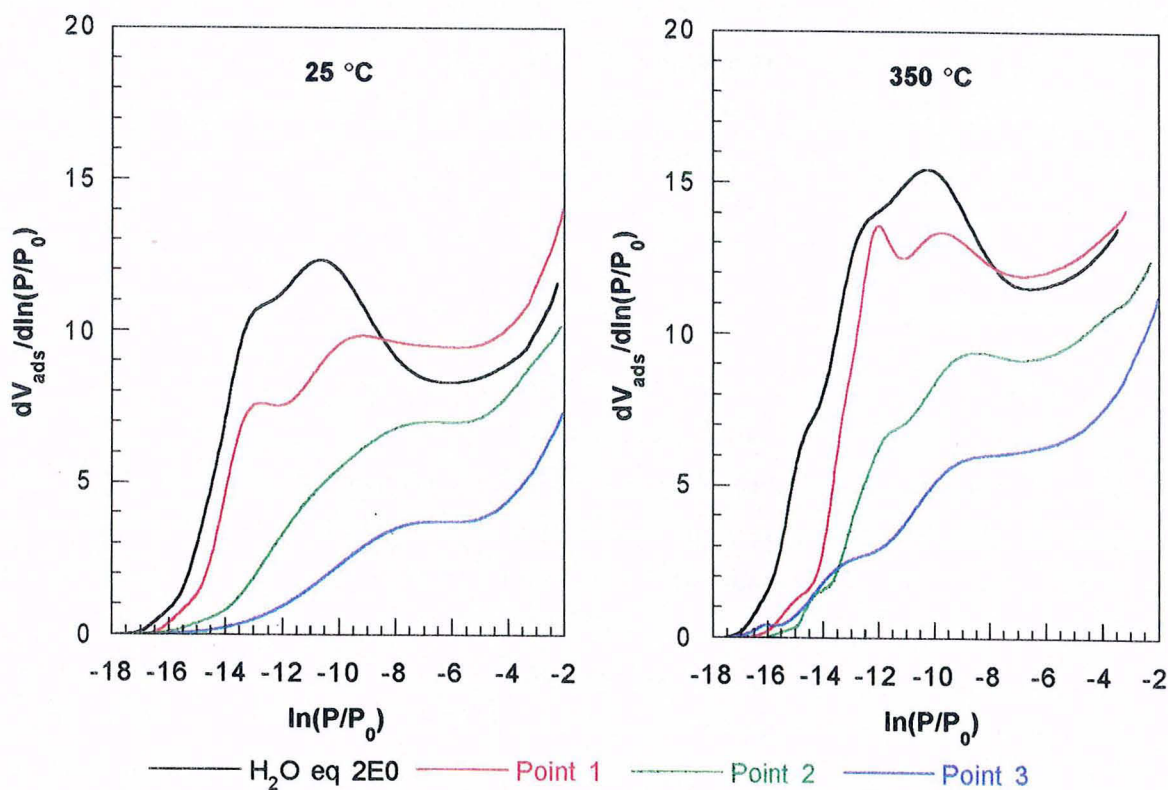


Figure 8.28 : Évolution des modifications de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK en fonction de la quantité de phénol adsorbée dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

## 8. Étude des mécanismes de rétention sur le charbon actif CECA TK

	C initiale (mol.l <sup>-1</sup> )	Temp. dégaz.	V mic fins	V mic moyens	V mic gros	V mic total (cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	S ext (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	S totale (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
TK / eq 2E0	—	25 °C	0,016	0,075	0,020	0,110	133	460
		350 °C	0,034	0,085	0,026	0,145	187	617
Point 1	8,8 10 <sup>-4</sup>	25 °C	0,017	0,046	0,030	0,093	141	419
		350 °C	0,017	0,068	0,037	0,122	184,5	546
Point 2	3,5 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,007	0	0,053	0,060	90	268
		350 °C	0,014	0,042	0,020	0,076	143	368
Point 3	10 <sup>-2</sup>	25 °C	0	0	0,026	0,026	60,5	138,5
		350 °C	0,010	0,024	0,017	0,051	106	257

**Tableau 8.3 :** Évolution des différents volumes microporeux et de la surface externe du charbon actif avant et après adsorption de phénol dans l'eau prééquilibrée

L'isotherme d'adsorption d'argon après un dégazage à 350 °C du point 2 est bruitée suite à un problème d'un capteur de pression. Les résultats de la décomposition de l'isotherme dérivée obtenue pour cet échantillon sont de ce fait approximatifs. Par ailleurs, au cours du dégazage à 25 °C du point 1, une petite partie du charbon actif s'est envolée ; la masse de charbon actif réellement utilisée au cours de la première adsorption d'argon a été estimée à partir de la masse finale après la deuxième adsorption d'argon (dégazage à 350 °C). Elle a certainement été légèrement surestimée. Les volumes de monocouche des différents domaines énergétiques ainsi déterminés après le dégazage à 25 °C sont donc probablement légèrement surestimés ; la répartition entre les différents domaines reste, quant à elle, tout à fait exacte.

### Point 1 - dégazage à 25 °C :

L'adsorption de phénate à faible concentration d'équilibre affecte uniquement la microporosité. La surface équivalente correspondant aux mésopores et à la surface externe n'est pas modifiée. Les micropores les plus fins qui correspondent aux sites les plus énergétiques du charbon actif ne sont pas bloqués par l'adsorption de ce polluant, ils restent accessibles à l'argon. Ils sont probablement très difficiles d'accès pour une molécule de type phénol, leur taille étant de plus du même ordre de grandeur.

Par rapport au charbon actif simplement équilibré avec un ÉCOSOL, la diminution de la quantité d'argon adsorbée<sup>1</sup> correspond à un volume liquide de 0,014 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, ce volume étant certainement légèrement sous-estimé. En prenant le volume moléculaire du phénol estimé par CATURLA et al. (1988) soit 0,162 nm<sup>3</sup>, la quantité de phénate adsorbée (1,56.10<sup>-4</sup> mol.g<sup>-1</sup>)

<sup>1</sup>Pour s'affranchir des problèmes de limite entre les différentes classes, notamment dans la zone des faibles énergies, la diminution du volume accessible a été calculée sur l'ensemble de la surface.

représente un volume de  $0,015 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . En utilisant la densité liquide du phénol (1,05), on trouve un volume de  $0,014 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Dans les deux cas, le volume occupé par le polluant adsorbé est équivalent à la diminution du volume accessible à l'argon. Vu la faible quantité adsorbée, la densité du phénate adsorbé est certainement plus faible que celle du phénol liquide. Le calcul à partir du volume moléculaire estimé par CATURLA est certainement le plus correct. Le volume moléculaire du phénol déterminé à partir d'une densité de 1,05 est de  $0,149 \text{ nm}^3$ .

**Point 2 - dégazage à 25 °C :**

Pour cette quantité plus importante de phénate adsorbé, l'ensemble des sites de fortes énergies sont modifiés. La diminution du volume microporeux total accessible à l'argon est d'environ 45 %. Ce sont essentiellement les sites situés dans la zone de  $\ln(P/P_0)$  compris entre -11 et -8 (micropores moyens) qui sont les plus affectés. Environ un tiers de la surface externe et des mésopores est également bloqué par le phénate.

Une partie des sites les plus énergétiques situés au niveau des micropores les plus fins qui étaient accessible à l'argon lors de l'adsorption à très faible concentration en polluant ne l'est maintenant plus. Cela n'implique pas pour autant que des molécules de phénate y soient adsorbées ; il se peut, en effet, que ces micropores soient connectés à des micropores de taille plus importante entièrement remplis par du phénate bloquant ainsi l'accès des micropores les plus fins à l'argon.

La diminution totale du volume accessible à l'argon représente  $0,064 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ; si l'on ne tient pas compte de la diminution du volume des micropores les plus fins (qui ne sont probablement pas occupés par du phénate) on trouve alors une diminution de volume de  $0,056 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le volume de phénate adsorbé peut être estimé, sur la base d'un volume moléculaire de  $0,162 \text{ nm}^3$ , à  $0,057 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (le calcul à partir de la densité liquide de phénol donnerait un volume de  $0,052 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Si l'on exclut les micropores les plus fins, on observe également pour cet échantillon une très bonne correspondance entre la diminution du volume accessible à l'argon et le volume occupé par le polluant calculé à partir de la quantité adsorbée.

**Point 3 - dégazage à 25 °C :**

Quand la quantité de phénate adsorbée devient très importante, l'ensemble de la microporosité est très affectée. Seuls les gros micropores restent accessibles à l'argon ; tous les micropores plus fins sont bloqués par le polluant. La mésoporosité est également très affectée ; la diminution du volume accessible à l'argon sur le domaine des faibles énergies (surface externe et mésoporosité) représente plus de la moitié. Pour cet échantillon, la diminution totale du volume accessible à l'argon représente  $0,108 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ; le volume de

phénate adsorbé estimé, sur la base d'un volume moléculaire de  $0,162 \text{ nm}^3$ , est égal à  $0,112 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le calcul à partir de la densité liquide du phénol donne un volume de  $0,103 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Vu la forte quantité adsorbée, il est probable que le phénate adsorbé soit sous une forme plus dense que précédemment et que sa structure soit voisine de celle du phénol liquide ; le volume déterminé à partir de la densité liquide du phénol est certainement assez proche de celui réellement occupé par le polluant. Dans les deux cas, quelle que soit la valeur de l'encombrement moléculaire que l'on choisit, le volume occupé par le polluant calculé à partir de la quantité adsorbée correspond à la diminution du volume accessible à l'argon.

L'ensemble de ces résultats indique qu'à l'exception de certains micropores fins qui ne sont probablement pas accessibles au phénol, l'énergétique des sites d'adsorption du phénol (ou phénate) correspond à celle à l'argon. Aux faibles concentrations d'équilibre, le phénate s'adsorbe préférentiellement dans les micropores moyens. Au fur et à mesure que la concentration d'équilibre augmente, l'ensemble de la microporosité ainsi qu'une partie de la mésoporosité sont affectés. Aux très fortes concentrations d'équilibre, seuls quelques gros micropores ne sont pas remplis, une partie de l'adsorption a également lieu au sein de la mésoporosité. Il existe par ailleurs une très bonne correspondance entre le volume liquide des différents sites occupés par le phénate déterminé par la volumétrie d'adsorption d'argon et celui calculé à partir de la quantité réellement adsorbée en utilisant les données d'encombrement volumique moléculaire.

L'énergétique de la surface et sa modification par adsorption de polluants peuvent également être étudiées de façon directe par microcalorimétrie d'adsorption d'argon à basse température. En effet, cette technique donne accès directement aux enthalpies d'adsorption à l'interface solide-gaz. De plus, cette technique est indispensable pour valider les décompositions d'isothermes dérivées décrites dans ce chapitre. En effet, l'évolution de l'enthalpie d'adsorption en fonction du degré de recouvrement peut être calculée à partir des différents paramètres des domaines énergétiques utilisés pour décomposer les isothermes dérivées (équations (10), (11) et (12) présentées dans le chapitre 6 - § II.1.4). Ces valeurs calculées peuvent alors être comparées aux valeurs expérimentales obtenues par microcalorimétrie d'adsorption d'argon à basse température.

La figure 8.29 présente l'évolution de l'enthalpie d'adsorption d'argon en fonction du degré de recouvrement pour le charbon actif TK préalablement équilibré avec un ÉCOSOL et pour les points d'adsorption du phénol 1, 2 et 3 décrits précédemment. Dans tous les cas, l'allure des courbes confirme la forte hétérogénéité énergétique. En particulier, en comparaison avec d'autres solides microporeux tels que zéolites (GRILLET et al., 1993) ou argiles fibreuses (GRILLET et al, 1988; CASES et al, 1991) on n'observe aucune branche horizontale attribuable au remplissage de micropores calibrés, même dans le cas du charbon actif initial. Ceci suggère une distribution en taille des micropores très large.

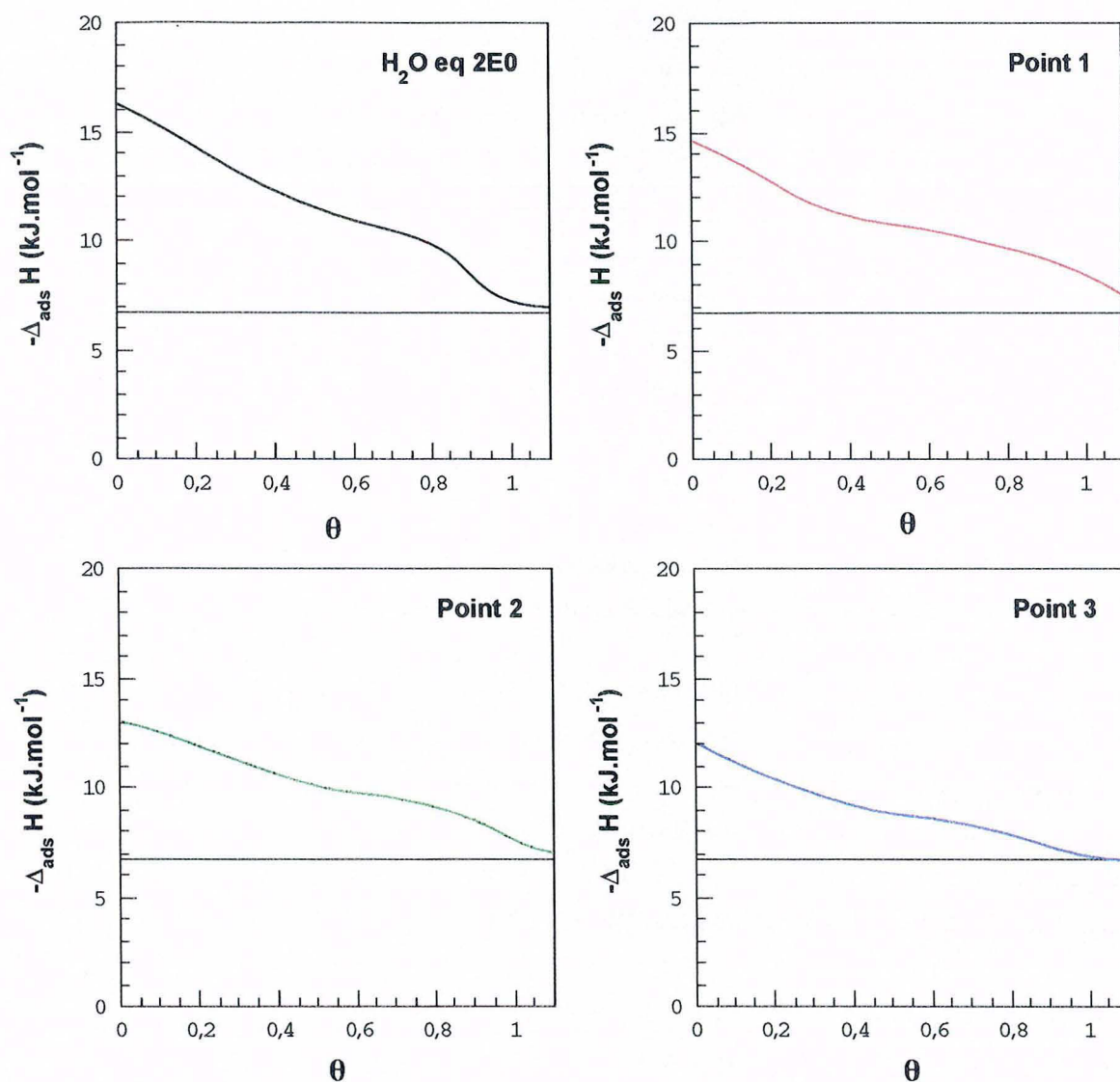
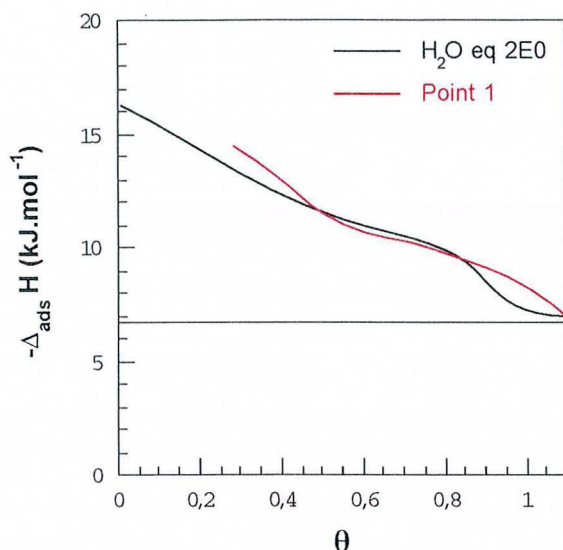


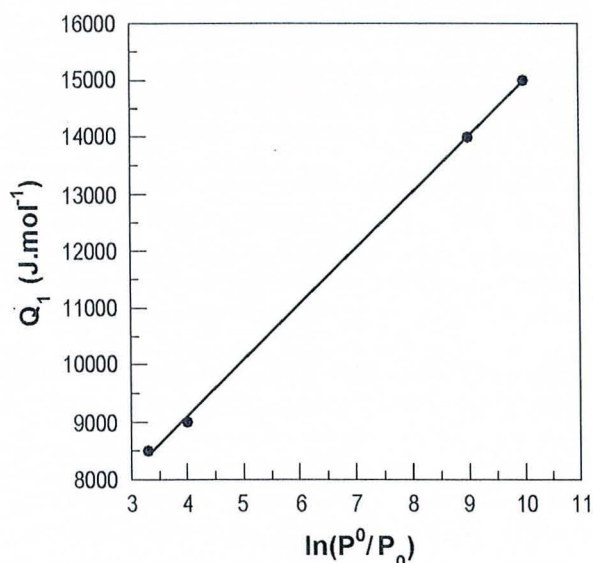
Figure 8.29 : Enthalpies d'adsorption d'argon en fonction du degré de recouvrement mesurées par microcalorimétrie d'adsorption d'argon à 77 K sur le charbon actif TK équilibré avec un ÉCOSOL avant et après adsorption de phénol

L'enthalpie d'adsorption pour un degré de recouvrement nul diminue avec la quantité de phénol adsorbé, ce qui confirme l'écrantage des sites les plus énergétiques du charbon actif par les molécules de phénol. Les courbes ne peuvent être comparées directement entre elles que si la même masse d'échantillon est utilisée pour chaque expérience. Malheureusement, ceci n'est vrai que pour le charbon actif initial et le point 1. Dans ce cas, si l'on suppose que le phénol adsorbé masque tous les sites les plus énergétiques, on peut normaliser les deux courbes par rapport au volume de monocouche du charbon actif initial. Le résultat de ce traitement est présenté sur la figure 8.30. Il apparaît que les deux courbes sont quasi-superposées, ce qui confirme l'hypothèse précédente.



**Figure 8.30** : Résultat de la normalisation par rapport au volume de monocouche du charbon actif initial de la courbe enthalpie d'adsorption d'argon en fonction du degré de recouvrement du point 1

La figure 8.31 présente la comparaison des courbes  $(\theta, -Q_{st})$  calculées à partir des décompositions d'isothermes dérivées (figures 8.25 à 8.27) avec celles expérimentales obtenues par microcalorimétrie d'adsorption d'argon basse température. Dans tous les cas, l'accord entre les deux courbes est très satisfaisant. Comme le laissent apparaître les équations (11) et (12), présentées dans le chapitre 6 - § II.1.4, il est nécessaire d'utiliser les valeurs de  $Q_0$  et  $Q_1$  comme paramètres ajustables (annexe B). À part pour le point 3, la valeur de  $Q_0$  pour tous les autres échantillons est fixée à  $5600 \text{ J.mol}^{-1}$ . Le paramètre  $Q_1$  pour chaque domaine modélisé par une isotherme de DUBININ-ASTHAKOV est fixé en fonction de la valeur de  $\ln(P^0/P_0)$  utilisée pour chaque domaine. À titre d'exemple, la figure 8.32 présente la relation linéaire existant entre ces deux paramètres dans le cas du charbon actif initial.



**Figure 8.32** : Relation entre le paramètre  $Q_1$  et la valeur de  $\ln(P^0/P_0)$  utilisés pour chaque domaine modélisé par une isotherme de DUBININ-ASTHAKOV



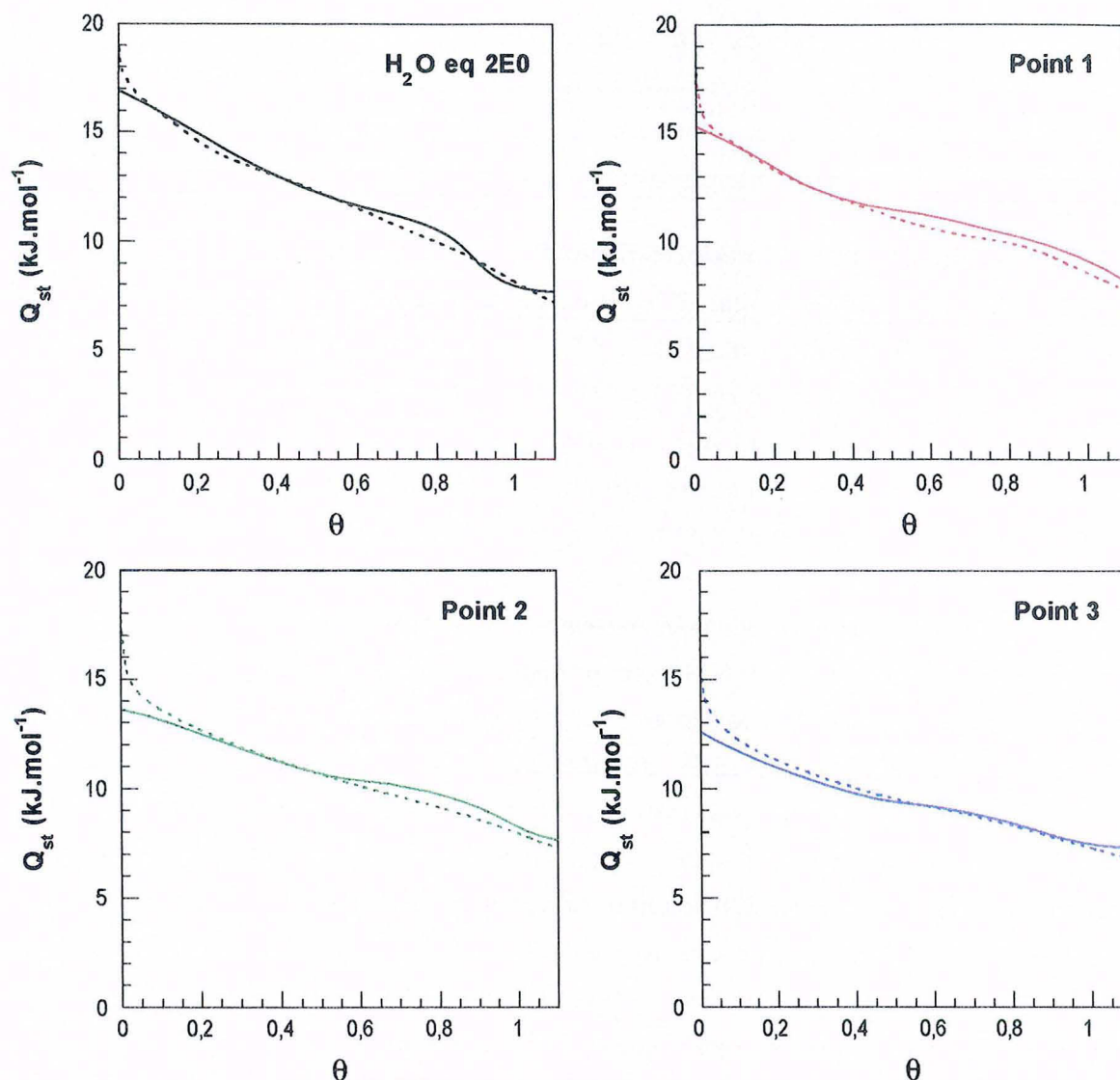


Figure 8.31 : Comparaison des courbes ( $\theta$ ,  $Q_{st}$ ) calculées à partir des décompositions d'isothermes dérivées (-----) avec celles expérimentales obtenues par microcalorimétrie d'adsorption d'argon (—) sur le charbon actif TK équilibré avec un ÉCOSOL avant et après adsorption de phénol

L'utilisation de la calorimétrie d'adsorption d'argon basse température permet donc :

- de confirmer les mécanismes d'adsorption du phénol sur le charbon actif, déterminés par ATCC et adsorption d'argon basse pression ;
- de valider les décompositions d'isothermes dérivées et leur utilisation pour l'identification des mécanismes d'adsorption à l'interface solide-liquide.

## V CONCLUSION

L'association de l'analyse thermique à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse et de l'adsorption d'argon à très basse pression relative s'est révélée particulièrement utile pour l'étude des mécanismes d'adsorption de molécules organiques sur des matériaux

aussi complexes que les charbons actifs. En effet, de par ses propriétés texturales et structurales très hétérogènes et sa chimie de surface très spécifique, l'étude des mécanismes d'adsorption de molécules organiques présentant un noyau aromatique sur un charbon actif s'est révélée particulièrement difficile par les méthodes spectroscopiques classiques.

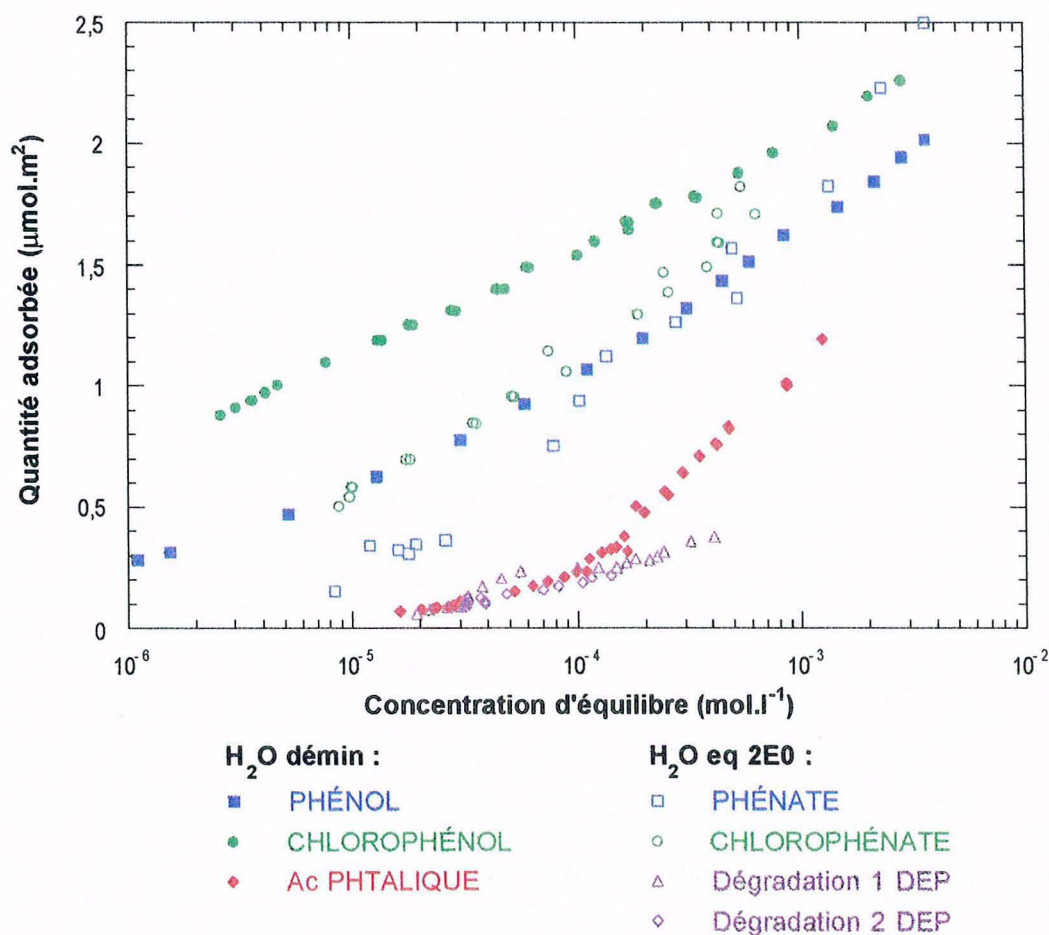
**L'adsorption du phénol, majoritairement sous la forme phénate, dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL apparaît comme étant principalement contrôlée par la structure poreuse du charbon actif.** Les ATCC-MS ont montré que ce polluant était physisorbé à la surface du charbon actif et qu'il se désorbait thermiquement en deux phases. Les sites d'adsorption les plus énergétiques correspondent à ceux pour lesquels la désorption thermique de ce polluant se produit aux températures les plus élevées (autour de 400 °C) ; ces sites sont pratiquement tous remplis à partir du point situé en milieu d'isotherme d'adsorption ( $Q_a = 5,8.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ ). Par ailleurs, la première phase de désorption est d'autant plus importante et à basse température que la quantité adsorbée est importante.

**L'adsorption d'argon à très basse pression relative a permis de suivre les modifications des propriétés texturales et énergétiques du charbon actif après adsorption de quantités croissantes de phénate.** Elle a montré qu'à l'exception des micropores les plus fins, qui sont probablement difficiles d'accès aux molécules de phénate, l'énergétique des sites d'adsorption de ce polluant correspond à celle à l'argon. **L'adsorption aux faibles concentrations d'équilibre a lieu uniquement au sein de la microporosité ; les micropores les plus affectés sont essentiellement ceux situés dans la zone de  $\ln(P/P_0)$  compris entre -11 et -8 (micropores moyens). Quand la concentration d'équilibre augmente, une partie de la mésoporosité et éventuellement de la surface externe est également affectée.** Il existe, de plus, une très bonne correspondance entre le volume liquide des différents sites occupés par le phénate déterminé par la volumétrie d'adsorption d'argon et celui calculé à partir de la quantité adsorbée en utilisant les valeurs d'encombrement volumique moléculaire. L'écrantage des sites les plus énergétiques du charbon actif par les molécules de phénate a été confirmé par la calorimétrie d'adsorption d'argon basse température ; cette méthode a également permis de valider les décompositions d'isothermes dérivées et par là même leur utilisation.

**L'adsorption du 4-chlorophénate et du phtalate semble être aussi contrôlée par la structure poreuse du charbon actif.** Les ATCC-MS ont révélé qu'au moins une partie de l'adsorption du chlorophénate et du phtalate était d'origine physique. L'adsorption d'argon basse pression sur le charbon actif après adsorption de ces deux polluants a montré que, dans les deux cas, tous les sites les plus énergétiques sont bloqués à 25 °C. La présence d'un chlore sur la molécule de phénate ne semble pas modifier le processus d'adsorption. Le comportement du phtalate après dégazage à 350 °C suggère que peu de molécules de phtalate sont réellement adsorbées dans les micropores fins, probablement à cause de l'encombrement

moléculaire du phtalate plus important ; les sites d'adsorption les plus énergétiques pour ce polluant correspondent apparemment aux micropores gros situés dans la zone de  $\ln(P/P_0)$  compris entre -8 et -5. Le diéthyle phtalate se dégradant en milieu basique, son mécanisme d'adsorption dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL n'a donc pas pu être étudié.

L'adsorption d'argon sur le charbon actif TK équilibré avec un ÉCOSOL a montré que la texture et l'énergétique du charbon actif initial a été modifiée par ce conditionnement. La surface spécifique totale équivalente a été diminuée d'environ 20 % et ce sont les sites de fortes énergies (correspondant à de petits micropores) qui ont été les plus écrantés. Pour tenir compte de ces modifications de texture, les différentes isothermes d'adsorption obtenues sur le charbon actif TK ont été retracées en quantités adsorbées par  $m^2$  de surface spécifique (cf. figure 8.33).

