



HAL
open science

Caractérisation et comportement de lignites activés vis-à-vis de l'adsorption de Composés Organiques Volatils

Peggy Fydrych

► **To cite this version:**

Peggy Fydrych. Caractérisation et comportement de lignites activés vis-à-vis de l'adsorption de Composés Organiques Volatils. Chimie analytique. Université Paul Verlaine - Metz, 2001. Français. NNT : 2001METZ009S . tel-01775456

HAL Id: tel-01775456

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775456>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

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

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention : Chimie analytique

par

Peggy FYDRYCH

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20010265
Cote	S/M3 01/9
Loc	Magasin

CARACTERISATION ET COMPORTEMENT DE LIGNITES ACTIVES VIS-A-VIS DE L'ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

Soutenue le 6 juillet 2001 devant la commission d'examen :

Rapporteurs : M. G. FURDIN, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
M. G. DJEGA MARIADASSOU, Professeur, Université P. & M.
CURIE, Paris

Examineurs : M. P. C. GRAVELLE, Directeur de Recherche CNRS, Lyon
M. J. BIMER, Docteur, Académie Polonaise des Sciences, Varsovie
M. M. H. ABRAHAM, Docteur, Université du Collège de Londres
Mme D. CAGNIANT, Professeur, Université de Metz
M. P. BURG, Maître de Conférences, Université de Metz
M. R. GRUBER, Professeur, Université de Metz

Le travail présenté dans ce mémoire a été développé au Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyses Chimiques en collaboration avec deux équipes polonaises : à Varsovie l'équipe dirigée par le Dr. BIMER et à Wroclaw l'équipe du Pr. SIEMIENIEWSKA.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur René GRUBER, Professeur à l'Université de Metz et directeur du L.T.A.C pour la confiance et le soutien qu'il m'a prodigué au cours de mes travaux.

Ce travail n'aurait pas pu être achevé sans la présence de Madame Denise CAGNIANT, Professeur Emérite à l'Université de Metz, qui a su patiemment me faire partager ses nombreuses connaissances. Je la remercie chaleureusement pour son apport. J'en profite aussi pour remercier Monsieur NANSE, docteur au CNRS à Mulhouse pour sa disponibilité et son aide.

Il m'apparaît également indispensable de souligner l'apport essentiel de Monsieur Philippe BURG, Maître de conférence à l'Université de Metz.

Que Madame MATT, Maître de conférence à l'Université de Metz, trouve ici ma reconnaissance pour avoir su me mettre sur le bon chemin. J'ai eu la chance de profiter de son soutien permanent, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur GRAVELLE, directeur de recherche au CNRS à Lyon, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je suis très honorée de l'intérêt que Monsieur DJEGA MARIADASSOU, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, Monsieur FURDIN, Professeur à l'Université Henri Poincaré à Nancy ont porté à ce sujet en acceptant d'être mes rapporteurs.

Je tiens aussi à exprimer tous mes remerciements à Monsieur BIMER, docteur à l'Académie polonaise des Sciences à Varsovie ainsi qu'à Monsieur ABRAHAM, docteur à l'Université du Collège de Londres d'avoir participé à ce jury.

Au cours de ces années de recherche, j'ai eu la chance de côtoyer de nombreuses personnes qui sous divers aspects ont permis l'aboutissement de ce travail. Je remercie l'équipe du docteur BIMER (Stanislas, Irmina et le docteur Salbut) pour son accueil, tout comme l'équipe du professeur SIEMIENIEWSKA (Anna, Elizabeth, Maria, monsieur Albinia et le professeur Siemieniewska).

J'associe aussi à ces remerciements mon ami Jean-Romain pour son soutien régulier.

Que mes parents trouvent ici toute ma reconnaissance pour m'avoir laissé libre de mes choix et avoir supporté mes humeurs.

Enfin, je ne saurais oublier l'aide incessante de Marc, mon mari, qui m'a toujours soutenu et aidé dans tous les moments.

Résumé

RESUME

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif principal d'apporter une contribution à la résolution d'un problème important de pollution atmosphérique générée par les activités industrielles. Plus particulièrement, notre étude est ciblée sur l'adsorption de **Composés Organiques Volatils** (C.O.V) proposés par l'A.D.E.M.E (Méthanol (MET) – Dichlorométhane (DCM) – Méthyl Ethyl Cétone (MEC) – Dichloroéthane (DCE)) sur des charbons actifs (C.A) de natures différentes.

Plusieurs objectifs ont été fixés à travers cette étude :

- **élaboration** de charbons actifs à base de **lignite** via un enrichissement en azote par traitement à l'urée avant l'étape d'activation. L'**introduction d'azote** sur ce charbon de bas rang doit lui conférer des propriétés adsorbantes particulières.
- **caractérisation** complète des échantillons des C.A utilisés par différentes méthodes : XPS, IR, porosité, analyse centésimale. Cette étape a permis de mettre en évidence les différentes **fonctions de surface**
- étude des **isothermes d'adsorption** de plusieurs C.O.V qui donne accès à de nombreuses informations sur le comportement des C.A vis-à-vis de ces C.O.V, avec possibilité d'une classification comparative.
- application d'un modèle : **L.S.E.R** (Linear Solvation Energy Relationships) dans un double objectif :
 - ✓ caractériser les **interactions moléculaires** entre les C.O.V et le C.A, en complémentarité des analyses précédentes
 - ✓ prédire le **pouvoir sélectif** des différents C.A. vis-à-vis des deux couples de C.O.V (MET / DCM – MEC / DCE) dans le but d'une séparation, voire d'une valorisation des polluants récupérés..

Par ces différentes études nous avons pu montrer l'importance de la chimie de surface et de la structure poreuse des échantillons issus du lignite. Ils présentent des capacités adsorbantes supérieures au matériau de référence analysé (CECA). De plus, ces lignites activés séparent sélectivement le couple MET/DCM et de manière moins importante le couple DCE/MEC dans les conditions expérimentales appliquées.

MOTS CLES

Composés Organiques Volatils, Charbon actif, Lignite activé, porosité, fonctions de surface, isothermes d'adsorption, L.S.E.R, interactions moléculaires, sélectivité.

SUMMARY

The main objective of this work presented in this thesis is to bring a contribution to the resolution of significant problems of air pollution generated by industrial activities. More particularly, our study is targeted on the adsorption of Volatile Organic Compounds (V.O.C) (Methanol (MET)/Dichloromethane (DCM) - Methyl Ethyl Ketone (MEC)/Dichloroethane (DCE)) on active carbon (A.C).

Several steps were laid down through this research :

- the preparation of the active carbons starting from a lignite, which was successively nitrogen enriched by condensation with urea, carbonized and activated under steam at 800°C at variable burn off ratio.
- the complete characterization of the samples was made by various methods : XPS, IR, porosity, elemental analysis.
- the determination of the adsorption isotherms of several V.O.C on these A.C. Indeed, the introduction of nitrogen on low-rank coals will confer different adsorptive properties of these materials. These properties were evaluated via the adsorption isotherms which provide many informations on the behavior towards the V.O.C, with the possibility of a comparative classification.
- application of a mathematical model : L.S.E.R (Linear Solvation Energy Relationship) in a double objective :
 - characterization of the molecular interactions involved between V.O.C and A.C
 - prediction of the selective capacity of the different A.C with respect to both selected pairs of V.O.C (MET/DCM - MEC/DCE).

Finally a significant criterion is the selective ability of the samples in the aim of a separation, even of a valorization of the recovered pollutants. It was found that these active lignites have capacities of adsorption higher than the one of a commercial A.C (CECA). More particularly they are strongly selective towards the pair of MET/DCM and can also separate MEC/DCE under certain optimized experimental conditions. The characteristics like the chemistry of surface, the type of interactions as well as the porosity seemed significant to know.

KEY WORDS.

Volatile Organic Compounds, activated carbon, activated lignite, porosity, functions of surface, adsorption isotherm, L.S.E.R, molecular interactions, selectivity.

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Bibliographie.....	4
INTRODUCTION.....	7
I. La pollution atmosphérique par les C.O.V.....	7
<i>I.1. Les C.O.V.....</i>	<i>11</i>
<i>I.2. Les normes.....</i>	<i>13</i>
<i>I.3. Les sources de pollution.....</i>	<i>14</i>
<i>I.4. Les effets.....</i>	<i>17</i>
II. Les moyens d'abattement.....	19
<i>II.1. Techniques de destruction des C.O.V – exemple de l'incinération.....</i>	<i>19</i>
II.1.1. Destruction par oxydation thermique récupérative.....	20
II.1.2. Destruction par oxydation récupérative catalytique.....	21
II.1.3. Destruction par oxydation thermique régénérative.....	21
II.1.4. Destruction par oxydation régénérative catalytique.....	22
<i>II.2. Techniques de récupérations des C.O.V – exemple de l'adsorption.....</i>	<i>22</i>
II.2.1. L'adsorption.....	22
<i>II.3. Généralités sur l'adsorption.....</i>	<i>23</i>
II.3.1. Définition de l'adsorption.....	23
II.3.2. Les isothermes.....	25
II.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption de composés purs.....	25
II.3.3.1.Langmuir I.....	25
II.3.3.2.Langmuir II :.....	26
II.3.3.3.Freundlich :.....	26
II.3.3.4.Redlich-Peterson :.....	27
II.3.3.5.Toth :.....	27
II.4. Les adsorbants.....	27

III. Les Charbons Actifs (C.A) appliqués aux C.O.V.	31
<i>III.1. Les modes de préparation d'un charbon actif.....</i>	33
III.1.1. La méthode physique.....	33
III.1.2. Les traitements chimiques.....	34
III.1.2.1. Traitement à l'acide phosphorique.....	34
III.1.2.2. Enrichissement à l'azote.....	34
<i>III.2. La porosité.....</i>	35
III.2.1. Surface spécifique.....	37
III.2.2. Microporosité.....	39
III.2.3. Mésoporosité.....	40
III.2.3.1. Condensation capillaire et équation de Kelvin.....	41
III.2.4. Macroporosité.....	43
<i>III.3. Structure et fonctions de surface.....</i>	43
III.3.1. MEB : microstructure.....	44
III.3.2. La méthode de Boehm : groupes fonctionnels.....	44
III.3.3. XPS : groupes fonctionnels.....	45
III.3.4. IR : groupes fonctionnels.....	46
<i>III.4. Caractérisation par la méthode L.S.E.R.....</i>	46
III.4.1. Détermination des différents paramètres d'interaction.....	47
III.4.2. Les interactions moléculaires caractérisées par le modèle d'Abraham.....	51
III.4.2.1. Interaction dipôle permanent/dipôle permanent.....	51
III.4.2.2. Interaction dipôle permanent/dipôle induit.....	52
III.4.2.3. Interaction dipôle instantané/dipôle induit.....	52
III.4.3. Applications du modèle L.S.E.R.....	53
CONCLUSION.....	54
BIBLIOGRAPHIE.....	55
Chapitre II : Présentation des échantillons.....	62
I. Le lignite : précurseur de charbon actif.....	63
II. Traitements des échantillons.....	65
<i>II.1. Traitement chimique.....</i>	65
<i>II.2. Produits secondaires générés par la réaction.....</i>	66

II.3. Avant l'activation : la carbonisation.....	67
III. Activation de l'échantillon.....	67
III.1. L'étape d'activation à la vapeur d'eau.....	67
III.2. Le taux d'usure.....	68
III.3. Détermination de la porosité.....	69
III.4. Porosité : Résultats des échantillons à base de lignite et discussion.....	73
III.5. Analyse centésimale des échantillons préparés : résultats et discussion.....	77
IV. Le matériau de référence : CECA.....	82
IV.1. Caractéristiques.....	83
V. Observation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage.....	84
VI. CONCLUSION.....	88
BIBLIOGRAPHIE.....	89
Chapitre III : Les Fonctions de Surface.....	91
INTRODUCTION.....	92
I. Partie expérimentale.....	92
I.1. Spectroscopie Infra Rouge.....	92
I.2. XPS.....	93
II. Résultats et discussions.....	94
II.1. Infra Rouge.....	94
II.1.1. Influence de la carbonisation (800°C) suivie de l'activation (vapeur d'eau 800°C) sur le lignite de départ.....	95
II.1.2. Influence de la réaction avec l'urée (LU 1:1) et de la carbonisation à 800°C (LU 1:1 carbonisé).....	98
II.1.3. Influence du taux d'usure : AcLU25, 50 et 70.....	100
II.2. XPS.....	101
II.2.1. Comparaison du lignite et son produit de réaction avec l'urée (LU 1/1).....	102
II.2.1.1. Résultats.....	102

II.2.1.1.1. Energie de liaison C _{1s}	102
II.2.1.1.2. Energie de liaison O _{1s}	104
II.2.1.1.3. Energie de liaison N _{1s}	105
II.2.1.2. Discussion.....	106
II.2.2. Etude de l'activation en fonction du taux d'usure.....	107
II.2.2.1. Résultats.....	107
II.2.2.1.1. Energie de liaison C _{1s}	107
II.2.2.1.2. Energie de liaison O _{1s}	108
II.2.2.1.3. Energie de liaison N _{1s}	109
II.2.2.2. Discussion.....	110
II.2.3. Remarque : comparaison des résultats de % C, O, N obtenus par analyse centésimale et par XPS.....	112
III. CONCLUSION.....	114
BIBLIOGRAPHIE.....	115
CHAPITRE IV : Les isothermes d'adsorption.....	116
I. Matériels et méthodes.....	117
I.1. Les charbons actifs analysés.....	117
I.2. Les polluants.....	117
I.3. La technique expérimentale : rappel sur la chromatographie en phase gazeuse inverse.....	121
I.4. La Méthode du Point Caractéristique.....	123
II. Résultats et discussion.....	124
II.1. Isothermes d'adsorption.....	124
II.1.1. Etude à 110°C.....	124
II.1.1.1. En fonction du charbon (adsorbant).....	124
II.1.1.2. En fonction du C.O.V (adsorbat).....	131
II.1.2. Etude à 140°C.....	136
II.1.3. Influence de la température.....	139
II.2. Modélisation de ces isothermes.....	140
II.2.1. Langmuir I : (noté L ₁).....	140
II.2.2. Langmuir II : (noté L ₂).....	140

II.2.3. Freundlich : (noté F).....	140
II.2.4. Redlich-Peterson : (noté RP).....	141
II.2.5. Toth : (noté T)	141
II.3. <i>Quantités maximales adsorbées</i>	149
III. CONCLUSION	151
BIBLIOGRAPHIE	153
Chapitre V : Le modèle L.S.E.R et la détermination de la sélectivité	155
INTRODUCTION	156
I. La méthode L.S.E.R : partie descriptive	157
I.1. <i>Rappel</i>	157
I.2. <i>Application du modèle</i>	158
I.2.1. Choix des sondes et données expérimentales.	158
I.2.2. Etude à 108°C.....	160
I.2.2.1. Résultats.	160
I.2.2.2. Interprétation chimique des coefficients L.S.E.R.	161
I.2.3. Etude à 138°C.....	162
I.2.3.1. Résultats.	162
I.2.3.2. Discussion – influence de la température.	162
I.3. <i>Conclusions</i>	163
II. Détermination du comportement : partie prédictive	163
II.1. <i>Définition de la sélectivité</i>	163
II.2. <i>Résultats et discussion</i>	164
II.2.1. MEC / DCE à 108°C :	165
II.2.2. MET / DCM à 108°C :	167
II.2.3. MET / DCM et MEC / DCE à 138°C.	169
III. CONCLUSION	170
BIBLIOGRAPHIE	171
CONCLUSION GENERALE	172

Introduction générale

Introduction

Le décret du 25 octobre 1991 précise que par émission polluante dans l'air, il y a lieu d'entendre l'émission dans l'atmosphère de gaz, ou de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorants de nature à compromettre la santé publique ou la qualité de l'environnement ou à nuire au patrimoine agricole, forestier ou bâti. Ce décret montre que le souci de pollution environnementale préoccupe les nations depuis de nombreuses années. Cependant les solutions semblent difficiles à trouver puisqu'à ce jour, les effets de la pollution sont de plus en plus importants, liés essentiellement à l'augmentation des activités industrielles.

Pour réduire les émissions des divers polluants, de nombreux décrets et directives sont mis en place pour imposer des normes qui s'avèrent variables d'un pays à l'autre.

Ce travail s'intéresse au groupe de polluants que constituent les Composés Organiques Volatils (C.O.V) dont la présence dans l'atmosphère représente une part importante de la pollution. La simple définition de ces composés pose déjà problème entre les différents pays. Ce sont des substances organiques dont la tension de vapeur à température ambiante est suffisamment élevée pour justifier l'affirmation selon laquelle ces composés sont presque totalement à l'état de vapeur. En Europe ce seuil est fixé à 10 Pa alors qu'aux USA il est de 0,13 Pa.

Plusieurs organismes consacrent leur effort à la réduction de la pollution, dont notamment l'A.D.E.M.E (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). Diverses solutions sont actuellement mises en place pour la réduction des émissions de C.O.V :

- solutions destructives par incinération thermique, catalytique, bioépuraton
- solutions non destructives par **adsorption**, absorption, condensation...

Notre contribution, soutenue par l'A.D.E.M.E, ECODEV et le CNRS consiste en l'abattement des C.O.V par **adsorption sur charbon actif**. L'équipe du Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique fait partie du Groupe de Recherche Européen (G.D.R.E) «Adsorbants carbonés et environnement ». Dans ce cadre, deux autres thèses ont été menées en parallèle et de manière complémentaire à notre étude :

-F. PAYOT : *Etude du comportement en adsorption d'un mélange de composés organiques volatils sur charbon actif en présence ou non de vapeur d'eau* : cette recherche a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Université Henri Poincaré, NANCY.

-L. COSSARUTTO : *Equilibre et Cinétique d'Adsorption de Sondes Moléculaires sur Charbons Actifs Commerciaux* : thèse effectuée au Laboratoire de Chimie Industrielle, St AVOLD.

L'objectif principal de ces différentes équipes était de sélectionner et d'étudier un charbon actif capable de séparer de manière sélective deux couples de C.O.V (Méthanol / Dichlorométhane, Méthyl Ethyl Cétone/ Dichloroéthane) dans le but d'une régénération. Le choix de ces C.O.V s'est fait par rapport à leur utilisation importante au niveau industriel.

De nombreux éléments sont nécessaires pour réaliser cet objectif :

- la connaissance structurale du matériau (par exemple : fonctions de surface),
- sa capacité d'adsorption déterminée par les isothermes d'adsorption,
- sa sélectivité.

Le choix du matériau carboné est un préalable important. Dans notre cas, en collaboration avec deux équipes polonaises, l'élaboration d'un matériau à base de lignite a été envisagée. Ce charbon a été sélectionné en raison de son faible coût, de sa grande disponibilité et de la présence de nombreuses fonctions oxygénées dans sa structure.

Ce travail comprend un traitement chimique du précurseur suivi d'une étape d'activation étudiée en fonction du taux d'usure.

Dans le *premier chapitre*, le problème de la pollution atmosphérique posé par les C.O.V sera rappelé, dans une première partie, à travers une synthèse bibliographique. Cette synthèse permettra de présenter les principaux moyens d'abattement des C.O.V industriellement importants et aussi de préciser les phénomènes d'adsorption. Une revue succincte des isothermes et des modèles appliqués à celles-ci sera donnée. La seconde partie sera consacrée aux matériaux carbonés, c'est-à-dire aux charbons actifs eux même : élaboration, techniques de caractérisation (fonctions de surface, porosité, interactions moléculaires et sélectivité).

Le *second chapitre* fera l'objet d'une présentation des matériaux utilisés : les C.A préparés à partir de lignite et le charbon commercialisé CECA de référence préparé à partir de bois.

Le traitement chimique par introduction d'azote, réalisé par l'équipe du Dr. J. BIMER de l'Institut de Chimie Organique à Varsovie sera décrit de même que l'activation des

échantillons effectuée par l'équipe du Pr. M. T. SIEMIENIEWSKA de l'Institut de Chimie et Technologie du pétrole et charbon à Wrocław. La caractérisation de leur structure poreuse et sa variation en fonction du taux d'usure permettra de mettre en évidence l'importance de la porosité. Le charbon CECA sera caractérisé de manière identique, afin de servir de référence pour une étude comparative.

La caractérisation des fonctions de surface sera présentée dans le *troisième chapitre*. Cette étude a été réalisée par différentes techniques. Concernant l'**analyse par spectroscopie Infra Rouge**, elle a été possible sur les matériaux activés grâce à l'équipe du Dr. J. BIMER. En parallèle, le Dr. G. NANSE de l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse a collaboré avec nous afin de compléter l'étude précédente en caractérisant nos différents échantillons par Spectroscopie de photo électrons (XPS). Ces deux expérimentations ont pu mettre en évidence l'importance de l'introduction d'azote dans la structure ainsi que l'effet du taux d'usure lors de l'activation.

Le *quatrième chapitre* rappellera le principe de la détermination des isothermes d'adsorption appliquées aux quatre Composés Organiques Volatils retenus (Méthanol, Dichlorométhane, Méthyl Ethyl Cétone, Dichloroéthane). La technique chromatographique, les polluants analysés ainsi que les matériaux carbonés étudiés seront décrits. Enfin une étude comparative entre les différents C.A permettra de préciser les paramètres influençant l'adsorption.

Dans le *cinquième chapitre*, nous appliquerons le modèle L.S.E.R (Linear Solvation Energy Relationships) afin de caractériser les interactions moléculaires mises en jeu. L'avantage de ce modèle est la décomposition en plusieurs termes d'un seul paramètre de rétention, dans notre cas le coefficient de partage K. A côté de cette détermination, nous essayerons également de manière prédictive d'accéder à la sélectivité de nos C.A vis-à-vis des C.O.V.

CHAPITRE I

Bibliographie

SOMMAIRE*Etude bibliographique*

INTRODUCTION.....	7
I. La pollution atmosphérique par les C.O.V.....	7
<i>I.1. Les C.O.V.....</i>	<i>11</i>
<i>I.2. Les normes.....</i>	<i>13</i>
<i>I.3. Les sources de pollution.....</i>	<i>14</i>
<i>I.4. Les effets.....</i>	<i>17</i>
II. Les moyens d'abattement.....	19
<i>II.1. Techniques de destruction des C.O.V – exemple de l'incinération.....</i>	<i>19</i>
II.1.1. Destruction par oxydation thermique récupérative.....	20
II.1.2. Destruction par oxydation récupérative catalytique.....	21
II.1.3. Destruction par oxydation thermique régénérative.....	21
II.1.4. Destruction par oxydation régénérative catalytique.....	22
<i>II.2. Techniques de récupérations des C.O.V – exemple de l'adsorption.....</i>	<i>22</i>
II.2.1. L'adsorption.....	22
<i>II.3. Généralités sur l'adsorption.....</i>	<i>23</i>
II.3.1. Définition de l'adsorption.....	23
II.3.2. Les isothermes.....	25
II.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption de composés purs.....	25
II.3.3.1.Langmuir I.....	25
II.3.3.2.Langmuir II :.....	26
II.3.3.3.Freundlich :.....	26
II.3.3.4.Redlich-Peterson :.....	27
II.3.3.5.Toth :.....	27
<i>II.4. Les adsorbants.....</i>	<i>27</i>
III. Les Charbons Actifs (C.A) appliqués aux C.O.V.....	31
<i>III.1. Les modes de préparation d'un charbon actif.....</i>	<i>33</i>
III.1.1. La méthode physique.....	33

III.1.2. Les traitements chimiques	34
III.1.2.1. Traitement à l'acide phosphorique.....	34
III.1.2.2. Enrichissement à l'azote.....	34
<i>III.2. La porosité</i>	35
III.2.1. Surface spécifique	37
III.2.2. Microporosité	39
III.2.3. Mésoporosité	40
III.2.3.1. Condensation capillaire et équation de Kelvin.	41
III.2.4. Macroporosité	43
<i>III.3. Structure et fonctions de surface</i>	43
III.3.1. MEB :	44
III.3.2. La méthode de Boehm : groupes fonctionnels.....	44
III.3.3. XPS : groupes fonctionnels.....	45
III.3.4. IR : groupes fonctionnels	46
<i>III.4. Caractérisation par la méthode L.S.E.R.</i>	46
III.4.1. Détermination des différents paramètres d'interaction.	47
III.4.2. Les interactions moléculaires caractérisées par le modèle d'Abraham.....	51
III.4.2.1. Interaction dipôle permanent/dipôle permanent.	51
III.4.2.2. Interaction dipôle permanent/dipôle induit.....	52
III.4.2.3. Interaction dipôle instantané/dipôle induit	52
III.4.3. Applications du modèle L.S.E.R.....	53
CONCLUSION	54
BIBLIOGRAPHIE	55

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La pollution atmosphérique est un problème préoccupant depuis de nombreuses années, dont l'acuité s'est accrue dans la dernière décennie par suite du développement des industries sources de rejet.

L'importance de ce problème qui concerne les pays dits « riches » ne fera que s'accroître dans le futur en raison de l'augmentation du niveau de vie dans les pays en voie de développement. Plusieurs organismes consacrent leurs efforts à la réduction du phénomène. A ce titre l'A.D.E.M.E (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) s'est engagée à trouver des solutions pour remédier à ces nuisances. L'une d'entre elles concerne l'abattement des composés organiques volatils (C.O.V) par adsorption sur charbon actif et fait l'objet du travail présenté ici s'inscrit en outre dans le cadre d'un groupement de Recherche Européen (G.D.R.E) intitulé « Adsorbants carbonés et environnement » soutenu par le CNRS, ECODEV et l'A.D.E.M.E.

L'étude de C.O.V bien définis, a été réalisée en utilisant des charbons actifs (C.A) à base de lignite, enrichis en azote, l'objectif étant d'étudier les capacités d'adsorption et le caractère sélectif vis-à-vis de couples de C.O.V. Ces différents charbons ont été caractérisés par plusieurs techniques.

Introduction

En premier lieu nous situerons le problème de la pollution atmosphérique, ses conséquences, et les normes définies, souvent différentes d'un pays à l'autre.

Pour pallier à ce problème plusieurs solutions ont été mises en place. Quelques unes d'entre elles seront présentées et nous détaillerons celle qui a fait l'objet de notre travail : **l'adsorption de molécules organiques gazeuses (C.O.V) par un matériau adsorbant (charbon actif)**. L'étude du phénomène d'adsorption conduit à la détermination de **l'isotherme d'adsorption** et aux modèles généralement appliqués dans la littérature pour obtenir la **quantité maximale adsorbée**, caractéristique importante du matériau adsorbant. Outre ce pouvoir adsorbant, un charbon actif devra posséder des propriétés particulières liées à la **porosité** (surface spécifique, micro-, méso-, macroporosité), et aux **fonctions de surface**. Ces dernières permettent au matériau d'être plus ou moins **sélectif** par rapport au composé adsorbé.

Pour évaluer cette sélectivité nous développerons une des originalités de ce travail : le modèle **L.S.E.R (Linear Solvation Energy Relationships)**, grâce auquel une caractérisation des interactions mises en jeu lors de l'adsorption entre le soluté et l'adsorbant est possible.

De nombreux travaux étant menés sur l'utilisation des charbons actifs dans le but d'une dépollution sélective, nous reprendrons certains d'entre eux, les plus pertinents dans le cadre de notre travail, pour une approche critique dans la partie expérimentale de ce manuscrit.

I. La pollution atmosphérique par les C.O.V.

La pollution de l'air est produite par deux sources : naturelle et humaine. Cette dernière étant la seule à pouvoir être maîtrisée.

Depuis plusieurs années, les gouvernements des différents pays industrialisés, ainsi que les responsables des industries chimiques¹, ont pris conscience de la dégradation de l'environnement suite aux émissions de polluants dans l'atmosphère et dans les eaux superficielles².

Compte tenu du développement industriel et du niveau de vie, la pollution atmosphérique est devenue un problème important de notre société.

Les principaux polluants qui préoccupent les autorités et les industriels sont les suivants :

* l'ozone (O₃),

* les polluants gazeux dérivés

- du soufre (dioxyde de soufre (SO_2), hydrogène sulfuré (H_2S)),
- de l'azote (oxydes d'azote (NO_x), ammoniac (NH_3), nitrates de peroxyacétyles),
- du carbone (monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO_2)),
- hydrocarbures et des composés organiques volatils (C.O.V) en général.

Le niveau de pollution atmosphérique (à un moment donné) est un phénomène complexe qui dépend de l'importance - des sources d'émission,

- des techniques de dépollution employées et de leur bon fonctionnement,
- des modalités de dispersion (facteurs météorologiques),
- des transformations physiques ou chimiques des composés,
- des transferts à plus ou moins longue distance,
- ou encore des sédimentations et lessivages par la pluie.

On distingue selon leur source plusieurs types de pollution :

une **pollution primaire** émise directement dans l'atmosphère :

- la pollution soufrée issue de la combustion des matières fossiles,
- la pollution par les oxydes d'azote venant des activités industrielles,
- la pollution par les hydrocarbures, poussières et métaux issus de multiples activités.

une **pollution secondaire** plus complexe : il s'agit de la pollution photochimique avec formation notamment d'ozone qui résulte de la réaction du dioxyde d'azote, du monoxyde de carbone et des C.O.V issus des activités humaines (transports, industries), avec le rayonnement solaire intense.

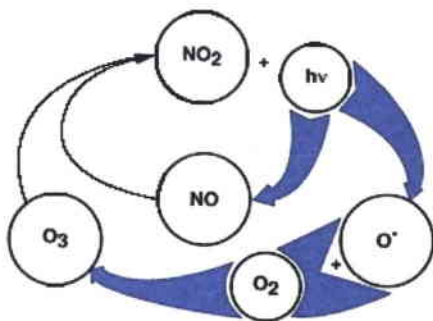


Figure I.1. : Cycle de Chapman³

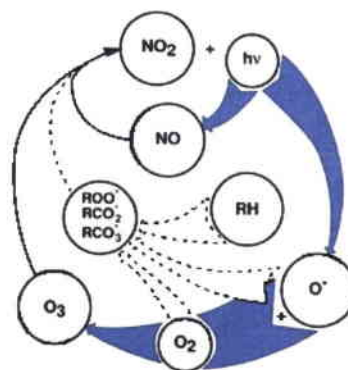


Figure I.2. : Cycle de Chapman modifié³

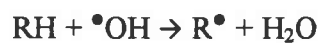
Pendant longtemps, les chercheurs ont cru que l'ozone troposphérique provenait de la stratosphère et qu'il se détruisait au contact de la Terre. La seule source d'ozone connue était la photodissociation de l'oxygène ($\lambda < 242$ nm). Cependant, dans les années 1940, il est devenu évident qu'il y avait une source d'ozone dans la troposphère. Chapman a alors modélisé la formation d'ozone troposphérique par un cycle (figure I.1.)

La principale conséquence du rôle des C.O.V est l'accumulation d'ozone dans la troposphère (à ne pas confondre avec l'ozone situé dans la stratosphère, plus communément appelé "couche d'ozone"). L'ozone troposphérique, dont la concentration a particulièrement augmenté depuis le début du siècle, peut être qualifié de "mauvais ozone", ou de polluant photochimique, de par sa toxicité et son rôle dans l'effet de serre.

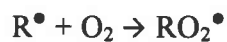
On parle alors de cycle de Chapman modifié. Dans ce cycle (figure I.2.), le monoxyde d'azote (NO) s'oxyde en NO₂ par l'intermédiaire d'un C.O.V sans détruire O₃. L'ozone s'accumule alors dans l'atmosphère.

Le mécanisme d'action précis de ces C.O.V se déroule principalement en quatre étapes⁴ :

ETAPE 1 : Formation de radicaux organiques par l'arrachement d'un hydrogène ou addition sur une double liaison.



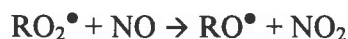
ETAPE 2 : Formation d'un radical peroxyde par addition de dioxygène sur le radical précédemment formé.



(cette réaction est totale du fait de l'abondance de l'oxygène)

ETAPE 3 : Réduction d'un radical peroxyde

- milieu riche en NO

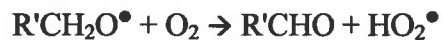


C'est cette réaction qui explique l'accumulation d'ozone troposphérique : NO est converti en NO₂ sans consommation de O₃.

- milieu pauvre en NO



ETAPE 4 : Evolution du radical alcooxyle : compétition entre réaction avec O₂ et décomposition monomoléculaire



en compétition avec :



(R'• réagira selon les réactions précédentes pour former un nouvel aldéhyde.)

La pollution étant complexe, il est possible de schématiser les principaux phénomènes intervenants de la façon suivante⁵ :

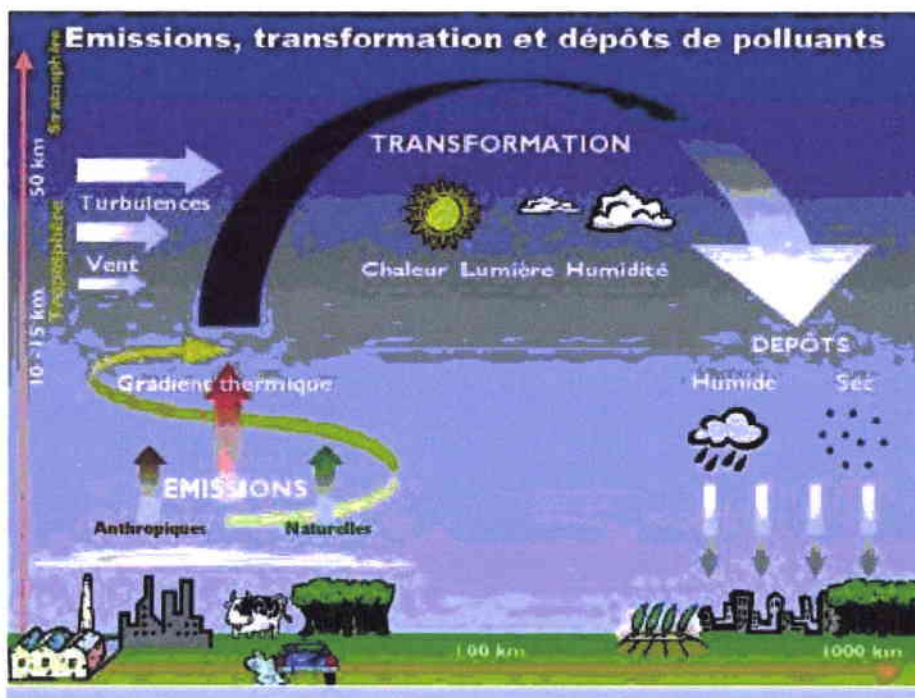


Figure I.3. : Emissions, transformation et dépôts de polluants (CITEPA).

Trois phénomènes principaux sont décrits ici :

- **Acidification** : la pollution acide est liée aux polluants acides tels que SO₂, NO_x, émis par les activités humaines qui retombent en partie à proximité des sources, mais aussi à des centaines voire des milliers de kilomètres de leurs sources émettrices. Les retombées acides ont des effets sur les matériaux, les écosystèmes forestiers et les écosystèmes d'eau douce.

- Pollution photochimique : elle regroupe un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d’ozone et d’autres composés oxydants (peroxyde d’hydrogène, aldéhydes) à partir de polluants primaires (appelés précurseurs que sont les oxydes d’azote et les C.O.V) et d’énergie apportée par le rayonnement Ultra Violet (UV) solaire. Ces phénomènes ont lieu dans les couches d’air proches du sol et dans la troposphère libre. La pollution photochimique est un phénomène caractéristique des situations estivales anticycloniques. L’ozone a des effets sur la santé humaine, les écosystèmes forestiers et agricoles, de plus cette pollution est liée aux pluies acides.

- Effet de serre : Ce phénomène naturel est lié à l’absorption des rayonnements Infra Rouges réfléchis par la surface terrestre, par les composés présents dans l’atmosphère tels que CO₂, NO₂, CH₄, H₂O, O₃, etc.... Une partie du rayonnement Infra Rouge n’est pas renvoyé vers l’espace et il y a donc absorption d’énergie. Cette énergie est transformée en chaleur. La plupart de ces composés sont présents à l’état naturel ce qui a permis le développement et le maintien de la vie sur Terre. La température moyenne sur Terre est de 15°C, si l’effet de serre naturel n’existait pas, la température moyenne serait de -18°C. Depuis l’ère industrielle, il y a accroissement des concentrations des gaz à effet de serre, par exemple :
 - le CO₂ lié principalement aux combustions industrielles, domestiques et aux transports,
 - et le CH₄ lié aux pratiques agricoles.

Après avoir situé le problème de la pollution, les différentes sources de pollution ainsi que les normes appliquées vis-à-vis des polluants seront abordées, en nous focalisant particulièrement sur les C.O.V qui font l’objet de ce travail de recherche.

I.1. Les C.O.V.

L’arrêté ministériel du 29 mai 2000⁶ définit les **Composés Organiques Volatils (C.O.V)** comme étant tout composé organique, à l’exclusion du méthane, ayant **une tension de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa à une température de 293,15 K** ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d’utilisation particulières.

L’Environmental Protection Agency (EPA) des Etats-Unis propose la définition suivante d’un C.O.V : tout composé organique qui, une fois libéré dans l’atmosphère, peut y demeurer

pendant un temps suffisamment long pour participer à des réactions photochimiques. Bien qu'il n'y ait pas de démarcation nette entre les composés volatils et non volatils, les composés qui s'évaporent rapidement aux températures ambiantes constituent la part principale des C.O.V. La quasi-totalité des composés organiques qui peuvent être considérés comme des C.O.V ont une **tension de vapeur supérieure à 0,13 Pa à 20°C sous 1 atmosphère**⁷.

On peut donc se rendre compte, au vue de ces deux définitions, que les Etats Unis et l'Europe ne s'entendent pas sur le seuil de la tension de vapeur admis pour la définition d'un C.O.V. De ce fait, toute comparaison sera impossible au niveau des normes et des conditions d'abattement.

Les C.O.V regroupent de nombreuses espèces parmi lesquelles :

- des composés aromatiques monocycliques, qui représentent jusqu'à 30% des hydrocarbures non méthaniques dans la plupart des milieux urbains. Ils concourent avec les oxydes d'azote à la formation des photo-oxydants dans l'air ambiant. Ils comprennent notamment le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes et le triméthyl-1,2,4 benzène
- des hydrocarbures volatils (alcane, alcènes)
- des composés carbonylés (aldéhydes et cétones).

En milieu urbain les C.O.V émis proviennent des gaz d'échappement des véhicules, de l'évaporation des carburants automobiles mais aussi des combustibles (carburants industriels et émis au cours d'activités industrielles variées (usage de solvants...)). Ces substances ont des propriétés chimiques et toxicologiques qui varient d'un composé ou d'une famille à l'autre.

Comme beaucoup d'auteurs l'ont écrit, les définitions des C.O.V sont nombreuses^{3,7}. D'un pays à l'autre les définitions diffèrent mais bien entendu pour nous, celle qui importe correspond à l'arrêté du 29 mai 2000⁶. Ceci dit l'approche schématique (figure I.4.) donné par le professeur LE CLOIREC⁷ montre très bien la complexité du problème et la difficulté de définir clairement le terme de composés organiques volatils.

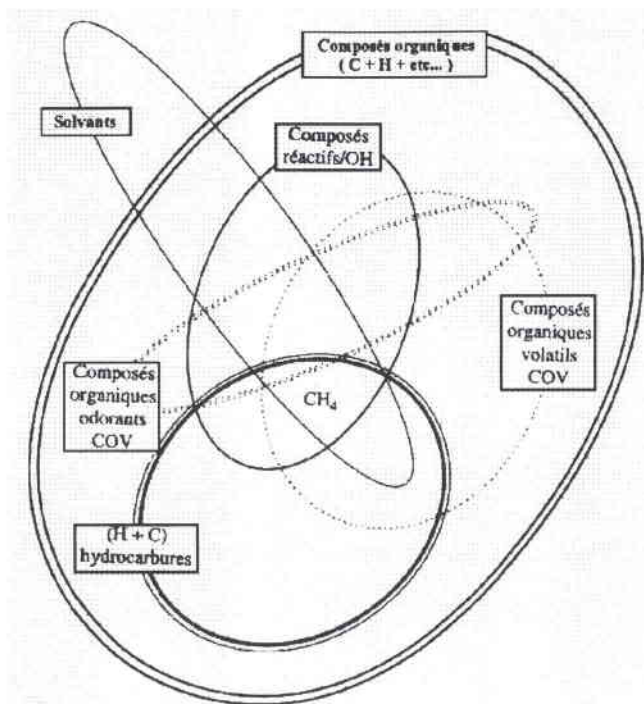


Figure I.4. : Approche schématique de la définition des C.O.V.

Cette figure I.4. donne une approche simplifiée des principaux groupes de composés organiques volatils. Il est à noter que certains hydrocarbures sont considérés comme des composés organiques volatils du fait de leur tension de vapeur. Le méthane pour sa part reste un composé particulier formant un sous groupe, car de nos jours sa concentration étant importante dans l'atmosphère, une nouvelle nomenclature apparaît et on parle souvent de C.O.V.N.M c'est-à-dire composé organique volatil non méthanique. Ceci montre bien toute la complexité à classer les groupes en se basant uniquement sur la formule chimique.

1.2. Les normes

Les principaux moyens pour réglementer et limiter la pollution sont :

- 1- fixer des normes de qualité de l'air exprimées en concentrations et durées d'exposition à ne pas dépasser ou en valeurs guides considérées comme des objectifs à atteindre,
- 2- réduire les flux de polluants émis :
 - . en réglementant les usages industriels,
 - . en limitant les rejets automobiles,

- 3- être plus exigeant dans les zones où les sources de pollution sont importantes. Dans certaines grandes agglomérations et zones industrielles, les exploitations industrielles sont tenues de prendre toutes les dispositions utiles pour réduire la pollution générée lorsque la surveillance exercée fait apparaître l'existence ou l'imminence de dépassement de certains seuils,
- 4- encourager le développement de l'utilisation d'énergie non polluante,
- 5- rendre obligatoire le contrôle anti-pollution des véhicules,
- 6- surveiller les rejets de chaufferies domestiques.

Il existe pour plusieurs polluants des niveaux de réglementations de concentration de l'air ambiant fixés par l'Union Européenne. Lors de la réunion de juillet 2000, la Commission européenne a affirmé que d'ici 2010, les émissions de composés organiques volatils seront réduites de 54% par rapport au niveau enregistré en 1990. Le Conseil a de plus accepté l'objectif d'une nouvelle réduction des émissions, fixée par la Commission et allant au delà des engagements pris lors de la signature du protocole UNECE en décembre 1999 à Göteborg.

1.3. Les sources de pollution

La liste des polluants atmosphériques étant longue, notre étude se limitera aux composés organiques volatils. Les sources émettrices de polluants dans l'atmosphère sont fort nombreuses et concernent tous les secteurs relatifs aux activités humaines (domestique, industrie, agriculture, transports, etc...) sans oublier les sources naturelles.

Ainsi, à titre d'exemples, les émissions peuvent provenir de certains procédés industriels impliquant la mise en œuvre de solvants (chimie de base et chimie fine, parachimie, dégraissage des métaux, application de peinture, imprimerie, teinturerie, colles et adhésifs, caoutchouc, etc...), ou n'impliquant pas de solvants (raffinage du pétrole, utilisation de chlorofluorocarbones, etc...).

L'utilisation de combustibles dans les foyers contribue modérément aux émissions.

En zone urbaine, on trouve, au premier rang des émetteurs de C.O.V, les transports (surtout automobile). On notera également que la biomasse est fortement émettrice (forêts), sans

oublier les émissions liées aux produits à usage domestique (produits d'entretien, parfums et cosmétiques, tabac, etc...).

La figure I.5. représente la répartition des principales sources de C.O.V (hors agriculture) au niveau français.

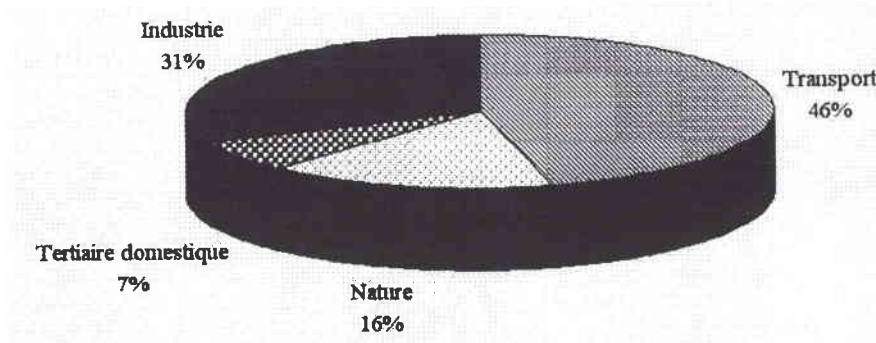


Figure I.5. : Répartition des émissions de C.O.V (sauf agriculture) dans l'atmosphère en France⁸.

Malgré la prédominance des transports (46%) dans l'émission des C.O.V, les sources naturelles, contre lesquelles il est difficile de lutter, restent non négligeables (16%).

Des inventaires de sources fixes d'émissions de C.O.V ont été dressés dans de nombreux pays industriels. Le tableau I.1. récapitule les principales familles de C.O.V et leurs sources. Il permet ainsi de constater la prépondérance des hydrocarbures et solvants oxygénés ainsi que la diversité des secteurs industriels à l'origine de leurs émissions⁹.

Tableau I.1 : Principales familles de C.O.V et leurs sources.

Famille	Répartition (en %)	Principaux C.O.V	Exemples d'industries concernées	Sources naturelles
Hydrocarbures	33	Pentane Hexane Toluène Styrène Xylène	Industrie pétrolière Peintures Production de plastiques Gaz d'échappement des véhicules à moteur	Arbres Conifères Plantes
Hydrocarbures halogénés	16	Tétrachloroéthylène Trichloroéthane Fréons Chlorure de vinyle Trichloroéthylène Chloroforme Chlorométhane Bromométhane Iodométhane	Nettoyage à sec Dégraissage des métaux Unités de réfrigération Synthèse de PVC Gaz propulseurs Epanrages des sols	Algue Combustion de la matière organique
Ethers et esters	5	Acétate d'éthyle Oxyde d'éthylène Oxyde de propylène	Imprimerie Stérilisation en hôpital	
Aldéhydes et cétones	15	Acétone Méthyl éthyl cétone Acétaldéhyde Formaldéhyde	Peintures Adhésifs Fibres isolantes	

I.4. Les effets

Ils sont nombreux et agissent sur différents domaines :

a/ sur la santé. Les polluants peuvent agir à différents niveaux du corps humain :

- la peau
- les muqueuses,
- les alvéoles pulmonaires.

Les polluants peuvent avoir des effets à plus ou moins long terme. Certains composés organiques tels que les aromatiques, les oléfines provoquent des irritations des yeux. Les aldéhydes sont de puissants irritants des muqueuses. Certains C.O.V tels que le benzène sont cancérigènes.

Les limites de concentration dans l'air ambiant de certains polluants imposées par les directives Européennes tiennent compte de ces effets. L'OMS édicte les règles qu'il faudrait respecter pour les divers polluants.

Dans le tableau I.2. nous résumons les troubles relatifs aux principaux C.O.V¹⁰

Cependant, il est difficile d'établir des seuils maximaux d'exposition du fait de la mauvaise connaissance de l'action physiologique de ces molécules. L'OMS a défini des valeurs guides pour les substances cancérigènes et pour les substances présentant des risques de troubles respiratoires (par exemple pour le toluène, la quantité tolérée est de 8 mg/m³, pour une durée d'exposition de 24h)³.

Tableau I.2. : Récapitulatif des troubles provoqués par les principaux C.O.V.

C.O.V	Volatilité	Toxicité spécifique
Hydrocarbures aromatiques non substitués Benzène Toluène Xylène	+++ ++ +	Irritation cutanée Irritation des yeux, benzolisme Troubles digestifs, rénaux et hépatiques Troubles du système nerveux Maux de tête Action cancérigène et mutagène
Hydrocarbures aromatiques Styrène	+++	Irritation cutanée Maux de tête Troubles respiratoires
Hydrocarbures aromatiques polycycliques		Action cancérigène et mutagène
Hydrocarbures halogénés Chlorure de méthylène Chloroforme Chlorure de vinyle	+++	Irritation cutanée Troubles cardiaques Troubles digestifs, rénaux et hépatiques Troubles du système nerveux Cancérigène
Alcools Méthanol	++ à +++	Troubles du nerf optique
Chaînes aliphatiques (petites)		Troubles respiratoires

b/ sur les matériaux : ils sont essentiellement affectés par la pollution acide qui entraîne une dégradation des édifices (monuments ou façades d'immeubles). La pollution atmosphérique met en danger notre patrimoine culturel.

c/ sur les écosystèmes forestiers : les arbres vivent et dépérissent pour des causes naturelles très variées. L'accélération du dépérissement soudain, constaté surtout depuis 1980, semble relever de causes tout à fait inhabituelles. Les responsables considèrent que la pollution atmosphérique est l'un des nombreux éléments participant aux dépérissements forestiers. En France, le programme DEFORPA

(dépérissement des forêts attribué à la pollution atmosphérique) ainsi que des recherches en laboratoires, ont montré que les causes du dépérissement forestier sont très complexes :

- sols de mauvaises qualité,
- sécheresses anormales,
- présence de polluants dans l'atmosphère.

Pour pallier à tous ces problèmes ou du moins, pour essayer d'éradiquer certains d'entre eux, des solutions sont étudiées et mises en œuvre.

II. Les moyens d'abattement³

Les procédés de traitement des effluents chargés en composés organiques¹¹ peuvent se classer en deux catégories :

Techniques primaires

Des actions à la source peuvent être envisagées. Elles sont multiples en raison de la diversité des procédés. Dans le cas de l'utilisation des solvants, on peut rechercher la substitution des produits, la réduction des consommations... Quand cela est insuffisant, ou s'il est impossible de respecter les valeurs limites d'émissions imposées par les réglementations, il est nécessaire de faire appel à des techniques de traitement des effluents gazeux.

Techniques secondaires

Ces techniques se partagent en deux groupes :

- techniques de destruction, avec possibilité éventuelle de valorisation énergétique des C.O.V.
- techniques de récupération (absorption, condensation, séparation par membrane ou adsorption), avec possibilité de recyclage des composés.

II.1. Techniques de destruction des C.O.V – exemple de l'incinération.

Les techniques de destruction sont utilisées généralement pour le traitement de mélanges de composés où la récupération est complexe et/ou coûteuse. Elles permettent parfois de valoriser les solvants sous forme énergétique par récupération de chaleur dégagée par

exemple lors d'une oxydation. Les principales techniques par destruction sont l'oxydation thermique et le traitement biologique des composés.

Exemple de l'incinération :

Dans le cas de l'incinération thermique à haute température (600 à 1000°C) ou dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur à des températures plus faibles (300 à 600°C), les C.O.V sont oxydés et convertis en H₂O et CO₂ en produisant une énergie de type récupératif ou de type régénératif.

Les deux types d'incinérateurs ont des domaines d'application particuliers. Le choix technico-économique dépend de nombreux paramètres : débit d'air à traiter, concentration en C.O.V, pouvoir calorifique des C.O.V. La consommation d'énergie d'appoint étant le principal poste des coûts opératoires, l'auto-suffisance énergétique doit être recherchée autant que possible, ce qui nécessite souvent des modifications sur le procédé en amont.

Parmi les techniques d'oxydation, qu'elles soient thermiques ou catalytiques, on distingue deux procédés qui se différencient par le mode de récupération d'énergie :

- ✓ l'oxydation récupérative,
- ✓ l'oxydation régénérative.

Dans le premier cas, le préchauffage de l'effluent à traiter se fait dans un échangeur, intégré ou non à l'incinérateur. Une récupération secondaire d'énergie peut être mise en place en sortie du système. Dans le second cas, les récupérateurs d'énergie sont des lits de céramiques ou autre matériau dense, qui alternativement accumulent puis restituent l'énergie. Une récupération secondaire est toujours possible mais elle est plus limitée que dans le premier cas.

II.1.1. Destruction par oxydation thermique récupérative.

Adaptée aux concentrations élevées exprimées en gramme par normal mètre cube (5 à 20 g/Nm³), cette technique est limitée à des débits d'effluents inférieurs à 30 000 m³/h pour réduire les dimensions des chambres de combustion et des échangeurs. Le rendement de récupération primaire d'énergie étant fixé habituellement à 60-70%, le système requiert un appoint d'énergie important qui peut être valorisé en cas de récupération de calories pour des besoins continus (production de vapeur, fluide thermique ou autre). La concentration de polluants nécessaire pour maintenir le système en autothermie est supérieure à 8 g/Nm³.

Appliquée dans de bonnes conditions, l'épuration thermique permet d'obtenir de très bonnes performances : rejets de C.O.V : $< 20 \text{ mg/Nm}^3$.

II.1.2. Destruction par oxydation récupérative catalytique.

La présence d'un catalyseur déposé en couche mince sur un support composé de billes d'alumine poreuses ou sur un support métallo-céramique permet d'obtenir une réaction à basse température (200 à 500°C).

On distingue deux grands types de catalyseurs :

- les catalyseurs à base de métaux précieux (platine, palladium, rodhium...)
- les catalyseurs à base d'oxydes métalliques (Cr, Fe, Mo, W, Mn...)

La durée de vie des catalyseurs est limitée dans le temps (4 ans environ), et le catalyseur est sensible à certains poisons (métaux lourds, phosphore, SO_2 ...). Mais en l'absence de ces poisons, cette technique reste intéressante pour des concentrations intermédiaires aux applications récupératives et régénératives et pour des débits compris entre 1000 et 20 000 Nm^3/h .

Cette technique est sensible aux élévations de concentration et de température lorsque celles ci dépassent les données prévues lors du dimensionnement.

Appliquée dans de bonnes conditions, l'épuration catalytique récupérative permet de très bonnes performances : rejets de C.O.V : $< 20 \text{ mg/Nm}^3$.

II.1.3. Destruction par oxydation thermique régénérative.

L'oxydation thermique régénérative est adaptée aux faibles concentrations grâce à un échange de chaleur intégré, opéré sur un lit de type céramique en coquilles ou en brique, ou de type chamotte (graviers) et pour des débits d'effluents compris entre 1000 et 300 000 Nm^3/h . Le principe consiste à inverser régulièrement le sens du débit d'air, afin de charger et décharger les calories sur le ou les lits d'échange. L'efficacité thermique se situe entre 90 et 98%, alors que dans les autres systèmes, l'échangeur primaire atteint au mieux 70%.

Appliquée dans de bonnes conditions, l'épuration thermique régénérative permet de très bonnes performances : rejets de C.O.V : $< 20 \text{ mg/Nm}^3$.

II.1.4. Destruction par oxydation régénérative catalytique

Le principe est le même que pour l'oxydation thermique régénérative mais l'adjonction d'un catalyseur permet au système d'être autotherme avec des concentrations en polluants inférieures à 1 g/Nm^3 . Cette technique peut être utilisée pour de très faibles concentrations de polluants dans des débits d'effluents allant jusqu'à $100\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

II.2. Techniques de récupérations des C.O.V – exemple de l'adsorption.

Les C.O.V sont adsorbés sur du charbon actif à des températures de l'ordre de 20 à 40°C. Quand le lit de charbon actif arrive à saturation, les C.O.V sont désorbés au moyen d'un gaz inerte chaud ou à la vapeur d'eau. Cette technique offre l'avantage d'une valorisation des produits récupérés.

Généralement, il est difficile de séparer plus de deux C.O.V pour permettre leur recyclage. Des traitements spécifiques doivent être mis en œuvre si on veut récupérer et recycler les produits régénérés dans le procédé.

Le matériau adsorbant peut être aussi une zéolithe (cf. III.2.) qui offre l'avantage d'avoir une capacité d'adsorption peu modifiée par l'augmentation de la température. Les zéolithes sont cependant plus chères et de capacités d'adsorption inférieures à celles des charbons actifs.

