

UFR Sciences & Techniques Côte Basque
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Licence Physique Chimie Appliquées.



MODELISATION DE L'ADSORPTION DE MOLECULES D'EAU EN PHASE GAZEUSE DANS DIFFERENTS CHARBONS ACTIFS.

MARQUES FERNANDES, Kamila

Stage effectué du 13 Avril 2015 au 29 Mai 2015 à
Université de Pau et des Pays de l'Adour,
1 Allée du Parc Montauray - 64600 Anglet - France
sous la direction scientifique de Mme Mique christelle,



"Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil"

Sommaire

Remerciements	3
Présentation du laboratoire	4
Introduction et objectif du stage	5
I. Définitions et systèmes étudiés.	6
1) Le charbon actif.	6
2) Isotherme d'adsorption.....	7
3) Systèmes étudiés.....	8
II. Modèle de Do et Do (DD).	10
1) Description du modèle.	10
2) Influence des différents paramètres du modèle	13
3) Modélisations réalisées sur ECOSORB et CARBOXEN 1012 (CMS 1012).....	15
III. Modèle Do et Do modifié par Neitsch et al. (DDN).	18
1) Description et nouvelle formule	18
2) Influence des deux nouveaux paramètres sur les isothermes d'adsorption.	18
3) Test et validation sur les charbons de Furmaniack et al.	20
4) Modélisations réalisées sur ECOSORB et CARBOXEN 1012 (CMS 1012).....	22
IV. Titration pour la détermination de S_0.	24
1) Dosage acido-basique par la méthode de Boehm.	24
a) Lavage :	25
b) Préparation des solutions :	25
2) Protocole du dosage	26
a) Titration de NaOH par HCl.....	26
b) Titration de HCl par NaOH	27
c) Titration de Na_2CO_3 par HCl.	27
d) Titration de NaHCO_3 par HCl.	27
3) Résultats et discussions.	28
V. Modèle DDN amélioré par Furmaniack et al. (HDD)	29
1) Description du modèle et nouvelle expression de la quantité de vapeur adsorbée	29
2) Influence des nouveaux paramètres du modèle HDD.	31
3) Modélisations réalisées sur ECOSORB et CARBOXEN 1012 (CMS 1012).....	34
VI. Conclusion générale et discussions.	35
VII. Conclusion sur le Stage	36
Bibliographie.....	38
Table des illustrations :	38
Annexe 1 :	41
Annexe 2 :	42
Annexe 3.	43

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'enseignant chercheur et mon encadrant de stage, Mme Miqueu, de m'avoir accueillie dans le laboratoire et de m'avoir proposé ce sujet de stage. L'intérêt qu'elle a porté à mon travail et la confiance qu'elle m'a constamment témoignée, ont été pour moi très motivants. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour ses conseils, et pour son amitié à mon égard ainsi que pour son côté humain et professionnel, sa présence était pour moi indispensable.

Je remercie aussi, l'enseignant chercheur, M. Plantier, d'avoir participé à la réalisation de ce stage, et de s'être penché entièrement dans le sujet malgré le fait qu'il soit aussi encadrant d'une autre stagiaire. Je tiens aussi à le remercier d'avoir pris le temps de m'expliquer tout le fonctionnement de leur laboratoire et leurs appareils ainsi que leurs différentes fonctions au sein de celui-ci.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. Delanghe et Mlle Malheiro qui se sont mis à mon entière disposition tout au long de ce stage, et je remercie aussi ma collègue, Cyrielle Métais, d'avoir dédié ses dernières journées, à m'aider à rattrapper le travail que j'avais fourni pendant les 4 dernières semaines de stage dans le lequel je n'ai retrouvé une erreur qu'à la fin de celles-ci.

Et pour finir, mes remerciements vont aussi à toute l'équipe UPPA Anglet. Durant ces sept semaines, j'ai eu l'occasion d'être associé à vos recherches et d'acquérir des connaissances et compétences qui représentent un atout pour la suite de mes études.

Présentation du laboratoire

Ce travail a été mené au Laboratoire des Fluides Complexes et leur Réservoirs à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Le **LFC-R** est une Unité Mixte de Recherche (UMR 5150) dont l'activité est principalement dédiée au développement d'études concernant le génie pétrolier, notamment : l'extraction de gaz dans des milieux peu perméables fissurés, l'extraction de bruts lourds, le captage et le stockage géologique de gaz acides. A ces fins, le laboratoire est structuré en cinq équipes de recherche :

Le groupe "Colloïdes et Interfaces" dirigé par Christophe DICHARRY travaille sur la caractérisation et la modélisation des propriétés interfaciales liquide/liquide, gaz/liquide et gaz/liquide/liquide en milieux libres ou poreux. Il développe des travaux sur les émulsions eau/pétrole brut (formation et rupture des émulsions, modélisation des propriétés des interfaces) et sur les hydrates de gaz (confinement en milieu poreux, transport).

Le groupe "Propriétés de transport" piloté par Guillaume GALLIERO s'intéresse aux mesures de masse volumique et viscosité de mélanges complexes et à la modélisation moléculaire en particulier sur les mélanges de gaz acides.

Le groupe "Comportements de phases" dirigé par Jean-Luc DARIDON se consacre à la conception de dispositifs expérimentaux, à l'acquisition de données expérimentales, au développement de nouveaux procédés de récupération, au développement de modèles capables de prédire le comportement de phases des fluides.

Le groupe "Réservoirs Géologiques", dirigé par Charles AUBOURG, s'intéresse aux systèmes pétroliers dans les prismes orogéniques et les bassins. En utilisant deux approches qui intègrent plusieurs échelles spatiales (du nanomètre au kilomètre) et temporelles (de l'événement sédimentaire à la tectonique active).

Le groupe "Géomécanique - Milieu poreux" piloté par Gilles PIJAUDIER-CABOT développe des travaux en mécanique des géomatériaux et sur les couplages en géomécanique, sur les effets interfaciaux et l'adsorption dans les milieux poreux et les écoulements en milieu poreux, avec des applications par exemple aux "Tight Gas Reservoirs (TGR)" et au couplage endommagement et perméabilité dans les milieux quasi-fragiles. Le groupe développe à cette fin des méthodes expérimentales de caractérisation de l'adsorption et du transport en milieu poreux et aussi des modèles théoriques et numériques basés sur la simulation moléculaire, Monte Carlo et la dynamique moléculaire.

Introduction et objectif du stage

Les recherches menées sur l'adsorption de solutés en phase gazeuse ou liquide sur charbons actifs datent de plusieurs décennies. Ce sujet, et en particulier l'adsorption de gaz ou de vapeur d'eau à haute pression et température, demande encore à être développé et précisé aussi bien sur le plan de l'étude expérimentale que sur le plan de la modélisation et l'exploitation des résultats. Le groupe géomécanique – milieux poreux, essaye de développer et approfondir les recherches sur le domaine d'adsorption d'eau en phase gazeuse, sur des charbons actifs. Pendant de ce stage et sous la direction de Mme Miqueu, je me suis penchée sur la modélisation des résultats obtenus lors des expériences menées par ce groupe et dirigées par M. Plantier.

En 2000 Do et Do [1] ont publié un modèle thermodynamique pour décrire l'adsorption d'eau dans des matériaux microporeux. Par la suite, deux versions modifiées de ce modèle de base ont été proposées : une par Neitsch et al. [2] puis une autre par Furmaniack et al. [3]. L'objectif de ce stage est de tester ces différentes versions proposées et de voir si elles s'appliquent ou non avec succès à la modélisation des mesures effectuées au laboratoire.

Le rapport est organisé de la manière suivante : après avoir rappelé quelques définitions concernant l'adsorption d'eau sur des charbons actifs, je vais tester successivement les trois versions du modèle DD, DDN et HDD et analyser les résultats. Un des paramètres intervenant dans les modèles, et mesurable, est la concentration en sites actifs du charbon, je vais également m'attacher à mesurer celle-ci pour un des charbons étudiés au laboratoire.

I. DÉFINITIONS ET SYSTÈMES ÉTUDIÉS.

1) Le charbon actif.

Le Charbon Actif (CA) peut être produit à partir de tout matériau contenant du carbone, c'est-à-dire, à partir de tout composé organique. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. Pour cela on pyrolyse le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une « activation » pour dégager un réseau de pores. Le but de cette dernière est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique [4], [5].

- **Activation physique** : C'est une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, la cinétique de la réaction est fonction de la température. A basse température l'activation conduit à une distribution de tailles de pore homogène dans tout le volume du matériau car la réaction est cinétiquement lente. Mais dès que la température augmente la réaction s'accélère et est plus rapide que la diffusion du gaz oxydant dans le charbon, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

- **Activation chimique** : la pyrolyse et l'activation du charbon sont réalisées simultanément à des plus basses températures allant environ de 400°C à 600°C, en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc. Ces derniers sont des catalyseurs d'oxydation et permettent une déshydratation puis une réorganisation structurale du charbon. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand.

Une étape d'oxydation peut avoir lieu après l'étape d'activation, et mène à la modification de la porosité ou des fonctions de surface des CA. L'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produit des sites actifs (fonctions oxydées en surface) [6] et des pores de diamètre important. Cette étape permet d'introduire des fonctions acides de surface (acides carboxyliques, quinones, lactone et hydroxyphénol), mais aussi des fonctions basiques ou neutres, et même de modifier la structure poreuse du CA.

Un charbon actif peut être caractérisé par un certain nombre de paramètres, notamment le volume et la taille de ses pores, leur surface spécifique ainsi que leur fonction de surface.

La classification IUPAC définit trois types de porosité :

- les pores de largeur excédant 50 nm sont nommés les macropores.
- ceux qui ont une largeur comprise entre 2 et 50 nm sont appelés mésopores
- les pores possédant une largeur inférieure à 2 nm sont les micropores (ou nanopores).

Les volumes poreux et la distribution des tailles sont généralement mesurés par adsorption d'azote à 77 K. Le volume des pores représentent 50 à 70 % du volume du CA. De plus, le

volume poreux étant important, la surface développée est énorme (par exemple, environ 2000 m²/g pour un des charbons étudiés dans le LFC-R). Notons que ce sont essentiellement les micropores et les mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en s'appuyant sur la théorie BET : Brunauer-Emmett-Teller (théorie de l'adsorption en multicouches).

2) Isotherme d'adsorption

La quantité de gaz retenue dans un échantillon poreux donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide. Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Elle peut être mesurée par technique manométrique (c'est à dire à partir de la chute de pression induite par l'adsorption) ou par technique gravimétrique (pesée), technique que je vais décrire rapidement ici puisqu'elle a été utilisée pour mesurer les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur les charbons actifs considérés dans cette étude.

Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur les deux charbons actifs, étudiés au laboratoire ont été mesurées sur une balance à suspension magnétique de marque RUBOTHERM, par la technique gravimétrique. Cette technique renseigne directement sur les variations de masse d'un échantillon placé en contact avec le gaz à adsorber. Le dispositif expérimental est composé de plusieurs parties dont les rôles peuvent être dissociés (cf figure 1):

- balance à suspension magnétique comprenant la chambre d'adsorption,
- ensemble des instruments de pilotage de la manipulation et de visualisation des signaux,
- éléments nécessaires à la régulation thermique ainsi qu'au contrôle et à la mise sous pression des fluides étudiés.

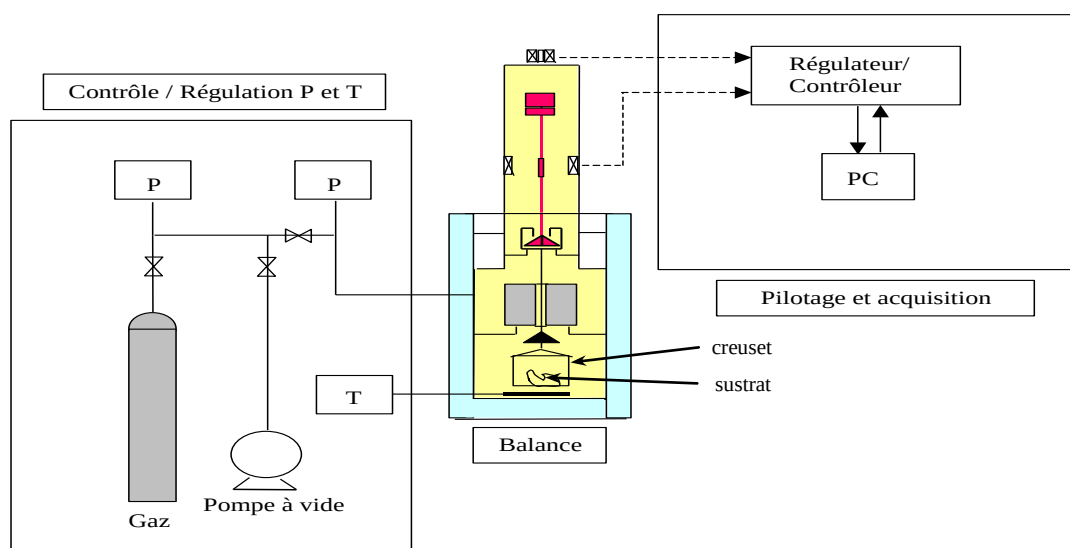


Figure 1 : Schéma d'ensemble du dispositif gravimétrique.

Le principe de mesure est basé sur l'équilibre mécanique de l'ensemble des forces agissant sur le système placé au sein de la chambre d'adsorption. On entend par le terme

système une combinaison des éléments suivants : (tige, aimant permanent), creuset, substrat, gaz adsorbé, corps étalon.

Les quantités de matière adsorbées sont déterminées en déposant un substrat (ou adsorbant) dans le creuset. En utilisant cette technique, la masse de gaz adsorbée à la surface du substrat (m_{ads}) s'exprime comme suit :

$$m_{ads} = (SB) + \rho_{gaz} (V_c + V_{adsorbant} + V_{adsorbé}) - (m_c + m_{adsorbant})$$

expression dans laquelle V_c , $V_{adsorbant}$ et $V_{adsorbé}$ désignent respectivement le volume du creuset, de l'adsorbant et de la phase adsorbée, m_c et $m_{adsorbant}$ la masse du creuset et de l'adsorbant et où SB représente le signal délivré directement par la balance.

C'est une mesure indirecte de la quantité de soluté adsorbée par le CA.

3) Systèmes étudiés

Les isothermes d'adsorptions obtenues expérimentalement, sur lesquelles il faudra réaliser les modélisation et tester les différentes théories citées sont exposées dans les figures 2, 3, et 4. Elles ont été mesurées sur 2 charbons microporeux :

- Ecosorb, qui est un charbon industriel fourni par Jacobi, de surface spécifique d'environ 1200 m²/g.
- Un tamis moléculaire carboné le CARBOXEN 1012, de surface spécifique d'environ 1700 m²/g et qui a la particularité d'avoir une distribution en tailles de pores plus étroite que celle d'Ecosorb.