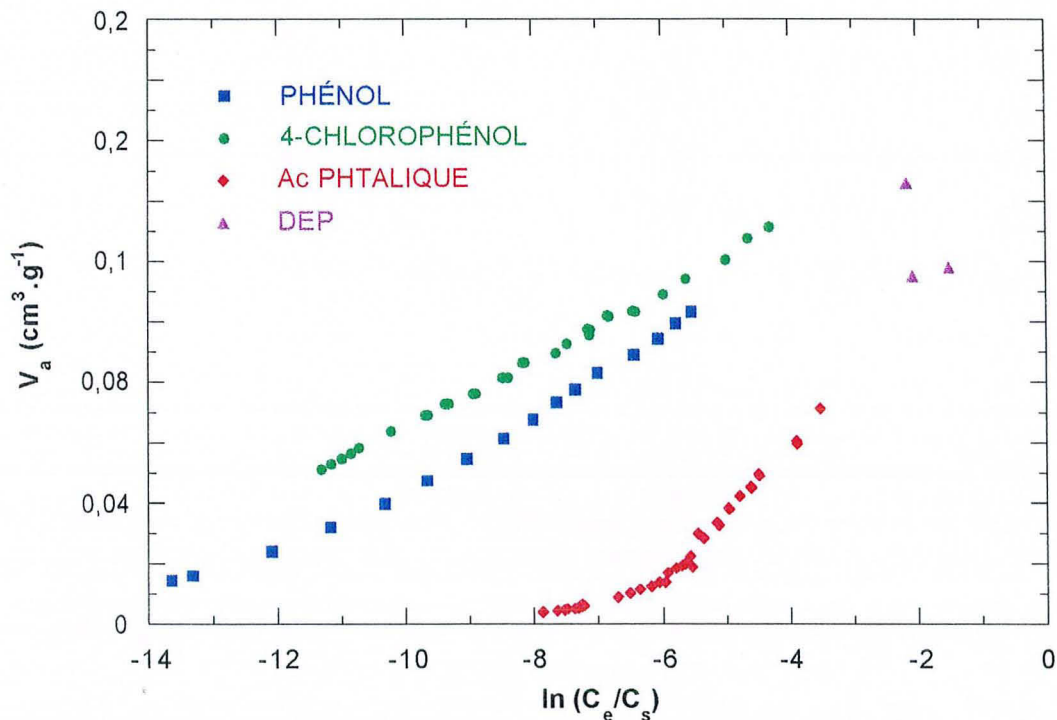


**Figure 8.33** : Comparaison des différentes isothermes d'adsorption sur le charbon actif TK, dans l'eau déminéralisée et dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, retracées en quantités adsorbées par  $m^2$

Aux faibles concentrations d'équilibre, les isothermes d'adsorption du phénate et du chlorophénate restent toutefois inférieures à celles du phénol et du chlorophénol. Ceci est en partie dû au fait que les sites les plus énergétiques, qui correspondent à ceux qui sont remplis aux faibles concentrations d'équilibre, ont été les plus affectés par le conditionnement dans

l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL. Il peut également y avoir un effet répulsif entre la surface du charbon actif et l'adsorbat chargés tous les deux négativement au pH des essais d'adsorption.

Les encombrements volumiques de ces différents polluants étant relativement différents, il paraît intéressant vu le rôle déterminant de la microporosité dans les mécanismes d'adsorption de retracer les isothermes d'adsorption en terme de volumes adsorbés. Pour tenir également compte de la différence de limite de solubilité, le repère le plus adapté pour comparer les isothermes d'adsorption entre elles est  $V_a = f[\ln(C_e/C_s)]$  où  $V_a$  correspond au volume adsorbé calculé à partir de la quantité adsorbée en utilisant les valeurs d'encombrement volumique moléculaire pour chaque polluant. Comme les limites de solubilité de ces polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ne sont pas connues, ce traitement ne peut être fait que sur les isothermes d'adsorption réalisées dans l'eau déminéralisée. Le résultat de ce traitement est présenté sur la figure 8.34 ; les volumes adsorbés ont été calculés en utilisant la densité liquide de chaque polluant.



**Figure 8.34 :** Comparaison des différentes isothermes d'adsorption sur le charbon actif TK, dans l'eau déminéralisée, retracées dans le repère  $V_a = f[\ln(C_e/C_s)]$

Dans ce repère, qui prend en compte des différences d'encombrement volumique entre les différents polluants, les trois points correspondant à l'adsorption du diéthyle phtalate se situent dans le prolongement de l'isotherme d'adsorption de l'acide phtalique ce qui indique que les mécanismes d'adsorption du diéthyle phtalate sont certainement très proches de ceux de l'acide phtalique. Le faible volume adsorbé de l'acide phtalique par rapport à ceux du phénol ou du 4-chlorophénol pour une même sous-saturation est certainement dû au fait qu'une partie des micropores du charbon actif est difficilement accessible à l'acide phtalique.

## ***Chapitre 9***

***Étude de l'influence de  
la nature du charbon  
actif sur les capacités  
de rétention du phénol  
et du 4-chlorophénol***

# ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE DU CHARBON ACTIF SUR LES CAPACITÉS DE RÉTENTION DU PHÉNOL ET DU 4-CHLOROPHÉNOL

## I INTRODUCTION

Les études de la rétention des différents polluants non volatils sur les ÉCOSOLS ont révélé que, dans ce système, le charbon actif était le seul adsorbant actif vis-à-vis des polluants testés. Les études des modifications des propriétés texturales et énergétiques du charbon actif TK après adsorption de polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ont mis en évidence que la microporosité joue un rôle déterminant dans les mécanismes d'adsorption et que l'énergétique des sites d'adsorption des polluants testés correspond à celle à l'argon dans la mesure où ces sites sont accessibles aux molécules de polluants. En outre, pour le phénate, on a trouvé une très bonne correspondance entre le volume liquide des différents sites occupés par le polluant déterminé par la volumétrie d'adsorption d'argon et celui calculé à partir de la quantité réellement adsorbée en utilisant les données d'encombrement volumique moléculaire. Les analyses thermiques à cinétique contrôlée permettent de supposer que le phénate et au moins une partie du chlorophénate sont physisorbés à la surface de ce charbon actif.

Pour mieux préciser le rôle de la texture du charbon actif dans les mécanismes d'adsorption et pour essayer de mettre en évidence une éventuelle influence des propriétés chimiques superficielles, quatre autres charbons actifs d'origine et de mode d'activation différents ont été étudiés : le 25K et le W35 également activés à la vapeur, le CX et le CN1-FF activés chimiquement. De leurs caractéristiques respectives, présentées dans le chapitre 6, on retiendra en particulier que les deux charbons activés par voie chimique se distinguent de ceux activés à la vapeur par :

- leur surface spécifique très importante,
- leur mésoporosité très développée,
- le caractère très acide de leur chimie de surface.

Le tableau 9.1 rappelle, pour chaque charbon actif, les résultats des décompositions des isothermes dérivées d'adsorption d'argon basse pression ; le tableau 9.2 les teneurs en groupes acides et basiques déterminées par la méthode de BOEHM. Ces derniers résultats sont exprimés en milliéquivalents par gramme de charbon actif et en microéquivalents par m<sup>2</sup> de surface spécifique ; la surface spécifique totale considérée pour ce calcul est celle déterminée à partir de l'isotherme dérivée d'adsorption d'argon après dégazage à 25 °C.

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

		TK		25K		W35		CX		CN1-FF	
Temp. dégazage		25 °C	350 °C	25 °C	350 °C	25 °C	350 °C	25 °C	350 °C	25 °C	350 °C
$\mu$ fins	(cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,0270	0,0295	0,0424	0,0385	0,0265	0,0841	0	n.d.	0,0284	0,0278
$\mu$ moyens	(cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,0799	0,0816	0,1676	0,1196	0,1104	0,0694	0,0470	n.d.	0,0923	0,1102
$\mu$ gros	(cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,0284	0,0397	0,0520	0,0583	0,0551	0,0444	0,2276	n.d.	0,1417	0,1577
$\mu$ total	(cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	0,1353	0,1509	0,2620	0,2163	0,1920	0,1980	0,2746	n.d.	0,2624	0,2956
S externe	(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	170,5	176,1	250,0	241,3	198,3	188,6	607,5	n.d.	706,5	750,3
S totale	(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	572	624	1027	883	768	776	1423	n.d.	1485	1628

**Tableau 9.1** : Volumes de monocouche des différents domaines pour chaque charbon actif, déterminés à partir de la décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon basse pression

		TK	25K	W35	CX	CN1-FF
Groupes I et II	(meq.g <sup>-1</sup> )	0,096	0,120	0,232	0,512	1,176
	( $\mu$ eq.m <sup>-2</sup> )	0,168	0,117	0,302	0,360	0,792
Groupe III	(meq.g <sup>-1</sup> )	0,304	0,360	0,208	0,408	1,144
	( $\mu$ eq.m <sup>-2</sup> )	0,531	0,351	0,271	0,287	0,770
Groupes I, II et III	(meq.g <sup>-1</sup> )	0,400	0,480	0,440	0,920	2,320
	( $\mu$ eq.m <sup>-2</sup> )	0,699	0,467	0,573	0,647	1,562
Groupes basiques	(meq.g <sup>-1</sup> )	0,560	0,640	1,040	0,240	0,080
	( $\mu$ eq.m <sup>-2</sup> )	0,979	0,623	1,354	0,169	0,054

**Tableau 9.2** : Teneurs en groupes acides (I, II et III) et basiques des cinq charbons actifs, déterminées par la méthode de BOEHM

Différentes isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol ont été réalisées sur ces cinq charbons actifs. Les modifications des propriétés texturales et énergétiques après une adsorption importante de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ainsi que les différentes phases de thermodesorption de ce polluant ont été étudiées sur un échantillon de chaque charbon actif. Des isothermes de désorption du phénol et du 4-chlorophénol ont également été effectuées ; ceci dans le but, notamment, de mieux comprendre le fonctionnement dynamique d'une barrière d'ÉCOSOL après un pic de pollution et pouvoir le modéliser ; elles permettent aussi de préciser et de confirmer les mécanismes de rétention de ces polluants sur les charbons actifs.

## II ÉTUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA DÉSORPTION DU PHÉNOL ET DU 4-CHLOROPHÉNOL SUR LES DIFFÉRENTS CHARBONS ACTIFS

Le phénol et le 4-chlorophénol ont été choisis comme molécules sondes pour étudier l'influence de la texture et de la chimie de surface du charbon actif sur les capacités de rétention. Les isothermes d'adsorption, obtenues par la méthode des restes, ont été réalisées dans l'eau déminéralisée et, dans le cas du 4-chlorophénol, dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ainsi que dans une solution sodique à  $\text{pH} \approx 11,5$  afin d'étudier et de comparer les capacités de rétention des cinq charbons actifs dans des conditions proches de celles d'utilisation du géomatériau.

Les isothermes de désorption du phénol et du 4-chlorophénol, effectuées uniquement dans l'eau déminéralisée, ont également été obtenues par la méthode des restes. Les échantillons de charbon actif utilisés étaient les mêmes que ceux sur lesquels les essais d'adsorption avaient été réalisés : après adsorption de différentes quantités de polluants, les échantillons de charbon actif ont été récupérés par filtration puis séchés à  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 48 heures, une fraction a ensuite été réagitée pendant 24 heures dans de l'eau déminéralisée en conservant le rapport solide/liquide des essais d'adsorption. La concentration d'équilibre du polluant désorbé dans la phase liquide a été déterminée par la même méthode que pour les essais d'adsorption (spectroscopie d'absorption UV).

### II.1 Adsorption-désorption dans l'eau déminéralisée

#### *Adsorption*

Les isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée sont présentées figures 9.1 et 9.2. Les trois charbons activés à la vapeur (TK, 25K et W35) présentent des isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol quasi-linéaires dans le repère  $(\log C_e, Q_a)$ . Les charbons 25K et W35 apparaissent comme les adsorbants les plus efficaces ; dans le cas du 4-chlorophénol, les quantités adsorbées sont importantes dès les faibles valeurs de la concentration d'équilibre en polluant dans la solution. Le charbon actif TK, actuellement utilisé dans les ÉCOSOLS, présente quant à lui des capacités de rétention inférieures à celles des deux autres charbons activés à la vapeur.

Les deux charbons activés par voie chimique (CX et CN1-FF) ont des capacités de rétention beaucoup plus faibles aux faibles concentrations d'équilibre ; le charbon CN1-FF apparaît comme étant le moins efficace. La forme des isothermes est également très différente et révèle une affinité plus faible des adsorbats pour les adsorbants obtenus par activation chimique.



9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

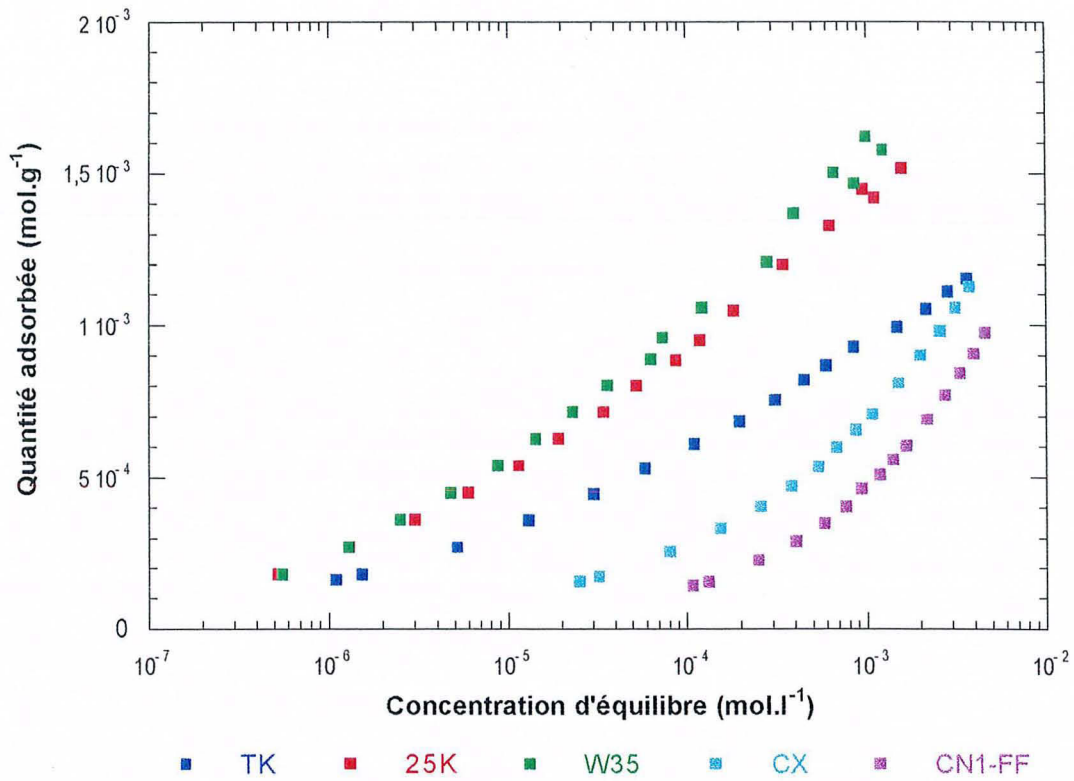


Figure 9.1 : Isothermes d'adsorption du **phénol** dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs

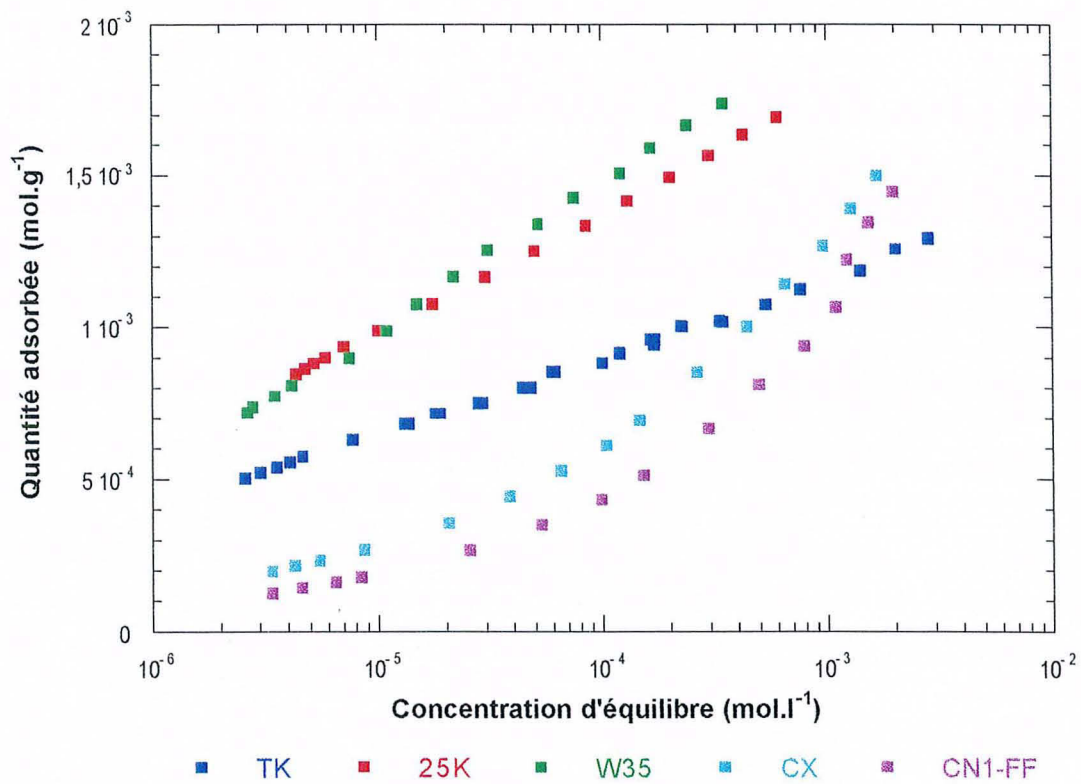


Figure 9.2 : Isothermes d'adsorption du **4-chlorophénol** dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs

### 9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

Pour chaque charbon actif, les quantités de 4-chlorophénol adsorbé, pour une même concentration d'équilibre, sont supérieures à celles de phénol. La limite de solubilité du 4-chlorophénol étant inférieure à celle du phénol, pour comparer les mécanismes d'adsorption de ces deux polluants sur un même charbon actif, il est nécessaire de retracer les isothermes d'adsorption dans le repère  $Q_a = f[\ln(C_e/C_s)]$ . Les quantités adsorbées de chaque polluant pour une même sous-saturation peuvent ainsi être comparées. Le résultat de ce traitement est présenté sur la figure 9.3. Dans ce repère, les isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sont assez proches pour chaque charbon actif. Aux fortes sous-saturations, les quantités de 4-chlorophénol sont toutefois légèrement supérieures à celles de phénol ; cette différence s'atténuant vers les faibles sous-saturations. Par ailleurs, on n'observe sur aucun charbon actif une adsorption plus spécifique du 4-chlorophénol par rapport à celle du phénol. Il n'y a donc probablement pas de chimisorption du 4-chlorophénol à la surface des charbons actifs par l'intermédiaire de l'atome de chlore. Enfin, si pour ces deux polluants, il existe un phénomène de chimisorption à la surface des charbons actifs, compte tenu des faibles capacités de rétention des deux charbons activés par voie chimique, celui-ci ne peut avoir lieu que sur les sites basiques.

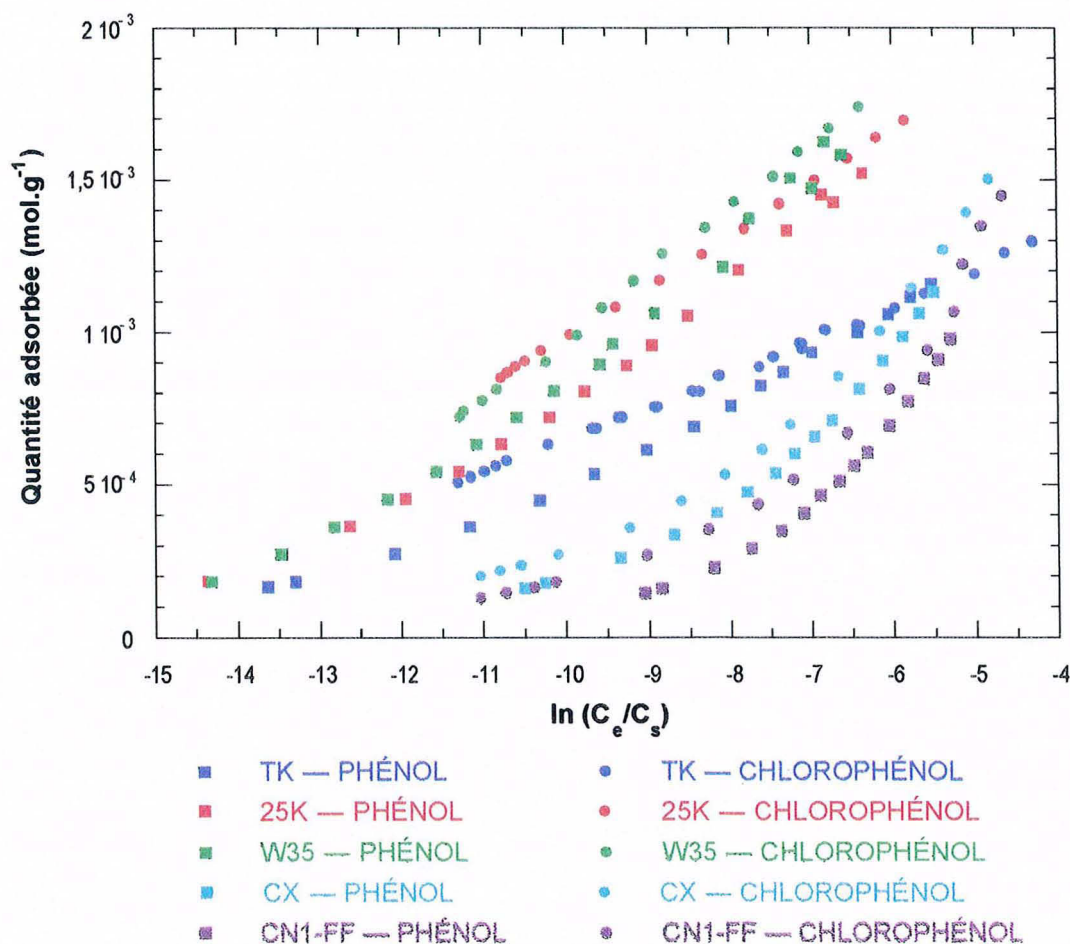


Figure 9.3 : Comparaison des isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée obtenues sur les cinq charbons actifs, retracées dans le repère  $Q_a = f[\ln(C_e/C_s)]$

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

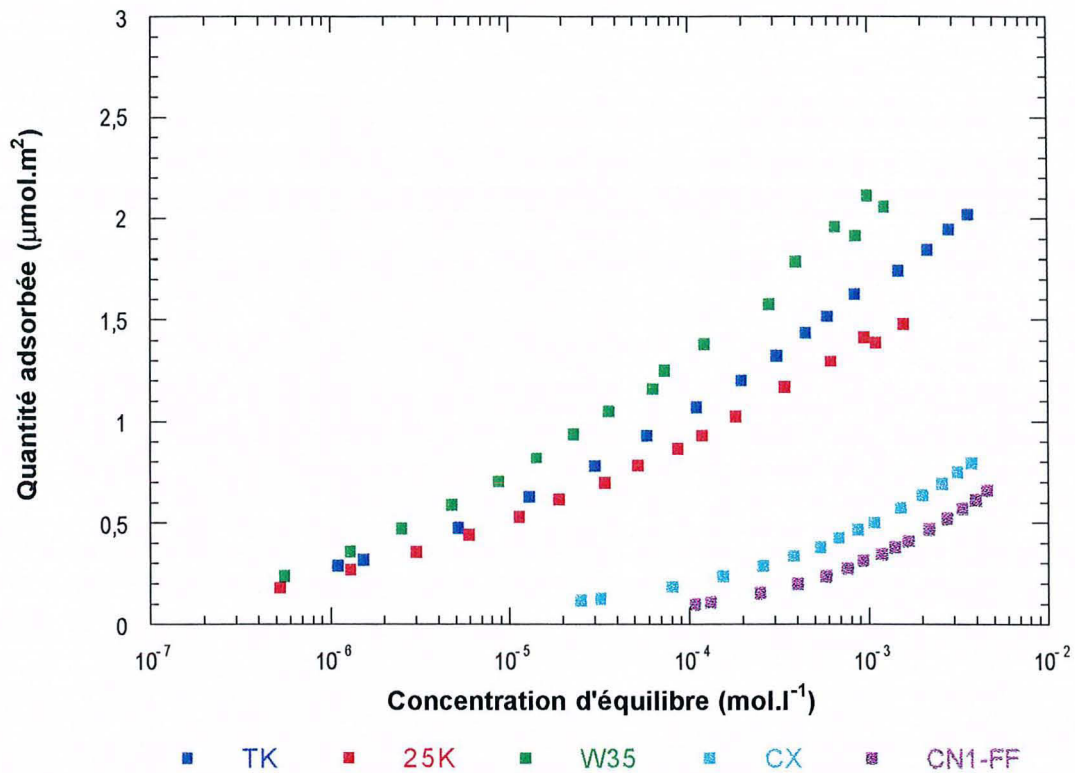


Figure 9.4 : Comparaison des isothermes d'adsorption du **phénol** dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs, retracées en quantités adsorbées par  $m^2$  de surface spécifique

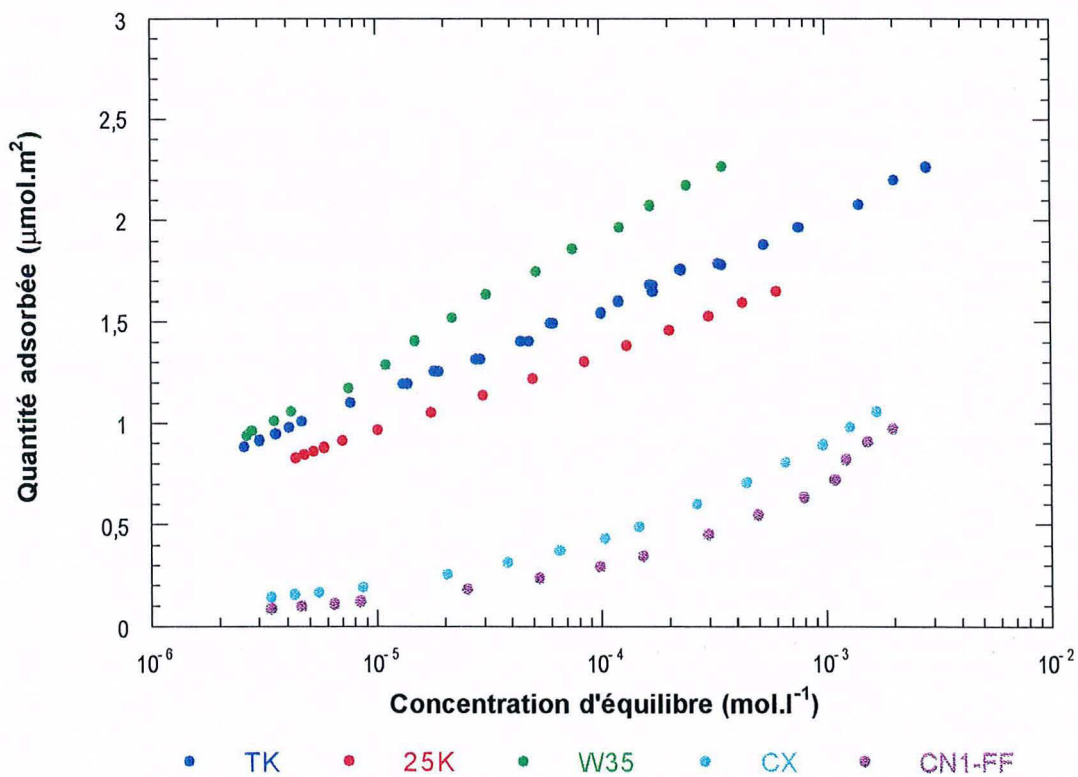


Figure 9.5 : Comparaison des isothermes d'adsorption du **4-chlorophénol** dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs, retracées en quantités adsorbées par  $m^2$  de surface spécifique

Les surfaces spécifiques des charbons actifs étant différentes, pour comparer les isothermes d'adsorption entre les charbons actifs, les quantités adsorbées ont été recalculées par  $m^2$  de surface spécifique. Les résultats sont présentés pour le phénol en figure 9.4 et pour le 4-chlorophénol en figure 9.5 ; la surface spécifique considérée est celle déterminée à partir de l'adsorption d'argon après dégazage à 25 °C. Ce paramètre ne permet pas d'expliquer toutes les différences. Les charbons activés par voie chimique présentent, en effet, des capacités de rétention par  $m^2$  beaucoup plus faibles que ceux activés à la vapeur. Les isothermes d'adsorption sur le TK sont, par contre, dans ce repère proches de celles du 25K et du W35.

Les études des modifications des propriétés texturales et énergétiques du charbon actif TK après adsorption de phénate et de 4-chlorophénate ont montré le rôle prépondérant de la microporosité dans les mécanismes d'adsorption. Afin de voir si le paramètre volume total de micropores permettrait d'expliquer les différences entre ces deux groupes de charbons actifs, les isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol ont été retracées en termes de volume de polluant adsorbé par  $cm^3$  de microporosité ; les volumes adsorbés ont été calculés à partir de la densité liquide de chaque polluant (soit 1,05 pour le phénol et 1,265 pour le 4-chlorophénol). Le résultat de ce traitement est présenté en figure 9.6.

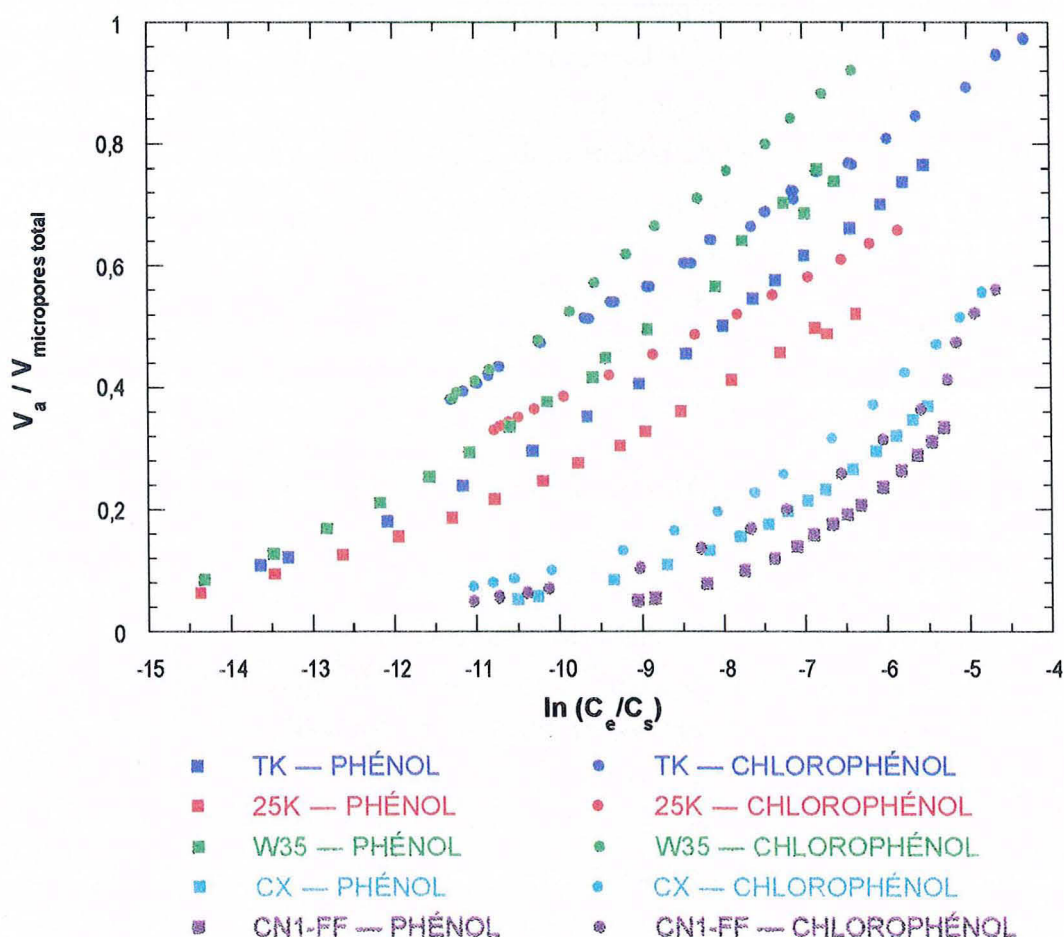


Figure 9.6 : Comparaison des isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs, retracées en volume adsorbé par  $cm^3$  de microporosité

## 9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

Le volume microporeux total utilisé pour ce calcul correspond à celui déterminé à partir de la décomposition de l'isotherme dérivée d'adsorption d'argon après dégazage à 25 °C. Il est égal à la somme des volumes de monocouche des différents domaines pour lesquels la fonction de distribution énergétique est basée sur un modèle d'adsorption de type DUBININ-ASTAKHOV. Ce paramètre ne permet pas non plus d'expliquer toutes les différences entre les charbons actifs. En effet, même dans ce repère, les isothermes d'adsorption sur les deux charbons activés par voie chimique restent inférieures aux trois autres.