Il existe d'autres techniques comme la bio-épuration, la récupération par condensation ou la séparation sur membrane.

La technique d'adsorption étant celle développée dans notre travail, nous allons la détailler plus particulièrement.

II.2.1. L'adsorption.

Cette technique est l'une des plus employées à l'échelle industrielle pour le traitement des C.O.V. Ici seront rappelés les principes et les mécanismes de l'adsorption gaz-solide puisque notre étude est principalement axée sur ce type d'interaction.

II.3. Généralités sur l'adsorption

Le mécanisme de l'adsorption ainsi que sa représentation vont être rappelés ici. Ensuite les modèles, permettant d'aboutir à la quantité maximale adsorbée par un matériau, seront proposés. Ce paramètre (quantité maximale adsorbée) est importante et permet de comparer plusieurs matériaux entre eux par leurs capacités à adsorber préférentiellement une molécule plutôt qu'une autre.

II.3.1. Définition de l'adsorption¹²

L'adsorption correspond de manière générale à l'enrichissement d'une couche interfaciale en un ou plusieurs composés. Le matériau, dans notre cas le charbon actif, représente l'adsorbant et le soluté adsorbé est l'adsorbat. Il y aura donc création d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces dernières obéissent aux lois d'équilibre entre la pression partielle des composés dans la phase gazeuse et leur concentration à la surface du matériau adsorbant.

L'adsorption est un processus exothermique, comme l'ont montré KAST et al.¹³, qui se réalise en plusieurs étapes distinctes (figure I.6.) :

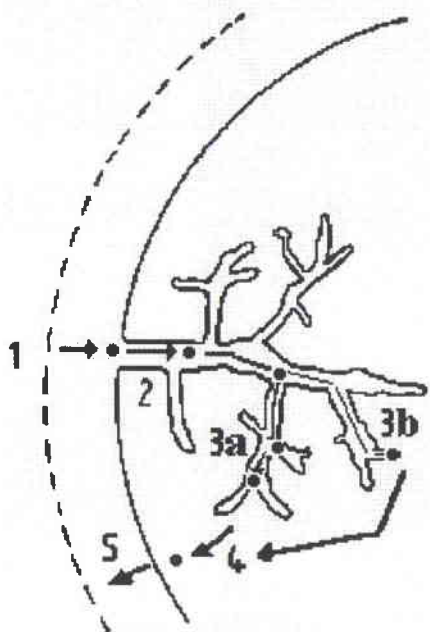


Figure I. 6. : Principe de l'adsorption dans le système poreux.

Ces étapes sont les suivantes :

- 1 - transfert du composé à la surface de la couche limite entourant le matériau adsorbant.

2 – *diffusion externe* : transfert dans le système poreux. Cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert k_f , inversement proportionnel à la résistance au transfert de masse à travers le film externe.

3 – *diffusion interne* : sous l'effet du gradient de concentration, il y a diffusion de la molécule à l'intérieur de la particule de matériau. Ce processus se décompose en :

- une diffusion superficielle : déplacement de la molécule d'un site à l'autre en restant à l'état adsorbé à l'intérieur du pore (3a).
- une diffusion poreuse : diffusion de la molécule à l'intérieur des pores (3b).

A cet instant a lieu l'adsorption, qui est instantanée, avec libération de chaleur.

4 - transfert d'énergie par conduction thermique dans le système poreux

5 - transfert d'énergie à travers le film externe, c'est-à-dire la couche limite.

Il existe deux types d'adsorption dûs aux forces agissant entre le matériau solide et les molécules adsorbées :

- *l'adsorption dite physique (physisorption)* est provoquée principalement par des forces de Van der Waals et les liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbant et les atomes qui composent la surface adsorbante, d'où une enthalpie faible de l'ordre de 8 à 10 kcal/mol. Les forces électrostatiques peuvent aussi s'exercer entre un matériau et l'adsorbant si l'un ou l'autre sont polaires, par exemple attraction entre deux dipôles de deux molécules. Ces forces sont attractives ou répulsives. Ainsi des adsorbants sont caractérisés par les propriétés telles que la surface spécifique et la chimie de surface. Une grande surface spécifique est préférable pour fournir une grande capacité d'adsorption. La physisorption est considérée comme un processus réversible.

- *l'adsorption chimique (chimisorption)*¹⁴ fait intervenir des liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Ce phénomène est équivalent à une réaction stœchiométrique puisque la molécule adsorbée peut réarranger de manière importante ses liaisons et donc sa structure moléculaire, il en est de même pour le matériau adsorbant. De plus, la position, l'orientation des espèces adsorbées et l'état de la liaison sont fortement influencés par les modifications du taux de couverture et la coadsorption. Des réactions chimiques de surface peuvent avoir lieu. La chimisorption est irréversible. L'enthalpie dans ce cas est de l'ordre de 20 à 100 kcal/mol. Ces diverses forces d'interactions entre la molécule adsorbée et le matériau se traduisent par une distribution énergétique large, due à l'hétérogénéité de surface de l'adsorbant. Cette

gamme d'énergie doit être connue, dans l'optique d'une régénération du charbon, critère économique souvent déterminant.

II.3.2. Les isothermes

D'une façon générale, une isotherme d'adsorption est la représentation, à une température donnée, de l'évolution de la quantité du soluté adsorbé par unité de masse de matériau adsorbant (noté Q_e ou C_s qui s'exprime en g/g) en fonction de la concentration du soluté en solution à l'équilibre (noté C_e ou C_m s'exprimant en g/l).

L'isotherme d'adsorption est déterminée expérimentalement pour mettre en évidence le pouvoir d'adsorption d'un charbon actif pour un polluant donné et aussi pour comprendre les mécanismes d'adsorption. L'adsorption étant un phénomène d'équilibre, la capacité d'adsorption dans des conditions données de pression et de température dépend de la concentration du polluant. La capacité d'adsorption est non seulement fonction de la concentration, mais aussi de la nature du produit à adsorber, de la température, de l'humidité relative et de la structure poreuse du charbon.

II.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption de composés purs.

La modélisation des équilibres d'adsorption de composés purs consiste à représenter, par des lois mathématiques, l'état d'équilibre, obtenu pour un système adsorbat-adsorbant donné, entre la quantité d'adsorbat (C_e) présente dans une phase gazeuse (ou liquide) et celle adsorbée sur la phase solide (Q_e).

Plusieurs modèles ont été établis dans la littérature¹⁵ pour interpréter les isothermes expérimentales. Seuls les modèles analysés dans ce travail seront rappelés :

II.3.3.1. Langmuir I.

Ce modèle repose sur l'équilibre entre le phénomène d'adsorption (de constante de vitesse k_1 en l/g/h) et de désorption (de constante de vitesse k_2 en h⁻¹), et s'écrit sous la forme :

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_1 C (q - \bar{q}) - k_2 \bar{q}$$

avec C : concentration du polluant (g/l) en phase gazeuse

q : capacité maximale d'adsorption (g/g)

\bar{q} : quantité adsorbée globale du polluant dans la phase solide (g/g)

Cette relation, connue sous le nom d'Adams-Bohart-Thomas, comprend trois paramètres caractéristiques d'un couple adsorbant/adsorbé : k_1 , k_2 , q qui peuvent être déterminés expérimentalement.

L'hypothèse sur laquelle repose cette équation est la suivante : un site à la surface du solide est occupé par le soluté avec une stœchiométrie de 1 : 1¹⁶. Les conditions de validité de ce modèle pour l'équilibre d'adsorption sont :

- * équilibre thermodynamique jusqu'à la formation de la monocouche.
- * l'activité de surface est égale sur tous les sites.

Ce modèle est représenté par l'équation suivante à l'équilibre (c'est-à-dire $\frac{d\bar{q}}{dt} = 0$) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{(K_1 * q)} + \left(\frac{1}{q}\right) * C_e$$

où K_1 : constante de Langmuir exprimée en l/g égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption k_1 et désorption k_2 .

On obtient ainsi les constantes caractéristiques du modèle.

II.3.3.2. Langmuir II :

L'équation de Langmuir I donne une bonne représentation pour des concentrations importantes alors que pour de faibles concentrations, il est nécessaire de déterminer un second modèle¹⁷ :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q} + \left(\frac{1}{(K_1 * q)} * \frac{1}{C_e} \right)$$

II.3.3.3. Freundlich¹⁸ :

Cette équation empirique est de la forme :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

avec K_F : constante de Freundlich en g.l/g et n : paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement, $1/n$ varie entre 0 et 1.

Ces deux paramètres dépendent de la température, de l'adsorbant et de l'adsorbé.

L'équation de Freundlich, plus intéressante pour les surfaces hétérogènes, donne fréquemment une bonne représentation des données d'adsorption pour des domaines de concentrations assez larges.

II.3.3.4. Redlich-Peterson :

Ce modèle fait intervenir 3 paramètres empiriques (a_R , b_R , β)^{19,20} :

$$\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{a_R} + \left(\frac{b_R}{a_R} Ce^\beta \right)$$

avec a_R en l/g et b_R en l/g.

II.3.3.5. Toth²¹ :

Cette équation contient deux paramètres adimensionnels caractérisant l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant ainsi que le potentiel d'adsorption.

$$Qe = \frac{qCe}{(b_T + Ce^M)^{\frac{1}{M}}} \text{ avec } q \text{ en g/g, } b_T \text{ en l/g.}$$

q , b_T et M sont des paramètres semi-empiriques caractéristiques de l'adsorbant.

Le paramètre M caractérise l'hétérogénéité de l'adsorbant, pour une surface uniforme, M est égal à l'unité et on retrouve l'isotherme de Langmuir.

Dans notre travail, nous appliquerons chacun de ces modèles et celui qui représentera le mieux les points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption, permettra de déterminer la quantité maximale adsorbée d'un charbon actif par rapport à la molécule adsorbée.

II.4. Les adsorbants.

Bien avant les lois anti-pollution, le charbon actif était utilisé dans les procédés de décoloration (industrie sucrière), de récupération de solvant (chlorure de vinyle), dans les systèmes d'air conditionné (élimination d'odeur) ou encore dans des applications très spécifiques telles la lutte contre les gaz toxiques (masque à gaz).

L'intérêt des charbons actifs, en tant que matériau adsorbant, a été largement démontré pour piéger les polluants dans les phases liquides et gazeuses^{22, 23, 24, 25}.

LEBODA et al.²⁶ rappellent l'intérêt suscité par les charbons actifs et les propriétés importantes que doit posséder un charbon actif suivant ce que l'on attend de son application. Grâce à la carbonisation et l'activation on peut obtenir des caractéristiques très contrôlées telles que la porosité, la surface spécifique, les fonctions de surface.

CLAUSSE et al.²⁷ se focalisent, pour leur part, sur l'utilisation des zéolithes. Leur régénération est meilleure que celle des charbons actifs du fait de l'instabilité thermique et

chimique de ces dernières. Ceci étant, l'avantage des charbons actifs reste prouvé et d'actualité puisqu'ils sont bon marché et présentent des volumes microporeux élevés.

Le charbon actif peut se présenter sous différentes formes : poudre, grain ou fibres mais sa structure se rapproche de celle du graphite et plus exactement des charbons microcristallins comme le montre STOECKLI²⁸ (figure I.7.).

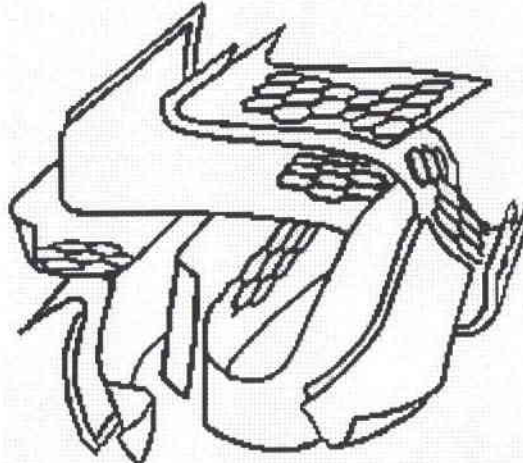


Figure I.7. : Représentation de la microstructure d'un charbon actif.

Un charbon actif peut être fabriqué à partir de matières premières peu coûteuses que l'on peut classer en deux catégories :

- animales : à base sang.
- végétales : à base de tourbe, de houille, de noix de coco, de bois²⁹...

Une liste des différents matériaux généralement utilisés et caractérisés dans un but bien défini, la dépollution, est donné ci-dessous.

* Noix de coco

Ces coques sont utilisées aussi bien dans le contrôle de la pollution atmosphérique³⁰ que dans le traitement des eaux³¹. Ce sont des matériaux plutôt microporeux à caractère basique³².

* Lignite

De nombreuses études ont été faites utilisant le lignite comme matière première. ALLEN et al.³³ ont montré certains avantages à utiliser le lignite comme précurseur de charbon actif, notamment son faible coût. Il développe une surface spécifique non négligeable après activation, et enfin il présente un bon caractère de régénération. CAGNIANT et al.³⁴ ont

étudié le lignite après enrichissement à l'azote, ce matériau de départ semble être un bon précurseur de charbon actif.

L'équipe de YAMAN^{35,36} a étudié cinq lignites différents et a comparé les résultats, après traitement, par spectroscopie Infra Rouge, par porosimétrie...

SAMARAS et al.^{37, 38, 39, 40} ont pu constater que le lignite contenait un taux non négligeable de matières minérales qui modifient les propriétés de ce matériau. Par conséquent une déminéralisation du lignite permettrait une étude du lignite brut, sans l'influence de calcium, soufre....

* Charbon de bois

De nombreux travaux ont été réalisés employant le charbon de bois comme précurseur^{41,42,43} notamment pour le caractériser en terme de fonctions de surface^{44,45,46} ainsi que pour la distribution poreuse.

* Les fibres de carbone

Grâce à l'effet de surface, les fibres de carbone sont de meilleurs adsorbants que les charbons actifs en grains^{47,48,49,50}.

PELEKANI et al.⁵¹ ont montré aussi pour ces précurseurs l'importance du rôle de la texture poreuse. Des images en microscopie électronique à balayage, ainsi que par microscopie à force atomique, ont montré que ces charbons sont très microporeux⁵². Ce caractère en outre donne des propriétés d'adsorption meilleures que pour les charbons en grains^{53,54}.

* Autres précurseurs

On peut notamment citer les argiles et les zéolithes. Les premières ont une structure feuilletée capable de piéger des éléments en solution, mais elles développent une surface interne médiocre. Les secondes sont des minéraux dont la structure cristallographique présente des pores très réguliers et de très faibles diamètres. De ce fait, elles ne sont adaptées qu'à quelques applications bien définies. De plus, leur surface interne est plus faible que celle des charbons actifs. Les zéolithes adsorbent moins que les charbons actifs mais leur régénération est totale à faible température sans destruction du matériau^{55,56}.

Le tableau suivant (I.3.) permet de comparer rapidement les différents matériaux précurseurs d'après ce qu'il vient d'être cité ci-dessus.

Tableau I.3. : Origine de quelques matériaux adsorbants et leurs caractéristiques majeures.

<i>Précurseur de C.A.</i>	<i>Utilisation</i>	<i>Caractéristiques importantes</i>
Noix de coco	Pollution atmosphérique Traitement de l'eau	Microporeux Caractère basique
Lignite	Pollution atmosphérique Traitement de l'eau	Matière première peu coûteuse Régénération possible Présence de matières minérales
Charbon de bois	Pollution atmosphérique	Fonction de surface Bonne distribution poreuse
Fibres de carbone	Pollution atmosphérique	Meilleur adsorbant qu'en grains
Argile	Traitement de l'eau	Surface interne médiocre
Zéolithe	Pollution atmosphérique	Surface interne faible Pores très réguliers Régénération totale à faible température sans destruction du matériau.

III. Les Charbons Actifs (C.A) appliqués aux C.O.V.

D'une manière générale, les charbons actifs sont obtenus par traitement thermique de matériaux carbonés (carbonisation ou pyrolyse) suivi d'une activation à la vapeur d'eau, au dioxyde de carbone ou par attaque acide. Cette seconde étape, réalisée à température élevée (700-1100°C), a pour but d'éliminer les produits de la décomposition thermique qui risquent d'obstruer les pores développés durant les traitements. Les matériaux de base ont des origines très diverses (tourbe, bois, charbons, noix de coco et autres) qui influencent la texture du charbon actif^{25,57}.

Les charbons actifs sont constitués d'arrangements aléatoires de micro grains formant un réseau poreux interagrégats.

Il est fondamental de maîtriser les paramètres de qualité du matériau en fonction de ce que l'on attend du charbon. Ces paramètres sont les suivants :

a/ La porosité (cf. IV.2.)

Trois types de pores sont différenciés par leur diamètre d'ouverture : micro-, méso- et macropores. Cependant, en suivant des protocoles opératoires particuliers (loi de chauffe, taux d'usure lors de l'activation), il est possible d'orienter les préparations des charbons actifs vers la formation d'une microporosité importante.

Les matériaux microporeux sont couramment utilisés pour l'adsorption de composés organiques dans les procédés de purification de l'eau et des gaz³⁰.

b/ La dureté et la résistance mécanique.

Le produit peut être soumis à divers facteurs contraignants (manipulations, transferts...) d'où l'intérêt de leur résistance mécanique.

Les charbons à base de coques de noix de coco, par exemple, présentent la particularité d'être très durs lorsque la technologie de fabrication est parfaitement contrôlée. Ce sont des produits qui, résistant particulièrement bien à l'attrition, peuvent être manipulés sans s'effriter, donc sans polluer le procédé et sans perdre une partie de la matière qu'ils sont chargés de capter.

Ces mesures sont effectuées en utilisant différents tamis, on définit une taille de grains précises, ces grains seront mis en contact avec des billes de verre. L'ensemble est agité

pendant un temps déterminé. Ensuite le charbon récupéré est déposé sur un tamis (*tamis de dureté*) dont l'ouverture de maille est égale à la moitié de l'ouverture de maille du plus petit tamis. On détermine ainsi avec ces différentes étapes la dureté par la formule suivante :

$$H = 100 * (B/A)$$

où A : masse (en grammes) du charbon ayant servi à l'essai.

B : masse (en grammes) du charbon restant sur le tamis *tamis de dureté*.

c/ La densité.

Elle permet de déterminer la masse de produit qui sera mise en œuvre par unité de volume. Cette caractéristique est variable suivant l'utilisation. Par exemple, les charbons actifs à base de bois sont moins denses que ceux à base de coques de noix de coco. Ils sont donc utilisés en priorité dans les applications qui requièrent une relative légèreté.

d/ Le degré d'activation, la surface spécifique, la capacité d'adsorption.

Ces trois paramètres sont intimement liés dans la mesure où, plus un charbon est activé, plus il développe une surface spécifique (cf. IV.2.1.) importante et plus sa capacité d'adsorption est élevée.

La surface spécifique varie notamment en fonction du temps passé par le charbon dans le four d'activation. Plus ce temps est important, plus le charbon est activé en profondeur. En d'autres termes, ses pores sont plus nombreux et plus profonds. Il faut beaucoup d'expériences pour s'orienter vers le bon degré d'activation en fonction de l'application visée.

e/ L'imprégnation.

L'imprégnation des charbons actifs avec des métaux, des sels minéraux ou produits organiques permet d'obtenir une forte sélectivité. Ce point sera présenté lors du traitement chimique (cf. III.1.2.).

f/ Poudre, granulés ou billes

La poudre est destinée à être mélangée avec le produit à purifier. Elle est récupérée par filtration ou décantation. Les charbons actifs en grains, qui présentent l'avantage de pouvoir être régénérés, sont utilisés dans des filtres. Les billes, d'une utilisation similaire aux granulés, sont d'une manipulation aisée.

g/ La granulométrie

influencera la cinétique d'adsorption et le phénomène de perte de charge des procédés industriels.

h/ Les impuretés

Les charbons actifs peuvent contenir plus ou moins d'impuretés : des cendres, de l'humidité et des matières volatiles. Tous ces éléments vont apporter des propriétés supplémentaires au charbon actif, parfois à son désavantage, lors du phénomène d'adsorption.

i/ Les fonctions de surface.

La structure d'un charbon actif est essentiellement constituée de carbone mais d'autres atomes sont présents parfois en très faible quantité tels que l'azote, le soufre, le phosphore. L'oxygène est présent en quantité non négligeable dans différents groupes fonctionnels qui peuvent être dosés grâce à la méthode de Boehm (cf. III.3.2.). On détermine ainsi la présence d'oxydes acides à la surface d'un charbon actif. Ces fonctions vont bien naturellement conférer au charbon actif des propriétés d'affinité sélective pour certaines molécules adsorbées. Une synthèse sur la chimie de surface des matériaux carbonés a été proposée, en particulier par LAHAYE⁵⁸.

III.1. Les modes de préparation d'un charbon actif

Deux approches²⁵ sont importantes dans la préparation des charbons actifs. La première approche sera nommée *générale* ou procédé physique car cette méthode va principalement modifier la texture au niveau de sa porosité. La seconde approche est une approche *chimique* dans le but d'insérer des sites actifs sur la surface.

III.1.1. La méthode physique

Le procédé "physique" comporte deux étapes distinctes :

- la *carbonisation* (500-600°C) ou pyrolyse du matériau sous atmosphère contrôlée (absence d'air). Le but de cette étape est d'éliminer la matière organique volatile emprisonnée dans le squelette carboné.

- l'*activation* (800 à 1000° C sous gaz inerte, en présence de dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau).

Caractérisé par un faible rendement global (10 à 15 %), ce procédé est utilisé pour produire les charbons actifs à base de coques de noix de coco, de charbon, de tourbe et de bois. Pendant l'étape d'activation, il y a création de défauts dans la structure permettant le développement de la porosité²⁶.

III.1.2. Les traitements chimiques

Le procédé "chimique" est beaucoup plus récent. Il met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles. La carbonisation et l'activation sont concentrées en une seule phase (400 à 700° C) en présence d'un catalyseur.

III.1.2.1. Traitement à l'acide phosphorique

TENG et al.⁵⁹, ainsi que d'autres auteurs^{60,61,62} ont imprégné des charbons par de l'acide phosphorique ou avec un sel métallique, le ZnCl₂. Malgré le bon comportement de ZnCl₂, il est préférable pour des raisons environnementales de travailler avec l'acide phosphorique. Cependant comme le montrent certains auteurs^{43,63}, l'utilisation de cet agent d'activation présente le désavantage d'incorporer des impuretés pouvant changer les propriétés chimiques du charbon actif obtenu. Il présente toutefois l'avantage de ne nécessiter qu'une seule étape à des températures relativement faible (500 à 700° C).

Le charbon actif de ce type utilisé dans notre étude est un charbon de bois qui a subi plusieurs modifications. Le matériau de départ est constitué de sciures grossières de bois imprégnées d'acide phosphorique, puis traitées thermiquement, pour obtenir un charbon actif qui subit un nouveau traitement à l'acide phosphorique. Il est ensuite lavé puis séché. Le résultat final est le charbon actif commercialisé par Atochem, que nous appellerons CECA.

III.1.2.2. Enrichissement à l'azote

Habituellement, pour introduire des fonctions de surface, la méthode courante est une modification de la structure chimique du charbon actif. L'originalité des travaux de BIMER et al.^{34,64} est l'introduction de fonctions azotées, non pas dans le produit activé, mais sur le

matériau de départ utilisé pour élaborer ce charbon actif. Le second point important de ce traitement est l'utilisation de réactifs particuliers que sont l'urée ou la formamide, puisqu'ils sont capables d'enrichir le matériau de départ avec un taux élevé d'azote. Ce type de traitement est à l'heure actuelle uniquement réalisée par l'équipe de J. BIMER à Varsovie.

De la même façon que pour l'introduction d'azote par l'urée, BIMER et al.⁶⁵ réalisent l'introduction d'azote par une technique dite "d'ammoxydation" c'est-à-dire un mélange d'air et de NH₃. Dans ce cas, ils introduisent dans le matériau brut des groupements oxygénés et azotés. Dans une approche différente, JANSEN et al.⁶⁶ réalisent l'ammoxydation sur le charbon actif déjà préparé.

L'activité catalytique de C.A. dans les réactions d'oxydation avec O₂ est souvent augmentée par chauffage (600-900°C) en présence de NH₃ ou HCN⁶⁷. Dans ce cas, les fonctions amines ou nitriles sont formées par substitution de l'hydrogène sur les atomes de carbone externes. L'azote chimisorbé augmente l'efficacité du catalyseur en favorisant la chimisorption de l'oxygène. Des C.A. avec une forte activité catalytique ont aussi été préparés par **pyrolyse de précurseurs organiques azotés** tels qu'un copolymère vinyl-pyridine / divinyl-benzène⁶⁸. Dans cette étude, l'azote est incorporé dans les structures graphènes sous différents formes : soit d'azote pyridinique, en bordure d'entités polyaromatiques⁶⁹, soit d'azote « quaternaire » au centre de ces couches graphènes. NAKAHASHI et al.⁷⁰ pour leur part, ont introduit de l'azote dans différents films de polymères et ont montré que l'azote se substitue aux atomes de carbone en transformant les structures hexagonales sous forme pentagonale de type pyrrolique. Enfin d'autres auteurs⁷¹ ont montré l'intérêt de déposer des hétéroatomes tels que l'azote par l'intermédiaire de la pyridine à la surface de fibres de carbone activées. L'application est importante pour l'adsorption de molécule acide et pour l'élimination de SO_x par exemple.

III.2. La porosité

Le système poreux des solides peut se définir de différentes sortes. Les pores peuvent varier sensiblement de part leur taille et leur forme pour un solide donné, et d'un solide à un autre. Un intérêt particulier se porte sur la largeur des pores, par exemple le diamètre d'un pore cylindrique, ou la distance entre les côtés des fentes d'un pore. Une classification officielle a ainsi été mise en place par l'IUPAC⁷², elle est résumée dans le tableau I.4.

Tableau I.4. : Caractéristiques des pores en fonction de leur type.

	Diamètre des pores (Å)	Volume (cm ³ .g ⁻¹)	Surface (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 20	0,15 – 0,5	100 – 1000
Mésopores	20 - 500	0,02 – 0,1	10 – 100
Macropores	> 500	0,2 – 0,5	0,5 – 2

Dans cette classification, chacune des classes correspond aux effets d'adsorption caractéristiques manifestés dans l'isotherme.

Les seuils entre les différentes classes ne sont pas en réalité si bien définis, cela dépend de la forme des pores et de la nature de la molécule adsorbée.

Ainsi, la valeur la plus élevée du diamètre, et bien entendu celle de la pression relative p/p_0 , à laquelle l'adsorption maximale se produit (c'est-à-dire la limite supérieure de l'intervalle de micropore) changera d'un adsorbant à l'autre. C'est pour cette raison que le détail de la détermination de chacun de ces types de pores sera donné, ainsi qu'une explication de la détermination de la surface spécifique. Volume poreux et surface spécifique permettent de caractériser un charbon actif. En plus de cela, interviennent les fonctions de surface ainsi que la structure du matériau. Suivant toutes ces caractéristiques l'adsorbant aura des capacités d'adsorption plus ou moins bonnes.

La représentation classique de la capacité d'adsorption est réalisée par le tracé de l'isotherme d'adsorption. Dans la littérature, il y a de nombreuses isothermes d'adsorption, mesurées sur une grande variété de solides. Néanmoins, la majorité de ces isothermes, qui résultent de l'adsorption physique, peut être groupée en cinq classes - les cinq types I à V de la classification initialement proposée par Brunauer, Deming, Deming et Teller (noté BDDT), parfois désignée sous le nom de Brunauer, d'Emmett et de Teller (BET)⁷³. Cette représentation est indiquée sur la figure I.8.

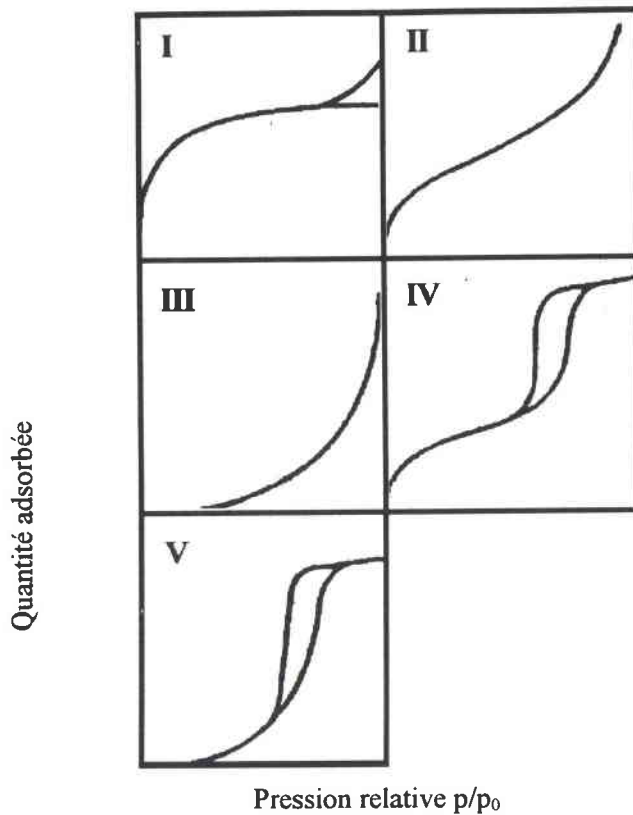


Figure I.8. : Isothermes d'adsorption observées dans les systèmes gaz / solide.

avec p représentant la pression des mesures et p_0 la pression de vapeur saturante.

III.2.1. Surface spécifique

L'adsorption physique de gaz sur des **solides non poreux** donne, dans la majorité des cas, des isothermes de type II. A partir de l'isotherme du type II d'un gaz donné, sur un solide particulier, il est possible, en principe, d'obtenir la capacité du solide à former une monocouche, qui peut être employée pour calculer sa surface spécifique. La capacité de monocouche est définie comme étant la quantité d'adsorbant qui peut être utilisée dans une couche moléculaire sur la surface de la masse d'unité du solide. Elle est liée à la surface spécifique A , exprimée en m^2/g , par cette simple équation :

$$A = q_m a_m N_A$$

a_m : aire moyenne occupée par une molécule d'adsorbant (m^2)

N_A : nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)

q_m : quantité adsorbée (mol/g)

Pour obtenir la capacité de monocouche à partir de l'isotherme, il est nécessaire d'interpréter l'isotherme (de type II) en termes quantitatifs. Un certain nombre de théories ont été avancées

dans ce but avec des succès plus ou moins relatifs. La plus connue, et peut-être la plus employée par rapport à la détermination de la surface spécifique, est celle de Brunauer, d'Emmett et de Teller.

Le modèle BET.

Le traitement de BET⁷³ est basé sur un modèle cinétique du processus d'adsorption inspiré du modèle de Langmuir. Ces auteurs proposent que la surface du solide soit considérée comme un alignement de sites d'adsorption et formulent trois hypothèses :

- dans toutes les couches, exceptée la première, la chaleur de l'adsorption est égale à la chaleur molaire de la condensation (q_L)
- dans toutes les couches, exceptée la première, les conditions de condensation et d'évaporation sont identiques, on aura

$$v_2 = v_3 = \dots = v_i \quad \text{et} \quad a_2 = a_3 = \dots = a_i$$

- quand $p=p_0$, l'adsorbat se condense sur la surface du solide, c'est-à-dire que le nombre de couches devient infini.

Ceci nous amène alors à l'équation suivante :

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{p}{p_0}$$

où n représente la quantité adsorbée à la pression p (mol/g)

n_m représente le volume de la monocouche

Le paramètre c est défini par cette relation :

$$c = e^{(q_1 - q_L)/RT}$$

soit $(q_1 - q_L) = RT \ln c$ et c représente la chaleur d'adsorption.

On utilise plus généralement l'équation suivante :

$$\frac{p/p_0}{n(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p/p_0)$$

Le tracé de $(p/p_0)/n(1-p/p_0)$ (ou de $p/n(p_0-p)$) en fonction de p/p_0 doit être une droite avec une pente $a=(c-1)n_m c$ et une ordonnée à l'origine $b=1/n_m c$. La solution de ces deux équations nous donne les valeurs de n_m et c :

$$n_m = \frac{1}{a+b} \quad c = \frac{b}{a} + 1$$

La détermination BET de la surface spécifique se fait expérimentalement par l'adsorption d'azote ou d'argon à 77K.

III.2.2. Microporosité

Dans le cas le plus simple, l'adsorption dans un **solide microporeux** mène à une isotherme du type I (figure I.9.).

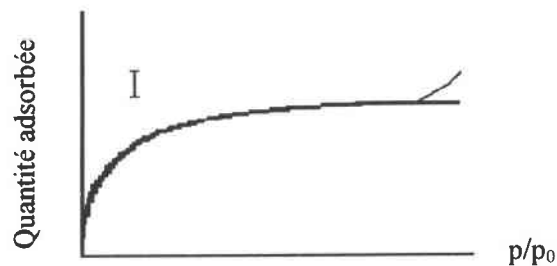


Figure I.9. : Isotherme de type I.

L'isotherme du type I se caractérise par un plateau qui reste horizontal, ou alors qui peut monter pour présenter une hystérésis (à $p/p_0 = 1$).

Il faut donc expliquer la valeur limite manifestée dans le plateau : les pores sont si étroits qu'ils ne peuvent pas recevoir plus d'une seule couche moléculaire, le plateau correspond ainsi au remplissage de la monocouche.

A pression relative proche de l'unité, l'hystérésis que nous pouvons observer dans certains cas correspond au remplissage de la surface externe ou des mésopores présents dans le solide.

L'isotherme de type I ne s'observe qu'avec des adsorbants microporeux (charbon actif, tamis moléculaire...) où l'adsorption est limitée par effet d'encombrement stérique à une ou deux couches moléculaires.

Il y a plusieurs années Dubinin et Radushkevich ont proposé une équation pour l'évaluation du volume microporeux à partir des basses et moyennes pressions de l'isotherme d'adsorption. Leur traitement représente une adaptation de la théorie d'adsorption développée par Polanyi⁷⁴, dont un paramètre essentiel est la quantité A définie par l'expression

$$A = RT \ln(p/p_0) = -\Delta G \text{ (énergie libre)}$$

A était initialement nommée par Polanyi le *potentiel d'adsorption*, mais Dubinin préfère le terme de *travail molaire différentiel d'adsorption*.

Ainsi on obtient l'équation de Dubinin-Raduschkevitch (DR) que l'on applique généralement à l'isotherme du CO₂ :

$$V = V_0 \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right)$$

V : volume adsorbée à la pression relative p/p₀ par unité de masse de solide (cm³/g)

V₀ : volume total des micropores (cm³/g)

E₀ : énergie caractéristique de l'adsorption pour une vapeur standard (J/mol)

β : coefficient d'affinité caractérisant la relation entre les interactions de dispersion de deux vapeurs saturantes sur la même surface du solide β = E/E₀ , E représentant l'énergie caractéristique de l'adsorption pour la vapeur analysée.

III.2.3. Mésoporosité

L'étude de la structure des **solides mésoporeux** est étroitement liée à l'interprétation de l'isotherme du type IV (figure I.10.). Dans la région des basses pressions, une isotherme du type IV suit le même chemin que l'isotherme du type II (ABC), mais à partir d'une certaine pression relative, elle commence à dévier vers le haut (CDE) jusqu'à des pressions plus élevées où sa pente diminue (EFG). A l'approche de la pression de vapeur saturante, la quantité adsorbée peut montrer peu de variation (FGH) ou au contraire présenter une variation (GH').

Une caractéristique de l'isotherme de type IV est sa boucle d'hystérésis. La forme exacte de cette boucle change d'un système d'adsorption à l'autre, mais, la quantité adsorbée est toujours plus grande à n'importe quelle pression relative (branche FJD de "désorption") que le long de la branche DEF "d'adsorption".

Avec des isothermes du type IV (comme notamment celle de l'azote à 77K) il est possible d'obtenir une évaluation raisonnable de la surface spécifique et une approximation de la distribution poreuse.

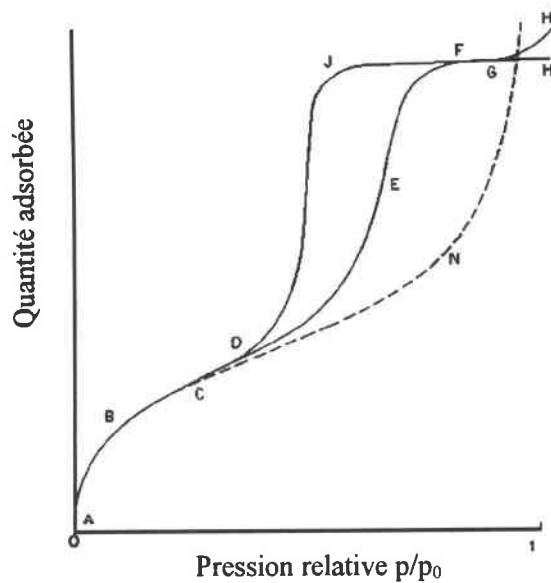


Figure I.10. : Isotherme de type IV.

III.2.3.1. Condensation capillaire et équation de Kelvin.

Afin de comprendre ces isothermes, Zsigmondy⁷⁵ est parti d'un principe suivant établi plus tard par Thomson⁷⁶ sur la base thermodynamique : la pression de vapeur à l'équilibre, p , au-dessus d'un ménisque concave de liquide, doit être inférieure à la pression de vapeur saturante, p_0 , à la même température ; ceci implique que la vapeur peut se condenser sous forme liquide dans les pores d'un solide, même lorsque sa pression relative est inférieure à l'unité.

L'équation initiale de Thomson n'est pas appropriée pour l'application directe aux données d'adsorption, c'est pourquoi la forme utilisée par les auteurs est l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma V_L}{RT r_m}$$

où p/p_0 représente la pression relative de la vapeur à l'équilibre avec un ménisque ayant un rayon de courbure r_m (en m), γ et V_L correspondent respectivement à la tension superficielle (N/m) et au volume molaire(m^3/mol) de l'adsorbat à l'état liquide.

Le modèle proposé par Zsigmondy suppose que le long de la partie initiale de l'isotherme (ABC), l'adsorption est limitée à une couche mince sur les parois jusqu'au point D (commencement de la boucle d'hystérésis) où la condensation capillaire débute dans les pores les plus fins. A mesure que la pression est progressivement augmentée, les pores de plus en

plus larges sont remplis jusqu'à la pression de vapeur saturante, pour laquelle le système entier est alors complètement rempli.

Avec les hypothèses de Zsigmondy, des auteurs ont supposé que les pores devaient être cylindriques et que l'angle de contact devait être nul pour que le ménisque soit hémisphérique. Le rayon moyen r_m de courbure est devenu ainsi égal au rayon des pores moins l'épaisseur du film adsorbé sur les parois. En appliquant l'équation de Kelvin, il était donc possible de calculer le rayon minimum de pores dans lesquels la condensation capillaire peut avoir lieu à partir de la pression relative (point D), limite inférieure de la boucle d'hystérésis. De nombreux travaux ont démontré que ce rayon minimum change d'un système à un autre, mais est rarement inférieur à 10Å . La limite supérieure de l'équation de Kelvin est donnée pour une valeur $r_m=250\text{Å}$. La justification pour définir des mésopores en se référant à la limite de $10\text{ à }250\text{Å}$ repose donc sur le fait que les équations capillaires classiques et particulièrement l'équation de Kelvin, sont applicables dans cet intervalle.

Si la région FGH de l'isotherme représente le remplissage de tous les pores avec l'adsorbat, alors la quantité adsorbée le long du plateau, exprimée comme un volume de liquide (en utilisant la densité normale du liquide) devrait être la même pour tous les adsorbats sur un solide poreux donné. Cette prédiction est vérifiée depuis de nombreuses années par Gurvitsch⁷⁷ et, connue sous le nom de règle de Gurvitsch. La littérature montre que la règle est généralement valide pour des systèmes décrits par des isothermes de type IV. La conformité à cette règle constitue le support puissant de l'hypothèse de condensation capillaire en relation avec ce type d'isotherme.

*Utilisation de l'équation de Kelvin pour déterminer la taille des pores :

La possibilité de calculer la distribution de la taille des pores d'un solide poreux grâce à la région où a lieu la condensation capillaire (isotherme de type IV) a été utilisée depuis longtemps. Dans les travaux de Foster⁷⁸, la quantité adsorbée sur les parois du pore a été négligée. Puis, pour n'importe quel point ($n_i, p_i/p_0$) sur l'isotherme, le volume V_p de tous les pores ayant un rayon r_m (et y compris $r_{m,i}$) a été donné par $n_i V_L$.

En prenant le modèle cylindrique où r_m égale au rayon r_p (rayon du pore) alors on obtient la courbe de distribution en traçant $V_p=f(r_p)$ ou $dV_p/dr_p=f(r_p)$.

Généralement, on utilise la sorption du benzène sur le matériau pour définir la mésoporosité par cette méthode.

III.2.4. Macroporosité

Le porosimètre au mercure est une technique qui a été initialement développée pour permettre de déterminer les macropores. L'idée d'employer l'intrusion de mercure pour mesurer la taille des pores a été d'abord suggérée par Washburn⁷⁹ qui proposent l'équation suivante :

$$pr = -2\sigma\cos\theta$$

avec r : diamètre des pores (μm) qui sont supposés cylindriques

σ : tension superficielle du mercure (= 480 N/m)

θ : angle de contact mercure/paroi du pore (= 141,3°)

p : pression exercée sur le mercure (MPa)

soit l'équation simplifiée : $r = 750/p$.

La technique de porosimétrie au mercure consiste essentiellement à mesurer l'ampleur de la pénétration de mercure dans un solide en fonction de la pression hydrostatique appliquée. L'intervalle de mesure de tels porosimètres s'étend de $r \approx 35 \text{ \AA}$ (correspondant à la pression maximale de 2000 bars) à $r \approx 7,5\mu\text{m}$ (taille du pore à la pression atmosphérique). Dans certains cas, nous pouvons atteindre un seuil inférieur de 15 \AA (correspondant à une pression maximale de 5000 bars).

III.3. Structure et fonctions de surface

La microstructure d'un charbon actif peut être aussi visionnée par un microscope électronique à balayage. Ceci permet d'avoir des images intéressantes et de connaître en partie certains éléments constitutifs de la composition chimique par EDX tels que des éléments comme le fer, calcium, soufre, silice, oxygène, carbone.....

En plus de la structure poreuse, il est important de connaître les fonctions de surface du matériau adsorbant étudié. Dans le cadre de notre objectif, nous ne détaillerons que les méthodes utilisées par notre équipe.

III.3.1. MEB :

Le MEB (microscopie à balayage) permet de réaliser une sonde électronique, c'est-à-dire un faisceau d'électrons monocinétiques (d'énergie 1 à 50 keV) convergeant sur l'objet à étudier avec une surface d'impact très petite et portant un courant élevé (diamètre-courant : de $1\mu\text{m}-10^{-8}\text{A}$ à $1\text{nm}-10^{-12}\text{A}$). L'ouverture de ce faisceau est de l'ordre de 0,01rad.

Ainsi il est possible :

- de détecter les diverses informations résultant de l'interaction de la sonde avec l'objet étudié. Le volume d'interaction varie de $0,01\mu\text{m}^3$ à $100\mu\text{m}^3$ selon le type d'information et les conditions d'excitation. Les informations se présentent sous forme d'émission électronique, d'émission X, d'émission de luminescence. Elles apportent une connaissance sur la topographie de surface de l'objet, de la présence de certains éléments chimiques, certains éléments de structure, les propriétés électriques, optiques, magnétiques....
- de déplacer le point d'impact de la sonde sur la surface de l'objet étudié, et d'afficher sur l'écran d'un tube cathodique l'intensité détectée sous forme d'une «image» électronique, représentant avec un grandissement réglable la cartographie de l'intensité détectée sur la surface balayée.

III.3.2. La méthode de Boehm^{80,81} : groupes fonctionnels

Cette méthode consiste en la neutralisation des groupements fonctionnels oxygénés comme les groupes lactonique, phénolique et carboxylique^{41,42,82,83,84} (figure I.11.). Ainsi les fonctions acides mais aussi basiques pourront être quantifiées par un simple dosage acide-base. Boehm a montré qu'il suffisait d'utiliser des bases de forces croissantes (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH) respectivement sur plusieurs échantillons du même matériau afin de déterminer la composition des différents sites, exprimée en mmol/g. De plus par cette méthode il est possible en réalisant la neutralisation par l'acide chlorhydrique de déterminer la quantité de sites basiques.

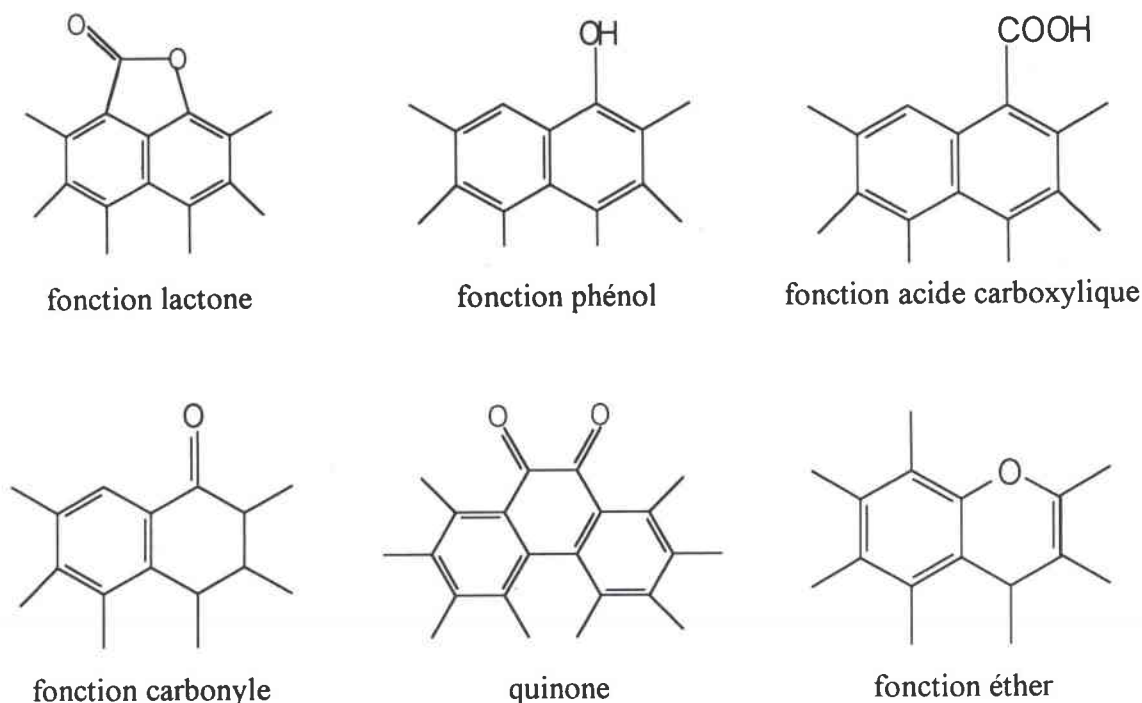


Figure I.11. : groupements oxygénés.

La figure I.11. donne un récapitulatif de certaines fonctions oxygénées contenant au moins un atome d'oxygène que l'on peut identifier par la méthode de Boehm ou par d'autres techniques telles que XPS, IR, potentiométrie.... La fonction carbonyle par exemple peut être dosée en utilisant comme base C_2H_5ONa (éthoxyde de sodium).

III.3.3. XPS : groupes fonctionnels

Cette méthode spectroscopique de photoélectrons, nommée aussi ESCA, permet une analyse en surface de l'échantillon.

L'intérêt de la technique résulte dans la variation des énergies de liaison des atomes photo-ionisés en fonction de leur environnement chimique. Cette spectrométrie s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ses deux atouts majeurs:

- L'analyse quantitative,
- L'information sur la nature chimique des éléments.

Le principe de la photoémission est le suivant :

En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de

l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace avec une certaine énergie cinétique. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 keV.

Les sources X fréquemment utilisées, le magnésium et l'aluminium, émettent par exemple, respectivement à 1253,6 et 1486,6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche intérieure de l'atome. Après ce type d'émission, il va rester des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}}$$

Avec $h\nu$: Energie incidente du faisceau de rayon X.

$E_{\text{cinétique}}$: Energie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon, variable mesurée expérimentalement.

E_{liaison} : Energie de liaison de l'électron dans l'atome.

III.3.4. IR : groupes fonctionnels

La technique par spectroscopie infra rouge est complémentaire à l'analyse XPS.

La région infrarouge, dont le domaine usuel s'étend de 0,7 à 100 μm environ (c'est-à-dire 14.000 à 100 cm^{-1}), présente un intérêt particulier pour le chimiste, car dans cette région les fréquences des radiations correspondent à celles des vibrations des molécules. Lorsque la fréquence de la radiation est la même qu'une fréquence de vibration de la molécule, elle est absorbée et la mesure de cette absorption nous donne des renseignements sur la molécule étudiée. Dans notre cas, l'étude a été réalisée en transmission et en mode D.R.I.F.T (réflexion diffuse à transformée de Fourier).

III.4. Caractérisation par la méthode L.S.E.R

Une des méthodes utilisées afin de caractériser le type d'interactions pouvant intervenir à la surface des matériaux étudiés correspond au modèle thermodynamique : *Linear Solvation Energy Relationships*. L'approche L.S.E.R permet comprendre quels types d'interactions moléculaires sont impliqués dans le processus d'adsorption, d'examiner le comportement

sélectif de l'adsorbant par rapport aux C.O.V étudiés, et de prévoir la sélectivité de paires de C.O.V⁸⁵.

De nombreux travaux sont consacrés aux interactions macroscopiques. DONG et al.⁸⁶ ainsi que PAPIRER et al.⁸⁷ ont décomposé le processus d'adsorption en forces dispersives et interactions spécifiques. LARINOV et al.⁸⁸ a décrit une méthode de détermination des interactions moléculaires en chromatographie d'adsorption de gaz par régression linéaire des énergies d'adsorption d'un ensemble de trente solutés, rapportant quatre termes de contributions. De la même manière, LEE⁸⁹ a utilisé ce modèle en incorporant les paramètres solvatochromiques de TAFT et al.⁹⁰ pour mesurer les liaisons hydrogènes des liquides, des polymères et des matières biologiques par des expériences de tension superficielle. Aucune des approches ci-dessus ne rapporte des mesures quantitatives d'interactions d'adsorbant-C.O.V qui peuvent être employées pour caractériser l'adsorbant et prévoir des données d'adsorption. La méthode L.S.E.R nous permet de partager les données macroscopiques tels que le logK (K étant le coefficient de partage gaz solide de l'adsorbat) en cinq contributions microscopiques, en utilisant un certain nombre de propriétés connues des solutés étudiés. La méthode L.S.E.R d'ABRAHAM⁹¹ a été précédemment employée pour caractériser divers matériaux tels que les liquides purs⁹², les polymères⁹³, les matériaux biologiques⁹⁴, les pétroles bruts^{95,96}, et les adsorbants⁹⁷.

Une revue brève de la manière dont ABRAHAM a abouti au modèle L.S.E.R va être donnée pour mieux comprendre l'aboutissement à cette méthode.

III.4.1. Détermination des différents paramètres d'interaction⁹⁸.

Comme le souligne R. KALISZAN⁹⁹, la thermodynamique nous donne des informations globales d'ordre physique sur les différents états d'un système et non sur les interactions d'ordre chimique qui conduisent à cet état. Il est, par conséquent, préférable de combiner des modèles détaillés précisant les interactions chimiques intervenant dans les phénomènes avec les concepts de la thermodynamique. Cette approche a conduit au développement de relations linéaires avec des paramètres d'origine chimique et physico-chimique susceptibles de quantifier les variations de l'énergie libre lors de changements d'état d'un système (LFERs ou Linear Free Energy Relationships^{99, 100, 101}).

D'un point de vue thermodynamique, il faut préciser les caractéristiques du système dans lequel nous nous trouvons. L'étude de la solvation, pour un soluté donné, décompose les interactions qui interviennent lors du transfert du soluté à partir d'une phase gazeuse idéale vers une dilution infinie.

L'énergie libre totale mise en jeu dans la solvation^{102,103} est la somme de contributions individuelles d'énergie libre au processus de transfert. La solvation d'un soluté X se décompose en trois étapes :

- *formation d'une cavité* dans le solvant pour permettre au soluté de s'insérer.
- *séparation d'une molécule de soluté et insertion dans la cavité.*
- *interactions* entre les molécules du solvant et les molécules du soluté.

Modèle de solvation de POOLE et al.^{102,103,104,105,106,107}

L'expression générale de la solvation représentant les contributions d'énergie libre au processus, est la suivante :

$$\Delta G_s^{\text{SOLN}}(\text{X}) = \Delta G_s^{\text{CAV}}(\text{X}) + \Delta G_s^{\text{NP}}(\text{X}) + \Delta G_s^{\text{P}}(\text{X})$$

Avec $\Delta G_s^{\text{SOLN}}(\text{X})$ représentant l'énergie libre partielle de Gibbs de dissolution pour le transfert d'un soluté X d'une phase gazeuse vers une phase stationnaire S,

$\Delta G_s^{\text{CAV}}(\text{X})$ représentant l'énergie libre partielle de Gibbs de la formation de la cavité pour le soluté X,

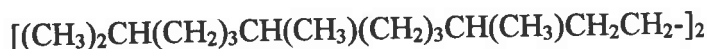
$\Delta G_s^{\text{NP}}(\text{X})$, $\Delta G_s^{\text{P}}(\text{X})$ représentant respectivement l'énergie libre partielle de Gibbs d'interaction pour la contribution non polaire (NP) et polaire (P) du soluté X et les molécules de solvant qui l'entourent.

Il est supposé que la contribution polaire de l'énergie libre de dissolution pour un soluté X est donnée par la différence entre l'énergie libre de dissolution du soluté X dans la phase stationnaire S et l'énergie libre de dissolution dans la phase stationnaire pour un n-alcane hypothétique possédant un volume de Van der Waals identique. Par conséquent, il est possible d'écrire :

$$\Delta G_s^{\text{P}}(\text{X}) = \Delta G_s^{\text{SOLN}}(\text{X}) - \Delta G_s^{\text{SOLN}}(\text{HC})^{\text{V}}$$

où $(\text{HC})^{\text{V}}$ est un paramètre représentant une propriété d'un n-alcane possédant un volume de Van der Waals identique à celui du soluté X. De plus, il a été démontré qu'il faut corriger $\Delta G_s^{\text{P}}(\text{X})$ pour tenir compte de la composante d'induction pour les solutés cycliques et aromatiques. Ces interactions de solvant peuvent s'éliminer en supposant qu'elles sont

équivalentes à la contribution polaire de l'énergie libre de dissolution d'un soluté X dans un solvant non polaire comme le squalane (C₃₀H₆₂) de formule développée suivante :



Le terme d'interaction du solvant $\Delta G_s^{\text{INT}}(\text{X})$ peut être écrit de la manière suivante :

$$\Delta G_s^{\text{INT}}(\text{X}) = \Delta G_s^{\text{P}}(\text{X}) + \Delta G_{\text{SQ}}^{\text{P}}(\text{X}) \text{ par conséquent, on peut écrire finalement,}$$

$$\Delta G_s^{\text{SOLN}}(\text{X}) = \Delta G_s^{\text{SOLN}}(\text{HC})^{\text{V}} + \Delta G_{\text{SQ}}^{\text{P}}(\text{X}) + \Delta G_s^{\text{INT}}(\text{X})$$

Le concept de LSER de KAMLET, TAFT et al.^{100, 101, 102}

KAMLET, TAFT et al. ont développé une relation du type LFER (Linear Free Energy Relationships).