La figure 2 regroupe les trois isothermes obtenues pour le charbon Ecosorb à différentes températures. Elles ont été tracées en fonction de la pression absolue, contrairement à la figure 3 où elles ont été tracées en fonction de la pression réduite (pression absolue divisée par la pression de saturation de la vapeur d'eau à une certaine température). La Figure 3 montre que lorsque la quantité adsorbée est représentée en fonction de la pression réduite, les données se superposent, ce qui signifie qu'elles sont indépendantes de la température, du moins sur l'intervalle de températures considéré ici. Ceci aura de l'importance lors de la modélisation.

Dans la figure 4 est représentée l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur le Carboxen 1012 (CMS 1012).

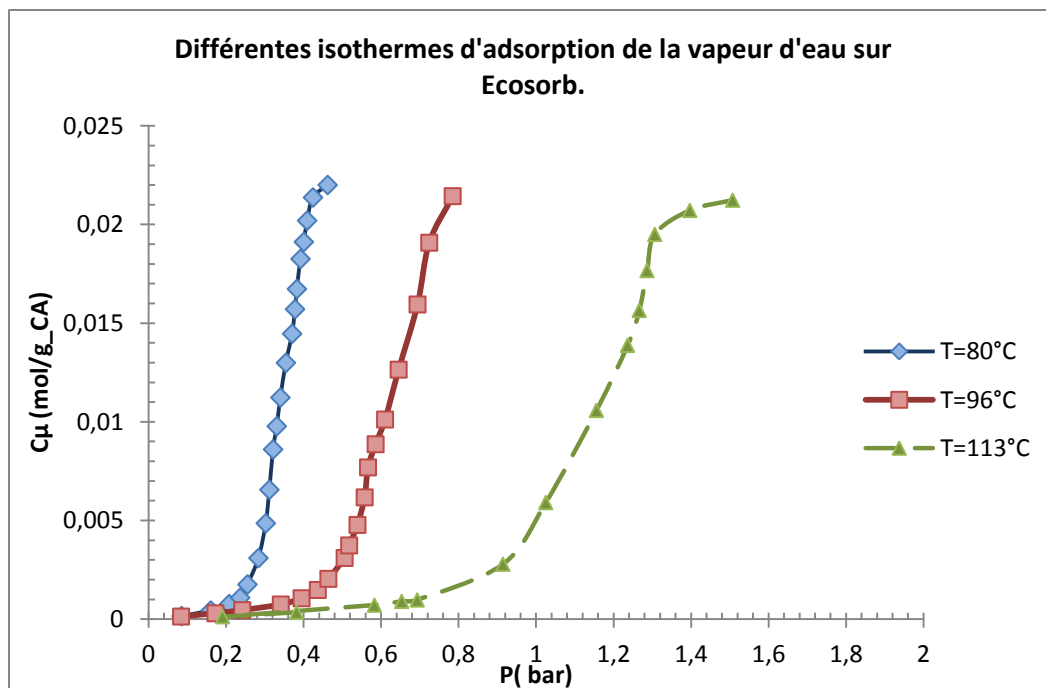


Figure 2 : Isothermes d'adsorptions de la vapeur d'eau sur Ecosorb à différentes températures ; quantité de vapeur d'eau adsorbée par gramme de charbon actif en fonction de la pression.

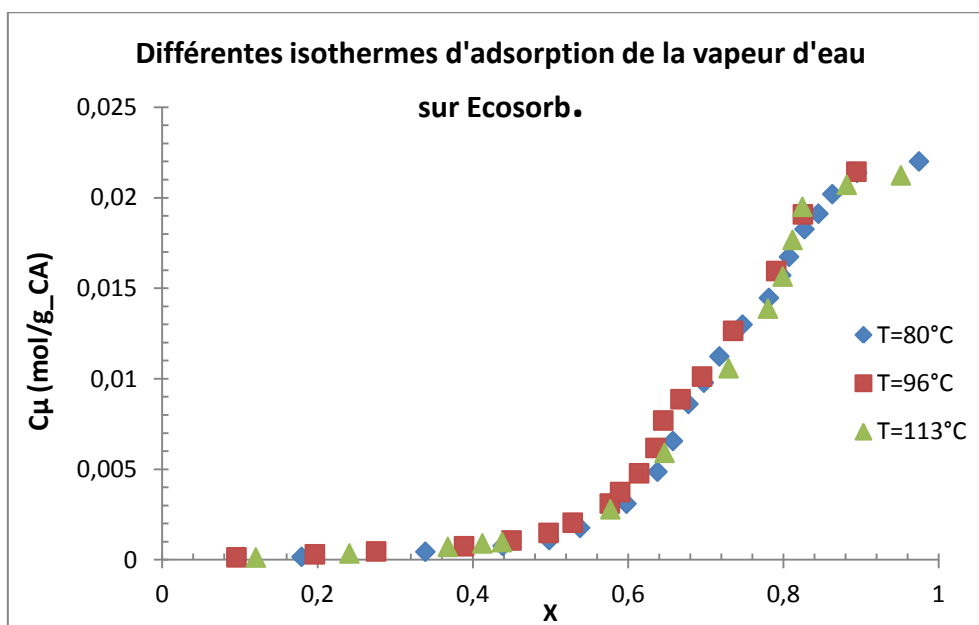


Figure 3 : Isothermes d'adsorptions de la vapeur d'eau sur Ecosorb à différentes températures ; quantité de vapeur d'eau adsorbée par gramme de charbon actif en fonction de la pression réduite x .

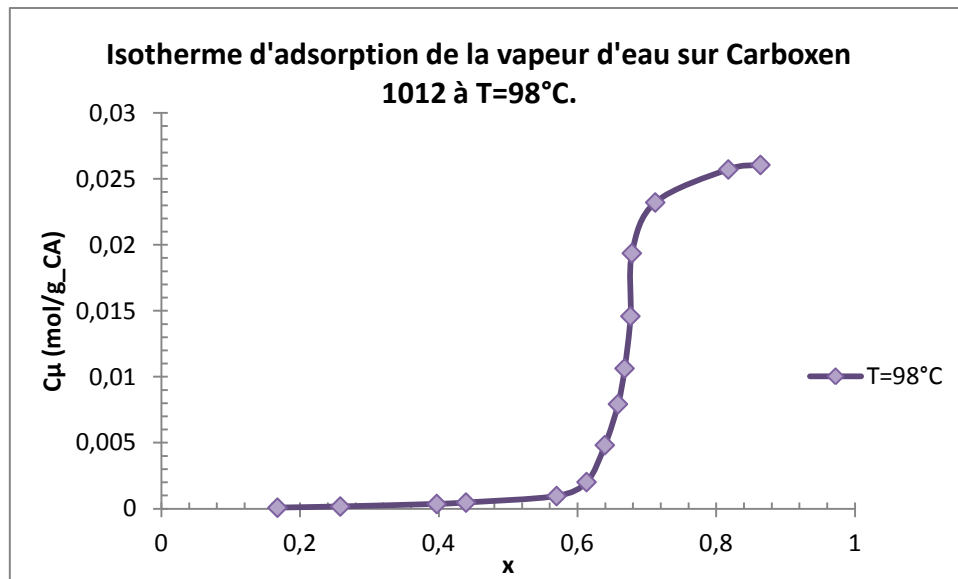


Figure 4 : Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur Carboxen 1012 à T=98°C ; quantité de vapeur d'eau adsorbée par gramme de charbon actif en fonction de la pression réduite x.

II. MODÈLE DE DO ET DO (DD).

1) Description du modèle.

Do et Do [1], [7] proposent un modèle capable de décrire les isothermes d'adsorption d'eau de type IV et V, sur des charbons actifs. Ils émettent l'hypothèse que l'adsorption des molécules d'eau forment des petits paquets de molécules (ou clusters) qui entourent les groupements fonctionnels (ou sites actifs). Si le nombre de molécules adsorbées est égal à 6, un cluster composé de 5 molécules se sépare du cluster de base et pénètre dans les micropores. Le modèle proposé par Do et Do est ainsi composé de deux parties, l'une décrivant l'adsorption de type BET (Brunauer-Emmett-Teller) sur les sites primaires et l'autre, la pénétration des clusters dans les micropores :

- **Première partie de l'adsorption** : adsorption dans les sites actifs.

Adsorption des molécules d'eau A sur les sites actifs S : $A+S \leftrightarrow AS$

D'où la loi des vitesses s'écrit:

$$V_a = K_a * [A] * [S] \quad \text{et} \quad V_d = K_d * [AS]$$

où V_a est la vitesse d'adsorption et V_d , la vitesse de désorption.

Or, à l'équilibre on a égalité des vitesses d'adsorption et de désorption, donc on obtient par la suite :

$$\frac{[AS]}{[A]*[S]} = \frac{[K_a]}{[K_d]} = K \quad (1)$$

Pour deux molécules adsorbées on obtient de la même façon,

$$\frac{[A_2S]}{[AS]*[A]} = K_p \quad (2)$$

En généralisant à n molécules adsorbées, on a: $A_nS + S \leftrightarrow A_{n+1}S$
et,

$$\frac{[A_{n+1}S]}{[A_nS]*[A]} = K_p \quad (3)$$

Les groupements fonctionnels contenus dans les CA, peuvent exister soit sous forme libre soit accolé à une ou plusieurs molécules d'eau. Ainsi leur concentration est égale à :

$$S_0 = [S] + [AS] + [A_2S] + \dots + [A_nS] \quad (4)$$

De plus, en introduisant (1) dans (2) et en généralisant à n molécules adsorbées, on obtient,

$$\frac{[A_{n+1}S]}{[A]^{n+1} * K_p^n * K} = [S] \quad (5)$$

En divisant (4)/(5), on obtient :

$$\frac{S_0}{[S]} = 1 + K[A] + KK_p[A]^2 + \dots + KK_p^{n-1}[A]^n \quad (6)$$

Ou encore, en généralisant,

$$\frac{S_0}{[S]} = 1 + \sum_{n=1} KK_p^{n-1}[A]^n \quad (7)$$

La quantité totale de molécules d'eau adsorbée par les sites actifs (C_m) peut être calculée grâce à la formule suivante :

$$C_m = [AS] + 2[A_2S] + 3[A_3S] + \dots + n[A_nS] \quad (8)$$

En substituant les équations (1), (2) et (4) dans cette dernière , C_m devient :

$$C_m = K[S]\{[A] + 2K_p[A]^2 + 3K_p^2[A]^3 + \dots + nK_p^{n-1}[A]^n\} \quad (9)$$

Puis, en introduisant l'équation (5) et en généralisant sous forme de somme de suites, on obtient :

$$C_m = S_0 \frac{1 + \sum_n nKK_p^{n-1}[A]^n}{1 + \sum_n KK_p^{n-1}[A]^n} \quad (10)$$

qui constitue la quantité d'eau adsorbée sur les sites actifs. Il s'agit d'une équation traduisant l'adsorption d'eau en clusters sur les sites actifs (adsorption multicouche).

- **Deuxième partie de l'adsorption** : adsorption dans les micropores.

Dans leur théorie Do et Do considèrent la formation nécessaire d'un pentamer, pour que les forces de dispersion soient suffisantes à l'adsorption des clusters de molécules d' H_2O dans les micropores.



Les lois des vitesses deviennent :

$$V_a = K_{\mu,a} * (V_\mu - mV_{W5}) \sum_{n=6} [A_nS] \quad (11)$$

$$V_d = K_{\mu,d} * (mV_{W5}) * \sum_{n=6} [A_{n-5}S] \quad (12)$$

Où, m est le nombre de pentamers ayant pénétré les micropores, $K_{\mu,a}$ et $K_{\mu,d}$ sont respectivement, la constante d'adsorption et de désorption dans les micropores, V_{μ} est le volume d'un micropore et V_{W5} est le volume occupé par un pentamer.

A l'équilibre, on égalise les vitesses et on obtient le volume de vapeur d'eau adsorbée par gramme d'adsorbant:

$$mV_{W5} = V_{\mu} * \frac{K_{\mu} \sum_{n=6} [A_n S]}{K_{\mu} \sum_{n=6} [A_n S] + \sum_{n=6} [A_{n-5} S]} \quad (13)$$

En divisant ce volume par le volume molaire (v_{M5}) des pentamers formés par l'eau et en substituant les équations (1), (2) et (3) dans cette dernière équation, on obtient :

$$\frac{mV_{W5}}{v_{M5}} = \frac{V_{\mu}}{v_{M5}} * \frac{K_{\mu} \sum_{n=6} K_p^{n-1} [A]^n}{K_{\mu} \sum_{n=6} K_p^{n-1} [A]^n + \sum_{n=6} K_p^{n-6} [A]^{n-5}} \quad (14)$$

Ainsi la quantité totale d'eau adsorbée dans le charbon peut s'écrire :

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{K_{\mu} \sum_{n=6} K_p^{n-1} [A]^n}{K_{\mu} \sum_{n=6} K_p^{n-1} [A]^n + \sum_{n=6} K_p^{n-6} [A]^{n-5}} + S_0 \frac{K \sum_{n=1} n K_p^{n-1} [A]^n}{1 + K \sum_{n=1} K_p^{n-1} [A]^n} \quad (15)$$

où $C_{\mu s}$ est la concentration de saturation d'eau dans les micropores.

Il est plus judicieux d'écrire les équations des isothermes à l'aide des pressions réduites plutôt qu'avec les concentrations en eau.

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{K_{\mu} \sum_{n=6} (K_p [A])^n}{K_{\mu} \sum_{n=6} (K_p [A])^n + \sum_{n=6} (K_p [A])^{n-5}} + S_0 \frac{(\frac{K}{K_p}) \sum_{n=1} n (K_p [A])^n}{1 + (\frac{K}{K_p}) \sum_{n=1} (K_p [A])^n} \quad (16)$$

De plus quand n tend vers l'infini, le deuxième terme de l'équation de DD, s'écrit plus simplement, comme :

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{K_{\mu}}{K_{\mu} + x^{-5}} + S_0 \frac{\left(\frac{K}{K_p}\right)x}{(1-x) \left[1 + \left(\frac{K}{K_p} - 1\right)x\right]} \quad (17)$$

où, $x = K_p [A]$ et est la pression réduite de l'eau.

Enfin en posant, $\frac{K}{K_p} = K_f$, l'équation de DD devient :

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{K_{\mu}}{K_{\mu} + x^{-5}} + S_0 \frac{K_f x}{(1-x) [1 + (K_f - 1)x]} \quad (18)$$

où ,

- C_{μ} est la quantité de molécules d'eau adsorbées.
- $C_{\mu s}$ est la concentration de saturation en eau dans les micropores.
- S_0 est la concentration des groupements fonctionnels (fonctions basiques et acides).

