

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

CENTRE DE RECHERCHE SUR LA MATIÈRE DIVISÉE

THÈSE présentée par :
Sandrine DELPEUX-OULDRIANE

soutenue le : **29 novembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Chimie et Science des matériaux

**Impact d'une polarisation électrochimique
pour le piégeage réversible de la bentazone
sur carbones nanoporeux**

THÈSE dirigée par :

François BEGUIN

Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Pierre Le Cloirec

Professeur, Université de Rennes

Sandrine Berthon-Fabry

Responsable scientifique,

MinesParisTech, Sophia Antipolis

JURY :

François BEGUIN

Professeur, Université d'Orléans, Président du jury

**Sandrine BERTHON
-FABRY**

Responsable scientifique, MinesParisTech, Sophia
Antipolis

Pascal BRAULT

Directeur de recherches, CNRS-GREMI Orléans

Nathalie COHAUT

Maître de conférences, Université d'Orléans

Pierre LE CLOIREC

Professeur, Université de Rennes

Daniel LEMORDANT

Professeur, Université de Tours

SOMMAIRE

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	5
Les carbones activés et leur utilisation pour l'adsorption en solution et le traitement de l'eau.	
1.1 Les pesticides et l'eau.....	6
1.2 Généralités sur les carbones activés, leur structure/texture et leurs propriétés.....	8
1.3 La place des carbones activés dans le traitement des eaux.....	12
1.4 Propriétés d'adsorption des carbones activés en solution.....	14
1.4.1 Les facteurs qui contrôlent le processus d'adsorption.....	14
1.4.2 Application à l'adsorption d'ions.....	16
1.4.2.1 Adsorption d'ions métalliques : métaux nobles, lourds et de transition.....	17
1.4.2.2 Adsorption d'anions.....	21
1.4.3 Adsorption de la matière organique naturelle	22
1.4.4 Adsorption des micropolluants organiques, colorants, pesticides et dérivés....	23
1.4.4.1 Adsorption d'espèces organiques non chargées.....	23
1.4.4.2 Adsorption d'espèces organiques chargées : phénates, tensio-actifs et colorants.....	24
1.4.4.3 Adsorption de pesticides.....	27
1.4.5 Conclusions.....	30
1.5 Techniques de régénération des adsorbants carbonés.....	31
1.6 Utilisation des techniques électrochimiques pour l'adsorption et la désorption en solution.....	34
1.6.1 Utilisation des carbones activés comme matériaux d'électrode.....	34
1.6.2 Electrosorption réversible d'ions.....	35
1.6.3 Régénération électrochimique par dégradation des polluants organiques.....	38
1.6.4 Adsorption et désorption de polluants organiques assistés par polarisation....	39
1.6.5 Conclusions.....	45
Références bibliographiques.....	46

Chapitre 2 : Caractérisation du système adsorbat – adsorbants.....56

Introduction.....	57
2.1 Signature et suivi de la Bentazone en solution en fonction du pH.....	57
2.2 Caractéristiques physico-chimiques et texture poreuse des tissus de carbone activé...60	
2.2.1 Présentation des tissus de carbone activé.....	60
2.2.2 Caractérisation des tissus par porosimétrie au mercure.....	62
2.2.3 Caractérisation de la structure poreuse par adsorption gazeuse.....	65
2.2.3.1 Technique expérimentale.....	65
2.2.3.2 Isothermes d'adsorption d'azote et de dioxyde de carbone.....	67
2.2.4 Fonctionnalité de surface des tissus de carbone activé.....	69
2.2.4.1 Détermination du pH de charge nulle.....	69
2.2.4.2 Analyse des fonctions de surface par titrage acide-base.....	71
2.2.4.2.1 Méthode de Boëhm.....	71
2.2.4.2.2 Distribution des pK_a	72
2.2.4.3 Technique de désorption à température programmée (TPD).....	75
2.2.4.4 Spectroscopie de photoélectrons X.....	77
2.2.4.5 Conclusions.....	78
2.3 Modifications de la fonctionnalité de surface des tissus de carbone activé.....	79
2.3.1 Méthodes d'oxydation chimique.....	79
2.3.1.1 Oxydation à l'acide nitrique.....	79
2.3.1.2 Oxydation au peroxyde d'hydrogène et au persulfate d'ammonium...79	
2.3.2 Caractérisation des tissus de carbone modifiés.....	80
2.3.2.1 Caractérisation de la nanotexture par adsorption de gaz.....	80
2.3.2.2 Caractérisation de la fonctionnalité de surface par XPS et titrage potentiométrique.....	82
2.4 Conclusions.....	88
Références bibliographiques.....	89

Chapitre 3 : Etude de l'adsorption de la bentazone sur les tissus de carbone activé.....92