Pour un même polluant, les isothermes d'adsorption sur les trois charbons activés à la vapeur sont voisines ; le W35 apparaît, toutefois, comme le plus efficace. Le 25K qui adsorbe des quantités par gramme de charbon actif très proches de celles du W35 (cf. figures 9.1 et 9.2) présente probablement pour une même concentration d'équilibre un taux de remplissage du volume microporeux légèrement plus faible. Le TK, qui possède une capacité de rétention par gramme du charbon actif nettement plus faible que les deux autres, présente, en fait, pour une même sous-saturation un taux de remplissage des micropores voisin. Les mécanismes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sur ces trois charbons actifs semblent relativement proches. Les études précédentes sur le charbon actif TK ont montré que les sites d'adsorption les plus énergétiques du phénate se situaient au sein de la microporosité et que ce polluant y était physisorbé. Du fait de la similitude des isothermes d'adsorption en volume adsorbé par  $\text{cm}^3$  de micropores sur ces trois charbons actifs, on peut supposer que le mécanisme d'adsorption principal du phénol et du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée correspond également à de la physisorption dans les micropores et, aux fortes concentrations d'équilibre, dans de petits mésopores. Les légères différences observées aux faibles sous-saturations entre ces trois charbons actifs pourraient être dues :

- à une influence de la chimie de surface, notamment des groupes basiques dont les teneurs en microéquivalents par  $\text{m}^2$  de surface spécifique sont croissantes dans l'ordre  $25\text{K} < \text{TK} < \text{W35}$  ;
- aux différences dans les spectres de porosité ou à des accessibilités plus difficiles de certains sites aux molécules de polluants.

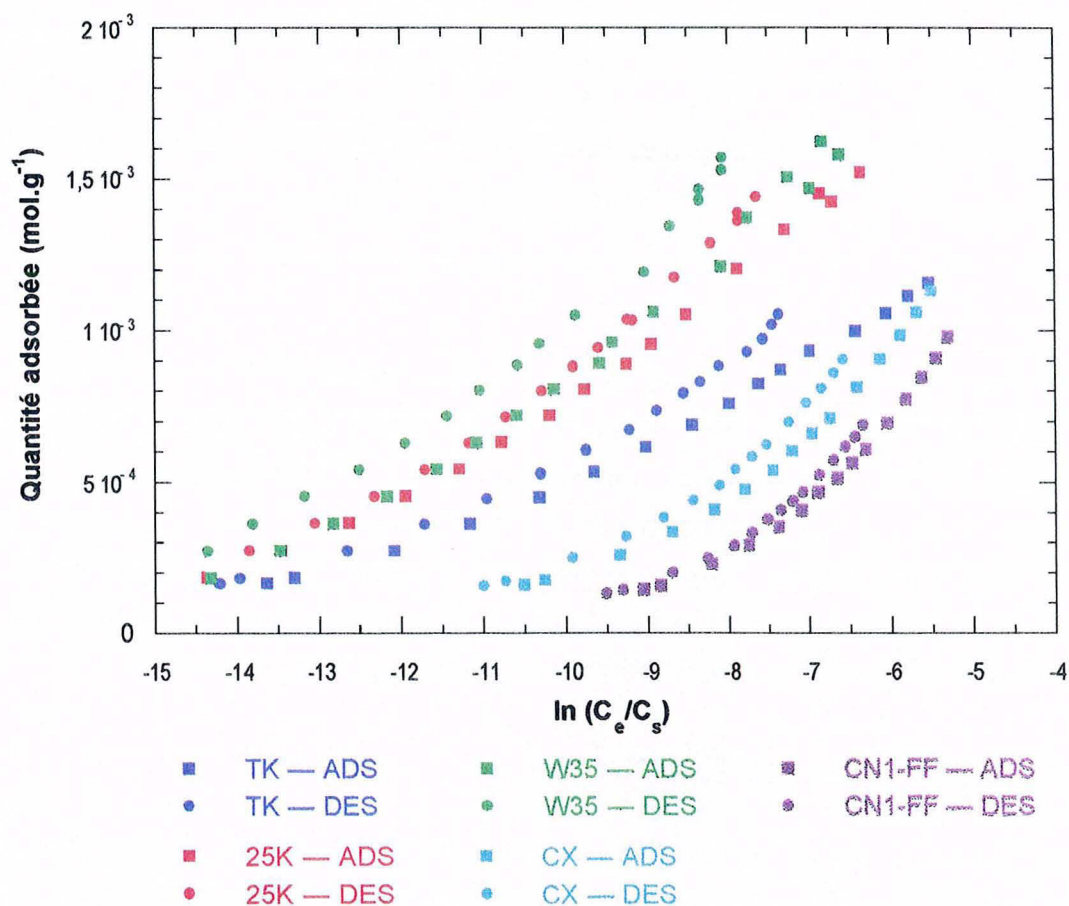
Il est possible, de plus, que les volumes microporeux et les valeurs de surface spécifique déterminés pour le charbon actif 25K à partir de l'isotherme dérivée d'adsorption d'argon après un dégazage à 25 °C, utilisés dans les calculs précédents, soient légèrement surestimés suite à un problème d'envolement. Les volumes et surfaces déterminés à 25 °C sont, en effet, supérieurs à ceux à 350 °C.

Pour les deux charbons activés par voie chimique, les mécanismes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sont probablement, dans les deux cas, essentiellement de la physisorption. En effet, il n'y a manifestement pas de chimisorption sur les groupes acides ; leur teneur en groupes basiques étant par ailleurs très faible, une éventuelle chimisorption sur ce type de site serait nécessairement peu importante.

**Désorption**

L'étude de la désorption de ces deux polluants sur les cinq charbons actifs devrait notamment permettre de déterminer si, sur certains charbons actifs, une partie de l'adsorption est irréversible (chimisorption). Les figures 9.7 et 9.8 présentent les isothermes d'adsorption-désorption du phénol et du 4-chlorophénol sur les différents charbons actifs.

Tous les charbons présentent une faible hystérèse en désorption ; par ailleurs pour un même charbon actif, la désorption des deux polluants est très similaire. Dans le cas des charbons activés par voie chimique, la branche de désorption rejoint quasiment la branche d'adsorption aux faibles valeurs de la quantité adsorbée. On peut donc penser que, pour ces deux charbons actifs, il n'y a pas d'adsorption irréversible et que ces deux polluants sont uniquement physisorbés. Dans le cas des charbons activés à la vapeur, la forme des isothermes d'adsorption-désorption du 4-chlorophénol laisse supposer qu'une petite partie des molécules adsorbées pourraient l'être de façon irréversible ; pour le phénol, cette tendance est nette uniquement pour le W35. La précision des mesures à faible concentration d'équilibre ne permet cependant pas de trancher de façon définitive.



**Figure 9.7 :** Isothermes d'adsorption-désorption du **phénol** dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs

## 9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

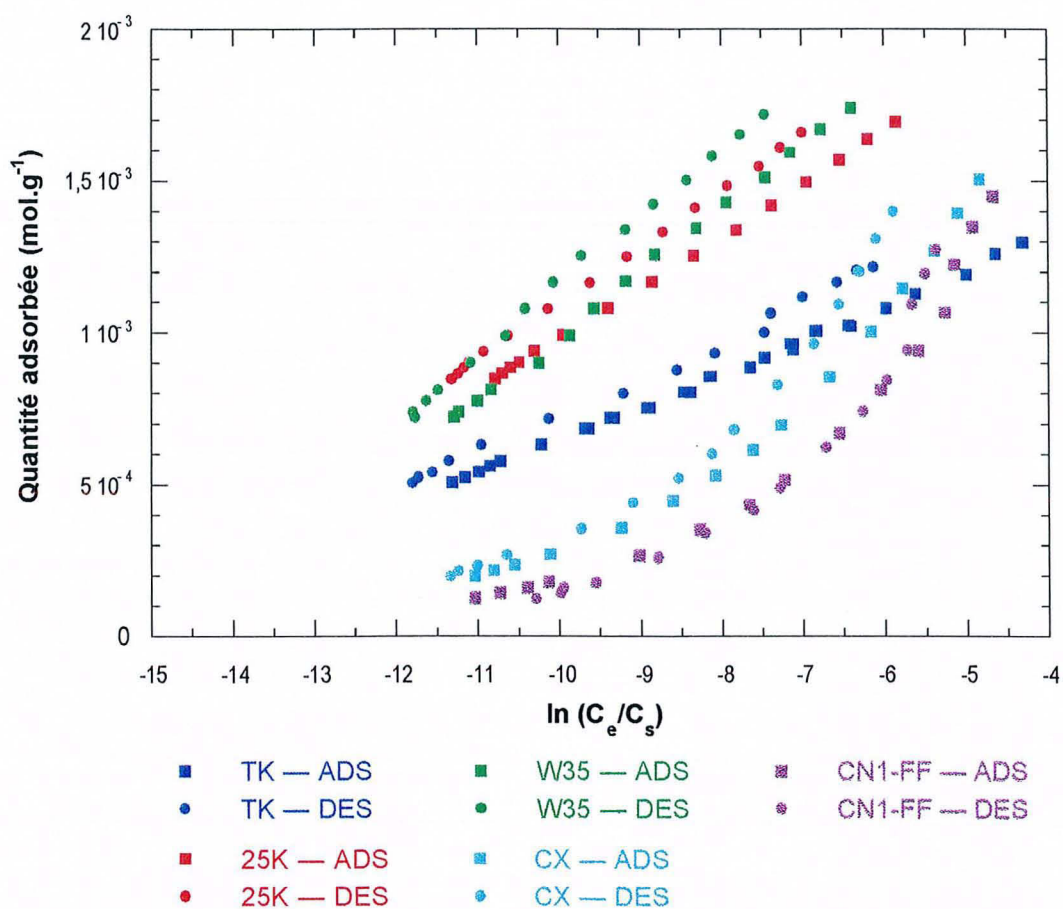


Figure 9.8 : Isothermes d'adsorption-désorption du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs

### Conclusion

Ces différents essais tendent à confirmer l'hypothèse selon laquelle l'adsorption de ces deux polluants dans l'eau déminéralisée est principalement de la physisorption à la surface des charbons actifs. Pour les trois charbons activés à la vapeur, il peut éventuellement y avoir probablement un peu de chimisorption (probablement sur les groupes basiques). Les paramètres surface spécifique totale et volume de micropores total ne permettent pas d'expliquer les différences entre les charbons actifs ; il apparaît nécessaire d'étudier de façon plus approfondie l'énergétique et l'accessibilité des différents sites d'adsorption.

## II.2 Adsorption en milieu ÉCOSOL

Pour étudier et comparer les capacités de rétention des cinq charbons actifs dans des conditions proches de celles d'utilisation du géomatériau, des isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol ont été réalisées dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL. Elles sont présentées en figure 9.9 ; le pH des solutions d'équilibre des différents essais a également été reporté pour

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

chaque charbon actif. La figure 9.10 permet de comparer ces isothermes d'adsorption avec celles obtenues dans l'eau déminéralisée.

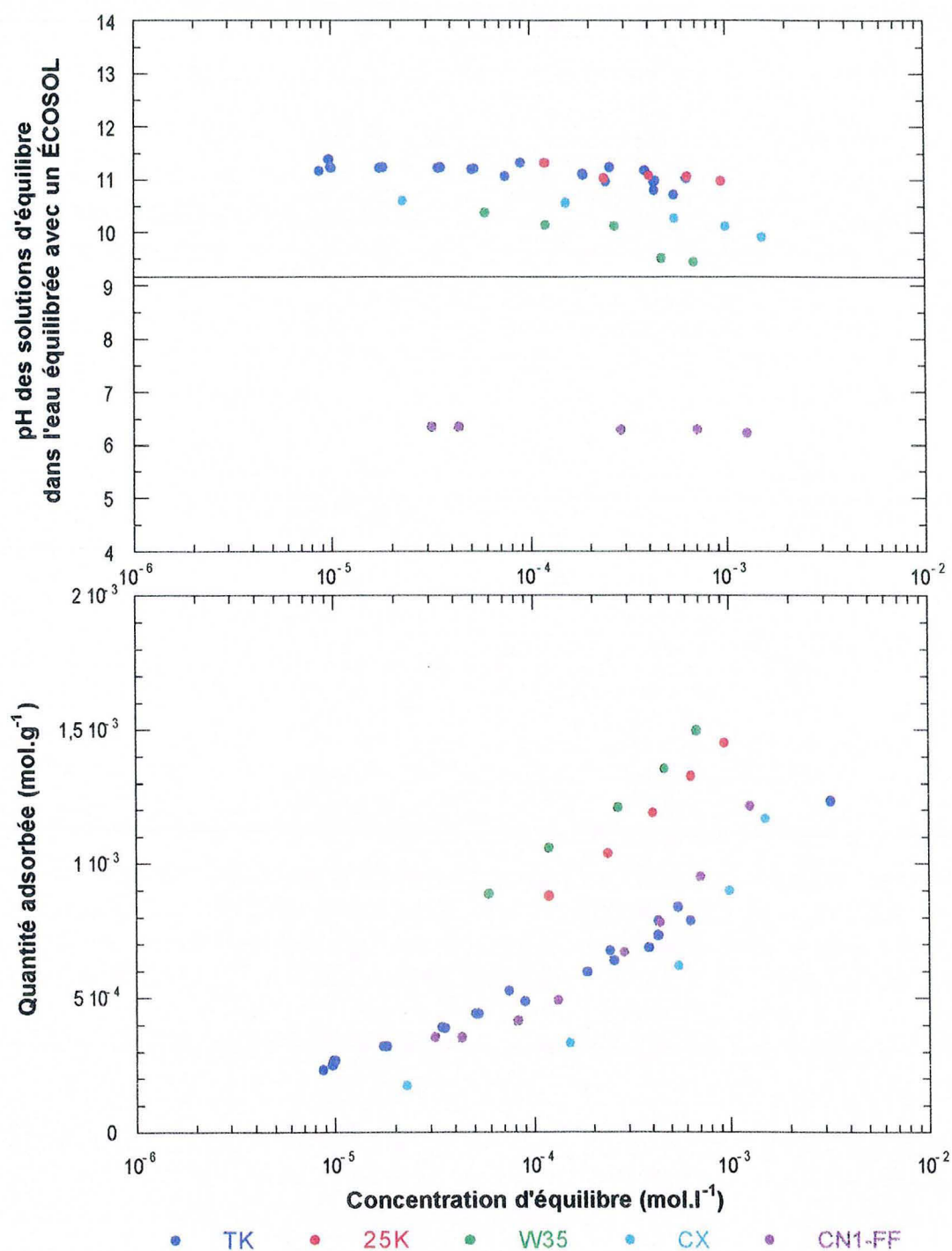
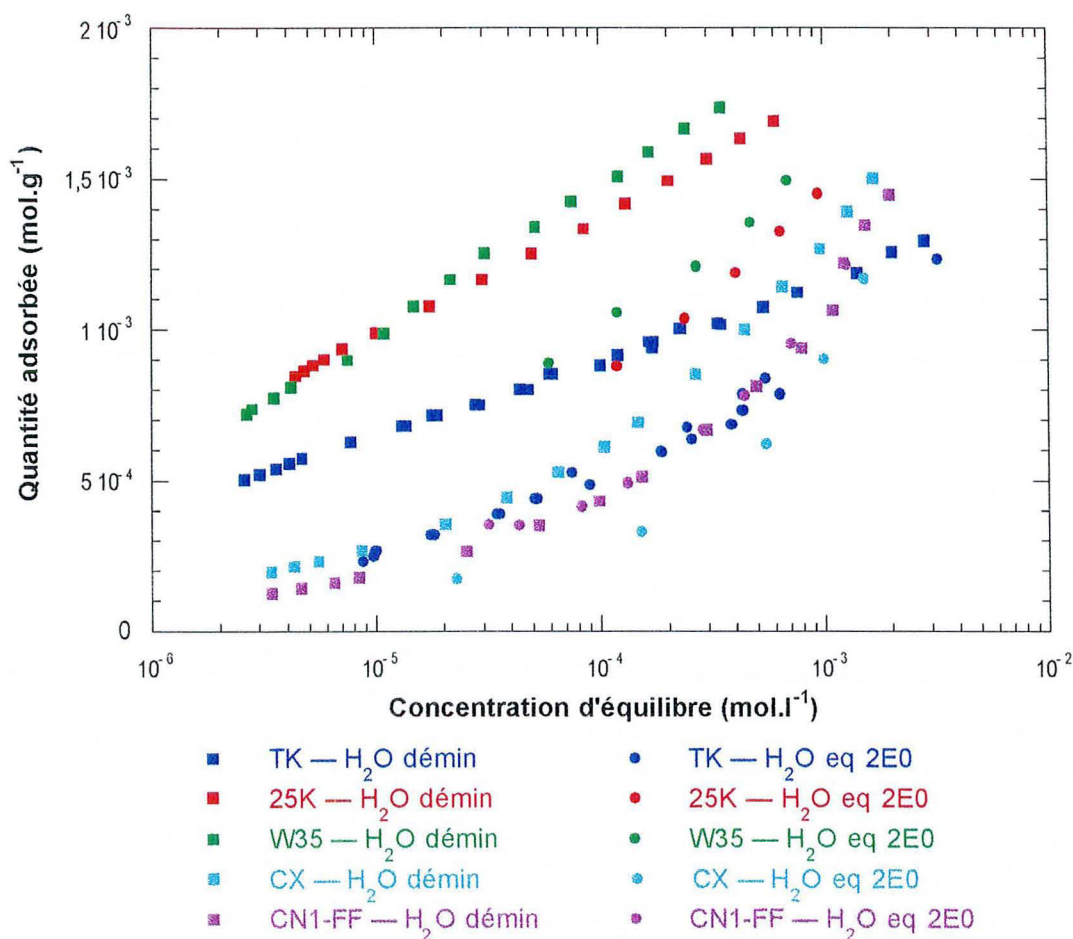


Figure 9.9 : Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ECOSOL sur les cinq charbons actifs



La figure 9.10 montre, qu'exception faite du CN1-FF, les capacités de rétention des charbons actifs vis-à-vis du 4-chlorophénol sont diminuées lorsque l'adsorption est réalisée dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL. Le CN1-FF, en raison de son caractère très acide, n'est, en effet, pratiquement pas affecté par ce conditionnement alcalin : les différents pH des solutions d'équilibre étaient encore très légèrement acides (compris entre 6 et 6,5). Pour les quatre autres charbons actifs, y compris le CX malgré son caractère acide, tous les pH des solutions d'équilibre étaient basiques et supérieurs au  $pK_a$  du 4-chlorophénol. Le pH semble donc être un paramètre important. Si l'on exclut le CN1-FF, en terme d'efficacité, on retrouve le même ordre que celui observé dans l'eau déminéralisée, à savoir :  $CX < TK < 25K < W35$ .



**Figure 9.10 :** Comparaison des isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée et dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur les cinq charbons actifs

Pour comprendre le rôle de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, des isothermes du 4-chlorophénol dans une solution sodique à  $pH \approx 11,5$  ont été réalisées sur les différents charbons actifs. Elles sont présentées en figure 9.11 ; le pH des solutions d'équilibre a également été reporté. Les isothermes ainsi obtenues sont comparées à celles réalisées dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur la figure 9.12.

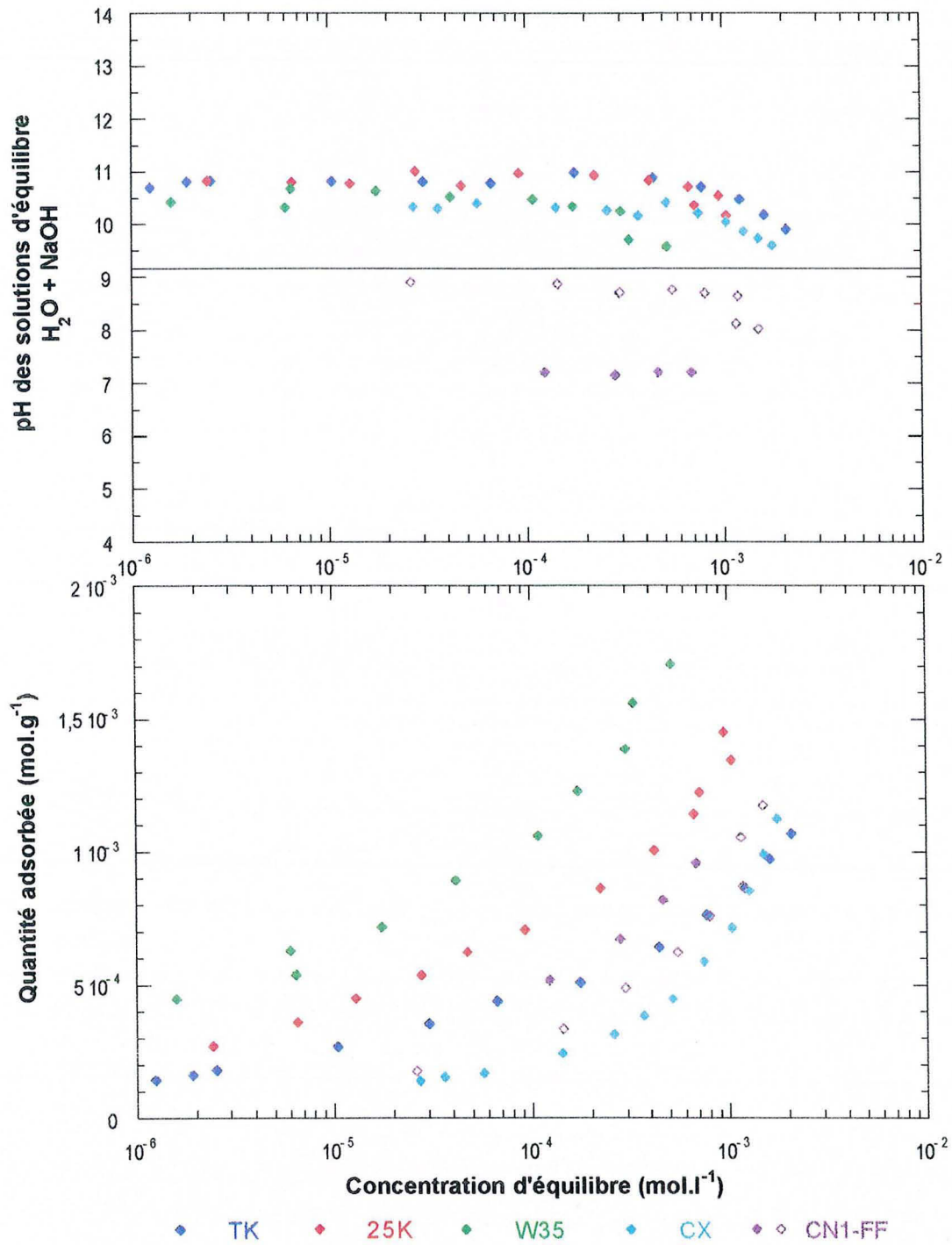


Figure 9.11 : Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans une solution sodique à pH ≈ 11,5 sur les cinq charbons actifs

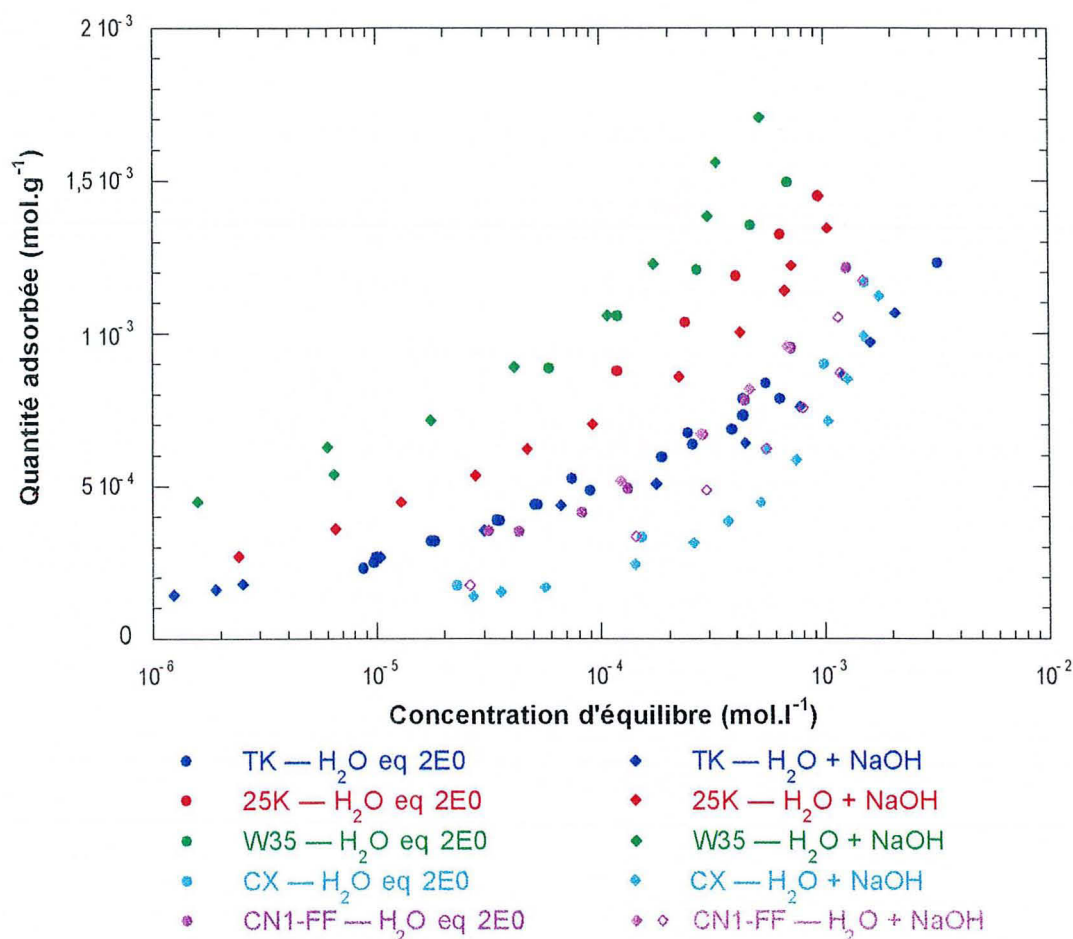


Figure 9.12 : Comparaison des isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL et dans une solution sodique à pH ≈ 11,5 sur les cinq charbons actifs

Pour des pH de solutions d'équilibre identiques, les quantités de polluant adsorbé dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL et dans une solution sodique sont relativement voisines. Pour le CN1-FF, une deuxième isotherme d'adsorption dans une solution sodique de pH plus élevé (pH ≈ 12) a été réalisée. Lorsque le pH des solutions d'équilibre devient basique, les capacités de rétention de ce charbon actif sont également diminuées, ce qui corrobore l'hypothèse selon laquelle le pH de la solution serait un paramètre déterminant. La présence de nombreux ions notamment calcium dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ne semble pas modifier les capacités de rétention, et ce, bien que les ions Ca<sup>++</sup> aient tendance à s'adsorber spécifiquement à la surface des charbons actifs.

Ce phénomène avait été mis en évidence lors de la caractérisation des propriétés électrocinétiques des charbons actifs (chapitre 6 - § II.3.2). Pour les deux types d'environnement (eau équilibrée avec un ÉCOSOL ou solution sodique), tous les charbons actifs présentent, aux pH d'adsorption, des potentiels  $\zeta$  négatifs : dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, les valeurs des potentiels  $\zeta$  sont de l'ordre de -16 mV pour le CN1-FF, et comprises entre -30 et -20 mV pour les quatre autres charbons actifs. À ces mêmes pH, le 4-chlorophénol est majoritairement présent en solution sous forme d'ion chlorophénate (négatif). Le

mécanisme d'adsorption n'est donc pas d'origine électrostatique. Par contre, une partie de la diminution des capacités de rétention des charbons actifs en milieu alcalin peut être due à la présence de forces de répulsion électrostatique.

### III ÉTUDE DES MÉCANISMES DE RÉTENTION DU 4-CHLOROPHÉNOL SUR LES DIFFÉRENTS CHARBONS ACTIFS EN MILIEU ÉCOSOL

La méthodologie développée au chapitre 8, basée sur le couplage de l'ATCC-MS et de l'adsorption d'argon après adsorption de polluants peut être utilisée pour mieux comprendre les différences de capacités de rétention des cinq charbons actifs vis à vis du 4-chlorophénol observées dans le paragraphe précédent. Comme le conditionnement dans la soude ou dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL provoque une diminution significative des capacités de rétention des charbons, il est nécessaire, avant tout, de connaître les propriétés texturales et énergétiques des cinq charbons actifs dans l'environnement ÉCOSOL de façon à définir un état de référence.

#### III.1 Analyse des propriétés texturales et énergétiques des charbons actifs dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

Les figures 9.13 à 9.17 présentent les comparaisons entre les décompositions des isothermes dérivées d'adsorption d'argon obtenues sur les cinq charbons actifs après conditionnement dans l'eau déminéralisée et dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.

Dans tous les cas, les sites les plus énergétiques sont affectés et on observe un décalage des courbes vers les plus faibles énergies. Le tableau 9.3 résume l'ensemble des résultats.

Conditionnement		TK		25K		W35		CX		CN1-FF	
		démin	eq 2E0	démin	eq 2E0	démin	eq 2E0	démin	eq 2E0	démin	eq 2E0
$\mu$ fins	( $\text{cm}^3 \text{ liq. g}^{-1}$ )	0,0270	0,0158	0,0424	0,049	0,0265	0,0473	0	0,0365	0,0284	0,0364
$\mu$ moyens	( $\text{cm}^3 \text{ liq. g}^{-1}$ )	0,0799	0,0745	0,1676	0,0611	0,1104	0,0683	0,0470	0,0669	0,0923	0,1109
$\mu$ gros	( $\text{cm}^3 \text{ liq. g}^{-1}$ )	0,0284	0,0200	0,0520	0,0811	0,0551	0,0425	0,2276	0,0926	0,1417	0,0983
S externe	( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	170,5	133,0	250,0	238,9	198,3	217,8	607,5	693,0	706,5	564,4
Total	( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	572,2	460,3	1027,5	806,7	768,1	686,8	1422,5	1274,8	1485,2	1293,3

**Tableau 9.3 :** Volumes de monocouche des différents domaines pour chaque charbon actif dans l'eau déminéralisée et dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, déterminés à partir de la décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon basse pression

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

En règle générale, en raison du caractère acide de leur chimie de surface, les charbons activés par voie chimique sont moins affectés par ce conditionnement en milieu alcalin.