- K_f est la constante d'équilibre de l'adsorption et désorption dans les groupements fonctionnels (chimisorption).

Remarque : Notons que D_o et D_d supposent la formation nécessaire de pentamers ainsi qu'une adsorption en molécules d'eau qui tendrait vers l'infini en ne mettant pas de borne supérieure aux sommes.

2) Influence des différents paramètres du modèle

La plupart des paramètres du modèle n'étant pas mesurables ils sont donc classiquement ajustés pour reproduire l'isotherme expérimentale. Afin d'illustrer la théorie de DD et de comprendre l'influence des paramètres mis en jeu dans cette théorie sur les isothermes d'adsorption, j'ai tracé les courbes mettant en relief l'influence de la variation de chaque paramètre.

Les isothermes d'adsorption d'eau sur des CA microporeux sont généralement composées de trois parties différentes. La première partie, celle où la pression réduite est la plus faible, représente l'adsorption sur les sites primaires (ou groupements fonctionnels) et se compose d'une adsorption chimique (ou chimisorption) et d'une création de liaisons hydrogène. La figure 5, représente le comportement générique d'une isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur un CA microporeux. Sur la figure 5 tous les paramètres du modèle DD ont été fixés à l'exception du paramètre représentant l'adsorption des pentamers de molécules d'eau dans les micropores, K_μ . En augmentant K_μ , nous remarquons que la quantité adsorbée augmente plus rapidement. De plus cette augmentation de la quantité adsorbée se fait à des plus basses pressions réduites. D'après la description du modèle de DD vu au préalable, K_μ représente la constante qui contrôle l'adsorption des pentamers de molécules d'eau dans les micropores. Cette affirmation semble être donc en accord avec les tests réalisés sur les isothermes d'adsorption. Une augmentation de K_μ se traduit par une augmentation de la constante d'adsorption dans les micropores, également une augmentation de la vitesse d'adsorption et donc pour une pression réduite donnée on observe une augmentation de la quantité de vapeur d'eau adsorbée.

La figure 6 représente l'influence de K_f sur les isothermes d'adsorptions. K_f est la constante qui contrôle l'adsorption et la désorption des molécules d'eau sur les groupements fonctionnels. Cette affirmation est en accord avec les tests réalisés, où on peut voir qu'une augmentation de K_f induit directement une augmentation de la quantité de molécules d'eau adsorbées par les sites actifs, même si sur mes graphes, l'augmentation de la concentration n'est pas remarquable. Pour accentuer cette augmentation et pour mieux rendre compte du changement de concentration au niveau des sites actifs, j'ai représenté en échelle logarithmique l'influence de K_f sur les isothermes d'adsorption ; ainsi on observe plus clairement cette augmentation.

C_{ps} est la concentration de saturation en eau dans les micropores. Son influence sur les isothermes est représentée dans la figure 7. C_{ps} est le rapport du volume des pores par le volume molaire des pentamers d'eau, donc une augmentation de ce volume entraîne forcément une augmentation de la concentration de saturation. Notons que l'isotherme doit

rester et reste invariée au niveau de l'adsorption par les groupements fonctionnels car $C_{\mu s}$ ne rentre pas en jeu dans cette partie de la courbe.

S_0 est la concentration en groupements fonctionnels surfaciques. Plus cette concentration est importante et plus il y aura de molécules adsorbées dans les sites actifs. La figure 8 le montre bien.

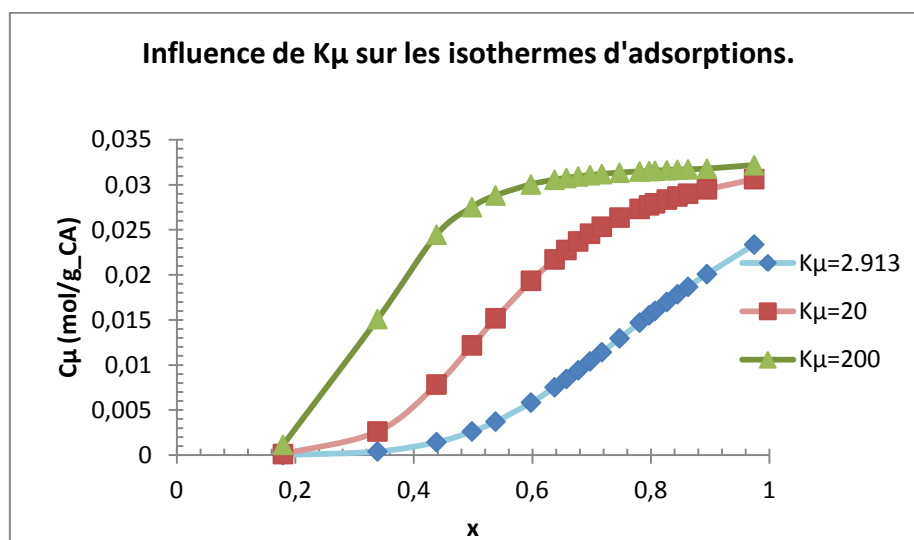


Figure 5 : Influence de K_{μ} dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur un charbon actif microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($C_{\mu s}=0.032$ mol/g ; $K_f=0.25$; $m=5$; $S_0=0.00001$ mol/g)

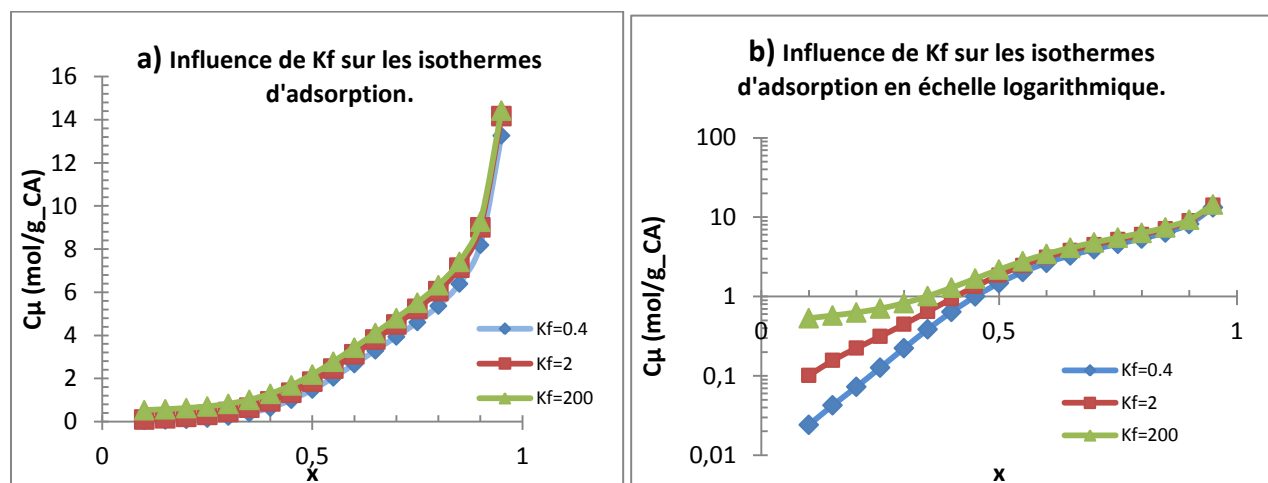


Figure 6 : Influence de K_f , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur un charbon actif microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($C_{\mu s}=5$ mol/g ; $K_{\mu}=10$; $m=5$; $S_0=0.5$ mol/g)

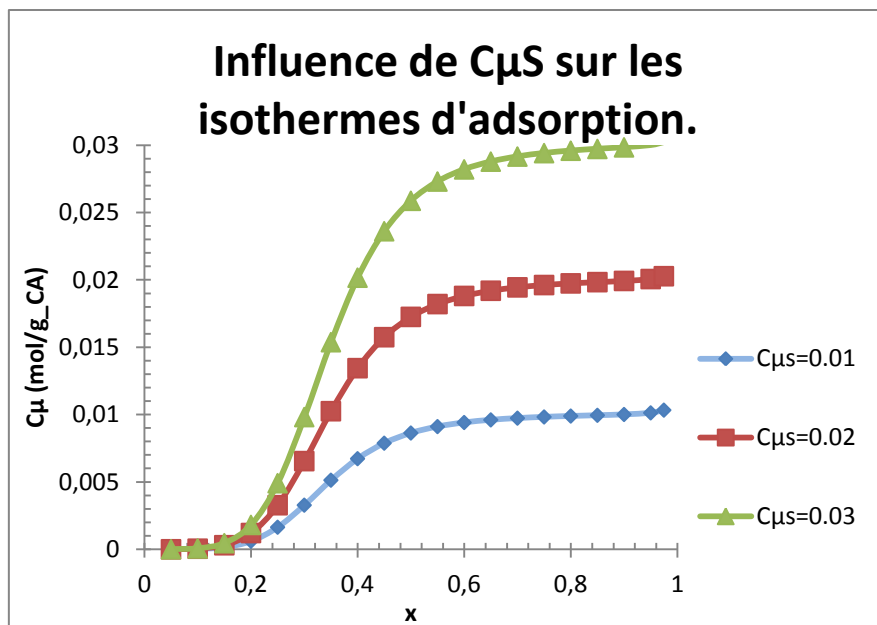


Figure 7 : Influence de $C_{\mu S}$, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau d'eau sur un charbon actif microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($K_f=50$; $K_{\mu}=200$; $m=5$; $S_0=0.5$ mol/g)

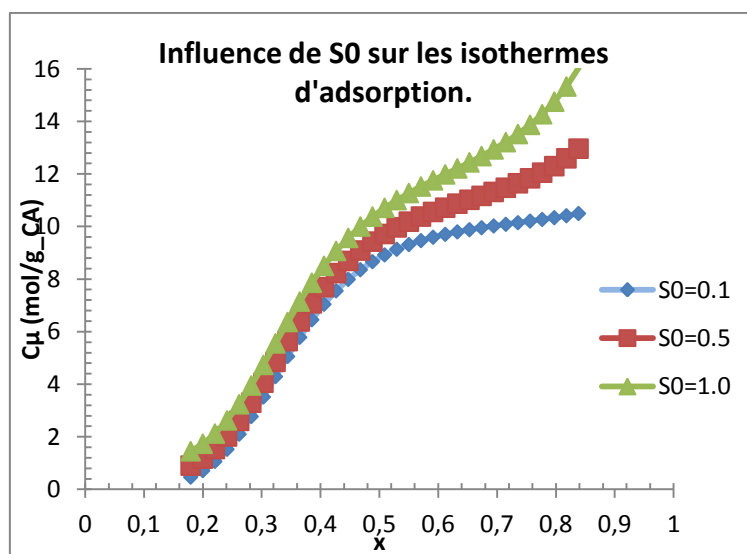


Figure 8 : Influence de S_0 , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau d'eau sur un charbon actif microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($C_{\mu S}=10$ mol/g ; $K_f=40$; $K_{\mu}=200$; $m=5$)

3) Modélisations réalisées sur ECOSORB et CARBOXEN 1012 (CMS 1012).

Afin de pouvoir modéliser plus précisément les isothermes obtenues expérimentalement, j'ai travaillé sur un logiciel commercial d'ajustement appelé **TableCurve2D** admettant une infinité de paramètres et de fonctions dans le dessein d'ajuster mathématiquement, au mieux les courbes. Pour cela, j'ai programmé l'équation du modèle DD dans ce logiciel afin d'obtenir par la suite le meilleur jeu de paramètres permettant l'ajustement sur les données expérimentales du laboratoire.

L'ajustement doit se faire méthodiquement, car le nombre de paramètres est trop important et ils dépendent tous les uns des autres. On peut facilement tourner en rond si l'on ne procède pas par étapes. Tout d'abord, j'ai commencé par ajuster la première partie de la courbe régie par les paramètres S_0 , K_f et m (ce dernier est fixé dans ce modèle). J'ai par la suite ajusté la pente de la courbe en jouant sur K_μ , pour finir par le plateau de saturation en ajustant $C_{\mu s}$.

Les différentes valeurs des paramètres trouvées lors de la modélisation des isothermes d'adsorption des deux charbons étudiés, par le modèle de DD, sont regroupées sur le tableau 1. Les ajustements correspondant sont représentés sur les figures 9-12.

	Ecosorb			CMS 1012
	T=80°C	T=96°C	T=113°C	T=98°C
S_0 (mmol/g)	0,1	0,2	0,1	0,5
$C_{\mu s}$ (mol/g)	0,026	0,028	0,030	0,035
K_f	100	100	100	1
K_μ	2,990	2,913	2,500	4,000
m	5	5	5	5

Tableau 1 : Tableau regroupant les différents paramètres ajustés pour les deux charbons étudiés par la théorie de DD

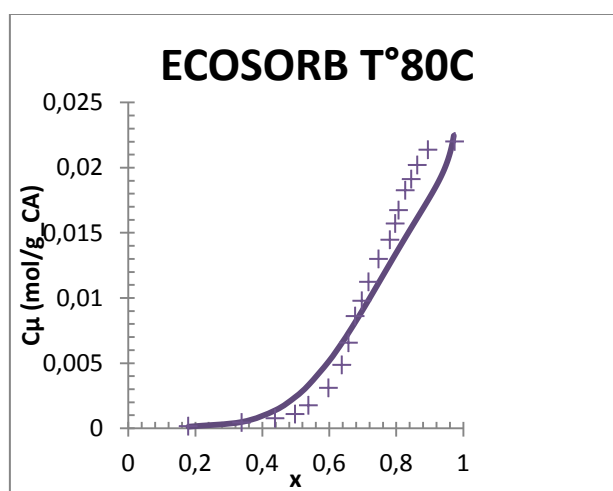


Figure 9 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à T=80°C, en fonction de la pression réduite x . Données expérimentales (croix), modélisation DD (trait plein)

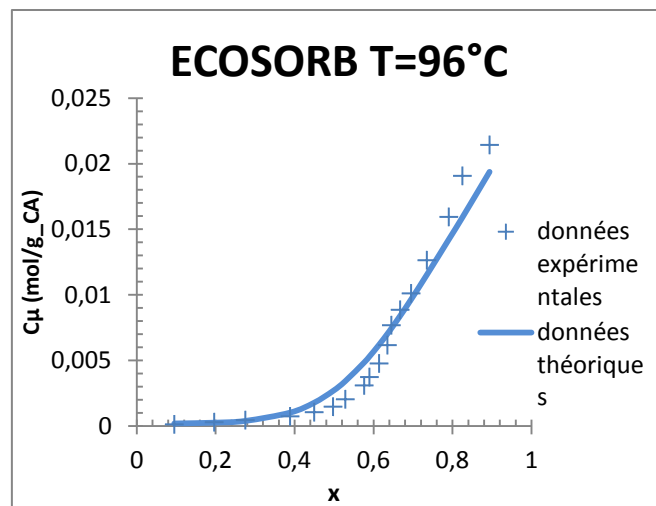


Figure 10 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à T=96°C, en fonction de la pression réduite x . Données expérimentales (croix), modélisation DD (trait plein)