Si XYZ représente une propriété d'un soluté :

$$\text{XYZ} = \text{XYZ}_0 + \text{terme CAVITE} + \text{terme DIPOLARITE} + \text{terme de liaison HYDROGENE.}$$

Le concept L.S.E.R a été développé par ces auteurs pour expliquer les effets du solvant sur les propriétés spectroscopiques de solutés. Ce concept a été ensuite utilisé pour expliquer les effets du solvant sur les vitesses de réactions chimiques, sur les équilibres chimiques et sur les phénomènes de rétention en chromatographie. L'équation est donnée généralement sous la forme :

$$\text{SP} = c + mV_2/100 + s(\pi_2^* + d\delta_2) + a\alpha_2 + b\beta_2 \quad (1)$$

où SP est l'énergie libre relative à la propriété du soluté,

V_2 est le volume molaire du soluté,

π_2^* est une mesure de l'aptitude que possède le soluté pour stabiliser une molécule de solvant voisine par des interactions d'orientation,

δ_2 est un facteur de correction empirique qui tient compte de la polarisabilité propre du soluté ($\delta_2 = 0$ pour les composés aliphatiques non halogénés, $\delta_2 = 0,5$ pour les composés aliphatiques halogénés et $\delta_2 = 1$ pour les composés aromatiques),

α_2 et β_2 sont respectivement l'acidité et la basicité par liaisons hydrogène.

Les paramètres π_2^* , α_2 et β_2 sont issus de mesures par solvatochromie (méthode spectroscopique de classement des solvants)^{100,108,109}. Les coefficients a, b, c, d, m et s représentent les propriétés du solvant. Les coefficients caractéristiques du solvant étudié

peuvent être déterminés par régression linéaire multiple à l'aide de plusieurs solutés. On notera l'absence de terme de contribution aux interactions de dispersion dans l'expression (1). Ceci provient du fait que cette expression a été créée pour des systèmes où le transfert s'effectue entre deux phases liquides où le changement de contribution est faible. Par contre, dans le processus de transfert qui nous intéresse (phase gazeuse vers une phase solide), l'équation de solvation doit tenir compte des interactions de dispersion^{102, 110}. ABRAHAM et al. ont modifié cette équation pour l'adapter à la chromatographie en phase gazeuse.

Le modèle de solvation d'ABRAHAM et al.^{91, 111, 112, 113}

ABRAHAM et al. ont suggéré d'incorporer à l'équation (1) le coefficient $\log L^{16}$ qui est le logarithme décimal du coefficient de solubilité d'Ostwald pour un soluté dans le n-hexadécane à 25°C. Ce coefficient n'est autre que le coefficient de partage gaz-liquide du soluté dans cette phase stationnaire. Ce terme contient les interactions de dispersion soluté-solvant et aussi l'effet de cavité. $\log L^{16}$ est déterminé expérimentalement¹¹⁴ pour les solutés volatils et par extrapolation pour les composés non volatils à 25°C. De plus le terme δ_2 a été remplacé par un paramètre expérimental plus spécifiquement relié à la polarisabilité du soluté. Le paramètre choisi est l'excès de réfraction molaire noté R_2^{115} . Ce paramètre est défini comme étant la réfraction molaire du soluté moins la réfraction molaire d'un n-alcane ayant le même volume de Van der Waals. ABRAHAM et al. ont aussi développé, pour une série de solutés, une échelle d'acidité par liaisons hydrogène, notée α_2^H ^{116, 117} ainsi qu'une échelle de basicité par liaisons hydrogène, notée β_2^H ^{116, 118}. Ces deux échelles ont été réalisées en mesurant des constantes d'équilibre de complexation par liaisons hydrogène d'espèces chimiques diluées dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone). Enfin, une nouvelle échelle a été créée afin de remplacer π_2^* . En effet, ce paramètre, déterminé par KAMLET et TAFT, concerne les liquides non-associés. π_2^* est accessible expérimentalement, pour des composés liquides à 25°C. Par conséquent π_2^* doit être estimé non seulement pour les composés associés (c'est-à-dire des acides, des alcools, des amides), mais aussi pour tous les composés solides à 25°C. Cette échelle de dipolarité-polarisabilité, notée π_2^H , a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse¹¹⁹.

L'équation générale de solvation devient alors,

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

Une approche similaire a été réalisée par CARR et al.

Le modèle de solvation de CARR et al. ^{120, 121, 122}

Le modèle de CARR et al. est le suivant :

$$SP = c + d\delta_2 + s\pi_2^{*C} + a\alpha_2^C + b\beta_2^C + l\log^{16}$$

Dans ce modèle, le facteur empirique de correction de polarisabilité δ_2 a été préféré à R_2 et une nouvelle série de variables explicatives a été utilisées (π_2^{*C} , α_2^C et β_2^C), obtenues à partir de données chromatographiques. Le point de départ du calcul des nouvelles variables explicatives sont les paramètres L^{16} , α_2^H et β_2^H d'ABRAHAM et π_2^* de KAMLET-TAFT. La méthode de calcul employée est la régression linéaire multiple.

III.4.2. Les interactions moléculaires caractérisées par le modèle d'Abraham.

L'expression force de Van der Waals est un terme générique qui regroupe un ensemble d'interactions attractives de nature électrique. Ces forces dérivent d'une énergie potentielle qui varie en fonction de la distance d entre les molécules. On peut les regrouper en trois grandes catégories :

III.4.2.1. Interaction dipôle permanent/dipôle permanent.

L'interaction entre molécules possédant un moment dipolaire permanent est encore appelée *force de Keesom*. Elle explique par exemple la différence (tableau I.5.) entre les points d'ébullition des alcanes et des éthers de masses molaires voisines :

Tableau I.5. : Comparaison entre alcanes et éthers de poids moléculaires proches.

Composé	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ OCH ₃
M(g.mol ⁻¹)	44	46
Teb (°C)	-45	-25

Cas particulier : la liaison hydrogène tire son origine de l'interaction entre un atome d'hydrogène d'une liaison polarisée A-H avec un hétéroatome atome B possédant un doublet non liant. Cette liaison est spécifique de l'atome d'hydrogène. Ce dernier est le seul à ne pas posséder d'électron de cœur et il possède une taille très petite ($r \approx 0,03$ nm) qui lui permet de s'approcher très près de l'atome B et interagir fortement avec lui. Lorsque cette interaction existe elle prédomine généralement devant les autres.

III.4.2.2. Interaction dipôle permanent/dipôle induit

Il s'agit de l'interaction entre une molécule polaire, et une molécule polarisable. On l'appelle aussi *force d'induction de Debye*.

Les molécules polarisables possèdent des électrons qui peuvent échapper en partie au contrôle exercé par les noyaux. C'est le cas des molécules possédant des atomes assez volumineux : gaz nobles lourds, gros halogène (Iode) ou des molécules possédant des électrons π délocalisés (aromatiques).

III.4.2.3. Interaction dipôle instantané/dipôle induit

Les points d'ébullition des alcanes C_nH_{2n+2} augmentent régulièrement avec n . L'interaction tire son origine des fluctuations de densité électroniques au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. Celui-ci entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule. L'intensité de cette interaction, appelée *force de dispersion de London*, est d'autant plus grande que les molécules sont plus polarisables. Elle augmente avec la masse molaire car le nombre d'électrons et la polarisabilité croissent avec elle.

L'interaction dépend dans une certaine mesure de la forme des molécules. Les molécules de forme allongée interagissent plus fortement que leurs isomères de forme sphérique dans lesquelles moins d'atomes sont au contact.

Le dihydrogène ou les gaz rares sont totalement apolaires et on arrive pourtant à les liquéfier ou les solidifier, il existe donc des interactions entre molécules (atomes pour les gaz rares) ne faisant apparemment pas intervenir de dipôles permanents.

Il y a apparition de dipôles si les barycentres des charges positives et négatives sont différents. Pour les molécules non polaires ces barycentres sont confondus en moyenne et le moment dipolaire permanent est nul.

Le tableau I.6. donne un résumé des forces et interactions que l'on peut rencontrer.

Tableau I.6. : Résumé des forces et des interactions chimiques

Type d'interaction	Force	Valeur d'énergie (kJ/mol)
Liaison covalente	Très forte	150-450
Liaison ionique	Très forte	400-500
Ion- dipôle	Forte	200-400
Dipôle-dipôle	Modérément forte	5-40
Ion-dipôle induit	Faible	20
Dipôle-dipôle induit	Très faible	0,02-0,5
Force de dispersion de London	Très faible	0,5-30

Les interactions ion-dipôle et ion-dipôle induit jouent un rôle important dans la chimie en solution: elles expliquent les énergies de solvation des électrolytes dans des solvants à polarité variable.

L'interaction dipôle induit-dipôle induit explique la liquéfaction et la solidification des gaz rares.

Nous avons ici fait un survol rapide des interactions existant entre molécules.

Ces interactions permettent d'expliquer un grand nombre de faits chimiques tels que la solvation des ions, la formation de complexes aqueux, la modification de certaines propriétés chimiques (constantes d'acidité etc.), la stabilité de certains composés et bien d'autres encore...

III.4.3. Applications du modèle L.S.E.R.

Comme nous l'avons montré précédemment, ce modèle a été utilisé dans différents domaines que ce soit pour des matériaux d'origine biologique, des polymères ou des tensio actifs.

Concernant les matériaux adsorbants, ce modèle a été appliqué aux fullerènes^{123,124}, aux graphites et récemment aux charbons actifs^{85,125}. Cette approche, dans notre cas, n'est pas à prendre en terme quantitatif, mais elle nous permet de connaître les forces en présence et de faire une corrélation avec les autres moyens de caractérisation dont nous disposons.

CONCLUSION

Cette synthèse bibliographique rappelle le problème important posé par la pollution atmosphérique et la nécessité de trouver des solutions pour le résoudre, notamment dans notre cas pour les émissions en C.O.V.

A cet effet, cette recherche bibliographique a montré qu'il existe deux types de procédés pour le traitement de l'air : l'un destructif (tel l'incinération catalytique et thermique, la traitement biologique) et l'autre récupératif (tel l'absorption, l'adsorption...).

Notre travail a été axé sur l'**adsorption sur charbon actif**. Un grand nombre de charbons peut être employé pour réduire l'émission de C.O.V. et il est nécessaire de maîtriser plusieurs caractéristiques (porosité, surface spécifique, fonctions de surface) de ces matériaux adsorbants.

Notre recherche est axée sur l'utilisation d'un charbon actif à base de lignite : ce lignite précurseur a été enrichi en azote par traitement chimique, **préalablement à la carbonisation et à l'activation**, par la méthode originale de J. BIMER.

Ainsi, notre étude est basée essentiellement sur :

- la caractérisation physico-chimique de ce charbon actif
- l'adsorption de différents C.O.V. A cet effet quatre C.O.V définis ont été sélectionnés par rapport à leur importance industrielle :
 - le dichlorométhane (DCM),
 - le méthanol (MET),
 - le dichloroéthane (DCE)
 - et la méthyl éthyl cétone (MEC).

En dernier lieu, un des objectifs importants que nous nous sommes fixés est de déterminer des paramètres de sélectivité permettant de prévoir, en fonction des caractéristiques des C.A étudiés, la possibilité de séparer et de récupérer sélectivement des C.O.V donnés.

Les résultats de ces expérimentations vont être présentés dans les différents chapitres de ce manuscrit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- ¹ V. PONCE, Z. KNOR, S. CERNY, Adsorption on solids, Butterworth and Co, London, 1974.
- ² D. M. RUTHEVEN, Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley and Sons, 1984.
- ³ ADEME, Ministère de l'environnement, *La réduction des émissions des composés organiques volatils dans l'industrie*, 1997.
- ⁴ P. LE CLOIREC, *Les composés organiques volatils (C.O.V) dans l'environnement*, TEC et DOC Lavoisier, 1998, Chapitre 5.
- ⁵ CITEPA, La pollution atmosphérique en bref, *les principaux phénomènes de pollution*.
- ⁶ Arrêté du 29 mai 2000 portant modification de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.
- ⁷ P. LE CLOIREC, *Les composés organiques volatils (C.O.V) dans l'environnement*, TEC et DOC Lavoisier, 1998, Chapitre 3.
- ⁸ P. LE CLOIREC, *Les composés organiques volatils (C.O.V) dans l'environnement*, TEC et DOC Lavoisier, 1998, Chapitre 1.
- ⁹ O. DUCLAUX, *Traitement par oxydation catalytique des C.O.V présents dans l'air de ventilation de fosses à déchets*, Thèse Doctorat Lyon 1, 1997.
- ¹⁰ P. LE CLOIREC, *Les composés organiques volatils (C.O.V) dans l'environnement*, TEC et DOC Lavoisier, 1998, Chapitre 6.
- ¹¹ M. C. M. ALVIM FERRAZ, S. MOSER, M. TONHAEUSER, Fuel, 1999, 78, 1567-1573.
- ¹² K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA, Pure and Applied Chemistry, 1985, 57, 4, 603-619.
- ¹³ W. KAST, W. OTTEN, International Chemical Engineering, 1989, 29, 2, 197-211.
- ¹⁴ J. B. DONNET, Carbon, 1968, 6, 161-176.
- ¹⁵ C. TIEN, *Adsorption calculation and modeling*, Butterworth-Heinemann Ed., Washington, USA.
- ¹⁶ W. STUMM, *Adsorption*, Chemistry of the solid-water interface, 1987, 87-97.
- ¹⁷ Mac KAY, Journal of Chemical Technologies Biotechnologies, 1982, 32, 759-772.
- ¹⁸ H. FREUNDLICH, W. HELLER, Journal of Chemical Society, 1939, 61, 2228.

- ¹⁹ D. S. FARRIER, A. L. HINES, S. W. WANG, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1979, 69, 2, 233-237.
- ²⁰ A. ITAY, N. KATO, J. YAMAMOTO, K. I. OKAMOTO, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1984, 17, 389-395.
- ²¹ J. TOTH, *Isotherms equations for monolayer adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces*, Fundamentals of adsorption, A. L. Mayers, G. Belfort, United engineering trustees, 1984, 657-665.
- ²² R. S. JUANG, F. C. WU, R. L. TSENG, *Journal Chemical of Engineering Data*, 1996, 41, 487-492.
- ²³ E. FIANI, L. PERIER-CAMBY, G. THOMAS, M. SANALAN, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 1999, 56, 1453-1459.
- ²⁴ S. SIRCAR, T. C. GOLDEN, M. B. RAO, *Carbon*, 1996, 34, 1, 1-12.
- ²⁵ S. J. T. POLLARD, G. D. FOWLER, C. J. SOLLARS, R. PERRY, *The Science of the Total Environment*, 1992, 116, 31-52.
- ²⁶ R. LEBODA, A. LODYGA, A. GIERAK, *Materials Chemistry and Physics*, 1997, 51, 216-232.
- ²⁷ B. CLAUSSE, B. GARROT, C. CORNIER, C. PAULIN, M. H. SIMONOT-GRANGE, F. BOUTROS, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 25, 169-177.
- ²⁸ F. STOECKLI, *Carbon*, 1990, 28, 1-6.
- ²⁹ S. J. HITCHCOK, B. Mc EANENY, J. J. WATLING, *Science of chemical technology and biotechnology*, 1983, 33A, 3, 157-163.
- ³⁰ P. D. PAULSEN, F. S. CANNON, *Carbon*, 1999, 37, 249-260.
- ³¹ WARTELL L. H., MARSHALL W. E., TOLES C. A., JOHNS M. M., *Journal of Chromatography A*, 2000, 879, 169-175.
- ³² A. CONTESCU, M. VASS, C. CONTESCU, K. PUTYERA, J. A. SCHWARZ, *Carbon*, 1998, 36, 3, 247-258.
- ³³ S. J. ALLEN, V. BALASUNDARAM, P. M. ARMENANTE, L. THOM, D. KAFKEWITZ, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 1995, 64, 261-268.
- ³⁴ D. CAGNIANT, R. GRUBER, J. P. BOUDOU, C. BILEM, J. BIMER, P. D. SALBUT, *Energy and Fuels*, 1998, 12, 672-681.
- ³⁵ S. YAMAN, S. KUCUKBAYRAK, *Fuel*, 2000, 79, 777-783.
- ³⁶ S. YAMAN, N. KARATEPE, S. KUCUKBAYRAK, *Fuel*, 2000, 79, 1017-1022.

- ³⁷ P. SAMARAS, E. DIAMADOPOULOS, G. P. SAKELLAROPOULOS, *Carbon*, 1991, 29, 8, 1181-1190.
- ³⁸ P. SAMARAS, E. DIAMADOPOULOS, G. P. SAKELLAROPOULOS, *Carbon*, 1994, 32, 5, 771-776.
- ³⁹ P. SAMARAS, E. DIAMADOPOULOS, G. P. SAKELLAROPOULOS, *Fuel*, 1996, 75, 9, 1108-1114.
- ⁴⁰ P. SAMARAS, X. DABOU, G. P. SAKELLAROPOULOS, *Production, characterization and applications of carbon molecular sieves from high ash Greek lignite*, Adsorption and its applications in industry and environmental protection, Studies in surface science and catalysis, A. DABROWSKI, Elsevier, 120, 425-457.
- ⁴¹ I. I. SALAME, T. J. BANDOSZ, *Journal of colloid and interface science*, 1999, 210, 367-374.
- ⁴² I. I. SALAME, T. J. BANDOSZ, *Langmuir*, 1999, 15, 587-593.
- ⁴³ H. BENADDI, T. J. BANDOSZ, J. JAGIELLO, J. A. SHWARZ, J. N. ROUZAUD, D. LEGRAS, F. BEGUIN, *Carbon*, 2000, 38, 669-674.
- ⁴⁴ V. MINKOVA, S. P. MARINOV, R. ZANZI, E. BJORNBOOM, T. BUDINOVA, M. STEFANOVA, L. LAKOV, *Fuel processing technology*, 2000, 62, 45-52.
- ⁴⁵ T. KARANFIL, J. E. KILDUFF, *Environmental science and technology*, 1999, 33, 3217-3224.
- ⁴⁶ T. KARANFIL, J. E. KILDUFF, *Environmental science and technology*, 1999, 33, 3225-323.
- ⁴⁷ S. H. LIN, R. C. LIN, *Environmental Technology*, 1999, 20, 11-19.
- ⁴⁸ C. BRASQUET, P. LE CLOIREC, *Langmuir*, 1999, 15, 5906-5912.
- ⁴⁹ P. LE CLOIREC, C. BRASQUET, E. SUBRENAT, *Energy and Fuels*, 1997, 11, 331-336.
- ⁵⁰ S. H. LIN, R. C. LIN, *Journal of environmental engineering*, 1999, 1048-1053.
- ⁵¹ C. PELEKANI, V. L. SNOEYINK, *Water Research*, 1999, 33, 5, 1209-1219.
- ⁵² C. BRASQUET, B. ROUSSEAU, H. ESTRADÉ-SZWARCKOPF, P. LE CLOIREC, *Carbon*, 2000, 38, 407-422.
- ⁵³ M. EL-MERRAOUI, M. AOSHIMA, K. KANEKO, *Langmuir*, 2000, 16, 4300-4304.
- ⁵⁴ J. J. YU, S. Y. CHOU, *Chemosphere*, 2000, 41, 371-378.
- ⁵⁵ B. CLAUSSE, B. GARROT, C. CORNIER, C. PAULIN, M. H. SIMONOT-GRANGE, F. BOUTROS, *Microporous and mesoporous materials*, 1998, 25, 169-177.

- ⁵⁶ X. HU, *Chemical Engineering Communication*, 1999, 174, 201-214.
- ⁵⁷ R. P. BANSAL, J. B. DONNET, F. STOECKLI, *Active Carbon*, Marcel Dekker, Inc., 1988.
- ⁵⁸ J. LAHAYE, *Fuel*, 1998, 77, 6, 543-547.
- ⁵⁹ H. TENG, T. S. YEH, L. Y. HSU, *Carbon*, 1998, 36, 9, 1387-1395.
- ⁶⁰ J. GUO, A. C. LUA, *Separation purification technology*, 2000, 18, 1, 47-55.
- ⁶¹ F. GUZEL, *Separation science and technology*, 1999, 34, 4, 587-597.
- ⁶² L. Y. HSU, H. TENG, *Fuel processing technology*, 2000, 64, 155-166.
- ⁶³ H. BENADDI, D. LEGRAS, J. N. ROUZAUD, F. BEGUIN, *Carbon*, 1998, 36, 306-309.
- ⁶⁴ J. BIMER, P. D. SALBUT, S. BERLOZECKI, J. P. BOUDOU, E. BRONIEK, T. SIEMIENIEWSKA, *Fuel*, 1998, 77, 6, 519-525.
- ⁶⁵ J. BIMER, S. BERLOZECKI, P. D. SALBUT, *Amoxydation of active carbon precursors*, Proceedings of the Tenth International Conference on Coal Science, Taiwan, 1999, P.R.China, Eds.B.Q.Li and Z.Y.Liu, Shanxi Science & Technology Press, pp.957-960.
- ⁶⁶ R. J. J. JANSEN, H. VAN BEKKUM, *Carbon*, 1995, 33, 8, 1021-1027.
- ⁶⁷ B. STOHR, H. P. BOEHM, R. SCHLOGL, *Carbon*, 1991, 29, 6, 707-720.
- ⁶⁸ J. LAHAYE, G. NANSE, Ph. FIOUX, A. BROSHNIK, V. STRELKO, *Applied Surface Science*, 1999, 147, 153-174.
- ⁶⁹ J. LAHAYE, G. NANSE, A. BAGREEV, V. STRELKO, *Carbon*, 1999, 37, 585-590.
- ⁷⁰ T. NAKAHASHI, H. KONNO, M. INAGAKI, *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, 73-77.
- ⁷¹ Y. KAWABUCHI, C. SOTOWA, K. KURODA, S. KAWANO, D. D. WHITEHURST, I. MOCHIDA, *The European Carbon Conference CARBON96*, Newcastle, UK, July 1996, 431-432.
- ⁷² IUPAC, *Manual of symbols and terminology*, Appendix 2, Pure Applied Chemistry, 1972, 31, 578.
- ⁷³ S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60, 309-319.
- ⁷⁴ M. POLANYI, *Verb. Deutsch. Physik. Ges.*, 16, 1012, 1914.
- ⁷⁵ A. ZISGMONDY, *Z. Anorg. Chem.*, 71, 356, 1991.
- ⁷⁶ W. T. THOMSON, *Phil. Mag.*, 42, 448, 1871.
- ⁷⁷ L. GURVITSCH, *J. Phys. Chem. Soc. Russ.*, 47, 805, 1915.
- ⁷⁸ A. G. FOSTER, *Trans. Faraday Soc.*, 28, 645, 1932.
- ⁷⁹ E. W. WASHBURN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 7, 115, 1921.

- ⁸⁰ H. P. **BOEHM**, Chemical identification of surface, *Advances in Catalysis*, 1966, 16, 179-275.
- ⁸¹ H. P. **BOEHM**, *Carbon*, 1994, 32, 5, 759-769.
- ⁸² T. J. **BANDOSZ**, J. **JAGIELLO**, J. A. **SCHWARZ**, A. **KRZYZANOWSKI**, *Langmuir*, 1996, 12, 6480-6486.
- ⁸³ T. J. **BANDOSZ**, J. **JAGIELLO**, J. A. **SCHWARZ**, *Langmuir*, 1993, 9, 2518-2522.
- ⁸⁴ T. J. **BANDOSZ**, *Carbon*, 1999, 37, 483-491.
- ⁸⁵ P. **BURG**, P. **FYDRYCH**, M. H. **ABRAHAM**, M. **MATT**, R. **GRUBER**, *Fuel*, 2000, 79, 1041-1045.
- ⁸⁶ S. **DONG**, M. **BRENDLE**, J. B. **DONNET**, *Chromatographia*, 1989, 28, 9-10, 469-472.
- ⁸⁷ E. **PAPIRER**, M. **BRENDLE**, *Journal of Chim. Phys.*, 1998, 95, 122.
- ⁸⁸ O.G. **LARINOV**, V. V. **PETRENKO**, N. P. **PLATONOVA**, *Journal of chromatography*, 1991, 537, 295.
- ⁸⁹ L. H. **LEE**, *Journal of Adhesion*, 1998, 63, 1.
- ⁹⁰ R. W. **TAFT**, M. J. **KAMLET**, *Journal American of Chemical Society*, 1976, 98, 2866.
- ⁹¹ M. H. **ABRAHAM**, P. L. **GRELLIER**, R. A. **McGILL**, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1987, 797.
- ⁹² J. L. **SELVES**, M. H. **ABRAHAM**, P. **BURG**, *Fluid phase equilibria*, 1998, 148, 69-82.
- ⁹³ J. W. **GRATE**, S. J. **PATRASH**, M. H. **ABRAHAM**, C. M. **DU**, *Analytical Chemistry*, 1996, 68, 5, 913-917.
- ⁹⁴ M. H. **ABRAHAM**, *Chemical Society Review*, 1993, 22, 73.
- ⁹⁵ P. **BURG**, J. L. **SELVES**, J. P. **COLIN**, *Fuel*, 1997, 76, 1, 85-91.
- ⁹⁶ P. **BURG**, J. L. **SELVES**, J. P. **COLIN**, *Analytical Chimica Acta*, 1995, 317, 107-125.
- ⁹⁷ J. W. **GRATE**, M. H. **ABRAHAM**, C. M. **DU**, R. A. **McGILL**, W. J. **SHUELY**, *Langmuir*, 1995, 11, 6, 2125.
- ⁹⁸ P. **BURG**, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de TOULOUSE, *Contribution à la modélisation des pétroles bruts à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse inverse*, 1995.
- ⁹⁹ R. **KALISZAN**, *Analytical Chemistry*, 1992, 64, 11, 619A-631A.
- ¹⁰⁰ M. J. **KAMLET**, J. L. M. **ABBOUD**, R. W. **TAFT**, *Journal American of Chemical Society*, 1977, 99, 6027.
- ¹⁰¹ M. J. **KAMLET**, R. M. **DOHERTY**, J. M. L. **ABBOUD**, M. H. **ABRAHAM**, R. W. **TAFT**, *Chem tech.*, 1986, 566-576.

- ¹⁰² C. F. POOLE, T. O. KOLLIE, S. F. POOLE, *Chromatographia*, 1992, 34, 5-8, 281-302.
- ¹⁰³ R. V. GOLOVNYA, B. M. POLANUER, *Chromatographia*, 1989, 28, 3-4, 179-182.
- ¹⁰⁴ S. K. POOLE, T. O. KOLLIE, C. F. POOLE, *Journal of Chromatography*, 1994, 664, 2, 229-251.
- ¹⁰⁵ B. R. KERSTEN, S. K. POOLE, C. F. POOLE, *Journal of Chromatography*, 1989, 468, 235.
- ¹⁰⁶ S. K. POOLE, C. F. POOLE, *Journal of chromatography*, 1990, 500, 329-348.
- ¹⁰⁷ S. K. POOLE, C. F. POOLE, *Chemical Review*, 1989, 89, 377.
- ¹⁰⁸ M. J. KAMLET, R. W. TAFT, *Journal American of Chemical Society*, 1976, 98, 377.
- ¹⁰⁹ M. J. KAMLET, R. W. TAFT, *Journal American of Chemical Society*, 1976, 98, 2886.
- ¹¹⁰ S. K. POOLE, C. F. POOLE, *Analytical Communications*, 34, 247-251.
- ¹¹¹ M. H. ABRAHAM, G. S. WHITING, R. M. DOHERTY, W. J. SHUELY, *Journal of chromatography*, 1991, 587, 2, 229-236.
- ¹¹² M. H. ABRAHAM, G. S. WHITING, R. M. DOHERTY, W. J. SHUELY, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1990, 1451-1460.
- ¹¹³ M. H. ABRAHAM, G. S. WHITING, R. M. DOHERTY, W. J. SHUELY, *Journal of chromatography*, 1990, 518, 329.
- ¹¹⁴ M. H. ABRAHAM, P. L. GRELLIER, R. A. MCGILL, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1987, 797.
- ¹¹⁵ M. H. ABRAHAM, G. S. WHITING, R. M. DOHERTY, W. J. SHUELY, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1990, 1471.
- ¹¹⁶ M. H. ABRAHAM, R. M. DOHERTY, M. J. KAMLET, R. W. TAFT, *Chemistry in Britain*, 1986, 551.
- ¹¹⁷ M. H. ABRAHAM, P. L. GRELLIER, D. V. PRIOR, J. J. MORRIS, P. J. TAYLOR, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1990, 4, 521-529.
- ¹¹⁸ M. H. ABRAHAM, P. L. GRELLIER, D. V. PRIOR, J. J. MORRIS, P. J. TAYLOR, P. P. DUCE, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1989, 699.
- ¹¹⁹ M. H. ABRAHAM, G. S. WHITING, R. M. DOHERTY, W. J. SHUELY, *Journal of chromatography*, 1991, 587, 2, 213-228.
- ¹²⁰ J. LI, A. J. DALLAS, P. W. CARR, *Journal of chromatography*, 1990, 517, 103.
- ¹²¹ J. LI, Y. ZHANG, A. J. DALLAS, P. W. CARR, *Journal of chromatography*, 1991, 550, 1-2, 101-134.
- ¹²² J. LI, Y. ZHANG, P. W. CARR, *Analytical Chemistry*, 1993, 65, 1969-1979.

¹²³ M. H. ABRAHAM, C. M. DU, J. W. GRATE, R. A. MCGILL, W. J. SHUELY, *Journal American of Chemical Society*, 1993, 1863-1864.

¹²⁴ J. W. GRATE, M. H. ABRAHAM, C. M. DU, R. A. MCGILL, W. J. SHUELY, *Langmuir*, 1995, 11, 2125-2130.

¹²⁵ P. BURG, P. FYDRYCH, J. BIMER, P. D. SALBUT, A. JANKOWSKA, *Carbon*, acceptée le 19/02/2001, in press.

CHAPITRE II

Présentation des échantillons

SOMMAIRE*Présentation des échantillons étudiés.*

I. Le lignite : précurseur de charbon actif.	63
II. Traitements des échantillons.	65
II.1. <i>Traitement chimique.</i>	65
II.2. <i>Produits secondaires générés par la réaction.</i>	66
II.3. <i>Avant l'activation : la carbonisation.</i>	67
III. Activation de l'échantillon	67
III.1. <i>L'étape d'activation à la vapeur d'eau.</i>	67
III.2. <i>Le taux d'usure</i>	68
III.3. <i>Détermination de la porosité</i>	69
III.4. <i>Porosité : Résultats des échantillons à base de lignite et discussion.</i>	73
III.5. <i>Analyse centésimale des échantillons préparés : résultats et discussion.</i>	77
IV. Le matériau de référence : CECA	82
IV.1. <i>Caractéristiques.</i>	83
V. Observation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage.	84
VI. CONCLUSION.	88
BIBLIOGRAPHIE.	89

CHAPITRE II : **PRESENTATION DES ECHANTILLONS ETUDIES**

Introduction.

Ce chapitre porte sur deux points importants :

- tout d'abord la préparation de charbons actifs pouvant être valorisés par rapport aux produits commerciaux.
- ensuite nous présenterons les caractéristiques de porosité et les résultats de l'analyse élémentaire des échantillons.

Ainsi dans ce chapitre nous aborderons la mise au point du nouveau traitement réalisé à VARSOVIE par l'équipe du Dr. J. BIMER (Institut de Chimie organique), ainsi que l'étape de l'activation nécessaire pour aboutir au charbon actif final qui servira à nos études. L'activation et la détermination de la porosité sont menées à WROCLAW par l'équipe du Pr. T. SIEMIENIEWSKA (Institut de Chimie et Technologie du pétrole et charbon). Il faut signaler ici l'étroite collaboration mise en place avec des équipes polonaises durant tout ce travail dans le cadre du G.D.R.E, qui nous a permis de participer tant à la préparation qu'à l'activation des échantillons au cours du stage effectué en mai 1999 au sein de ces équipes.

I. Le lignite : précurseur de charbon actif.

D'une façon générale, le lignite peut être défini comme un substrat organique avec des inclusions minérales provenant ou issues de la houillification, c'est-à-dire de la transformation de la substance végétale par déshydratation, déshydrogénation et désoxydation en un complexe matériau carboné – eau (40 à 60% d'eau). C'est un mélange complexe de composés organiques de haut et bas poids moléculaires, d'hydrocarbures aromatiques, aliphatiques et de leurs dérivés.

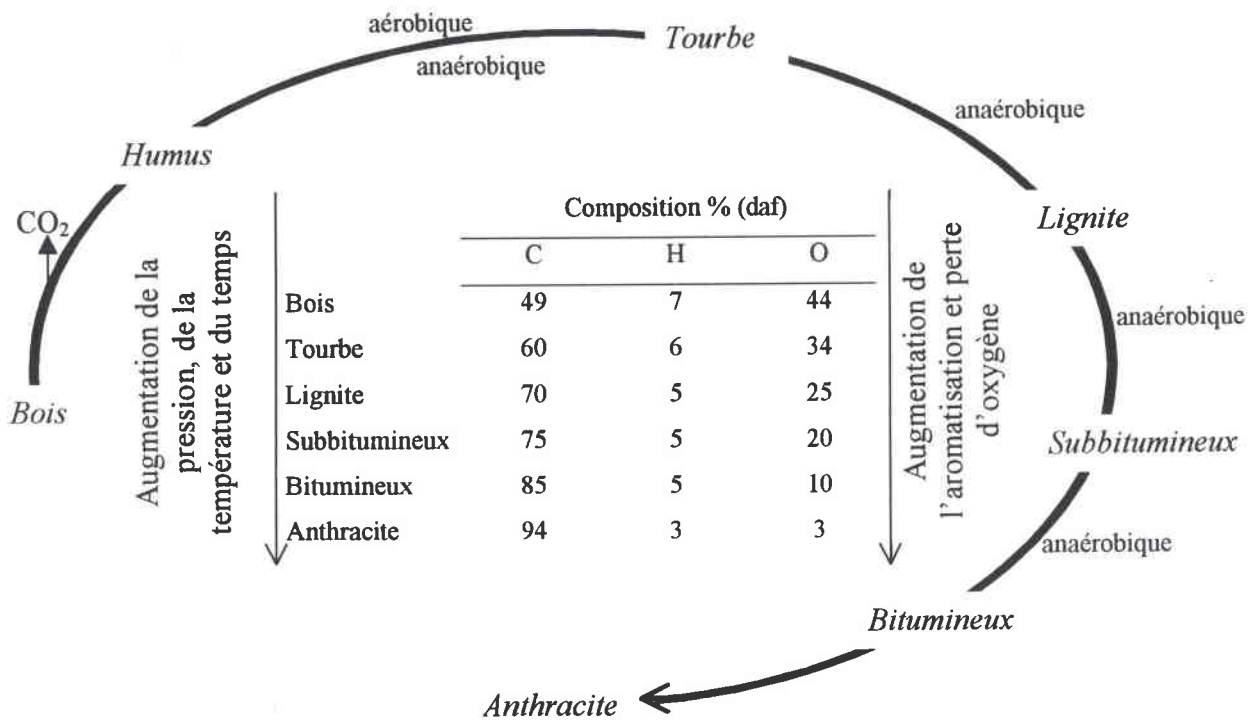


Figure II.1. : Schéma du procédé de houillification¹

En ce qui nous concerne et grâce à la collaboration entretenue avec les équipes polonaises, nous avons pu bénéficier d'échantillon de mines polonaises. Notre étude a été réalisée sur du lignite issu de la mine de *LUBSTOW* (Figure II.2.). Le choix de ce lignite a été fait pour plusieurs raisons :

- c'est un charbon brun qui est présent en grande quantité au sein d'un bassin étendu.
- ce charbon présente assez peu de cendres par rapport aux autres lignites que l'on peut trouver en Pologne.
- enfin les matières minérales présentes dans le lignite de départ sont principalement du calcium et du quartz qu'il est possible d'éliminer par des méthodes courantes².
- de plus ce charbon est assez homogène de part sa structure organique et du point de vue pétrographique.

Finalement, le lignite a été choisi comme matériau précurseur car nous avons besoin d'un matériau de faible coût et dont la chimie de surface permettait de prévoir une bonne sélectivité. Le lignite remplit ces conditions puisqu'il s'est avéré très réactif avec l'urée, permettant l'introduction d'azote dans la structure carbonée. Cette réactivité est essentiellement due à un fort taux d'oxygène dans sa composition (environ 24%).

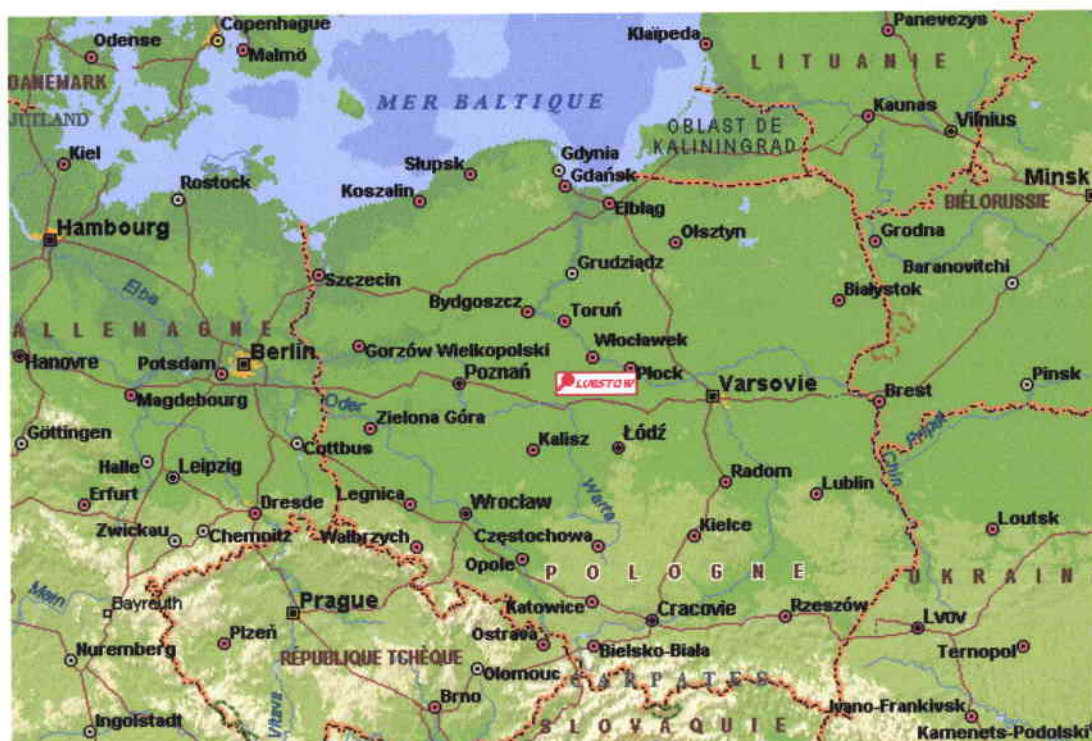


Figure II.2. : Carte situant LUBSTOW en POLOGNE.

II. Traitements des échantillons.

Dans le but d'apporter de nouvelles fonctions de surface à l'échantillon de lignite, nous avons envisagé de l'enrichir en azote afin de conférer au matériau des propriétés basiques. En effet la présence d'azote dans le matériau adsorbant carboné renforce ses propriétés de donneur d'électrons et de ce fait peut augmenter ses capacités d'échangeur d'anions et son activité catalytique³. L'originalité de la méthode provient du fait que l'introduction d'azote s'effectue sur le matériau de départ alors que généralement les modifications sont envisagées après l'activation.

II.1. Traitement chimique.

L'introduction de l'azote⁴ dans la structure carbonée, telle qu'elle est pratiquée par l'équipe du Dr. J. BIMER, peut être réalisée de plusieurs manières :

- soit avec l'urée sous autoclave à 350°C.
- soit avec le formamide à 350°C, sous autoclave à haute pression, ou à 200°C sous argon à pression réduite.
- soit avec le mélange air + NH₃ (ammoxydation) à 250°C⁵.

Notre choix s'est porté sur le traitement à l'urée.

L'échantillon est préparé avec un rapport de lignite / urée soit de 1/1, soit de 1/2.

Le mélange est traité à l'autoclave à 350°C. Le produit obtenu sera nommé LU(1/1) ou LU(1/2) suivant le rapport de lignite/urée utilisé.

L'échantillon obtenu par réaction du lignite avec l'urée, est lavé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau claire limpide et de pH équivalent à celui de l'eau utilisée. En général, 5 à 6 lavages sont nécessaires. Puis on met la préparation à l'étuve durant 12 heures.

Différentes fonctions azotées sont introduites dans la structure du charbon ainsi qu'il sera montré dans le chapitre suivant mais plusieurs produits secondaires peuvent être formés au cours de la réaction.

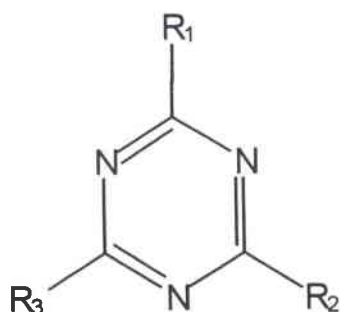
II.2. Produits secondaires générés par la réaction.

L'azote est introduit dans la structure du charbon sous différentes formes.

Sous l'effet de la température, l'urée peut se réarranger avec formation de l'acide cyanique (HOCN) comme suit :



L'acide cyanique ainsi formé, peut lui même se réarranger et former l'acide isocyanique (HNCO), ou l'acide cyanurique. A partir de cette dernière molécule en présence de NH_3 formée à partir de l'urée, on aboutira aux différents dérivés donnés dans la Figure II.3.



Acide cyanurique : $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{OH}$, $R_3 = \text{OH}$

Ammélide : $R_1 = \text{NH}_2$, $R_2 = \text{OH}$, $R_3 = \text{OH}$

Amméline : $R_1 = \text{NH}_2$, $R_2 = \text{NH}_2$, $R_3 = \text{OH}$

Mélanine : $R_1 = \text{NH}_2$, $R_2 = \text{NH}_2$, $R_3 = \text{NH}_2$

Figure II.3. : dérivés de l'acide cyanurique.

II.3. Avant l'activation : la carbonisation.

La carbonisation est réalisée dans une grosse nacelle dans laquelle on dispose d'une résistance chauffante pour imposer une température de 800°C, avec une montée en température de 5°C/min, sous atmosphère d'argon, puis retour à la température ambiante sous la même atmosphère. Cette pyrolyse a pour but d'éliminer la matière organique volatile emprisonnée dans la matrice carbonée. Pendant ce traitement thermique la structure de départ subit une certaine aromatisation avec augmentation des rapports de C/H et C/O (cf. tableau II.3.).

III. Activation de l'échantillon

L'activation permet le développement de la porosité. C'est une étape importante dans la fabrication d'un adsorbant carboné : les propriétés d'un C.A. dépendent en effet non seulement de la nature du matériau de départ mais aussi de celle de l'agent d'activation et des conditions de fabrication qui vont conditionner sa porosité.

De plus, le choix d'un C.A pour une application particulière va dépendre de sa porosité : d'une façon générale, les charbons à **large pores** seront utilisés en phase liquide (par exemple pour la purification de l'eau), ceux à **petits pores** seront employés préférentiellement en phase gazeuse (séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air, tamis moléculaire avec micropores)⁶. On peut donc, par le biais des conditions d'activation, maîtriser la porosité d'un C.A en choisissant les paramètres d'activation.

Plusieurs types d'activation sont réalisables :

- par agents chimiques (H₃PO₄, KOH)
- par agents oxydants : par oxydation ménagée via l'oxygène à une température voisine de 400°C, ou au gaz carbonique ou encore, comme c'est notre cas, à la vapeur d'eau à des températures de 800 à 1000°C.

Dans notre cas, le carbonisat est chauffé jusqu'à 800°C, montée en température de 5°C/min, sous argon, ce palier de chauffe reste maintenu de cette manière durant une heure puis démarre l'activation.

III.1. L'étape d'activation à la vapeur d'eau.

Deux types d'appareillages peuvent être utilisés pour réaliser l'activation selon les quantités de matériau à traiter : l'activation peut être réalisée soit par **thermogravimétrie** sur une faible

quantité de matériau (1-2g) soit au **four tournant**⁷ sur une quantité plus importante (50g). L'avantage de la thermogravimétrie est de permettre la mesure directe de la perte de masse de l'échantillon. L'avantage du second montage est la possibilité de travailler sur une quantité plus importante, notamment lorsque l'on veut activer un échantillon avec un taux d'usure élevé (c'est-à-dire une perte de masse élevée). Dans les deux cas, l'activation est réalisée dans des conditions identiques avec balayage à l'argon. La montée en température des fours est de l'ordre de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à atteindre la température de 1073 K, où l'activation débute en présence de vapeur d'eau.

III.2. Le taux d'usure

Notons que le taux d'usure est directement relié à la porosité, puisque plus on fera durer l'étape d'activation, plus on aura une perte en masse et une ouverture des pores. L'un de nos objectifs étant de montrer l'influence de ce paramètre sur l'adsorption, plusieurs taux d'usure (25, 50 et 70%) ont été envisagés à partir du mélange lignite / l'urée (1/1). A titre comparatif le lignite parent a été également activé avec un taux d'usure de 50%, tout comme l'échantillon de lignite / urée (1/2).

Ces différents matériaux sont dénommés AcLU25, AcLU50, AcLU70, AcL et AcLU respectivement.

A titre d'exemple citons le cas d'anthracites activés⁸ pour lesquels le volume de micropores est supérieur à celui des mésopores : l'augmentation de la gasification entraîne la formation de mésopores par suite de l'élimination de quelques parois de pores et l'élargissement de quelques micropores. **Un fort taux d'usure (faible rendement en résidu inerte) favorise la production de mésopores.**

Les changements structuraux en fonction du taux d'usure seront abordés dans l'étude spectroscopique (chapitre III). Un facteur qu'il est important de signaler bien que n'ayant pas été particulièrement étudié dans notre travail est l'influence des matières minérales dans cette étape d'activation. Certains éléments minéraux, tel le calcium, sont connus comme catalysant la réaction entre la vapeur d'eau et la matière carbonée⁹. De même la formation et le comportement des pores dans les lignites résultent de l'interaction entre la matière organique et les éléments minéraux qui exerceraient un effet auto-catalytique¹⁰

III.3. Détermination de la porosité

La porosité est déterminée à partir des isothermes d'adsorption/désorption du benzène (C_6H_6) et du dioxyde de carbone (CO_2) à 298 K. La méthode statique utilise un appareil gravimétrique avec des balances de Mc Bain¹¹. Par ailleurs, on utilise fréquemment une analyse volumétrique^{12,13}.

Pour donner un exemple de détermination, nous présenterons le cas de AcLU25, c'est-à-dire le lignite traité à l'urée dans un rapport de 1/1 avec un taux d'usure de 25%.

* la surface spécifique.

L'isotherme d'adsorption du benzène (Figure II.4.) est utilisée pour cette détermination. Ainsi, pour tous nos échantillons nous avons obtenu des isothermes de type I selon la classification présentée dans le chapitre I (Brunauer, Emmett et Teller (BET)¹⁴). Nous avons remarqué qu'il y avait toujours une hystérésis ce qui démontre la présence d'une porosité irrégulière ainsi que l'on a pu le constater sur les images par MEB (cf. V). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que lors de la désorption on a une phase de décondensation capillaire.

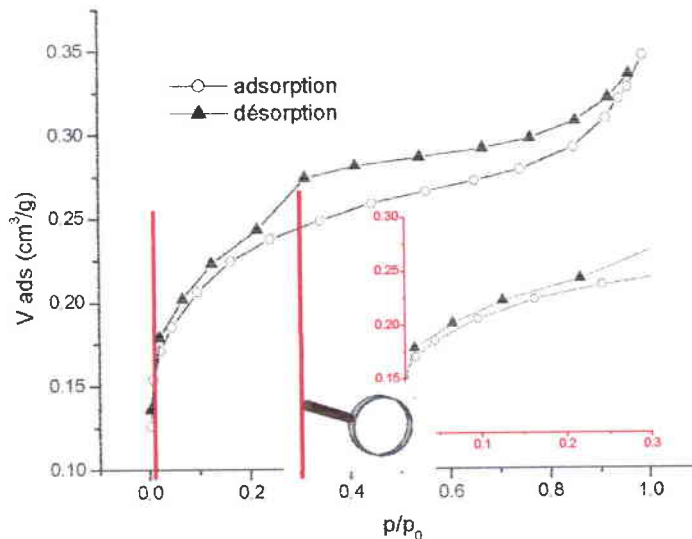


Figure II.4. : Isothermes d'adsorption/désorption du benzène sur AcLU25 à 25°C.

Pour déterminer la surface spécifique, nous traitons la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption (pressions relatives allant de 0,01 à 0,3 – partie agrandie sur la Figure II.4.).

On modélise cette partie de l'isotherme afin d'obtenir la linéarisation suivante :

$$\frac{p/p_0}{V * \left(1 - \left(p/p_0\right)\right)} = f\left(p/p_0\right)$$

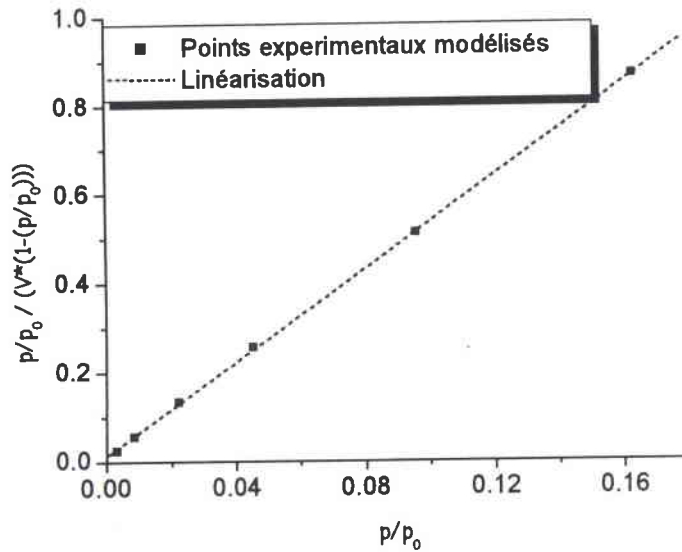


Figure II.5. : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du benzène sur AcLU25.

Ce traitement mathématique permet d'aboutir à une droite d'équation linéaire du type :

$$Y = A + B * X,$$

les résultats obtenus dans ce cas précis sont :

$$A = 0,01289 \pm 0,00232 ; B = 5,24326 \pm 0,02901$$

$$R = 0,99994 \text{ (coefficient de corrélation)}$$

$$SD = 0,00403 \text{ (déviation standard)}$$

$$N = 6 \text{ (nombre de points)}$$

Pour obtenir la surface spécifique, l'équation de BET est alors appliquée :

$$S_{BET} = V_m * ((N_A * \sigma * d) / M) = V_m * 2762$$

$$N_A : \text{nombre d'Avogadro} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$\begin{array}{l}
 \sigma : \text{surface d'une molécule} = 0,41 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \\
 d : \text{densité} = 0,8735 \text{ g/m}^3 \\
 M : \text{masse molaire} = 78,11 \text{ g/mol} \\
 \text{Dans notre cas } V_m = 1/(A+B) \\
 \text{D'où } S_{\text{BET}} = 525 \text{ m}^2/\text{g}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \sigma \\ d \\ M \\ V_m \\ S_{\text{BET}} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Caractéristiques du} \\ \text{benzène} \end{array}$$

* la mésoporosité.

Cette distribution est déterminée en appliquant l'équation de Kelvin sur l'isotherme de désorption du benzène dans un domaine de pressions relatives p/p_0 comprises entre 0,175 à 0,96.

* le volume microporeux.

De la même manière, on applique un traitement mathématique à l'isotherme d'adsorption du CO_2 en utilisant le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR)¹⁵. Ce dernier permet d'avoir accès à la microporosité du matériau.

$$V = V_0 \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right)$$

où V : volume adsorbé à la pression relative p/p_0 par unité de masse de solide (cm^3/g)

V_0 : volume total des micropores (cm^3/g)

A potentiel d'adsorption = $RT \ln(p/p_0) = -\Delta G$ (énergie libre)

E_0 : énergie caractéristique de l'adsorption pour une vapeur standard (J/mol)

β : coefficient d'affinité.

Ce modèle est appliqué pour des pressions mesurées allant de 0 à 700 mmHg (Figure II.6.).

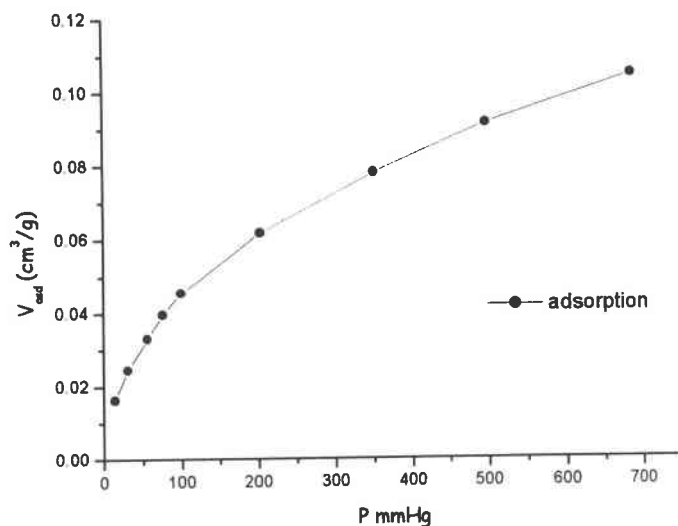


Figure II.6. : Isotherme d'adsorption du CO₂ sur AcLU25.

Tableau II.1. : Caractéristiques physico-chimiques du CO₂.

Masse molaire	44,0
Densité en phase liquide (g/cm ³)	1,038
Volume molaire (cm ³ /mmol)	0,0424
Surface d'une molécule (nm ²)	0,185
Pression de vapeur saturante (mmHg)	48250

En connaissant les caractéristiques physico-chimiques de la molécule de CO₂ (Tableau II.1.), on représente alors la fonction suivante :

$$\ln V = \ln V_0 - \left(\frac{1}{E_0^2} * \left(\frac{A}{\beta} \right)^2 \right)$$

Pour notre exemple (AcLU25), nous obtenons ainsi la Figure II.7.

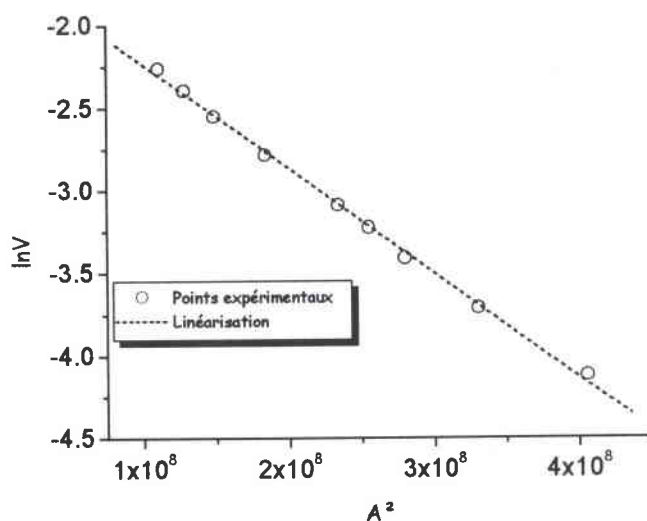


Figure II.7. : Linéarisation de l'isotherme du CO₂ sur AcLU25.

La linéarisation nous permet d'obtenir les paramètres de l'équation $Y=A + B \cdot X$ où

$$A = -1,60116 \pm 0,02756$$

$$B = -6,33087 \cdot 10^{-9} \pm 1,10721 \cdot 10^{-10}$$

$$R = -0,99893 ; SD = 0,03081 ; N = 9$$

Soit en terme de volume microporeux : $V_{\text{micro}} = \exp(-1,60116) \approx 0,202 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour AcLU25.

III.4. Porosité : Résultats des échantillons à base de lignite et discussion.

La porosité a été déterminée à partir de deux isothermes : adsorption de CO₂ et adsorption/désorption du benzène. Les résultats sont donnés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2.: Structure poreuse des charbons.