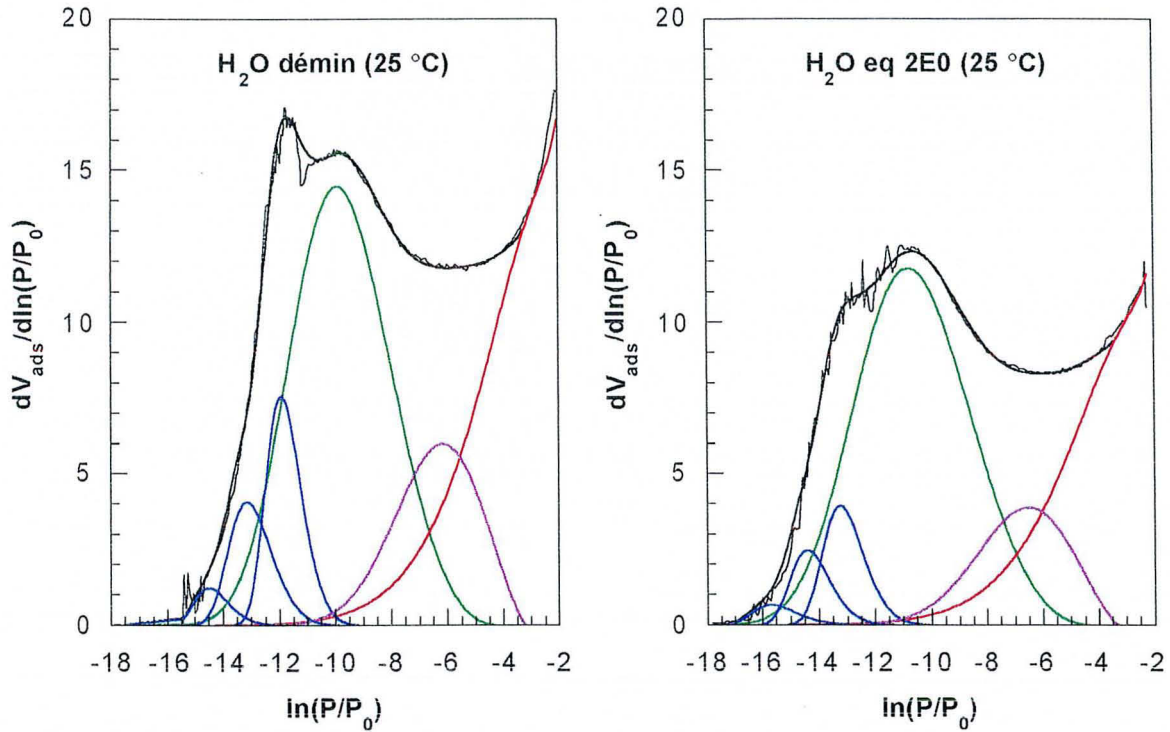


Figure 9.13 : Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif TK après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

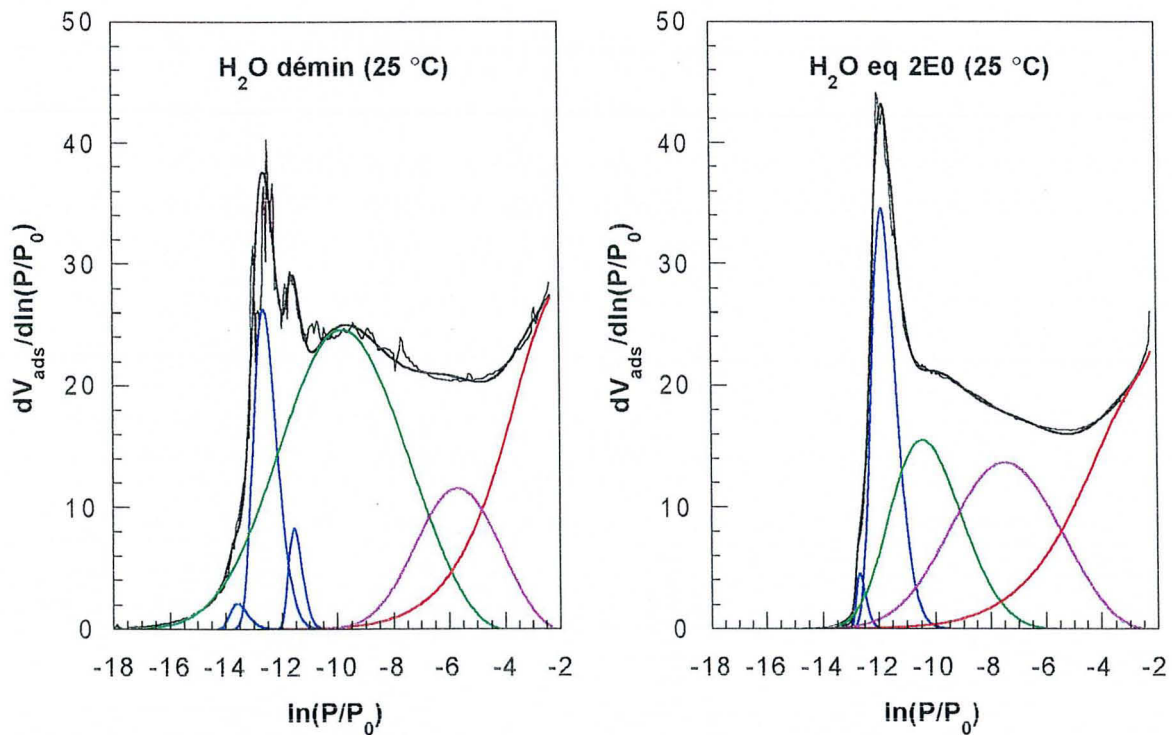


Figure 9.14 : Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif 25K après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

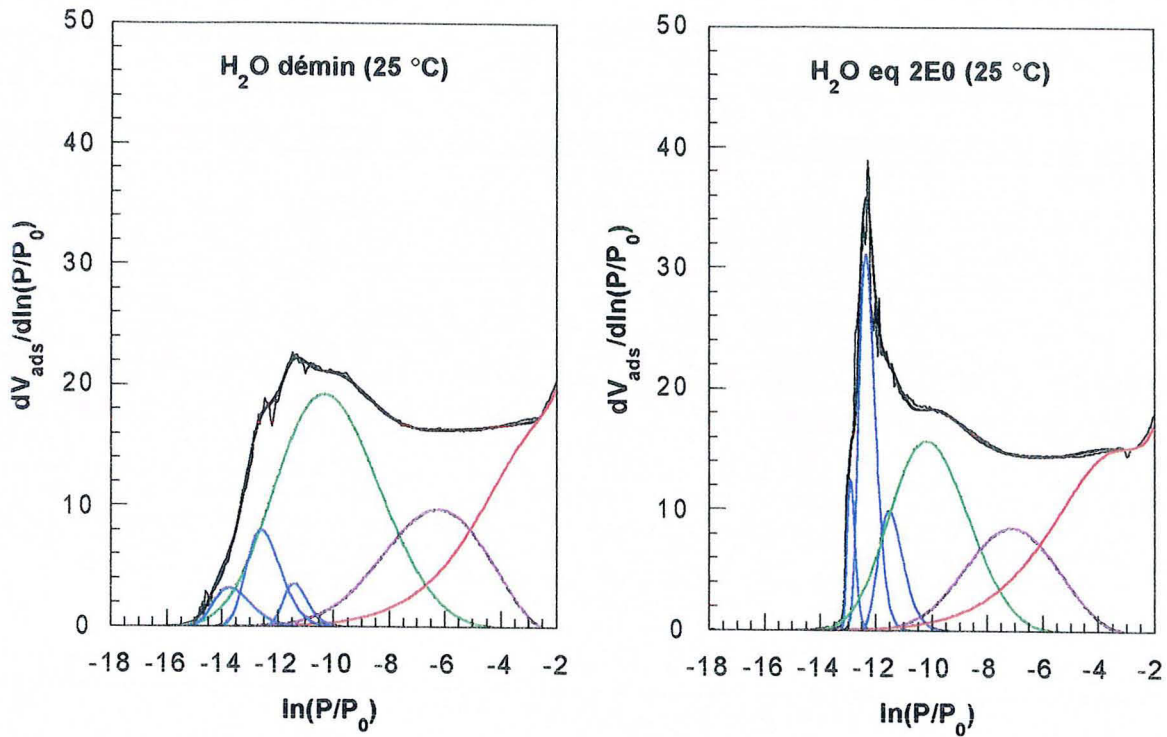


Figure 9.15 : Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif W35 après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

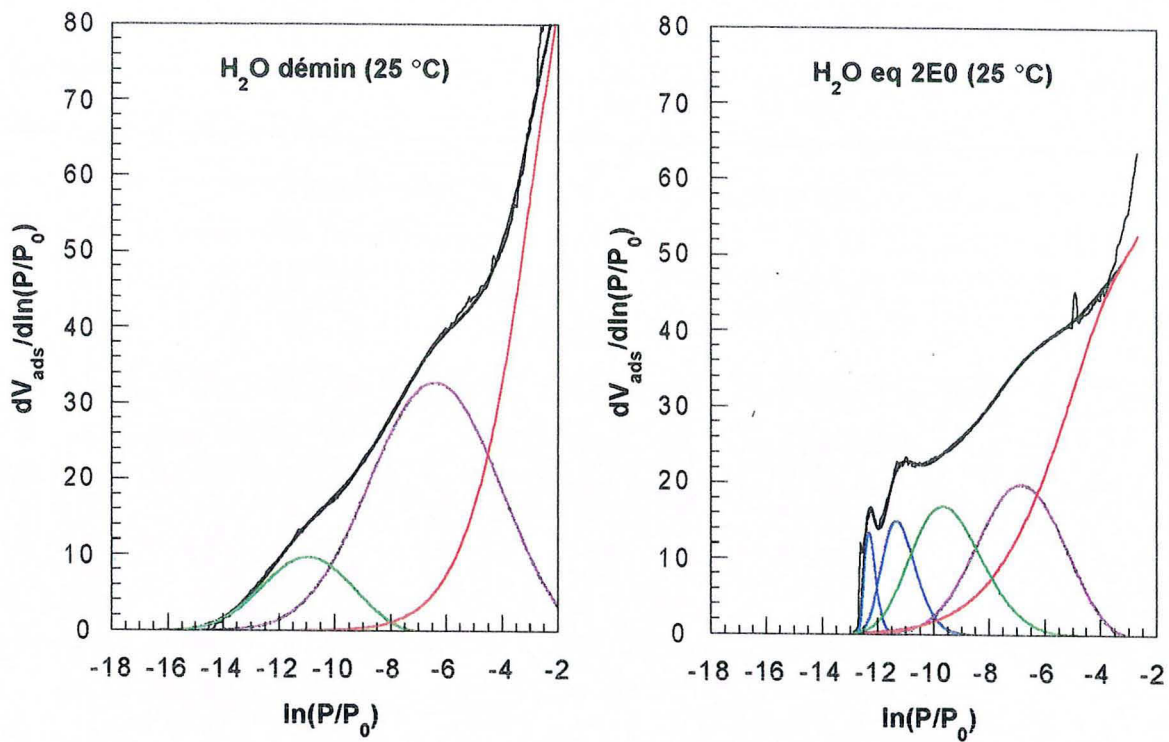


Figure 9.16 : Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif CX après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

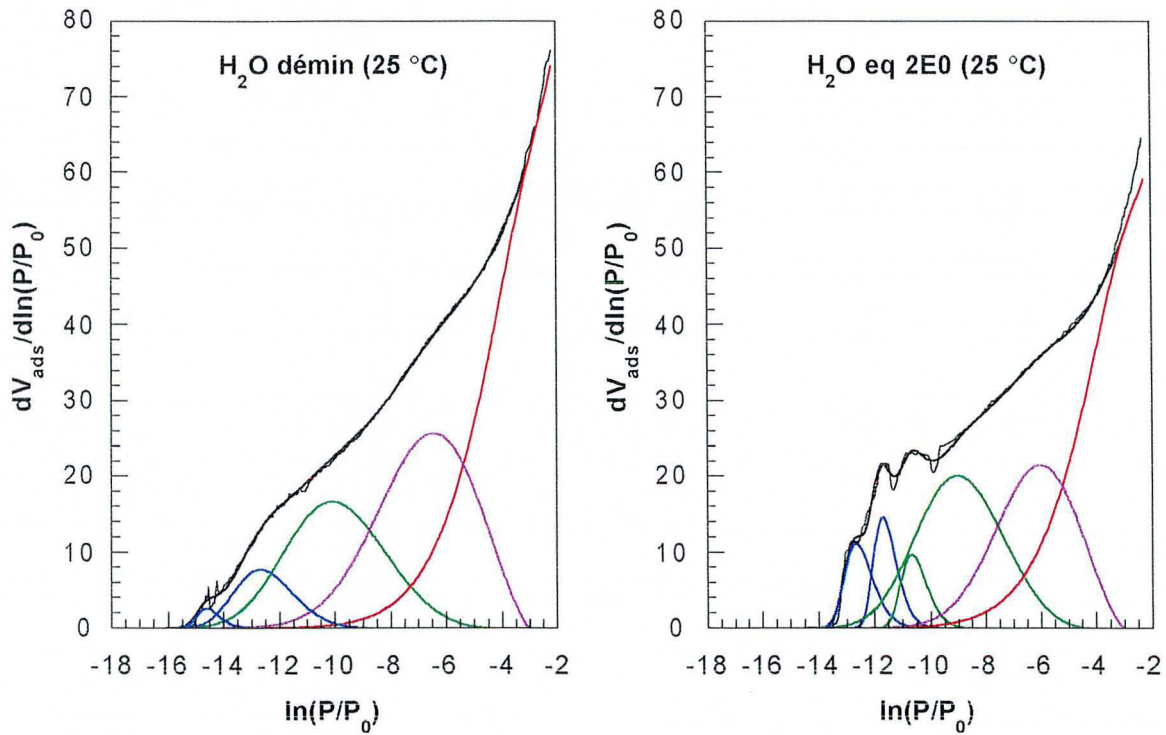


Figure 9.17 : Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif CN1-FF après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

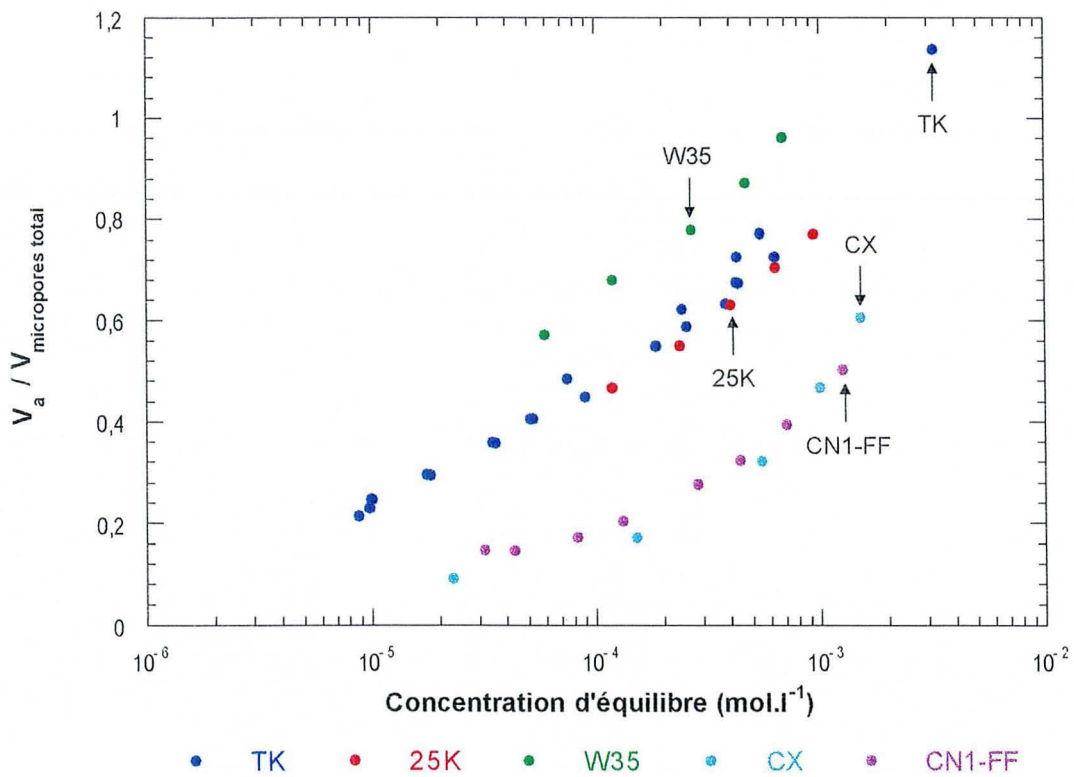


Figure 9.18 : Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur les cinq charbons actifs, retracées en volume adsorbé par cm<sup>3</sup> de microporosité

### 9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

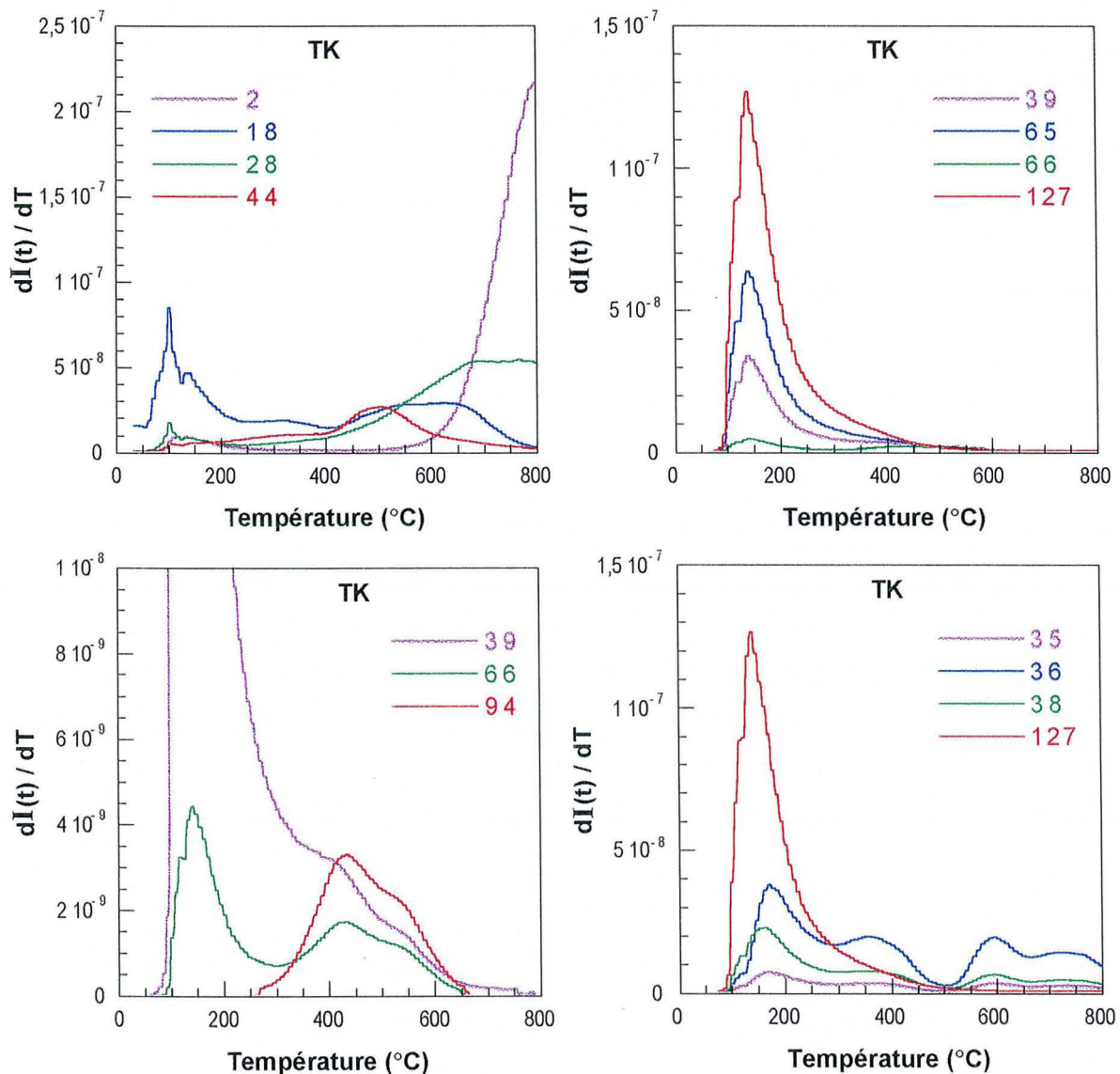
Sur la base de ces résultats, il est maintenant possible de retracer les isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur les cinq charbons actifs en volume adsorbé par  $\text{cm}^3$  de micropores (figure 9.18). Les tendances observées dans l'eau déminéralisée sont conservées. **Les charbons activés par voie chimique sont de loin les adsorbants les moins efficaces et ce, particulièrement dans la zone des faibles sous-saturations. Parmi les charbons activés à la vapeur, le W35 apparaît comme le plus efficace ; le 25K et le TK qui proviennent du même matériau source ont, quant à eux, des comportements très similaires.** Comme on peut le constater sur cette figure, le paramètre volume total de micropores n'est pas suffisant pour expliquer les différences de comportement entre les différents charbons actifs. Une étude plus approfondie couplant l'ATCC-MS et la volumétrie d'adsorption d'argon a donc été entreprise.

Pour la suite de l'étude, on a choisi de travailler à quantité de 4-chlorophénol adsorbé à peu près constante ( $Q_a \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ ). Les points utilisés sont signalés par des flèches sur la figure 9.18.



### III.2 Étude de la thermodésorption du 4-chlorophénol par ATCC-MS

Les études d'adsorption à l'interface solide/liquide ont mis en évidence des différences d'affinité du 4-chlorophénol pour les cinq charbons actifs, notamment entre les charbons activés à la vapeur et ceux activés chimiquement. Il apparaît donc intéressant d'étudier par ATCC-MS si ces différences d'affinité se traduisent par des modifications des températures de désorption et/ou de la nature chimique des phases désorbées. Les évolutions des principales espèces en fonction de la température pour les cinq charbons actifs sont présentées sur les figures 9.19 à 9.23.



**Figure 9.19 :** Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ECOSOL

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

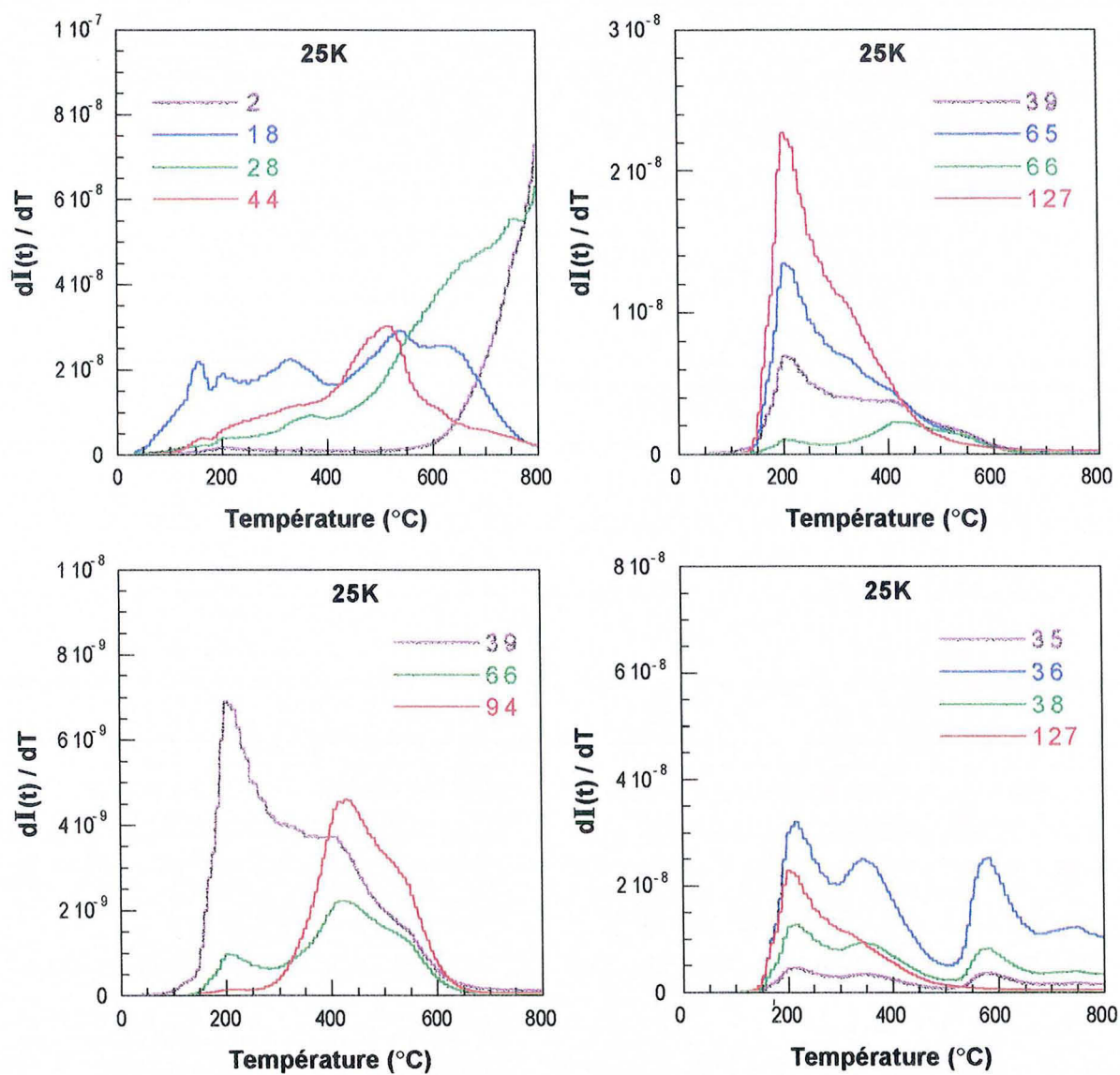
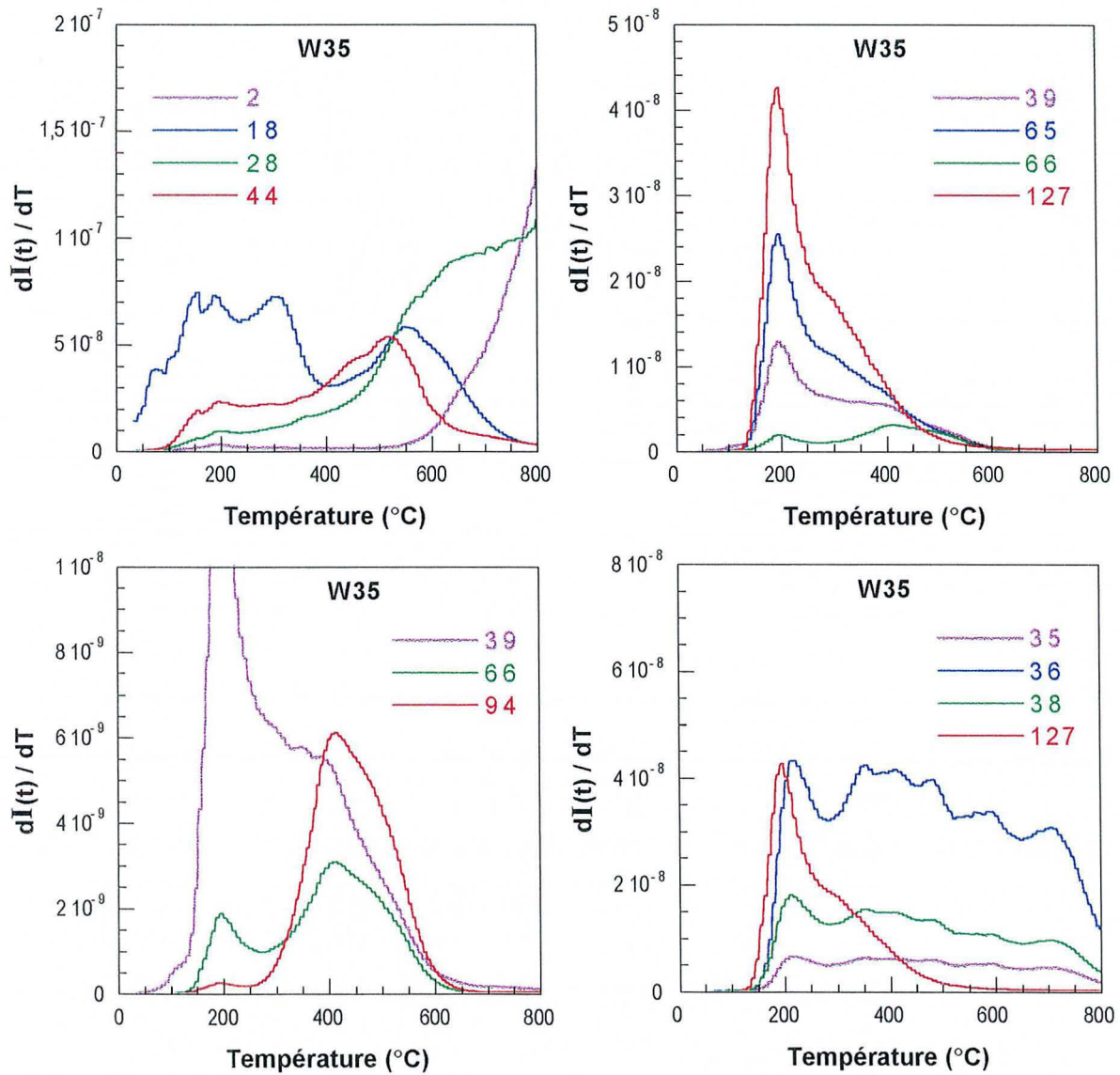


Figure 9.20 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif 25K après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention



**Figure 9.21 :** Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif W35 après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

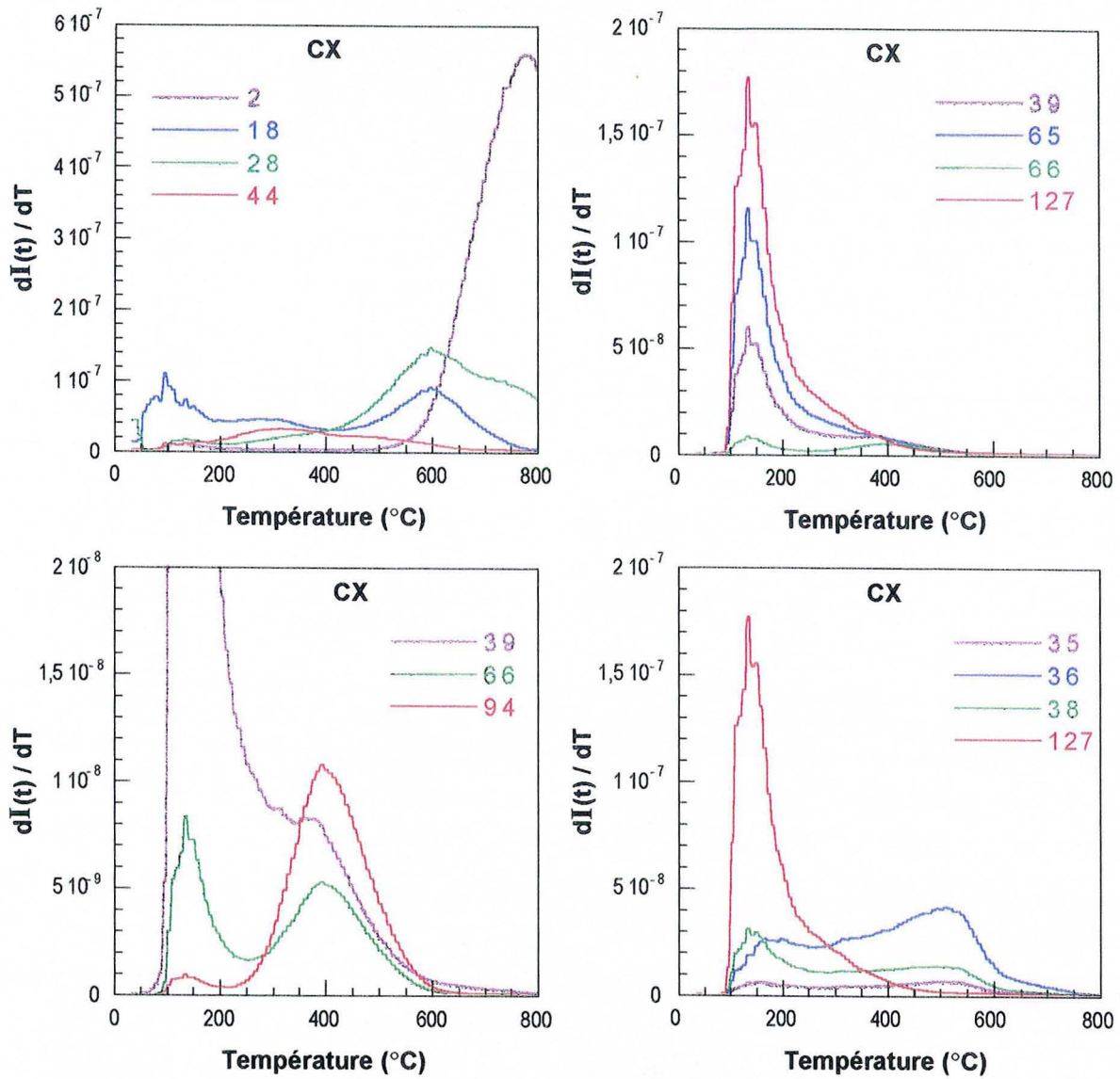


Figure 9.22 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif CX après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