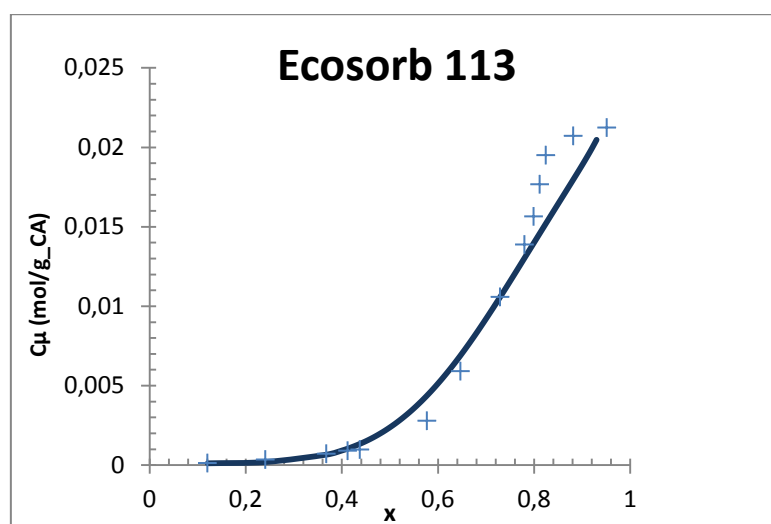


Figure 11 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à T=113°C, en fonction de la pression réduite x . Données expérimentales (croix), modélisation DD (trait plein)

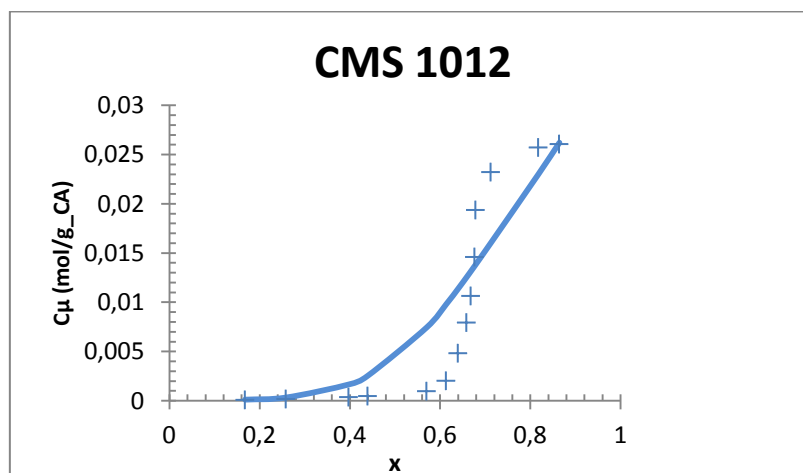


Figure 12 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Carboxen 1012 (CMS 1012) à T=98°C, en fonction de la pression réduite x . Données expérimentales (croix), modélisation DD (trait plein)

L'analyse des figures 9-12 nous permet de tirer les conclusions suivantes :
La modélisation de l'adsorption de la vapeur d'eau sur les charbons actifs considérés dans cette étude n'est pas satisfaisante. En effet, il est tout d'abord impossible d'obtenir un plateau correspondant à la saturation pour une pression réduite de 1. Cela est dû à N qui tend vers l'infini dans l'équation, valeur qui n'a pas de sens physique. De plus, on ne peut simultanément reproduire : la bonne pression à laquelle les clusters commencent à remplir les micropores (car le nombre d'éléments constituant les m-mers est fixé à 5) et la bonne pente lors du remplissage des micropores.

Ceci est d'autant plus vrai pour le CMS, qui a une PSD (Pore Size Distributions) plus étroite qu'Ecosorb, ce qui se traduit par une augmentation plus brutale de l'adsorption d'eau. C'est pour cela que nous avons décidé de tester une version améliorée du modèle de Do et Do, celle proposée par Neitsch et al. [2] en 2001.

III. MODÈLE DO ET DO MODIFIÉ PAR NEITSCH ET AL. (DDN).

1) Description et nouvelle formule

Neitsch et al. [2] généralisent le modèle de base de Do et Do dans lequel ils émettent l'hypothèse que le nombre molécules formant les m-mers lors de l'adsorption sur les sites primaires peut être différent de 5. Dans le modèle DDN il y a en réalité formation de m-mers, et le nombre total de molécules d'eau adsorbées est un nombre fini N . Neitsch et al. font tendre ainsi leurs sommes vers N (tout nombre réel fini, positif supérieur ou égal à m) et ils remplacent dans la théorie de base les pentamers par des m-mers.

Ils proposent alors comme nouvelle formule :

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{K_{\mu}}{K_{\mu} + x^{-m}} + S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^N n x^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^N x^n} \quad (19)$$

En écrivant les sommes des suites géométriques on obtient plus simplement :

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{K_{\mu}}{K_{\mu} + x^{-m}} + S_0 K_f \frac{x - x^{N+1} [1 + N(1-x)]}{(1-x)^2 + K_f (x - x^{N+1})(1-x)} \quad (20)$$

2) Influence des deux nouveaux paramètres sur les isothermes d'adsorption.

Dans la version DDN du modèle, N est le nombre maximal de molécules d'eau adsorbées par le CA et n'intervient donc que dans la phase d'adsorption des molécules d'eau sur les sites actifs. Dans ce sens, plus N augmente (à m fixé), plus le nombre de molécules d'eau restant adsorbées sur les sites et donc ne remplissant pas les micropores, augmente. Ainsi, il n'est plus possible d'atteindre le palier de saturation si N est trop élevé par rapport à m (cf. [figure 13](#)).

La [figure 14](#) montre l'influence du nombre de m-mers formés lors de l'adsorption sur les sites primaires. On remarque que l'augmentation de la la taille des m-mers se traduit par une adsorption dans les sites primaires plus longue. En effet, plus le nombre de molécules formant

les m-mers est grand, plus il faudra du temps à former ces derniers et plus la pression nécessaire à leur désorption des sites actifs devra être élevée. En outre, plus ce nombre sera grand et plus l'adsorption dans les micropores sera rapide, ce qui est en accord avec les tests réalisés.

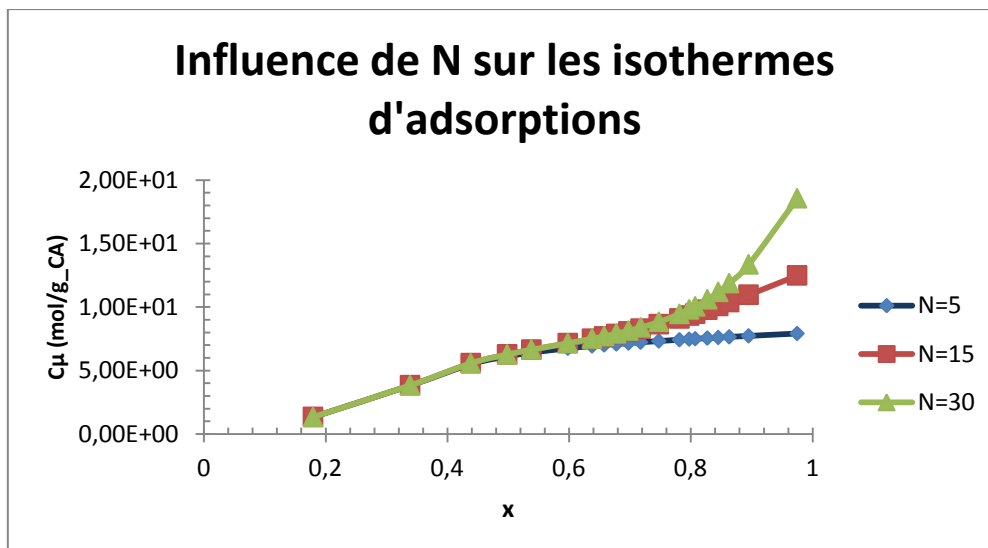


Figure 13 : Influence de N, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($C_{ps}= 5$ mol/g ; $K_f= 100$; $K_{\mu}= 200$; $S_o=1$ mol/g ; $m= 5$)

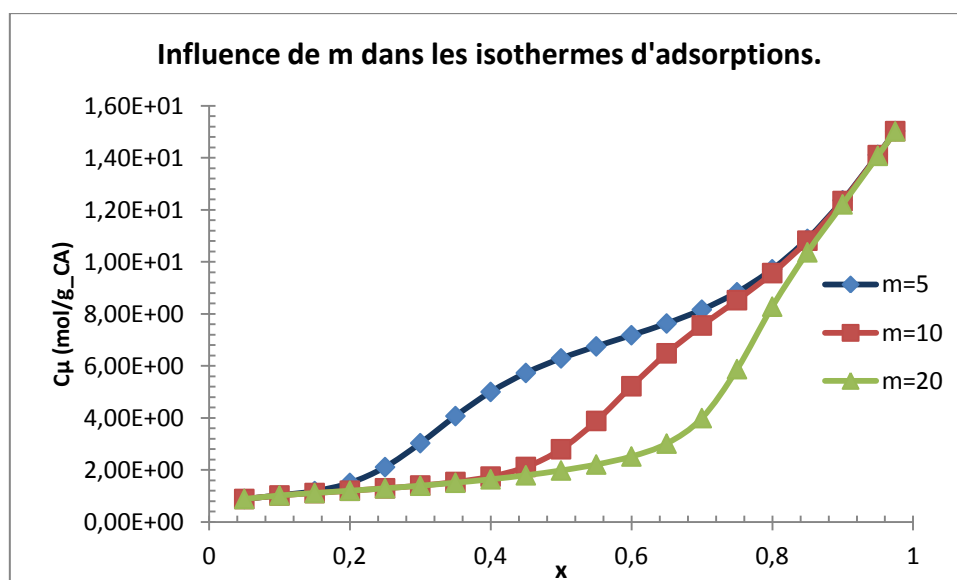


Figure 14 : Influence de N, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($C_{ps}= 5$ mol/g ; $K_f= 100$; $K_{\mu}= 200$; $S_o=1$ mol/g ; $N= 21$)

3) Test et validation sur les charbons de Furmaniack et al.

Le modèle DDN devient un peu plus complexe que DD où la programmation et la modélisation se faisaient assez rapidement. Et c'est pour cela que je me suis penché sur la programmation de la formule du modèle DDN dans le logiciel TC2D, en me servant des données fournies par Furmaniack et al. [3] sur ses charbons pour valider mes formules et vérifier ma bonne utilisation du logiciel TableCurve 2D quand le nombre de paramètres devenait plus important.

Les différentes valeurs des paramètres trouvées lors de la modélisation des isothermes d'adsorption des charbons étudiés par Furmaniack et al., par le modèle de DDN, sont regroupées sur le tableau 2. Les ajustements correspondant sont représentés sur la [figure 15](#).

	A	B	C	D	E
S0 (mmol/g)=	1.171	0.7057	0.4819	2.125	0.7788
C _{μs} (mmol/g)=	18.68	17.12	20.12	14.79	16.81
K _f =	0.5017	15.95	0.1103	81.80	64.52
K _μ =	498.0	349.0	62.10	374.3	360.1
N=	13	7	5	7	7
m=	12	6	4	6	6

Tableau 2 : Tableau regroupant les différents paramètres ajustés pour les charbons étudiés par Furmaniack et al. par la théorie de DDN

Les résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux de Furmaniack et al., ce qui valide la formule que j'ai programmée et mon utilisation du logiciel.

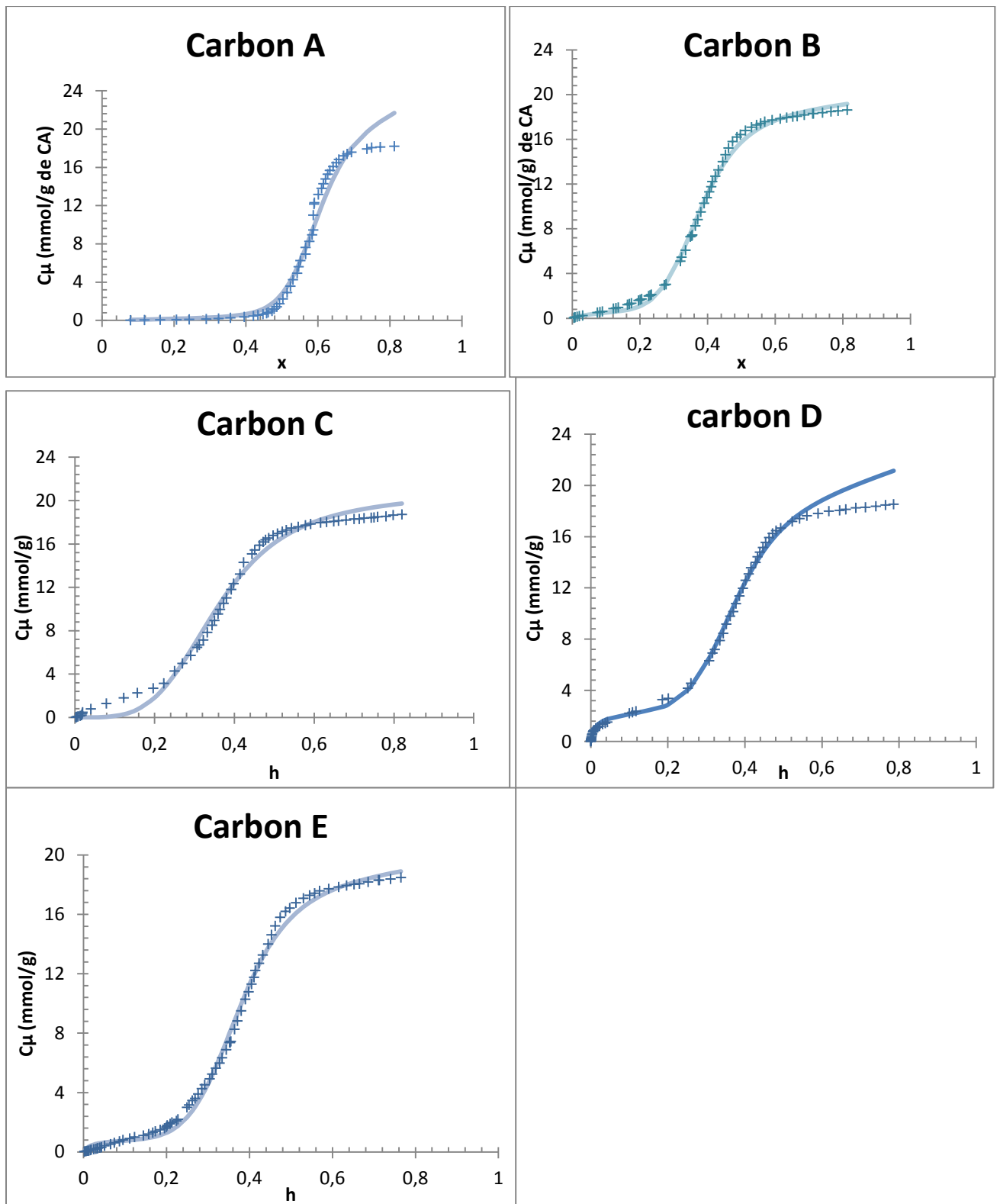


Figure 15 : Exemple du travail réalisé : isothermes d'adsorption obtenue expérimentalement par Furmaniack et al. (croix) et isothermes d'adsorption obtenue par modélisation : DDN (trait plein), sur différents charbons en fonction de la pression réduite x .