	$V_{\text{microporeux}} < 2 \text{ nm}$ cm^3/g	$V_{\text{mésoporeux}} 2-50 \text{ nm}$ cm^3/g	$V_{\text{micro + mésoporeux}}$ cm^3/g	S_{BET} m^2/g (benzène)
L	0,021	0,081	0,102	25
AcL (50%)	0,205	0,504	0,709	740
AcLU (1/2, 50%)	0,201	0,405	0,606	638
AcLU25 (1/1, 25%)	0,203	0,133	0,336	528
AcLU50 (1/1, 50%)	0,227	0,372	0,599	773
AcLU70 (1/1, 70%)	0,180	0,735	0,915	848

L'analyse de la structure poreuse de nos échantillons appelle plusieurs remarques :

- de manière prévisible, le lignite parent est un matériau ne présentant aucune structure poreuse intéressante.
- la simple activation avec un taux d'usure de 50% (AcL) permet de favoriser le développement du caractère poreux.
- plus le taux d'usure est élevé plus le volume mésoporeux augmente ce qui prouve bien que les pores s'ouvrent progressivement en fonction du taux d'usure.

Les histogrammes (Figure II.8., Figure II.9., Figure II.10 et Figure II.11.) permettent de mieux visualiser l'évolution apportée par le traitement chimique et l'étape d'activation sur les charbons.

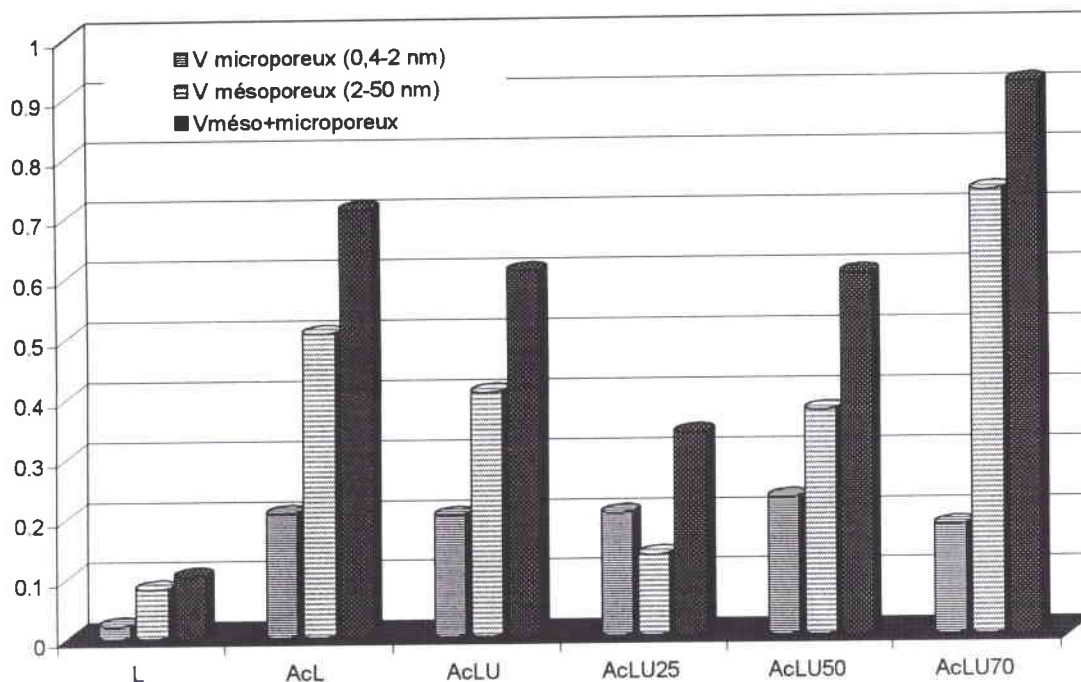


Figure II.8. : Répartition de la porosité des échantillons à base de lignite.

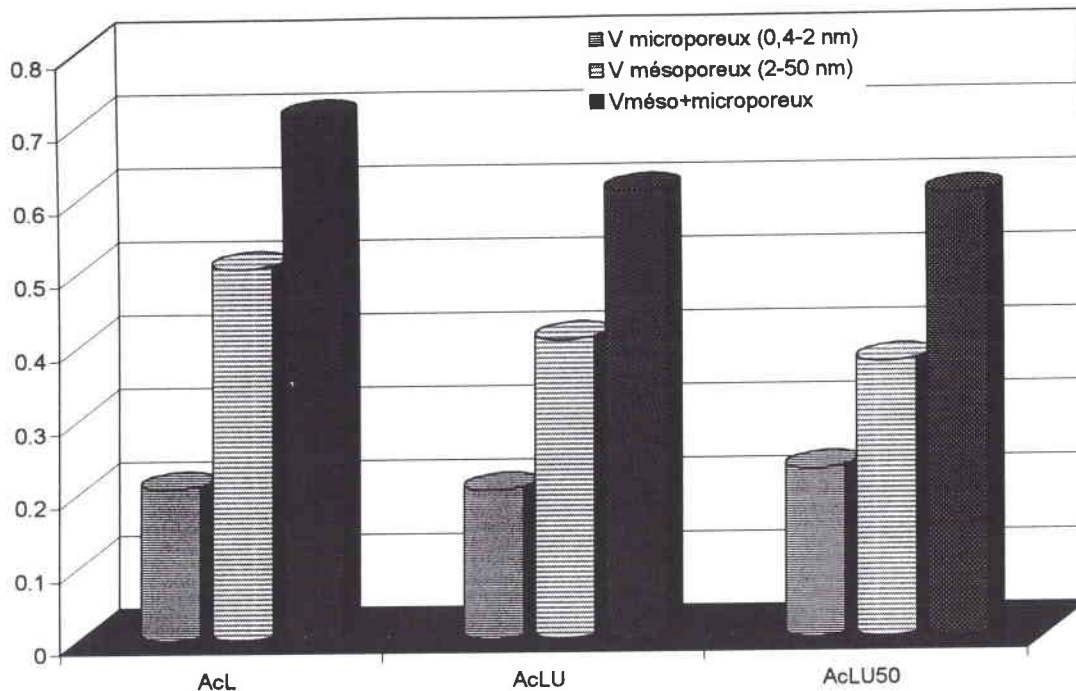


Figure II.9. : Répartition de la porosité des échantillons de même taux d'usure.

Pour un même taux d'usure, par exemple les échantillons AcL, AcLU50 et AcLU activés à 50%, le volume microporeux reste équivalent, quel que soit le traitement complémentaire apporté. Par contre pour la mésoporosité, on note une diminution relative entre AcL et les matériaux contenant de l'azote dans leurs structures.

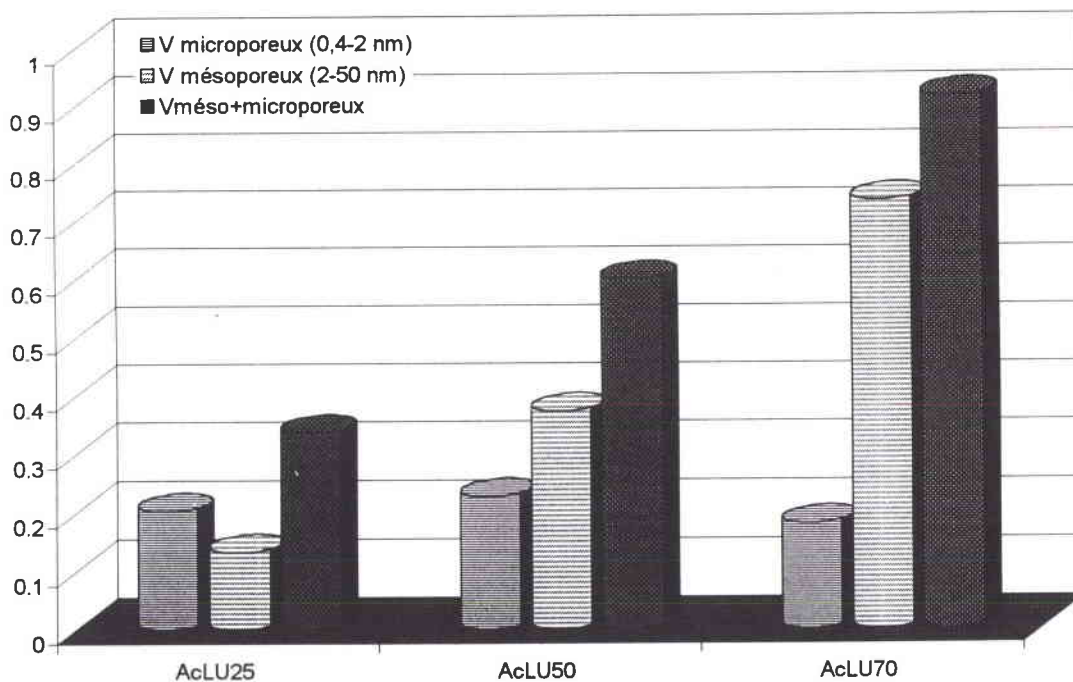


Figure II.10. : Répartition de la porosité pour un même échantillon à taux d'usure croissant.

De plus, on remarque l'augmentation croissante (Figure II.10.) de la porosité avec le taux d'usure en passant de AcLU25, AcLU50 à AcLU70, ce qui confirme bien l'action de développement de la porosité lors du processus d'activation principalement pour les mésopores.

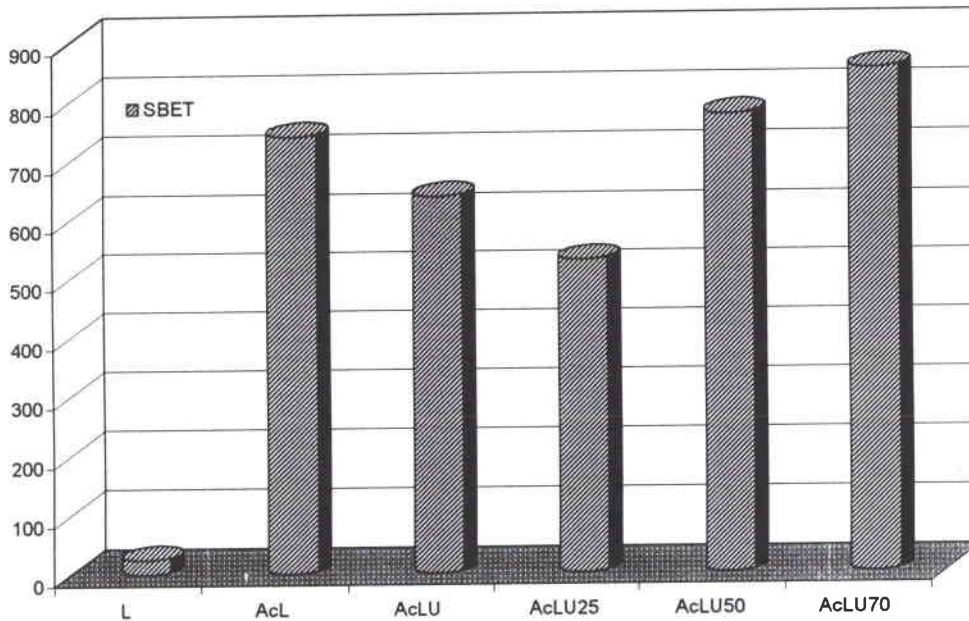


Figure II.11. : Représentation de la surface spécifique des échantillons à base de lignite.

Cette représentation amène la même remarque que précédemment : l'activation développe la surface spécifique dont on peut noter l'augmentation pour AcLU25, AcLU50 à AcLU70 qui ne se différencie que par leur taux d'usure. On peut imaginer que l'évolution après le taux de 70% sera moindre, on s'approche ici d'une valeur limite pour cet échantillon.

Enfin pour les échantillons présentant un taux de 50% (AcL, AcLU et AcLU50), on s'aperçoit que le traitement à l'urée dans un rapport de 1/1 n'apporte pas de modifications notoires alors que lorsqu'on double cette quantité (AcLU), par rapport à AcL, on diminue de manière non négligeable la valeur de la surface spécifique. On se rappelle que la valeur S_{BET} est déterminée par l'isotherme d'adsorption du benzène, par conséquent on peut penser que le traitement à l'urée dans un rapport de $\frac{1}{2}$ engendre une chimie de surface qui rend moins accessible l'adsorption de C_6H_6 dans certains pores.

III.5. Analyse centésimale des échantillons préparés : résultats et discussion.

L'analyse centésimale des échantillons est réalisée à Varsovie dans le laboratoire d'analyse de l'Institut de chimie organique de l'Académie polonaise des sciences.

L'appareillage utilisé est un analyseur de type Perkin-Elmer 240.

Les résultats sont présentés dans le Tableau II.3.

Tableau II.3: Analyse élémentaire des charbons à base de lignite.

	origine	cendres %	Composition élémentaire (% daf)					
			C	H	N	O	C/H _{atom.}	C/O _{atom.}
L	lignite	4,3	66	4,99	0,79	28,21	1,10	3,12
LU (1/1)		4,64	69,57	4,38	13,32	12,73	1,32	7,28
AcL		19,2	91,58	-	1,79	6,62		18,44
AcL lavé		9,5	90,10	-	-	9,90		12,13
AcLU		9	86,81	-	5,49	7,69		15,05
AcLU25		9,6	85,18	-	3,76	11,06		10,27
AcLU50		12	86,02	-	2,95	11,02		10,41
AcLU70		16,3	90,92	-	2,21	6,87		17,64

Il est à noter qu'apparaît dans ce tableau un échantillon nommé AcL lavé. Cet échantillon n'est autre qu'un échantillon de AcL lavé simplement à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH de la solution aqueuse de lavage proche de la neutralité. Ce matériau a été lavé dans le but d'éliminer les cendres présentes en grande quantité qui ont perturbées le dosage des sites acides par la méthode de Boehm.

Nous pouvons constater que ces lignites traités présentent un taux résiduel non négligeable d'azote après l'étape d'activation. Le taux élevé de cendres dans AcL est à mettre en relation avec la présence importante d'oxydes minéraux.

Une représentation sous forme d'histogrammes (Figure II.12. à Figure II.15.) va rendre plus facile la discussion sur ces analyses élémentaires.

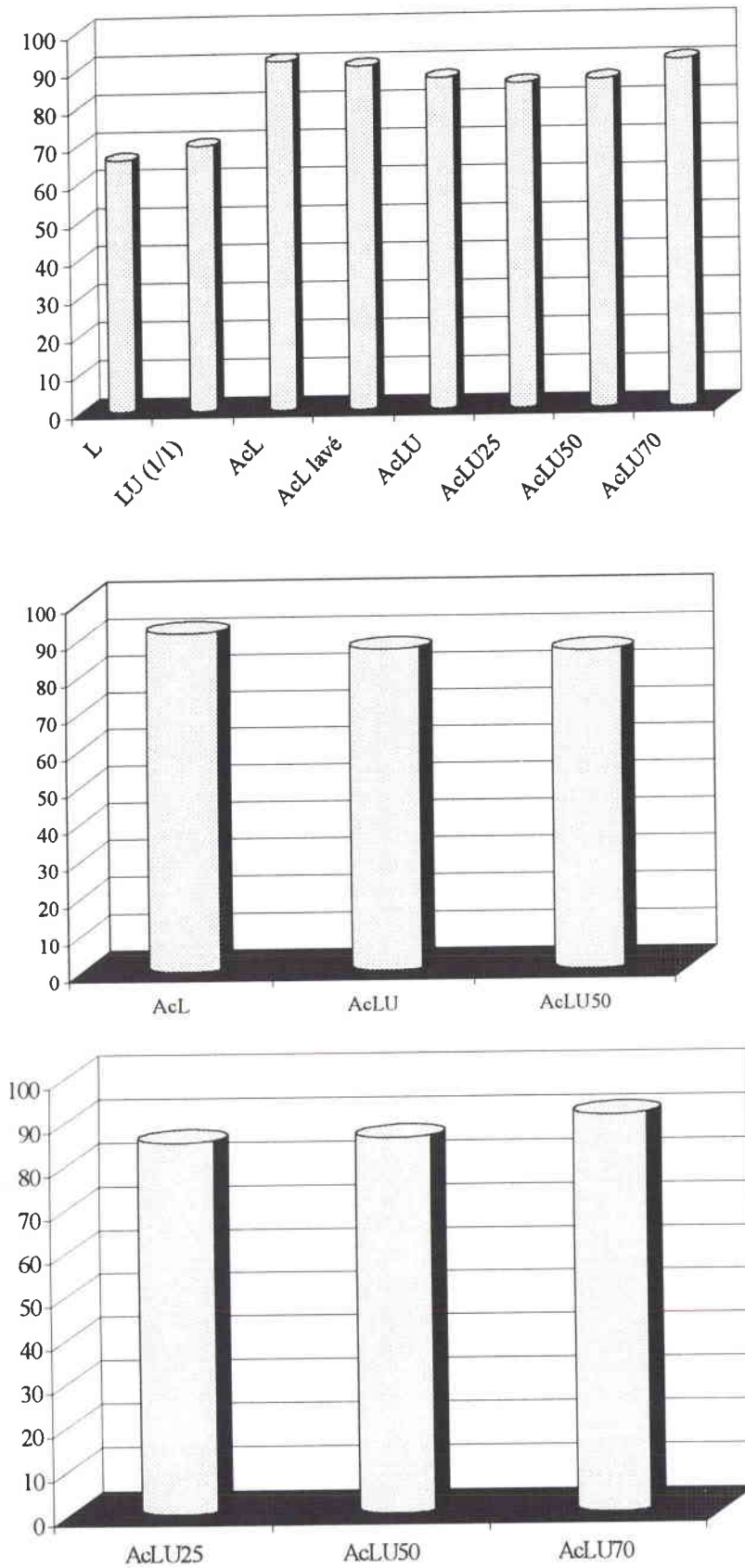


Figure II.12. : Comparaison de la teneur en carbone.

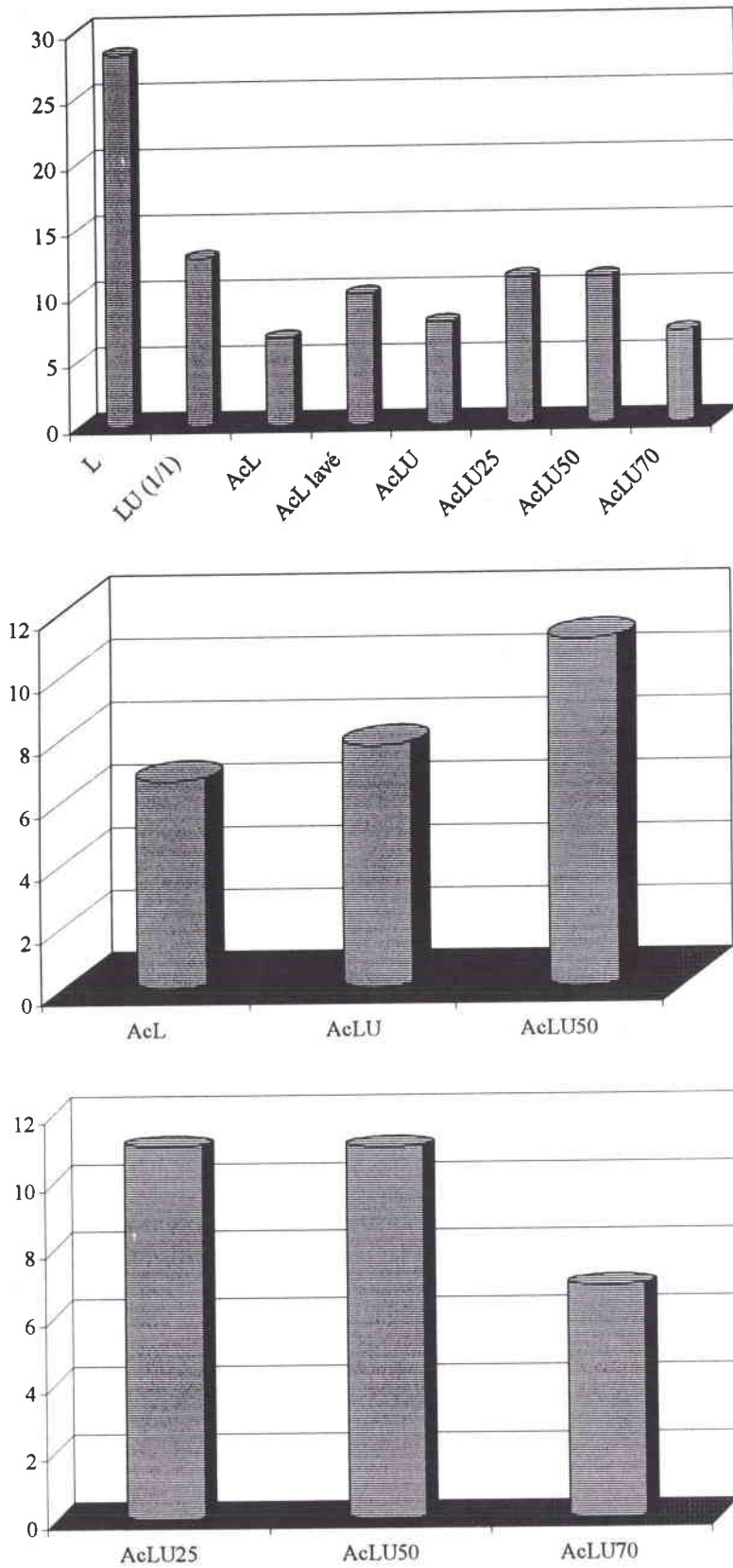


Figure II.13. : Comparaison de la teneur en oxygène.

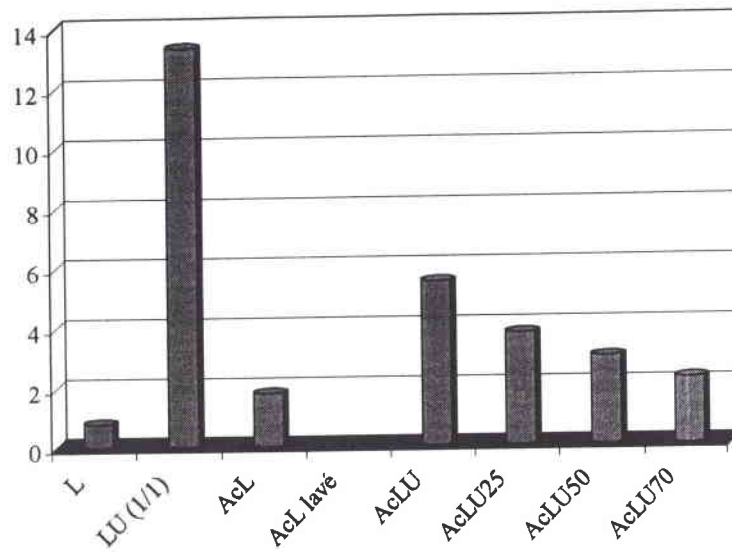


Figure II.14. : Comparaison de la teneur en azote.

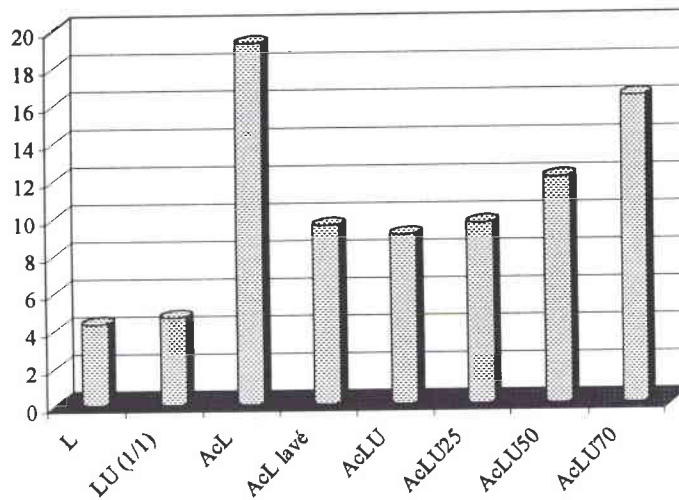


Figure II.15. : Comparaison de la teneur en cendres.

La Figure II.12. montre que, quel que soit le traitement apporté au lignite, on trouve un pourcentage en carbone de l'ordre de 80-90% après l'activation

La teneur élevée en oxygène (Figure II.13.) nous rappelle que le lignite comporte essentiellement des fonctions oxygénées. A taux d'usure constant (50%), en passant de l'échantillon ayant uniquement subi l'activation AcL à ceux ayant été traités à l'urée (avec un taux décroissant d'urée – AcLU et AcLU50), il y a un accroissement régulier en oxygène.

La Figure II.14. montre la corrélation entre le traitement chimique à l'urée et le pourcentage d'azote : entre AcLU et AcLU50, on réduit cette teneur de 50%.

Concernant la teneur en cendres de ces matériaux, on peut voir qu'elle augmente avec le taux d'usure. Ces cendres vont certainement jouer un rôle dans le processus d'adsorption. Cette présence de matières minérales est confirmée par EDX (Emissions des rayons X).

Au vue de ces résultats, il est possible de montrer l'influence de deux paramètres sur les matériaux étudiés :

- l'introduction de substance azotée dans la structure
- le taux d'usure.

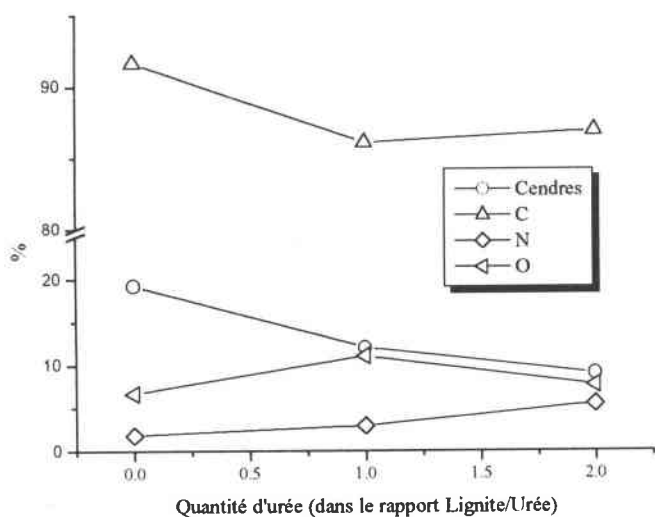


Figure II.16. : Représentation des différents taux (cendres, C, N, O % daf) en fonction de la teneur en lignite/urée (c'est-à-dire les échantillons de AcL, AcLU50 et AcLU).

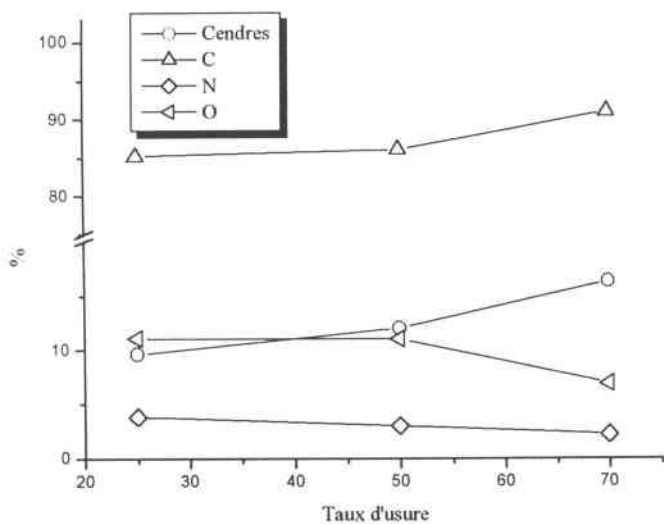


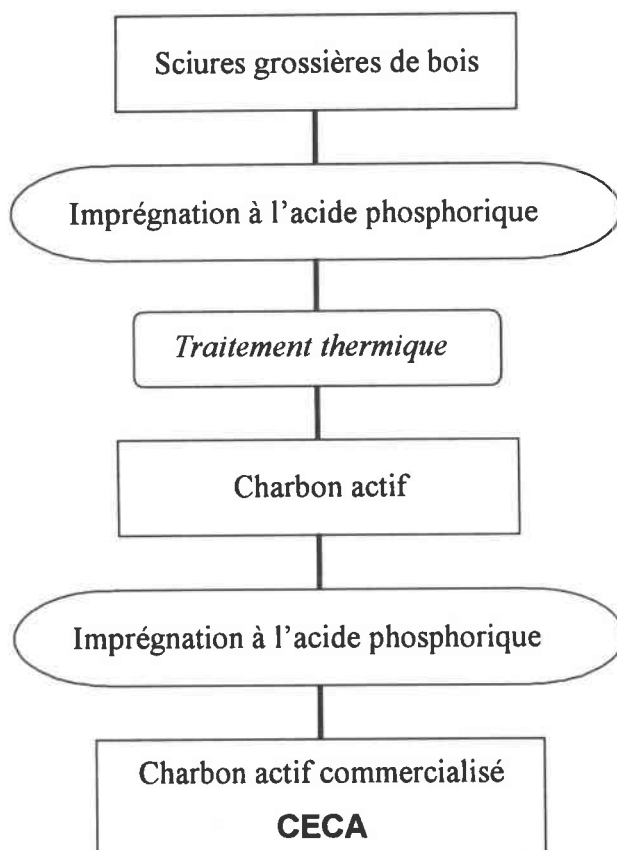
Figure II.17. : Représentation des différents taux C, N, O, cendres (% daf) en fonction du taux d'usure pour un même échantillon.

On notera (Figure II.16. et Figure II.17.) que le taux de cendres et le taux de carbone suivent la même évolution. Dans un cas (Figure II.16.) ils diminuent en fonction de l'augmentation de la quantité d'azote introduit. Dans l'autre cas (Figure II.17.), ils augmentent avec le taux d'usure.

Concernant l'oxygène et l'azote, leurs évolutions ne semblent pas obéir à une règle précise. Cependant on remarque (Figure II.17.) qu'en fonction du taux d'usure pour un échantillon traité chimiquement de manière identique, c'est-à-dire un rapport de lignite/urée de 1/1, la composition en azote et en oxygène diminuent très peu lorsque l'on passe de 25 à 70% de perte en masse lors de l'activation. Il apparaît que de 25 à 50% la diminution n'est pas significative, alors qu'elle semble plus marquée après 50%.

IV. Le matériau de référence : CECA.

Le charbon actif utilisé comme matériel de référence est un charbon de bois commercialisé dont on connaît les pouvoirs adsorbants. Ce C.A. a subi plusieurs modifications selon le schéma suivant :



Ce charbon actif est activé chimiquement contrairement à nos matériaux qui subissent une activation physique.

IV.1. Caractéristiques.

Ce matériau à base de bois possède les caractéristiques poreuses détaillées dans le Tableau II.5 et la composition élémentaire suivante.

Tableau II.4. : Analyse élémentaire de CECA.

		Composition élémentaire en % (daf)			
origine	cendres %	C	H	O	P
Charbon de bois	4,5	86,9	2,6	9,4	1

Tableau II.5. : Distribution poreuse de CECA.

$V_{\text{microporeux}} < 2 \text{ nm}$ cm^3/g	$V_{\text{mésoporeux}} 2-50 \text{ nm}$ cm^3/g	$V_{\text{micro + mésoporeux}}$ cm^3/g	S_{BET} m^2/g (benzène)
0,497	0,779	1,276	1440

On peut noter que malgré les deux étapes de traitement à l'acide phosphorique, ce matériau présente finalement une quantité limitée de phosphore (<1%) ce qui a d'ailleurs été constaté en analyse ponctuelle par MEB du spectre d'émission des rayons X. Cette analyse a de plus montré l'absence de constituants tels que le calcium, le soufre, la silice, d'où le faible taux en cendres malgré l'étape d'activation. Il aurait été intéressant, comme pour nos échantillons, d'avoir le matériau de départ afin de suivre son évolution durant les différentes étapes du traitement (chimique et thermique).

Par rapport au charbon actif à base de lignite, CECA présente le même taux de cendres alors que son pourcentage d'oxygène est plus proche de celui de AcLU50. Cependant il ne faut pas oublier la présence des fonctions phosphorées résiduelles dans CECA.

Concernant la porosité, CECA présente une surface spécifique nettement supérieure aux charbons préparés, on peut donc prévoir qu'il sera meilleur adsorbant^{16,17}. Ce pouvoir adsorbant peut être amplifié par la présence accrue de micropores. Toutefois nous montrerons

que la porosité ne s'avère pas déterminante pour notre étude mais les fonctions de surface sont également importantes.

V. Observation des échantillons par Microscopie Electronique à Balayage.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (M.E.B) a été réalisée au service commun de microanalyse de l'UMR-CNRS 75-55 de l'Université de Nancy I. Ces clichés ont été réalisés pour les matériaux suivants :

- CECA.
- Lignite.
- AcL.
- AcLU (lignite traité à l'urée dans un rapport de lignite urée de 1/2 puis un taux d'usure 50% lors de l'activation).
- AcLU50 (lignite traité à l'urée dans un rapport de lignite urée de 1/1 puis un taux d'usure 50% lors de l'activation).

Les images obtenues sont présentées dans les Figure II.18. à Figure II.27. Pour notre étude nous avons travaillé avec des C.A. de granulométrie contrôlée comprise entre 150 et 250 μ m.

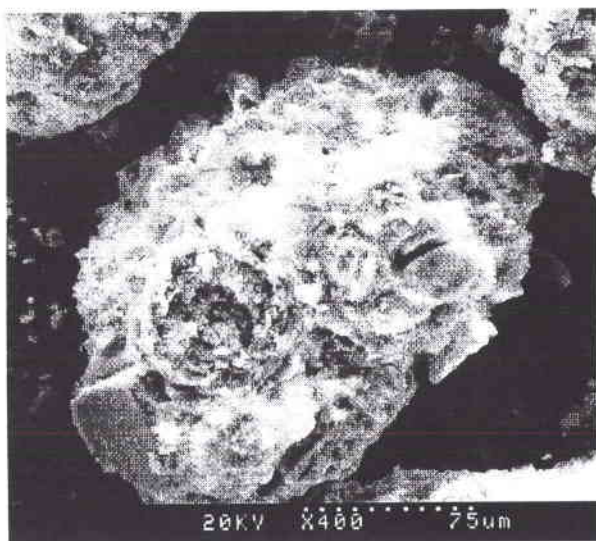


Figure II.18. : Grain de lignite

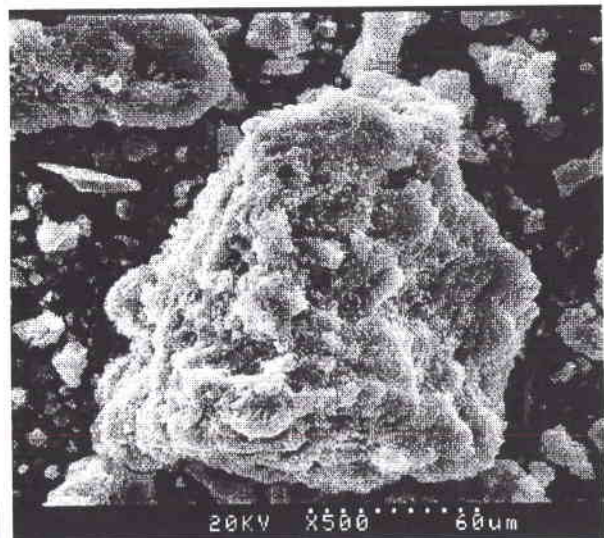


Figure II.19. : grain de AcL

La modification engendrée par l'activation est visualisée ici, on note une ouverture des pores après activation sur un grain de charbon.



Figure II.20. : cartographie de l'élément calcium dans le lignite



Figure II.21. : cartographie de l'élément soufre dans le lignite

Ces images de cartographie (Figure II.20. et Figure II.21.) des éléments calcium et soufre dans des grains de lignite montrent une répartition homogène dans le cas du calcium, cependant moindre pour le soufre. La présence de ces éléments est confirmée par une analyse ponctuelle de diffraction des rayons X (E.D.X) d'un grain de lignite.

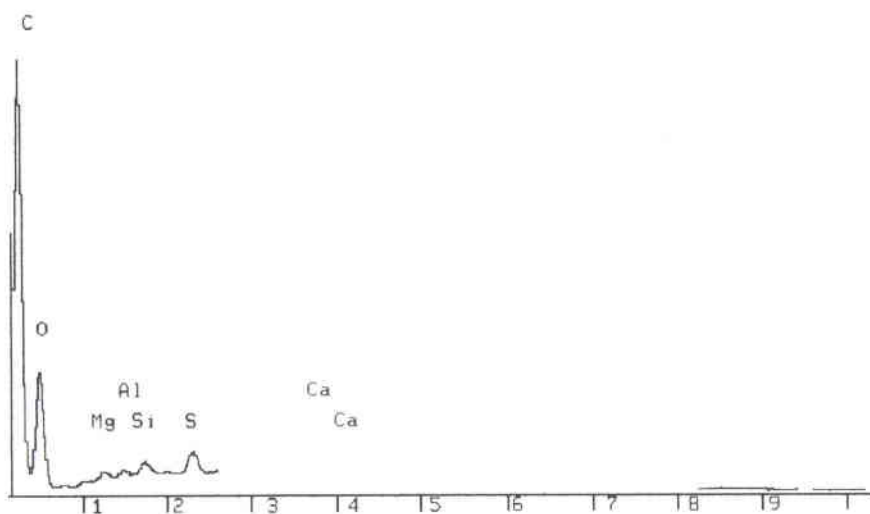


Figure II.22. :
Diffractogramme par
E.D.X du lignite

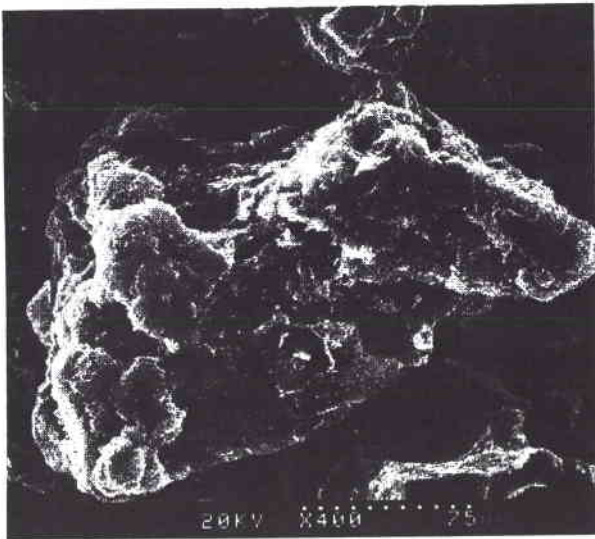


Figure II.23. : grain de AcLU

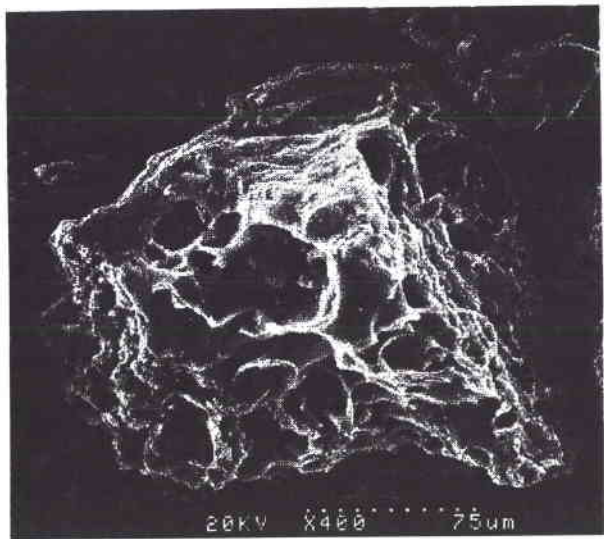


Figure II.24. : grain de AcLU50

Ci dessus (Figure II.23. et Figure II.24.) sont présentées les photos des deux échantillons de C.A. presque similaires (AcLU et AcLU50). On peut noter que pour un grain de C.A. (AcLU ou AcLU50), la porosité semble peu homogène.

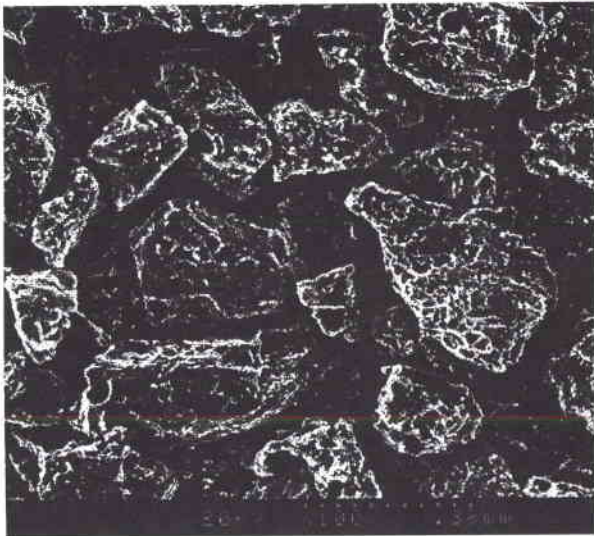


Figure II.25. : vue d'ensemble de AcLU50

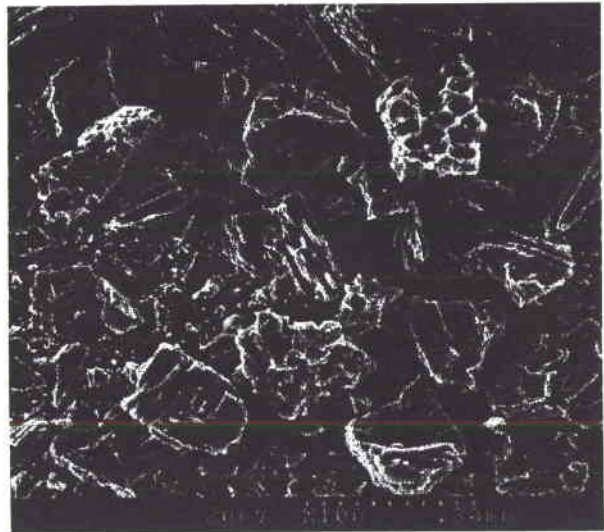


Figure II.26. : vue d'ensemble de CECA



Figure II.27. : cartographie de l'élément Ca dans AcLU50

Outre ces différentes images, ponctuellement des spectres de diffraction des rayons X ont pu être effectués montrant :

- la présence de phosphore dans CECA
- la présence de Ca alors que Mg, Al, Si sont moins abondants pour AcLU50.
- que le spectre de AcL est pratiquement identique à celui de AcLU50.

L'analyse par M.E.B a pu mettre en évidence que les produits à base de lignite sont très hétérogènes en comparaison du matériau commercialisé CECA.

VI. CONCLUSION.

Il est intéressant de noter que le matériau de référence utilisé lors de cette étude possède des caractéristiques complètement différentes de celles des échantillons à base de lignite. L'objectif a été de montrer que malgré ces différences souvent en défaveur de nos matériaux, ceux ci possèdent tout de même les qualités recherchées.

Il faut retenir que :

- CECA possède une surface spécifique presque 2 fois supérieure à celle de AcLU70, échantillon à base de lignite présentant la plus grande S_{BET} . On pourra ainsi s'attendre à ce que CECA possède une meilleure capacité d'adsorption.
- Les matériaux à base de lignite ne présentent à priori pas une porosité aussi intéressante que CECA, principalement au niveau de la microporosité.

Si l'on s'en tient aux analyses de la structure poreuse et centésimale on peut s'attendre à ce que CECA montre un meilleur pouvoir adsorbant que nos matériaux. Cependant ces deux caractéristiques ne sont pas les seules qui peuvent conférer un pouvoir adsorbant intéressant au charbon actif.

L'étude complémentaire des fonctions de surface apparaît comme indispensable pour une caractérisation complète. A cet effet, plusieurs méthodes ont été appliquées :

- XPS (spectroscopie de photoélectrons)
- Spectroscopie Infra rouge
- Dosage des fonctions oxygénées par la méthode de Boehm

Nous présenterons les résultats obtenus par application de ces méthodes dans le chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- ¹ J. G. SPEIGHT, *The chemistry and technology of coal*, vol. 12, Marcel Dekker, Inc., 1983.
- ² P. SAMARAS, E. DIAMADOPOULOS, G. P. SAKELLAROPOULOS, *Fuel*, 1996, 75, 9, 1108-1114.
- ³ N. T. KARTEL, *Influence of nitrogen heteroatoms on ions-exchange and catalytic properties of active carbons*, The European carbon conference, CARBON 96, 1996, 701.
- ⁴ J. BIMER, P. D. SALBUT, S. BERLOZECKI, J. P. BOUDOU, E. BRONIEK, T. SIEMIENIEWSKA, *Fuel*, 1998, 77, 6, 519-525.
- ⁵ J. BIMER, S. BERLOZECKI, P. D. SALBUT, *Amoxydation of active carbon precursors*, Proceedings of the Tenth International Conference on Coal Science, Taiwan, 1999, P.R.China, Eds.B.Q.Li and Z.Y.Liu, Shanxi Science & Technology Press, pp.957-960.
- ⁶ Z. HU, E.F. VANSANT, S. VIGNERON, J. HERMIA, *Tailoring the porosity of activated carbons by chemical activation*, The European carbon conference, CARBON 96, 1996, 521.
- ⁷ T. SIEMIENIEWSKA, K. TOMKOW, J. KACZMARCZYK, A. ALBINIAK, E. BRONIECK, A. JANKOWSKA, Y. GRILLET, M. FRANCOIS, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 87, 695-704.
- ⁸ M.M. MAROTO-VALER, J. M. ANDERSEN, H.H. SCHOBERT, *Understanding the interrelationship between structure and porosity for a series of activated anthracites*, p.115, Eurocarbon 2000, 1st World Conference on Carbon, Berlin.
- ⁹ G. SAN MIGUEL, S. D. LAMBERT, N. J. D. GRAHAM, *Optimising regeneration conditions for field-spent GAC*, p.69, Eurocarbon 2000, 1st World Conference on Carbon, Berlin.
- ¹⁰ D. DOUCHANOV, V. MINKOVA, A. MARTINEZ ALONSO, J. M. PALACIOS, J. M. D. TASCAN, *Erdöl I & Kohle*, 1993, 46, 461.
- ¹¹ T. SIEMIENIEWSKA, K. TOMKOW, J. KACZMARCZYK, A. ALBINIAK, Y. GRILLET, M. FRANCOIS, *Energy & Fuel*, 1990, 4, 61-70.
- ¹² A. JANKOWSKA, T. SIEMIENIEWSKA, K. TOMKOW, M. JASIENKO-HALAT, J. KACZMARCZYK, A. ALBINIAK, J. J. FREEMAN, M. YATES, *Carbon*, 1993, 31, 6, 871-880.
- ¹³ L. GALES, A. MENDES, C. COSTA, *Carbon*, 2000, 38, 1083-1088.
- ¹⁴ S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60, 309-319.

¹⁵ M. M. DUBININ, *Characterisation of adsorption properties and microporous structures of carbonaceous adsorbents*, *Characterisation of porous solids*, Ed. K. K. Unger, 1988, 127-137.

¹⁶ M. EL-MERRAOUI, M. AOSHIMA, K. KANEKO, *Langmuir*, 2000, 16, 4300-4304.

¹⁷ H. TENG, T. S. YEH, L. Y. HSU, *Carbon*, 1998, 36, 9, 1387-1395.

CHAPITRE III

Les Fonctions de Surface

SOMMAIRE*Etude des Fonctions de surface*

Introduction.....	92
I. Partie expérimentale.....	92
<i>I.1. Spectroscopie Infra Rouge.....</i>	<i>92</i>
<i>I.2. XPS.....</i>	<i>93</i>
II. Résultats et discussions.....	94
<i>II.1. Infra Rouge.....</i>	<i>94</i>
II.1.1. Influence de la carbonisation (800°C) suivie de l'activation (vapeur d'eau 800°C) sur le lignite de départ.....	95
II.1.2. Influence de la réaction avec l'urée (LU 1:1) et de la carbonisation à 800°C (LU 1:1 carbonisé).....	98
II.1.3. Influence du taux d'usure : AcLU25, 50 et 70.....	100
<i>II.2. XPS.....</i>	<i>101</i>
II.2.1. Comparaison du lignite et son produit de réaction avec l'urée (LU 1/1).....	102
II.2.1.1. Résultats.....	102
II.2.1.1.1. Energie de liaison C _{1s}	102
II.2.1.1.2. Energie de liaison O _{1s}	104
II.2.1.1.3. Energie de liaison N _{1s}	105
II.2.1.2. Discussion.....	106
II.2.2. Etude de l'activation en fonction du taux d'usure.....	107
II.2.2.1. Résultats.....	107
II.2.2.1.1. Energie de liaison C _{1s}	107
II.2.2.1.2. Energie de liaison O _{1s}	108
II.2.2.1.3. Energie de liaison N _{1s}	109
II.2.2.2. Discussion.....	110
II.2.3. Remarque : comparaison des résultats de % C, O, N obtenus par analyse centésimale et par XPS.....	112
III. CONCLUSION.....	114
BIBLIOGRAPHIE.....	115

CHAPITRE III : **LES FONCTIONS DE SURFACE**

Introduction.

La caractérisation structurale des échantillons étudiés a été abordée par deux méthodes spectroscopiques :

- par spectroscopie infra rouge (IR)
- par spectroscopie de photo électrons XPS (X ray photoelectron spectroscopy).

L'identification des groupes fonctionnels, notamment de surface, devrait nous permettre une meilleure compréhension du comportement des C.A lors du phénomène d'adsorption.

A l'aide de ces méthodes, nous essayerons de mettre en évidence et de suivre les deux paramètres qui devraient jouer un rôle important durant l'adsorption :

- l'introduction d'azote dans la structure
- le taux d'usure.

I. Partie expérimentale.

I.1. Spectroscopie Infra Rouge.

Généralement, la détermination des spectres IR sur des échantillons carbonisés et activés présente des difficultés inhérentes à la diffusion de la lumière.

L'étude, par D.R.I.F.T ou par IR classique des produits activés a été impossible à réaliser avec le matériel à notre disposition. Pour cette raison, nous avons collaboré avec l'équipe de l'Institut de Chimie Organique de Varsovie (Dr J. BIMER) disposant d'un logiciel de traitement (PE IR Software version 1.5), et avons pu obtenir les résultats présentés. Le programme utilisé permet de soustraire l'effet de diffusion. La figure suivante montre à quel point ce logiciel informatique est nécessaire.

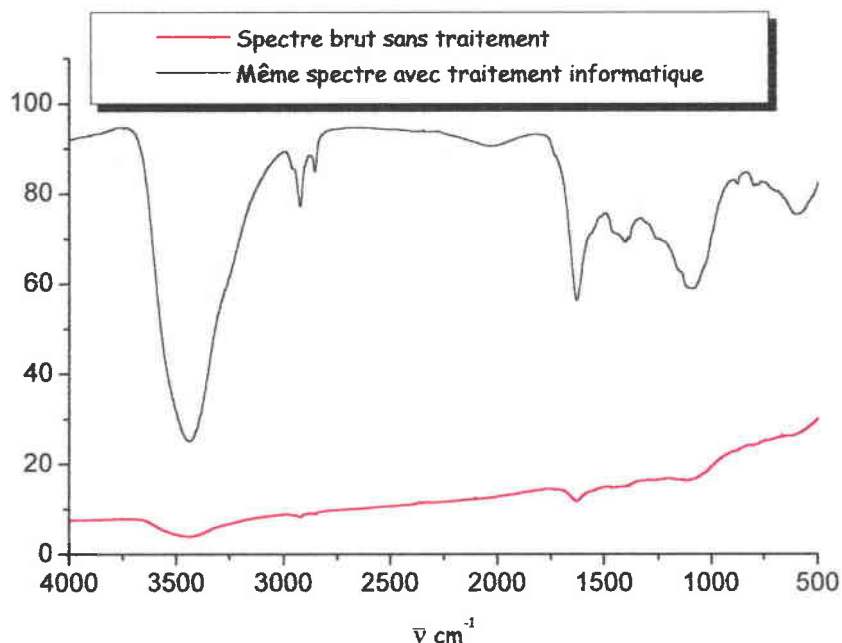


Figure III.1. : Différence entre le spectre de l'échantillon de lignite carbonisé traité ou non avec le logiciel.

De plus la présence de matières minérales conduit souvent à une complexité d'interprétation dans certains domaines de longueur d'onde.

Les spectres ont été déterminés en pastilles de KBr sur un Spectromètre Perkin-Elmer 2000, à la concentration de 1 mg d'échantillon / 300 mg de KBr (broyés 20 min. dans un mortier d'agate et séchés sous vide à 120°C).

I.2. XPS.

L'utilisation de l'XPS pour identifier des groupements fonctionnels de surface de matériaux carbonés, notamment des groupements azotés, est largement décrite dans la littérature^{1,2,3,4}.

Il était par conséquent, intéressant d'utiliser cette technique pour une double approche :

- la caractérisation structurale des échantillons de lignite avant et après réaction avec l'urée,
- l'étude de l'influence de l'activation en fonction du taux d'usure.

La détermination des spectres XPS des différents échantillons présentés dans cette étude a été réalisée à l'Institut de Chimie de Surfaces et Interfaces de Mulhouse grâce à la collaboration du Docteur G. NANSE.

La caractérisation de la composition et de la chimie de surface par XPS a été effectuée, dans des conditions déjà décrites⁴, sur un spectromètre LEYBOLD LHS 11, en utilisant le rayonnement $MgK\alpha$ (énergie 1253,6 eV). Une puissance de rayons X de 240 W (12 kV, 20mA) a été employée pour toutes les analyses.

Les échantillons (poudre) ont été pressés sous forme de pastille (la superficie d'analyses était $0.5 \times 6 \text{ mm}^2$) sur de l'indium. L'angle d'émission de photoélectrons relatif au plan normal de la surface témoin est de 20° (ω). Les spectres de haute résolution du carbone (C_{1s}), de l'oxygène (O_{1s}), et de l'azote (N_{1s}) ont été enregistrés en mode d'analyse par transmission (FAT : "fixed analyser transmission") avec une énergie de passage de 18,9 eV après diverses durées de l'exposition aux rayons X afin de montrer une évolution possible sous l'irradiation.

La quantification est faite au moyen de la méthode du ESF (facteur élémentaire relatif de sensibilité) qui utilise les facteurs de sensibilité référencés à F1s, déterminés expérimentalement à partir de nombreux composés avec une stœchiométrie définie et enregistrés dans la base de données de LEYBOLD DS 100. Les facteurs relatifs de sensibilité (S_{Xi}) pour l'élément X et le niveau d'énergie i. sont les suivants: $S_{C_{1s}} = 0,20$, $S_{O_{1s}} = 0,60$ et $S_{N_{1s}} = 0,36$. Les enveloppes de C_{1s} , O_{1s} et N_{1s} ont été déconvoluées en utilisant les profils mixtes gaussien-lorentzien des composantes après soustraction d'un bruit de fond Shirley en utilisant le logiciel de traitement DS 100 de LEYBOLD.

L'intensité (aire) d'un pic est normalisée en divisant l'aire mesurée (X_i) par le facteur S_{X_i} .

II. Résultats et discussions.

II.1. Infra Rouge.

Nous rappelons que le choix des échantillons étudiés est dicté par le souci de déterminer différentes influences sur les caractéristiques spectrales :

- la carbonisation / activation du lignite de départ L (Lc et AcL)
- la condensation avec l'urée, suivie de la carbonisation à 800°C (LU et LUc)
- l'activation de LU à des taux d'usure différents (AcLU25, 50 et 70).

Pour l'interprétation on considère les régions spectrales suivantes dont on suivra l'évolution en fonction des différents traitements :

Tableau III.1. : Attribution des différentes longueurs d'onde.