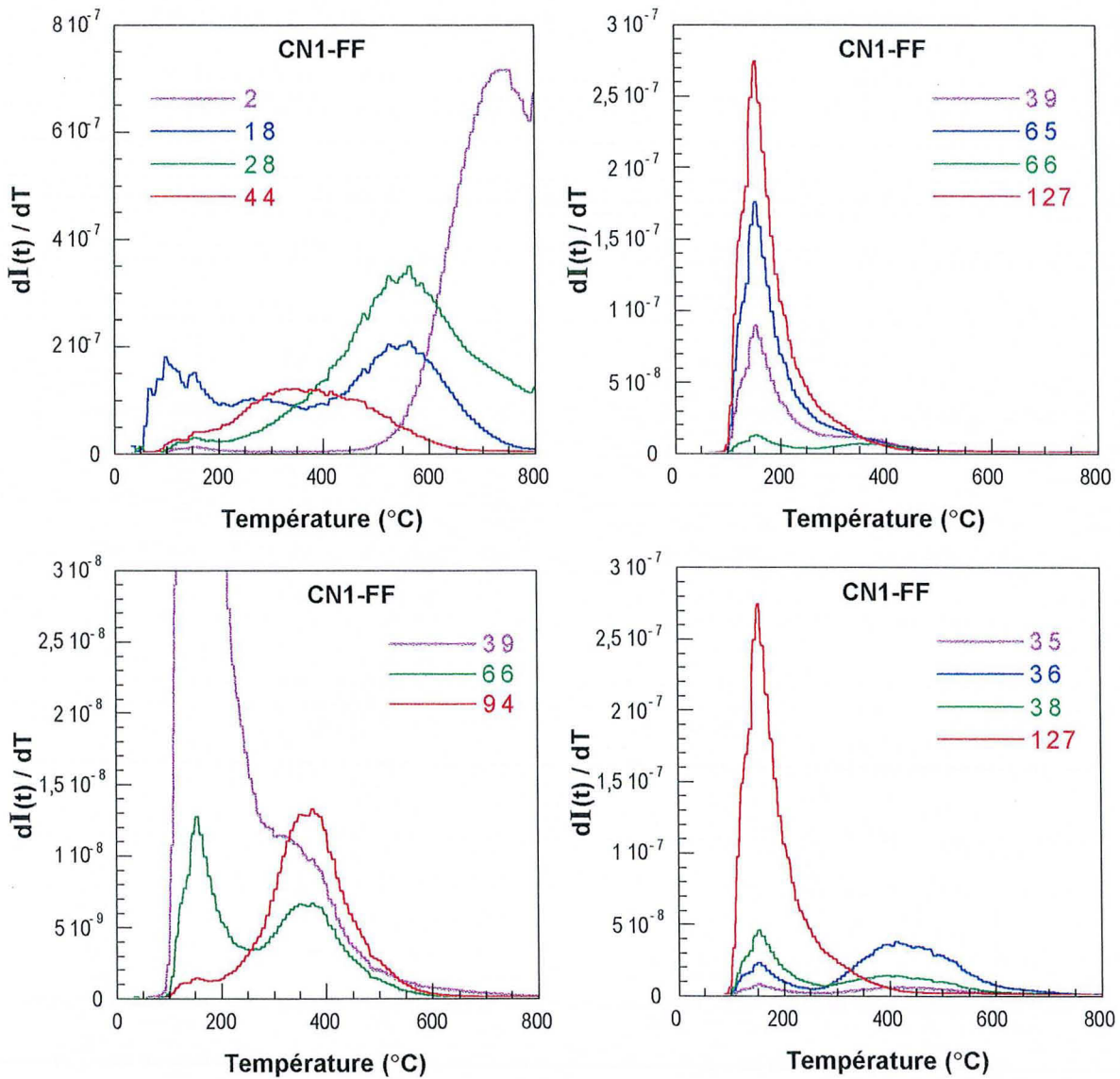
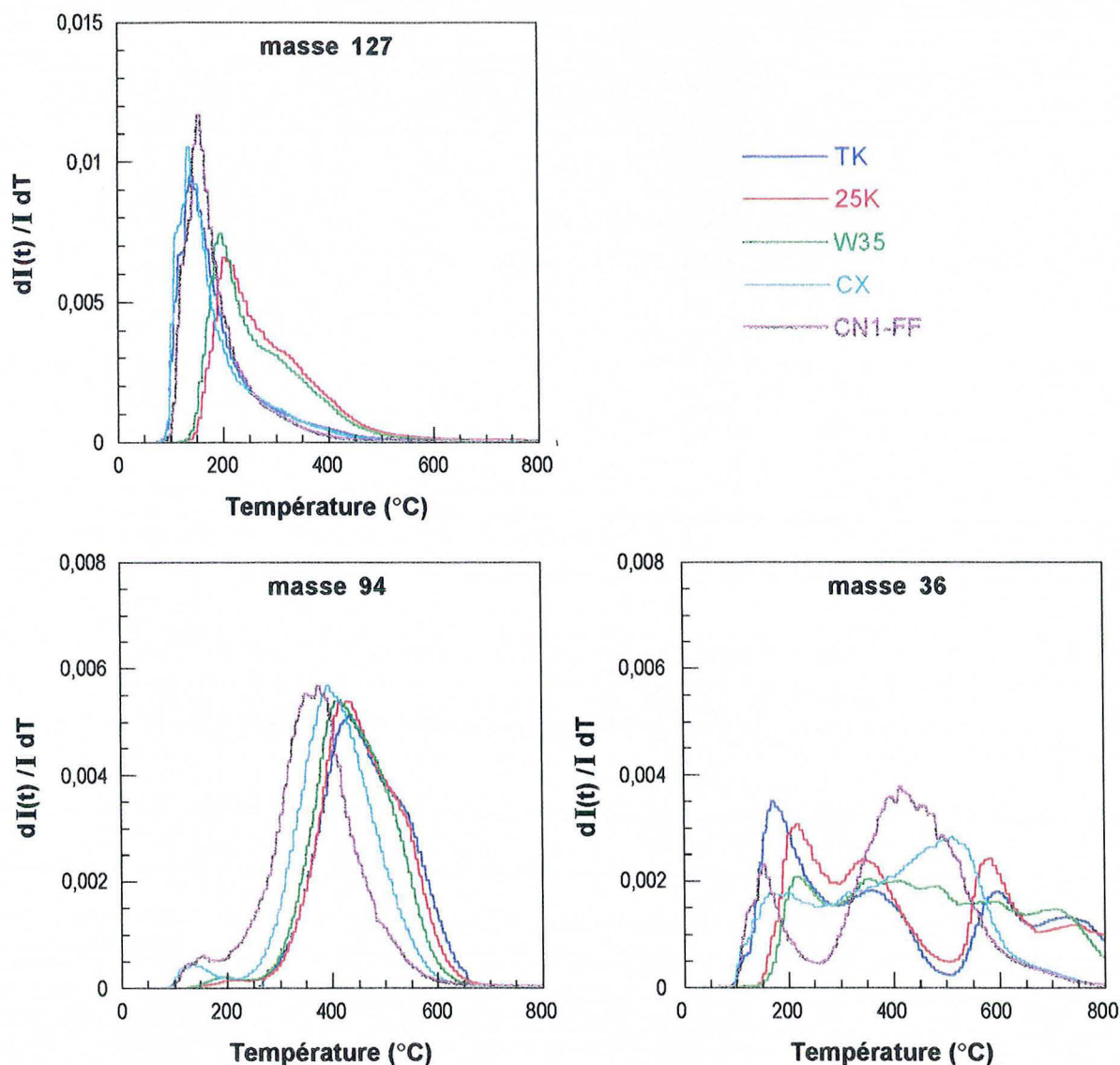


Figure 9.23 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif CN1-FF après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

La présence, à basse température, d'une masse 127 sur tous les spectres traduit la désorption de chlorophénol. En effet, dans la zone d'existence de cette espèce, l'évolution des masses principales correspondant aux produits de descendance du chlorophénol est semblable à celle de la masse 127. Les rapports d'intensité sont comparables à ceux du chlorophénol pur (cf. annexe C). À plus haute température, on observe la présence d'une masse 94 révélant la désorption de phénol. Dans la zone d'existence de cette espèce, l'évolution des masses 39 et 66, qui correspondent aux masses principales de descendance du phénol, est modifiée par rapport à celle de la masse 127 pour suivre celle de la masse 94. Pour tous les charbons actifs, on détecte également une quantité importante de masse 36 attribuable en grande partie à un dégagement de chlore. Une faible partie de celle-ci est, dans la zone d'existence de la masse 127, due à la descendance du chlorophénol (7,97 %, annexe C). En dehors de cette zone,

### 9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

l'évolution de la masse 36 est associée à celles des masses 35 et 38. Quel que soit le charbon actif, une partie du chlorophénol est donc craqué sous forme de phénol et de chlore au cours de la thermodésorption.



**Figure 9.24 :** Températures caractéristiques de désorption des masses 127, 94 et 36 pour les cinq charbons actifs après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

Afin d'étudier l'influence de la nature du charbon actif sur la manière dont le chlorophénol est adsorbé, il paraît intéressant de comparer, dans un premier temps, les températures caractéristiques de désorption des masses 127, 94 et 36 représentatives des espèces thermodésorbées. La figure 9.24 permet de suivre cette évolution ; pour des questions de lisibilité, toutes les courbes  $dI/dT$  ont été normées par rapport à la quantité totale de l'espèce désorbée  $I$ .

Il apparaît clairement que la désorption du chlorophénol sur les charbons 25K et W35, qui sont les deux meilleurs adsorbants, a lieu à plus haute température ; on observe, de plus,

### 9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

deux maxima de désorption situés autour de 200 °C et 300 °C. Pour les trois autres charbons actifs, un seul maximum de désorption est observé aux alentours de 150 °C.

Le dégagement de phénol (masse 94) présente, pour les trois charbons activés à la vapeur, deux maxima de désorption situés respectivement vers 430 et 530 °C et pour ceux activés chimiquement, une seule phase de désorption importante au voisinage de 380 °C ; un faible dégagement de phénol est également observé, pour ces deux derniers charbons actifs, à faible température (autour de 150 °C). L'évolution de la masse 36 conforte les différences précédemment observées entre les trois charbons activés à la vapeur et ceux activés chimiquement. Globalement, les trois premiers présentent 4 à 5 maxima de désorption dont deux à haute température (600 °C et 700-750 °C) alors que les deux autres n'en présentent que deux à basse température (< 600°C).

Cette comparaison révèle des différences significatives d'énergie d'adsorption sur les cinq charbons.

	TK	25K	W35	CX	CN1-FF
Quantité adsorbée (mol.g <sup>-1</sup> )	≈ 1,25 10 <sup>-3</sup>	1,19 10 <sup>-3</sup>	1,21 10 <sup>-3</sup>	1,17 10 <sup>-3</sup>	1,21 10 <sup>-3</sup>
Perte de masse due au polluant par rapport à la masse initiale <sup>1</sup>	n.d.	11,5 %	9,8 %	10,5 %	9,8 %
I <sub>Chlore</sub>	1,45 10 <sup>-5</sup>	1,46 10 <sup>-5</sup>	2,69 10 <sup>-5</sup>	2,01 10 <sup>-5</sup>	1,27 10 <sup>-5</sup>
I <sub>Phénol</sub>	3,23 10 <sup>-6</sup>	4,27 10 <sup>-6</sup>	5,66 10 <sup>-6</sup>	9,47 10 <sup>-6</sup>	1,17 10 <sup>-5</sup>
I <sub>Chlorophénol</sub>	6,70 10 <sup>-5</sup>	1,75 10 <sup>-5</sup>	2,90 10 <sup>-5</sup>	8,53 10 <sup>-5</sup>	1,19 10 <sup>-4</sup>
Total (I <sub>Chlore</sub> + I <sub>Phénol</sub> + I <sub>Chlorophénol</sub> )	8,45 10 <sup>-5</sup>	3,64 10 <sup>-5</sup>	6,16 10 <sup>-5</sup>	1,15 10 <sup>-4</sup>	1,44 10 <sup>-4</sup>
Chlore/Total	17 %	40 %	44 %	18 %	9 %
Phénol/Total	4 %	12 %	9 %	8 %	8 %
Chlorophénol/Total	79 %	48 %	47 %	74 %	83 %

**Tableau 9.4** : Comparaison des intensités intégrées *I* correspondant au dégagement de chlore, de phénol et de chlorophénol pour les cinq charbons actifs, calculées à partir des résultats d'ATCC-MS

<sup>1</sup> La perte de masse totale au cours des ATCC des charbons actifs après adsorption de chlorophénol est due :

- au charbon actif lui-même : décomposition des groupes chimiques de surface,
- au polluant thermodésorbé.

Pour déterminer la perte de masse due au polluant, la perte de masse due au charbon actif, préalablement déterminée au cours des ATCC sur les charbons actifs lavés sans adsorption de polluant (Chapitre 6 - § II.1.2), a été soustraite de la perte de masse totale.

## 9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

Le tableau 9.4 présente une tentative de quantification relative des espèces principales (chlore, phénol et chlorophénol) : pour le phénol et le chlorophénol, on a intégré, sur l'ensemble du domaine de température, les intensités instantanées des masses 94 et 127 puis on les a divisées par l'intensité relative de ces masses dans un spectre de produit pur (cf. annexe C) ; pour le chlore, les intensités intégrales des masses 35, 36 et 38 ont été corrigées des contributions du phénol et du chlorophénol (cf. annexe C) puis additionnées.

On constate tout d'abord que les pertes de masse dues au polluant sont quasiment identiques et de l'ordre de 10 à 11 % (tout au moins dans les quatre cas où elles ont pu être déterminées) ; la même quantité de chlorophénol a donc été libérée pour chaque ATCC.

D'autre part, les proportions relatives des différentes espèces ainsi calculées confirment les différences énergétiques révélées par les évolutions des spectres de masse en fonction de la température (cf. figure 9.24). Une quantité plus importante de chlorophénol est craquée en phénol et en chlore pour les deux charbons les plus énergétiques (25K et W35).

On constate, de plus, que le total ( $I_{\text{Chlore}} + I_{\text{Phénol}} + I_{\text{Chlorophénol}}$ ) est plus faible pour ces deux charbons actifs que pour les trois autres. Or, les ATCC ont été réalisées à quantité adsorbée constante, et les quantités de chlorophénol désorbé sont équivalentes pour chaque ATCC. Ceci semble donc suggérer qu'une partie du chlorophénol adsorbé (probablement avec une forte énergie d'adsorption) a été plus fortement dégradé au cours de la thermodésorption.

Le comportement du charbon actif TK ressemble à ceux des charbons les plus énergétiques (25K et W35) de part l'évolution des masses 94 et 36. Cependant, une proportion importante du chlorophénol est adsorbé sur des sites de faible énergie (thermodésorbé sous forme de chlorophénol). Ceci est dû au fait que l'on a travaillé à quantité de polluant adsorbé constante et non pas à taux de remplissage du volume microporeux constant. Or, le TK est le charbon actif dont le volume microporeux et la surface spécifique sont les plus faibles. Pour une même quantité de polluant adsorbé, son taux de remplissage est beaucoup plus important que ceux des quatre autres charbons actifs (cf. figure 9.18).

Pour les deux charbons activés chimiquement, bien qu'ils présentent des volumes microporeux comparables à ceux du 25K et du W35, une fraction importante du chlorophénol est adsorbé sur des sites de faibles énergies. Les études des modifications des propriétés texturales et énergétiques par adsorption d'argon basse pression devraient permettre de préciser la nature et l'énergétique des sites d'adsorption du chlorophénol.

L'étude de la thermodésorption du chlorophénol confirme que pour tous les charbons actifs, au moins une partie du chlorophénol est physisorbé. Elle montre, par ailleurs, que pour les deux charbons actifs les plus adsorbants, la fraction de chlorophénol adsorbé sur les sites les moins énergétiques représente une proportion plus faible, et que le polluant est désorbé à plus haute température.



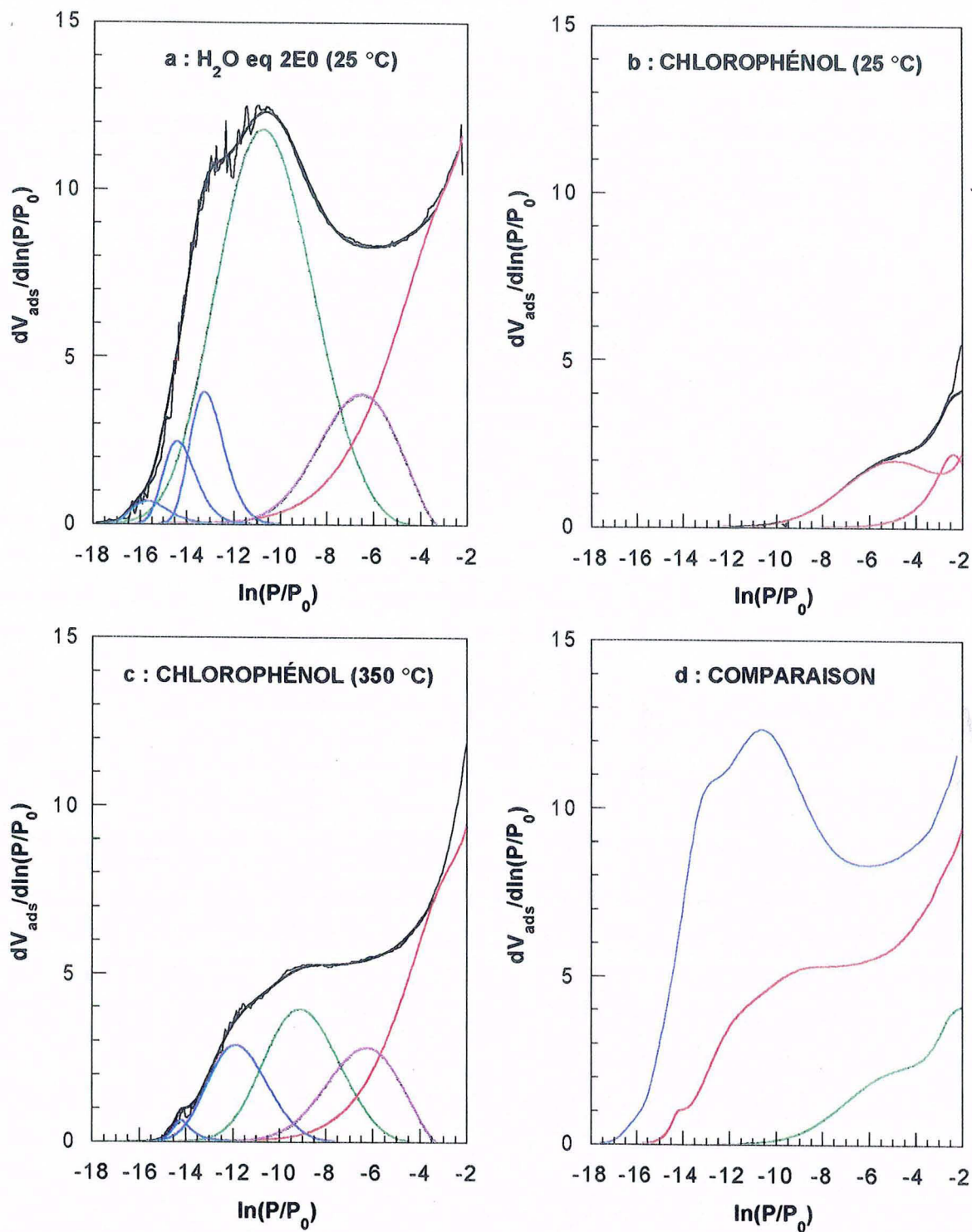
### III.3 Étude des modifications des propriétés texturales et énergétiques après adsorption de 4-chlorophénol

Les figures 9.25 à 9.29 présentent les décompositions des isothermes dérivées d'argon basse pression obtenues sur les cinq charbons actifs après adsorption de 4-chlorophénol. Dans tous les cas, on observe une modification importante des propriétés texturales et énergétiques. Suivant la nature de l'activation, il est possible de distinguer deux types de comportements (figure 9.30). Pour les trois charbons activés à la vapeur, les changements principaux se situent dans la zone des fortes énergies qui peut même être complètement occultée ; pour ceux activés par voie chimique, l'ensemble des domaines est affecté. Le tableau 9.5 présente la répartition entre les différentes classes définies au chapitre 6.

	$Q_a$ (mol.g <sup>-1</sup> )	T dégaz	$V_{\mu \text{ fins}}$ (cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	$V_{\mu \text{ moyen}}$ (cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	$V_{\mu \text{ gros}}$ (cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	$V_{\mu \text{ total}}$ (cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	$S_{\text{ext}}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$S_{\text{totale}}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
TK eq 2E0	—	25 °C	0,0158	0,0745	0,0200	0,1103	133,0	460,3
	1,25 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0	0	0	0	47,5	47,5
	1,25 10 <sup>-3</sup>	350 °C	0,0119	0,0193	0,0132	0,0445	92,0	224,1
25K eq 2E0	—	25 °C	0,0490	0,0611	0,0811	0,1913	238,9	806,7
	1,19 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,0025	0	0,0659	0,0684	49,7	252,9
	1,19 10 <sup>-3</sup>	350 °C	0,0070	0	0,0749	0,0819	146,1	389,1
W35 eq 2E0	—	25 °C	0,0473	0,0683	0,0425	0,1580	217,8	686,8
	1,21 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,0063	0	0,0412	0,0475	49,6	190,5
	1,21 10 <sup>-3</sup>	350 °C	0,0201	0,0219	0,0885	0,1305	102,3	489,7
CX eq 2E0	—	25 °C	0,0365	0,0669	0,0926	0,1960	693,0	1274,8
	1,17 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,0067	0,0201	0,1439	0,1707	369,6	876,5
	1,17 10 <sup>-3</sup>	350 °C	0,0133	0,0335	0,2010	0,2478	418,5	1154,0
CN1-FF eq 2E0	—	25 °C	0,0364	0,1109	0,0983	0,2456	564,4	1293,2
	1,21 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,0076	0,0305	0,1121	0,1502	258,8	704,6
	1,21 10 <sup>-3</sup>	350 °C	0,0640	0	0,1513	0,2153	271,4	910,3

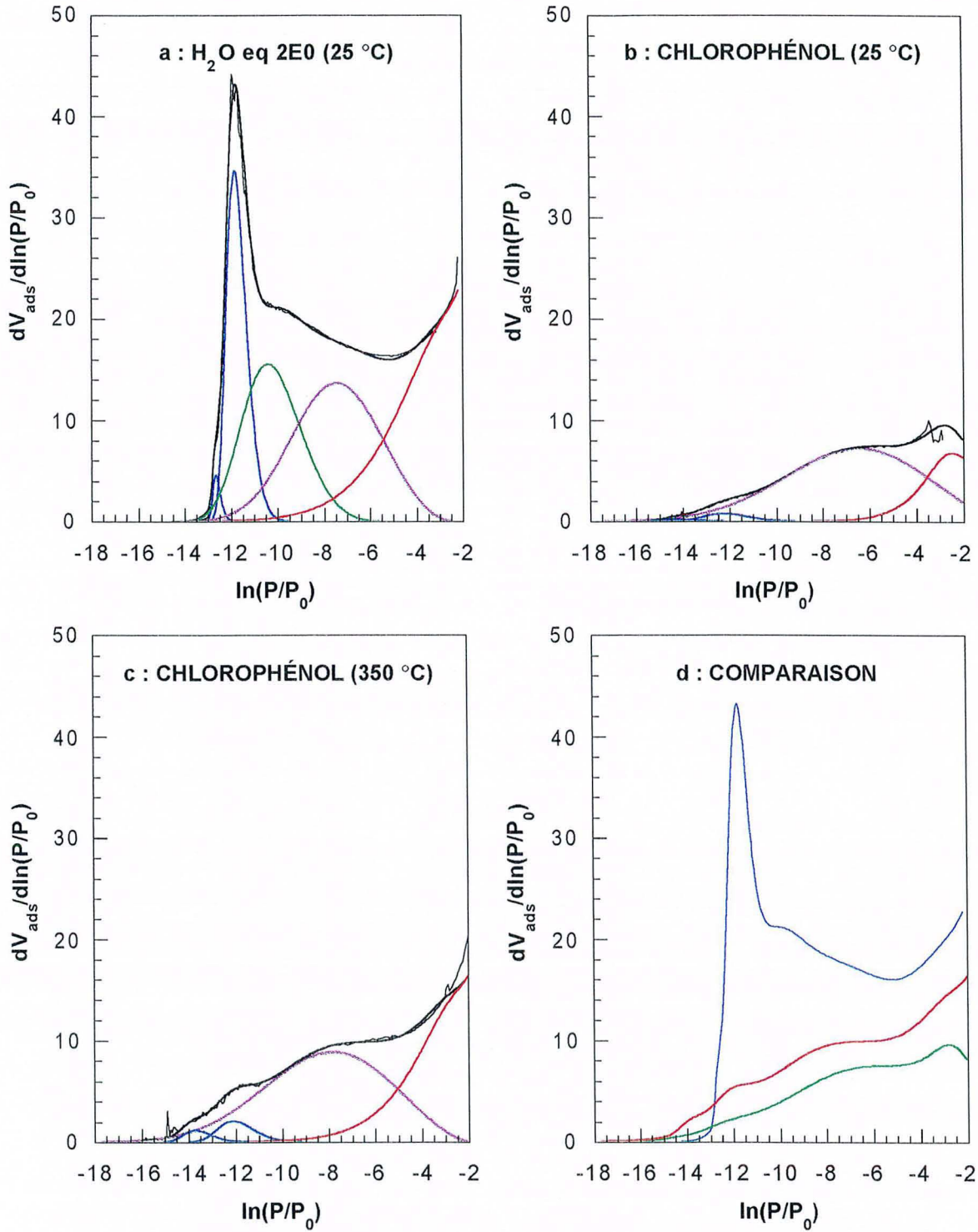
**Tableau 9.5 :** Volumes de monocouche des différents domaines pour chaque charbon actif avant et après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, déterminés à partir de la décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon basse pression

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

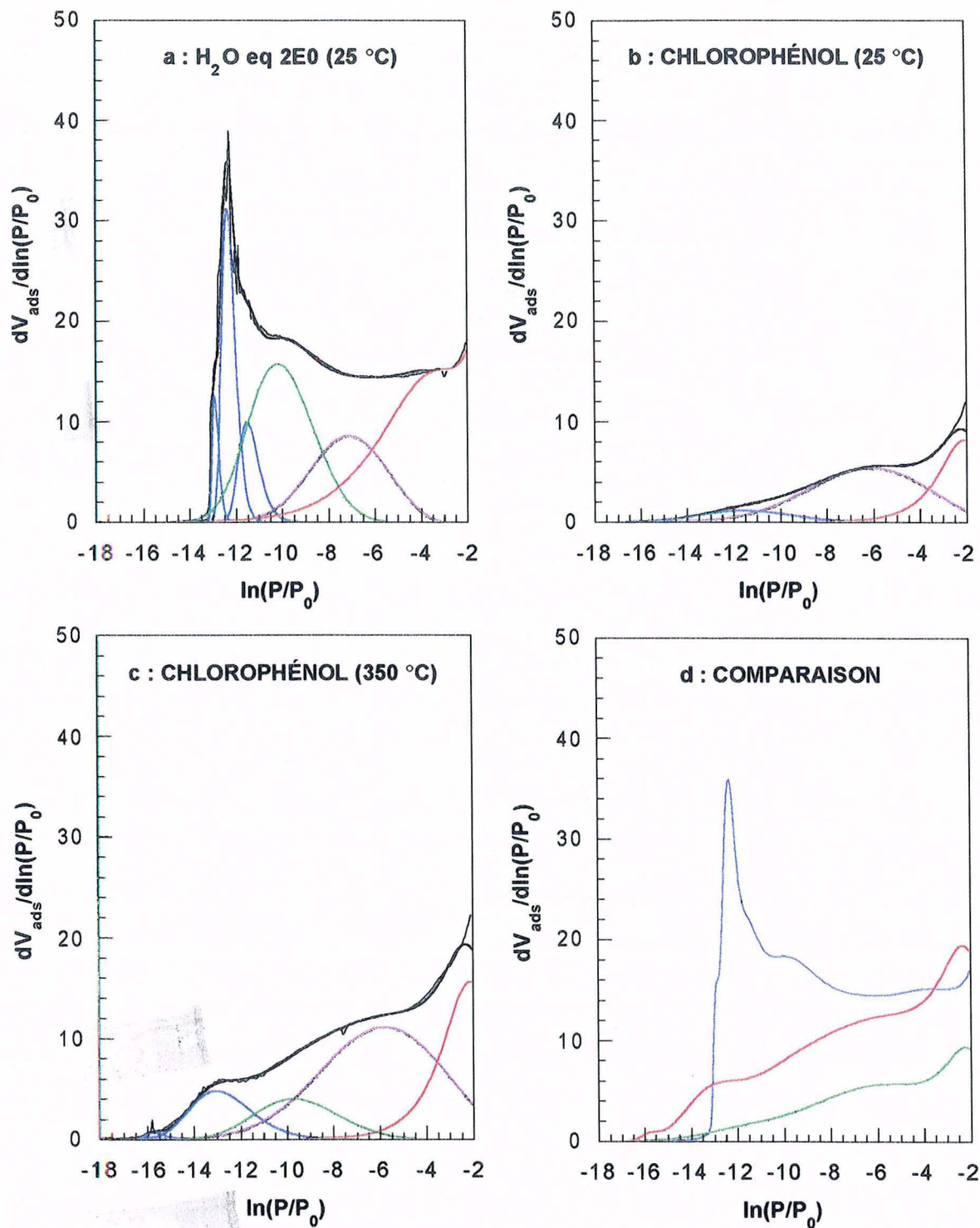


**Figure 9.25 :** Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif TK après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL  
 a à c : décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon  
 d : comparaison des trois isothermes dérivées modélisées :  
 ( — H<sub>2</sub>O eq 2E0 (25 °C) ; — Chlorophénol (25 °C) ; — Chlorophénol (350 °C))

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

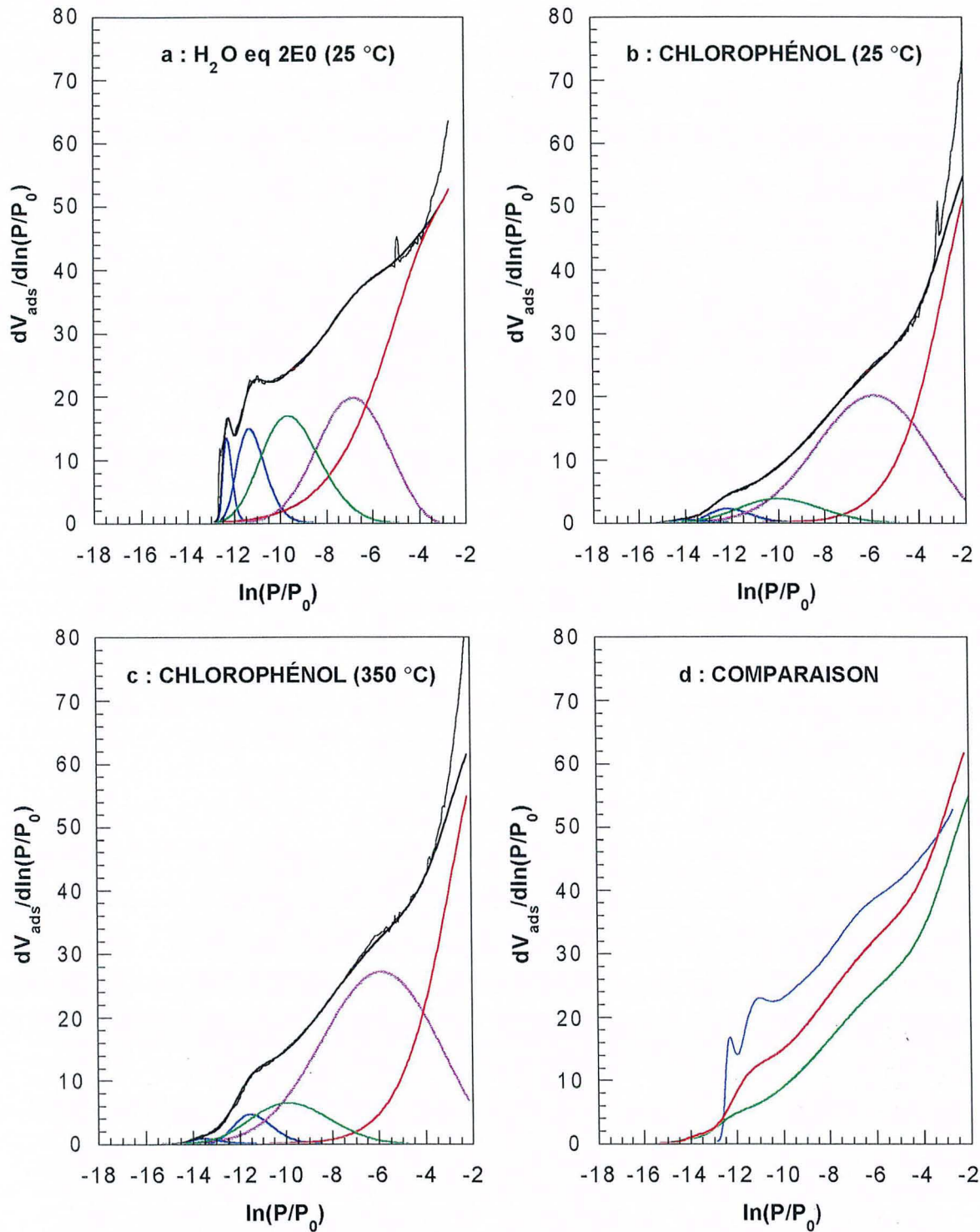


**Figure 9.26 :** Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif 25K après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL  
 a à c : décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon  
 d : comparaison des trois isothermes dérivées modélisées :  
 ( —  $H_2O$  eq 2E0 (25 °C) ; — Chlorophénol (25 °C) ; — Chlorophénol (350 °C))