4) Modélisations réalisées sur ECOSORB et CARBOXEN 1012 (CMS 1012).

Les différentes valeurs des paramètres que j'ai trouvées lors de la modélisation des isothermes d'adsorption des deux charbons étudiés, par la théorie de DDN, sont regroupées dans le tableau 3. Les ajustements correspondants sont représentés sur les figures 16-19.

	Ecosorb			CMS1012
	T=80°C	T=96°C	T=113°C	T=98°C
S0 (mmol/g)=	0,40	0,72	0,52	0,32
C _{μs} (mol/g)=	0,021	0,019	0,019	0,024
Kf=	2,75	2,15	2,00	2,00
K _μ =	22,75	42,30	15,38	15000
N=	11	12	11	26
m=	10	11	9	25

Tableau 3 : Tableau regroupant les différents paramètres ajustés pour les deux charbons étudiés par la théorie de DDN

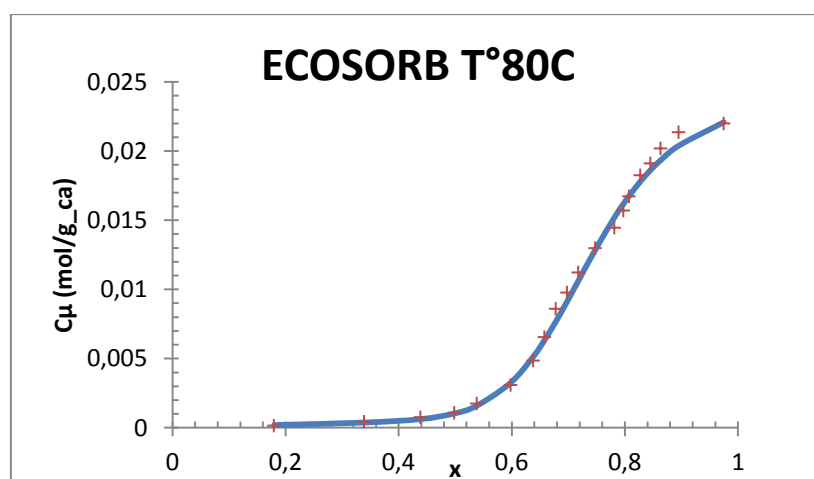


Figure 16 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à T=80°C, en fonction de la pression réduite x. Données expérimentales (croix), modélisation DDN (trait plein)

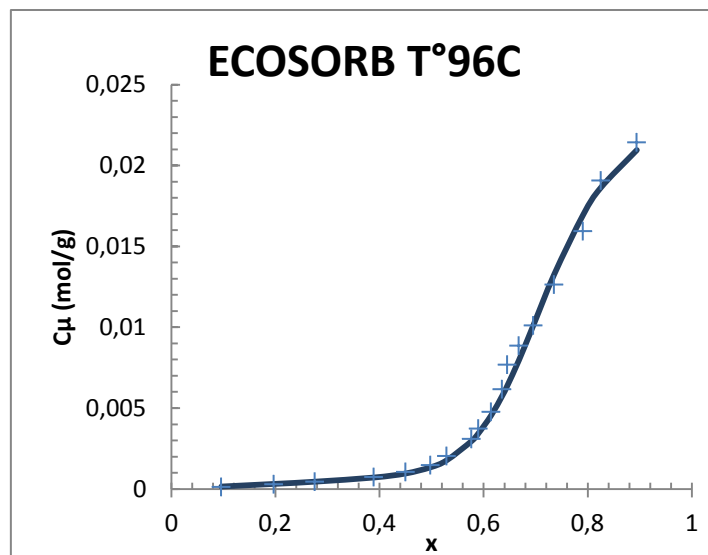


Figure 17 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à T=96°C, en fonction de la pression réduite x .
Données expérimentales (croix), modélisation DDN (trait plein)

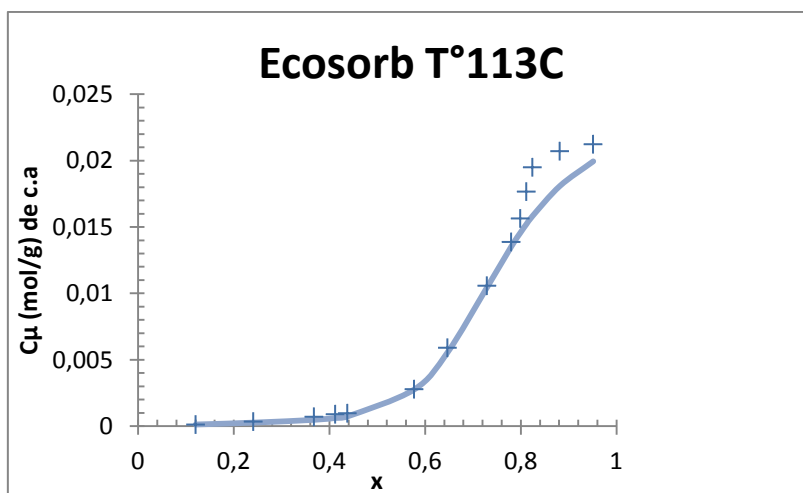


Figure 18 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à T=113°C, en fonction de la pression réduite x .
Données expérimentales (croix), modélisation DDN (trait plein)

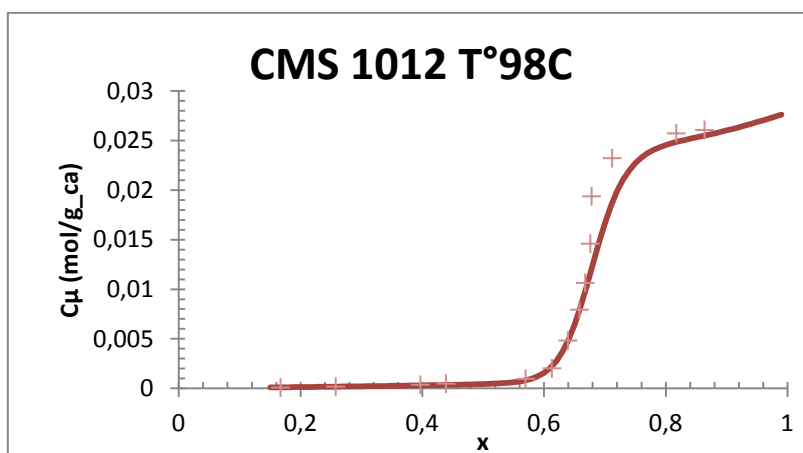


Figure 19 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CMS 1012 à T=98°C, en fonction de la pression réduite x .
Données expérimentales (croix), modélisation DDN (trait plein)

L'analyse des figures 16-19 nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- l'ajustement de plus nombreux paramètres permet de mieux représenter les isothermes d'adsorption par rapport au modèle original de Do et Do. En particulier, pouvoir choisir la taille des m-mers permet de décrire à quel moment ces derniers vont pouvoir pénétrer dans les micropores.
- Le modèle DDN se rapproche plus, au sens physique, de l'adsorption réelle d'eau puisque le nombre infini de molécules adsorbées qui était utilisé dans le modèle original de DD n'avait aucun sens.
- Cependant, il n'est toujours pas possible d'ajuster toutes les parties de l'isotherme d'adsorption simultanément. Cela est d'autant plus vrai pour le CMS.

Il faut également noter que le nombre de degrés de liberté dans le modèle est élevé (6 paramètres d'ajustement) ce qui fait que plusieurs jeux de paramètres peuvent en réalité permettre un ajustement équivalent des données expérimentales. Afin de pouvoir réduire ce nombre de degrés de liberté, il faudrait pouvoir mesurer certains paramètres. C'est ce qui peut être fait avec la concentration S_0 , comme cela va être décrit dans le prochain paragraphe.

IV. TITRATION POUR LA DÉTERMINATION DE S_0 .

(Toutes les données des dosages et la liste des matériels sont fournies en annexe 1- 3)

1) Dosage acido-basique par la méthode de Boehm.

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif peuvent être réalisées par la méthode de H.P Boehm et al. (1964) [7], [8], [9]. Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées (sites actifs) se forment à la surface des CA. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acide carboxylique, lactone, phénol, et carbonyle (cf. Figure 20).

La méthode de Boehm est basée sur une titration acidimétrique. Les groupements oxygénés acides se différencient par leur force d'acidité. Leur détermination s'effectue par neutralisation avec des solutions d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3), carbonate de disodium (Na_2CO_3) et hydroxyde de sodium (NaOH) de forces basiques croissantes. L'hydroxyde de sodium (NaOH) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), le carbonate de disodium (Na_2CO_3) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques et l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) neutralise uniquement les groupements carboxyliques. Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution de HCl . Le résumé de ces dosages est récapitulé dans le tableau 4.

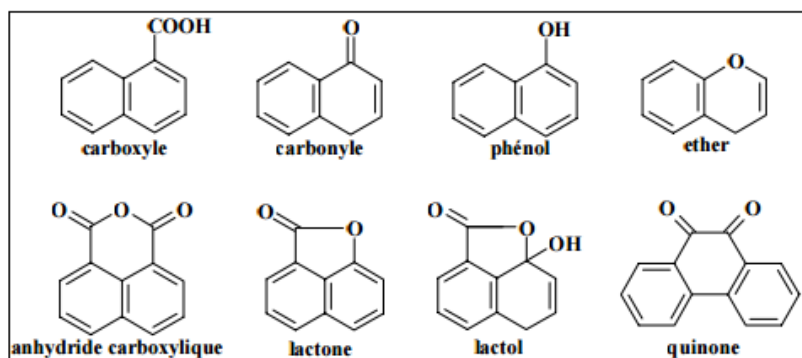


Figure 20 : Principales fonctions présentes au niveau des CA.

(quantité dosée par Na_2CO_3) - (quantité dosée par NaHCO_3)	• fonctions lactoniques
(quantité dosée par NaOH) - (quantité dosée par Na_2CO_3)	• Fonctions phénoliques
quantité dosée par NaOH	• toutes les fonctions acides
quantité dosée par HCl	• toutes les fonctions basiques
quantité dosée par NaHCO_3	• Fonctions carboxyliques

Tableau 4: Tableau explicatif des dosages réalisés.

Les différentes étapes du dosage sont les suivantes :

a) Lavage :

Le CA à titrer doit être lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer toute trace d'agent chimique restant après l'activation. Pour cela, une masse de 4,0 g de CA est introduite dans deux litres d'eau distillée pendant 1 heure sous agitation. Le *pH* de la solution est mesuré à l'aide d'un *pH* mètre. Cette procédure est répétée jusqu'à l'obtention d'un *pH* constant. Le charbon est ensuite séché à l'étuve pendant 24h.

b) Préparation des solutions :

- Un volume de 25 mL de solution NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et HCl à $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ est introduit dans différents réacteurs et mélangé avec une masse d'environ 200 mg de CA. L'agitation est maintenue pendant 48 heures à l'aide d'un système d'agitateurs à une température de 25°C grâce à un bain thermostaté.
- Le contenu de chaque réacteur est ensuite filtré. Pour s'adapter à la taille des particules à filtrer, on utilise un verre fritté et des membranes filtrantes de 47 mm de diamètre.
- Pour la détermination des fonctions acides, les solutions de NaHCO_3 , Na_2CO_3 et NaOH ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) en excès sont titrées par dosage en retour, par une solution de HCl à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Pour le dosage des fonctions basiques, la solution de HCl en excès est titrée en retour par une solution de NaOH à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée à l'aide d'indicateurs colorés et par la méthode pHmétrique.
- On répète le dosage 3 fois, afin de confirmer les résultats.

2) Protocole du dosage

Les dosages ont été effectués par la méthode pHmétrique couplée à la méthode colorimétrique.

On procède par ajouts réguliers de volume de solution titrante en notant à chaque ajout, le pH correspondant (une fois que celui-ci s'est stabilisé). On pourra ainsi tracer la courbe $\text{pH}=\text{f}(\text{V})$ et par la méthode des dérivées premières voire secondes, remonter au volume équivalent de la réaction. L'équivalence est également repérable par un changement de couleur de la solution, grâce à l'ajout d'indicateur coloré. (voir fiche technique des indicateurs colorés fournie en annexe numéro 1).

Remarque: Pour tous les dosages qui vont suivre j'ai prélevé $V = (10,00 \pm 0.03)$ mL de la solution préalablement filtrée à laquelle j'ai ajouté 25 mL d'eau, afin de laver la verrerie et récupérer le maximum de solution à titrer.

a) Titration de NaOH par HCl.

On dose la solution par une solution d'acide chlorhydrique à 0.0190 ± 0.0002 M.

Equation de la réaction :



A l'équivalence, la quantité de HCl ayant réagi est égale à la quantité de NaOH présente dans le bécher.

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) \text{ d'où } n_{(\text{NaOH})\text{titrée}} = C_{\text{HCl}} * V_{\text{éq}} \quad (21)$$

De plus on sait que la concentration dans les 10 mL prélevés est égale à la concentration en NaOH contenue dans le réacteur ($V=50$ mL) d'où :

$$n_{(\text{NaOH})50\text{ml}} = \frac{n_{(\text{NaOH})\text{titrée}} * 50 * 10^{-3}}{10 * 10^{-3}}, \quad n_{(\text{NaOH})50\text{mL}} = n_{(\text{NaOH})25\text{mL}}. \quad (22)$$

$n_{(\text{NaOH})25\text{mL}}$ est la quantité de matière de NaOH restante, n'ayant pas réagi avec les acidités du CA. Donc celle ayant réellement réagi est :

$$n_{(\text{NaOH})\text{réagi}} = n_{(\text{NaOH})\text{initiale}} - n_{(\text{NaOH})25\text{ml}} \quad (23)$$

Pour ramener cette quantité en mol/g, on utilise la masse initialement introduite dans le réacteur. Ceci reste vrai pour tous les dosages qui suivent.