Longueurs d'onde cm^{-1}	Attribution
3600-3200	OH, NH liés
3000-2800 2220	CH_3 , CH_2 aliphatiques nitriles
1800-1500	groupements $\text{C}=\text{O}$ (cétones, acides, esters, quinones) liaisons $\text{C}=\text{C}$ aromatiques
1500-1300	CH_3 , CH_2 aliphatiques carbonates
1200-1000	simples liaisons $\text{C}-\text{O}$
900-600	γCH aromatiques matières minérales

Il est rappelé que l'échantillon de lignite activé AcL a été lavé afin de réduire le taux de cendres élevé dans AcL (AcL (cendres) = 19,2% et AcL lavé (cendres) = 9,5%).

II.1.1. Influence de la carbonisation (800°C) suivie de l'activation (vapeur d'eau 800°C) sur le lignite de départ.

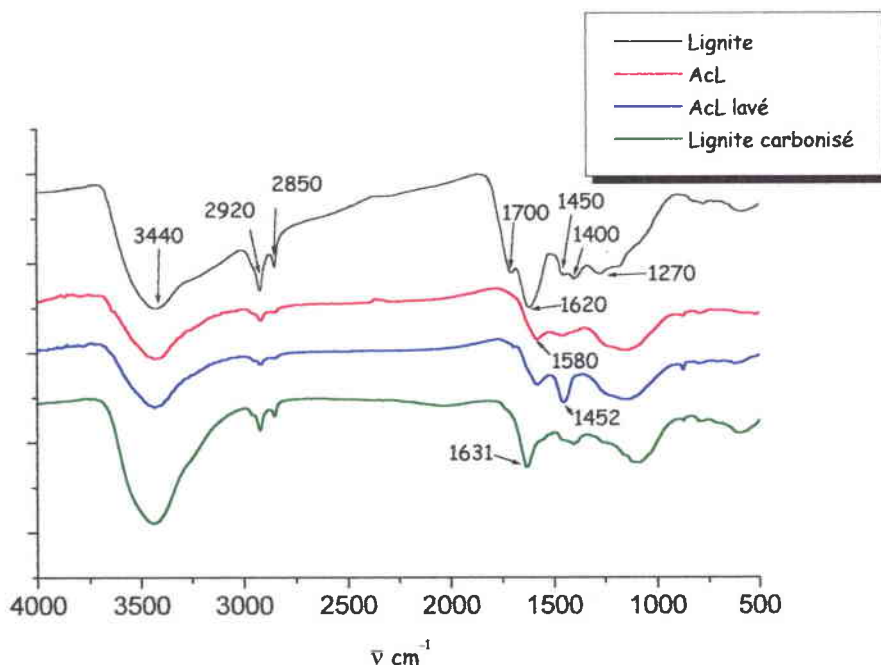


Figure III.2. : Comparaison des spectres du lignite parent, lignite carbonisé, AcL et AcL lavé.

Ces traitements thermiques ont entraîné une grande modification du spectre du lignite L se traduisant par:

Dans la région 3600-3200 cm^{-1} , on relève dans tous les spectres une large bande centrée aux environs de 3440 cm^{-1} (le lignite parent L présentant en outre un large épaulement vers 3200 cm^{-1} qui disparaît après activation) qui est attribuée à des groupements OH liés. Une telle bande a été signalée dans un lignite vers 3300 cm^{-1} par N.E. COOKE et al.⁵. La plus forte intensité de cette bande dans le cas du lignite parent est à mettre en relation avec sa teneur en oxygène (28,2% contre 6,6% après activation cf. Tableau II.3. p.77).

Dans la région 3000-2800 cm^{-1} , les bandes centrées à 2920 et 2850 cm^{-1} , caractéristiques des groupements CH_3 et CH_2 correspondent à des structures aliphatiques. L'intensité des ces bandes diminue de façon significative par carbonisation et activation. Le traitement thermique (AcL) ne fait pas apparaître la bande caractéristique des nitriles (2220 cm^{-1}).

Dans la région 1800-1500, le lignite original L présente deux bandes situées l'une à 1700 cm^{-1} , l'autre, plus intense, à 1620 cm^{-1} . Nous retrouvons ici les caractéristiques déjà signalées par N.E. COOKE et al.⁵ dans un lignite canadien où deux bandes sont relevées à 1700 et 1600 cm^{-1} . La bande à 1700 cm^{-1} peut être attribuée à un groupement carbonyle (cf. groupe carboxyle ou cétone), celle à 1620 cm^{-1} aux liaisons C=C aromatiques dont il faut rappeler que l'intensité **peut être exaltée par la présence de groupes hydroxyles**. PAINTER et al.⁶ ont en effet observé l'augmentation d'intensité de **cette bande avec la teneur en OH phénoliques**. En fait, dans la plupart des composés aromatiques, cette bande vers 1600 cm^{-1} attribuable aux liaisons C=C aromatiques est faible. A ce propos on notera également la faible intensité des bandes relevées dans la région des γCH aromatiques (900-650 cm^{-1}), région en outre difficilement exploitable en raison de la superposition des bandes dues aux matières minérales. **La forte intensité relevée pour la bande à 1620 cm^{-1} est donc le meilleur critère, conjointement avec la forte bande OH à 3400 cm^{-1} , en faveur de la présence de composés phénoliques** dans le lignite L, ce qui sera confirmé par l'étude XPS.

Après carbonisation et activation cette région 1800-1500 cm^{-1} est profondément modifiée :

- quasi disparition de la bande à 1700 cm^{-1} ,
- diminution de l'intensité de la bande à 1620 cm^{-1} qui se trouve déplacée à 1631 cm^{-1} dans le lignite carbonisé puis disparaît totalement après activation pour faire place à **une bande située à environ 1580 cm^{-1} . Dans des systèmes carbonés solides, cette bande est généralement attribuée à de larges squelettes aromatiques polycondensés**⁷.

Dans la région 1500-1300 cm^{-1} , les spectres dénotent principalement la présence d'éléments minéraux : carbonates à 1452 cm^{-1} particulièrement dans AcL lavé, calcite à 1427 cm^{-1} . La

bande relevée à 1400 cm^{-1} dans le lignite L peut être attribuée à des ions carboxylates. De ce fait, les bandes caractéristiques des groupements aliphatiques classiquement trouvés dans cette région sont difficilement identifiables.

Dans la région $1200-1000\text{ cm}^{-1}$. Cette région est généralement difficile à exploiter. Elle correspond aux vibrations des liaisons simples C-O (alcools, phénols, esters, éthers). On notera la similitude des spectres AcL lavé et non lavé présentant une très large bande recouvrant le domaine $1280-1120\text{ cm}^{-1}$ et leur différence avec celui du lignite parent. On peut, à titre d'hypothèse, attribuer ce changement de structure à la création de liaisons éthers par déshydratation de groupes hydroxyles, par exemple de phénols, donnant une structure oxygénée plus ou moins polymérique.

Dans la région $900-650\text{ cm}^{-1}$: caractéristique des vibrations γCH aromatiques hors du plan. Elle peut être compliquée par la présence d'éléments minéraux, ce qui est le cas ici. Dans le lignite parent, avec seulement 4,3 % de cendres, les bandes relevées peuvent être attribuées à des structures aromatiques, leur faible intensité montre le peu d'aromaticité de ce charbon de bas rang. Dans le cas des lignites activés à haute teneur en cendres, la teneur en hydrogène est pratiquement nulle (cf. Tableau II.3. p.77). Les bandes observées sont caractéristiques de matières minérales : calcite à 876 cm^{-1} , quartz à 798 cm^{-1} , ces deux minéraux étant les constituants principaux des cendres.

II.1.2. Influence de la réaction avec l'urée (LU 1:1) et de la carbonisation à 800°C (LU 1:1 carbonisé).

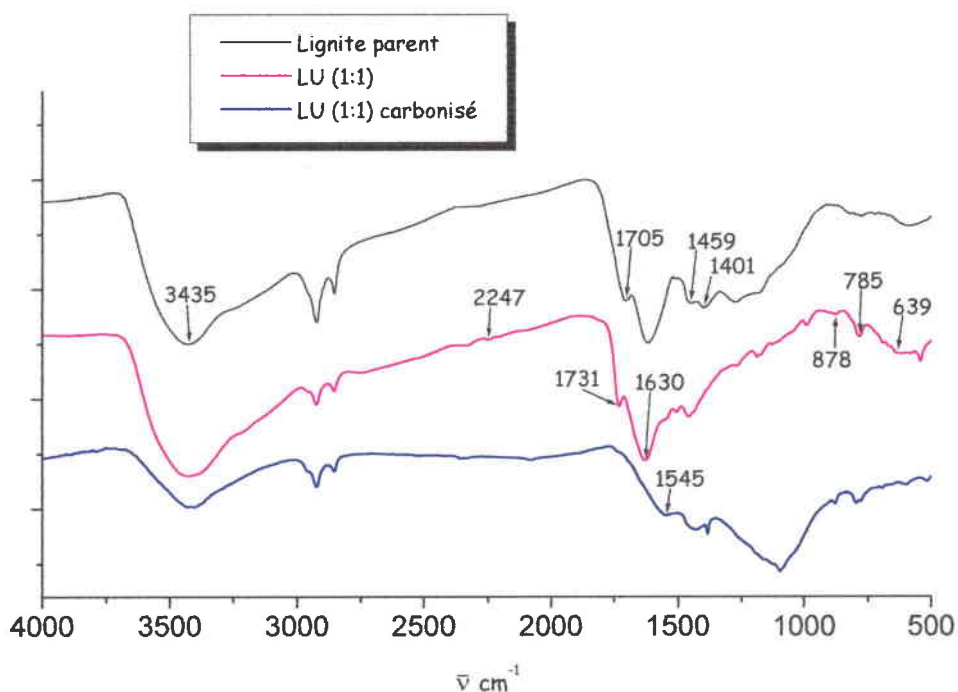


Figure III.3. : Comparaison des spectres du Lignite parent – LU1:1 – LU1:1 carbonisé.

La condensation du lignite avec l'urée (LU 1:1) introduit des modifications dans les domaines suivants :

- **3000-2800 cm^{-1}** : forte déalkylation ce qui permet de supposer la présence dans le lignite L de groupement du type $-\text{COOR}$ (qui réagissent avec l'urée pour donner des amides). On relève la présence d'une bande faible vers 2247-2220 cm^{-1} attribuable à des **nitriles**.
- **1800-1500 cm^{-1}** : la bande à 1705 cm^{-1} du lignite L fait place à une bande à 1731 cm^{-1} dans le domaine des γ butyrolactames, lactones ou esters. Une large bande à environ 1630 cm^{-1} peut correspondre à des fonctions amides. Le reste du spectres ne présente pas de modifications notables par rapport au lignite L.
- Dans la **région 1500-1300 cm^{-1}** on retrouve la bande des carbonates, présente dans le lignite L à 1459 cm^{-1} , mais on constate la disparition de la bande à 1401 cm^{-1} ce qui est en faveur de son attribution aux carboxylates qui auraient réagi avec l'urée pour donner des fonctions amides.

- La région $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ ne présente aucune modification par rapport au lignite L.
- La région $900-600\text{ cm}^{-1}$ est complexe toujours en raison de la présence de matières minérales : on retrouve les bandes caractéristiques de la calcite (878 cm^{-1}) et du quartz ($798, 692, 450\text{ cm}^{-1}$). Les structures polycycliques aromatiques sont plus importantes que dans le lignite parent : bandes à 785 et 639 cm^{-1} ce qui est en accord avec la présence des nouvelles bandes situées à 1545 et 1509 cm^{-1} .

Ces observations concernant la réaction de l'urée avec le lignite (charbon de bas rang) sont en accord avec le mécanisme proposé pour cette même réaction avec un charbon subbitumineux par CAGNIANT et al.¹

Carbonisation de LU 1:1 (LU 1:1 carbonisé)

Deux spectres de lignite traité à l'urée puis carbonisé sont présentés pour illustrer la difficulté d'obtenir, selon les essais, des conditions reproductibles. Ces deux spectres (LU carbonisé ① et LU carbonisé ②) permettent de suivre l'évolution de la carbonisation :

- une disparition progressive des bandes carbonyles (1731 dans LU, 1735 dans LU carbonisé ① et uniquement des traces dans LU carbonisé ②)
- la disparition progressive des bandes à 1629 cm^{-1} de LU à 1622 cm^{-1} de LU carbonisé ①, disparition totale dans LU carbonisé ②
- l'apparition progressive de la bande attribuée aux C=C aromatiques des systèmes polycycliques à 1550 cm^{-1} dans LU ① et 1544 dans LU ②.

Après carbonisation la présence de matières minérales devient plus évidente : **calcite** 1431 cm^{-1} (superposée vraisemblablement aux vibrations γCH_2 compte tenu de la largeur de cette bande) et 877 cm^{-1} , **quartz** 797 ; 695 ; 517 ; 465 et surtout forte bande à 1095 superposée au domaine $1200-1100$ des liaisons C-O (alcools éthers). En ce qui concerne la partie organique – éthers - on note la large bande trouvée dans ce domaine.

En conclusion, tout ceci conduit à proposer après carbonisation une structure carbonée condensée, avec toutefois la présence de groupements alkyles et de ponts éthers plus ou moins contenus dans des structures polymériques. Peu de bandes entre $900-650\text{ cm}^{-1}$ sont attribuables à des liaisons $\gamma\text{C-H}$ aromatiques dans des systèmes polycycliques condensés (faibles bandes dans ce domaine, mélangées aux bandes des éléments minéraux).

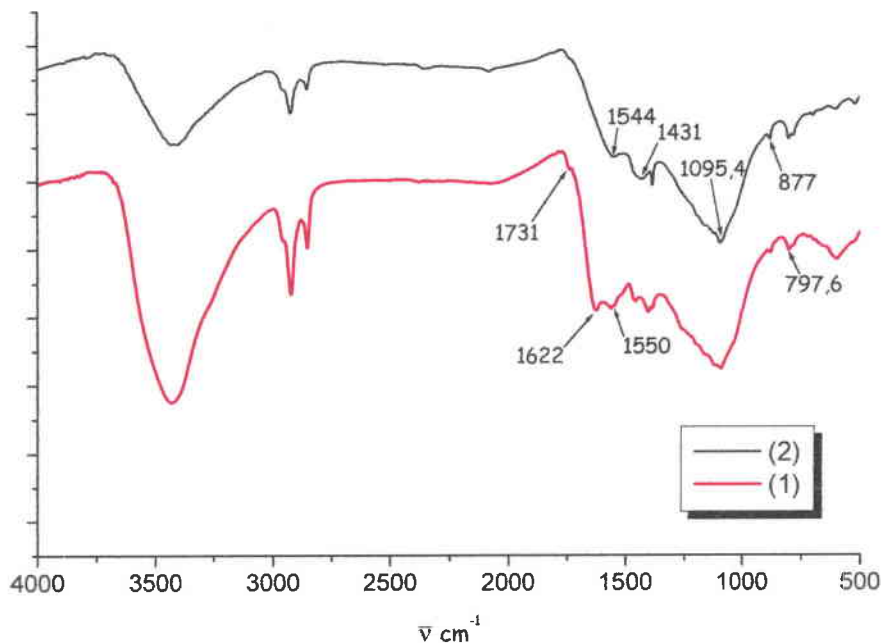


Figure III.4. : Comparaison de deux spectres de LU carbonisé.

II.1.3. Influence du taux d'usure : AcLU25, 50 et 70.

L'examen comparatif des spectres des échantillons AcLU25, 50 et 70 montre que l'activation s'accompagne **d'une très forte déalkylation** avec une modification du squelette carboné condensé : on attribue en effet le déplacement de la bande caractéristique qui passe de 1549 cm^{-1} dans AcLU25, à 1564 cm^{-1} dans AcLU50 et à 1577 cm^{-1} dans AcLU70 à une augmentation du degré de condensation des structures aromatiques. Une observation similaire a été faite par MAROTO-VALER et al.⁸ pour une série d'antracites activés, étudiée par RMN ^{13}C : la proportion de carbones aromatiques non protonés augmentent avec la **durée de l'activation** ce qui indique bien une **augmentation dans le degré de condensation des structures aromatiques**.

Pour le reste du spectre, peu de différences sont à relever. On notera simplement que la teneur en éléments minéraux (principalement Quartz) est beaucoup plus faible après activation qu'après carbonisation. Après activation, la présence de quartz suit la teneur en cendre : bandes à peu près de même intensité pour AcLU25 et 50 avec un taux de cendre identique d'environ 9% et présence plus nette dans AcLU70 avec un taux de cendre de 16 %.

Donc du point de vue structural, on note peu de différence avec le taux d'usure si ce n'est probablement au niveau du système carboné. La spectroscopie IR ne peut pas nous donner des informations significatives sur la nature des groupes fonctionnels restants après activation.

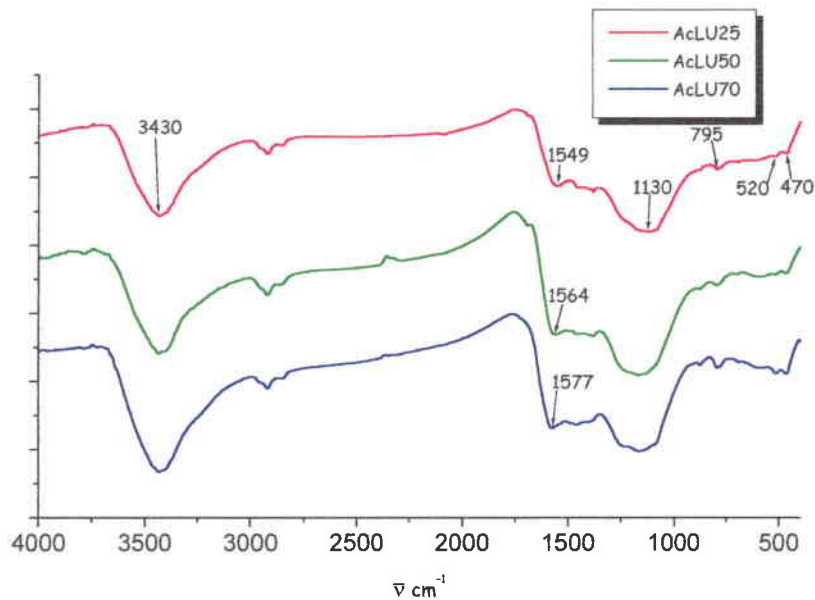


Figure III.5. : Comparaison des spectres en fonction du taux d'usure.

II.2. XPS.

Cette technique s'impose comme un outil essentiel pour l'analyse des surfaces, en raison notamment des informations complémentaires de l'IR qu'elle peut nous apporter sur la nature chimique des éléments et celle des groupements fonctionnels.

Les attributions des énergies de liaison (eV) ont été faites en fonction des données de la littérature^{4,9}.

Les résultats de la décomposition des enveloppes C_{1s}, O_{1s} et N_{1s} (énergie de liaison et attribution des différents pics des composantes) et les données quantitatives (intensité relative %) sont reportés dans les tableaux III.2. à III.12. Ces dernières données, représentant les distributions, ne sont pas normalisées à 100% car dans notre calcul, nous n'avons pas retranchés les valeurs des pics satellites, porte-échantillons...

Il est à noter qu'à une même énergie de liaison peuvent correspondre plusieurs groupements fonctionnels différents. Par conséquent les attributions proposées tiennent compte des

traitements auxquels ont été soumis les différents échantillons. Ceci est particulièrement le cas de l'attribution des enveloppes C_{1s} pour lesquelles deux tableaux sont présentés (Tableau III.2. (L et LU) et Tableau III.8. (composés activés)).

Les enveloppes C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} des spectres du lignite parent L et du produit de réaction avec l'urée LU 1/1 sont données, à titre d'exemple, dans les Figures III.6. à III.8. ainsi que ceux de l'enveloppe N_{1s} des produits activés avec un taux d'usure croissant (Figure III.9.)

II.2.1. Comparaison du lignite et son produit de réaction avec l'urée (LU 1/1).

II.2.1.1. Résultats.

II.2.1.1.1. Energie de liaison C_{1s} .

Il faut noter que les spectres sont donnés en énergie cinétique. Les énergies de liaison (E_i) reportées dans les tableaux sont calculées par différence avec l'énergie des photoélectrons (1253,6 eV).

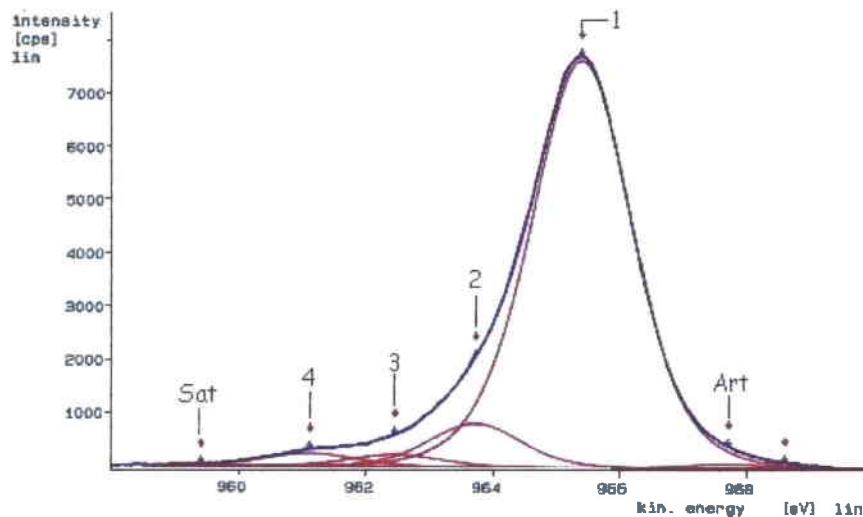
Tableau III.2. : Attribution des pics de l'enveloppe C_{1s} pour L et LU1/1.

Echantillons	Composantes	E_i (eV)	Δ^b	Attribution
L, LU1/1	1	285 ^a		carbones sp^3 , sp^2 non fonctionnalisés - contaminants
LU1/1	6	285,4	-0,4	carbones sp^2 dans les hétérocycles non liés à l'azote (β et γ de l'azote dans N_6)
LU1/1	7	286	-1,0	Carbones sp^2 en α de N dans N_6
L, LU1/1	2	286,7	-1,70	carbones liés à l'oxygène par simple liaison : alcools, éthers, phénols , φ -O-R
L, LU1/1	3	287,9	-2,9	carbones liés à l'oxygène par une double liaison de type cétones, quinones, amides (essentiellement pour LU1/1).
L, LU1/1	4	289,2	-4,25	esters, lactones, anhydrides, acides , C=O, OH

^a : en raison de la faible conductivité électrique du lignite, les effets de charges doivent être pris en compte ($\approx 3eV$) : la photo-éjection des électrons entraîne une charge positive à la surface qui est seulement partiellement neutralisée par conduction à l'intérieur de l'échantillon. Toutes les énergies cinétiques des électrons observées sont réduites et par suite les énergies de liaisons (E_i) augmentées. Pour cette raison les énergies de liaison sont référencées par rapport à la enveloppe $C_{1s}(1)$ dont l'énergie est fixée à $285 \pm 0,2$ eV.

^b : valeurs des déplacements de $C_{1s}(1)$ dans le sens des énergies de liaison croissantes.

Lignite



LU 1/1

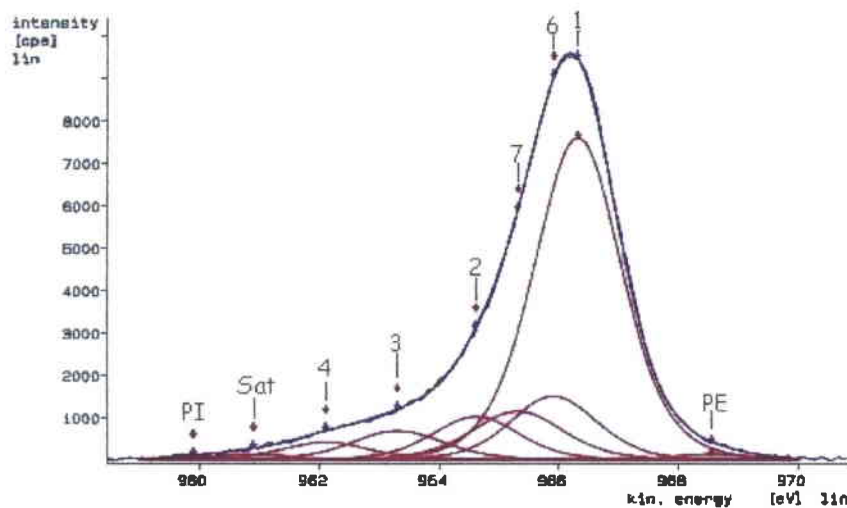


Figure III.6. : Spectres XPS C_{1s} du lignite parent et de LU 1/1.

Tableau III.3. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (C_{1si})/ΣAires C_{1s}) des 6 types de carbones individualisés par déconvolution de l'enveloppe C_{1s}.

Composantes	L	LU1/1
1	85,5	59,9
6	-	11,6
7	-	9,4
2	8,3	7,9
3	2,4	5,6
4	2,6	3,3

II.2.1.1.2. Energie de liaison O_{1s} .

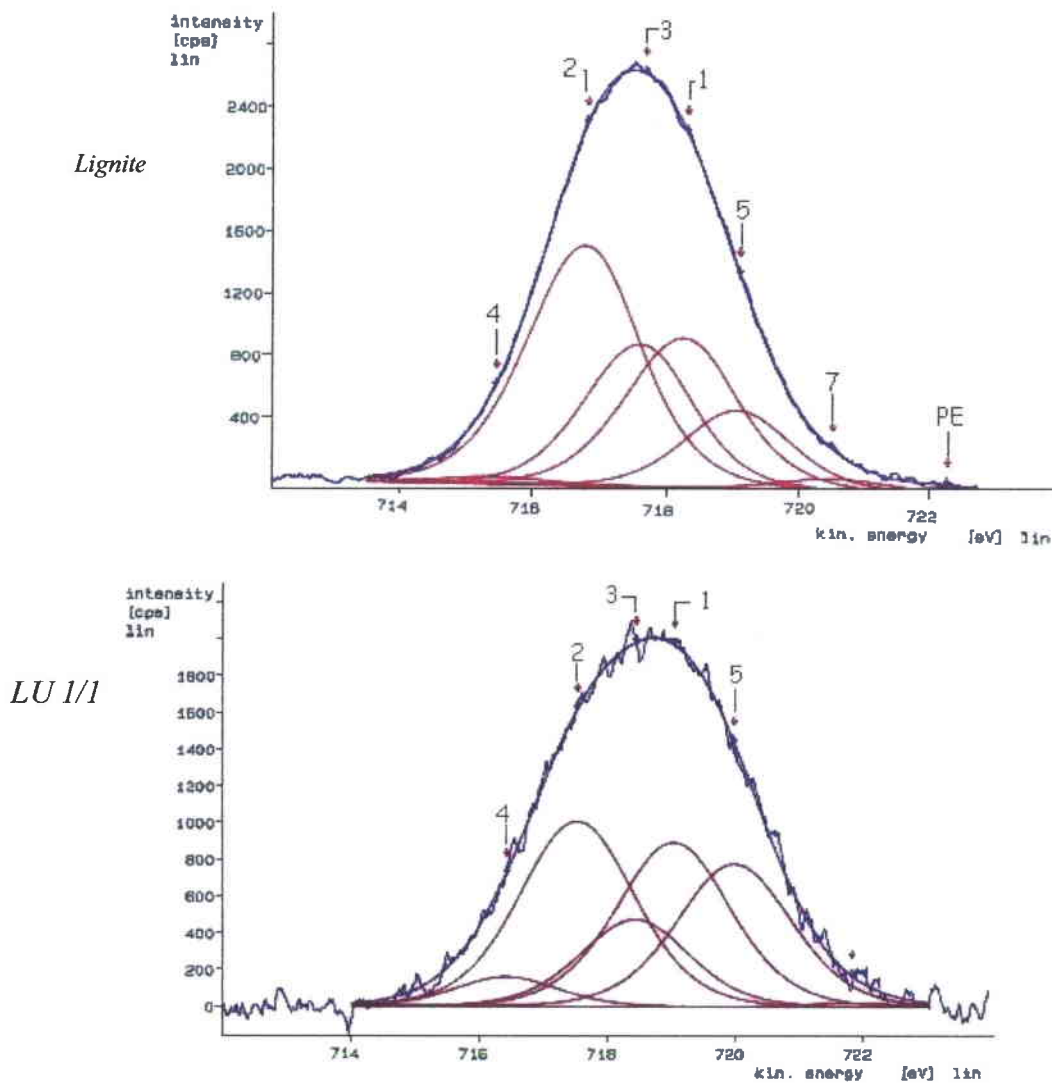


Figure III.7. : Spectres XPS O_{1s} du lignite parent et de LU 1/1.

Tableau III.4. : Attribution des pics de l'enveloppe O_{1s} pour L et LU1/1.

Echantillons	Composantes	$E_l \pm 0,1 \text{ eV}$	Attribution
L	7	529,8	oxydes
L, LU1/1	5	531,3	quinones, Ar-CO-R, amides
L, LU1/1	1	532,1	C=O (cétones, lactones, acides, esters)
L, LU1/1	3	532,8	R-OH, éthers COC
L, LU1/1	2	533,6	Ar-OH, oxygènes pontant (esters).
L, LU1/1	4	534,9	eau adsorbée

Tableau III.5. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (O_{1s})/ Σ Aires O_{1s}) des 6 types d'oxygène individualisés par déconvolution de l'enveloppe O_{1s} .

Composantes	L	LU1/1
7	1,9	-
5	11,9	23,6
1	23,9	27,1
3	21,7	13,7
2	38,8	30,5
4	1,1	4,5

II.2.1.1.3. *Energie de liaison N_{1s}*

Tableau III.6. : Attribution des pics de l'enveloppe N_{1s} pour L^a et LU1/1.

Echantillons	composantes	$E_1 \pm 0,1$ eV	Attribution
L	3	398,3	N_6
LU 1/1		398,9	N_6 , imines
LU 1/1	2	399,3	Nitriles ?
LU 1/1	1	400,1	Amides, lactames
LU 1/1	4	400,8	N_5 , $C=N^+H$
L		400,1	N_5 , pyridone

^a : deux échantillons du même lignite ont été analysés mais l'azote n'a été considéré que dans un seul cas compte tenu de la très faible teneur en azote (0,8%)

Tableau III.7. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (N_{1s})/ Σ Aires N_{1s}) des 4 types d'azote individualisés par déconvolution de l'enveloppe N_{1s} .

Composantes	L	LU 1/1
3	24,8	27,2
2	-	11,4
1	-	40
4	75,2	20,3

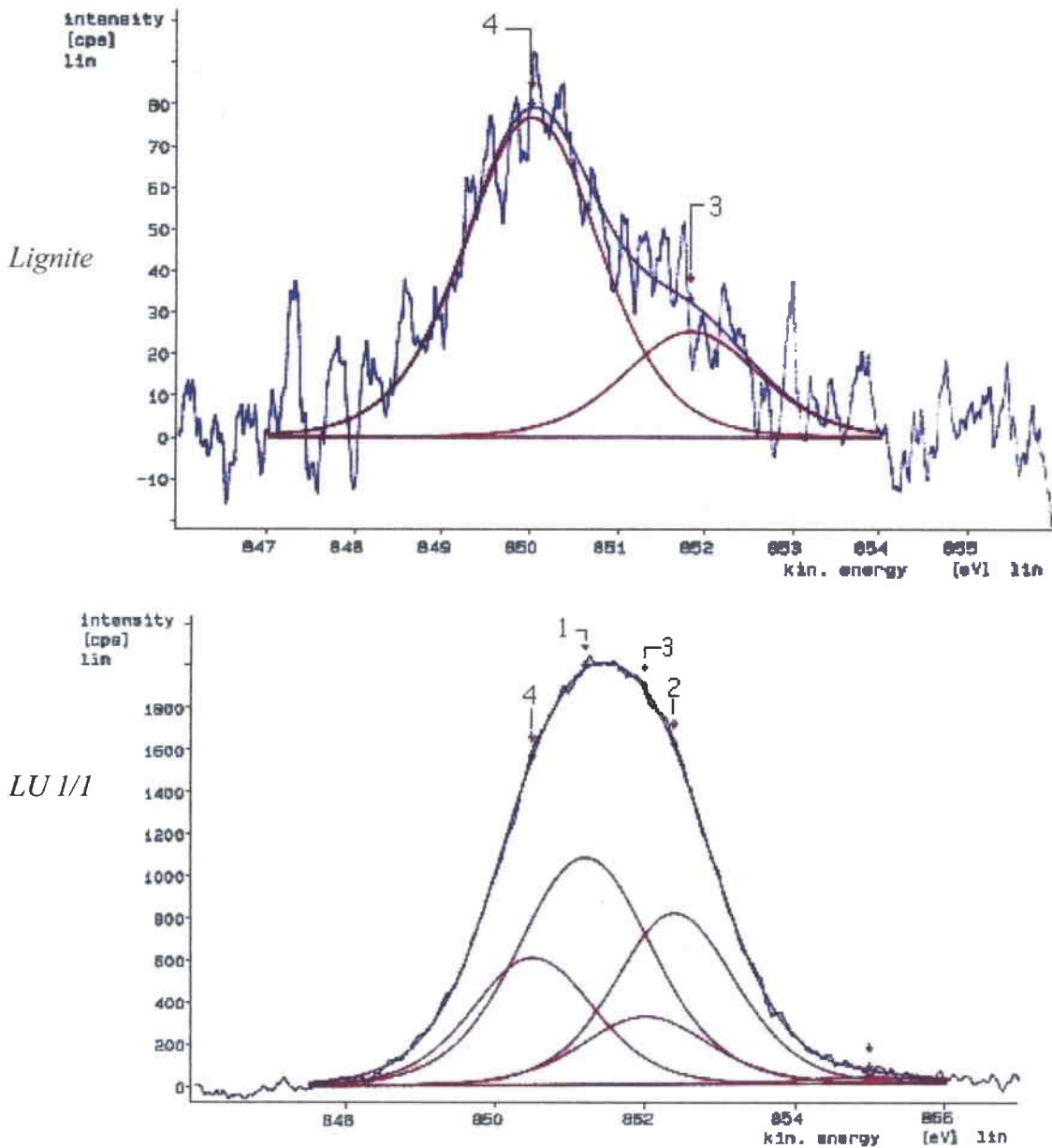


Figure III.8. : Spectres XPS N_{1s} du lignite parent et de LU 1/1.

II.2.1.2. Discussion.

L'examen de ces résultats conduit à conclure que le **lignite parent L** est caractérisé par une matière carbonée **non fonctionnalisée**, à hauteur de 85% de l'enveloppe C_{1s} , l'origine de ce fort % sera discutée ci après (p.112). Les groupements fonctionnels sont principalement de **type phénolique** (cf. enveloppes C_{1s} (2) et O_{1s} (2)).

L'analyse de l'enveloppe O_{1s} montre la diversité des fonctions carboxy oxygénées (par exemple cétones, acide carboxylique), en accord avec les résultats de l'infra rouge. Les composés azotés se répartissent dans le rapport 1:3 entre les types pyridinique N_6 et pyrrolique N_5 . Ceci est en accord avec les résultats obtenus pas J. PELS et al.² à partir d'un

lignite allemand de même composition centésimale que notre échantillon L. Pratiquement tout l'azote est donc lié dans des fonctionnalités de type pyrrole ou (et) pyridone.

La réaction du lignite L avec l'urée (LU 1/1) entraîne une augmentation des carbones fonctionnalisés :

- carbone en α et β de l'azote hétérocyclique,
- fonction amide dont la présence est prouvée d'une part par la forte augmentation du pourcentage de l'enveloppe $O_{1s}(5)$ et d'autre part, par le fort pourcentage de composante $N_{1s}(1)$ qui passe de 0% dans L à 40% dans LU1/1,
- fonction nitrile (pourcentage de l'enveloppe $N_{1s}(2)$ qui passe de 0% dans L à 11,4% dans LU1/1)
- hétérocyclisation (N_5 , N_6) et (ou) formes imines et imines protonées.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par D. CAGNIANT et al.¹ à propos de la condensation dans les mêmes conditions d'un charbon subbitumineux avec l'urée.

II.2.2. Etude de l'activation en fonction du taux d'usure.

II.2.2.1. Résultats.

II.2.2.1.1. Energie de liaison C_{1s} .

Tableau III.8. : Attribution des pics de l'enveloppe C_{1s} pour AcL, AcLU25, 50 et 70.

Composantes	$E_1 \pm 0,2$ eV	Δ eV	Attribution
1	284,5	-	carbones sp^2 non fonctionnalisés dans les cycles sans azote, sp^3 aliphatiques
1' AcL	285,2	0,7	contaminants
1', 6 AcLU25	285,3	0,8	mélange de carbones sp^2 en α de COOR et β , γ de l'azote pyridinique
1' AcLU50 et AcLU70	285	0,4	carbones sp^2 non fonctionnalisés dans les hétérocycles (pas directement liés à l'azote), carbones en β et γ de l'azote dans N_6
6 AcLU50 et AcLU70	285,4	$0,9 \pm 0,1$	carbones sp^2 directement lié à l'azote (en α de N dans N_6)
2	286,35	$1,85 \pm 0,1$	carbones liés à l'oxygène par simple liaison : sp^3 C-OH et/ou C-O-C, sp^2 dans les groupes phénoliques ou φ -O-R
3	287,4	$2,90 \pm 0,1$	carbones liés à l'oxygène par double liaison : C=O, C=O(OH), Ar-CO-R, quinones, C=O(NH ₂)
4	288,75	$4,25 \pm 0,1$	C=O-OR, esters, lactones anhydrides

Tableau III.9. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (C_{1s})/ Σ Aires C_{1s}) des 6 types de carbone individualisés par déconvolution de l'enveloppe C_{1s} .

Composantes	AcL	AcLU25	AcLU50	AcLU70
1	82,8	80,9	79,2	82,6
1'	5,8	7,9	3,93	2,68
6			5,02	3,94
2	4,4	3,6	3,8	3,9
3	1,7	2,2	2,2	1,9
4	1,6	2,0	2,0	1,7

II.2.2.1.2. Energie de liaison O_{1s} .

Tableau III.10. : Attribution des pics de l'enveloppe O_{1s} pour AcL, AcLU25, 50 et 70.

Composantes	E_1 en eV	Attribution
7	530,3	oxydes
5	531,2	quinones, Ar-CO-R
1	532,0	C=O, esters, lactones
3	532,6	-OH, C-O-C aliphatiques, éthers
2	533,6	OH phénolique, O pontant dans ester
4	535,0	Eau chimiquement adsorbée
6	536,4	Eau physiquement adsorbée

Tableau III.11. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (O_{1s})/ Σ Aires O_{1s}) des 7 types d'oxygène individualisés par déconvolution de l'enveloppe O_{1s} .

Composantes	AcL	AcLU25	AcLU50	AcLU70
7	3,91	20,43	11,26	7,70
5	8,93	21,99	9,57	14,87
1	20,07	23,31	21,25	20,11
3	16,54	13,04	31,07	27,33
2	26,40	12,57	22,49	24,62
4	15,30	4,77	2,86	4,14
6	8,30	2,50	1,50	1,20

II.2.2.1.3. Energie de liaison N_{1s} .

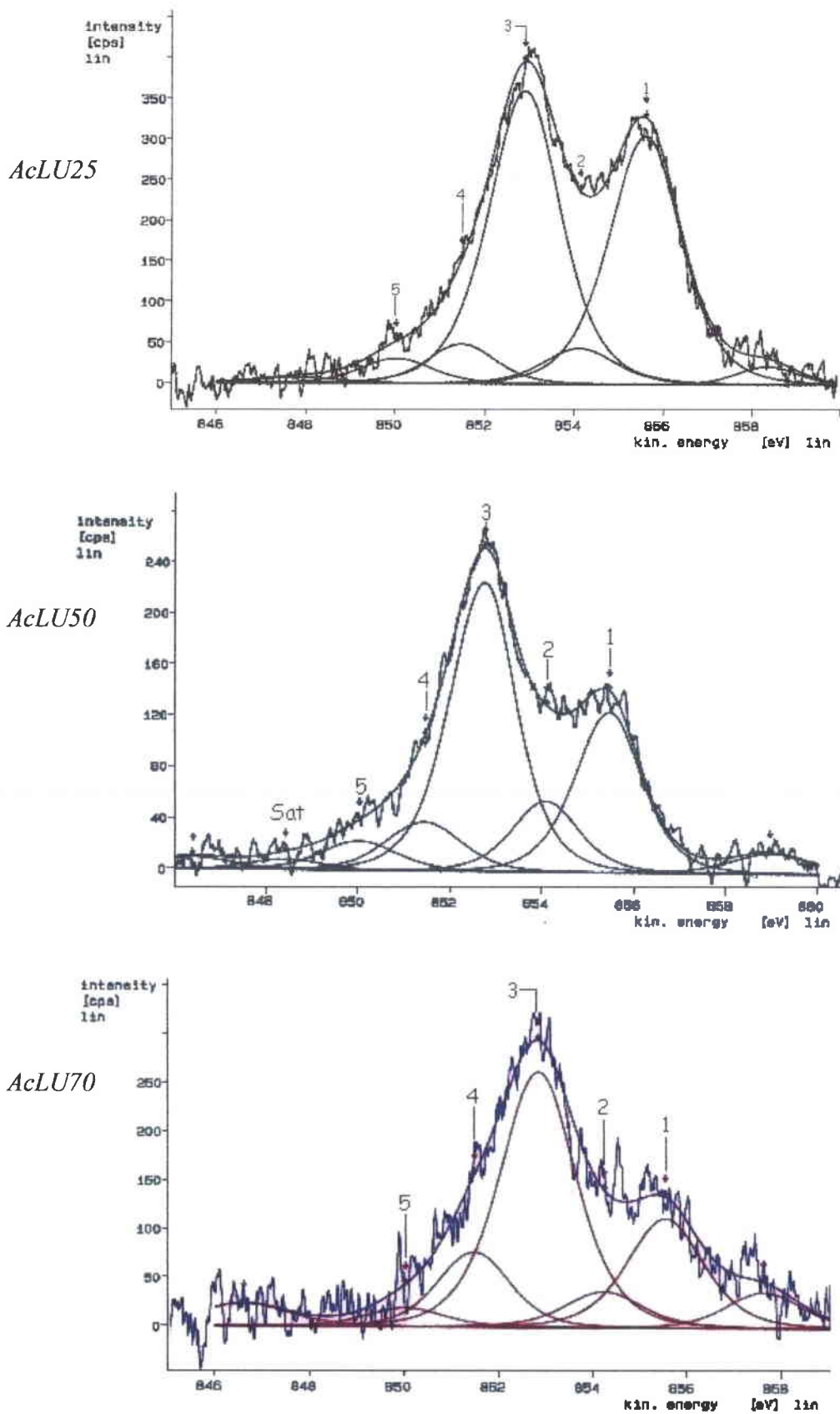


Figure III.9. : Spectres XPS N_{1s} de AcLU25, AcLU50 et AcLU70.

Tableau III.12. : Attribution des pics de l'enveloppe N_{1s} pour AcL, AcLU25, 50 et 70.

Composantes	E ₁ ±0,1eV	Δ (eV)	Attribution
1	398,1		N pyridinique en bordure des plans de graphènes
2	399,5	1,3±0,1	pyridone (N pyridinique en α de C=O)
3	400,8	2,70±0,05	N pyridinique (N ₆) incorporés dans les structures condensées polyaromatiques (N quaternaire)
4	402,1	4,05±0,1	N-oxyde de pyridine (N ⁺ -O ⁻)
5	403,6	5,5±01	NO _x (piégé dans les micropores)

Tableau III.13. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (N_{1si})/ΣAires N_{1s} des 5 types d'azote individualisés par déconvolution de l'enveloppe N_{1s}.

Composantes	AcLU25	AcLU50	AcLU70
1	35,5	24,5	19,9
2	5,9	10,9	6,6
3	43,4	44,4	46,6
4	7,8	8,2	12,6
5	2,6	4,9	3,4

II.2.2.2. Discussion.

D'une façon générale, en ce qui concerne aussi bien la structure carbonée que les groupements fonctionnels, il n'y a pas de différences fondamentales entre les **enveloppes C_{1s}** des produits activés. Cette analogie de structure a déjà été signalée à propos des spectres infra rouge.

Les fonctions introduites par réaction avec l'urée telle que amide, nitrile disparaissent après activation. Ceci est à mettre en relation avec la diminution du % d'azote, progressive en fonction du taux d'usure (figure II.13. p.79). On constate de même une nette diminution du % de carbones sp² des structures hétérocycliques azotées, respectivement en β et γ de l'azote, par comparaison avec l'échantillon LU1/1.

La **partie oxycarbonée** (enveloppes C_{1s} (2, 3, 4)) apparaît remarquablement constante et indépendante du taux d'usure.

Par contre, l'**analyse de l'enveloppe O_{1s}** révèle la variété des fonctions carboxy oxygénées dont les variations quantitatives individuelles sont assez difficiles à interpréter. Plusieurs facteurs peuvent intervenir dans l'origine de ces composés :

- évolution des structures oxygénées initiales présentes dans le matériau de départ (LU1/1),

- oxydation de la paroi des pores au cours de l'activation par la vapeur d'eau, avec introduction de nouvelles fonctions oxygénées (phénols, pyridones, N-oxyde de pyridine)
- possibilité de post oxydation des échantillons.

L'analyse de l'enveloppe N_{1s} montre que **après activation toutes les formes d'azote sont de type pyridinique**. Ceci est en accord avec les données de la littérature² selon lesquelles dans des conditions de pyrolyse sévères (par exemple 900°C, 1 heure), une partie considérable de l'azote lié au charbon est éliminée avec les matières volatiles, l'azote pyrrolique disparaît et seul l'azote **pyridinique demeure sous forme N_6 et N_Q** . L'augmentation du taux d'usure, c'est-à-dire de la **durée** de l'activation à **température constante**, conduit à une destruction progressive des cycles pyridiniques "en bordure" des plans graphènes (enveloppe $N_{1s}(1)$ – "top" N - Figure III.10.)

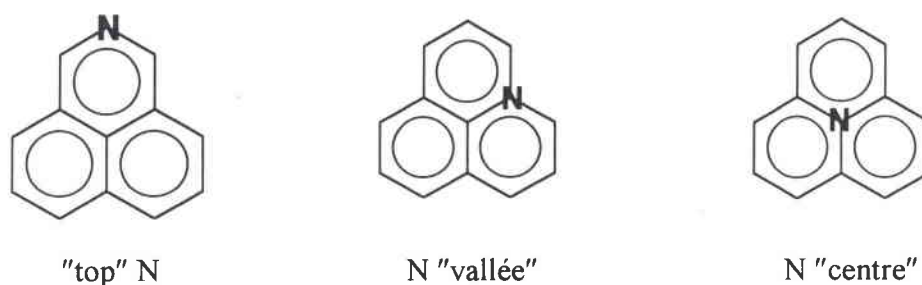


Figure III.10. : Différentes formes de la présence d'azote dans les couches graphènes².

Par contre la proportion relative des autres formes d'azote incorporé dans les cycles aromatiques (N "centre", N "vallée") est en légère augmentation avec le taux d'usure (enveloppe $N_{1s}(3)$). On retrouve ici encore les observations de PELS² attribuant les faibles différences entre les spectres des « chars » aux différences entre les quantités d'azote N_6 de bordure ("top" N) et les azotes situés à l'intérieur des couches graphènes, **différences liées au degré de graphitisation**. Le rapport N_6/N_Q devient ainsi un indicateur de la taille des couches graphènes. Il diminue avec une augmentation de la graphitisation. Il est intéressant de constater d'après le tableau III.13. (enveloppes $N_{1s}(1)$ et $N_{1s}(3)$) que le rapport N_{top}/N_Q diminue avec le taux d'usure (0,8% (AcLU25), 0,54% (AcLU50), 0,42% (AcLU70)). **La taille des couches graphènes augmente donc avec le taux d'usure ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus par infra rouge.**

Les enveloppes $N_{1s}(2)$, $N_{1s}(4)$ et $N_{1s}(5)$ traduisent la présence de composés oxygénés, pyridone, N-oxyde de pyridine, NO_x . L'oxydation croissante en fonction du taux d'usure rend compte de la proportion également croissante des N oxydes de pyridine.

On notera également le pourcentage relatif de NO_x retrouvé dans les micropores, ce qui signifie qu'une partie de l'azote éliminée au cours de l'activation l'est sous forme de NO_x. Ce sont les cycles de bordures qui sont les plus sensibles à l'oxydation (post oxydation en particulier). On notera le comportement particulier de AcLU50 qui présente un maximum de sensibilité conduisant à la formation de pyridone et de NO_x.

II.2.3. Remarque : comparaison des résultats de % C, O, N obtenus par analyse centésimale et par XPS.

Pour effectuer cette comparaison, on utilise :

- pour l'analyse centésimale les valeurs données dans le tableau II.3. p.77 corrigées du fait que par XPS la teneur en hydrogène n'intervient pas.
- Pour l'XPS on effectue le calcul en faisant intervenir les facteurs de sélectivité (20 pour C, 60 pour O et 36 pour N).

A titre d'exemple , on montre pour le cas du lignite comment est réalisé ce calcul :

Calcul à partir des résultats XPS :

$$\begin{aligned} \text{aire } C_{1s} : & 18820,15/20 = 941,00 \\ \text{aire } O_{1s} : & 8975,9/60 = 149,59 \\ & \text{Total : } 1090,59 \\ \text{D'où en \% atomique : } & C \ 86,28 \\ & O \ 13,72 \end{aligned}$$

Calcul en pourcentage centésimal :

$$\begin{aligned} 86,28 \cdot 12 & = 1035,36 \\ 13,72 \cdot 16 & = 219,52 \\ & \text{Total : } 1254,88 \\ \text{D'où en \% centésimal : } & C \ 82,5 \\ & O \ 17,5 \end{aligned}$$

Dans ce cas la teneur en azote a été négligée. Elle est prise en compte dans une autre analyse XPS du même échantillon.

On constate (Tableau III.14.), compte tenue de la précision de nos estimations que l'accord entre les deux mesures d'analyse (sans oublier que l'XPS est une méthode d'analyse de surface) est correct sauf dans le cas du lignite L : on a cherché l'origine de cette différence en comparant les teneurs en composés oxycarbonés dans les enveloppes C_{1s} et O_{1s} (en tenant compte des aires et des facteurs de sensibilité S). La correspondance est satisfaisante.

La seule hypothèse vraisemblable est d'admettre une surcharge en **contaminants carbonés** à la surface du lignite qui tend à minimiser la participation de l'oxygène. Cette surcharge disparaît lors de l'activation.

Tableau III.14. : Comparaison des % C, O, N obtenus par l'analyse^a centésimale et XPS^b.

Echantillons	C	O	N
L	69,45	29,69	0,83
	<i>85,80</i>	<i>13,70</i>	<i>0,50</i>
	<i>82,50</i>	<i>17,50</i>	<i>n.d</i>
LU 1/1	72,75	13,31	13,93
	<i>76,40</i>	<i>10,75</i>	<i>12,80</i>
AcL ^c	91,58	8,41 (6,62+1,79)	-
	<i>91,80</i>	<i>8,20</i>	-
AcLU25	85,18	11,06	3,76
	<i>88,36</i>	<i>8,33</i>	<i>3,30</i>
AcLU50	86,02	11,02	2,95
	<i>88,70</i>	<i>8,90</i>	<i>2,40</i>
AcLU70	90,92	6,87	2,21
	<i>89,76</i>	<i>7,93</i>	<i>2,30</i>

^a : valeurs obtenues par analyse centésimale, données en gras.

^b : valeurs obtenues par XPS, données en italique.

^c : dans ce cas, on a comptabilisé l'azote dans l'oxygène, dosé par différence.

III. CONCLUSION.

La caractérisation structurale de nos échantillons par les deux techniques spectroscopiques, infra rouge et XPS, montre leur complémentarité.

L'**infra rouge** a permis notamment de suivre l'évolution du squelette carboné (exemple : condensation des structures polyaromatiques en fonction du taux d'usure) au cours de la carbonisation et de l'activation et de préciser la nature des matières minérales.

Par contre aucune indication n'est apportée sur les groupements fonctionnels azotés restant après activation bien que la teneur en azote soit de l'ordre de 2 à 3%. De même, si la teneur en oxygène est de l'ordre de 6 à 11%, il est difficile par infra rouge d'identifier, au sein de la large bande située entre 1200-1000 cm^{-1} , la nature des fonctions oxygénées présentes dans les produits activés et de voir une évolution des fonctions avec le taux d'usure. De plus aucune donnée quantitative n'est apportée par IR.

A ce titre l'**XPS** permet une caractérisation plus précise des groupements fonctionnels de surface tant sur le plan qualitatif que quantitatif.

La synthèse de l'ensemble des résultats obtenus permet de relever les points significatifs suivants :

- le **lignite L** est caractérisé par la présence de groupements phénoliques, des fonctions carbonyles, carboxyles. Une faible aromaticité mais une forte présence de structures aliphatiques. Sa surface est contaminée par des structures hydrocarbonées.
- La **réaction avec l'urée** a permis un enrichissement considérable en azote, sous forme de fonctions amides (lactames), nitrile et hétérocycliques azotés. L'azote introduit est largement éliminé par carbonisation et activation en partie sous forme de NO_x .
- L'**activation** / carbonisation et oxydation à la vapeur d'eau conduit à la formation d'entités polyaromatiques dont la condensation augmente avec le taux d'usure. Une grande variété de fonctions oxygénées demeure après activation. L'azote se retrouve essentiellement sous forme pyridinique. Une certaine évolution de ces systèmes hétérocycliques est mise en évidence en fonction du taux d'usure.

Toutes ces constatations vont donc engendrer des comportements différents des charbons actifs vis-à-vis des solutés analysés lors de l'adsorption. Dans le chapitre suivant, nous allons tenter de mettre en évidence ces caractéristiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

-
- ¹ D. CAGNIANT, R. GRUBER, J.P. BOUDOU, C. BILEM, J. BIMER and P.D. SALBUT, *Energy & Fuels*, 1998, 12, 672.
- ² J. R. PELS, F. KAPTEIJN, A. MOULIJN, Q. ZHU, K. M. THOMAS, *Carbon*, 1995, 33, 11, 1641-1653.
- ³ S. R. KELEMEN, M. L. GORBATY, P. J. KWIA TEK, T. H. FLETCHER, M. WATT, M. S. SOLUM, R. J. PUGMIRE, *Energy & Fuel*, 1998, 12, 159.
- ⁴ J. LAHAYE, G. NANSE, Ph. FIOUX, A. BAGREEV, A. BROSHNIK, V. STRELKO, *Applied Surface Science*, 1999, 147, 153-174.
- ⁵ N. E. COOKE, O. MAYNARD FULLER, R. P. GAIKWAD, *Fuel*, 1986, 65, 1254.
- ⁶ P. C. PAINTER, W. R. SNYDER, M. STARSINIS, M. M. COLEMAN, D. W. KUEHN, A. DAVIS, *Applied Spectroscopy*, 1981, 35, 475.
- ⁷ R. BOUWMANN, I. L. C. FRERIKS, *Fuel*, 1980, 59, 315.
- ⁸ M. M. MAROTO-VALER, J. M. ANDRESEN, H. H. SCHOBERT, *Eurocarbon 2000*, 1st World conference of Carbon, July 200, Berlin, vol. I, 115.
- ⁹ G. BEAMSON, D. BRIGGS, *High resolution XPS of organic polymers*, The Scienta ESCA, 300 Database Wiley, Chichester 1992.

CHAPITRE IV

Les Isothermes d'Adsorption

SOMMAIRE

Les isothermes d'adsorption.