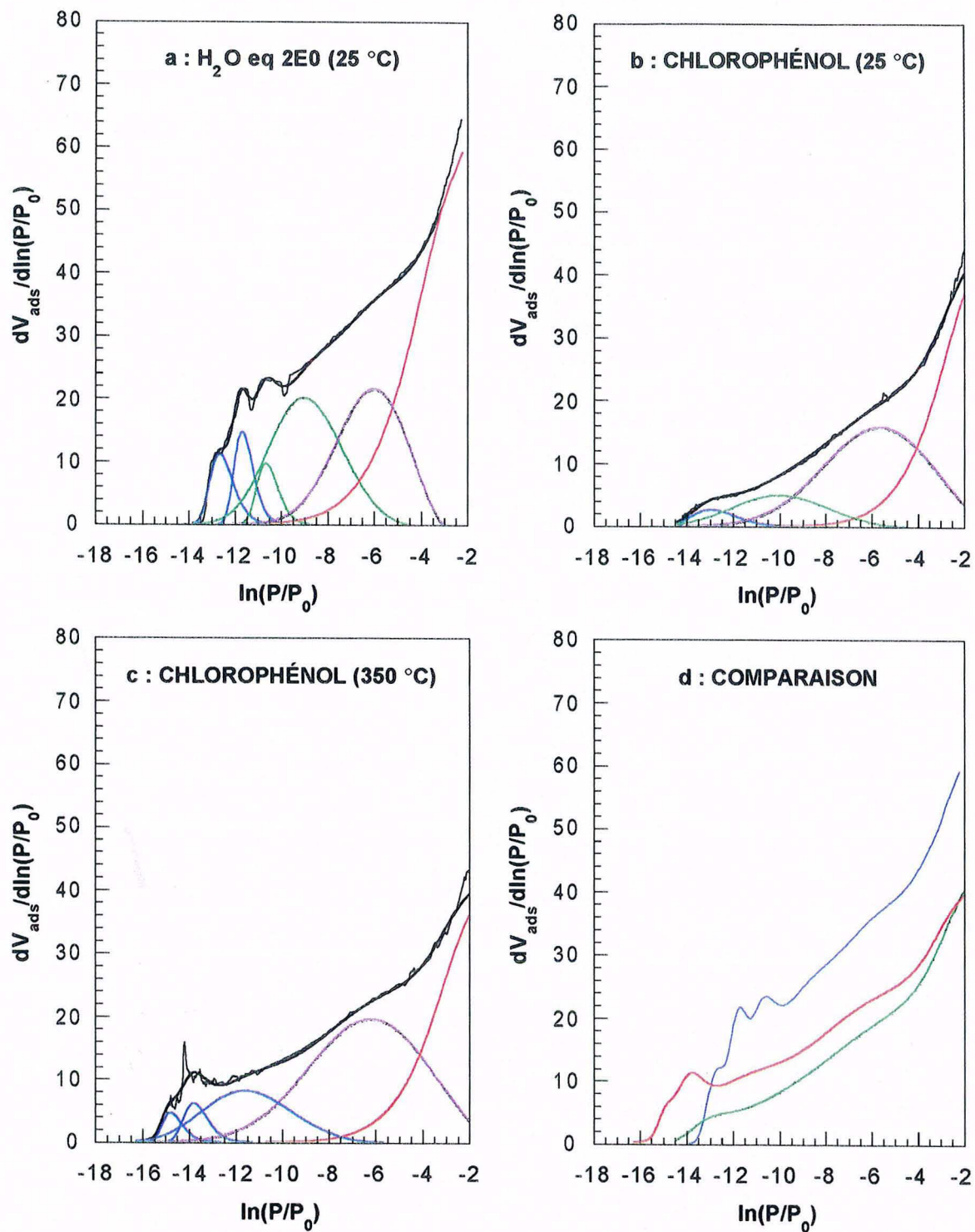
**Figure 9.27** : Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif W35 après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL  
 a à c : décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon  
 d : comparaison des trois isothermes dérivées modélisées :  
 ( — H<sub>2</sub>O eq 2E0 (25 °C) ; — Chlorophénol (25 °C) ; — Chlorophénol (350 °C))

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention



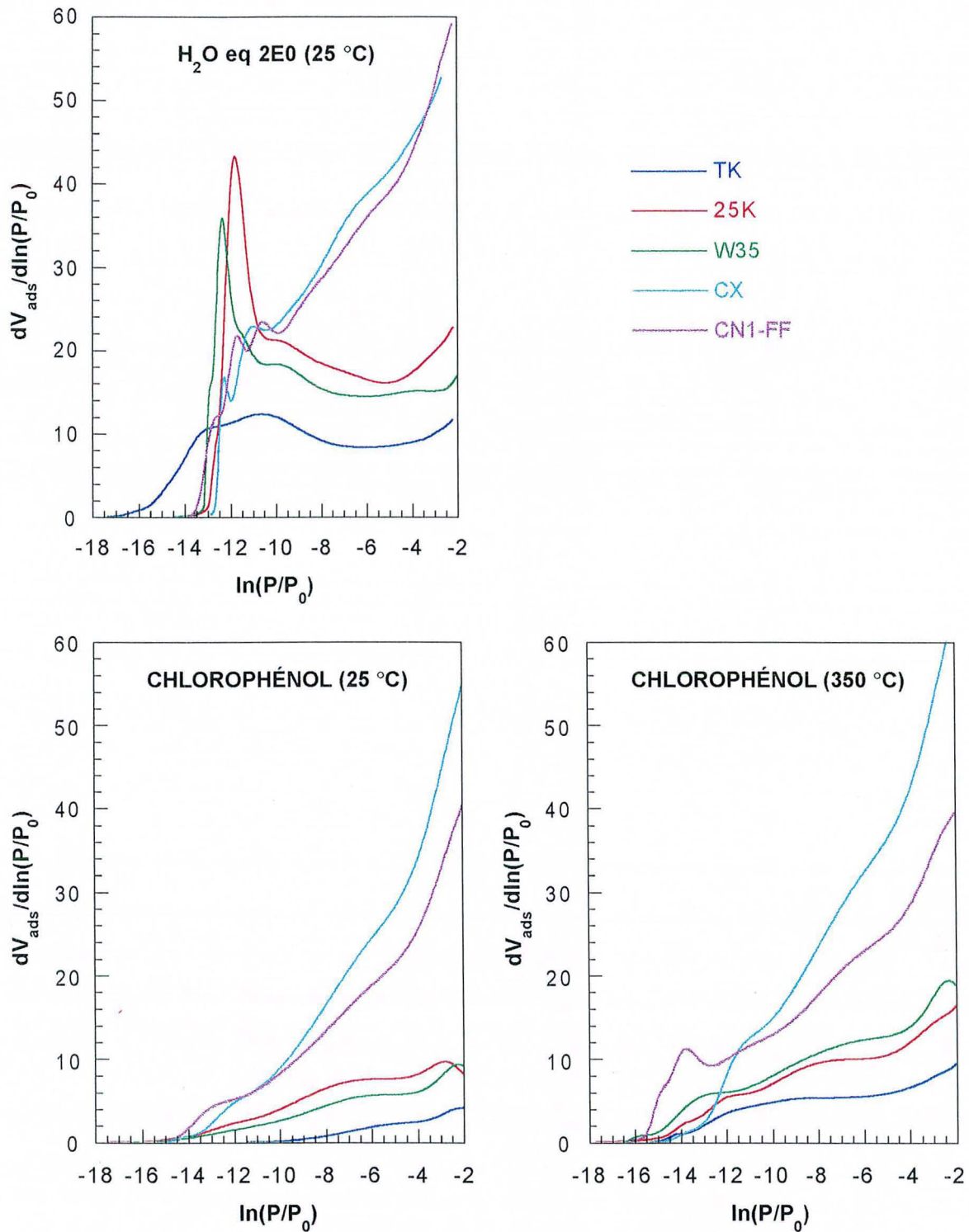
**Figure 9.28 :** Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif CX après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL  
 a à c : décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon  
 d : comparaison des trois isothermes dérivées modélisées :  
 ( —  $H_2O$  eq 2E0 (25 °C) ; — Chlorophénol (25 °C) ; — Chlorophénol (350 °C))

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention



**Figure 9.29 :** Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif CN1-FF après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL  
 a à c : décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon  
 d : comparaison des trois isothermes dérivées modélisées :  
 ( — H<sub>2</sub>O eq 2E0 (25 °C) ; — Chlorophénol (25 °C) ; — Chlorophénol (350 °C))

9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention



**Figure 9.30 :** Comparaison des différentes isothermes dérivées d'adsorption d'argon obtenues sur les cinq charbons actifs avant et après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

En utilisant la même approche qu'au chapitre 8, il est possible de comparer les volumes adsorbés de 4-chlorophénol aux diminutions du volume accessible à l'argon exprimées en volume liquide. Pour cela, on est obligé d'assimiler la perte sur les domaines de faible énergie

### 9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

à du remplissage complet de petits mésopores. Le tableau 9.6 présente cette comparaison en donnant d'une part les volumes liquides de chlorophénol déduits des données d'encombrement volumique moléculaire fournies par CATURLA et al. (1988) ( $V_{a,1}$ ), et, d'autre part, ceux calculés à partir des densités liquides (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1994) ( $V_{a,2}$ ).

	$Q_a$ (mol.g <sup>-1</sup> )	T dégaz	$\Delta V_{total}$ (cm <sup>3</sup> liq.g <sup>-1</sup> )	$V_{a,1}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_{a,2}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
TK eq 2E0	1,25 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,1391	0,1340	0,1270
25K eq 2E0	1,19 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,1866	0,1276	0,1209
W35 eq 2E0	1,21 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,1672	0,1297	0,1230
CX eq 2E0	1,17 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,1342	0,1254	0,1189
CN1-FF eq 2E0	1,21 10 <sup>-3</sup>	25 °C	0,1983	0,1297	0,1230

**Tableau 9.6** : Comparaison entre les diminutions de volume d'argon et les volumes adsorbés de 4-chlorophénol

On constate que les volumes calculés à partir des isothermes d'adsorption d'argon sont assez voisins des volumes liquides de 4-chlorophénol. Ils apparaissent toutefois systématiquement surestimés. Ceci est certainement dû en partie à l'hypothèse faite sur le domaine de faible énergie.

Les données du tableau 9.5 permettent d'identifier de façon qualitative les sites d'adsorption du 4-chlorophénol sur les cinq charbons actifs. Dans tous les cas, les micropores fins et moyens apparaissent comme les sites préférentiels d'adsorption. Toutefois, dans le cas des charbons très microporeux, on peut penser, comme on l'avait montré sur le charbon actif TK, dans le cas du phénol, qu'une partie des micropores fins sont être rendus inaccessibles aux molécules d'argon sans têtre remplis de 4-chlorophénol. Pour les charbons activés à la vapeur, après dégazage à 25 °C, entre 95 et 100 % de ces micropores ne sont plus accessibles aux molécules d'argon. Dans le cas des charbons activés par voie chimique, ce pourcentage est légèrement plus faible (75 %), bien que leurs volumes de micropores de ce type soient voisins.

Les expériences effectuées après un dégazage à 350 °C, confirment ces attributions. En effet, entre 65 et 95 % de ces sites sont encore inaccessibles dans le cas des charbons activés à la vapeur. Pour les charbons activés chimiquement, environ 55 % de ces micropores restent bloqués. L'ATCC-MS a montré que pour les sites les moins énergétiques, le polluant se désorbait, à basse température, sous forme de chlorophénol. On peut donc conclure que ces sites correspondent aux surfaces mésoporeuses et aux gros micropores.

L'ensemble de ces expériences montre donc que le paramètre dominant de l'adsorption de polluants de type phénol ou chlorophénol sur des charbons actifs est la texture de



## 9. Influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention

l'adsorbant. Les différences observées entre les charbons activés par voie chimique et les charbons activés à la vapeur proviennent de la distribution différente des sites énergétiques : pour les charbons activés à la vapeur, 50 à 75 % des sites accessibles à l'argon correspondent aux sites d'adsorption les plus énergétiques pour le chlorophénol ; cette proportion n'est que de 20 à 30 % pour les charbons activés chimiquement.

Les charbons 25K, TK et W35 présentent des distributions énergétiques similaires. Les différences de capacité de rétention entre le 25K et le TK peuvent être attribuées à la quantité totale plus importante de micropores fins et moyens du 25K ; les isothermes d'adsorption en volume adsorbé par  $\text{cm}^3$  de micropores sur ces deux charbons actifs sont effectivement très semblables. Par contre, les différences observées entre les charbons W35 et 25K ne peuvent pas être expliquées de la même manière. La meilleure rétention du phénol et du 4-chlorophénol sur le charbon actif W35 pourrait être due à une légère influence de la chimie de surface ou à une meilleure accessibilité des sites les plus énergétiques. Pour préciser ce dernier point, il serait nécessaire d'étudier les modifications des propriétés texturales et énergétiques par adsorption d'argon sur un échantillon de charbon actif après adsorption d'une petite quantité de polluant ; ceci permettrait également de confirmer la nature des sites les plus énergétiques.

De ces expériences, il se dégage que :

- Pour des charbons actifs qui présentent des distributions énergétiques des sites d'adsorption similaires, les différences de capacité de rétention s'expliquent par la différence de surface spécifique totale ou de volume total de micropores. Les isothermes d'adsorption retracées en quantité adsorbée par  $\text{m}^2$  de surface spécifique ou en volume adsorbé par  $\text{cm}^3$  de microporosité seront donc semblables.
- Pour des charbons actifs qui présentent les mêmes volumes de sites les plus énergétiques mais des distributions énergétiques différentes, c'est celui dont la proportion de sites les plus énergétiques est la plus élevée qui possède les capacités de rétention les plus importantes.
- Cependant, d'autres phénomènes peuvent également entrer en compte et modifier l'adsorption :
  - L'accessibilité des sites les plus énergétiques aux molécules de polluant.
  - Une éventuelle influence de la chimie de surface.
  - Une limitation diffusionnelle du polluant ; ce phénomène peut devenir important lors du fonctionnement dynamique des ÉCOSOLS.

***Chapitre 10***

***Conclusion***

# CONCLUSION

## I OBJECTIFS ET MÉTHODES

La finalité de ce travail de thèse était de contribuer, à moyens termes, à l'optimisation de géomatériaux composés de ciment, d'argile et de charbon actif, brevetés sous le nom d'ÉCOSOLS et destinés à la réalisation de barrières de confinement vis-à-vis de micropolluants organiques.

Ses principaux objectifs étaient :

- L'étude de la rétention de différents polluants non volatils, à savoir, le phénol, un composé monoaromatique chloré : le 4-chlorophénol et des phtalates de structures différentes dans le but d'étudier l'influence de la nature de la chaîne.
- La compréhension des mécanismes de rétention.
- L'étude de l'influence de la nature et de la texture du charbon actif sur les capacités de rétention.

Dans la première partie de ce travail, la rétention à l'interface solide-liquide a été étudiée au moyen d'isothermes d'adsorption sur les ÉCOSOLS et leurs constituants de base. Les différents essais d'adsorption ont été réalisés en batch ; la quantité adsorbée à l'interface solide-liquide a été déterminée par la méthode des restes. Cette étude a, entre autre, permis de définir l'influence de chacun des trois constituants de base sur les capacités de rétention totales du géomatériau.

La deuxième partie de ce travail a consisté à déterminer les mécanismes d'adsorption de ces polluants sur le charbon actif dans un environnement similaire à celui des ÉCOSOLS. L'étude directe de la phase adsorbée par les méthodes spectroscopiques classiques s'étant révélée particulièrement difficile de par la nature et la texture mêmes du charbon actif, une méthodologie originale, associant deux méthodes d'étude très différentes a été mise en œuvre : l'analyse thermique à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse, d'une part, et l'adsorption d'argon à très basse pression relative traitée par la méthode de sommation des isothermes dérivées, d'autre part.

La première méthode permet d'étudier la thermodésorption des polluants, notamment les températures caractéristiques de désorption des différentes phases ainsi que la nature chimique des différentes espèces dégagées ; la seconde, les modifications des propriétés texturales et énergétiques du charbon actif après adsorption de polluants. En associant les résultats obtenus

## 10. Conclusion

par ces deux méthodes pour différentes quantités adsorbées, il est ainsi possible d'avoir une estimation relative de l'énergétique des différents sites d'adsorption et de déterminer les mécanismes d'adsorption.

Dans la troisième partie de ce travail, pour étudier l'influence de la nature et de la texture des charbons actifs et préciser ainsi les mécanismes d'adsorption :

- des isothermes d'adsorption et de désorption du phénol et du 4-chlorophénol ont été réalisées sur cinq charbons actifs différents ;
- pour un échantillon de chaque charbon actif, les modifications des propriétés énergétiques et texturales après adsorption ainsi que les différentes phases de thermodésorption de ces polluants ont été étudiées en suivant la même méthodologie que précédemment.

Pour conclure ce mémoire, on rappellera les différents résultats acquis en insistant tout particulièrement sur leurs conséquences quant au fonctionnement dynamique des barrières ÉCOSOLS, et leurs implications pour la modélisation et l'optimisation de ces géomatériaux.

## II RÉTENTION DES POLLUANTS SUR LES ÉCOSOLS

### *Influence du liant hydraulique sur les conditions d'adsorption*

La réserve alcaline importante des ÉCOSOLS, liée à leur matrice hydraulique crée des conditions d'adsorption basiques ; les polluants étudiés sont, de ce fait, majoritairement présents en solution sous la forme d'ions négatifs. Par ailleurs, certains polluants peuvent également réagir avec les  $\text{OH}^-$  en solution et être ainsi dégradés ; c'est notamment le cas des phtalates dont le groupe ester est saponifié en milieu basique. Les caractéristiques physico-chimiques (en particulier les limites de solubilité et les encombrements moléculaires des polluants initiaux), peuvent, de ce fait, être modifiés au contact du liant hydraulique, ce qui peut affecter les capacités de rétention du charbon actif.

Ces phénomènes, mis en évidence lors des essais d'adsorption en batch, se produiront également lors du fonctionnement dynamique des barrières ÉCOSOLS. Ils devront être pris en compte pour la modélisation du comportement de ces barrières et leur dimensionnement.

La texture et la chimie de surface du charbon actif est également modifiée. L'analyse des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL a montré que la surface spécifique totale était diminuée d'environ 20 % et que les micropores fins étaient les plus affectés.

### **Adsorption des différents polluants sur les ÉCOSOLS et leurs constituants de base**

Les différentes isothermes d'adsorption réalisées sur les ÉCOSOLS et leurs constituants de base ont montré que, **dans ce système, le charbon actif était le seul adsorbant efficace vis-à-vis des polluants testés. L'adsorption d'un polluant donné sur un ÉCOSOL, à condition que sa teneur en charbon actif ne soit pas trop faible, peut alors être prédite à partir de l'isotherme d'adsorption réalisée sur le charbon actif dans une eau équilibrée avec un ÉCOSOL.** Pour le phénol et le 4-chlorophénol, les capacités de rétention du charbon actif dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sont plus faibles que dans l'eau déminéralisée.

Pour des concentrations initiales en polluants identiques (en mol.l<sup>-1</sup>), les quantités adsorbées de 4-chlorophénol sont supérieures à celles de phénol. Les trois phtalates de structures différentes étant dégradés dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, il n'a donc pas été possible d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne sur les capacités de rétention. Les essais d'adsorption sur les produits de dégradation du diéthyle phtalate (ions phtalates et éthyle phtalate) ont montré que les quantités adsorbées étaient plus faibles que celles du phénol et du 4-chlorophénol.

## **III MÉCANISMES D'ADSORPTION SUR LES CHARBONS ACTIFS**

### ***Implications de la diminution des capacités de rétention dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur les mécanismes d'adsorption***

Les différents essais d'adsorption réalisés sur les cinq charbons actifs ont montré que les capacités de rétention vis-à-vis de polluants de type phénol sont généralement plus faibles dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL que dans l'eau déminéralisée ; cet effet est, toutefois, moins important pour les charbons actifs dont la chimie de surface a un caractère acide. L'adsorption du 4-chlorophénol dans une solution sodique de même pH que l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ( $\approx 11,5$ ) a révélé que **le paramètre déterminant était le pH de la solution.** De ce fait, les charbons actifs qui possèdent de fortes teneurs en groupes acides sont beaucoup moins affectés par ce type de conditionnement alcalin.

Aux pH d'adsorption, les potentiels  $\zeta$  des charbons actifs étudiés sont tous négatifs. Les polluants de type phénol étant, à ces mêmes pH, majoritairement présents en solution sous la formes d'ions phénates négatifs, **le mécanisme d'adsorption ne peut donc pas être d'origine électrostatique.** De plus, la présence de nombreux ions, notamment calcium, dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ne modifie pas les capacités de rétention vis-à-vis de ce type de polluant et ce, bien que les ions  $\text{Ca}^{++}$  aient tendance à s'adsorber spécifiquement à la surface des charbons actifs. **Il n'y a donc pas, non plus, de coadsorption à la surface des charbons actifs des ions phénates et des ions  $\text{Ca}^{++}$ .**

### **Mécanisme principal d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol**

L'ensemble des études réalisées sur les cinq charbons actifs dans l'eau déminéralisée (notamment les isothermes de désorption) et dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL (notamment ATCC-MS et adsorption d'argon basse pression) permettent de conclure que le **mécanisme principal d'adsorption de polluants de type phénol est de la physisorption dans la microporosité des charbons actifs** : dans les micropores fins et moyens aux faibles concentrations d'équilibre puis dans les gros micropores et les petits mésopores aux plus fortes concentrations d'équilibre.

**Les micropores fins et moyens présentent une forte affinité pour ce type de polluants en absence de contraintes géométriques. La texture des charbons actifs, notamment la proportion ces micropores par rapport à l'ensemble des pores de l'adsorbant, apparaît comme le paramètre essentiel pour l'adsorption de ce type de polluant.**

D'une manière générale, en l'absence d'autres phénomènes :

- Pour des charbons actifs qui présentent des distributions énergétiques similaires, c'est celui dont la quantité de micropores de taille optimale vis-à-vis d'un polluant est la plus importante qui présente les meilleures capacités de rétention.
- Pour des charbons actifs qui présentent les mêmes volumes de micropores les plus énergétiques mais des distributions en taille différentes, c'est celui dont la proportion de micropores de taille optimale est la plus élevée qui présente les meilleures capacités de rétention.

### **Autres phénomènes pouvant modifier l'adsorption**

Trois grands phénomènes peuvent modifier l'adsorption et entraîner une augmentation ou une diminution des quantités adsorbées par le seul mécanisme de la physisorption dans la microporosité des charbons actifs :

- **L'accessibilité des micropores les plus énergétiques aux molécules de polluant** : l'étude des modifications des propriétés énergétiques et structurales du charbon actif TK après adsorption de quantités croissantes de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL laisse supposer que les micropores les plus fins sont effectivement difficilement accessibles aux molécules de phénol.
- **Une influence de la chimie de surface** ; celle-ci peut être de deux types :
  - **effet de répulsion électrostatique** entre la surface des charbons actifs chargée négativement et les polluants présents en solution sous la forme d'ions négatifs ;
  - **chimisorption** : bien que ce phénomène ne puisse pas être le mécanisme d'adsorption essentiel pour ce type de polluant, il pourrait néanmoins être responsable d'une petite partie de l'adsorption sur les charbons actifs basiques.

C'est probablement le cas pour le W35 dont la teneur en groupes basiques est la plus importante ; cela permettrait ainsi d'expliquer la meilleure capacité de rétention de ce charbon actif par rapport à celle du 25K, ces deux charbons actifs présentant par ailleurs une distribution énergétique et un volume microporeux très comparables.

- **Une limitation diffusionnelle du polluant** : si le problème de la diffusion ne se pose pratiquement pas lors des essais d'adsorption en batch (charbon actif directement accessible et temps de contact long), la diffusion des polluants au sein des ÉCOSOLS (jusqu'aux sites d'adsorption situés dans la porosité du charbon actif) peut devenir le facteur limitant lors du fonctionnement dynamique des ÉCOSOLS.

### ***Influence du pH de la solution sur les capacités de rétention***

Les différents essais d'adsorption réalisés sur les cinq charbons actifs ont montré que leurs capacités de rétention vis-à-vis de polluant de type phénol sont diminuées quand le pH d'adsorption devient basique ; ce phénomène est d'autant plus important que la concentration d'équilibre est faible. Cette diminution est probablement due à la combinaison de deux phénomènes :

- **Modifications de la texture des charbons actifs dues au pH basique** : celles-ci ont été mises en évidence par adsorption d'argon sur les charbons actifs après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL. Pour les cinq charbons actifs, on a observé une nette diminution de la surface spécifique totale, les sites les plus énergétiques (micropores fins et moyens) étant globalement les plus affectés. Ces modifications des distributions énergétiques (diminution de la proportion des sites les plus énergétiques) expliquent les moins bonnes capacités de rétention des charbons actifs aux faibles concentrations d'équilibres. La compréhension des phénomènes qui se produisent à la surface des charbons actifs dans un environnement alcalin et qui conduisent à ces modifications de texture nécessiterait des études plus approfondies.
- **Apparition de forces de répulsion électrostatiques** entre la surface des charbons actifs chargée négativement et les polluants quand le pH de la solution devient supérieure au  $pK_a$  des polluants. Si l'existence de cette force de répulsion est très probable, son importance reste à déterminer.

Le fait qu'aux fortes concentrations d'équilibre, les quantités adsorbées dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL (présence d'une quantité importante d'ions  $Ca^{++}$  en solution) tendent à rejoindre voire même à devenir supérieures à celles dans l'eau déminéralisée est en partie dû à la plus faible limite de solubilité des polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL. Pour des mêmes concentrations d'équilibre, les sous-saturations correspondantes sont différentes : elles sont plus faibles dans le cas de l'adsorption dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.

**Quelques remarques concernant les mécanismes d'adsorption des autres polluants testés**

Les essais d'adsorption de l'acide phtalique ainsi que l'étude des modifications des propriétés texturales et énergétiques du charbon actif TK après adsorption d'acide phtalique dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL (essentiellement sous la forme d'ions phtalates) associée à la thermodésorption de ce polluant permettent de supposer que le mécanisme principal d'adsorption pour ce type de molécule est également de la physisorption. Les micropores fins et moyens semblent toutefois difficilement accessibles. Les sites d'adsorption les plus énergétiques pour ce polluant semblent plutôt être les gros micropores. Ceci expliquerait les différences entre les isothermes d'adsorption de l'acide phtalique et celles du phénol et du 4-chlorophénol sur le charbon actif dans l'eau déminéralisée, retracées en volume adsorbé en fonction de la sous-saturation afin de tenir compte des différences d'encombrement moléculaire et de limite de solubilité.

Dans ce même repère, les points correspondant à l'adsorption du diéthyle phtalate sont situés dans le prolongement de l'isotherme d'adsorption de l'acide phtalique. Ceci suggère que les mécanismes d'adsorption du diéthyle phtalate sont similaires à ceux de l'acide phtalique. La limite de solubilité du diéthyle phtalate étant plus faible que celle de l'acide phtalique et son encombrement volumique moléculaire plus important, les quantités adsorbées (en  $\text{mol.g}^{-1}$ ) de diéthyle phtalate sont supérieures à celles d'acide phtalique, pour une même concentration d'équilibre.

Le rôle déterminant de la microporosité dans les mécanismes d'adsorption a déjà été montré sur d'autres molécules organiques et des charbons actifs différents. On peut notamment citer les travaux de M. CHGOURA (1987) qui, sur l'acide salicylique et un tensioactif (TX-100) avait également montré l'importance de la texture des charbons actifs pour l'adsorption de ces deux molécules et avait conclu quant à la notion de taille de micropores optimale pour chaque molécule. Il avait également mis en évidence que l'acide salicylique était peu sensible aux différences de nature chimique des charbons actifs étudiés.