Remarque : Les calculs des incertitudes sont détaillés en annexe 3.

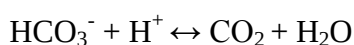
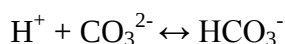
b) Titration de HCl par NaOH .

On dose la solution par une solution de soude à 0.02002 ± 0.00003 M en suivant le même raisonnement que pour le dosage de NaOH. Dans ce cas, l'indicateur coloré utilisé est aussi le BBT.

c) Titration de Na_2CO_3 par HCl.

On dose la solution par HCl en utilisant cette fois-ci, le rouge de méthyle comme indicateur coloré. Na_2CO_3 est un diacide donc on observera deux sauts de pH lors des dosages.

Equation de la réaction :



A l'équivalence, la quantité de HCl ayant réagi est égale au double de la quantité de Na_2CO_3 , présente dans le bécher.

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{HCl})}{2}, \text{ d'où } n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)\text{titrée}} = \frac{C_{\text{HCl}} * V_{\text{eq}}}{2} \quad (24)$$

De plus on sait que la concentration dans les 10 mL prélevés est égale à la concentration en Na_2CO_3 contenue dans le réacteur ($V=50$ mL) d'où :

$$n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)50\text{ml}} = \frac{n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)\text{titrée}} * 50 * 10^{-3}}{10 * 10^{-3}} \text{ et } n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3) 50 \text{ mL}} = n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3) 25 \text{ mL}} \quad (25)$$

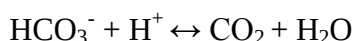
$n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3) 25 \text{ mL}}$ est la quantité de matière de Na_2CO_3 restante, n'ayant pas réagi avec les acidités du CA. Donc celle ayant réellement réagi est :

$$n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)\text{réagi}} = n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)\text{initiale}} - n_{(\text{Na}_2\text{CO}_3) 25\text{ml}} \quad (26)$$

d) Titration de NaHCO_3 par HCl.

On utilise ici aussi le rouge de méthyle comme indicateur coloré.

Equation de la réaction :



A l'équivalence, la quantité de HCl ayant réagi est égale à la quantité de NaHCO_3 , présente dans le bécher.

$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl}) \text{ d'où } n_{(\text{NaHCO}_3)\text{titrée}} = C_{\text{HCl}} * V_{\text{eq}} \quad (27)$$

De plus on sait que la concentration dans les 10 mL prélevés est égale à la concentration en NaHCO_3 contenue dans le réacteur ($V=50$ mL) d'où :

$$n_{(\text{NaHCO}_3)50\text{ml}} = \frac{n_{(\text{NaHCO}_3)\text{titrée}} \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} \text{ et } n_{(\text{NaHCO}_3) 50 \text{ mL}} = n_{(\text{NaHCO}_3) 25 \text{ mL}} \quad (28)$$

$n_{(\text{NaHCO}_3) 25 \text{ mL}}$ est la quantité de matière de NaHCO_3 restante, n'ayant pas réagi avec les acidités du CA. Donc celle ayant réellement réagi est :

$$n_{(\text{NaHCO}_3)\text{réagi}} = n_{(\text{NaHCO}_3)\text{initiale}} - n_{(\text{NaHCO}_3) 25\text{ml}} \quad (29)$$

3) Résultats et discussions.

Du fait du coût et de la faible quantité de Carboxen-1012 disponible au laboratoire, la détermination de la quantité de sites actifs par la méthode de Boehm n'a été effectué que sur le CA Ecosorb.

Les CA actifs sont faiblement concentrés en groupements fonctionnels et leur titration entraîne une forte imprécision sur les mesures du fait de cette faible concentration, cf annexe 3.

Le tableau 5, regroupe les données obtenues par la titration des sites actifs d'Ecosorb. Il apporte une donnée supplémentaire sur le charbon en question, sa composition chimique, qui me sera utile lors des modélisations des isothermes expérimentales d'adsorption de la vapeur d'eau sur Ecosorb par le modèle HDD, en outre de la concentration totale en sites actifs qui est obtenue facilement en sommant les concentrations acides et les basiques totales : $S_0 = 0.0011 \pm 0.0001 \text{ mol/g_CA}$. En effet, à travers cette titration, j'ai cherché à doser la concentration totale en sites actifs ainsi qu'à distinguer les différentes concentrations de chacun des groupements fonctionnels du CA étudié. Nous pouvons conclure que ce charbon possède un fort caractère acide apporté majoritairement par les fonctions phénoliques et nous pouvons émettre par la suite l'hypothèse qu'il y a pour ce charbon en question, homogénéité des sites actifs lors de l'ajustement des courbes expérimentales. En effet, nous pouvons en première approche nous limiter à $i=1$ dans l'adsorption primaire du modèle HDD, cf V. 1.

Caractéristiques	Ecosorb
Acidité totale (10^{-4} mol_NaOH/g)	$7,8 \pm 0,4$
Basicité totale (10^{-4} mol_HCl/g)	$2,9 \pm 0,7$
Concentration superficielle (10^{-4} mol/g)en:	
fonctions carboxyliques:	$0,0 \pm 0,5$
fonctions phénoliques:	$6,4 \pm 0,8$
fonctions lactoniques:	$1,4 \pm 0,9$

Tableau 5 : Tableau regroupant les concentrations massiques des différentes fonctions sur Ecosorb.

V. MODÈLE DDN AMÉLIORÉ PAR FURMANIACK ET AL. (HDD)

1) Description du modèle et nouvelle expression de la quantité de vapeur adsorbée

Furmaniack et al. [3] décident de reprendre le modèle de DDN et de l'améliorer en modifiant la partie concernant l'adsorption d'eau sur les sites actifs.

Ils repensent la première partie de l'adsorption de DD sur les sites actifs en proposant deux types d'adsorption différentes : l'une de type Langmuir entre un site actif et la première molécule d'eau (celle qui se fixe à lui) et l'autre comme étant une adsorption entre molécules d'eau, où les premières molécules adsorbées se transforment en nouveaux sites d'adsorption pour les autres molécules d'eau. Cette dernière est une adsorption multicouche de type BET. De plus, Furmaniack et al. proposent éventuellement de distinguer les sites actifs selon leur nature, d'où le nom du modèle qu'ils proposent : Do et Do hétérogène (HDD).

Furmaniack et al. obtiennent alors trois étapes d'adsorption:

- Adsorption primaire (eau sur site actif):

$$a_{prim} = \sum_i \frac{a_{mL,i} K_{L,i} h}{\frac{1}{p_s} + K_{L,i} h} \quad (30)$$

La somme se faisant sur i types de sites actifs différents.

- Adsorption secondaire (eau sur eau dans un cluster lié à un site actif) :

$$a_{sec} = \sum_i \frac{a_{mL,i} K_{L,i} h}{\frac{1}{p_s} + K_{L,i} h} * \frac{\sum_{n=1}^N n K_p^n h^n}{1 + \sum_{n=1}^N K_p^n h^n} \quad (31)$$

- L'adsorption dans les micropores reste inchangée.

La quantité totale adsorbée est donc la somme des quantités adsorbées lors de ces trois types d'adsorption, et est donnée par Furmaniack et al. par :

$$C_\mu = \sum_i \frac{a_{mL,i} K_{L,i} h}{\frac{1}{p_s} + K_{L,i} h} * \left[1 + \frac{\sum_{n=1}^N n K_p^n h^n}{1 + \sum_{n=1}^N K_p^n h^n} \right] + C_{\mu s} \frac{K_\mu}{K_\mu + h^{-m}} \quad (32)$$

Lorsqu'on ne distingue pas les différents types de sites (ce qui sera fait ici) le modèle HDD s'écrit plus simplement comme (pour i=1;1L):

$$C_\mu = \frac{a_{mL,1} K_{L,1} h}{\frac{1}{p_s} + K_{L,1} h} * \left[\frac{1 - (K_p h)^{N+1} (N+2) + (N+1) (K_p h)^{N+2}}{1 - K_p h - (K_p h)^{N+1} + (K_p h)^{N+2}} \right] + C_{\mu s} \frac{K_\mu}{K_\mu + h^{-m}} \quad (33)$$

2) Influence des nouveaux paramètres du modèle HDD.

Dans le modèle HDD, a_{mL} et K_L semblent avoir la même influence sur les isothermes d'adsorption. En effet, a_{mL} et K_L sont les paramètres régissant l'adsorption primaire de type Langmuir, entre sites actifs et molécules d'eau. a_{mL} représente en quelque sorte la concentration en sites actifs et K_L , représente la constante d'adsorption primaire. En augmentant a_{mL} ou K_L , on augmente la quantité initiale adsorbée par les sites actifs comme on peut le voir dans les [figures 21 et 22](#).

La [figure 23](#), nous montre l'influence de la constante d'adsorption K_p sur les isothermes d'adsorption. K_p intervient dans l'adsorption secondaire, entre molécules d'eau devenues sites d'adsorption pour les autres molécules d'eau. Plus ce nombre sera grand et plus l'adsorption dans les sites secondaires sera rapide et en conséquence l'adsorption dans les micropores sera également plus rapide, ce qui est en accord avec les tests réalisés.

Dans le modèle HDD, l'adsorption dans les micropores reste la même que dans le modèle DD et DDN, et c'est pour cela que l'influence des paramètres clés de cette adsorption reste inchangée (cf I-2 et II-2). Les [figures 24, 25, 26 et 27](#) représentent l'influence des paramètres $C_{\mu s}$, K_{μ} , N et m dans les isothermes d'adsorption par le modèle HDD.

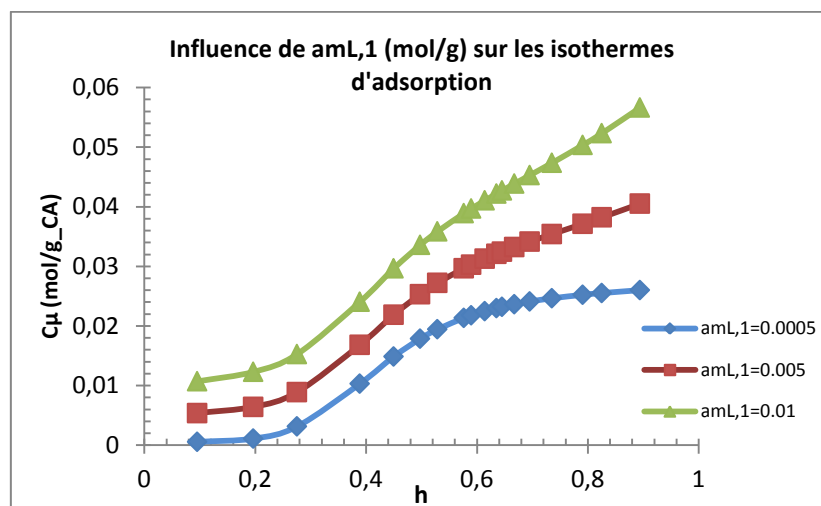


Figure 21 : Influence de $a_{mL,1}$, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($C_{\mu s} = 0.025$ mol/g ; $K_{L,1} = 0.01$ 1/Pa ; $K_p = 0.8$; $K_{\mu} = 70$; $m = 5$; $N = 10$)

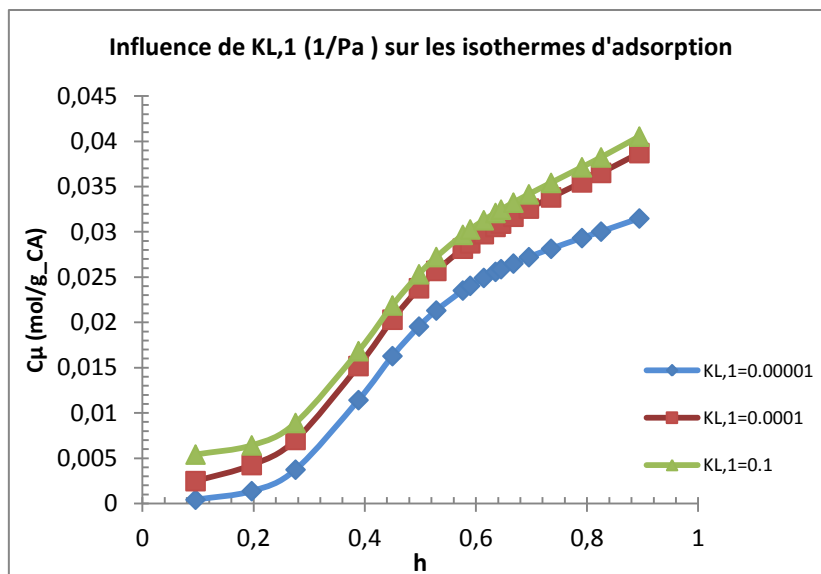


Figure 22 : Influence de $K_{L,1}$, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($C_{\mu s} = 0.025$ mol/g ; $a_{mL,1} = 0.005$ mol/g; $K_p = 0.8$; $K_{\mu} = 70$; $m = 5$; $N = 10$)

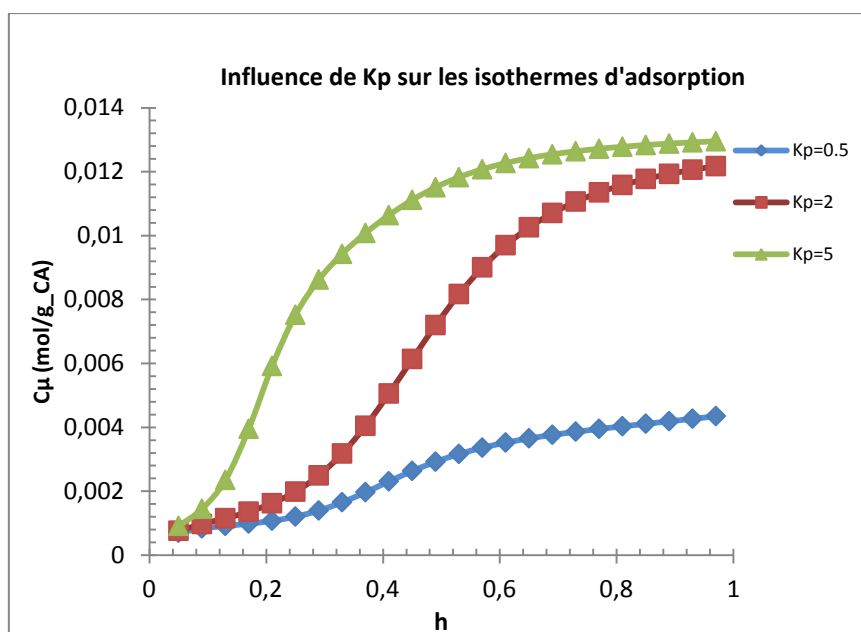


Figure 23 : Influence de K_p , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($C_{\mu s} = 0.025$ mol/g ; $a_{mL,1} = 0.001$ mol/g; $K_{L,1} = 0.05$ 1/Pa; $K_{\mu} = 70$; $m = 5$; $N = 10$)