I. Matériels et méthodes.....	117
<i>I.1. Les charbons actifs analysés.</i>	<i>117</i>
<i>I.2. Les polluants.....</i>	<i>117</i>
<i>I.3. La technique expérimentale : rappel sur la chromatographie en phase gazeuse inverse.....</i>	<i>121</i>
<i>I.4. La Méthode du Point Caractéristique.....</i>	<i>123</i>
II. Résultats et discussion.	124
<i>II.1. Isothermes d'adsorption.</i>	<i>124</i>
II.1.1. Etude à 110°C.	124
II.1.1.1. En fonction du charbon (adsorbant).	124
II.1.1.2. En fonction du C.O.V (adsorbat).....	131
II.1.2. Etude à 140°C.	136
II.1.3. Influence de la température.	139
<i>II.2. Modélisation de ces isothermes.....</i>	<i>140</i>
II.2.1. Langmuir I : (noté L ₁)	140
II.2.2. Langmuir II : (noté L ₂)	140
II.2.3. Freundlich : (noté F).....	140
II.2.4. Redlich-Peterson : (noté RP)	141
II.2.5. Toth : (noté T).....	141
<i>II.3. Quantités maximales adsorbées.</i>	<i>149</i>
III. Conclusion.....	151
BIBLIOGRAPHIE.....	153

CHAPITRE IV :

LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Introduction.

L'étude des isothermes d'adsorption de composés purs en phase gazeuse permet d'évaluer la capacité d'adsorption d'un charbon actif donné vis-à-vis d'un C.O.V donné, de classer les différents échantillons de charbons étudiés et de déterminer les quantités maximales adsorbées par l'application des modèles.

I. Matériels et méthodes.

Pour mieux appréhender les interactions entre les molécules gazeuses et le matériau solide, nous avons utilisé la méthode de la chromatographie en phase gazeuse inverse. Aux résultats obtenus, nous avons appliqué la méthode du point caractéristique pour déterminer les isothermes d'adsorption. Ces deux points vont être développés ici.

I.1. Les charbons actifs analysés.

CECA, AcL, AcL lavé, AcLU, AcLU25, AcLU50 ainsi qu'AcLU70.

Les caractéristiques de ces matériaux ont été présentées dans le chapitre II (p. 73 et 77).

I.2. Les polluants.

Dans le cadre de notre étude, les C.O.V et les sondes ont été sélectionnés et utilisés en raison de leur usage dans l'industrie (Tableau IV.1. et Tableau IV. 2.). Ces C.O.V étudiés sont :

- le dichlorométhane (DCM),
- le méthanol (MET),
- le dichloro-1,2 éthane (DCE)
- la méthyl éthyl cétone (MEC).

Ce sont tous des produits commercialisés par SUPELCO de pureté supérieure à 98%.

Les sondes injectées figurent dans le Tableau IV.3. avec leurs caractéristiques.

Composés	Utilisations	V.M.E (mg/m ⁻³)	Pathologies (toxicité sur l'homme)
méthyl éthyl cétone <i>MEC</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Solvant de peintures, vernis, encres, colles et adhésifs. - Agent de déparaffinage des huiles minérales. - Agent d'extraction de certaines huiles végétales. - Intermédiaire de synthèse 	600	<ul style="list-style-type: none"> - Irritant pour la gorge, les yeux, le nez. - Le contact cutané répété entraîne une dermatose par effet dégraissant. - Linhalation de fortes concentrations provoque des troubles digestifs ainsi que des céphalées.
dichloro 1,2-éthane <i>DCE</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de composés organiques chlorés, essentiellement le chlorure de vinyle. - Stabilisation du plomb tétraéthyle. 	40	<ul style="list-style-type: none"> - L'ingestion est immédiatement suivie d'une sensation de brûlure buccale, pharyngée, oesophagienne et gastrique. - Puis, troubles neuropsychiques (céphalées, agitation, délire, troubles de l'équilibre puis coma habituellement peu profond), vomissements, douleurs abdominales. - Œdème aigu du poumon, encéphalopathie hépatique, troubles de la coagulation en terminale.
dichlorométhane <i>DCM</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Formulation d'aérosols. - Extraction dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. - Extraction des graisses et des paraffines. - Formulation de décapants pour peintures et vernis. - Dégraissage. 	360	<ul style="list-style-type: none"> - Irritation respiratoire, troubles de conscience. - Des sujets exposés à des teneurs atmosphériques de 2000 à 5000 ppm présentent des nausées, vertige, lipothymie, paresthésie, asthénie et céphalées.
méthanol <i>MET</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Matière première pour la fabrication de l'aldéhyde formique et de l'acide acétique. - Solvant dans l'industrie des peinture, vernis, encres, colorants, adhésifs, films. - Agent d'extraction en chimie organique. - Agent de méthylation en synthèse organique. 	260	<ul style="list-style-type: none"> - Par inhalation, on observe une dépression du système nerveux central, des troubles de conscience, une dépression respiratoire, des signes d'irritation digestive et des troubles visuels pouvant être irréversibles. - La mort peut intervenir dans des cas d'intoxications graves. - La symptomatologie de l'intoxication respiratoire est voisine de celle par ingestion.

Tableau IV.1. : Utilisations, V.M.E et toxicité sur l'homme des quatre polluants étudiés¹.

V.M.E : valeurs moyennes d'exposition qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail, cette V.M.E correspond à la moyenne maximale admissible pondérée pour une durée de 8h/jour.

	méthyl éthyl cétone <i>MEC</i>	dichloro 1,2-éthane <i>DCE</i>	dichlorométhane <i>DCM</i>	méthanol <i>MET</i>
formule chimique	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	CH_2Cl_2	CH_3OH
masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	72,1	98,97	84,93	32,04
température d'ébullition T_{eb} à pression atmosphérique ($^{\circ}\text{C}$)	79,6	84,0	40,0	64,5
densité à 20°C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,805	1,253	1,328	0,792
tension de vapeur saturante P_0 à 20°C (Pa)	10500	8500	46500	12300
moment dipolaire (D)	3,3	0	1,6	1,6
réfraction molaire R_m (cm^{-3})	20,7	21,3	16,3	8,2

Tableau IV. 2. : Caractéristiques physico-chimiques des polluants étudiés¹.

Tableau IV.3. : Caractéristiques physico-chimiques des sondes utilisées.

Nom	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)	Température d'ébullition (T _{eb} en °C)
DCM	CH ₂ Cl ₂	84,93	1,328	40,0
MET	CH ₃ OH	32,04	0,792	64,5
DCE	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,97	1,253	84,0
MEC	CH ₃ COC ₂ H ₅	72,11	0,805	79,6
n-pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72,15	0,626	35-36
Tétrachlorométhane	CCl ₄	153,82	1,594	76-77
Trichlorométhane	CHCl ₃	119,38	1,492	61
Propanone	CH ₃ COCH ₃	58,08	0,791	56
n-Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	74,12	0,810	117,7
DiéthylEhter	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,12	0,715	34,6
Acétate d'éthyle	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	88,11	0,902	76,5-77,5
Hex-1ène	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂	84,16	0,673	64
Trifluoro-2,2,2 Ethanol	CF ₃ CH ₂ OH	100,04	1,373	77-80
Hexafluoro-isopropanol	(CF ₃) ₂ CHOH	168,04	1,596	59
1-Nitropropane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂	89,09	0,998	131-132
Nitroéthane	CH ₃ CH ₂ NO ₂	75,07	1,045	114-115
Benzène	C ₆ H ₆	78,11	0,874	80
Toluène	CH ₃ C ₆ H ₅	92,14	0,865	110,6
Thiophène	C ₄ H ₄ S	84,14	1,051	84
Perfluorohexane	CF ₃ (CF ₂) ₄ CF ₃	338,05	1,669	58-60

Les sondes, de nature chimiques différentes ont des masses molaires diverses et couvrent une plage de températures d'ébullition allant de 34°C à 131°C. On peut donc s'attendre à des affinités très différentes de ces sondes vis-à-vis des charbons étudiés.

I.3. La technique expérimentale : rappel sur la chromatographie en phase gazeuse inverse.

Les isothermes ont été réalisées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse inverse (I.G.C). L'I.G.C a été utilisée dès 1967 pour étudier les matériaux qui ont une pression de vapeur négligeable. Le premier matériel étudié par cette méthode était un polymère, puis l'I.G.C a été appliquée à une variété d'autres matériaux, tels que des fibres de carbone, des C.A. L'utilisation très large de la chromatographie en phase gazeuse inverse est liée à sa flexibilité, à sa possibilité de recueillir des données très rapidement et la variété de sondes qui pourraient être employées pour une bonne caractérisation de la phase stationnaire.

Cette méthode d'analyse par séparation s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Un des avantages qu'elle présente est la possibilité de travailler sur de très petites quantités d'échantillon, parfois inférieures au milligramme. De plus, pour être le plus proche des concentrations en polluants rencontrées dans la réalité, il est nécessaire de travailler sur de petits volumes afin de mener l'étude à dilution infinie.

Dans notre cas, c'est la caractérisation de la phase stationnaire qui est essentielle, d'où le nom de la technique chromatographie en phase gazeuse *inverse*.

Le montage expérimental utilisé est présenté dans la Figure IV.1.

De nombreux auteurs l'utilisent également dans le but de déterminer des constantes caractérisant le matériau étudié tels que la composante dispersive γ_s^D de l'énergie de surface à l'origine des forces de London^{2,3}. LOPEZ-GARZON et al.⁴, par le calcul de cette composante, ont montré que l'énergie de surface de matériaux poreux pouvait être dépendante de la géométrie de la surface. Tous ces travaux ont été réalisés, comme notre étude, à dilution infinie. Une approche différente, utilisée dans de nombreux travaux consiste à s'intéresser à une donnée obtenue directement par l'injection du produit, c'est-à-dire le volume de rétention qui va permettre de calculer le coefficient de partage $K^{5,6}$.

En conséquence, cette méthode chromatographique donne accès à des données de surface très importantes pour la caractérisation d'un matériau.

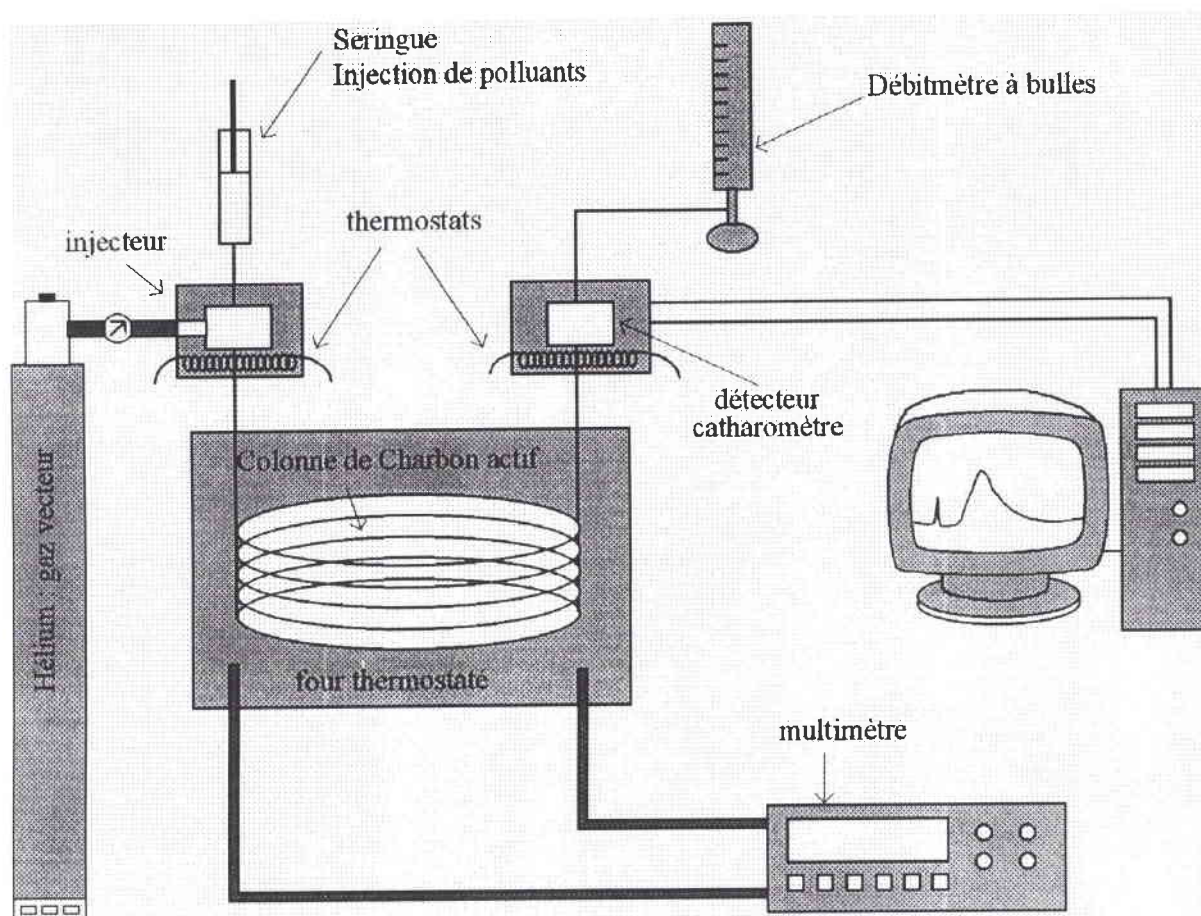


Figure IV.1. : Montage chromatographique expérimental.

L'appareil utilisé est un GC-8 de type Shimadzu. L'injection du produit étudié se fait par une seringue de volume $1 \mu\text{l}$. Grâce au gaz vecteur, l'hélium (He) dont le débit est réglé à 40 ml/min. , le soluté est amené dans la colonne chromatographique en inox ($l=15 \text{ cm}$, diamètre interne= $2,1 \text{ millimètre}$) remplie de *phase stationnaire* (C.A). Les températures de l'injecteur et du détecteur sont fixées à 250°C , alors que celle de la colonne est de 110°C ou 140°C suivant l'étude réalisée. Le détecteur est un catharomètre qui mesure en continu la conductivité thermique du gaz à la sortie de la colonne. Ainsi on enregistre le signal chromatographique ou *chromatogramme*.

Les interactions entre la phase stationnaire et les produits étudiés vont permettre de caractériser le charbon actif par ses propriétés physico-chimiques.

Avant l'étude d'un charbon donné, celui-ci est conditionné dans la colonne chromatographique durant 16 heures dans les mêmes conditions que lors des manipulations à l'exception de la température de la colonne qui est fixée à 170°C .

I.4. La Méthode du Point Caractéristique.⁷

Cette méthode, développée par GREGG et STOCK en 1958⁸, est basée sur le traitement des profils chromatographiques. Un exemple concret portant sur le DCE et le charbon CECA va être détaillé pour mieux comprendre le traitement. Pour cela le produit va être injecté en quantité variable de 0,1 à 0,8 μ l afin de mettre en évidence l'influence de cette quantité croissante injectée sur le temps de rétention. Des pics non symétriques sont obtenus du fait de l'adsorption sur le matériau, les profils sont cependant superposables. Il faut alors déterminer l'aire comprise entre le volume mort et la ligne fictive reliant le sommet des pics (partie hachurée en orange pour le pic à 0,2 μ l) comme le montre la Figure IV.2. :

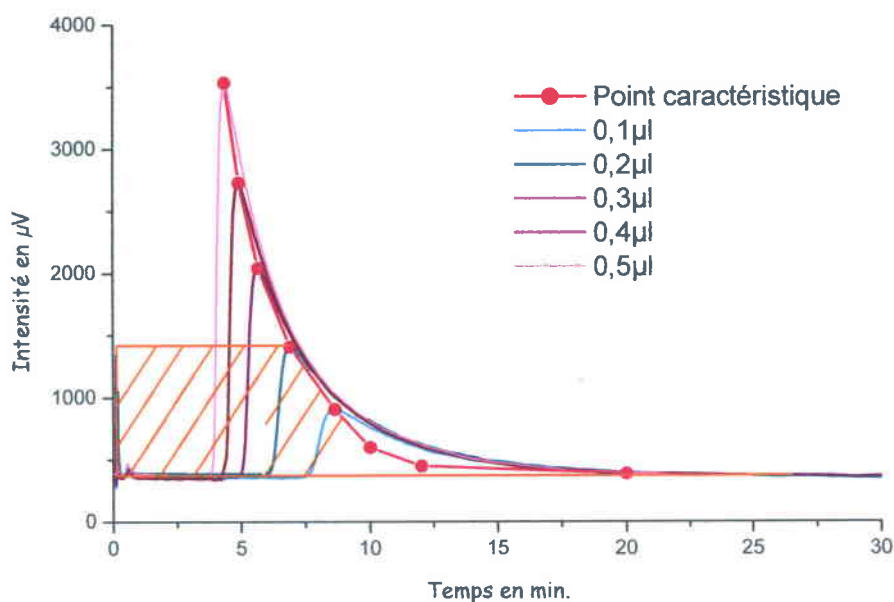


Figure IV.2. : Chromatogrammes de DCE sur CECA à 110°C.

La détermination de cette aire va permettre d'aboutir aux différentes concentrations nécessaires au tracé de l'isotherme d'adsorption.

Rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la représentation, à une température donnée, de l'évolution de la quantité du soluté adsorbée par unité de masse de matériau adsorbant (noté Q_e ou C_s qui s'exprime en g/g) en fonction de la concentration du soluté en solution à l'équilibre (noté C_e ou C_m s'exprimant en g/l).

A l'aide des données obtenues à partir des chromatogrammes, nous pouvons accéder aux paramètres suivants :

① la concentration C_s du C.O.V dans la phase stationnaire :

$$C_s = \frac{A}{S \times M_s}$$

avec A : aire calculée à partir du profil chromatographique en microVolt seconde (μVs)

S : facteur de réponse, aire du pic divisée par la quantité de sonde injectée ($\mu\text{Vs.g}^{-1}$).

M_s : quantité de phase stationnaire exprimée en gramme.

② la concentration C_m dans la phase mobile :

$$C_m = \frac{\gamma}{\varpi \times S}$$

où γ : hauteur du signal (μV).

ϖ : débit du gaz vecteur (He) ramené en l.s^{-1} .

Les unités employées ici se rapportent à notre étude, elles peuvent différer suivant le logiciel de traitement des pics utilisé (BORWIN V.1.21).

Une fois les isothermes tracées, il suffit d'appliquer les modèles de la littérature présentés dans le chapitre I pour obtenir les quantités maximales adsorbées.

II. Résultats et discussion.

Etant donné le nombre important de manipulations réalisées, ne seront représentées ici que les isothermes des quatre C.O.V. De plus, il faut savoir qu'un point d'une isotherme est le résultat d'une manipulation et que chacune a été au moins répétée 3 fois.

II.1. Isothermes d'adsorption.

II.1.1. Etude à 110°C.

II.1.1.1. En fonction du charbon (adsorbant).

Les isothermes sont représentées, superposées, pour les 4 C.O.V pour un même matériau adsorbant (Figure IV.3. à Figure IV.10.).

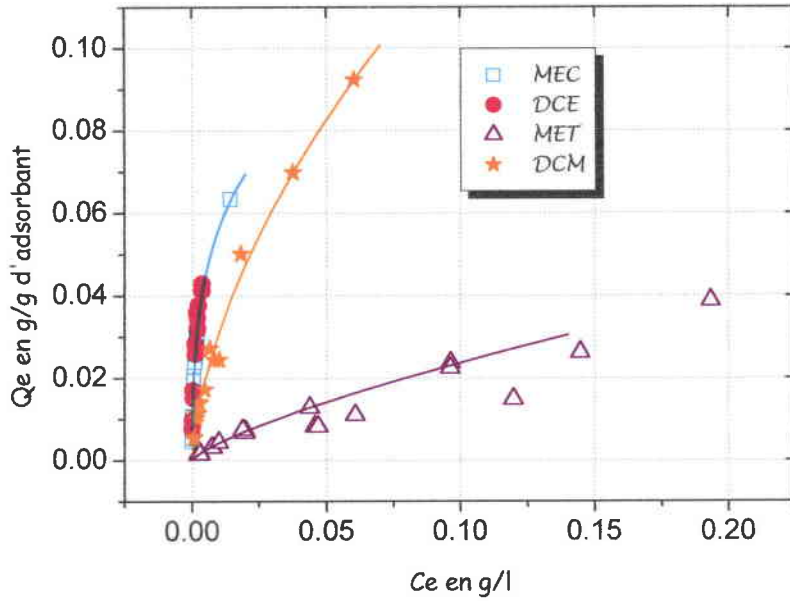


Figure IV.3. : Isothermes des 4 C.O.V sur AcL.

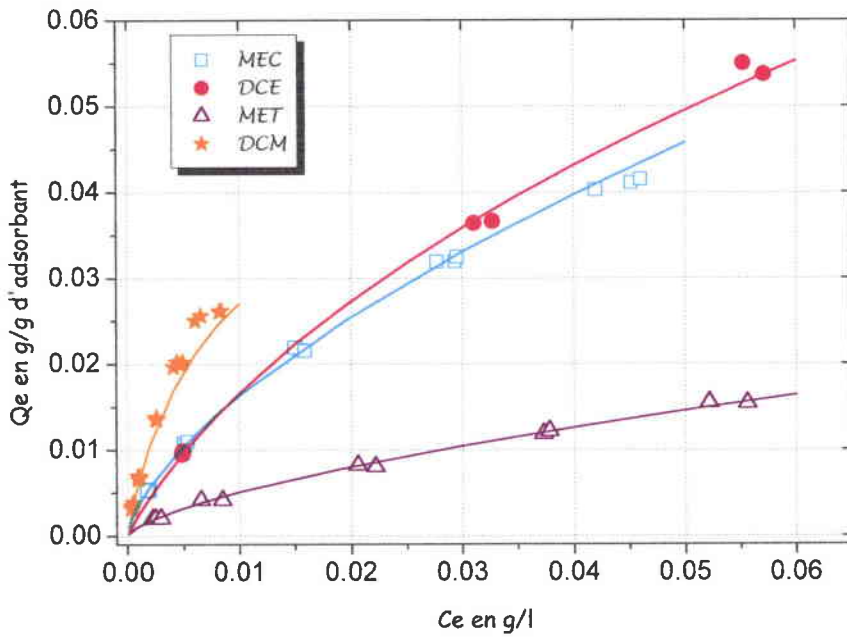


Figure IV.4. : Isothermes sur AcL lavé.

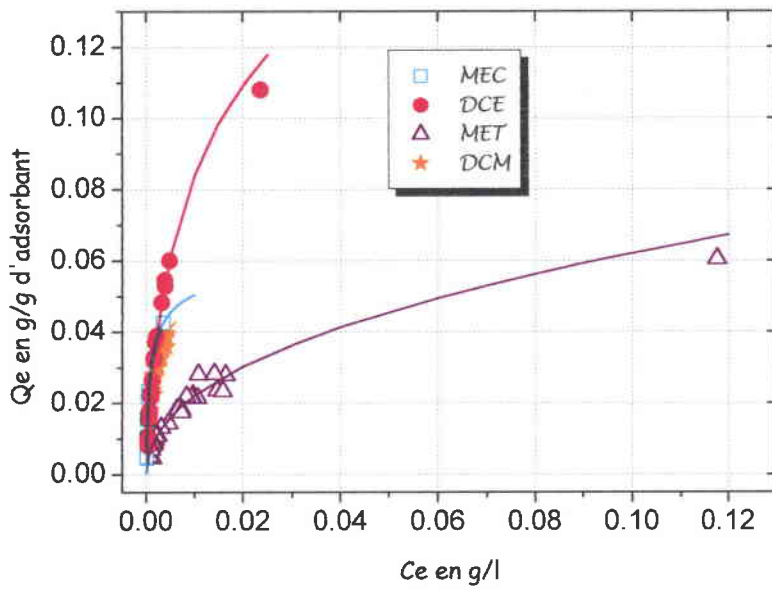


Figure IV.5. : Isothermes sur AcLU.

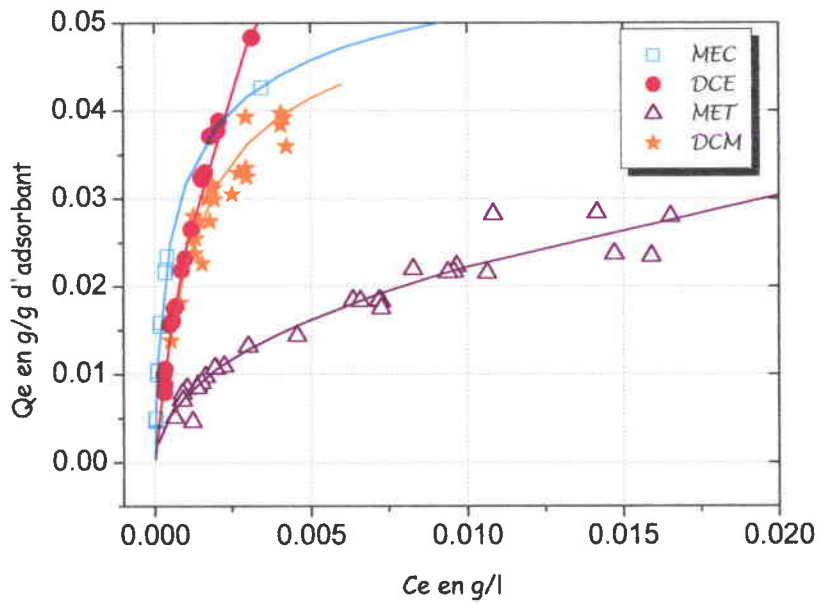


Figure IV.6. : Zoom.

Figure IV.7. :
Isothermes sur AcLU25.

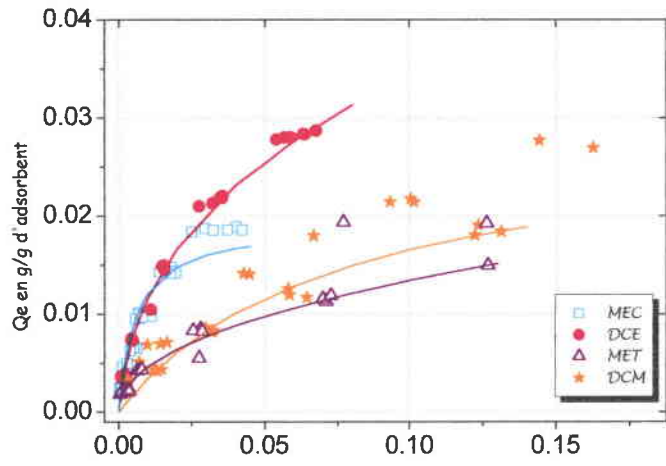


Figure IV.8. :
Isothermes sur AcLU50.

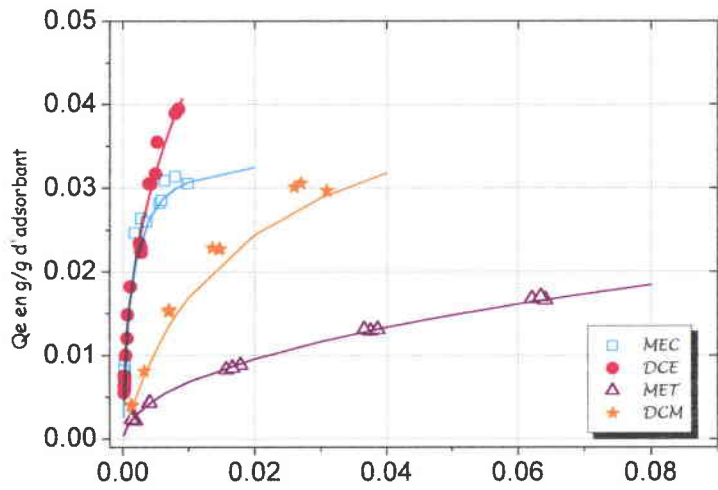
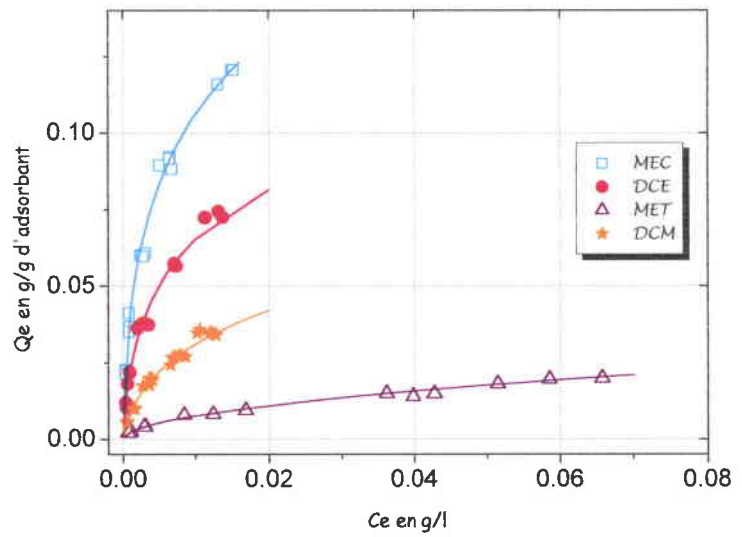


Figure IV.9. :
Isothermes sur AcLU70.



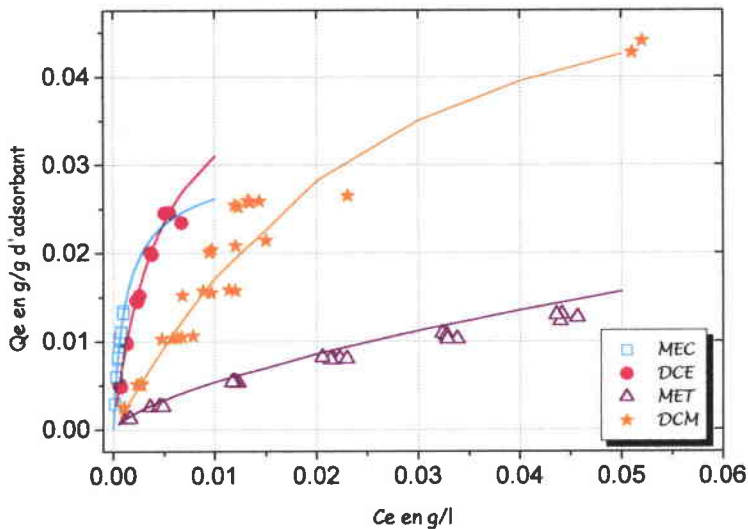


Figure IV.10. :
Isothermes sur CECA.

On peut noter que l'allure de toutes les isothermes est la même, quel que soit le charbon actif employé et **cette allure est caractéristique d'une isotherme de type I**. Malgré tout, il est facile de distinguer des évolutions différentes puisque l'on remarque que :

- quel que soit le matériau adsorbant utilisé, on note que MEC et DCE se conduisent de manière identique avec une augmentation rapide de leur quantité adsorbée sur la matériau considéré en fonction de la concentration à l'équilibre jusqu'à atteindre un palier visible sur certains C.A (par exemple : MEC sur AcLU, palier pour C_e de l'ordre de 0,01g/l ; MEC sur AcLU25 palier pour 0,05g/l).
- Enfin MET et DCM se comportent de façon plus ou moins similaire puisqu'ils présentent des quantités adsorbées nettement inférieures aux deux C.O.V précédents avec pour DCM un caractère intermédiaire entre MEC / DCE et MET.

De plus l'ordre de ces isothermes par rapport aux quantités maximales adsorbées est toujours le même :

$$\text{MEC / DCE} > \text{DCM} > \text{MET}.$$

Il est difficile de distinguer à première vue la différence entre le couple MEC / DCE. Seul pour AcL lavé cet ordre n'est pas respecté.

Pour essayer de trouver une explication aux différences observées, on peut se référer au Tableau IV.3.(p.110). Entre ces 4 C.O.V, les différences de caractéristiques physico-chimiques se retrouvent au niveau de plusieurs paramètres :

- de la masse molaire (M) : le MET a une masse molaire inférieure à 35 g/mol alors que pour les trois autres C.O.V, elle est supérieure à 35 g/mol (DCE ($M=98\text{g/mol}$) > DCM ($M=84\text{g/mol}$) > MEC ($M=72\text{g/mol}$))
- de la température d'ébullition : on distingue DCM qui est le plus volatil avec une $T_{\text{éb}}$ de 40°C alors que les trois autres C.O.V étudiés sont moins volatils (MET ($T_{\text{éb}}=64,5^{\circ}\text{C}$) < MEC ($T_{\text{éb}}=79,6^{\circ}\text{C}$) < DCE ($T_{\text{éb}}=84^{\circ}\text{C}$)).

On peut donc dire que ces C.O.V se comportent en fonction de leur température d'ébullition. L'exception du méthanol peut être expliquée par sa faible masse molaire. Ceci semble en accord avec les résultats avancés par NOLL et al.⁹ qui décrivent un composé comme étant un « mauvais » adsorbant dès que sa masse molaire est inférieure à 45 g/mol dans les domaines de faibles concentrations.

Parmi la liste des solutés utilisés pour notre étude, il suffit de confirmer ce fait en présentant les isothermes comparatives du méthanol et de l'hex-1ène qui a une masse molaire plus de deux fois supérieure (84,16 g/mol) au méthanol et une température d'ébullition du même ordre de grandeur ($T_{\text{éb}} = 64^{\circ}\text{C}$). Nous allons montrer les cas de AcLU50, AcLU70 et CECA.

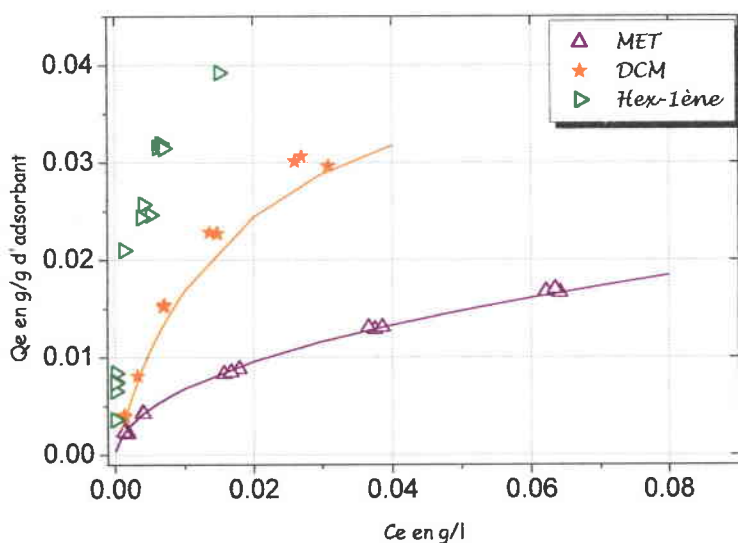


Figure IV.11. :
Isothermes sur AcLU50.

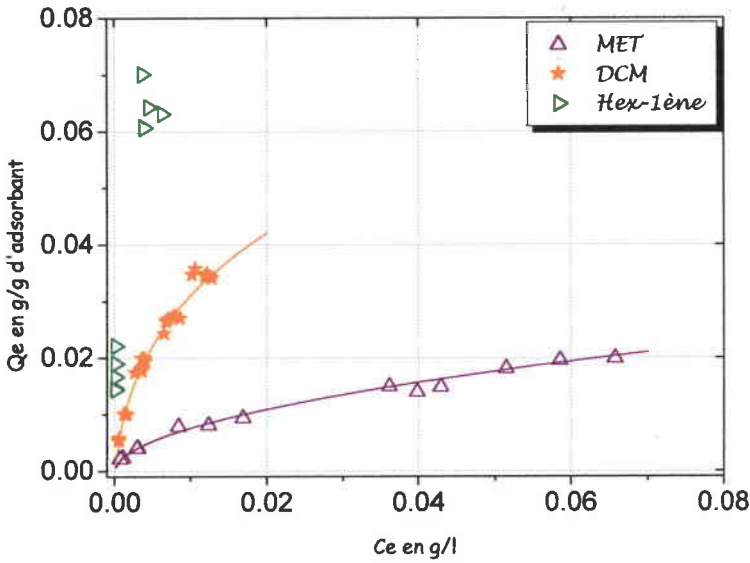


Figure IV.12. : Isothermes sur AcLU70.

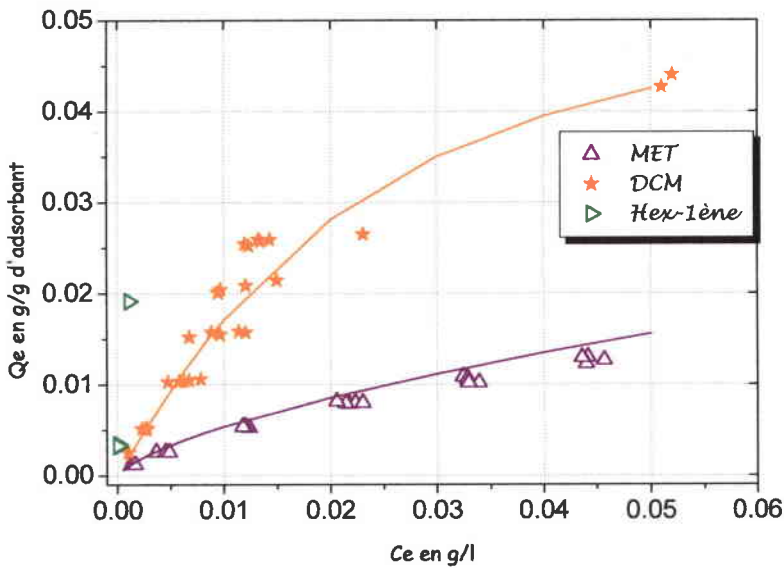


Figure IV.13. : Isothermes sur CECA.

Au regard de ces différentes figures (Figure IV.11. à Figure IV.13), on note la très forte augmentation au niveau des quantités adsorbées de l'hex-1ène par rapport au dichlorométhane et au méthanol. Donc la masse molaire semble être un paramètre important lors du phénomène d'adsorption mais ne semble pas être le plus significatif^{10,11}. D'autres auteurs ont admis que la volatilité peut expliquer ces différences d'affinité^{12,13,14}. Plus le soluté est volatil moins il sera adsorbé sur le charbon actif et donc moins importante sera l'affinité adsorbant / adsorbé. Cette observation n'est pas confirmée dans tous les cas dans notre étude. Donc, on peut s'intéresser à d'autres paramètres tels que la réfraction molaire, le moment dipolaire ou l'aire surfacique par exemple^{12,15}. Ce dernier paramètre est défini par E. CHENU de la

manière suivante : la taille du composé peut être caractérisée par la surface d'accessibilité au solvant H₂O. Elle est définie comme la surface parcourue par le centre d'une molécule d'eau autour de la molécule considérée, positionnée dans sa conformation la plus stable¹⁶.

Il apparaît que tous ces paramètres pris de manière isolée ne suffisent pas à traduire les résultats rencontrés. Les propriétés de surface doivent intervenir également ce qui a fait l'objet du chapitre précédent.

On peut ajouter, d'après les figures IV.7., IV.8. et IV.9., que plus le taux d'usure est élevé lors de l'activation (lorsqu'on passe de AcLU25 à AcLU50 à AcLU70), plus l'écart entre les isothermes des 4 C.O.V est facilement observable. Donc ici ce paramètre agit de façon positive.

De plus, il faut noter la différence de comportement de ces solutés entre AcL et ce même échantillon lavé (Figure IV.3. et Figure IV.4.). Le DCM devient le plus retenu. Ce comportement ne peut s'expliquer par aucune des caractéristiques citées précédemment. Ne connaissant pas la texture poreuse de l'échantillon, nous ne pouvons fournir aucune explication par rapport à ce changement. La très grande différence observable par analyse centésimale est la forte diminution du taux de cendres. On passe d'un taux de cendres de 19% à 9% entre AcL et AcL lavé, ce qui montre bien que les cendres jouent un rôle déterminant lors de l'adsorption.

II.1.1.2. En fonction du C.O.V (adsorbat).

De la même façon les isothermes vont être représentées pour un C.O.V. considéré sur chacun des charbons actifs afin de voir si l'affinité adsorbat / adsorbant suit la même règle pour chaque C.O.V.

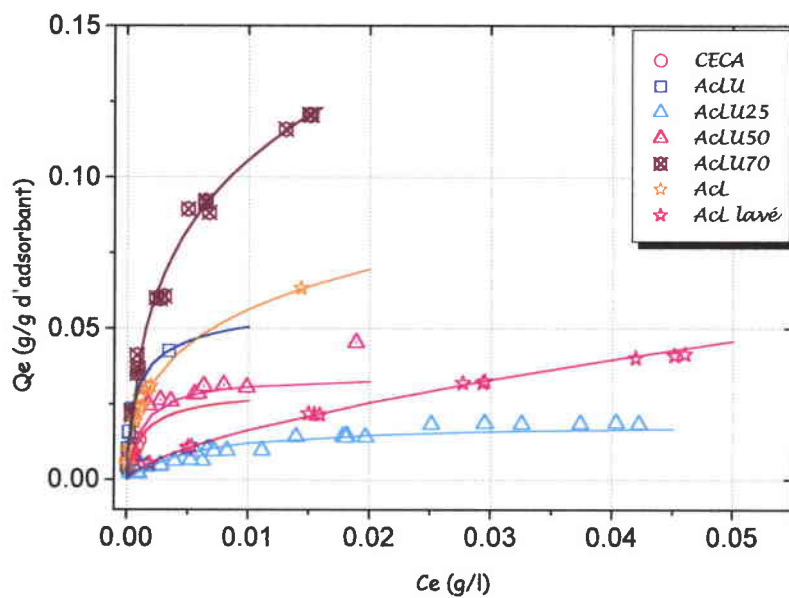


Figure IV.14. : Isothermes obtenues à partir de la Méthyl Ethyl Cétone.

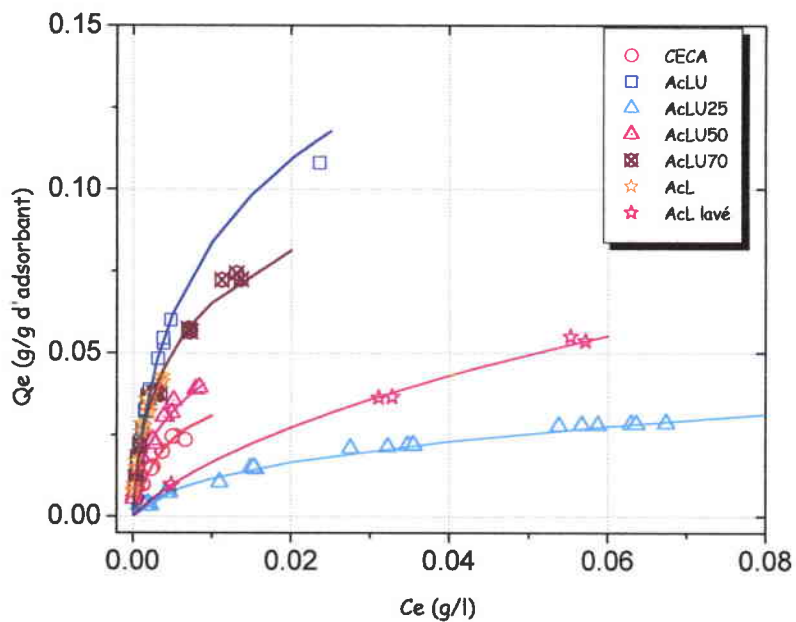


Figure IV.15. : Isothermes obtenues à partir du 1,2-Dichloroéthane.

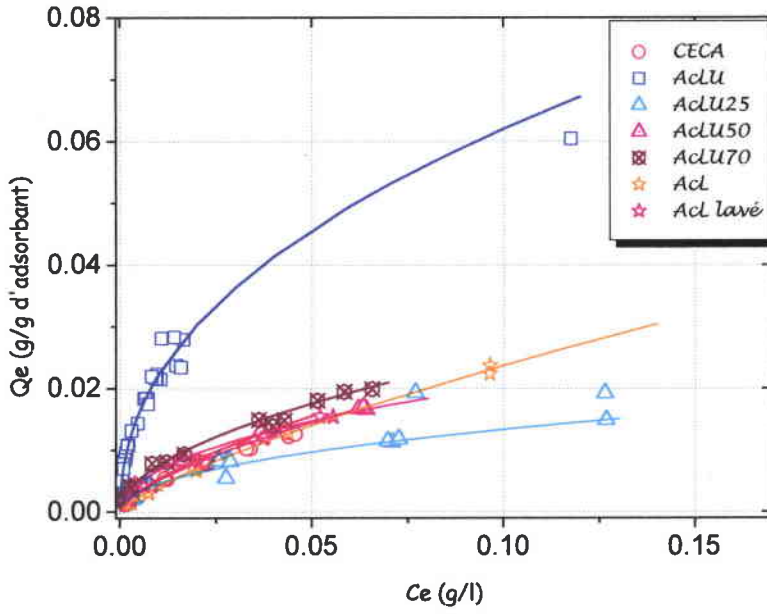


Figure IV.16. : Isothermes obtenues à partir du Méthanol.

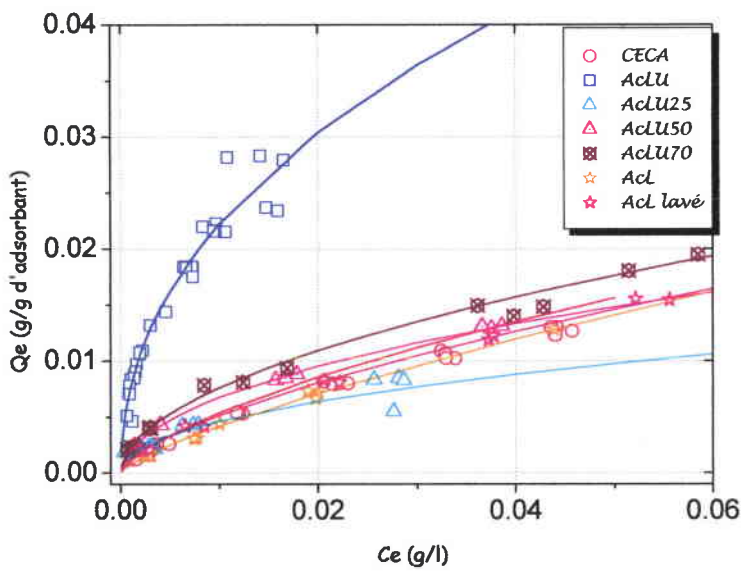


Figure IV.17. : Zoom de la figure précédente.

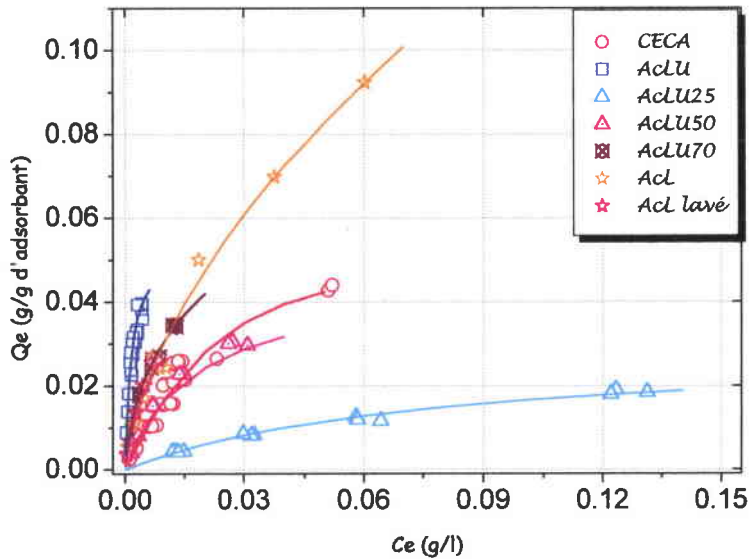


Figure IV.18. : Isothermes obtenues à partir du Dichlorométhane.

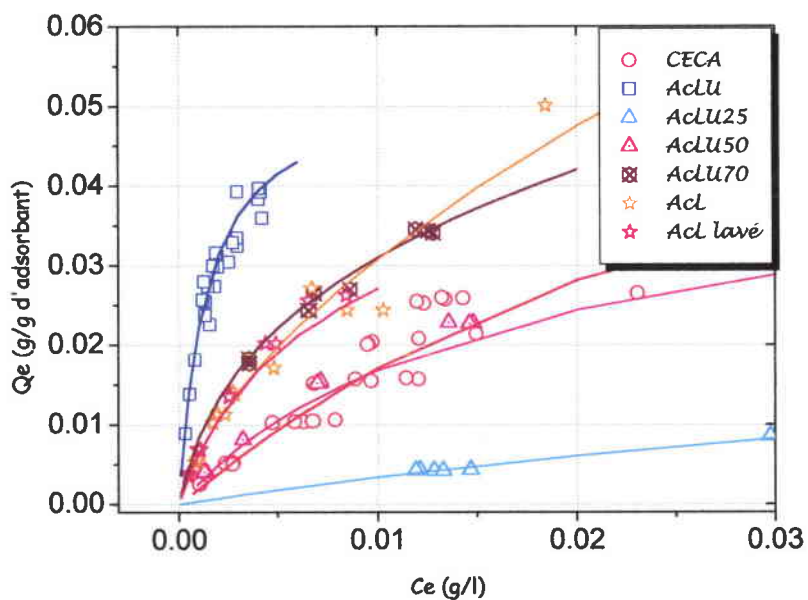


Figure IV.19. : Zoom de la figure précédente.

Il est intéressant de constater que les C.O.V ont des affinités très différentes suivant le matériau adsorbant.

On peut essayer de dresser un classement des C.A suivant les différents C.O.V par rapport à la **quantité adsorbée** en comparant uniquement l'allure globale des isothermes :

▪ *Cas de la Méthyl Ethyl Cétone :*

AcLU70 > AcLU > AcL > AcLU50 > CECA > AcL lavé > AcLU25

Ce classement est valable pour des concentrations inférieures à 0,001 g/l, au dessus de cette valeur on observe simplement une inversion entre AcLU et AcL.

▪ *Cas du 1,2-Dichloroéthane :*

AcLU > AcLU70 > AcL > AcLU50 > CECA > AcL lavé > AcLU25

Pour C_e inférieure à 0,001g/l, aucune différence n'est remarquée pour les trois premiers charbons, on a alors $AcLU \approx AcLU70 \approx AcL$.

▪ *Cas du Méthanol :*

AcLU > AcLU70 > AcLU50 \approx CECA \approx AcL lavé > AcL > AcLU25

▪ *cas du Dichlorométhane :*

AcLU > AcLU70 > AcL > AcL lavé > CECA > AcLU50 > AcLU25

A partir de $C_e=0,01$ g/l, l'ordre entre AcL et AcLU70 est inversé et AcL devient meilleur adsorbant que AcLU70.

Ces matériaux carbonés activés sont principalement mésoporeux (Tableau IV.4. – rappel du Tableau II.2. p.73).

Tableau IV.4. : Structure poreuse des charbons.

	$V_{\text{microporeux}} < 2 \text{ nm}$ cm^3/g	$V_{\text{mésoporeux}} 2-50 \text{ nm}$ cm^3/g	$V_{\text{micro + mésoporeux}}$ cm^3/g	S_{BET} m^2/g (benzène)
AcL (50%)	0,205	0,504	0,709	740
AcLU (1/2, 50%)	0,201	0,405	0,606	638
AcLU25 (1/1, 25%)	0,203	0,133	0,336	528
AcLU50 (1/1, 50%)	0,227	0,372	0,599	773
AcLU70 (1/1, 70%)	0,180	0,735	0,915	848
CECA	0,497	0,779	1,276	1440

On remarque que le meilleur adsorbant est AcLU, alors que le plus mauvais reste toujours AcLU25. Ceci ne peut pas s'expliquer uniquement par la porosité puisqu'on note que AcLU ne présente pas la plus grande surface spécifique, cette différence peut aussi être confirmée

par l'affinité adsorbant / adsorbat c'est dire que les fonctions de surface ont un grand rôle. Le fait d'avoir introduit de l'azote dans la structure a modifié considérablement l'affinité vis-à-vis des C.O.V. Ceci étant, en plus de la différence importante d'azote pour les deux échantillons (AcLU = 5,5%, AcLU25 = 3,8%), la mésoporosité joue un rôle favorable puisque AcLU25 est le seul C.A dont la microporosité soit supérieure à la mésoporosité (Figure II.8 . p.74).

Les différences de comportement relèvent essentiellement des propriétés physico-chimiques des C.O.V et des propriétés de surface de C.A. Cette étude sera approfondie lorsque la méthode L.S.E.R sera abordée.

II.1.2. Etude à 140°C.

Cette étude a été réalisée uniquement sur les charbons à base de lignite qui présentaient un caractère adsorbant aussi intéressant que CECA. AcLU n'a pas été étudié ici car son pouvoir adsorbant s'est révélé tellement important que les temps d'acquisition sont devenus trop longs.

De plus pour AcLU50, un travail de reproductibilité a été effectué pour chaque isotherme.

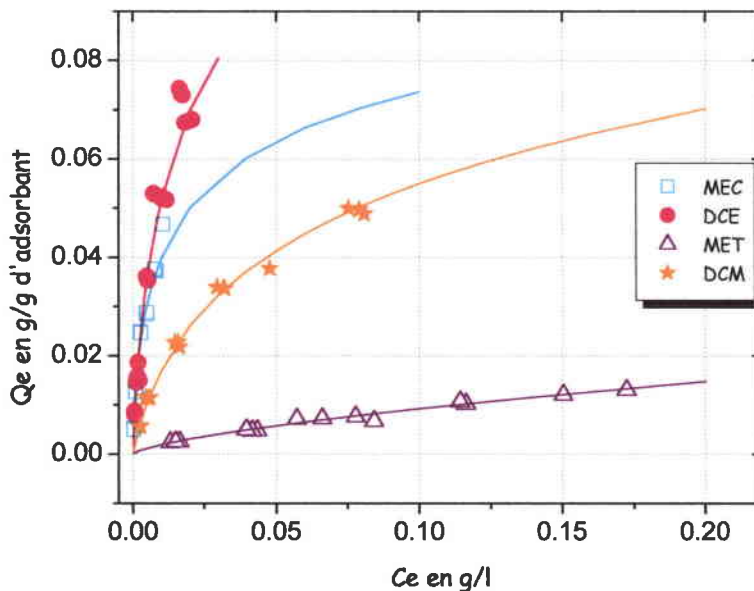


Figure IV.20. :
Isothermes sur AcL.

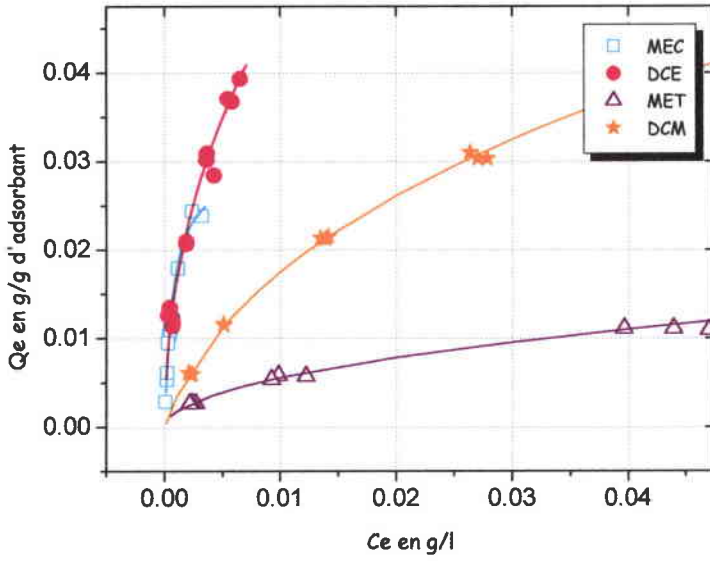


Figure IV.21. :
Isothermes sur AcLU50.