# ***Annexe A***

## ANNEXE A

### PARAMÈTRES DES DIFFÉRENTES DÉCOMPOSITIONS DES ISOTHERMES DÉRIVÉES D'ADSORPTION D'ARGON BASSE PRESSION

#### I LES CINQ CHARBONS ACTIFS

##### I.1 CECA TK lavé

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-14,521	DA	8	-10	0	4,596	1,9064
2	-13,145	DA	6	-9	0	4,272	7,7767
3	-11,93	DA	6	-8,5	0	3,535	11,9396
4	-9,92	DA	3,8	-4	0	6,415	63,9392
5	-6,169	DA	2,4	-3,2	0	3,715	22,6991
6	-2,805	MDA	1,8	0	0,9	4,117	45,9574

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-14,811	DA	8	-10	0	4,89	4,0575
2	-13,4	DA	6,2	-9	0	4,526	11,8954
3	-11,881	DA	6	-8,5	0	3,484	7,6576
4	-10,362	DA	3,9	-4	0	6,863	65,3106
5	-6,432	DA	2,4	-3	0	4,295	31,7613
6	-2,809	MDA	1,8	0	0,9	4,124	47,4612

## I.2 CECA 25K lavé

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-13,591	DA	9	-11	0	2,624	1,6658
2	-12,631	DA	7	-10	0	2,688	27,2128
3	-11,551	DA	7	-10	0	1,584	5,0338
4	-9,811	DA	3,1	-4	0	6,587	134,0797
5	-5,701	DA	3	-2	0	4,235	41,5767
6	-2,731	MDA	1,8	0	0,9	3,56	67,3883

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-13,741	DA	6	-9	0	4,886	6,1523
2	-12,421	DA	10	-8,5	0	3,961	19,915
3	-11,551	DA	10	-8,5	0	3,082	4,7019
4	-10,41	DA	4	-4	0	6,887	95,6856
5	-6,93	DA	2,6	-3	0	4,736	46,6148
6	-2,88	MDA	1,9	0	1,1	4,448	65,0374

## I.3 NORIT W35 lavé

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-13,734	DA	7	-9,5	0	4,327	5,2861
2	-12,601	DA	6,5	-9	0	3,693	12,1259
3	-11,434	DA	6,2	-9	0	2,503	3,8027
4	-10,354	DA	4,2	-3,5	0	7,311	88,2934
5	-6,244	DA	2,5	-2,5	0	4,591	44,0728
6	-2,774	MDA	1,8	0	0,9	4,08	53,4494

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-15,797	DA	10	-12	0	3,836	1,1972
2	-14,682	DA	10	-10	0	4,731	7,086
3	-14,052	DA	9	-10,5	0	3,598	8,722
4	-12,917	DA	9	-10,5	0	2,448	6,8674
5	-11,599	DA	6	-5	0	6,801	43,4452
6	-9,544	DA	4,2	-3,5	0	6,447	55,5538
7	-6,022	DA	2,5	-2,5	0	4,32	35,5394
8	-2,796	MDA	1,8	0	0,9	4,1	50,8423

**I.4 CECA CX lavé**

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-10,981	DA	3	-7	0	4,555	37,5672
2	-6,421	DA	3	-0,7	0	6,547	182,1132
3	-2,22	MDA	1,8	0	0,7	3,192	163,7539

**I.5 NORIT CN1-FF lavé**

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-14,607	DA	7	-12	0	2,664	2,6249
2	-12,687	DA	5	-8	0	4,9	20,0584
3	-10,107	DA	3,9	-4	0	6,588	73,8229
4	-6,455	DA	2,4	-3	0	4,324	113,3947
5	-2,654	MDA	1,9	0	0,7	3,767	190,4432

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-14,492	DA	7	-12	0	2,547	2,5091
2	-12,812	DA	5	-8	0	5,031	19,7353
3	-10,319	DA	3,9	-4	0	6,816	88,1326
4	-6,47	DA	2,4	-3	0	4,343	126,1299
5	-2,675	MDA	1,9	0	0,7	3,795	202,2424

## II ADSORPTION DE POLLUANTS À FORTE CONCENTRATION DANS L'EAU ÉQUILBRÉE AVEC UN ÉCOSOL SUR LE CHARBON ACTIF CECA TK

### II.1 CECA TK dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-15,704	DA	8	-10	0	5,799	1,303
2	-14,414	DA	7	-10	0	4,511	4,2665
3	-13,244	DA	6,5	-9	0	4,353	7,0773
4	-10,784	DA	3,8	-4	0	7,35	59,6041
5	-6,524	DA	2,4	-3,3	0	4,034	15,9745
6	-2,984	MDA	1,8	0	0,9	4,345	35,8496

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-15,721	DA	8	-10	0	5,816	2,8649
2	-14,551	DA	7	-10	0	4,651	9,3471
3	-12,871	DA	6,2	-8	0	5,01	14,8604
4	-10,291	DA	3,8	-4	0	6,816	67,6951
5	-6,331	DA	2,4	-3,3	0	3,792	21,1323
6	-2,881	MDA	1,8	0	0,9	4,209	50,4364

**II.2 Phénol  $C_i = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$** 

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-7,506	DA	2,3	-3	0	5,773	21,032
2	-2,526	MDA	2	0	0,50	3,448	16,3014

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-16,12	DA	8	-9	1	6,818	0,4494
2	-13,12	DA	5	-7,2	0	6,19	7,3476
3	-9,429	DA	3,7	-4	0	5,91	19,0894
4	-6,339	DA	2,4	-3,2	0	3,928	13,9052
5	-2,719	MDA	1,9	0	0,7	3,858	28,5833

**II.3 Chlorophénol  $C_i = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$** 

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-4,939	MDA	2,8	0	0,3	5,782	9,4231
2	-2,402	MDA	1,8	0	1,25	2,656	3,371

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-14,221	DA	7	-8,5	1	5,407	0,6632
2	-11,895	DA	4,4	-7	0	5,19	8,874
3	-9,135	DA	3,7	-4	0	5,591	15,4782
4	-6,285	DA	2,4	-3,3	0	3,736	10,5806
5	-2,656	MDA	1,9	0	0,8	3,927	24,794

## II.4 Acide phtalique $C_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-8,754	DA	2,6	-3,5	0	6,331	19,0828
2	-5,79	DA	2,4	-3	0	3,492	3,7772
3	-2,634	MDA	1,8	0	0,8	3,755	18,6913

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-14,914	DA	7	-10	0	5,022	2,0781
2	-13,114	DA	6	-9	0	4,24	18,7838
3	-10,41	DA	3,9	-4	0	6,915	54,6006
4	-6,504	DA	2,4	-3,2	0	4,135	19,8402
5	-3,077	MDA	1,8	0	0,9	4,463	49,3575



## II.5 Diéthyle phtalate $C_i = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-16,11	DA	8	-10	0,4	6,04	0,6291
2	-14,344	DA	6,5	-9	0	5,482	3,5415
3	-12,42	DA	6	-8	0	4,556	6,7541
4	-10,17	DA	3,8	-4,1	0	6,577	65,3853
5	-6,24	DA	2,4	-3,2	0	3,805	23,2473
6	-2,79	DA	1,8	0	0,9	4,108	50,097

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-14,1	DA	8	-10	0	4,168	2,2606
2	-12,537	DA	7	-8	0	4,637	14,3908
3	-11,37	DA	6,6	-7,5	0	3,967	25,7891
4	-10,257	DA	5,6	-7,2	0	3,165	10,3049
5	-9,1	DA	5	-4	0	5,332	26,3928
6	-6,58	DA	3,2	-2	0	5,148	26,168
7	-3,082	MDA	1,8	0	0,8	4,246	47,3874

### III ADSORPTION DU PHÉNOL DANS L'EAU ÉQUILIBRÉE AVEC UN ÉCOSOL SUR LE CHARBON ACTIF CECA TK

#### III.1 CECA TK dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-15,704	DA	8	-10	0	5,799	1,303
2	-14,414	DA	7	-10	0	4,511	4,2665
3	-13,244	DA	6,5	-9	0	4,353	7,0773
4	-10,784	DA	3,8	-4	0	7,35	59,6041
5	-6,524	DA	2,4	-3,3	0	4,034	15,9745
6	-2,984	MDA	1,8	0	0,9	4,345	35,8496

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
1	-15,721	DA	8	-10	0	5,816	2,8649
2	-14,551	DA	7	-10	0	4,651	9,3471
3	-12,871	DA	6,2	-8	0	5,01	14,8604
4	-10,291	DA	3,8	-4	0	6,816	67,6951
5	-6,331	DA	2,4	-3,3	0	3,792	21,1323
6	-2,881	MDA	1,8	0	0,9	4,209	50,4364

III.2 Point 1  $Q_a = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ 

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-15,06	DA	7	-10	0	5,172	1,6985
2	-13,23	DA	5,5	-8,7	0	4,698	12,2012
3	-10,17	DA	3,8	-4	0	6,686	36,9891
4	-6,63	DA	2,4	-3,2	0	4,293	24,1230
5	-2,76	MDA	1,8	0	0,9	4,06	37,9825

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-14,791	DA	7	-9,8	0	5,101	1,809
2	-13,05	DA	7	-9	0	4,14	6,8517
3	-12,09	DA	7	-9	0	3,158	4,8542
4	-10,35	DA	3,8	-4	0	6,881	54,6725
5	-6,54	DA	2,3	-3,2	0	4,28	29,2152
6	-2,85	MDA	1,8	0	0,9	4,17	49,7329

### III.3 Point 2 $Q_a = 5,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-14,851	DA	8	-10	0	4,931	0,2557
2	-11,461	DA	6	-3	0	8,721	5,6901
3	-7,56	DA	2,6	-1,8	0	6,942	42,3591
4	-2,49	MDA	1,9	0	0,7	3,589	24,1673

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-14,16	DA	8	-10	0	4,23	1,919
2	-12,75	DA	8	-8	0	4,829	3,4434
3	-11,761	DA	5	-6	0,9	5,604	5,739
4	-9,36	DA	3,5	-4	0	5,9	33,4085
5	-6,12	DA	2,4	-3	0	3,905	16,128
6	-2,79	MDA	1,8	0	1	4,235	38,5889

III.4 Point 3  $Q_a = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ 

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-7,506	DA	2,3	-3	0	5,773	21,032
2	-2,526	MDA	2	0	0,50	3,448	16,3014

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-16,12	DA	8	-9	1	6,818	0,4494
2	-13,12	DA	5	-7,2	0	6,19	7,3476
3	-9,429	DA	3,7	-4	0	5,91	19,0894
4	-6,339	DA	2,4	-3,2	0	3,928	13,9052
5	-2,719	MDA	1,9	0	0,7	3,858	28,5833

## IV ADSORPTION DU CHLOROPHÉNOL DANS L'EAU ÉQUILBRÉE AVEC UN ÉCOSOL SUR LES CINQ CHARBONS ACTIFS

### IV.1 CECA TK : $C_i = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ – $Q_a \approx 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

#### IV.1.1 Dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-15,704	DA	8	-10	0	5,799	1,303
2	-14,414	DA	7	-10	0	4,511	4,2665
3	-13,244	DA	6,5	-9	0	4,353	7,0773
4	-10,784	DA	3,8	-4	0	7,35	59,6041
5	-6,524	DA	2,4	-3,3	0	4,034	15,9745
6	-2,984	MDA	1,8	0	0,9	4,345	35,8496

#### IV.1.2 Après adsorption de 4-chlorophénol : $Q_a \approx 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-4,939	MDA	2,8	0	0,3	5,782	9,4231
2	-2,402	MDA	1,8	0	1,25	2,656	3,371

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-14,221	DA	7	-8,5	1	5,407	0,6632
2	-11,895	DA	4,4	-7	0	5,19	8,874
3	-9,135	DA	3,7	-4	0	5,591	15,4782
4	-6,285	DA	2,4	-3,3	0	3,736	10,5806
5	-2,656	MDA	1,9	0	0,8	3,927	24,794

## IV.2 CECA 25K : $C_i = 7.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} - Q_a = 1,19.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

### IV.2.1 Dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-12,68	DA	11	-11	0	1,7	1,9
2	-11,85	DA	8,5	-8,5	0	3,4	37,3
3	-10,43	DA	4,8	-5	0	5,7	48,9
4	-7,48	DA	3,1	-2,4	0	5,8	64,9
5	-2,75	MDA	1,8	0	0,9	4,1	64,4

### IV.2.2 Après adsorption de 4-chlorophénol : $Q_a = 1,19.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-14,251	DA	7	-10	0	4,344	0,3209
2	-12,271	DA	5	-8	0	4,464	1,6897
3	-6,481	DA	2,6	0	0,1	7,744	52,7191
4	-2,521	MDA	2	0	1	3,056	13,4053

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-13,74	DA	7	-10	0	3,823	1,6948
2	-12,121	DA	6	-8	0	4,247	3,8892
3	-7,861	DA	2,6	-2	0	7,063	59,9501
4	-2,281	MDA	1,8	0	0,9	3,668	39,3678

### IV.3 NORIT W35 : $C_i = 7.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ – $Q_a = 1,21.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

#### IV.3.1 Dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-12,93	DA	11	-11,5	0	1,4	4,4
2	-12,38	DA	9	-10	0	2,4	22,4
3	-11,55	DA	8	-8,3	0	3,3	11,0
4	-10,2	DA	4,2	-5	0	5,5	54,6
5	-7,13	DA	3,0	-3	0	4,7	34,0
6	-3,0	MDA	1,9	0	1,1	4,7	58,7

#### IV.3.2 Après adsorption de 4-chlorophénol : $Q_a = 1,21.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-11,615	DA	4	-5	0	7,108	5,027
2	-6,124	DA	2,7	-0,5	0	6,674	32,953
3	-2,187	MDA	1,8	0	1	2,734	13,3771

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-15,782	DA	10	-12	0	3,821	0,6624
2	-13,062	DA	6	-6	0	7,279	15,4154
3	-9,755	DA	4	-3,5	0	6,721	17,5426
4	-5,814	DA	2,7	0	0	6,899	70,766
5	-2,134	MDA	1,8	0	1	2,861	27,5773



#### IV.4 CECA CX : $C_i = 8.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} - Q_a = 1,17.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

##### IV.4.1 Dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-12,33	DA	10	-10,5	0	1,8	6,7
2	-11,35	DA	7	-7,5	0	3,9	22,5
3	-9,68	DA	5	-4	0	5,9	53,5
4	-6,86	DA	3	-3	0	4,4	74,1
5	-3,07	MDA	1,9	0	0,8	4,5	186,8

##### IV.4.2 Après adsorption de 4-chlorophénol : $Q_a = 1,17.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-14,069	DA	10	-9	0	5,122	0,6748
2	-12,194	DA	6	-7,5	0	4,838	4,6796
3	-10,027	DA	4	-4	0	6,476	16,0843
4	-5,899	DA	2,7	-0,7	0	6,169	115,1541
5	-2,142	MDA	1,8	0	0,7	3,128	99,626

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	-13,587	DA	10	-8	0	5,645	1,2723
2	-11,534	DA	5,5	-7,5	0	4,183	9,3754
3	-9,926	DA	4	-4	0	6,366	26,8017
4	-5,884	DA	2,7	-0,5	0	6,389	160,7809
5	-2,164	MDA	1,8	0	0,7	3,142	112,8162

### IV.5 CECA CN1-FF : $C_i = 8.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} - Q_a = 1,21.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

#### IV.5.1 Dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-12,66	DA	9	-8,5	0	4,214	14,0269
2	-11,7	DA	8,5	-8,5	0	3,247	15,0695
3	-10,676	DA	7,5	-7,5	0	3,236	11,2478
4	-9,026	DA	3,7	-4,0	0	5,471	77,4657
5	-6,016	DA	2,5	-3,0	0	3,698	78,649
6	-2,476	MDA	1,9	0	0,8	3,699	152,138

#### IV.5.2 Après adsorption de 4-chlorophénol : $Q_a = 1,21.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$

25 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-12,95	DA	7	-7	0	6,082	6,0516
2	-10,036	DA	3,5	-4	0	6,643	24,4028
3	-5,671	DA	2,7	-0,5	0	6,136	89,7186
4	-2,051	MDA	1,8	0	0,7	3,058	69,7522

350 °C

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	E/kT	$V_m (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
1	-14,8	DA	12	-10	0	4,834	5,0368
2	-13,814	DA	10	-9	0	4,864	8,0949
3	-11,624	DA	4	-5	0	7,117	38,05
4	-6,221	DA	2,7	-0,6	0	6,67	121,0436
5	-2,09	MDA	1,8	0	0,8	3,221	73,1649

# ***Annexe B***

## ANNEXE B

### PARAMÈTRES UTILISÉS POUR LA MODÉLISATION DES CHALEURS ISOSTÉRIQUES D'ADSORPTION $q_{st}$ À PARTIR DES DÉCOMPOSITIONS D'ISOTHERMES DÉRIVÉES

#### ADSORPTION DU PHÉNOL DANS L'EAU ÉQUILBRÉE AVEC UN ÉCOSOL SUR LE CHARBON ACTIF CECA TK

##### 1 CECA TK dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL

$$Q_0 = 5600 \text{ J.mol}^{-1}$$

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	$Q_1 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
1	-15,704	DA	8	10	0	15000
2	-14,414	DA	7	10	0	15000
3	-13,244	DA	6,5	9	0	14000
4	-10,784	DA	3,8	4	0	9000
5	-6,524	DA	2,4	3,3	0	8500
6	-2,984	MDA	1,8	0	0,9	1500

##### 2 Point 1 $Q_a = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$

$$Q_0 = 5600 \text{ J.mol}^{-1}$$

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	$Q_1 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
1	-15,06	DA	7	10	0	14000
2	-13,23	DA	5,5	8,7	0	12000
3	-10,17	DA	3,8	4	0	8500
4	-6,63	DA	2,4	3,2	0	8000
5	-2,76	MDA	1,8	0	0,9	2000

**3 Point 2  $Q_a = 5,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$** 

$Q_0 = 5600 \text{ J.mol}^{-1}$

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	$Q_1 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
1	-14,851	DA	8	10	0	15000
2	-11,461	DA	6	3	0	8200
3	-7,56	DA	2,6	1,8	0	7500
4	-2,49	MDA	1,9	0	0,7	1500

**4 Point 3  $Q_a = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$** 

$Q_0 = 5000 \text{ J.mol}^{-1}$

Domaine	$\ln(P/P_0)$	Modèle	r	$\ln(P^0/P_0)$	$\omega/kT$	$Q_1 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
1	-7,506	DA	2,3	3	0	7500
2	-2,526	MDA	2	0	0,50	1500

# ***Annexe C***

## **ANNEXE C**

### **RÉSULTATS DES INTÉGRATIONS DES INTENSITÉS DES DIFFÉRENTES MASSES EN ATCC-MS**

#### **I POLLUANTS PURS**

Le tableau des résultats est présenté sur la page suivante.

#### **II CHARBON ACTIF TK APRÈS ADSORPTION DE POLLUANT**

Ce traitement n'a été effectué que sur quatre échantillons :

- Les trois échantillons après adsorption de phénol : points 1, 2 et 3
- L'échantillon après adsorption de chlorophénol

Il n'a pas été effectué sur les deux autres échantillons (après adsorption d'acide phtalique et de diéthyle phtalate) vu la complexité des résultats.

Le tableau des résultats est présenté sur la troisième page de cette annexe.

## Annexe C

PHÉNOL seuil détection 1 % masse 94		CHLOROPHÉNOL seuil détection 1 % masse 127		ACIDE PHTALIQUE seuil détection 1 % masse 76		DIÉTHYLE PHTALATE seuil détection 1 % masse 149	
Masse	Intégrale	Masse	Intégrale	Masse	Intégrale	Masse	Intégrale
0	12,07	0	11,06	0	19,85	0	14,64
1	23,66	1	17,95	1	49,67	1	46,58
2	34,39	2	6,99	2	15,58	2	15,23
12	1,40	12	1,64	12	10,30	12	1,02
14	3,52	14	2,29	13	1,02	14	2,81
15	1,27	16	1,08	14	1,37	15	8,21
16	1,56	17	11,47	15	1,76	16	5,83
17	17,07	18	45,48	16	17,39	17	53,81
18	66,01	25	1,48	17	53,37	18	202,54
25	1,30	26	3,88	18	206,38	26	5,00
26	4,65	27	2,87	22	2,35	27	25,27
27	7,50	28	17,46	25	2,29	28	23,17
28	24,67	29	4,92	26	5,28	29	34,88
29	4,95	31	4,48	27	3,85	30	1,69
31	3,62	32	9,05	28	39,20	31	3,00
32	4,39	35	2,26	29	3,06	32	2,83
34	1,49	36	7,97	31	1,77	34	1,75
36	1,39	37	10,27	32	4,46	37	1,12
37	7,81	38	13,58	33	2,06	38	2,18
38	12,23	39	25,47	34	5,18	39	7,92
39	39,18	40	1,43	36	3,73	41	1,10
40	22,37	42	1,06	37	21,28	43	4,83
41	1,41	46	6,75	38	28,67	44	2,01
42	1,51	47	1,50	39	4,50	45	3,43
43	1,34	48	1,07	41	1,19	50	15,53
46	1,27	49	3,65	43	1,81	51	8,56
47	9,02	50	6,63	44	82,39	52	2,68
49	1,70	51	3,40	45	2,61	53	1,34
50	7,38	53	6,41	48	1,51	63	1,10
51	6,86	55	1,92	49	8,84	65	16,59
53	4,36	60	1,73	50	72,26	66	4,85
55	12,20	61	5,50	51	10,36	74	3,70
61	2,66	62	6,98	52	10,67	75	3,13
62	3,54	63	15,57	53	2,27	76	16,27
63	6,61	64	24,07	60	1,47	77	12,05
65	29,08	65	52,74	61	3,57	78	1,32
66	40,23	66	3,79	62	1,84	91	1,44
67	2,44	72	1,47	63	1,74	93	9,81
68	1,28	73	9,22	64	1,12	104	9,21
74	1,92	74	3,61	65	1,62	105	19,63
93	1,30	75	4,85	66	1,25	106	2,78
94	100,00	89	1,47	73	5,91	121	7,12
95	5,42	92	3,59	74	20,44	122	5,59
		93	4,48	75	9,96	132	1,80
		99	6,53	76	100,00	149	100,00
		100	14,38	77	20,20	150	10,99
		101	2,55	78	2,71	151	1,03
		102	4,73	104	87,16	176	9,10
		127	100,00	105	18,18	177	21,53
		130	31,18	106	1,31	178	3,41
		131	1,52	116	1,19		
				122	9,32		
				148	16,47		
				149	1,31		



PHÉNOL pt 1 seuil détection 5 % masse 94		PHÉNOL pt 2 seuil détection 5 % masse 94		PHÉNOL pt 3 seuil détection 1 % masse 94		CHLOROPHÉNOL seuil détection 1 % masse 149			
Masse	Intégrale	Masse	Intégrale	Masse	Intégrale	Masse	Intégrale	Masse	Intégrale
1	77,8	1	26,02	1	41,82	1	43,95	101	2,35
2	76,9	2	66,68	2	35,39	2	198,28	102	4,48
12	118,7	12	31,57	12	10,63	12	13,22	107	1,60
13	5,2	14	9,52	13	1,16	14	4,78	108	1,64
14	27,7	15	12,77	14	4,37	15	4,96	127	100,00
15	26,6	16	51,07	15	5,93	16	28,90	129	29,93
16	193,9	17	87,58	16	21,51	17	27,29	131	1,25
17	308,8	18	362,25	17	33,54	18	118,05	138	7,21
18	1265,0	19	12,82	18	129,79	22	6,43		
22	30,7	22	7,37	22	4,36	25	1,95		
25	6,2	26	15,51	25	1,95	26	6,42		
26	40,0	27	17,47	26	7,65	27	4,09		
27	27,4	28	236,49	27	11,07	28	132,37		
28	844,3	29	19,60	28	71,29	29	8,70		
29	44,8	31	22,74	29	8,59	31	4,79		
30	7,1	33	5,68	30	1,76	32	6,98		
31	17,6	37	10,26	31	4,83	34	51,47		
35	10,8	38	15,08	32	1,49	35	14,95		
37	14,6	39	49,47	36	1,80	36	84,80		
38	19,9	40	24,18	37	10,27	37	12,52		
39	67,5	41	7,12	38	15,95	38	39,04		
40	26,0	43	10,79	39	48,59	39	30,26		
41	23,9	44	266,81	40	26,38	40	2,73		
42	14,3	45	12,16	41	3,09	41	1,63		
44	1096,9	47	8,02	42	2,72	42	1,77		
45	15,3	50	12,84	43	6,86	43	5,27		
46	5,7	51	13,69	44	60,59	44	54,04		
47	8,6	52	6,42	45	5,56	45	27,06		
49	5,1	53	6,78	46	1,24	46	5,85		
50	23,8	54	7,95	47	8,23	47	1,91		
51	27,0	55	15,00	48	1,08	48	1,10		
52	19,3	59	20,00	49	2,16	49	4,03		
53	11,9	62	5,03	50	9,50	50	7,81		
54	26,5	63	10,11	51	9,25	51	4,30		
55	22,5	65	32,28	52	2,64	53	6,88		
56	8,2	66	44,60	53	5,36	54	2,94		
57	11,0	77	5,48	55	13,38	55	2,65		
62	6,0	78	15,02	57	1,48	60	1,84		
63	13,5	94	100,00	61	3,33	61	6,01		
64	8,7	95	5,83	62	4,54	62	7,56		
65	33,3			63	8,42	63	16,69		
66	44,7			64	3,69	64	21,79		
71	5,3			65	31,99	65	53,29		
74	6,3			66	46,94	66	6,01		
77	15,6			67	2,93	72	1,41		
78	51,6			68	1,41	73	9,23		
79	5,1			69	1,75	74	3,73		
80	8,5			71	1,82	75	4,90		
82	10,8			74	2,48	77	5,41		
83	7,0			75	1,13	78	5,41		
84	11,7			77	1,55	89	1,30		
91	12,3			78	4,73	92	3,30		
92	9,8			79	1,14	93	3,91		
94	100,0			84	2,49	94	33,59		
				91	1,04	95	4,48		
				94	100,00	99	6,63		
				95	5,62	100	13,66		

# ***Bibliographie***

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ASHWORTH F. (1951)** - *Advances in electronics*, Academic Press, New York, 3, 1.
- BAILEY S.W. (1980)** - Structures of layer silicates, in: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray indentification*, Brindley G.W. et Brown G. ed., Mineralogical Society, Monograph 5, 1-123.
- BANSAL R.C., DHAMI T.L., PARKASH S. (1978)** - Surface characteristics and surface behaviour of polymer carbons. II: adsorption of water vapor, *Carbon*, **16**, 389-395.
- BANSAL R.C., DONNET J.-B. et STOECKLI F. (1988)** - *Active carbon*, Marcel Dekker, New York and Basel, 482 pages.
- BARRETT E.P, JOYNER L.G. et HALENDA P.H. (1951)** - Determination of pores volumes and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373.
- BARTON S.S., EVANS M.J.B., HOLLAND J. et KORESH J.E. (1984)** - Water and cyclohexane vapour adsorption and oxidized porous carbon, *Carbon*, **22**, 265-272.
- BEEBE R.A. (1943)** - *Handbuch der Katalyse*, Springer, Vienna, Austria, **4**, 473.
- BÉREND I. (1991)** - *Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95*, Thèse Doct. INPL, Nancy, 332 pages.
- BÉREND I., CASES J.M., FRANÇOIS M., URIOT J.P., MICHOT L.J., MASON A. et THOMAS F. (1995)** - Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. the  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$  exchanged forms, *Clays & Clay Miner*, **43**, 324-336.
- BERTOLINI G. et DESAULTY D. (1994)** - Les déchets, in: *L'environnement en France*, Édition 1994-1995, Institut français de l'environnement, Dunod.
- BOEHM H.P., DIEHL E., HECK W. et SAPPOK R. (1964)** - Surface oxides of carbon, *Angew. Chem. internat. Edit.*, **3**, 669-677.
- BOEHM H.P. (1966)** - Chemical identification of surface groups, in: *Advances in catalysis*, Eley D.D., Pines H. et Weisz P.B. ed., Academic Press, New York and London, **16**, 179-274.
- BOEHM H.P. (1994)** - Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, **32**, 759-769.
- BRUNAUER S., EMMETT P.H. et TELLER E. (1938)** - Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309.
- BRUNAUER S. (1943)** - *The adsorption of gazes and vapors*, Princeton University Press, Princeton, New York.
- CAPPELLE P. (1987)** - *Propriétés de surface du chromate, du sulfate et du molybdate de plomb*, Thèse de Docteur d'État, Université de Louvain-la-neuve, 123 pages.
- CASES J.M. et MUTAFTSCHIEV B. (1968)** - Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkylamine à l'interface solide-liquide, *B. Surf. Sci*, **9**, 57.

## Références bibliographiques

- CASES J.M. (1979)** - Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide-liquide : thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants, *Bull. Minéral.*, **102**, 684-707.
- CASES J.M. et FRANÇOIS M. (1982)** - Étude des propriétés de l'eau au voisinage des interfaces, *Agronomie*, **2**, 931-939.
- CASES J.M. (1990)** - *Cours de thermodynamique statistique et équilibre entre phases*, Cours ENSG Nancy, 3<sup>ème</sup> année.
- CASES J.M., GRILLET Y., FRANÇOIS M., MICHOT L., VILLIÉRAS F. et YVON J. (1991)** - Evolution of porous structure and surface area of palygorskite under vacuum thermal treatment, *Clays & Clay Miner.*, **39**, 191-201.
- CASES J.M., BÉREND I., BESSON G., FRANÇOIS M., URIOT J.P. et POIRIER J.E. (1992)** - Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 1. the sodium-exchanged form, *Langmuir*, **8**, 2730-2739.
- CASES J.M. et VILLIÉRAS F. (1992)** - Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactant adsorption-adsorption on heterogeneous surfaces, *Langmuir*, **8**, 1251-1264.
- CASES J.M., BÉREND I., FRANÇOIS M., URIOT J.P., MICHOT L.J. et THOMAS F. (1997)** - Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 3. the Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> exchanged forms, sous presse *Clays & Clay Miner.*
- CATURLA F., MARTIN-MARTINEZ J.M., MOLINA-SABIO M, RODRIGUEZ-REINOSO F. et TORREGROSA R. (1988)** - Adsorption of substituted phenols on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 528-534.
- CHEREL TASSOU A. (1991)** - *Étude de la rétention de micropolluants organiques par de nouveaux géomarériaux adsorbants à base de charbon actif*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 133 pages.
- CHGOURA M. (1987)** - *Adsorption par des charbons actifs de molécules organiques à partir de solutions aqueuses*, Thèse de doctorat, Université de Provence, 188 pages.
- CLÉMENT C. (1988)** - *Étude de coulils hydrauliques pour la rétention de cations polluants : Pb, Cd, Hg, Sr, Cs*, Thèse de docteur ingénieur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, section Géologie de l'ingénieur, 150 pages.
- COOKSON J.T. (1978)** - Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in: *Carbon adsorption handbook*, Cheremisinoff P.N. et Ellerbusch F. ed., Ann Arbor Science, Chap. 7, 241-279.
- DE BOER J.H., LIPPENS B.C., LINSSEN B.G. BROKHOFF J.C.P., VAN DER HEUVEL A. et OSINGA T.J. (1966)** - The t-curve of multimolecular N<sub>2</sub> adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 405-414.
- DELINEAU T. (1994)** - *Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et application*, Thèse Doct. INPL, Nancy, 627 pages.
- DERYLO-MARCZEWSKA A. (1993)** - Analysis of the adsorption equilibrium for the system dilute aqueous solution of dissociating organic substance-activated carbon, *Langmuir*, **9**, 2344-2350.

- DUBININ M.M., ZAVERINA E.D. et SERPINSKY V.V. (1955)** - *J. Chem. Soc.*, 1760.
- DUBININ M.M. (1966)** - Porous structure and adsorption properties of active carbons, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, Walker P.L. ed., Marcel Dekker, New York, 2, 51.
- DUBININ M.M. (1980)** - Water vapor adsorption and the microporous structure of carbonaceous adsorbents, *Carbon*, 18, 355-364.
- DUBININ M.M. et SERPINSKY V.V. (1981)** - Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents, *Carbon*, 19, 402-403.
- DUBININ M.M., NIKOLAEV K.M., PETUKHOVA G.A. et POLYAKOV N.S. (1984)** - *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 743.
- FOLLIOT A. (1982)** - Le ciment, in: *Le béton hydraulique*, Baron J. et Sauterey R. ed., Presse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, Chapitre 1, 19-37.
- FOLLIOT A. et BUIL M. (1982)** - La structuration progressive de la pierre de ciment, in: *Le béton hydraulique*, Baron J. et Sauterey R. ed., Presse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, Chapitre 12, 223-236.
- FOURNEL-BÉREND I. (1985)** - *GAETAN. Gravimétrie d'Adsorption d'Eau et de ThermoAnalyse*, DEA INPL, Nancy, 100 pages.
- GARTEN V.A. et WEISS D.E. (1957)** - The ion and electron-exchange properties of activated carbon in relation to its behavior as a catalyst and adsorbent, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 7, 69.
- GARTEN V.A. et WEISS D.E. (1957)** - *Austral. J. Chem.*, 10, 309.
- GRAHAME D.C. (1947)** - The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chem. Rev.*, 41, 441-501.
- GREGG S.J. et SING K.S.W. (1982)** - *Adsorption, surface area and porosity*, 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, London, 303 pages.
- GRILLET Y., CASES J.M., FRANÇOIS M., ROUQUEROL J. et POIRIER J.E. (1988)** - Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment, *Clays & Clay Miner.*, 36, 233-242.
- GRILLET Y., LLEWELLYN P.L., KENNY M.B., ROUQUEROL F. et ROUQUEROL J. (1993)** - Evaluation of the n-nonane preadsorption method with a well characterized model adsorbent: Silicalite-I, *Pure & Appl. Chem.*, 65, 2157-2167.
- HARKINS W.D. et JURA G. (1944)** - An absolute method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1362.
- JOHNSON R.E. (1984)** - A thermodynamic description of the double layer surrounding hydrous oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 100, 540-554.
- KISELEV A.V. et KOVALEVA N.V. (1956)** - *Zh. Fiz. Khim.*, 30, 2775.
- KRAEHEBUEHL F., QUELLET C., SCHMITTER B. et STOECKLI H.F. (1986)** - The relationship between immersion calorimetry and the parameters of water adsorption isotherm on active carbons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82, 3439-3445.
- MARGAT J. (1990)** - Les gisements d'eau souterraine, *La Recherche*, 21, 221, 590-596.