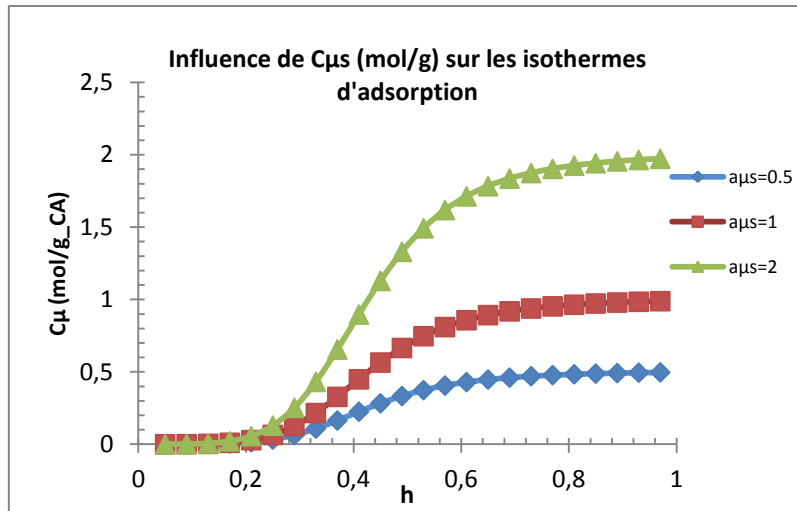


Figure 24 : Influence de $C_{\mu s}$, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($K_p = 1$; $a_{mL,1} = 0.001$ mol/g; $K_{L,1} = 0.05$ 1/Pa ; $K_{\mu} = 70$; $m = 5$; $N = 10$)

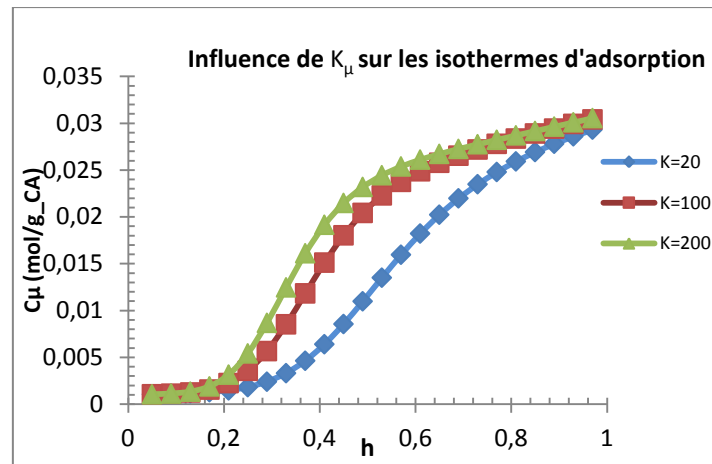


Figure 25 : Influence de K , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($K_p = 1$; $a_{mL,1} = 0.001$ mol/g; $K_{L,1} = 0.05$ 1/Pa ; $C_{\mu s} = 0.025$ mol/g; $m = 5$; $N = 10$)

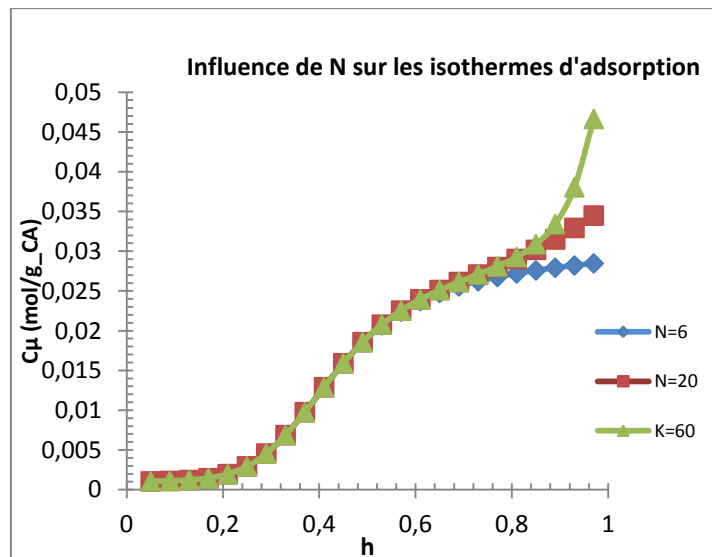


Figure 26: Influence de N , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($K_p = 1$; $a_{mL,1} = 0.001$ mol/g; $K_{L,1} = 0.05$ 1/Pa ; $C_{\mu s} = 0.025$ mol/g; $m = 5$; $K_{\mu} = 70$)

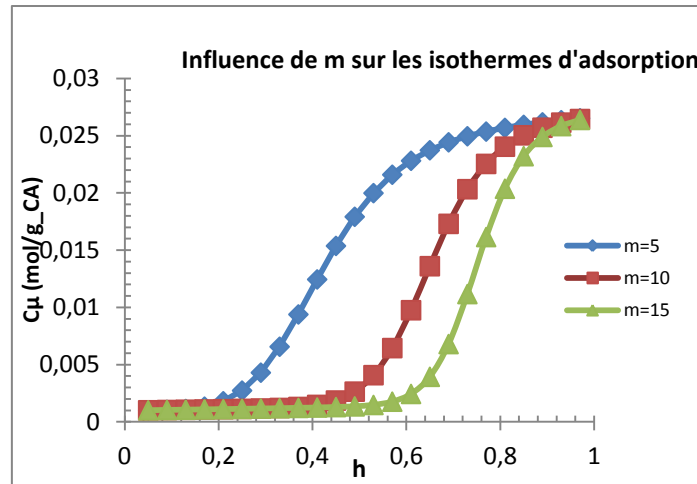


Figure 27: Influence de m , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite x . ($K_p = 0.5$; $a_{mL,1} = 0.001 \text{ mol/g}$; $K_{L,1} = 0.05 \text{ 1/Pa}$; $C_{ps} = 0.025 \text{ mol/g}$; $K_p = 70$; $N = 20$)

3) Modélisations réalisées sur ECOSORB et CARBOXEN 1012 (CMS 1012).

Les différentes valeurs paramètres que j'ai trouvées lors de la modélisation des isothermes d'adsorption des deux charbons étudiés, par la théorie de HDD, sont regroupées dans le tableau 6. Les ajustements correspondants sont représentés sur les figures 28 et 29.

Suite à la titration des sites actifs par la méthode de Boehm, j'ai ajusté le paramètre $a_{mL,1}$ dans l'intervalle de confiance $S_0 \pm \Delta S_0$ que j'ai mesuré et reporté dans le tableau 4, ce qui a donc contraint l'ajustement.

	Ecosorb			CMS 1012
	T=80°C	T=96°C	T=113°C	T=98°C
$a_{mL,1} \text{ (mol/g)}$	0,0012	0,0012	0,0010	0,0100
$k_{L,1} \text{ (1/bar)}$	0,1	0,1	0,1	0,1
$1/P_s \text{ (1/bar)}$ [10]	2,10908171	1,13932848	0,63115375	1,05943426
N	12	12	12	30
K_p	50	50	50	0,009
$a_{ps} \text{ (mol/g)}$	0,0223	0,0223	0,0210	0,0251
K	30	35	35	100000
m	11	11	11	29

Tableau 6 : Tableau regroupant les différents paramètres ajustés pour les deux charbons étudiés par la théorie de HDD.

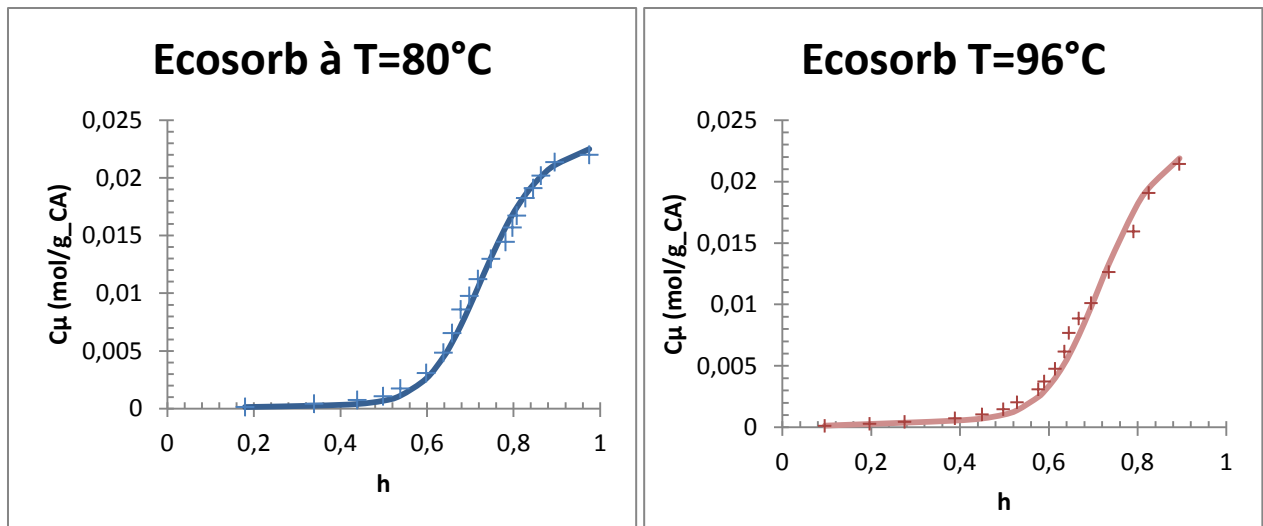


Figure 28 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur Ecosorb et CMS1012, en fonction de la pression réduite x . Données expérimentales (croix), modélisation HDD (trait plein)

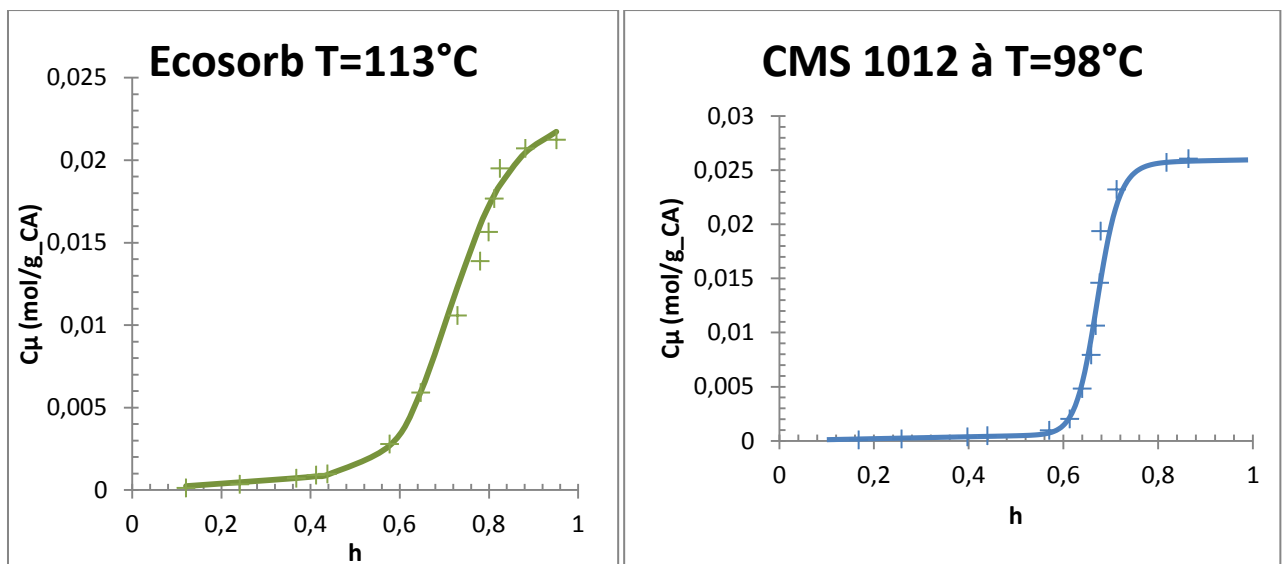


Figure 29 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur Ecosorb et CMS1012, en fonction de la pression réduite x . Données expérimentales (croix), modélisation HDD (trait plein)

L'analyse des figures 28 et 29, nous permet de tirer les conclusions suivantes :

La modélisation de l'adsorption de la vapeur d'eau sur les charbons actifs considérés dans cette étude est très satisfaisante. En effet, en appliquant le modèle de Furmaniack et al. et en se limitant à un seul type de site, nous modélisons au mieux nos isothermes expérimentales. De plus, la titration des sites actifs nous a permis de réduire le nombre de paramètres mis en jeu dans l'ajustement des isothermes expérimentales. Cependant, la concentration en sites actifs est très faible et c'est pour cela que sa titration entraîne une très forte incertitude. Néanmoins, cela nous permet de réduire l'intervalle, aux incertitudes près, dans laquelle cette concentration peut évoluer et en quelque sorte fixer cette dernière.

En outre, si l'ajustement de plus nombreux paramètres permet de mieux représenter les isothermes d'adsorptions, le degré de liberté de ces paramètres reste tout de même très important. En effet, plusieurs couples de valeurs peuvent ajuster au mieux nos isothermes

expérimentales. Il faut donc savoir garder un esprit critique sur les valeurs obtenues pour certains paramètres car plusieurs d'entre eux ne peuvent être évalués qu'expérimentalement.

Par ailleurs, la modélisation du CMS 1012 qui a une PSD plus étroite que l'Ecosorb, par le modèle de Furmaniack et al. nous a permis de nous interroger sur la possibilité d'utiliser l'adsorption de la vapeur d'eau pour caractériser la distribution en taille des pores des CA microporeux, puisque l'isotherme et ainsi les paramètres du modèle obtenus sont très discriminants par rapport à la taille de pores moyenne du CA.

VI. CONCLUSION GÉNÉRALE ET DISCUSSIONS.

En 2000 Do et Do ont publié un modèle thermodynamique pour décrire l'adsorption d'eau dans des matériaux microporeux. Ce modèle ne m'a pas permis d'ajuster aux mieux les isothermes d'adsorption expérimentales mais néanmoins il m'a permis de comprendre le fonctionnement de l'adsorption gaz/solide.