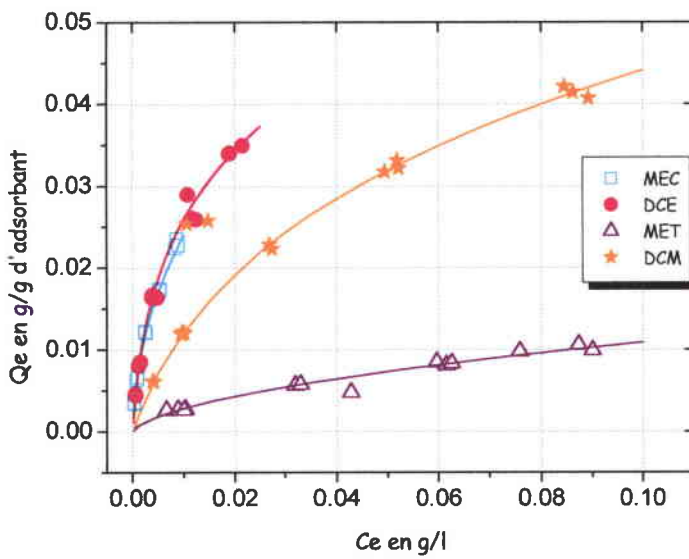


Figure IV.22. :
Isothermes sur AcLU70.

De même que pour les isothermes à 110°C, les isothermes sont de type I et l'ordre de rétention des solutés est conservé avec l'effet de la température.

Les tests d'évolution des propriétés d'adsorption sur AcLU50 à long terme.

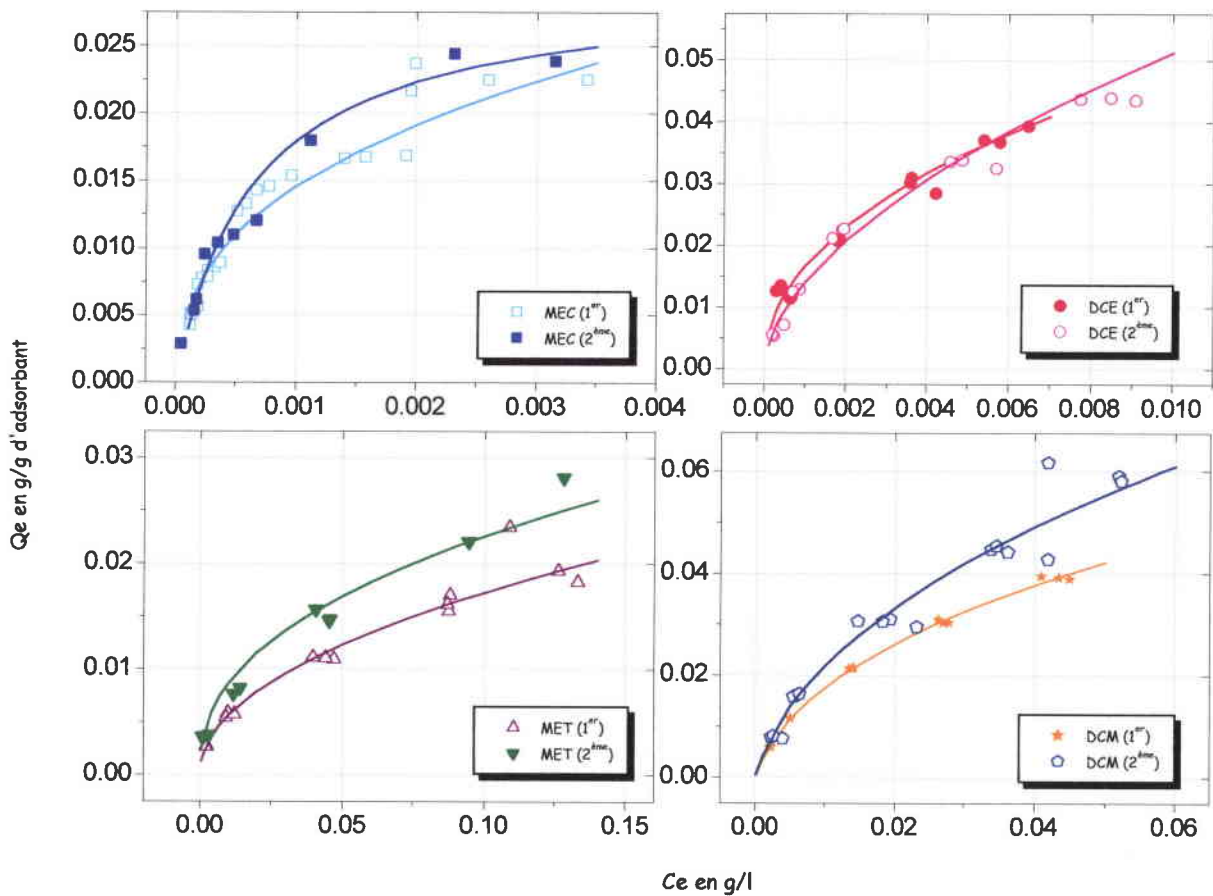


Figure IV.23. : « Reproductibilité » des isothermes des 4 C.O.V sur AcLU50 à 140°C.

Cette étude a été réalisée également à 110°C pour AcLU50 et CECA. Le but était de voir si y avait une évolution dans le temps des C.A.

Les résultats obtenus sont toujours identiques, c'est-à-dire que les manipulations effectuées les plus récemment dans le temps donc celles pour lesquelles l'échantillon avait vieilli, sont meilleures en terme de capacité d'adsorption. Ce qui signifie que les charbons actifs ont évolué dans le temps.

Il est apparu que le classement que nous avons établi précédemment ne change pas puisque les C.A évoluent tous dans le même sens mais de manière surprenante dans un sens favorable à une augmentation des capacités adsorbantes. De ce fait, on peut penser qu'une évolution des fonctions de surface, liée à un phénomène d'oxydation durant le vieillissement des C.A, joue

un rôle intéressant. Cette évolution est identique pour deux échantillons traités de manière différentes.

II.1.3. Influence de la température.

Afin de montrer l'effet de la température, nous représentons l'exemple de l'adsorption sur AcLU70 (Figure IV.24.) pour les 4 C.O.V à 110°C et 140°C.

Une augmentation de la température est en défaveur de l'adsorption, ceci est en accord avec de nombreux travaux⁹ du fait essentiellement de l'exothermicité de la réaction.

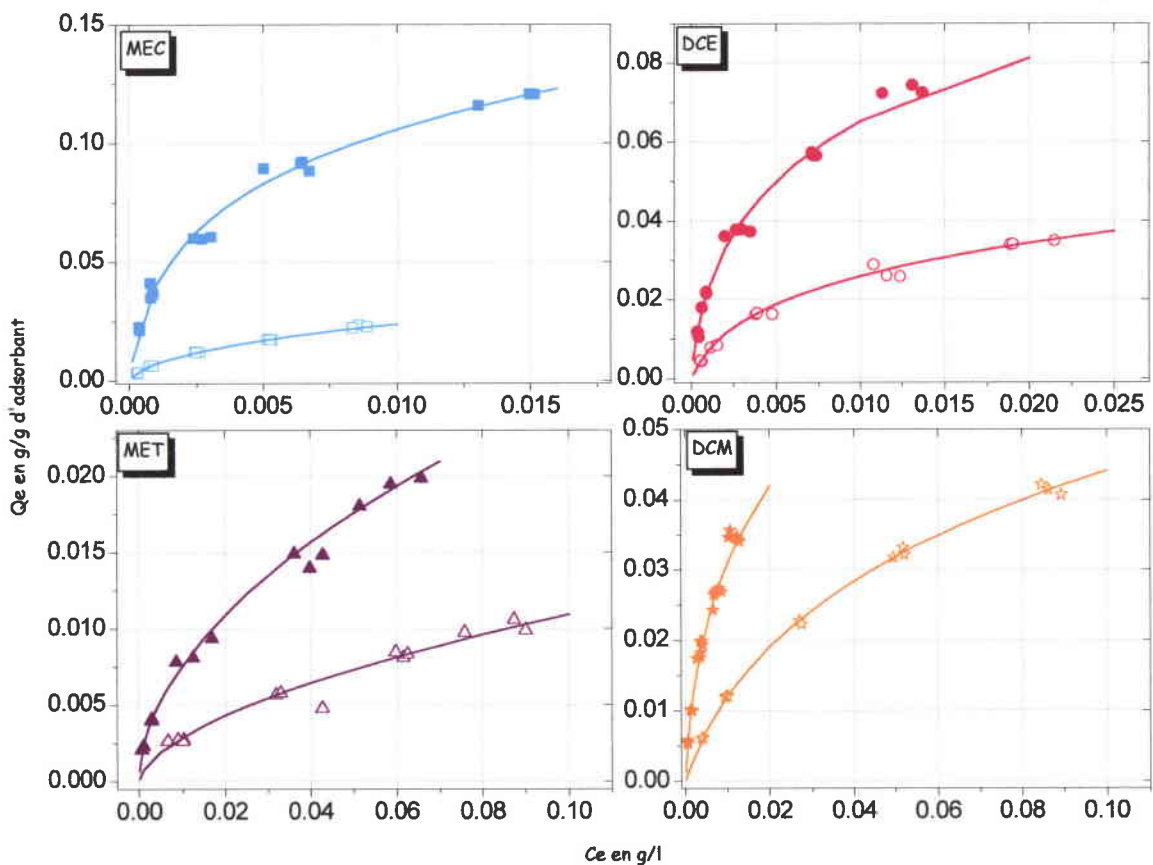


Figure IV.24. : Effet de la température sur l'adsorption des 4 C.O.V sur AcLU70.
(sigle plein : 110°C – sigle vide : 140°C).

A partir de ces différentes isothermes d'adsorption, dans le cadre d'une étude comparative, il est intéressant de connaître les capacités d'adsorption des différents charbons afin de dresser un classement. Pour aboutir à ces résultats en terme quantitatif, il est nécessaire d'appliquer des modèles mathématiques de la littérature.

II.2. Modélisation de ces isothermes.

Les modèles présentés dans la partie bibliographie (p.25) ont été appliqués à toutes les isothermes. Ils seront simplement rappelés ici :

II.2.1. Langmuir I : (noté L_1)

Les conditions de validité de ce modèle pour l'équilibre d'adsorption sont rappelés :

- * équilibre thermodynamique jusqu'à la formation de monocouche.
- * l'activité de surface est égale sur tous les sites.

A l'équilibre, ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{(K_l * q)} + \left(\frac{1}{q}\right) * C_e$$

où K_l : constante de Langmuir exprimée en l/g.

On obtient ainsi les constantes caractéristiques du modèle.

II.2.2. Langmuir II : (noté L_2)

L'équation de Langmuir I donne une bonne représentation pour des concentrations importantes alors que pour de faibles concentrations, il est nécessaire de déterminer un second modèle¹⁷ :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q} + \left(\frac{1}{(K_l * q)} * \frac{1}{C_e}\right)$$

II.2.3. Freundlich¹⁸ : (noté F)

Cette équation empirique est de la forme :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

avec K_F : constante de Freundlich en g/l/g et n : paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement, $1/n$ varie entre 0 et 1.

Ces deux paramètres dépendent de la température, de l'adsorbant et de l'adsorbat.

L'équation de Freundlich, plus intéressante pour les surfaces hétérogènes, donne fréquemment une bonne représentation des données d'adsorption pour des domaines de concentrations assez larges.

II.2.4. Redlich-Peterson : (noté RP)

Ce modèle fait intervenir 3 paramètres^{19, 20} :

$$\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{a_R} + \left(\frac{b_R}{a_R} Ce^\beta \right)$$

avec a_R en l/g et b_R en l/g.

II.2.5. Toth²¹ : (noté T)

Cette équation contient deux paramètres adimensionnels caractérisant l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant ainsi que le potentiel d'adsorption.

$$Qe = \frac{qCe}{(b_T + Ce^M)^{\frac{1}{M}}} \text{ avec } q \text{ en g/g, } b_T \text{ en l/g.}$$

q , b_T et M sont des paramètres semi-empiriques caractéristiques de l'adsorbant.

Le paramètre M caractérise l'hétérogénéité de l'adsorbant. Pour une surface uniforme, M est égal à l'unité et on retrouve l'isotherme de Langmuir.

Chacun de ces modèles est caractérisé par des paramètres spécifiques. Ces différentes valeurs sont regroupées dans le Tableau IV.5. à Tableau IV.8.

Tableau IV.5. : Modélisation des isothermes de MEC.

	MEC												
	L ₁		L ₂		F		RP				T		
	q	K ₁	q	K ₁	K _F	n	a	b	β	a/b	q	b	M
AcL	0,035	2954,12	0,035	2956,03	0,565	2,164	211,14	816,24	0,673	0,258	0,348	0,177	0,211
AcL 140°C	0,037	714,95	0,036	835,75	0,541	1,835	33,92	388,93	0,836	0,087	0,131	0,101	0,362
AcL lavé	0,050	63,49	0,050	63,54	0,306	1,569	121,58	394,54	0,366	0,308	0,579	0,468	0,288
AcLU	0,030	7857,2	0,022	14769,76	1,604	1,863	235,8	7857,18	0,999	0,30	0,066	0,015	0,485
AcLU25	0,018	201,103	0,019	173,15	0,108	1,869	4,38	470,27	0,999	0,009	0,277	0,390	0,211
AcLU50	0,033	1561,57	0,037	679,44	0,418	1,933	28,19	818,04	1	0,034	0,086	0,055	0,462
AcLU50 140°C	0,029	1549,71	0,024	2537,08	0,71	1,83	498,08	1255,01	0,536	0,397	23,64	49,97	100,05
AcLU70	0,120	550,03	0,122	540,98	0,746	2,329	108,42	281,43	0,741	0,385	0,443	0,135	0,297
AcLU70 140°C	0,023	590,5	0,023	578,6	0,311	1,828	39,49	197,74	0,553	0,199	0,67	0,365	0,187
CECA	0,062	540,95	0,055	625,98	1,203	1,675	40,14	975,76	0,999	0,041	5,738	0,498	0,166

Tableau IV.6. : Modélisation des isothermes de DCE.

	DCE												
	L ₁		L ₂		F		RP				T		
	q	K ₁	q	K ₁	K _F	n	a	b	β	a/b	q	b	M
AcL	0,034	2700,70	0,038	2165,14	0,609	2,107	230,37	604,72	0,613	0,381	0,406	0,190	0,210
AcL 140°C	0,088	165,09	0,087	165,73	1,003	1,56	32,10	46,61	0,481	0,688	0,164	0,068	0,559
AcL lavé	0,049	1846,86	0,048	1810,4	1,28	1,81	105,85	630,85	0,793	0,168	0,469	0,180	0,252
AcLU	0,090	357,82	0,092	358,27	2,237	1,521	41,09	121,007	0,746	0,339	0,129	0,0145	0,746
AcLU25	0,028	88,65	0,023	117,81	0,152	1,73	4,215	48,06	0,631	0,087	0,110	0,237	0,369
AcLU50	0,147	228,31	0,068	846,32	0,636	2,301	115,94	462,87	0,747	0,25	0,592	0,2	0,175
AcLU50 140°C	0,047	835,87	0,047	835,87	0,324	2,391	433,55	1157,08	0,556	0,374	6,271	0,469	0,124
AcLU70	0,089	381,57	0,072	503,13	0,548	2,176	71,64	169,86	0,63	0,42	0,193	0,087	0,392
AcLU70 140°C	0,043	200,92	0,043	201,60	0,301	1,821	12,6	105,946	0,719	0,119	0,129	0,150	0,369
CECA	0,045	216,07	0,045	216,54	0,98	1,43	10,14	172,89	0,944	0,058	0,032	0,0004	1,3656

Tableau IV.7. : Modélisation des isothermes de MET.

	MET												
	L ₁		L ₂		F		RP				T		
	q	K ₁	q	K ₁	K _F	n	a	b	β	a/b	q	b	M
AcL	0,039	13,73	0,027	19,80	0,133	1,33	5,48	40,68	0,265	0,134	0,809	0,975	0,305
AcL 140°C	0,019	9,314	0,021	9,173	0,043	1,482	19,49	445,24	0,326	0,044	0,321	0,890	0,280
AcL lavé	0,018	53,89	0,020	39,81	0,101	1,545	184,4	1818,23	0,353	0,101	0,483	0,63	0,23
AcLU	0,028	311,48	0,027	352,75	0,196	2,118	84,232	492,45	0,563	0,171	0,522	0,328	0,174
AcLU25	0,011	443,44	0,012	328,28	0,044	2,089	45,46	1175,27	0,541	0,038	7,43	0,603	0,087
AcLU50	0,017	80,074	0,017	80,03	0,069	1,942	6,527	107,02	0,557	0,058	0,253	0,419	0,201
AcLU50 140°C	0,020	58,41	0,020	58,19	0,053	2,04	205,85	3823,93	0,513	0,053	3,98	0,587	0,100
AcLU70	0,011	240,98	0,017	171,56	0,081	1,94	551,23	6581,06	0,479	0,084	1,157	0,548	0,146
AcLU70 140°C	0,015	22,05	0,015	22,066	0,041	1,737	7,461	182,53	0,433	0,0408	0,070	0,42	0,341
CECA	0,021	37,81	0,021	36,29	0,12	1,47	3013	29,08	0,39	0,107	0,856	0,767	0,231

Tableau IV.8. : Modélisation des isothermes de DCM.

	DCM												
	L ₁		L ₂		F		RP				T		
	q	K ₁	q	K ₁	K _F	n	a	b	β	a/b	q	b	M
AcL	0,091	66,62	0,089	68,25	0,567	1,546	17,49	36,52	0,446	0,478	0,997	0,455	0,298
AcL 140°C	0,063	39,65	0,064	38,52	0,217	1,761	3,103	26,417	0,755	0,117	0,109	0,132	0,589
AcL lavé	0,044	169,78	0,040	193,97	1,203	1,306	8,31	94,45	0,83	0,088	1,564	0,535	0,278
AcLU	0,053	731,33	0,053	731,28	0,36	2,495	38,62	731,02	1	0,053	0,044	0,0002	1,293
AcLU25	0,029	13,29	0,028	13,405	0,074	1,554	0,518	10,309	0,672	0,05	0,452	0,784	0,276
AcLU50	0,047	319,72	0,051	287,58	0,736	1,645	27,752	72,815	0,562	0,381	1,442	0,421	0,221
AcLU50 140°C	0,051	57,06	0,047	63,17	0,283	1,62	5,41	31,91	0,593	0,169	0,169	0,232	0,406
AcLU70	0,044	214,61	0,039	286,95	0,432	1,752	16,112	91,00	0,67	0,177	0,199	0,184	0,342
AcLU70 140°C	0,053	31,78	0,054	30,36	0,198	1,639	2,118	19,52	0,711	0,108	0,133	0,233	0,500
CECA	0,072	28,47	0,07	29,12	0,493	1,300	17,41	38,41	0,265	0,45	0,056	0,008	1,353

Tous ces tableaux montrent à quel point il est complexe de tirer des conclusions par rapport à un modèle plutôt qu'un autre. En gras dans les tableaux apparaissent les valeurs des paramètres (q et a/b) qui donnent directement les quantités maximales adsorbées suivant le modèle considéré. On note la grande différence entre les modèles à deux paramètres (Langmuir I et II) et les modèles à trois paramètres (Redlich-Peterson et Toth). A priori, au vu de ces résultats il est difficile de dire quel sera le modèle qui donnera la meilleure approximation de l'expérience. Pour cela, la représentation graphique a permis de choisir le modèle qui simulait le mieux les points expérimentaux. Un exemple d'une telle démarche est donné dans la Figure IV.25. et dans la Figure IV.26.

Ces deux représentations très différentes montrent la difficulté de choix d'un modèle, notamment ici pour la méthyl éthyl cétone sur AcLU70.

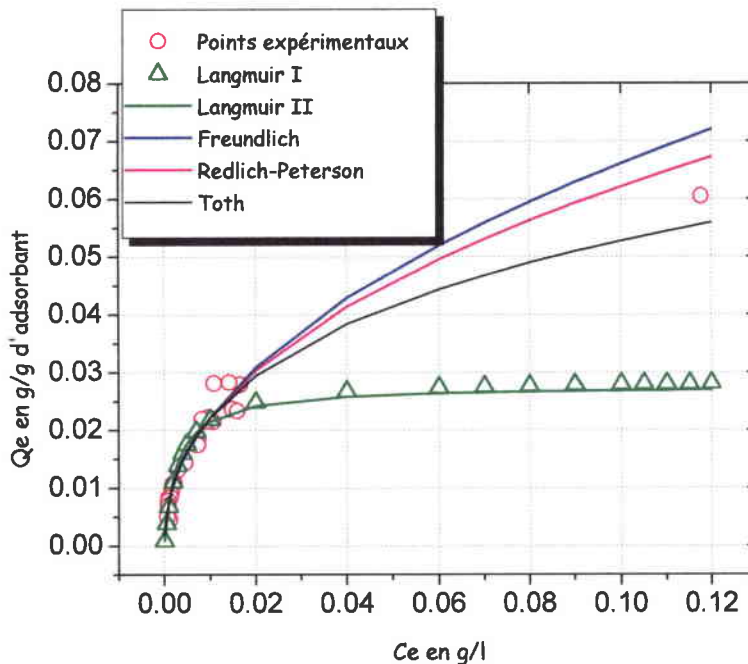


Figure IV.25. : Exemple de représentation des modélisation du méthanol sur AcLU à 110°C.

Dans ce cas précis (Figure IV.25.), il est facile d'éliminer les modèles à deux paramètres (Langmuir I et II). Ici, une quantité plus importante ($2 \mu\text{l}$) avait été injectée pour avoir une idée du comportement à plus forte concentration de ce C.O.V sur AcLU. On note que Langmuir I et II simulent correctement l'expérience aux faibles concentrations alors qu'aux fortes concentrations, ce sont les modèles de Freundlich, Toth et Redlich-Peterson qui se rapprochent le plus des points expérimentaux. Pour choisir entre les modèles sélectionnés, il est nécessaire d'affiner avec les valeurs exactes obtenues dans les tableaux, ce qui nous a

permis alors de porter notre choix sur le modèle de Redlich-Peterson qui semblait être celui dont la valeur s'éloignait le moins de l'expérience. Mais ce choix reste arbitraire. Toutefois, il est intéressant de relever, que l'on choisisse RP ou T, cette valeur de la quantité maximale reste supérieure à celle de CECA.

Le choix du modèle n'est pas apparu toujours aussi délicat comme le montre l'exemple présenté dans la Figure IV.26.

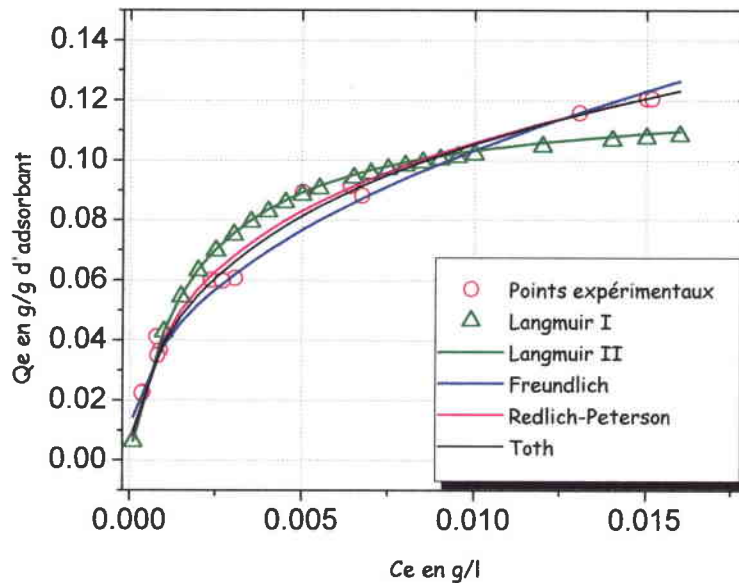


Figure IV.26. : Exemple de représentation des modélisation de la Méthyl Ethyl Cétone sur AcLU70 à 110°C.

Pour la méthyl éthyl cétone sur AcLU70, on voit que les modèles de Redlich-Peterson et Toth sont très proches, et d'ailleurs cela se répercute sur les valeurs de la quantité maximale adsorbée (elles sont de 0,385g/g et 0,443g/g pour RP et T respectivement). Tout comme précédemment ces valeurs sont supérieures à celle de CECA. Par conséquent on peut en déduire que nous ne faisons pas une grande erreur en prenant un modèle plutôt que l'autre. Il faut noter que comme dans la majorité des cas, seules les faibles concentrations ont été injectées.

Après cet exemple de détermination des quantités maximales adsorbées, on peut porter des remarques sur les modèles eux-mêmes.

Langmuir (I et II) donnent une bonne interprétation des isothermes mais seulement aux très faibles concentrations. Cette inadéquation avec les résultats découle des hypothèses éloignées

de la réalité posées dans ces modèles (homogénéité énergétique de la surface, non interaction des molécules entre elles lors du phénomène d'adsorption).

Remarque.

La constante K_f dans l'équation de **Freundlich** est proportionnelle à la surface spécifique ce qui signifie que plus K_f sera grand, plus la S_{BET} sera importante et plus grande sera la quantité maximale adsorbée.

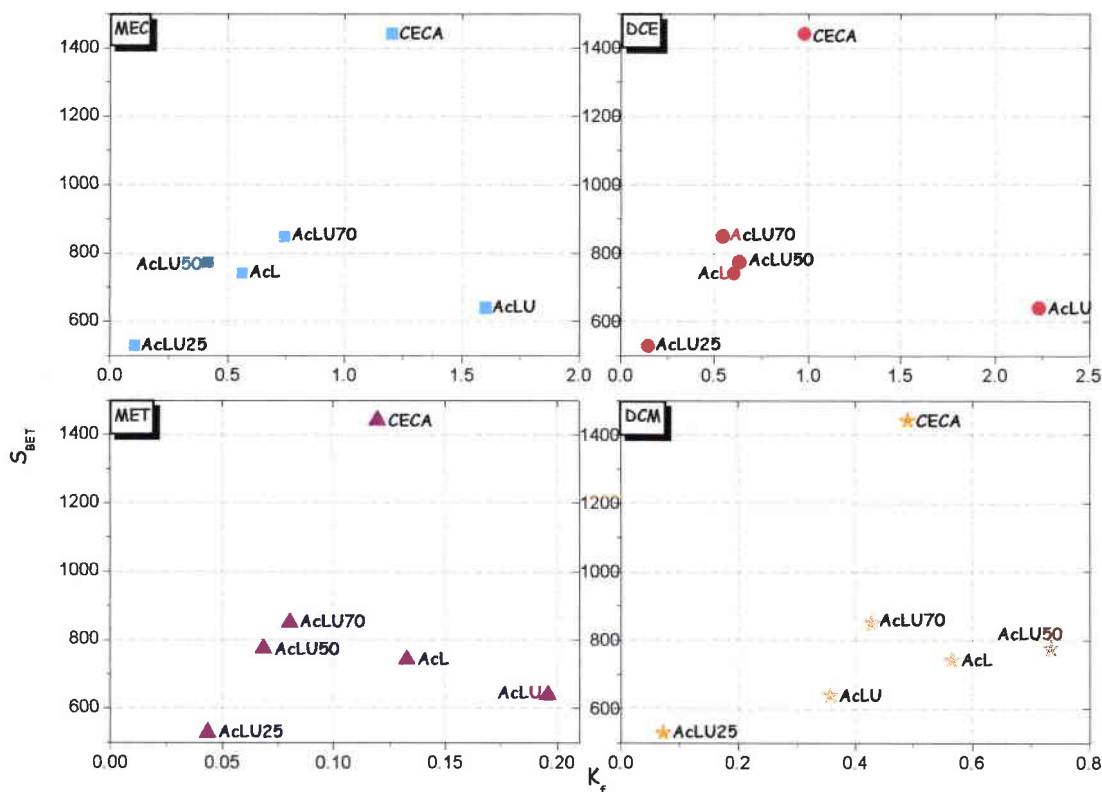


Figure IV. 27. : Evolution de K_f , constante de Freundlich, suivant la surface spécifique pour chacun des 4 C.O.V.

Deux types de corrélations semblent évidentes (Figure IV. 27.) :

- entre les charbons ayant subit le même taux d'usure lors de l'activation (AcL-AcLU-AcLU50)
- et entre les charbons issus du même traitement chimique mais ayant subi un taux d'usure croissant lors de l'activation (AcLU25-AcLU50-AcLU70).

On s'aperçoit que pour la famille issue du traitement chimique à l'urée dans un rapport (1/1) puis avec un taux d'usure croissant cela est vérifiée sauf pour les composés chlorés. De la

même façon, on note une évolution similaire suivant que l'on passe de AcLU50 à AcL puis à AcLU (matériaux activés avec le même taux d'usure) pour les solutés contenant de l'oxygène alors que les chlorés ne suivent pas cette règle.

Le DCM présente un comportement particulier, et ne semble s'intégrer à aucune de nos conclusions sans doute du fait de sa forte volatilité par rapport aux autres solutés.

Enfin le modèle de **Freundlich** donne souvent une bonne approximation par rapport à nos valeurs expérimentales ; ce modèle traduit l'hétérogénéité des énergies d'adsorption mais ne nous donne pas accès directement aux quantités maximales adsorbées. C'est pour cette raison que nous avons complété l'application des modèles par celui de Redlich-Peterson et de Toth qui simulent correctement l'adsorption sur les charbons actifs, dans notre cas. Cependant il faut tenir compte du fait que ces modélisations font intervenir 3 paramètres et bien naturellement, plus il y aura de paramètres, meilleure en sera la simulation. Ces deux équations caractérisent aussi l'hétérogénéité.

Notre étude portant sur le travail en dilution infinie, nous nous sommes limités aux petits volumes injectés (entre 0,1 et 0,8µl). Or il aurait été judicieux d'élaborer une ou deux manipulations sur des volumes plus élevés de sondes dans le but de se faire une idée du comportement des matériaux à plus grande échelle. De ce fait, nous aurions pu avoir un aperçu de la forme de l'isotherme entière ; en particulier le palier n'est pas atteint dans notre gamme d'étude dans la majorité des cas.

II.3. Quantités maximales adsorbées.

Elles sont déterminées à partir des paramètres des modèles de la littérature. Suivant l'échantillon analysé ce seront les modèles de Redlich-Peterson ou de Toth qui nous donneront la meilleure approximation de la quantité maximale adsorbée. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau IV.9.), en les exprimant par le rapport :

$$\text{capacité d'adsorption par rapport à CECA} = \frac{Q_{\max(\text{charbon}X)}}{Q_{\max \text{ de CECA}}$$

Tableau IV.9. : Capacité d'adsorption par rapport au matériau de référence CECA.

	MEC	DCE	MET	DCM
CECA	1 (RP)	1 (RP)	1 (RP)	1 (T)
AcLU	2 (T)	5 (RP)	1,36 (RP)	0,83 (RP)
AcLU25	0,66 (L ₂)	2 (T)	0,36 (RP)	0,5 (L ₁ et 2)
AcLU50	1,33 (L ₂)	5 (RP)	0,55 (RP)	0,83 (L ₁ et 2)
AcLU50 à 140°C	1 (L ₁)	7,4 (RP)	0,48 (RP)	2,82 (RP)
AcLU70	12,66 (RP)	3,8 (T)	0,72 (RP)	3 (RP)
AcLU70 à 140°C	6,66 (RP)	2,4 (RP et T)	0,36 (RP)	2,16 (T)
AcL	10 (T)	7,6 (RP)	1,18 (RP)	7,96 (RP)
AcL à 140°C	4,36 (T)	3,2 (RP)	0,36 (RP)	1,83 (RP et T)
AcL lavé	10 (RP)	9,4 (T)	0,91 (RP)	0,66 (L ₁ et 2, RP)

(Rappel : L₁ : Langmuir I ; L₂ : Langmuir II ; RP : Redlich-Peterson ; T : Toth)

En prenant comme référence le matériau commercialisé, nous pouvons montrer pour chacun des solutés étudiés, le C.A qui aura une meilleure capacité d'adsorption par rapport à celle de CECA :

- pour MEC : on remarque que AcLU70 et AcL ont des capacités d'adsorption nettement supérieures à CECA dans nos conditions d'étude et AcLU50 s'avère aussi meilleur adsorbant que CECA
- pour DCE : tous les charbons à base de lignite sont meilleurs adsorbants que CECA
- pour MET : seul AcLU et AcL présenteront des capacités supérieures d'adsorption
- pour DCM : AcL et AcLU70 seront meilleurs adsorbants que CECA.

Dans ce tableau, les valeurs pour l'étude à 140°C sont également indiquées pour rappeler l'effet de la température : une augmentation de celle-ci fait diminuer les quantités maximales adsorbées, c'est une confirmation des observations faites dans le paragraphe II.1.3. (p.139).

Il apparaît donc clairement que par rapport aux solutés sélectionnés, les échantillons préparés sont de meilleurs adsorbants que CECA, cela nous amène à des perspectives intéressantes de propriétés applicatives à valeur d'usage de nos échantillons. Il reste cependant à aborder le problème de la sélectivité et de manière prédictive lorsqu'on aura à traiter des mélanges de C.O.V.

III. Conclusion.

La détermination des isothermes d'adsorption ainsi que leur modélisation représentent des outils essentiels pour juger des capacités d'adsorption d'un charbon actif.

Par rapport à un des objectifs principaux de notre étude, le tracé des isothermes est une étape importante dans le sens où plus la différence entre deux isothermes sera grande et plus on pourra s'attendre à une séparation sélective des composés²².

Par rapport à cette remarque, il apparaît clairement que le couple MET / DCM sera facilement séparable sur les charbons étudiés. Alors que pour le couple MEC / DCE au vue des isothermes et dans nos conditions, c'est à dire à très faible concentrations en solutés, cela semble plus difficile mais nous montrerons par la détermination du coefficient de sélectivité (chapitre V) que cette séparation restera possible.

De nombreux paramètres peuvent expliquer les différences observables au niveau des isothermes lorsqu'on se place du point de vue des propriétés des C.O.V :

- la masse molaire,
- la température d'ébullition,
- la réfraction molaire....

Par contre au niveau des caractéristiques des C.A, il est possible de faire varier de nombreux paramètres pour obtenir de meilleurs résultats :

- la porosité : on a pu voir qu'un taux d'usure de 25% lors de l'activation n'est pas suffisant pour apporter à nos charbons des qualités meilleures que le charbon commercialisé.
- la température : une augmentation de celle-ci va réduire l'affinité entre l'adsorbant-adsorbat et donc diminuer les capacités d'adsorption.
- les fonctions de surface comme on a pu le voir dans le chapitre III.

D'autres paramètres comme l'influence du taux de cendres que nous avons déjà évoqué, pourraient faire l'objet d'une étude, il faudra pouvoir travailler avec des échantillons sans cendre pour voir les différences. Il en est de même pour l'influence de l'humidité dont l'étude est en cours d'élaboration au laboratoire afin de travailler sous air contenant différents taux d'humidité. En effet dans les cas réels, l'air est souvent chargé en eau et cela influe sur le phénomène d'adsorption comme l'ont montré de nombreux auteurs^{23,24,25}.

Concernant les résultats apportés par la modélisation des équilibres d'adsorption, ils sont valides principalement pour les modèles à 3 paramètres (Redlich-Peterson et Toth) et celui de

Freundlich. Ces équations donnent une bonne simulation et montrent que nos échantillons sont essentiellement caractérisés par une hétérogénéité des énergies d'adsorption.

Outre ces propriétés d'adsorption, un C.A peut être caractérisé par les interactions qu'il est capable de fournir ; pour cette détermination, nous allons appliquer le modèle défini, par ABRAHAM et al. : Linear Solvation Energy Relationships.

En plus de ces informations, dans le chapitre suivant nous aborderons la sélectivité qui confère aux C.A des propriétés très intéressantes par rapport à la séparation et la récupération de certains polluants au niveau industriel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES,

- ¹ I.N.R.S., fiches toxicologiques n°54 (dichloro 1,2- méthane), n°5 (méthanol), n°14 (2-butanone), n°34 (dichlorométhane), 1997.
- ² M. NARDIN, H. BALARD, E. PAPIRER, Carbon, 1990, 28, 1, 43-48
- ³ E. PAPIRER, E. BRENDLE, F. OZIL, H. BALARD, Carbon, 1999, 37, 1265-1274.
- ⁴ F. J. LOPEZ-GARZON, M. PYDA, M. DOMINGO-GARCIA, Langmuir, 1993, 9, 2, 531-536.
- ⁵ S. M. STEINBERG, D. K. KREAMER, Environmental, Science and Technology, 1993, 27, 5, 883-888.
- ⁶ C. DEMATHIEU, M. M. CHEHIMI, J. F. LIPSKIER, Sensors and Actuators B, 2000, 62, 1-7.
- ⁷ J. F. K. HUBER, R. G. GERRITSE, Journal of Chromatography, 1971, 58, 137-158.
- ⁸ GREGG, STOCK, D. H. Desty (Editor), Gas chromatography 1968, Butterworth, London, 1958, p.90.
- ⁹ K. E. NOLL, V. GOURANIS, W. HOU, Adsorption Technology for Air and water pollution control, 1992, LEWIS Publishers Ed., INC, USA.
- ¹⁰ P. MOCHO, Thèse de l'Université de Pau et des pays de l'Adour, 1994.
- ¹¹ M. BAUDU, Thèse de l'Université de Rennes I, 1990.
- ¹² E. CHENU, Thèse de l'Université de Rennes, 1997.
- ¹³ Y. TAKEUCHI, A. SHIGETA, Journal of Chemical Engineering of Japan, 1991, 24, 4, 411.
- ¹⁴ F. PAYOT, Thèse de l'Université de Nancy I, 2000.
- ¹⁵ P. LE CLOIREC, C. GUERNION, B. BENKARKA, G. MARTIN, Sciences de l'eau, 1986, 5, 259-272.
- ¹⁶ TSAR V2.31, Oxford Molecular Ltd, Magdalen Centre, Oxford Science park, Sandford-on-Thames, Oxford OX4 4GA, England, 1995.
- ¹⁷ Mac KAY, Journal of Chemical Technologies Biotechnologies, 1982, 32, 759-772.
- ¹⁸ H. FREUNDLICH, W. HELLER, Journal of Chemical Society, 1939, 61, 2228.
- ¹⁹ D. S. FARRIER, A. L. HINES, S. W. WANG, Journal of Colloid and Interface Science, 1979, 69, 2, 233-237.
- ²⁰ A. ITAY, N. KATO, J. YAMAMOTO, K. I. OKAMOTO, Journal of Chemical Engineering of Japan, 1984, 17, 389-395.

-
- ²¹ J. **TOTH**, *Isotherms equations for monolayer adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces*, Fundamentals of adsorption, A. L. Mayers, G. Belfort, United engineering trustees, 1984, 657-665.
- ²² H. **JARVELIN**, J. R. **FAIR**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 2201-2207.
- ²³ K. U. **GOSS**, S. J. **EISENREICH**, *Environmental Sciences Technology*, 1996, 30, 2135-2142.
- ²⁴ E. **BIRON**, M. J. B. **EVANS**, *Carbon*, 1998, 36, 7, 1191-1197.
- ²⁵ F. **DELAGE**, P. **PRE**, P. **LE CLOIREC**, *Journal of environmental engineering*, 1999, 1160-1167.

CHAPITRE V

Equation L.S.E.R

Prévision de la sélectivité

SOMMAIRE.*L'équation L.S.E.R - Prévission de la sélectivité des C.A.*

Introduction.....	156
I. La méthode L.S.E.R : partie descriptive.....	157
<i>I.1. Rappel.....</i>	<i>157</i>
<i>I.2. Application du modèle.....</i>	<i>158</i>
I.2.1. Choix des sondes et données expérimentales.....	158
I.2.2. Etude à 108°C.....	160
I.2.2.1. Résultats.....	160
I.2.2.2. Interprétation chimique des coefficients L.S.E.R.....	161
I.2.3. Etude à 138°C.....	162
I.2.3.1. Résultats.....	162
I.2.3.2. Discussion – influence de la température.....	162
<i>I.3. Conclusions.....</i>	<i>163</i>
II. Détermination du comportement : partie prédictive.....	163
<i>II.1. Définition de la sélectivité.....</i>	<i>163</i>
<i>II.2. Résultats et discussion.....</i>	<i>164</i>
II.2.1. MEC / DCE à 108°C :.....	165
II.2.2. MET / DCM à 108°C :.....	167
II.2.3. MET / DCM et MEC / DCE à 138°C.....	169
III. Conclusion.....	170
BIBLIOGRAPHIE.....	171

CHAPITRE V :
L'EQUATION L.S.E.R
PREVISION DE LA SELECTIVITE DES C.A

Introduction.

Une revue brève de l'élaboration de ce modèle L.S.E.R (Linear Solvation Energy Relationships) d'ABRAHAM a été donnée dans la partie bibliographique de ce manuscrit. De nombreux auteurs ont étudié les interactions soluté-matériau. Dans ce type d'approche afin de caractériser les interactions moléculaires impliquées dans l'adsorption de Composés Organiques Volatils par un matériau solide, de nombreuses tentatives ont été faites afin de convertir des données macroscopiques et microscopiques^{1,2,3,4,5} sur les interactions soluté-adsorbant. L'équation générale L.S.E.R d'Abraham a été retenue car parmi toutes ces approches, elle permet de décliner de manière plus complète des données macroscopiques tels que le coefficient de partage gaz-solide entre un C.O.V et un matériau adsorbant. Ainsi, ce coefficient est décomposé en 5 termes d'interactions qui regroupent les interactions de dispersion (force de London), les interactions de dipolarité et polarisabilité (respectivement les forces de Keesom et Debye) et les interactions de type spécifiques (donneurs et accepteurs de liaison hydrogène). Cette équation⁶ a été précédemment employée pour caractériser divers matériaux tels que les liquides purs⁷, les polymères⁸, les matériaux biologiques⁹, les pétroles bruts^{10,11}, et les adsorbants¹².

L'approche L.S.E.R a permis sur ces matériaux d'obtenir des données quantitatives d'interactions à partir de coefficients de partage obtenus par la méthode d'élution du point caractéristique. Cette méthode présente aussi l'avantage de nécessiter un matériel simple tel qu'un chromatographe en phase gazeuse. Ceci permet alors de travailler avec précision sur une gamme de température assez importante (de la température ambiante à 350°C).

I. La méthode L.S.E.R : partie descriptive.

I.1. Rappel.

L'équation L.S.E.R est définie de la manière suivante :

$$\log_{10} SP = \text{cste} + r R_2 + s\pi_2^H + a \Sigma\alpha_2^H + b\Sigma\beta_2^H + l\log_{10}L^{16}.$$

SP (solvation parameter), est une propriété du soluté donné sur un adsorbant donné telle une donnée de rétention (temps de rétention corrigé, volume de rétention) du soluté. Dans notre cas, *K*, coefficient de partage gaz/solide, a été utilisé puisqu'il représente bien le phénomène d'adsorption compte tenue de la forte asymétrie des pics chromatographiques :

$$K = \frac{C_s}{C_m} \text{ avec } C_m \rightarrow 0$$

avec C_s et C_m représentant respectivement la concentration du C.O.V dans le matériau adsorbant (phase stationnaire) et la concentration dans la phase gazeuse.

Ce coefficient de partage *K* est déterminé à dilution infinie, c'est-à-dire en utilisant la partie linéaire des isothermes (domaine de Henry). De ce fait, on peut négliger les interactions des molécules dans la phase gazeuse aussi bien que les interactions entre les molécules adsorbées voisines. Par conséquent, les coefficients de partage déterminés dans des conditions de dilution infinie représentent les interactions entre les adsorbats et la surface de l'adsorbant. Ces coefficients sont calculés grâce à la méthode d'Elution du Point Caractéristique (Chapitre IV). Les isothermes ainsi obtenues sont linéaires ou de type I dans la gamme de concentration étudiée.

Données des solutés injectés : constantes caractérisant les solutés encore appelés descripteurs.

Toutes ces données ont été déterminées expérimentalement à 25°C et elles découlent toutes de mesure d'équilibre thermodynamique sauf pour R_2 qui est une mesure d'indice de réfraction :

R_2 : excès de réfraction molaire¹³

π_2^H : paramètre de dipolarité / polarisabilité¹⁴

$\Sigma\alpha_2^H$: mesure l'acidité par pont hydrogène⁹

$\Sigma\beta_2^H$: mesure la basicité par pont hydrogène⁹

L^{16} : coefficient de partage sur le n-hexadécane à 298K⁶

Données expérimentales : constantes caractérisant les charbons actifs.

r : aptitude à interagir avec les solutés polarisables

s : mesure des interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit

a : basicité par liaison hydrogène ou accepteur de proton par liaison hydrogène

b : acidité par liaison hydrogène ou donneur de proton par liaison hydrogène

l : aptitude à former une cavité et à donner des interactions de dispersion.

1.2. Application du modèle.

1.2.1. Choix des sondes et données expérimentales.

Le choix des sondes est réalisé afin d'avoir une grande diversité d'un point de vue structure chimique et par voie de conséquence pour couvrir une gamme importante de valeurs des descripteurs.

Dans la plupart des études sur les phases stationnaires, le nombre de sondes est très important, cependant il est reconnu qu'un nombre de sondes beaucoup plus faible permettrait d'arriver au même résultat, comme le montre LI et al. qui utilisent uniquement 9 sondes¹⁵.

Dans notre cas, nous avons sélectionnés une quinzaine de sondes ainsi que les 4 *C.O.V tests* (MET/DCM – MEC/DCE) étudiés.

La sélection des sondes est réalisée par Analyse en Composante Principale afin d'optimiser le nombre de solutés injectés tout en minimisant les valeurs des coefficients de corrélation entre les différents descripteurs. Ceci permet de tester au mieux toutes les interactions. La seconde étape consiste en l'édition de matrice de corrélation dans le but de vérifier que les corrélations entre les différents descripteurs (R_2 , π_2^H , $\Sigma\alpha_2^H$, $\Sigma\beta_2^H$, $\log_{10}L^{16}$) soient les plus petits possibles afin de tester au mieux chacune des interactions moléculaires.

Tableau V.1. : Descripteurs de sondes sélectionnées et des C.O.V retenus.

Noms	Formule	R ₂	π_2^H	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\log_{10}L^{16}$
n-pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	0	0	0	0	2,162
Tétrachlorométhane	CCl ₄	0,458	0,38	0	0	2,823
Trichlorométhane	CHCl ₃	0,425	0,49	0,15	0,02	2,480
Propanone	CH ₃ COCH ₃	0,179	0,7	0,04	0,49	1,696
Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	0,217	0,36	0,33	0,56	2,338
Diéthyléther	(C ₂ H ₅) ₂ O	0,041	0,25	0	0,45	2,015
Acétate d'éthyle	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	0,106	0,62	0	0,45	2,314
Hex-1ène	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂	0,078	0,08	0	0,07	2,572
Trifluoro-2,2,2 Ethanol	CF ₃ CH ₂ OH	0,015	0,60	0,57	0,25	1,225
Hexafluoro-isopropanol	(CF ₃) ₂ CHOH	- 0,240	0,55	0,77	0,10	1,392
1-Nitropropane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂	0,242	0,95	0	0,31	2,894
Nitroéthane	CH ₃ CH ₂ NO ₂	0,270	0,95	0,02	0,33	2,414
Benzène	C ₆ H ₆	0,610	0,52	0	0,14	2,786
Toluène	CH ₃ C ₆ H ₅	0,601	0,52	0	0,14	3,325
Thiophène	C ₄ H ₄ S	0,687	0,56	0	0,15	2,819
Méthanol (*)	CH ₃ OH	0,278	0,44	0,43	0,47	0,970
Dichlorométhane (*)	CH ₂ Cl ₂	0,387	0,57	0,10	0,05	2,019
Méthyl Ethyl Cétone (*)	CH ₃ COC ₂ H ₅	0,166	0,70	0	0,51	2,287
1,2-dichloroéthane (*)	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,416	0,64	0,10	0,11	2,573

(*) ces sondes ne sont pas utilisées dans la détermination du modèle L.S.E.R.

Pour cette étude, les conditions expérimentales sont les suivantes : une granulométrie contrôlée de 150-250 μ m, une quantité de charbon introduite dans la colonne chromatographique de l'ordre de 30mg, un débit en gaz vecteur de 40 ml/min. Les mesures sont réalisées en isotherme à 108°C et à 138°C ($\pm 0,1^\circ$ C).

Les échantillons suivants ont été étudiés :

- CECA, C.A commercial choisit comme référence qui a subi une activation chimique
- AcL, AcLU50 et AcLU70 : pour mettre en évidence d'une part, l'effet de l'enrichissement à l'azote (comparaison entre AcL et AcLU50 ayant subi un même taux d'usure de 50%) et d'autre part, l'influence du taux d'usure (comparaison de deux échantillons AcLU50 et AcLU70).

I.2.2. Etude à 108°C.**I.2.2.1. Résultats.**

Les modèles obtenus pour les matériaux étudiés sont :

$$CECA : \log_{10} K_{\text{exp}} = -2,69 - 1,58 R_2 + 2,47 \Sigma\alpha_2^H + 1,83 \Sigma\beta_2^H + 1,63 \log_{10}L^{16}$$

Coefficient de corrélation $r = 0,903$

Fischer = 45,6

Ecart type de la régression = 0,258

n (nombre de mesures) = 56

AcL (lignite simplement activé) :

$$\log_{10} K_{\text{exp}} = -1,08 - 1,82 R_2 + 1,43 \log_{10}L^{16}$$

Coefficient de corrélation $r = 0,900$

Fischer = 74,52

Ecart type de la régression = 0,250

n (nombre de mesures) = 38

$$AcLU50 : \log_{10} K_{\text{exp}} = 0,422 + 0,834 \Sigma\alpha_2^H + 0,379 \log_{10}L^{16}$$

Coefficient de corrélation $r = 0,888$

Fischer = 63,51

Ecart type de la régression = 0,099

n (nombre de mesures) = 37

$$AcLU70 : \log_{10} K_{\text{exp}} = - 0,943 R_2 + 0,325 \Sigma\alpha_2^H + 0,794 \log_{10}L^{16}$$

Coefficient de corrélation $r = 0,816$

Fischer = 1133,28

Ecart type de la régression = 0,206

n (nombre de mesures) = 49

Tous les modèles ont été retenus, en ne conservant que les coefficients possédant un paramètre de confiance supérieur ou égal à 95%. Ces équations sont satisfaisantes d'un point

de vue statistique avec des coefficients de corrélation entre les valeurs des logarithmes décimaux des coefficients de partage calculés et expérimentaux de l'ordre de 0,9.

I.2.2.2. Interprétation chimique des coefficients L.S.E.R.

L'analyse des quatre équations de L.S.E.R est en accord avec les propriétés connues des échantillons carbonés rassemblés dans les tableaux II.3. p.77 et II.4. p.83. Pour les matériaux étudiés, le coefficient s de dipolarité n'est pas statistiquement significatif. Les autres coefficients apparaissent dans les modèles étudiés. Pour ce type de matériau l et r se sont révélés significatifs, ce qui a déjà été observé pour les matériaux carbonés tels que les graphites¹² ou les fullerenes¹⁶.

a) Le matériau de référence CECA.

On note que le paramètre représentant les interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit n'est pas significatif pour ce matériau, alors que les constantes a et b sont présentes dans des proportions importantes, ce qui suggère que cet adsorbant a un caractère acide et basique. Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse centésimale, ce C.A contenant 9% d'oxygène dans sa structure et étant activé à l'acide phosphorique (1%), d'où la présence simultanée du caractère acide et basique dans le modèle L.S.E.R. La valeur négative de r , décrivant l'aptitude à interagir avec les solutés polarisables, est lié à des phénomènes de répulsions électroniques se produisant avec ce type de matériaux^{16,12,17}.

b) L'influence de l'introduction d'azote pour un même taux d'usure : comparaison de AcL et AcLU50. AcL est représenté principalement par des interactions de dispersion alors que le coefficient représentatif des liaisons hydrogène n'intervient pas par rapport à AcLU50. AcL n'est pas représenté par des liaisons de type hydrogène du fait que les pourcentages d'oxygène et d'azote sont faibles (1,79% pour N et 6,62% pour O). Ceci semble cohérent avec le fait que ce matériau n'a pas été traité chimiquement (enrichissement à l'azote).

c) L'influence du taux d'usure : les charbons AcLU50 et AcLU70 sont traités chimiquement de la même façon mais sont activés avec des taux d'usure croissants. Ces deux charbons sont caractérisés par la basicité, ce qui est en corrélation avec le traitement chimique qu'ils ont subi avec l'urée et donc l'introduction d'azote (% N passant de 2,95 à 2,21 de AcLU50 à AcLU70). Avec l'augmentation du taux d'usure, on remarque la diminution prévisible du paramètre de basicité et l'augmentation du paramètre de dispersion.

Afin de montrer l'influence de la température sur les résultats obtenus, nous avons réalisé les mêmes manipulations mais à une température supérieure qui a été fixée à 138°C. Ces résultats sont présentés ci-après.

I.2.3. Etude à 138°C.

I.2.3.1. Résultats.

Dans ce cas, seuls AcL et AcLU70 ont été analysés. Les résultats suivants ont été obtenus :

Pour le charbon AcL (lignite simplement activé) :

$$\log_{10} K_{\text{exp}} = -1,11 - 1,22 R_2 + 1,17 \log_{10} L^{16}$$

$$\text{Coefficient de corrélation } r = 0,925$$

$$\text{Fischer} = 98,71$$

$$\text{Ecart type de la régression} = 0,180$$

$$n (\text{nombre de mesures}) = 36$$

Pour le charbon AcLU70 :

$$\log_{10} K_{\text{exp}} = -0,341 - 0,832 R_2 + 0,686 \log_{10} L^{16}$$

$$\text{Coefficient de corrélation } r = 0,914$$

$$\text{Fischer} = 116,6$$

$$\text{Ecart type de la régression} = 0,119$$

$$n (\text{nombre de mesures}) = 54$$

I.2.3.2. Discussion – influence de la température.

Comme attendu, les paramètres d'interactions sont plus faibles à 138°C qu'à 108°C. Cette observation est un élément supplémentaire de la validation de l'approche L.S.E.R. On constate l'évolution des coefficients des C.A vers la valeur 0. Cette tendance s'explique par le fait que l'augmentation de la température conduit à l'augmentation de l'agitation thermique qui perturbe les interactions moléculaires. Par exemple pour AcLU70, le paramètre de basicité (α) devient non significatif à 138°C, ce coefficient étant déjà faible à 108°C.

1.3. Conclusions.

L'application de ce modèle L.S.E.R, permet tout particulièrement de décomposer les coefficients de partage en données microscopiques telles que les interactions moléculaires dans le processus d'adsorption entre un soluté en phase gazeuse et un matériau à l'état solide. Grâce aux données chromatographiques de rétention recueillies pour l'étude des isothermes d'adsorption (chapitre IV), nous avons, après modélisation par cette méthode, accès à des paramètres caractérisant les adsorbants étudiés à une température donnée. Cette méthode s'avère un complément d'information par rapport aux techniques précédemment appliquées (XPS, IR). Ces dernières nous donnent des informations intervenant sur les fonctions de surface. Ici on obtient un résultat en terme d'interactions et donc de comportement des C.A. On remarque par exemple pour l'étude à 110°C que les C.A analysés présentent des équations totalement différentes. Ils diffèrent les uns des autres dans le type et dans l'intensité des interactions moléculaires, de ce fait on peut s'attendre subséquemment à des comportements différents en terme de sélectivité.

Ce modèle permet une prédiction de la sélectivité qu'il est nécessaire de connaître lorsqu'on désire utiliser un C.A dans un but de séparer des polluants.

II. Détermination du comportement : partie prédictive.

II.1. Définition de la sélectivité.