- MASS SPECTRAL DATA (1948)** - *American Petroleum Institute Research Project*, **44**.
- MATTSON J.S. et MARK H.B (1971)** - *Activated carbon: Surface chemistry and adsorption from solution*, Marcel Dekker, New York, 237 pages.
- MICHOT L. (1990)** - *Propriétés physicochimiques superficielles du talc et de la chlorite*, Thèse Doct. INPL, Nancy, 285 pages.
- MICHOT L., FRANÇOIS M. et CASES J.M. (1990)** - Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure, *Langmuir*, **6**, 677-681.
- MICHOT L.J., VILLIÉRAS F., FRANÇOIS M., YVON J., LE DRED R. et CASES J.M. (1994)** - The structural microscopic hydrophilicity of talc, *Langmuir*, **10**, 3765-3773.
- MOREL R. (1957)** - Thèse Doct. Scien., Paris.
- NEWMAN A.C.D. et BROWN G. (1987)** - The chemical constitution of clays, in: *Chemistry of clays and clay minerals*, Newman A.C.D. ed., Mineralogical Society, Longman Scientific & Technical, London, 1-128.
- PARTYKA S., ROUQUEROL F. et ROUQUEROL J. (1979)** - Calorimetric determination of surface areas. Possibilities of a modified Harkins et Jura procedure, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 21-31.
- PELLETIER M. (1993)** - *Étude de la rétention des phtalates sur de nouveaux géomatériaux, les ÉCOSOLS*, DEA Géosciences de l'environnement, Universités d'Aix-Marseille III, Nancy, Paris VI, Paris VII et Toulouse III, 35 pages.
- PEIXOTO J.P. et OORT A. (1990)** - Le cycle de l'eau et le climat, *La Recherche*, **21**, 221, 570-579.
- PIERCE C. et SMITH R.N. (1950)** - *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 784.
- PIERCE C., SMITH R.N., WILEY J.K. et CORDER H.J. (1951)** - *Am. Chem. Soc.*, **73**, 4551.
- PIERCE C. (1953)** - Computation of pore size from physical adsorption data, *J. Phys. Chem.*, **57**, 149-152.
- POIRIER J.E., FRANÇOIS M., CASES J.M. et ROUQUEROL F. (1987)** - Study of water adsorption on Na-montmorillonite: New data owing to the use of a continuous procedure, in: *Fundamentals of adsorption*, Liapis A.T. ed., AIChE, New York, 473-482.
- PONS C.H., ROUSSEAU F. et TCHOUBAR D. (1981)** - Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites - I. Étude du système eau-montmorillonite Na en fonction de la température, *Clay Miner.*, **16**, 23-42.
- PONS C.H., ROUSSEAU F. et TCHOUBAR D. (1982)** - Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites - II. Étude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température, *Clay Miner.*, **17**, 327-338.
- PURI B.R., MURARI K. et SINGH D.D. (1961)** - The sorption of water vapor by charcoal as influenced by surface oxygen complexes, *J. Phys. Chem.*, **65**, 37-39.
- PURI B.R. (1966)** - Chemisorbed oxygen evolved as carbon dioxide and its influence on surface reactivity of carbons, *Carbon*, **4**, 391-400.
- PURI B.R. (1970)** - Surface complexes on carbon, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, Walker P.L. ed., Marcel Dekker, New York, **6**, 191-282.

- REGOURD M. (1982)** - L'hydratation du ciment Portland, in: *Le béton hydraulique*, Baron J. et Sauterey R. ed., Presse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, Chapitre 11, 193-221.
- RIVIN D. (1962)** - The Fourth Rubber Tech. Conf. London, 1.
- ROUQUEROL J. (1968)** - in: *Techniques de l'Ingénieur*, 5, 3645.
- ROUQUEROL J. (1972)** - *Calorimétrie d'adsorption aux basses températures. I : Thermochimie*, CNRS Publ., Paris, 538 pages.
- ROUQUEROL J., ROUQUEROL F., GRILLET Y. et WARD R.J. (1985)** - A critical assessment of quasi equilibrium gas adsorption techniques in volumetry, gravimetry, calorimetry, in: *Characterization of porous solids*, Unger K.K. ed., Elsevier, Amsterdam, 67-75.
- ROUQUEROL J., BORDÈRE S. et ROUQUEROL F. (1992)** - Controlled rate evolved gas analysis: recent experimental set-up and typical results, *Thermochimica Acta*, 203, 193-202.
- RUDZINSKI W. et EVERETT D.H. (1992)** - *The adsorption of gases on heterogeneous surfaces*, Rudzinsky W. and Everett D.H. ed., Academic Press.
- SCHERRER P. (1918)** - Bestimmung der grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, *Nach. Ges. Wiss. Göttingen*, 2, 96-100.
- SING K.S.W. (1982)** - Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure and Appl. Chem.*, 54, 2201-2218.
- SING K.S.W., EVERETT D.H., HAUL R.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI R.A., ROUQUEROL J., ROUQUEROL F. et SIEMIENIEWSKA T. (1985)** - Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Appl. Chem.*, 57, 603-619.
- STOECKLI H.F., KRAEHENBUEHL F. et MOREL D. (1983)** - The adsorption of water by active carbons, in relation to the enthalpy of immersion, *Carbon*, 21, 589-591.
- STUMM W. et MORGAN J.J. (1981)** - *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & sons, New York, 143.
- TAYLOR H.F.W. (1990)** - *Cement chemistry*, Academic Press, London.
- THÉBAULT P. (1978)** - *Élimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface : rôle et efficacité des coagulants minéraux*, Thèse de Docteur-Ingénieur de l'INPL, Nancy, 261 pages.
- VAN DRIEL J. (1983)** - Surface chemistry of activated carbon, in: *Activated carbon... a fascinating material*, Capelle A. et de Vooy F. ed., Norit N.V., Amersfoort, The Netherlands, 40-57.
- VILLIÉRAS F., CASES J.M., FRANÇOIS M., MICHOT L. et THOMAS F. (1992)** - Texture and surface energetic heterogeneity of solid from modelling of low pressure gas adsorption isotherms, *Langmuir*, 8, 1789-1795.
- VILLIÉRAS F. (1993)** - *Étude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique*, Thèse Doct. INPL, Nancy, 568 pages.
- VILLIÉRAS F., MICHOT L.J., CASES J.M., FRANÇOIS M. et RUDZINSKI W. (1996)** - An improved DIS method to study surface heterogeneity of clay minerals, *Langmuir*, in press.

*Références bibliographiques*

**VOLL M. et BOEHM H.P. (1971)** - *Carbon*, **9**, 481.

**WALKER P.L., AUSTIN L.G. et TIETJEN J.J. (1964)** - *Proceedings of Symposium on Carbon*, Tokyo, VIII-12.

**WHEELER A. (1951)** - in: *Advances in Catalysis*, Frankenburg V.G. et Rideal E.K. ed., Academic Press, New York, **3**, 250-326.

**YVON J., THOMAS F., VILLIÉRAS F. et MICHOT L.J. (1994)** - Surface-activity of water, in: *Powder technology and pharmaceutical processes*, Chulia D., Deleuil M., Pourcelot Y. ed., Elsevier, Amsterdam, 79-113.

**ZAWADSKI J. (1989)** - Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, Walker P.L. ed., Marcel Dekker, New York, **21**, 147-380.



# ***Liste des illustrations***

# LISTE DES ILLUSTRATIONS

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Composition des déchets municipaux (Mt/an).....	3
Figure 1.2 :	Composition des déchets industriels (Mt/an).....	4
Figure 1.3 :	Les filières d'élimination des déchets industriels spéciaux .....	5
Figure 3.1 a :	Structure de base des phyllosilicates .....	12
Figure 3.1 b :	Structure de base d'une montmorillonite .....	12
Figure 3.2 :	Structure du graphite .....	22
Figure 3.3 :	Représentation schématique de la microstructure d'un charbon actif .....	23
Figure 3.4 :	Groupes fonctionnels contenant de l'oxygène susceptibles d'être présents en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs .....	25
Figure 3.5 :	Structures de type pyrone susceptibles d'être présentes en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs .....	28
Figure 4.1 :	Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption-désorption.....	36
Figure 4.2 :	Les six types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC .....	37
Figure 4.3 :	Schéma de principe de la comparaison d'isothermes.....	39
Figure 4.4 :	Évolution du ménisque lors de l'adsorption-désorption sur un solide mésoporeux .....	40
Figure 4.5 :	Principe de la méthode de HARKINS et JURA.....	47
Figure 4.6 :	Schéma de la double couche électrochimique.....	49
Figure 4.7 :	Les quatre bases utilisées pour la neutralisation .....	50
Figure 4.8 :	Détermination du volume à l'équivalence à partir d'une courbe de neutralisation .....	51
Figure 4.9 :	Principe de la procédure en batch utilisée pour le tracé des isothermes d'adsorption .....	54
Figure 4.10 :	Erreurs relatives sur la concentration d'équilibre et la quantité adsorbée sur une isotherme d'adsorption .....	55
Figure 4.11 :	Les différentes transitions électroniques possibles du benzène .....	56
Figure 5.1 :	Courbes granulométriques des ÉCOSOLS 2E0, 2E20 et 2E40 après broyage (conditionnement de 30 min dans l'eau déminéralisée suivi de 10 min d'ultrasons) .....	66
Figure 6.1 :	Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite brute SOLÉTANCHE.....	72

Liste des illustrations

Figure 6.2 :	Spectre infrarouge de la bentonite brute SOLÉTANCHE obtenu par spectroscopie infrarouge à transmission.....	72
Figure 6.3 :	Spectre infrarouge de la bentonite brute SOLÉTANCHE obtenu par spectroscopie infrarouge associée à la réflexion diffuse .....	73
Figure 6.4 :	Spectre de diffraction des rayons X de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE.....	74
Figure 6.5 :	Spectre infrarouge de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE obtenu par spectroscopie infrarouge associée à la réflexion diffuse .....	75
Figure 6.6 :	MEB de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE .....	76
Figure 6.6 bis :	Analyses ponctuelles de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE obtenue par fluorescence d'émission X .....	77
Figure 6.7 :	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE .....	79
Figure 6.8 :	t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE.....	79
Figure 6.9 :	Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE .....	81
Figure 6.10 :	Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite Na du Wyoming .....	81
Figure 6.11 :	Cycles d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE .....	81
Figure 6.12 :	Spectres de diffraction des rayons X en atmosphère contrôlée de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE pour des $P/P_0 \leq 0,4$ .....	82
Figure 6.13 :	Spectres de diffraction des rayons X en atmosphère contrôlée de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE pour des $P/P_0 \geq 0,6$ .....	83
Figure 6.14 :	Enthalpie d'immersion en fonction de la pression relative de prérecouvrement de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE.....	84
Figure 6.15 :	Profils de température au cours des ATCC des cinq charbons actifs.....	86
Figure 6.16 :	Évolution des masses 2, 18, 28 et 44 en fonction de la température lors des analyses thermiques à cinétique contrôlée des différents charbons actifs .....	87
Figure 6.17 :	Évolution de la masse 28 et des composantes recalculées CO et N <sub>2</sub> en fonction de la température lors des analyses thermiques à cinétique contrôlée des différents charbons actifs .....	88
Figure 6.18 :	Spectres infrarouges des différents charbons actifs obtenus par spectroscopie infrarouge associée à la réflexion diffuse .....	91
Figure 6.19 :	Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur les cinq charbons actifs .....	93

Figure 6.20 :	t-plots relatifs aux isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur les cinq charbons actifs .....	94
Figure 6.21 :	Répartition en taille des mésopores (modèle de pores à parois cylindriques) déduits des isothermes de désorption d'azote à 77 K sur les cinq charbons actifs.....	95
Figure 6.22 a :	Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K sur les cinq charbons actifs .....	97
Figure 6.22 b :	Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K sur les cinq charbons actifs (en $\ln(P/P_0)$ ).....	97
Figure 6.23 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif TK lavé .....	98
Figure 6.24 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif 25K lavé .....	99
Figure 6.25 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif W35 lavé.....	99
Figure 6.26 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif CX lavé.....	100
Figure 6.27 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle du charbon actif CN1-FF lavé .....	100
Figure 6.28 :	Comparaison des isothermes dérivées d'argon obtenues sur les cinq charbons actifs .....	101
Figure 6.29 :	Isothermes d'adsorption-désorption d'eau à 303 K sur les cinq charbons actifs .....	104
Figure 6.30 :	Modélisation des isothermes d'adsorption d'eau à 303 K sur les cinq charbons actifs par l'équation de DUBININ-SERPINSKY .....	107
Figure 6.31 :	Évolution du potentiel $\zeta$ du charbon TK en fonction du pH .....	112
Figure 6.32 :	Évolution du potentiel $\zeta$ du charbon 25K en fonction du pH .....	112
Figure 6.33 :	Évolution du potentiel $\zeta$ du charbon W35 en fonction du pH.....	112
Figure 6.34 :	Évolution du potentiel $\zeta$ du charbon CX en fonction du pH.....	113
Figure 6.35 :	Évolution du potentiel $\zeta$ du charbon CN1-FF en fonction du pH .....	113
Figure 6.36 :	Spectre de diffraction des rayons X de l'ÉCOSOL 2E0 .....	116
Figure 6.37 :	Spectre infrarouge de l'ÉCOSOL 2E0 obtenu par spectroscopie infrarouge associée à la réflexion diffuse .....	116
Figure 6.38 :	Analyse thermogravimétrique de l'ÉCOSOL 2E0.....	117
Figure 6.39 :	Analyse thermique différentielle de l'ÉCOSOL 2E0.....	117
Figure 6.40 :	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur l'ÉCOSOL 2E0 .....	118
Figure 6.41 :	t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur l'ÉCOSOL 2E0.....	118

Liste des illustrations

Figure 6.42 :	Répartition en taille des mésopores (modèle de pores à parois cylindriques) déduits de l'isotherme de désorption d'azote à 77 K sur l'ÉCOSOL 2E0 .....	119
Figure 7.1 :	Isotherme d'adsorption du phénol dans l'eau déminéralisée sur la montmorillonite purifiée.....	122
Figure 7.2 :	Isothermes d'adsorption du phénol sur le charbon actif CECA TK .....	123
Figure 7.3 :	Isothermes d'adsorption du phénol sur les ÉCOSOLS .....	125
Figure 7.4 :	Isothermes d'adsorption du phénol sur le charbon actif CECA TK et sur les ÉCOSOLS .....	125
Figure 7.5 :	Comparaison des isothermes d'adsorption du phénol sur les ÉCOSOLS normées par rapport à la teneur en charbon actif avec celle obtenue sur le charbon actif dans une eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	126
Figure 7.6 :	Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol sur le charbon actif CECA TK.....	128
Figure 7.7 :	Comparaison des isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sur le charbon actif CECA TK .....	129
Figure 7.8 :	Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol dans une solution sodique à $\text{pH} \approx 11,5$ sur le charbon actif CECA TK .....	130
Figure 7.9 :	Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol sur les ÉCOSOLS.....	131
Figure 7.10 :	Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol sur le charbon actif CECA TK et sur les ÉCOSOLS .....	131
Figure 7.11 :	Comparaison des isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol sur les ÉCOSOLS normées par rapport à la teneur en charbon actif avec celle obtenue sur le charbon actif dans une eau équilibrée avec un ÉCOSOL ....	132
Figure 7.12 :	Spectre UV d'une solution à $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ de diéthyle phtalate dans l'eau ultra-pure .....	133
Figure 7.13 :	Chromatogramme d'une solution à $5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ de diméthyle phtalate dans l'eau ultra-pure.....	133
Figure 7.14 :	Chromatogramme d'une solution à $5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ de diéthyle phtalate dans l'eau ultra-pure.....	134
Figure 7.15 :	Chromatogramme d'une solution à $2.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ de dibutyle phtalate dans l'eau ultra-pure.....	134
Figure 7.16 :	Chromatogramme ( $\lambda_b = 229 \text{ nm}$ ) de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ....	135
Figure 7.17 :	Évolution dans le temps du chromatogramme ( $\lambda_b = 229 \text{ nm}$ ) d'une solution à $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ de diéthyle phtalate dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	136

Figure 7.18 :	Évolution dans le temps du chromatogramme ( $\lambda_B = 229$ nm) d'une solution à $10^{-4}$ mol.l <sup>-1</sup> de diéthyle phtalate maintenue à pH $\approx$ 12 par ajout de soude concentrée.....	137
Figure 7.19 :	Chromatogramme d'une solution à $10^{-4}$ mol.l <sup>-1</sup> d'acide phtalique dans l'eau ultra-pure.....	137
Figure 7.20 :	Évolution dans le temps du chromatogramme ( $\lambda_B = 229$ nm) d'une solution à $10^{-4}$ mol.l <sup>-1</sup> de diméthyle phtalate maintenue à pH $\approx$ 12 par ajout de soude concentrée.....	139
Figure 7.21 :	Évolution dans le temps du chromatogramme ( $\lambda_B = 229$ nm) d'une solution à $2 \cdot 10^{-5}$ mol.l <sup>-1</sup> de dibutyle phtalate maintenue à pH $\approx$ 12 par ajout de soude concentrée.....	139
Figure 7.22 :	Isothermes d'adsorption de l'acide phtalique dans l'eau déminéralisée et des produits de dégradation du diéthyle phtalate dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur le charbon actif CECA TK.....	141
Figure 7.23 :	Isothermes d'adsorption des produits de dégradation du diéthyle phtalate sur les ÉCOSOLS.....	142
Figure 7.24 :	Comparaison des isothermes d'adsorption des produits de dégradation du diéthyle phtalate sur les ÉCOSOLS normées par rapport à la teneur en charbon actif avec celles obtenues sur le charbon actif.....	143
Figure 8.1 :	Comparaison des différentes isothermes d'adsorption sur le charbon actif TK, dans l'eau déminéralisée, retracées dans le repère $Q_a = f[\ln(C/C_0)]$ .....	146
Figure 8.2 :	Méthodologie utilisée pour l'étude des modifications de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de polluants.....	147
Figure 8.3 :	Profil de température au cours des analyses thermiques à cinétique contrôlée du charbon actif TK après adsorption de différents polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	149
Figure 8.4 :	Évolutions des principales masses en fonction de la température lors des ATCC du charbon actif TK lavé et préalablement équilibré avec un ÉCOSOL.....	150
Figure 8.5 :	Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	151
Figure 8.6 :	Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	152

Liste des illustrations

Figure 8.7 :	Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption d'acide phtalique dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	153
Figure 8.8 :	Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de diéthyle phtalate dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	154
Figure 8.9 a :	Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K sur le charbon actif TK après adsorption de différents polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	156
Figure 8.9 b :	Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K sur le charbon actif TK après adsorption de différents polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL (en $\ln(P/P_0)$ ) .....	156
Figure 8.10 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK.....	157
Figure 8.11 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	157
Figure 8.12 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de phénol dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	158
Figure 8.13 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de 4-chlorophénol dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	158
Figure 8.14 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption d'acide phtalique dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	159
Figure 8.15 :	Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de diéthyle phtalate dans de l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	159
Figure 8.16 :	Comparaison des modifications de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de différents polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	160
Figure 8.17 :	Isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif TK dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	164
Figure 8.18 :	Profil de température au cours des analyses thermiques à cinétique contrôlée du charbon actif TK après adsorption de quantités croissantes de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	165

Figure 8.19 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL – point 1 ..... 166

Figure 8.20 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL – point 2 ..... 166

Figure 8.21 : Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL – point 3 ..... 167

Figure 8.22 : Relation entre la quantité de phénol adsorbé et l'intégrale sur toute la durée de l'analyse de l'intensité instantanée de la masse 94 ( $I_{94}$ ) ..... 167

Figure 8.23 : Évolution des températures de début et de maximum de désorption du phénol en fonction de la quantité préalablement adsorbée sur le charbon actif TK ..... 168

Figure 8.24 : Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K du charbon actif TK après adsorption de quantités croissantes de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ..... 169

Figure 8.25 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL - point 1 ..... 170

Figure 8.26 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL - point 2 ..... 170

Figure 8.27 : Analyse de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK après adsorption de phénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL - point 3 ..... 171

Figure 8.28 : Évolution des modifications de l'hétérogénéité énergétique et superficielle du charbon actif TK en fonction de la quantité de phénol adsorbée dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL ..... 171

Figure 8.29 : Enthalpies d'adsorption d'argon en fonction du degré de recouvrement mesurées par microcalorimétrie d'adsorption d'argon à 77 K sur le charbon actif TK équilibré avec un ÉCOSOL avant et après adsorption de phénol ..... 175

Figure 8.30 : Résultat de la normalisation par rapport au volume de monocouche du charbon actif initial de la courbe enthalpie d'adsorption d'argon en fonction du degré de recouvrement du point 1 ..... 176



Liste des illustrations

Figure 8.31 :	Comparaison des courbes ( $\theta, Q_{st}$ ) calculées à partir des décompositions d'isothermes dérivées avec celles expérimentales obtenues par microcalorimétrie d'adsorption d'argon sur le charbon actif TK équilibré avec un ÉCOSOL avant et après adsorption de phénol.....	177
Figure 8.32 :	Relation entre le paramètre $Q_1$ et la valeur de $\ln(P^0/P_0)$ utilisés pour chaque domaine modélisé par une isotherme de DUBININ-ASTHAKOV ...	176
Figure 8.33 :	Comparaison des différentes isothermes d'adsorption sur le charbon actif TK, dans l'eau déminéralisée et dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, retracées en quantités adsorbées par $m^2$ de surface spécifique ..	179
Figure 8.34 :	Comparaison des différentes isothermes d'adsorption sur le charbon actif TK, dans l'eau déminéralisée, retracées dans le repère $V_a = f[\ln(C_e/C_s)]$ .....	180
Figure 9.1 :	Isothermes d'adsorption du phénol dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs .....	184
Figure 9.2 :	Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs.....	184
Figure 9.3 :	Comparaison des isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée obtenues sur les cinq charbons actifs, retracées dans le repère $Q_a = f[\ln(C_e/C_s)]$ .....	185
Figure 9.4 :	Comparaison des isothermes d'adsorption du phénol dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs, retracées en quantités adsorbées par $m^2$ de surface spécifique .....	186
Figure 9.5 :	Comparaison des isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs, retracées en quantités adsorbées par $m^2$ de surface spécifique.....	186
Figure 9.6 :	Comparaison des isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs, retracées en volume adsorbé par $cm^3$ de microporosité .....	187
Figure 9.7 :	Isothermes d'adsorption-désorption du phénol dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs.....	189
Figure 9.8 :	Isothermes d'adsorption-désorption du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée sur les cinq charbons actifs .....	190
Figure 9.9 :	Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur les cinq charbons actifs .....	191
Figure 9.10 :	Comparaison des isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau déminéralisée et dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur les cinq charbons actifs .....	192

Figure 9.11 :	Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans une solution sodique à pH $\approx$ 11,5 sur les cinq charbons actifs.....	193
Figure 9.12 :	Comparaison des isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL et dans une solution sodique à pH $\approx$ 11,5 sur les cinq charbons actifs.....	194
Figure 9.13 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif TK après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	196
Figure 9.14 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif 25K après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	196
Figure 9.15 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif W35 après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	197
Figure 9.16 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif CX après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	197
Figure 9.17 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif CN1-FF après un conditionnement dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	198
Figure 9.18 :	Isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL sur les cinq charbons actifs, retracées en volume adsorbé par cm <sup>3</sup> de microporosité.....	198
Figure 9.19 :	Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif TK après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	200
Figure 9.20 :	Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif 25K après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	201
Figure 9.21 :	Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif W35 après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	202
Figure 9.22 :	Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif CX après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	203
Figure 9.23 :	Évolution des principales masses en fonction de la température lors de l'ATCC du charbon actif CN1-FF après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	204

## Liste des illustrations

Figure 9.24 :	Températures caractéristiques de désorption des masses 127, 94 et 36 pour les cinq charbons actifs après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	205
Figure 9.25 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif TK après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	209
Figure 9.26 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif 25K après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	210
Figure 9.27 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif W35 après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	211
Figure 9.28 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif CX après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	212
Figure 9.29 :	Modifications des propriétés énergétiques et superficielles du charbon actif CN1-FF après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	213
Figure 9.30 :	Comparaison des différentes isothermes dérivées d'adsorption d'argon obtenues sur les cinq charbons actifs avant et après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	214

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 :	Répartition des différentes masses d'eau à la surface du globe terrestre .....	1
Tableau 3.1 :	Classification des phyllosilicates 2:1 .....	13
Tableau 3.2 :	Classification de la série montmorillonite-beidellite.....	14
Tableau 5.1 :	Composition chimique moyenne donnée par la Société Française de Bentonite et Dérivés en % d'oxydes de la bentonite CV 15 .....	59
Tableau 5.2 :	Spécifications du charbon actif CECA TK .....	60
Tableau 5.3 :	Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif CECA TK.....	60
Tableau 5.4 :	Spécifications du charbon actif CECA 25K.....	61
Tableau 5.5 :	Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif CECA 25K .....	61
Tableau 5.6 :	Spécifications du charbon actif CECA CX .....	62
Tableau 5.7 :	Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif CECA CX.....	62

Tableau 5.8 :	Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif NORIT W35 .....	63
Tableau 5.9 :	Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le charbon actif NORIT CN1-FF .....	63
Tableau 5.10 :	Caractéristiques moyennes obtenues par le fabricant pour le ciment aux laitiers CLK 45 .....	64
Tableau 5.11 :	Formulation initiale des différents coulis ÉCOSOLS.....	65
Tableau 5.12 :	Composition finale des ÉCOSOLS après étuvage.....	65
Tableau 5.13 :	Valeurs caractéristiques des analyses granulométriques des ÉCOSOLS 2E0, 2E20 et 2E40 après broyage (conditionnement de 30 min dans l'eau déminéralisée suivi de 10 min d'ultrasons) .....	67
Tableau 6.1 :	Composition chimique moyenne en % d'oxydes de la bentonite brute SOLÉTANCHE.....	71
Tableau 6.2 :	Composition chimique moyenne en % d'oxydes de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE .....	78
Tableau 6.3 :	CEC de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE et composition de la solution d'équilibre après échange avec l'ion cobaltihexamine.....	78
Tableau 6.4 :	Formule structurale de la montmorillonite purifiée SOLÉTANCHE .....	78
Tableau 6.5 :	Analyses chimiques élémentaires des différents charbons actifs .....	85
Tableau 6.6 :	Résultats du traitement BET appliqué aux isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur les charbons actifs.....	92
Tableau 6.7 :	Paramètres obtenus à partir du t-plot des cinq charbons actifs .....	94
Tableau 6.8 :	Volumes mésoporeux des cinq charbons actifs.....	95
Tableau 6.9 :	Volumes microporeux obtenus par l'application du traitement de DUBININ-RADUSKHEVICH à l'adsorption de CO <sub>2</sub> et par le t-plot appliqué à l'adsorption d'azote sur les cinq charbons actifs .....	96
Tableau 6.10 :	Résultats des décompositions des isothermes dérivées d'adsorption d'argon basse pression sur les cinq charbons actifs .....	102
Tableau 6.11 :	Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption d'eau à 303 K sur les cinq charbons actifs par l'équation de DUBININ-SERPINSKY.....	108
Tableau 6.12 :	Résultats des titrations des cinq charbons actifs par Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH et HCl .....	109
Tableau 6.13 :	Comparaison des teneurs en oxygène, en sites primaires d'adsorption obtenus par l'équation de DUBININ-SERPINSKY et en groupes acides et basiques mesurés par la méthode de BOEHM sur les cinq charbons actifs .....	110
Tableau 6.14 :	Composition chimique moyenne en % d'oxydes de l'ÉCOSOL 2E0 .....	115

Liste des illustrations

Tableau 7.1 :	Principaux éléments (en mg.l <sup>-1</sup> ) présents dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL.....	122
Tableau 7.2 :	Teneur en charbon actif après étuvage des différents ÉCOSOLS .....	126
Tableau 7.3 :	Propriétés texturales du charbon actif CECA TK et des ÉCOSOLS.....	127
Tableau 8.1 :	Évolution des différents volumes microporeux et de la surface externe du charbon actif avant et après adsorption de polluants dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL .....	160
Tableau 8.2 :	Caractéristiques des trois points de l'isotherme d'adsorption du phénol étudiés par adsorption d'argon et ATCC .....	164
Tableau 8.3 :	Évolution des différents volumes microporeux et de la surface externe du charbon actif avant et après adsorption de phénol dans l'eau prééquilibrée.....	172
Tableau 9.1 :	Volumes de monocouche des différents domaines pour chaque charbon actif, déterminés à partir de la décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon basse pression.....	182
Tableau 9.2 :	Teneurs en groupes acides (I, II et III) et basiques des cinq charbons actifs, déterminées par la méthode de BOEHM .....	182
Tableau 9.3 :	Volumes de monocouche des différents domaines pour chaque charbon actif dans l'eau déminéralisée et dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, déterminés à partir de la décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon basse pression.....	195
Tableau 9.4 :	Comparaison des intensités intégrées <i>I</i> correspondant au dégagement de chlore, de phénol et de chlorophénol pour les cinq charbons actifs, calculées à partir des résultats d'ATCC-MS .....	206
Tableau 9.5 :	Volumes de monocouche des différents domaines pour chaque charbon actif avant et après adsorption de 4-chlorophénol dans l'eau équilibrée avec un ÉCOSOL, déterminés à partir de la décomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'argon basse pression .....	208
Tableau 9.6 :	Comparaison entre les diminutions de volume d'argon et les volumes adsorbés de 4-chlorophénol.....	215



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur DE LAAT, Professeur, Ecole Supérieure de Poitiers, POITIERS.**

**Monsieur GRILLET, Directeur CNRS, MARSEILLE.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame DIDIER FRANCINE**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Mécanismes d'interaction entre polluants organiques non volatils et  
charbons actifs dans de nouveaux géomatériaux de confinement."**

en vue de l'obtention du titre de :

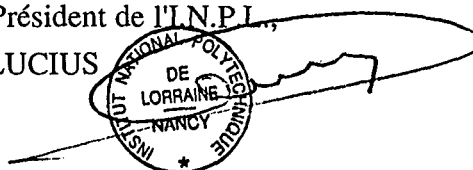
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"GEOSCIENCES"**

Fait à Vandoeuvre le, **22 décembre 1996**

Le Président de l'I.N.P.L.

M. LUCIUS



Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDOEUVRE CEDEX





## RÉSUMÉ

La finalité de ce travail était de contribuer, à moyens termes, à l'optimisation de géomatériaux composés de ciment, d'argile et de charbon actif, brevetés sous le nom d'ÉCOSOLS et destinés à la réalisation de barrières de confinement vis-à-vis de micropolluants organiques. Ses principaux objectifs étaient : l'étude de la rétention de différents polluants non volatils (phénol, 4-chlorophénol et des phtalates), la compréhension des mécanismes d'adsorption et l'étude de l'influence de la nature du charbon actif sur les capacités de rétention.

La rétention des différents polluants a été étudiée au moyen d'isothermes d'adsorption sur les ÉCOSOLS et leurs constituants de base. Cette étude a montré que, dans ce système, le charbon actif était le seul adsorbant efficace vis-à-vis des polluants testés. L'adsorption d'un polluant donné sur un ÉCOSOL, à condition que sa teneur en charbon actif ne soit pas trop faible, peut donc être prédite à partir de l'isotherme d'adsorption réalisée sur le charbon actif dans une eau préalablement équilibrée avec un ÉCOSOL. Celle-ci est, en effet, différente de celle dans l'eau déminéralisée, et ce pour plusieurs raisons : modifications de la texture du charbon actif et des caractéristiques physico-chimiques des polluants qui peuvent dans certains cas être dégradés (phtalates).

Pour déterminer les mécanismes d'adsorption de ces polluants sur le charbon actif, une méthodologie originale associant, d'une part l'analyse thermique à cinétique contrôlée couplée à la spectrométrie de masse et, d'autre part, l'adsorption d'argon à très basse pression relative traitée par la méthode de sommation des isothermes dérivées, a été mise en œuvre ; l'étude directe de la phase adsorbée par les méthodes spectroscopiques classiques s'étant révélée particulièrement difficile de par la nature et la texture mêmes du charbon actif.

L'ensemble des études réalisées sur cinq charbons actifs différents permettent de conclure que le mécanisme principal d'adsorption des polluants étudiés est de la physisorption dans la microporosité des charbons actifs. Pour les polluants de type phénol, les sites d'adsorption les plus énergétiques sont les micropores fins et moyens à condition qu'ils soient accessibles aux molécules de polluants ; pour l'acide phtalique, il semble plutôt que ce sont les gros micropores, les micropores fins et moyens étant probablement difficiles d'accès. La texture des charbons actifs, notamment la proportion de sites les plus énergétiques vis-à-vis de ce polluant par rapport à l'ensemble des sites d'adsorption, apparaît comme le paramètre essentiel pour l'adsorption de ce type de polluant.