Une version modifiée de ce modèle de base a été proposée par la suite, par Neitsch et al. dans laquelle il y a en réalité formation de m-mers contrairement aux pentamers dans le modèle DD. Le nombre total de molécules d'eau adsorbées tend vers un nombre fini N dans ce dernier. Cette version se rapproche plus de la réalité physique du phénomène d'adsorption mais reste cependant incapable d'ajuster aux mieux nos isothermes expérimentales. Le nombre trop élevé de paramètres à ajuster confère au modèle trop de degrés de libertés et donc un important intervalle dans lequel chaque ajustement peut être considéré comme le meilleur ajustement. C'est entre autre pour cela, que j'ai décidé de restreindre le jeu des paramètres en essayant d'en fixer un, par la titration de la concentration en sites actifs en m'appuyant sur la méthode de Boehm.

Cependant il existe une version améliorée du modèle DDN établie par Furmaniack et al.. Ils distinguent l'adsorption primaire entre sites actifs et molécules d'eau, de type Langmuir et l'adsorption secondaire entre molécules d'eau, de type BET. De plus, Furmaniack et al. proposent éventuellement de distinguer les sites actifs selon leur nature, d'où le nom du modèle qu'ils proposent : Do et Do hétérogène (HDD). Ce modèle est celui qui ajuste au mieux nos isothermes expérimentales même si le degré de liberté des paramètres reste encore trop important.

En outre, la modélisation du CMS 1012 par ce dernier modèle, nous a permis de nous interroger sur la possibilité d'utiliser l'adsorption de la vapeur d'eau pour caractériser la distribution en taille des pores des CA microporeux, puisque l'isotherme et ainsi les paramètres du modèle obtenus sont très discriminants par rapport à la taille de pores moyenne du CA.

VII. CONCLUSION SUR LE STAGE

Sur un stage aussi intéressant, captivant et enrichissant, sept semaines passent très rapidement.

J'ai dédié les premières semaines de ce dernier à la recherche des informations sur mon sujet et à me rendre compte que malgré mes intentions de supprimer la chimie de mon cursus universitaire et me consacrer qu'à la physique, ces deux restent des domaines très liés.

Par la suite, je me suis penchée sur la modélisation des isothermes expérimentales, ce qui était le but principal de ce stage et sur une partie chimique expérimentale, la titration, afin de compléter mes ajustements.

Ce stage c'est déroulé dans la bonne humeur malgré les problèmes rencontrés lors des dosages. Le soutien de mes encadrants et d'une de mes collègue de licence m'a permis de surmonter cette erreur, de reprendre et corriger tout mon travail. J'ai principalement découvert dans le détail ce qu'est la Recherche avec ses atouts et ses contraintes.

Avant de commencer ce stage, je n'avais pas l'intention de réaliser un doctorat et de devenir chercheur, maintenant je m'interroge vivement sur ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. D. Do, .D. D. Do, «A model for water adsorption in activated carbon.,» *Carbon*, vol 38, pp. 767-773, 2000.
- [2] M. W. Neitsch et Suckow, «M. water adsorption by activated carbon: a modification to the model of Do and Do,» *Carbon*, vol. 39, pp. 1437-1437, 2001.
- [3] S. Furmaniack, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, G. Rychilicki «Water adsorption on carbons- Critical review of the most popular analytical approaches.,» *Advances in colloid and Interface Science.*, vol. 137, pp. 82-143, 2008.
- [4] M. A. Slasli, Université de Neuchâtel, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théoriques et expérimentales.», 3 décembre 2002. [En ligne]. Available: http://doc.rero.ch/record/2593/files/these_SlasliMA.pdf.
- [5] R. Poisson, «Actualité chimique,» Mai 2015. [En ligne]. Available: www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.
- [6] C. L. Mangun, K. R. Benak, M. A. Daley «Chemistry of materials,» vol. 11, pp. 3476-3483, 1999.
- [7] X. L. e. Z.Li, «Equilibrium and Do et Do model fitting of water adsorption on four comercial activated carbons with different surface chemistry and pore structure,» *Journal of chemical and engineering data*, vol. 55, pp. 5729-5732, 2012.
- [8] H. Boehm, «Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons.,» *Carbon*, vol. 32, n°15, pp. 759-769, 1994.
- [9] T. F. d. Oliveira, «Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour élimination des phalates en phase aqueuse,» Université d'Orleans, pp.63-65, 15/12/2011.
- [10] «Nist Chemistry Webbok,» [En ligne]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.

TABLE DES ILLUSTRATIONS :

Figure 1 : Schéma d'ensemble du dispositif gravimétrique.	7
Figure 2 : Isothermes d'adsorptions de la vapeur d'eau sur Ecosorb à différentes températures ; quantité de vapeur d'eau adsorbée par gramme de charbon actif en fonction de la pression.	9
Figure 3 : Isothermes d'adsorptions de la vapeur d'eau sur Ecosorb à différentes températures ; quantité de vapeur d'eau adsorbée par gramme de charbon actif en fonction de la pression réduite.	9
Figure 4 : Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur Carboxen 1012 à $T=98^{\circ}\text{C}$; quantité de vapeur d'eau adsorbée par gramme de charbon actif en fonction de la pression réduite.	10
Figure 5 : Influence de K_{μ} dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur un charbon actif microporeux, en fonction de la pression réduite. ($C_{\mu s}=0.032 \text{ mol/g}$; $K_f=0.25$; $m=5$; $S_o=0.00001 \text{ mol/g}$)	14
Figure 6 : Influence de K_f , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur un charbon actif microporeux, en fonction de la pression réduite. ($C_{\mu s}=5 \text{ mol/g}$; $K_{\mu}=10$; $m=5$; $S_o=0.5 \text{ mol/g}$)	14
Figure 7 : Influence de $C_{\mu s}$, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur un charbon actif microporeux, en fonction de la pression réduite. ($K_f=50$; $K_{\mu}=200$; $m=5$; $S_o=0.5 \text{ mol/g}$)	15
Figure 8 : Influence de S_o , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur un charbon actif microporeux, en fonction de la pression réduite. ($C_{\mu s}=10 \text{ mol/g}$; $K_f=40$; $K_{\mu}=200$; $m=5$)	15
Figure 9 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à $T=80^{\circ}\text{C}$, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation DD (trait plein)	16
Figure 10 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à $T=96^{\circ}\text{C}$, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation DD (trait plein)	17
Figure 11 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à $T=113^{\circ}\text{C}$, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation DD (trait plein)	17
Figure 12 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Carboxen 1012 (CMS 1012) à $T=98^{\circ}\text{C}$, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation DD (trait plein)	17
Figure 13 : Influence de N , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite. ($C_{\mu s}=5 \text{ mol/g}$; $K_f=100$; $K_{\mu}=200$; $S_o=1 \text{ mol/g}$; $m=5$)	19
Figure 14 : Influence de N , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite. ($C_{\mu s}=5 \text{ mol/g}$; $K_f=100$; $K_{\mu}=200$; $S_o=1 \text{ mol/g}$; $N=21$)	19
Figure 15 : Exemple du travail réalisé : isothermes d'adsorption obtenue expérimentalement par Furmaniack et al. (croix) et isothermes d'adsorption obtenue par modélisation : DDN (trait plein), sur différents charbons en fonction de la pression réduite.	21
Figure 16 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à $T=80^{\circ}\text{C}$, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation DDN (trait plein)	22
Figure 17 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à $T=96^{\circ}\text{C}$, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation DDN (trait plein)	23
Figure 18 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur Ecosorb à $T=113^{\circ}\text{C}$, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation DDN (trait plein)	23
Figure 19 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CMS 1012 à $T=98^{\circ}\text{C}$, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation DDN (trait plein)	23
Figure 20 : Principales fonctions présentes au niveau des CA.	25
Figure 21 : Influence de $a_{mL,1}$, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite. ($C_{\mu s}=0.025 \text{ mol/g}$; $K_{L,1}=0.01 \text{ 1/Pa}$; $K_p=0.8$; $K_{\mu}=70$; $m=5$; $N=10$)	31
Figure 22 : Influence de $K_{L,1}$, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite. ($C_{\mu s}=0.025 \text{ mol/g}$; $a_{mL,1}=0.005 \text{ mol/g}$; $K_p=0.8$; $K_{\mu}=70$; $m=5$; $N=10$)	32
Figure 23 : Influence de K_p , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite. ($C_{\mu s}=0.025 \text{ mol/g}$; $a_{mL,1}=0.001 \text{ mol/g}$; $K_{L,1}=0.05 \text{ 1/Pa}$; $K_{\mu}=70$; $m=5$; $N=10$)	32
Figure 24 : Influence de $C_{\mu s}$, dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite. ($K_p=1$; $a_{mL,1}=0.001 \text{ mol/g}$; $K_{L,1}=0.05 \text{ 1/Pa}$; $K_{\mu}=70$; $m=5$; $N=10$)	33
Figure 25 : Influence de K , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite. ($K_p=1$; $a_{mL,1}=0.001 \text{ mol/g}$; $K_{L,1}=0.05 \text{ 1/Pa}$; $C_{\mu s}=0.025 \text{ mol/g}$; $m=5$; $N=10$)	33
Figure 26 : Influence de N , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite. ($K_p=1$; $a_{mL,1}=0.001 \text{ mol/g}$; $K_{L,1}=0.05 \text{ 1/Pa}$; $C_{\mu s}=0.025 \text{ mol/g}$; $m=5$; $K_{\mu}=70$)	33
Figure 27 : Influence de m , dans l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur CA microporeux, en fonction de la pression réduite. ($K_p=0.5$; $a_{mL,1}=0.001 \text{ mol/g}$; $K_{L,1}=0.05 \text{ 1/Pa}$; $C_{\mu s}=0.025 \text{ mol/g}$; $K_{\mu}=70$; $N=20$)	34
Figure 28 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur Ecosorb et CMS1012, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation HDD (trait plein)	35

Figure 29 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur Ecosorb et CMS1012, en fonction de la pression réduite. données expérimentales (croix), modélisation HDD (trait plein)	35
Figure 30 : Photo du montage réalisé lors du lavage des charbons.	42
Figure 31 : Photo du montage réalisé (système de circulation) afin d'agiter les échantillons tout en les maintenant à une température de 25°C.	42
Figure 32 : Photo du montage expérimental utilisé lors de la titration des échantillons.	42

ANNEXE 1 :

Liste de matériels :

- Balance de précision (PB 303-S Delta-Range) (± 0.001) g
- Bêchers de 50 ml et de 25ml
- Burette (25.00 ± 0.05) mL
- Eprouvette graduée (50 ± 1) mL
- Parafilm
- Spatule
- Poire
- Solutions de NaOH, HCl, Na_2CO_3 , NaHCO_3 à 0.02M préalablement préparées.
- Charbons à analyser (ECOSORB et Chemviron)
- Agitateurs/barreaux aimantés
- Système de circulation d'eau afin de fixer la température du bain à 25°C
- Pincettes
- Papier filtre à thé
- Eau distillée en grande quantité
- Fiole jaugée de ($25.00 \text{ mL} \pm 0.04$) mL et de (1000 ± 1) mL
- Pipette jaugée (5.00 ± 0.03) mL
- Pipette graduée de (10.00 ± 0.05) mL et de (20.0 ± 0.1) mL
- Indicateurs colorés : Rouge de méthyle et Bleu de Bromothymol (BBT)
- Fritté, fiole à vide pour filtration et papier filtre de 47mm de diamètre.
- pH-mètre et solutions étalons de pH=7 et pH=4.

Fiche technique des indicateurs colorés utilisés :

Rouge de méthyle :

Indicateur coloré (acido-basique):

Zone de virage: pH: 4,4 - 6,2

Rouge violacé à pH<4,4 et jaune pâle à pH>6,2.

Bleu de Bromothymol :

Indicateur coloré (acido-basique):

Zone de virage: pH: 6.0 – 7.6

Jaune à pH<6.0 et bleu à pH>7.6.

ANNEXE 2 :



Figure 30 : Photo du montage réalisé lors du lavage des charbons.



Figure 31 : Photo du montage réalisé (système de circulation) afin d'agiter les échantillons tout en les maintenant à une température de 25°C.



Figure 32 : Photo du montage expérimental utilisé lors de la titration des échantillons.

ANNEXE 3.

Calculs des incertitudes :

Exemple : Dosage de NaOH par HCl.

- $\Delta n_{(NaOH)titrée} = n_{(NaOH)titrée} * \left(\frac{\Delta C_{HCL}}{C_{HCL}} + \frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} \right)$
- $\Delta n_{(NaOH)50\text{ mL}} = n_{(NaOH)50\text{ mL}} * \left(\frac{\Delta n_{(NaOH)titrée}}{n_{(NaOH)titrée}} + \frac{\Delta V_{50ml}}{V_{50ml}} + \frac{\Delta V_{10ml}}{V_{10ml}} \right)$
- $\Delta n_{(NaOH)réagi} = \Delta n_{(NaOH)initiale} + \Delta n_{(NaOH)25ml}$ et $\Delta n_{(NaOH)25ml} = \Delta n_{(NaOH)50ml}$

Concentrations initiales	C ± ΔC (mol/L)
NaOH	0,02002 ± 0,00003
HCl	1,90E-02 ± 0,0002
Na ₂ CO ₃	2,00E-02 ± 0,00002
NaHCO ₃	0,0201 ± 0,00002

Obtenu par titration:	n (mol)	Δn (mol)	n ± Δn (mol)
solutions titrées:			
HCl	6,18E-05	1,35E-05	(6 ± 1)E-5
NaOH	1,46E-04	9,65E-06	(1,5 ± 0,1)E-4
Na ₂ CO ₃	3,33E-05	8,59E-06	(3,3 ± 0,9)E-5
NaHCO ₃	-5,75E-06	1,14E-05	(0,0 ± 0,1)E-4

méthode pH-métrique (dosage 1 et 2)				
masses introduites	HCl	NaOH	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃
m_ecosorb (g)	0,209	0,231	0,232	0,227

méthode pHmétrique , dosage 3		
masses introduites	HCl	NaOH
m_ecosorb (g) (échantillon1)	0,183	0,203
m_ecosorb (g) échantillon2)	0,239	0,275

Quantité de matière par gramme de CA : (mol/g_CA)	n/m	Δ(n/m)	(n/m) ± Δ(n/m)
HCl	2,93E-04	6,64249E-05	(2,9 ± 0,7)E-4
NaOH	7,79E-04	4,49745E-05	(7,8 ± 0,4)E-4
Na ₂ CO ₃	1,44E-04	3,7634E-05	(1,4 ± 0,4)E-4
NaHCO ₃	-2,53304E-05	5,01263E-05	(0,0 ± 0,5)E-4