Grâce aux modèles obtenus nous pouvons prédire la sélectivité, notée α , qui est un facteur important dans le domaine de l'abattement et / ou de la récupération des C.O.V. On définit la sélectivité d'un adsorbant vis-à-vis d'un couple A/B de C.O.V de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{K_A}{K_B}$$

où A et B représentent un C.O.V – K : le coefficient de partage.

on peut donc écrire que $\log_{10}(\alpha) = \log_{10}K_A - \log_{10}K_B$

ce qui, en combinant les paramètres L.S.E.R des deux C.O.V A et B, permet d'obtenir l'équation suivante qui traduit la sélectivité modélisée d'un matériau vis-à-vis d'un couple de polluants gazeux :

$$\log_{10}(\alpha) = r(R_{2(A)} - R_{2(B)}) + s(\pi_2^H(A) - \pi_2^H(B)) + a(\Sigma\alpha_2^H(A) - \Sigma\alpha_2^H(B)) + b(\Sigma\beta_2^H(A) - \Sigma\beta_2^H(B)) + l(\log_{10}L^{16}(A) - \log_{10}L^{16}(B))$$

II.2. Résultats et discussion.

Les résultats expérimentaux et calculés obtenus sont regroupés dans le Tableau V.2. à Tableau V.4.

Tableau V.2. : Valeurs des coefficients de partage modélisés et expérimentaux à 108°C.

		CECA		AcL		AcLU50		AcLU70	
		log ₁₀ K	log ₁₀ K	log ₁₀ K	log ₁₀ K	log ₁₀ K	log ₁₀ K	log ₁₀ K	log ₁₀ K
		mod	exp	mod	exp	mod	exp	mod	exp
108°C	MET	0,374	-0,223	0,199	-0,231	1,150	0,230	0,647	0,405
	DCM	0,328	0,286	1,103	0,622	1,270	0,490	1,270	0,994
	MEC	1,709	1,321	1,888	1,999	1,290	1,454	1,659	1,776
	DCE	1,295	0,926	1,842	1,815	1,480	1,530	1,683	1,464

Tableau V.3. : Valeurs des coefficients de partage modélisés et expérimentaux à 138°C.

		AcL		AcLU70	
		log ₁₀ K _{mod}	log ₁₀ K _{exp}	log ₁₀ K _{mod}	log ₁₀ K _{exp}
138°C	MET	-0,314	-0,768	0,093	-0,515
	DCM	0,780	0,376	0,722	0,184
	MEC	1,363	1,410	1,089	1,079
	DCE	1,393	1,147	1,078	0,918

Tableau V.4. : Valeurs du facteur de sélectivité expérimental et modélisé pour différents charbons.

		CECA		AcL		AcLU50		AcLU70	
		α_{mod}	α_{exp}	α_{mod}	α_{exp}	α_{mod}	α_{exp}	α_{mod}	α_{exp}
108°C	MET / DCM	1,11	0,31	0,05	0,14	0,76	0,55	0,24	0,26
	MEC / DCE	2,59	2,48	1,11	1,53	0,65	0,83	0,95	2,05
138°C	MET / DCM			0,08	0,07			0,24	0,20
	MEC / DCE			0,93	1,83			1,03	1,45

On rappelle que α doit être différent de l'unité pour que l'on observe le phénomène de sélectivité :

- si $\alpha > 1$ alors ce sera le premier soluté (A) du couple qui sera le plus retenu,
- si $\alpha < 1$ alors ce sera le second soluté (B) du couple qui sera le plus retenu.

II.2.1. MEC / DCE à 108°C :

- Par rapport à ce couple on peut affirmer que **CECA** est sélectif. Cette observation est confirmée par les chromatogrammes présentés (figure 1 – Annexe 1). D'après la définition précédente, MEC est préférentiellement retenu sur CECA parce que ce C.O.V est basique ($\Sigma\beta_2^H=0,51$) et que le matériau étudié CECA est acide ($b=1,83$). Afin de mettre en évidence l'importance de tel ou tel type d'interactions intervenant dans le processus d'adsorption C.O.V.-adsorbant, chaque terme d'interaction moléculaire a été calculé pour les 4 C.O.V test. Ces résultats sont présentés dans le Tableau V.5. Ceux-ci montrent bien l'importance du terme d'interaction $b\Sigma\beta_2^H$ entre MEC et CECA, qui représente environ 20% des interactions¹⁸.
- En ce qui concerne **AcL**, sa sélectivité vis-à-vis de ce couple est plutôt faible par rapport à CECA. D'après le Tableau V.5. et l'équation obtenue pour ce matériau, seuls deux termes d'interaction sont retenus lors du processus d'adsorption, rR_2 et $\text{llog}_{10}L^{16}$ avec des effets de compensation.
- Pour **AcLU50**, on remarque que les deux termes d'interactions $a\Sigma\alpha_2^H$ et $\text{llog}_{10}L^{16}$ ont des valeurs voisines pour les deux C.O.V, d'où le caractère peu sélectif de ce matériau. DCE est préférentiellement adsorbé (figure 3 – Annexe 1) car il possède un caractère faiblement acide ($\Sigma\alpha_2^H=0,1$), le matériau AcLU50 étant basique ($a=0,834$).

- Enfin **AcLU70**, possède un coefficient de basicité ($\alpha=0,325$) faible et un coefficient de dispersion I qui a augmenté par rapport à **AcLU50**. Le taux d'usure croissant semble avoir diminué l'aptitude du matériau à donner des interactions de type polaire et augmenté les interactions non polaires. De ce fait, le matériau a un comportement intermédiaire entre celui de **AcL** et d'**AcLU50** et par conséquent il s'avère peu sélectif pour le couple **MEC/DCE**.

Comparé à **AcL**, l'enrichissement en azote par l'intermédiaire du traitement à l'urée (**AcLU50**) induit une inversion de la sélectivité vis-à-vis de **MEC / DCE** comme on le voit pour les valeurs expérimentales et modélisées (Tableau V.4.). Donc, le modèle montre bien que par le traitement à l'urée, le matériau devient basique et tend à retenir davantage **DCE** qui est faiblement acide.

On peut également noter que **CECA** est plus sélectif que les trois lignites activés et que la cétone (**MEC**) est préférentiellement adsorbée. Le traitement à l'azote n'est pas suffisant pour distinguer efficacement ce **C.O.V** de ce mélange (**MEC/DCE**) mais, cependant cela mène à une modification du comportement sélectif. Comme **LAHAYE**¹⁹ l'a déjà montré, la morphologie poreuse d'un matériau est le paramètre principal impliqué dans l'adsorption gaz-solide et les propriétés chimiques de surface ne sont pas essentielles. Néanmoins, la modification des groupes fonctionnels de surface induit des changements de comportement d'un matériau poreux et la chimie de surface sont assez importantes dans le processus d'adsorption comme on le note dans cette étude.

Tableau V.5. : Termes d'interaction lors de l'adsorption des 4 C.O.V sélectionnés par les différents C.A analysés.

		Température d'étude : 108°C.				
		rR_2	$s\pi_2^H$	$a\Sigma\alpha_2^H$	$b\Sigma\beta_2^H$	$l\log_{10}L^{16}$
CECA	MEC	- 0,262	0	0	0,933	3,728
	DCE	- 0,657	0	0,247	0,201	4,194
	MET	- 0,439	0	1,062	0,860	1,581
	DCM	- 0,611	0	0,247	0,092	3,291
AcL	MEC	- 0,302	0	0	0	3,270
	DCE	- 0,757	0	0	0	3,679
	MET	- 0,506	0	0	0	1,387
	DCM	- 0,704	0	0	0	2,887
AcLU50	MEC	0	0	0	0	0,867
	DCE	0	0	0,083	0	0,975
	MET	0	0	0,359	0	0,368
	DCM	0	0	0,083	0	0,765
AcLU70	MEC	- 0,157	0	0	0	1,816
	DCE	- 0,392	0	0,033	0	2,043
	MET	- 0,262	0	0,140	0	0,770
	DCM	- 0,365	0	0,033	0	1,603

II.2.2. MET / DCM à 108°C :

- Comme l'indiquent les deux tableaux (V.4. et V.5.), **AcL** présente une grande sélectivité vis-à-vis de ce couple de C.O.V au travers, essentiellement, des interactions de dispersion. Le terme d'interactions dispersives, $l\log_{10}L^{16}$ pour le MET est de 1,387 et de près du double pour DCM (2,887). Ainsi, DCM est préférentiellement adsorbé par AcL (figure 5 – Annexe 2).
- Pour **AcLU50**, on note une diminution de la sélectivité par rapport à AcL cependant DCM reste préférentiellement retenu (figure 4 – Annexe 2). Les résultats du Tableau V.5. indiquent que le terme d'interactions par liaison hydrogène et celui des interactions de

dispersions sont semblables, 0,359 et 0,368 pour le MET respectivement. Ainsi, en comparaison avec les résultats obtenus avec AcL, on s'aperçoit que l'introduction des groupes azotés conduit, comme il était prévisible, à un caractère basique pour AcLU50 et de ce fait, l'adsorption de MET augmente en raison de son caractère acide ($\Sigma\beta_2^H = 0,43$).

- **AcLU70** présente une sélectivité similaire pour ce couple à celle de AcL, on notera la même tendance du paramètre de dispersion qui passe de 0,770 à 1,603 de MET à DCM. DCM est fortement adsorbée par rapport à MET sur ce matériau. Son comportement est intermédiaire entre AcL et AcLU50.
- Pour **CECA** : les valeurs expérimentales et modélisées de sélectivité sont très différentes (Tableau V.4.). Ceci montre les limites de la prédiction du modèle. Le méthanol a une valeur pour le descripteur $\log_{10}L^{16}$ qui n'est pas couvert par l'intervalle de l'ensemble de sondes (1,225 à 3,325 – Tableau V.1.). De plus, le méthanol est la plus petite molécule parmi l'ensemble des C.O.V injectés.

En observant les données de porosité (Tableau II.2. p.73), nous pouvons supposer que le méthanol est capable d'entrer dans la microporosité, ce qui est impossible pour les autres sondes injectées.

En ce qui concerne les lignites activés, ce problème n'intervient pas du fait que leurs volumes microporeux sont semblables (autour 0,2 cm³/g). Par conséquent, on peut rappeler que le caractère microporeux de l'échantillon n'est pas affecté par le traitement chimique avec l'urée. D'autre part, la valeur du volume mésoporeux diminue en passant de AcL à AcLU50 (0,504 à 0,372 cm³/g), donc il semble que pour un même taux d'usure, les modifications des propriétés de surface par l'introduction de groupements fonctionnels semblent concerner uniquement la mésoporosité.

La prévision de la sélectivité sur CECA du couple MEC / DCE est satisfaisante car pour ces deux C.O.V, les micropores ne sont pas accessibles. Ce n'est pas le cas pour les molécules de méthanol qui sont assez petites pour pénétrer dans ce type de pores. Ainsi, la sélectivité de CECA ne peut être calculée correctement pour le couple MET / DCM. La prévision devrait s'améliorer en utilisant des sondes avec une taille comparable ou plus petite au MET, telle que l'eau par exemple.

L'approche L.S.E.R montre que les lignites activés ont une sélectivité faible pour MEC / DCE et qu'ils possèdent un comportement sélectif intéressant vis-à-vis de MET et DCM dans nos conditions expérimentales.

Dans tous les cas, **l'enrichissement en azote mène à une modification du caractère de sélectivité entre AcL et AcLU50 ce qui montre l'efficacité du traitement chimique et la conservation des groupements de surface après l'étape d'activation.** Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en XPS où l'on constate essentiellement la formation de structures pyridiniques donc basiques dans les matériaux traités à l'urée et activés. Ces sites en bordure des plans graphènes sont accessibles aux C.O.V puisqu'il y a une influence de ces sites sur le comportement sélectif des matériaux.

Etant donné que les modèles obtenus à 108°C et à 138°C, ont fait apparaître une diminution des différents paramètres retenus pour chaque échantillon, il a été nécessaire de recalculer la sélectivité pour la seconde température d'étude. Ceci permet de noter les remarques suivantes concernant l'influence de la température.

II.2.3. MET / DCM et MEC / DCE à 138°C.

L'effet de la température sur la sélectivité de AcL et AcLU70 vis-à-vis de ces couples de C.O.V est assez faible en passant de 108°C à 138°C. On a montré par rapport aux modèles L.S.E.R obtenus que les paramètres caractérisant chaque matériau tendent vers zéro avec l'augmentation de la température. De ce fait, l'agitation thermique est favorisée par rapport aux interactions C.O.V-matériau. Comme il y a des effets antagonistes entre les différents types d'interactions impliqués dans le processus d'adsorption des C.O.V et les matériaux étudiés, les intensités des interactions diminuent mais les antagonismes persistent. Par conséquent, **la sélectivité des matériaux est peu influencée par l'élévation de la température de 30°C.**

III. Conclusion.

Cette méthode nécessite un nombre important de sondes injectées (dans notre cas une quinzaine). Cependant elle a été optimisée afin de réduire le temps d'analyse tout en gardant le maximum d'informations.

L'approche L.S.E.R permet de caractériser les propriétés de surface de charbons actifs en termes d'interactions moléculaires et d'obtenir des données quantitatives. La faisabilité de cette méthode dans la caractérisation de C.A a déjà été démontrée²⁰. Elle permet de voir quelles sont les interactions qu'est capable de mettre en jeu un C.A donné, à une température donnée. Le modèle L.S.E.R obtenu permet par la suite de prédire le coefficient de partage d'autres composés non utilisés pour élaborer le modèle dans des conditions d'étude bien définies. Les coefficients de partage ainsi obtenus peuvent ensuite être utilisés pour évaluer la sélectivité de l'adsorbant étudié vis-à-vis d'un couple de C.O.V.

Cette étude montre **l'influence de la chimie de surface sur le caractère sélectif des lignites activés.** On peut noter que nous sommes en accord avec les résultats déterminés par XPS (étude de l'enveloppe N_{1s} en fonction du taux d'usure entre AcLU50 et AcLU70). Toutes les composantes pyridiniques de bordure des plans polyaromatiques diminuent en passant de AcLU50 à AcLU70, or d'après les deux modèles obtenus à 108°C, le paramètre relié à la basicité diminue aussi avec l'augmentation du taux d'usure.

L'approche L.S.E.R permet donc de regarder l'influence du traitement chimique (enrichissement à l'azote) et physique (durée de l'activation) en terme de comportement (**sélectivité**). Elle constitue un moyen supplémentaire dans la caractérisation des modifications de la chimie de surface des matériaux étudiés et de suivre les changements de comportement qui y sont associés.

Le choix des sondes est prépondérant dans ce type d'analyse. La sélection utilisée dans cette étude semble suffisante pour la caractérisation de matériaux essentiellement mésoporeux tels que les lignites activés préparés. Cependant la méthode présente des limites dans le cadre de la caractérisation de matériaux poreux (Tableau V.4.), on note parfois les différences entre les valeurs calculées et mesurées de la sélectivité. Il convient, certainement, d'améliorer la sélection des sondes (diversification de tailles) et le nombre de sondes bien qu'il soit optimisé afin de diminuer les temps d'analyses.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ S. DONG, M. BRENDLE, J. B. DONNET, *Chromatographia*, 1989, 28, 9-10, 469-472.
- ² E. PAPIRER, M. BRENDLE, *Journal of Chim. Phys.*, 1998, 95, 122.
- ³ O.G. LARINOV, V. V. PETRENKO, N. P. PLATONOVA, *Journal of chromatography*, 1991, 537, 295.
- ⁴ L. H. LEE, *Journal of Adhesion*, 1998, 63, 1.
- ⁵ R. W. TAFT, M. J. KAMLET, *Journal American of Chemical Society*, 1976, 98, 2866.
- ⁶ M. H. ABRAHAM, P. L. GRELLIER, R. A. MCGILL, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1987, 797-803.
- ⁷ J. L. SELVES, M. H. ABRAHAM, P. BURG, *Fluid phase equilibria*, 1998, 148, 69-82.
- ⁸ J. W. GRATE, S. J. PATRASH, M. H. ABRAHAM, C. M. DU, *Analytical Chemistry*, 1996, 68, 5, 913-917.
- ⁹ M. H. ABRAHAM, *Chemical Society Review*, 1993, 22, 73-83.
- ¹⁰ P. BURG, J. L. SELVES, J. P. COLIN, *Fuel*, 1997, 76, 1, 85-91.
- ¹¹ P. BURG, J. L. SELVES, J. P. COLIN, *Analytical Chimica Acta*, 1995, 317, 107-125.
- ¹² J. W. GRATE, M. H. ABRAHAM, C. M. DU, R. A. MCGILL, W. J. SHUELY, *Langmuir*, 1995, 11, 6, 2125-2130.
- ¹³ M. ABRAHAM, G. WHITING, R. DOHERTY, W. SHUELY, *Journal Chemical Society*, 1990, 2, 1451-1460.
- ¹⁴ M. ABRAHAM, G. WHITING, R. DOHERTY, W. SHUELY, *Journal of chromatography*, 1991, 587, 213-228.
- ¹⁵ J. LI, Y. ZHANG, P. W. CARR, *Analytical Chemistry*, 1992, 64, 210.
- ¹⁶ M. H. ABRAHAM, C. M. DU, J. W. GRATE, R. A. MCGILL, W. J. SHUELY, *Journal Chemical Society, Chemical Communications*, 1993, 1862-1864.
- ¹⁷ M. H. ABRAHAM, D. P. WALSH, *Journal of chromatography*, 1992, 627, 294-299.
- ¹⁸ P. BURG, P. FYDRYCH, J. BIMER, P. D. SALBUT, A. JANKOWSKA, *Carbon*, accepté le 19/02/2001, in press.
- ¹⁹ J. LAHAYE, *Fuel*, 1998, 77, 543-547.
- ²⁰ P. BURG, P. FYDRYCH, M. ABRAHAM, M. MATT, R. GRUBER, *Fuel*, 2000, 179, 1041-1045.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de caractériser et d'évaluer les propriétés d'usage potentielles de charbons actifs par rapport à leurs possibilités d'adsorption vis-à-vis de composés organiques volatils (C.O.V) bien définis : méthanol (MET), dichlorométhane (DCM), méthyl éthyl cétone (MEC), dichloroéthane (DCE). De plus, dans le but d'une récupération possible de ces C.O.V, la détermination des paramètres de sélectivité de nos C.A vis-à-vis des C.O.V a été envisagée (séparation de mélanges de C.O.V durant les séquences adsorption et/ou désorption).

Nous avons successivement examiné :

- l'élaboration de nouveaux matériaux carbonés à base de lignite
- la caractérisation des échantillons de C.A étudiés par différentes méthodes (analyse centésimale, porosité, application des spectroscopies IR et XPS à la détermination des fonctions de surface)
- la capacité d'adsorption
- la sélectivité.

La première étape a été l'**élaboration d'une famille de charbons actifs** partant d'un précurseur abondant et peu coûteux. Notre choix s'est porté sur un lignite, charbon de bas rang, qui s'est avéré être un bon candidat pour la fonctionnalisation de la surface du fait de la présence de groupements oxygénés qui le rend réactif par rapport au traitement chimique envisagé. Ce traitement, mis au point par l'équipe du Dr J. BIMER à Varsovie sur un mélange de lignite et d'urée dans des proportions variables, est original car il se fait avant l'étape d'activation alors que les méthodes classiques introduisent généralement l'azote sur un charbon déjà activé. L'introduction d'azote dans la structure carbonée engendre des fonctions de surface nouvelles qui vont conférer des propriétés spécifiques et originales aux charbons destinés à être activés, tout en préservant les propriétés d'usage (capacité d'adsorption). Grâce à cette étroite collaboration, un stage dans l'équipe du Dr. J. BIMER a pu être réalisé. Ainsi différents échantillons ont été préparés à partir du lignite parent (L) :

- lignite L simplement activé avec un taux d'usure de 50% : AcL,
- Lignite L après traitement à l'urée dans un rapport de lignite/urée 1/1 : LU1/1,

-lors de l'activation, différents taux d'usure ont été appliqués (25, 50 et 70%) : AcLU25, AcLU50 et AcLU70

Les performances de nos C.A à base de lignite ont été comparées à celle d'un charbon actif commercial (CECA).

La deuxième étape concerne la **caractérisation** des C.A par différentes méthodes :

▪ *L'analyse centésimale* a montré la présence importante de groupes fonctionnels oxygénés dans le lignite (L) (28%). Une partie de ces groupes seront des sites réactifs vis-à-vis de l'urée, ce qui évite une étape préalable de fonctionnalisation par l'oxygène effectuée dans le cas de charbons subbitumineux.

La teneur en oxygène demeure encore très significative (environ 10%) après l'étape d'activation.

En ce qui concerne l'azote, très peu présent dans L (0,8%), après traitement à l'urée on note une augmentation considérable de ce taux pour LU 1/1 (13%), et il reste encore non négligeable après activation (en moyenne 3%).

Quant au charbon CECA, il présente un pourcentage d'oxygène comparable à ceux de nos échantillons, avec une absence totale d'azote.

Enfin, on note l'accroissement de la teneur en cendres avec l'augmentation du taux d'usure.

▪ *L'analyse de la structure poreuse* a été déterminée par physisorption du dioxyde de carbone et du benzène, en appliquant l'équation de Dubinin-Radushkevich (isotherme d'adsorption du CO₂ – détermination de la microporosité), l'équation de Kelvin (isotherme de désorption du benzène – obtention de la mésoporosité) et le modèle BET (isotherme d'adsorption du benzène – surface spécifique). Ce travail est réalisé par l'équipe du Pr. T. SIEMIENIEWSKA à Wroclaw et la collaboration créée avec ce groupe a permis de contribuer lors d'un stage, à l'analyse de certains échantillons.

Des différences importantes entre CECA et nos C.A ont été observées :

⇒ au niveau de la *surface spécifique*, nos C.A ont des valeurs inférieures à celle de CECA

⇒ au niveau de la *microporosité* : elle reste constante et faible pour nos C.A, par rapport à CECA, par contre la *mésoporosité* augmente avec le taux d'usure.

▪ *Caractérisation des groupements fonctionnels :*

Les méthodes spectroscopiques *XPS* et *IR* nous ont permis d'identifier et de suivre l'évolution des groupements fonctionnels par rapport au traitement chimique, à la carbonisation et aux taux d'usure lors de l'activation.

Ces deux techniques sont très vite apparues comme complémentaires.

La spectroscopie *Infra rouge* (mesures effectuées par l'équipe du Dr. J. BIMER à Varsovie) nous a permis de suivre principalement l'évolution du squelette carboné, des fonctions oxygénées et azotées et de déterminer la nature des cendres (quartz et calcite principalement).

Ainsi, l'analyse des spectres *IR* a pu mettre en évidence les résultats suivants :

a) la simple activation du lignite (AcL) a conduit, par rapport au lignite L,

- à une diminution des groupements phénoliques en faveur de l'apparition de liaisons éthers,
- à une forte déalkylation,
- à une faible aromaticité,
- à la disparition des fonctions carbonyle/carboxyle,
- à l'identification des matières minérales, principalement présentes sous forme de quartz et de calcite,

b) le traitement chimique à l'urée conduit à l'apparition de fonctions azotées de type nitrile, amide, lactame en corrélation avec l'augmentation de la teneur en azote. On peut noter que la spectroscopie infra rouge ne permet pas, dans nos conditions, la détection de structure azotée hétérocyclique.

c) l'activation à taux d'usure croissant de l'échantillon traité à l'urée s'accompagne d'une forte déalkylation, de l'élimination de la majeure partie des fonctions azotées sus citées avec une augmentation du degré de condensation des squelettes aromatiques.

La méthode *XPS* (mesures réalisées par le Dr. G. NANSE (CNRS, Mulhouse) fournit une information plus riche et plus précise en ce qui concerne la nature des groupements fonctionnels de surface. Les résultats sont en cohérence avec ceux de l'*IR* et de l'analyse centésimale. Ainsi, l'*XPS* a permis de relever (en termes qualitatif et quantitatif) un certains nombres d'éléments significatifs :

- le lignite parent est principalement caractérisé par des groupements phénoliques, des fonctions carbonyles et carboxyles. La faible quantité d'azote est présente sous forme pyrrolique/pyridinique dans un rapport de 1/3.

- l'enrichissement en azote (LU1/1) s'est traduit par la formation de groupes amides, nitriles et hétérocycles azotés.
- enfin l'étude de l'influence du taux croissant d'usure lors de l'activation crée une augmentation de la taille des entités polyaromatiques. Finalement, l'azote se trouve essentiellement sous forme pyridinique (cycles N_6 en bordure des structures de type graphène ou sous forme d'azote quaternaires N_Q à l'intérieur des couches graphènes), et dans des structures oxydées pyridone et N oxyde de pyridine.

On peut émettre l'hypothèse, à partir de ces résultats que les différences structurales constatées sont à l'origine des différences de comportement lors de l'adsorption des C.O.V sélectionnés.

Capacité d'adsorption et sélectivité.

Nous avons testé tous les échantillons de C.A par chromatographie en phase gazeuse inverse. Les données de rétention ont été traitées par la méthode de l'*Elution du Point Caractéristique* (ECP), qui permet d'aboutir à deux données essentielles pour le tracé d'une *isotherme d'adsorption* : la concentration dans la phase stationnaire du polluant et la concentration dans la phase mobile. Nous avons ainsi pu comparer les isothermes d'adsorption des charbons activés (CECA, AcL, AcLU, AcLU25, AcLU50 et AcLU70) vis-à-vis d'un large éventail de sondes et plus particulièrement vis-à-vis des couples de C.O.V sélectionnés pour cette étude. On a pu constater les observations suivantes :

- Ainsi que l'avait noté E. CHENU et confirmé ensuite F. PAYOT, pour un matériau donné, **plus un polluant (C.O.V) est volatil et plus il est adsorbé**. Cette observation n'est pas vérifiée pour le méthanol, uniquement du fait de sa faible masse molaire par rapport aux autres polluants étudiés.
- AcLU et AcLU70 se sont révélés les meilleurs adsorbants vis-à-vis des quatre C.O.V. On peut en déduire que l'introduction d'azote dans ces charbons leurs confère des capacités adsorbantes nettement supérieures à celles du charbon de référence. D'autre part, ces deux charbons à base de lignite présentent des volumes mésoporeux supérieurs à la microporosité, faible dans ces C.A (de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) alors qu'elle est deux fois plus importante dans CECA. Donc la chimie de surface et la mésoporosité semblent deux éléments déterminants pour conférer un pouvoir adsorbant intéressant vis-à-vis de ces quatre C.O.V.

Outre le tracé des isothermes, en appliquant des modèles mathématiques de la littérature nous avons pu accéder aux *quantités maximales adsorbées*, qu'il est toutefois nécessaire de prendre en terme de valeur relative car nous avons travaillé à dilution infinie. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les modèles de Redlich-Peterson et de Toth, à trois paramètres, conduisent à la prédiction la plus probable car ils se rapprochent le mieux des isothermes expérimentales. Dans tous les cas, nous avons pu confirmer que les charbons à base de lignite présentent des affinités supérieures à CECA pour les quatre C.O.V.

Par ailleurs, grâce à la méthode ECP, il a été possible d'accéder aux coefficients de partage de chaque polluant étudié.

Le modèle *L.S.E.R* élaborée et développée par ABRAHAM a permis d'interpréter le comportement des C.A en terme d'*interactions moléculaires*. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter que l'utilisation d'un outil simple tel qu'un chromatographe en phase gazeuse. L'approche *L.S.E.R* est un complément d'information aux méthodes d'analyse de surface (IR et XPS) et de plus elle permet de mieux comprendre et prévoir le comportement des C.A vis-à-vis de polluants. Ceci nous a conduit à la détermination de la *sélectivité* de certains C.A. étudiés vis-à-vis de ces quatre C.O.V utilisés en couple (MEC/DCE et MET/DCM). Pour cela nous avons envisagé l'étude de CECA (matériau de référence), de AcL, AcLU50 et AcLU70 afin de montrer l'influence de l'enrichissement à l'azote et du taux d'usure.

Outre ces paramètres, nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de la température sur les paramètres d'adsorption (108°C et 138°C). L'introduction d'azote dans la structure (AcLU50), comparativement à AcL activé avec un même taux d'usure, a montré que cette fonctionnalisation inverse la tendance de la sélectivité vis-à-vis du couple MEC/DCE. On a pu voir que les échantillons analysés apparaissent sélectifs vis-à-vis des deux couples de C.O.V. mais de façon plus significative pour MET/DCM que MEC/DCE. De plus, de façon inattendue, l'augmentation de la température d'étude n'a eu d'influence sur la sélectivité, ceci s'explique par des effets d'interactions moléculaires antagonistes.

Ces travaux nous ont permis de montrer que les objectifs que nous nous étions fixés ont été partiellement atteints. A l'aide d'un charbon de bas rang, un lignite, traité chimiquement par l'introduction d'azote avant l'étape d'activation nous avons réussi à obtenir un charbon actif dont les capacités adsorbantes vis-à-vis des quatre C.O.V. sont excellentes. De plus, leurs

pouvoirs de sélectivité sont équivalents au charbon de référence (CECA) pour le couple MET/DCM et offrent aussi la possibilité de séparer le mélange MEC/DCE.

Enfin, les fonctions de surface, la structure poreuse ainsi que le type d'interactions se sont avérés les trois éléments principaux gouvernant de manière interdépendante le processus d'adsorption.

Notre étude a permis de mettre en évidence de nombreux points qu'il reste à approfondir :

- la préparation d'échantillons avec des taux d'usure intermédiaires entre 25 et 50% ainsi que 50 et 70% afin de mieux comprendre et affiner l'évolution des structures azotées en fonction du taux d'usure,
- une répétabilité de l'analyse des échantillons par XPS et IR afin de vérifier l'homogénéité des échantillons,
- l'obtention des isothermes d'adsorption pour les sondes étudiées à des concentrations plus importantes,
- une meilleure compréhension de l'influence de la nature des fonctions azotées sur les capacités d'adsorption.

Enfin plusieurs objectifs sont à l'étude :

- influence de la déminéralisation des lignites sur la chimie de surface de ces matériaux
- influence de la teneur en humidité sur les propriétés adsorbantes vis-à-vis des couples de C.O.V retenus
- optimisation de la méthode L.S.E.R dans le but d'améliorer son pouvoir prédictif en terme de sélectivité.

Au terme de cette conclusion, il nous paraît utile de faire une synthèse des travaux cités dans l'introduction et présentés sur les mêmes thématiques et objectifs dans le cadre du G.D.R.E « Adsorbants carbonés et Environnement » (responsable : Pr. G. FURDIN – Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences, Vandoeuvre les Nancy).

Les approches, les méthodologies et les matériaux utilisés dans les deux autres travaux sont toutefois différents mais complémentaires des nôtres, les C.O.V étudiés restant les mêmes.

Ainsi, le travail présenté par F. PAYOT (thèse soutenue le 1^{er} décembre 2000 – *Etude du comportement en adsorption d'un mélange de composés organiques volatils sur charbon actif en présence ou non de vapeur d'eau*) a donné lieu aux résultats principaux suivants :

- Caractérisation de matériaux commerciaux à base de noix de coco et de charbon de bois ainsi que des C.A à base d'anthracite calciné (quantification du taux d'oxygène qui donne une acidité de surface au matériau – détermination de la texture poreuse : majorité de C.A microporeux).
- Etude des propriétés électriques des C.A dans le but d'une régénération par effet Joule, mise en évidence d'une transition mauvais/bon conducteur entre 600 et 800°C selon la nature de l'anthracite.
- Détermination des isothermes d'adsorption par les courbes de percées et influence du taux d'humidité. Cette étude a conduit aux conclusions suivantes :
 - Plus la volatilité du C.O.V est faible, plus sa rétention est importante (excepté pour le MET)
 - La quantité de MET et de MEC adsorbées augmentent avec la présence de vapeur d'eau
 - La séparation du couple MET/DCM peut atteindre 90% avec des adsorbants microporeux. Cette performance est réduite en présence de vapeur d'eau et pour des concentrations élevées.
 - La séparation du couple MEC/DCE est plus difficile, toutefois elle est envisageable avec un support fonctionnalisé.

Quand au travail de L. COSSARUTTO (*Equilibre et cinétique d'adsorption de sondes moléculaires sur charbons actifs commerciaux* - Laboratoire de Chimie Industrielle, St Avold – directeur de thèse : Pr. J.V. WEBER), il a été focalisé essentiellement sur les équilibres et les cinétiques d'adsorption des C.O.V sur des charbons actifs. Lors de ces études, il a été montré les points suivants :

- La séparation du couple MET/DCM est possible, même en présence d'humidité, sur les C.A à base de noix de coco
- Les C.A activés physiquement, possédant des micropores en forme de fente, fournissent de meilleurs résultats pour la sélectivité
- Les cinétiques et isothermes d'adsorption peuvent expliquer la sélectivité observée.

Compte tenue de la diversité des conditions d'étude, des méthodes appliquées et surtout des charbons actifs étudiés il est difficile de faire une étude comparative et judicieuse des résultats obtenus par les trois équipes dans le cadre du G.D.R.E.

Des aspects complémentaires ont été appréhendés. L'ensemble des résultats obtenus adossés sur des outils complémentaires devraient nous permettre de développer dans des conditions optimisées ultérieurement des stratégies de poursuite de ces études à tous les niveaux (élaboration, caractérisation des matériaux, cinétique...).

Annexes

ANNEXE 1.

Exemple des résultats obtenus (expérimentales et modélisés) à 108°C.

		CECA		AcL		AcLU50		AcLU70	
		log ₁₀ K _{exp}	log ₁₀ K _{mod}	log ₁₀ K _{exp}	log ₁₀ K _{mod}	log ₁₀ K _{exp}	log ₁₀ K _{mod}	log ₁₀ K _{exp}	log ₁₀ K _{mod}
108°C	n-pentane	0,481	0,834	2,234	2,012	1,214	1,186	1,684	1,716
	Tétrachlorométhane	1,316	1,188	2,217	2,123	1,517	1,493	1,518	1,809
	Trichlorométhane	0,968	1,088	1,516	1,693	1,401	1,488	1,584	1,617
	Propanone	0,722	0,787	1,194	1,020	1,281	1,098	1,032	1,191
	Butanol	1,963	2,618	1,960	1,868	1,765	1,583	1,745	1,759
	Diéthyléther	1,546	1,353	1,531	1,727	1,032	1,186	1,621	1,561
	Acétate d'éthyle	1,856	1,738	2,329	2,036	1,393	1,583	1,883	1,737
	Hex-1ène	1,746	1,507	-	-	-	-	2,092	2,154
	Trifluoro-2,2,2 Ethanol	1,281	1,149	0,363	0,643	1,321	1,361	0,780	1,144
	1-Nitropropane	2,018	2,212	2,335	2,618	1,485	1,520	1,968	2,255
	Benzène	1,685	1,144	-	-	1,401	1,479	2,036	1,822
	Toluène	2,400	2,036	-	-	1,770	1,683	-	-
Thiophène	0,833	1,094	1,996	1,701	1,475	1,491	1,777	1,775	

ANNEXE 2.
Chromatogrammes obtenus à 108°C.

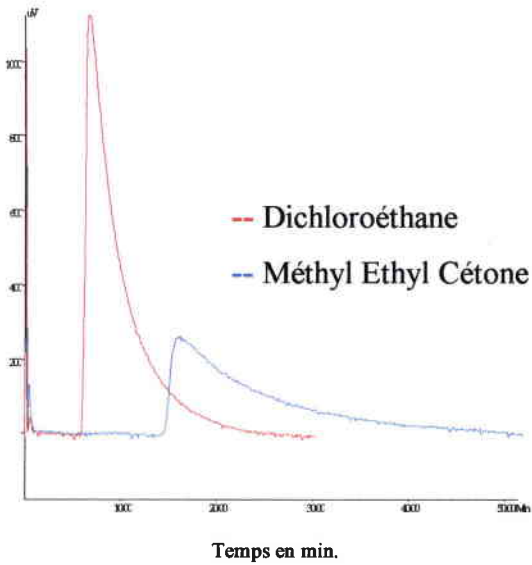


Figure 1. : MEC / DCE sur CECA.

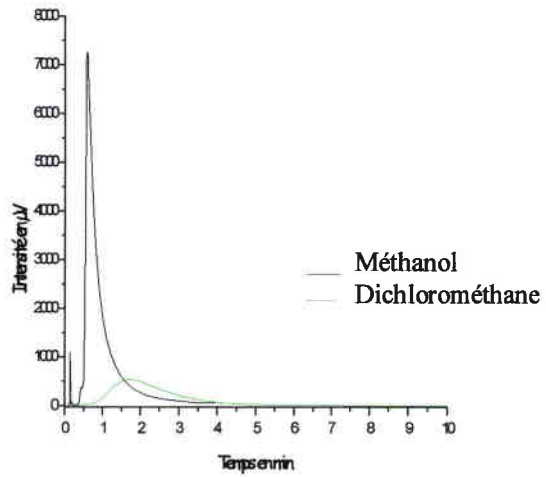


Figure 2. : MET / DCM sur CECA.

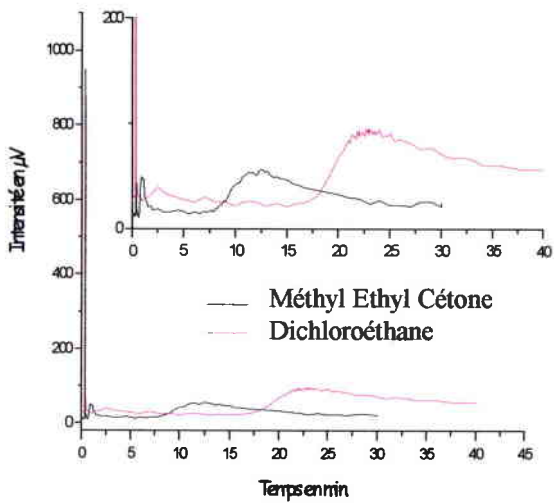


Figure 3. : MEC / DCE sur AcLU50.

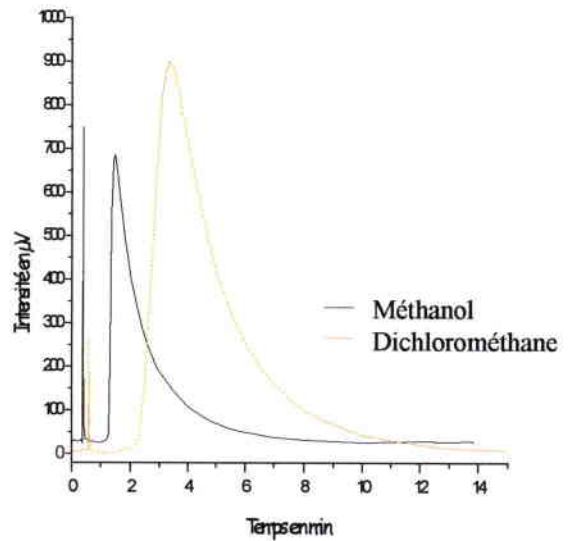


Figure 4. : MET / DCM sur AcLU50.

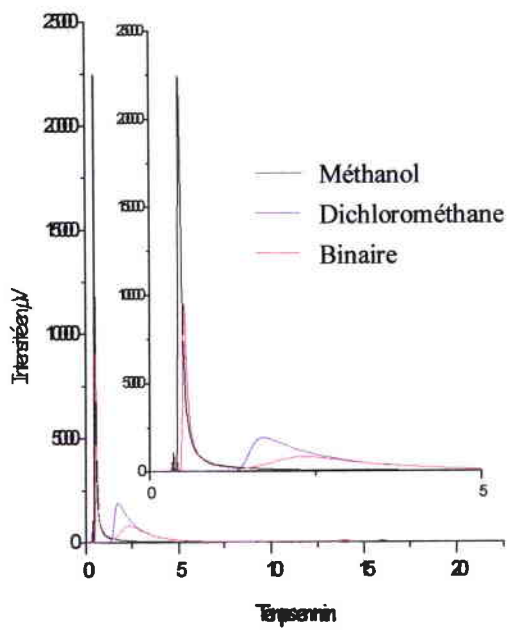


Figure 5. : MET / DCM sur AcL.

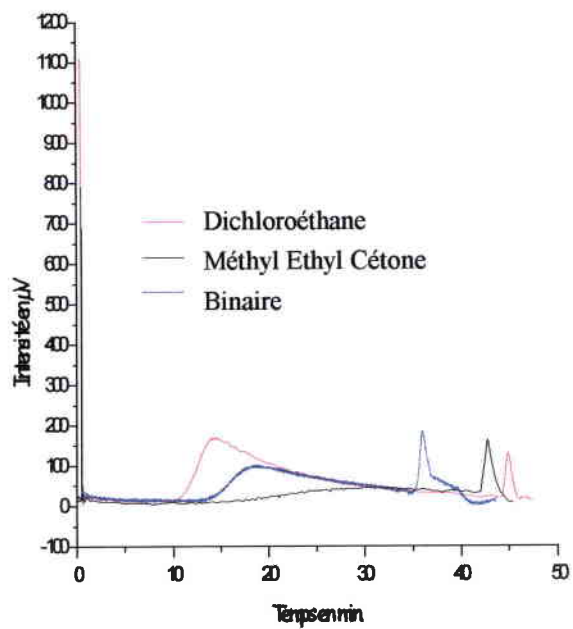


Figure 6. : MEC / DCE sur AcL.

Abréviations

Abréviations.

A.D.E.M.E : Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie

BDDT : Brunauer, Deming, Deming et Teller.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

C.A : charbon actif

CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.

CORINAIR : Coordination de l'Information sur l'Environnement dans le domaine de l'**AIR**.

C.O.V. : Composé organique volatil

C.O.V.N.M : composé organique volatil non méthanique

DCE : dichloroéthane

DCM : dichlorométhane

DEFORPA : dépérissement des forêts attribué à la pollution atmosphérique

EPA : Environmental Protection Agency.

ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

G.D.R.E. : Groupement de Recherche Européen

I.G.C : chromatographie en phase gazeuse inverse

IR : Infra rouge

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LFER : Linear Free Energy Relationships

LSER : Linear Solvation Energy Relationships

MEB : microscopie électronique à balayage

MEC : méthyl éthyl cétone

MET : méthanol

OMS : Organisation Mondiale de la santé

UNECE : United Nations Economic Commission for Europe.

XPS : Xray photoélectron Spectroscopy

a : basicité par liaison hydrogène ou accepteur de proton par liaison hydrogène

$\Sigma\alpha_2^H$: mesure l'acidité par pont hydrogène

b : acidité par liaison hydrogène ou donneur de proton par liaison hydrogène

$\Sigma\beta_2^H$: mesure la basicité par pont hydrogène

C_e ou C_m : quantité d'adsorbat dans la phase gazeuse ou liquide (g/l)

E_l : énergie de liaison (eV)

F : modèle de Freundlich

K_F : constante de Freundlich (g.l/g)

K_l : constante de Langmuir (l/g)

l : aptitude à former une cavité et à donner des interactions de dispersion

L_1 : modèle de Langmuir I

L^{16} : coefficient de partage sur le n-hexadécane à 298K

L_2 : modèle de Langmuir II

M : masse molaire (g/mol)

p : pression des mesures

p_0 : pression de vapeur saturante

p/p_0 : pression relative

π_2^H : paramètre de dipolarité / polarisabilité

Q_e ou C_s : quantité adsorbée sur la phase solide (g/g d'adsorbant)

Q_{max} : quantité maximale adsorbée

r : aptitude à interagir avec les solutés polarisables

R_2 : excès de réfraction molaire

RP : modèle de Redlich-Peterson

s : mesure des interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit

S_{BET} : surface spécifique (m²/g)

$T_{éb}$: température d'ébullition

T : modèle de Toth

Echantillons.

CECA : charbon de bois activé à l'acide phosphorique

L : lignite parent

LU(1/1) : lignite traité à l'urée dans un rapport de lignite/urée en masse de 1/1

LU(1/2) : lignite traité à l'urée dans un rapport de lignite/urée en masse de 1/2

AcL : lignite parent activé avec un taux d'usure de 50%

AcLU25 : lignite traité à l'urée dans un rapport de lignite/urée en masse de 1/1, puis activé avec un taux d'usure de 25%

AcLU50 : lignite traité à l'urée dans un rapport de lignite/urée en masse de 1/1, puis activé avec un taux d'usure de 50%

AcLU70 : lignite traité à l'urée dans un rapport de lignite/urée en masse de 1/1, puis activé avec un taux d'usure de 70%

AcLU : lignite traité à l'urée dans un rapport de lignite/urée en masse de 1/2, puis activé avec un taux d'usure de 50%

Illustrations

Liste des illustrations.

Figure I.1. : Cycle de Chapman.....	8
Figure I.2. : Cycle de Chapman modifié.....	8
Figure I.3. : Emissions, transformation et dépôts de polluants (CITEPA).....	10
Figure I.4. : Approche schématique de la définition des C.O.V.....	13
Figure I.5. : Répartition des émissions de C.O.V (sauf agriculture) dans l'atmosphère en France.....	15
Figure I.6. : Principe de l'adsorption dans le système poreux.....	23
Figure I.7. : Représentation de la microstructure d'un charbon actif.....	28
Figure I.8. : Isothermes d'adsorption observées dans les systèmes gaz / solide.....	37
Figure I.9. : Isotherme de type I.....	39
Figure I.10. : Isotherme de type IV.....	41
Figure I.11. : groupements oxygénés.....	45
Tableau I.1 : Principales familles de C.O.V et leurs sources.....	16
Tableau I.2. : Récapitulatif des troubles provoqués par les principaux C.O.V.....	18
Tableau I.3. : Origine de quelques matériaux adsorbants et leurs caractéristiques majeures.....	30
Tableau I.4. : Caractéristiques des pores en fonction de leur type.....	36
Tableau I.5. : Comparaison entre alcanes et éthers de poids moléculaires proches.....	51
Tableau I.6. : Résumé des forces et des interactions chimiques.....	53
Figure II.1. : Schéma du procédé de houillification.....	64
Figure II.2. : Carte situant LUBSTOW en POLOGNE.....	65
Figure II.3. : dérivés de l'acide cyanurique.....	66
Figure II.4. : Isothermes d'adsorption/désorption du benzène sur AcLU25 à 25°C.....	69
Figure II.5. : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du benzène sur AcLU25.....	70
Figure II.6. : Isotherme d'adsorption du CO ₂ sur AcLU25.....	72
Figure II.7. : Linéarisation de l'isotherme du CO ₂ sur AcLU25.....	73
Figure II.8. : Répartition de la porosité des échantillons à base de lignite.....	74
Figure II.9. : Répartition de la porosité des échantillons de même taux d'usure.....	75
Figure II.10. : Répartition de la porosité pour un même échantillon à taux d'usure croissant.....	75
Figure II.11. : Représentation de la surface spécifique des échantillons à base de lignite.....	76
Figure II.12. : Comparaison de la teneur en carbone.....	78
Figure II.13. : Comparaison de la teneur en oxygène.....	79
Figure II.14. : Comparaison de la teneur en azote.....	80
Figure II.15. : Comparaison de la teneur en cendres.....	80
Figure II.16. : Représentation des différents taux (cendres, C, N, O % daf) en fonction de la teneur en lignite/urée (c'est-à-dire les échantillons de AcL, AcLU50 et AcLU).....	81
Figure II.17. : Représentation des différents taux C, N, O, cendres (% daf) en fonction du taux d'usure pour un même échantillon.....	81
Figure II.18. : Grain de lignite.....	84
Figure II.19. : grain de AcL.....	84
Figure II.20. : cartographie de l'élément calcium dans le lignite.....	85
Figure II.21. : cartographie de l'élément soufre dans le lignite.....	85
Figure II.22. : Diffractogramme par E.D.X du lignite.....	85
Figure II.23. : grain de AcLU.....	86
Figure II.24. : grain de AcLU50.....	86
Figure II.25. : vue d'ensemble de AcLU50.....	86

Figure II.26. : vue d'ensemble de CECA.....	86
Figure II.27. : cartographie de l'élément Ca dans AcLU50.....	87
Tableau II.1. : Caractéristiques physico-chimiques du CO ₂	72
Tableau II.2. : Structure poreuse des charbons.....	73
Tableau II.3. : Analyse élémentaire des charbons à base de lignite.....	77
Tableau II.4. : Analyse élémentaire de CECA.....	83
Tableau II.5. : Distribution poreuse de CECA.....	83
Figure III.1. : Différence entre le spectre de l'échantillon de lignite carbonisé traité ou non avec le logiciel.....	93
Figure III.2. : Comparaison des spectres du lignite parent, lignite carbonisé, AcL et AcL lavé.....	95
Figure III.3. : Comparaison des spectres du Lignite parent – LU1:1 – LU1:1 carbonisé.....	98
Figure III.4. : Comparaison de deux spectres de LU carbonisé.....	100
Figure III.5. : Comparaison des spectres en fonction du taux d'usure.....	101
Figure III.6. : Spectres XPS C _{1s} du lignite parent et de LU 1/1.....	103
Figure III.7. : Spectres XPS O _{1s} du lignite parent et de LU 1/1.....	104
Figure III.8. : Spectres XPS N _{1s} du lignite parent et de LU 1/1.....	106
Figure III.9. : Spectres XPS N _{1s} de AcLU25, AcLU50 et AcLU70.....	109
Figure III.10. : Différentes formes de la présence d'azote dans les couches graphènes ²	111
Tableau III.1. : Attribution des différentes longueurs d'onde.....	95
Tableau III.2. : Attribution des pics de l'enveloppe C _{1s} pour L et LU1/1.....	102
Tableau III.3. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (C _{1si})/ΣAires C _{1s}) des 6 types de carbones individualisés par déconvolution de l'enveloppe C _{1s}	103
Tableau III.4. : Attribution des pics de l'enveloppe O _{1s} pour L et LU1/1.....	104
Tableau III.5. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (O _{1si})/ΣAires O _{1s}) des 6 types d'oxygène individualisés par déconvolution de l'enveloppe O _{1s}	105
Tableau III.6. : Attribution des pics de l'enveloppe N _{1s} pour L ^a et LU1/1.....	105
Tableau III.7. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (N _{1si})/ΣAires N _{1s}) des 4 types d'azote individualisés par déconvolution de l'enveloppe N _{1s}	105
Tableau III.8. : Attribution des pics de l'enveloppe C _{1s} pour AcL, AcLU25, 50 et 70.....	107
Tableau III.9. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (C _{1si})/ΣAires C _{1s}) des 6 types de carbone individualisés par déconvolution de l'enveloppe C _{1s}	108
Tableau III.10. : Attribution des pics de l'enveloppe O _{1s} pour AcL, AcLU25, 50 et 70.....	108
Tableau III.11. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (O _{1si})/ΣAires O _{1s}) des 7 types d'oxygène individualisés par déconvolution de l'enveloppe O _{1s}	108
Tableau III.12. : Attribution des pics de l'enveloppe N _{1s} pour AcL, AcLU25, 50 et 70.....	110
Tableau III.13. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (N _{1si})/ΣAires N _{1s}) des 5 types d'azote individualisés par déconvolution de l'enveloppe N _{1s}	110
Tableau III.14. : Comparaison des % C, O, N obtenus par l'analyse ^a centésimale et XPS ^b	113
Tableau III.2. : Attribution des pics de l'enveloppe C _{1s} pour L et LU1/1.....	101
Tableau III.3. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (C _{1si})/ΣAires C _{1s}) des 6 types de carbones individualisés par déconvolution de l'enveloppe C _{1s}	102
Tableau III.4. : Attribution des pics de l'enveloppe O _{1s} pour L et LU1/1.....	103
Tableau III.5. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (O _{1si})/ΣAires O _{1s}) des 6 types d'oxygène individualisés par déconvolution de l'enveloppe O _{1s}	103
Tableau III.6. : Attribution des pics de l'enveloppe N _{1s} pour L ^a et LU1/1.....	104

Tableau III.7. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (N_{1s_i})/ Σ Aires N_{1s} des 4 types d'azote individualisés par déconvolution de l'enveloppe N_{1s}	104
Tableau III.8. : Attribution des pics de l'enveloppe C_{1s} pour AcL, AcLU25, 50 et 70.	106
Tableau III.9. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (C_{1s_i})/ Σ Aires C_{1s} des 6 types de carbone individualisés par déconvolution de l'enveloppe C_{1s}	106
Tableau III.10. : Attribution des pics de l'enveloppe O_{1s} pour AcL, AcLU25, 50 et 70.	107
Tableau III.11. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (O_{1s_i})/ Σ Aires O_{1s} des 7 types d'oxygène individualisés par déconvolution de l'enveloppe O_{1s}	107
Tableau III.12. : Attribution des pics de l'enveloppe N_{1s} pour AcL, AcLU25, 50 et 70.	109
Tableau III.13. : Distribution (% relatifs estimés d'après le rapport Aire (N_{1s_i})/ Σ Aires N_{1s} des 5 types d'azote individualisés par déconvolution de l'enveloppe N_{1s}	109
Tableau III.14. : Comparaison des % C, O, N obtenus par l'analyse centésimale et XPS ^a	111

Figure IV.1. : Montage chromatographique expérimental.....	122
Figure IV.2. : Chromatogrammes de DCE sur CECA à 110°C.	123
Figure IV.3. : Isothermes des 4 C.O.V sur AcL.....	125
Figure IV.4. : Isothermes sur AcL lavé.	125
Figure IV.5. : Isothermes sur AcLU.....	126
Figure IV.6. : Zoom.....	126
Figure IV.7. : Isothermes sur AcLU25.....	127
Figure IV.8. : Isothermes sur AcLU50.....	127
Figure IV.9. : Isothermes sur AcLU70.....	127
Figure IV.10. : Isothermes sur CECA.....	128
Figure IV.11. : Isothermes sur AcLU50.....	129
Figure IV.12. : Isothermes sur AcLU70.....	130
Figure IV.13. : Isothermes sur CECA.....	130
Figure IV.14. : Isothermes obtenues à partir de la Méthyl Ethyl Cétone.....	132
Figure IV.15. : Isothermes obtenues à partir du 1,2-Dichloroéthane.....	132
Figure IV.16. : Isothermes obtenues à partir du Méthanol.....	133
Figure IV.17. : Zoom de la figure précédente.....	133
Figure IV.18. : Isothermes obtenues à partir du Dichlorométhane.....	134
Figure IV.19. : Zoom de la figure précédente.....	134
Figure IV.20. : Isothermes sur AcL.....	136
Figure IV.21. : Isothermes sur AcLU50.....	137
Figure IV.22. : Isothermes sur AcLU70.....	137
Figure IV.23. : « Reproductibilité » des isothermes des 4 C.O.V sur AcLU50 à 140°C.....	138
Figure IV.24. : Effet de la température sur l'adsorption des 4 C.O.V sur AcLU70.....	139
Figure IV.25. : Exemple de représentation des modélisation du méthanol sur AcLU à 110°C.	146
Figure IV.26. : Exemple de représentation des modélisation de la Méthyl Ethyl Cétone sur AcLU70 à 110°C.	147
Figure IV. 27. : Evolution de K_f , constante de Freundlich, suivant la surface spécifique pour chacun des 4 C.O.V.	148

Tableau IV.1. : Utilisations, V.M.E et toxicité sur l'homme des quatre polluants étudiés. ...	118
Tableau IV. 2. : Caractéristiques physico-chimiques des polluants étudiés.	119
Tableau IV.3. : Caractéristiques physico-chimiques des sondes utilisées.....	120
Tableau IV.4. : Structure poreuse des charbons.....	135

Tableau IV.5. : Modélisation des isothermes de MEC.....	142
Tableau IV.6. : Modélisation des isothermes de DCE.....	143
Tableau IV.7. : Modélisation des isothermes de MET.....	144
Tableau IV.8. : Modélisation des isothermes de DCM.....	145
Tableau IV.9. : Capacité d'adsorption par rapport au matériau de référence CECA.....	150
Tableau V.1. : Descripteurs de sondes sélectionnées et des C.O.V retenus.....	159
Tableau V.2. : Valeurs des coefficients de partage modélisés et expérimentaux à 108°C.....	164
Tableau V.3. : Valeurs des coefficients de partage modélisés et expérimentaux à 138°C.....	164
Tableau V.4. : Valeurs du facteur de sélectivité expérimental et modélisé pour différents charbons.....	165
Tableau V.5. : Termes d'interaction lors de l'adsorption des 4 C.O.V sélectionnés par les différents C.A analysés.....	167