Introduction.....	92
3.1 Méthodes expérimentales de réalisation des isothermes et des cinétiques d'adsorption.....	92
3.2 Modèles d'interprétation des isothermes et des cinétiques d'adsorption.....	94
3.2.1 Isothermes d'adsorption.....	94
3.2.2 Cinétiques d'adsorption.....	95
3.3 Isothermes d'adsorption de la bentazone sur différents tissus de carbone activé.....	96
3.3.1 Caractéristiques des isothermes.....	96
3.3.2 Adsorption en milieu tamponné acide.....	99
3.3.3 Adsorption en milieu neutre Na_2SO_4 0.01 mol/L.....	100
3.3.4 Adsorption en milieu tamponné basique.....	101
3.3.5 Influence du pH sur les capacités d'adsorption.....	102
3.3.6 Analyse de la porosité accessible à la bentazone par adsorption de gaz.....	105
3.3.6.1 Capacités d'adsorption théoriques.....	105
3.3.6.2 Adsorption de bentazone jusqu'à saturation.....	106
3.3.6.3 Adsorption de bentazone en dessous de la capacité maximale d'adsorption.....	108
3.3.7 Conclusion.....	110
3.4 Cinétiques d'adsorption de la bentazone.	111
3.4.1 Effet de la texture des adsorbants.....	111
3.4.2 Rôle de la concentration et de la température.....	113
3.4.3 Influence du pH.....	114
3.4.4 Rôle de la fonctionnalité de surface.....	117
3.4.4.1 Etude d'une série de tissus oxydés.....	117
3.4.1.2 Etude d'une série de tissus après oxydation et traitements thermiques.....	121
3.4.5 Conclusion.....	123
3.5 Etude par analyse thermique.....	124
3.6 Conclusions.....	125
Références bibliographiques.....	127
Annexe.....	129

Chapitre 4 : Etude de la désorption de la bentazone sous polarisation cathodique.....131

Introduction.....	132
4.1 Méthodologie et dispositif expérimental.....	133
4.1.1 Schéma de la cellule électrochimique.....	133
4.1.2 Domaines de stabilité de la bentazone et des adsorbants carbonés.....	134
4.2 Désorption de la bentazone en milieu Na_2SO_4 0.01 mol/L.....	142
4.2.1 Courbes de polarisation cathodique des tissus.....	142
4.2.2 Effets d'une polarisation négative sur la nanotexture et la fonctionnalité de surface des tissus de carbone activé.....	144
4.2.2.1 Effet sur la nanotexture.	144
4.2.2.2 Effet sur la fonctionnalité de surface.....	145
4.2.3 Description et rôle des différents paramètres du procédé de désorption.....	147
4.2.3.1 Suivi d'une expérience de désorption.....	147
4.2.3.2 Choix de la concentration de l'électrolyte support.....	149
4.2.3.3 Effet de la densité de courant sur la cinétique de désorption.	150
4.2.3.4 Rôle de l'agitation sur la quantité désorbée.....	152
4.2.3.5 Rôle de la porosité sur les cinétiques de désorption.....	154
4.2.3.6 Influence de la fonctionnalité de surface.....	155
4.2.3.7 Cycles successifs d'adsorption/désorption électrochimique.....	157
4.2.3.8 Analyse de la porosité accessible après régénération.....	159
4.3 Cinétiques de désorption en milieu acide.....	161
4.3.1 Désorption sous polarisation en milieu H_2SO_4 10^{-2} mol/L.....	161
4.3.2 Désorption sous polarisation en milieu tamponné HCl/KCl	164
4.4 Cinétiques de désorption en milieu basique.....	167
4.4.1 Cinétiques de désorption sous polarisation cathodique.....	167
4.4.2 Rôle de la décomposition de l'eau.....	168
4.5 Conclusion sur les mécanismes mis en jeu.....	169
4.6 Potentialités d'électrosorption de la bentazone en milieu Na_2SO_4 0.01 mol/L.....	170
4.6.1 Courbes de polarisation cathodique.....	171
4.6.2 Effets de l'application d'une polarisation positive sur les caractéristiques physico-chimiques des carbones activés.....	171
4.6.2.1 Effet sur la nanotexture.....	171

4.6.2.2 Effet sur la fonctionnalité de surface.....	172
4.6.3 Cinétiques d'adsorption de la bentazone sous polarisation anodique.....	173
4.6.3.1 En milieu Na ₂ SO ₄ 0.01 mol/L à pH 6.....	173
4.6.3.2 En milieu basique NaOH 0.01 mol/L à pH 12.....	175
4.7 Conclusions.....	177
Références bibliographiques.....	179
Conclusion générale.....	181

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, on assiste à une pollution grandissante des eaux superficielles et souterraines. Les pollutions majeures, liées à l'activité humaine, sont constituées de rejets industriels (métaux, colorants, produits chimiques), de produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécules thérapeutiques comme les antibiotiques, anticancéreux et hormones de synthèse) et phytosanitaires (tensioactifs, produits de traitements agricoles).

Parmi ces derniers figure la famille des pesticides, produits phares de l'agriculture intensive des cinquante dernières années, qui regroupe plus de 400 molécules. Aujourd'hui, les études toxicologiques montrent les effets indésirables de ces substances sur l'environnement et leur nocivité à long terme, même pour des doses infimes. Elles ne sont pas seulement toxiques pour la vie aquatique; elles présentent pour certaines un caractère cancérigène avéré. Par ailleurs, bon nombre de ces polluants, stables et très solubles, sont capables de diffuser très rapidement dans l'environnement. Leurs périodes de rémanence sont dangereusement élevées, de l'ordre du demi-siècle. Ils sont aussi très résistants aux traitements biologiques utilisés dans les unités de traitement des eaux usées.

Pour faire face à ce fléau, des normes internationales et nationales de plus en plus strictes sont fixées. La législation européenne applique ainsi une réglementation adaptée à chaque pays qui vise à protéger à la fois l'environnement et les ressources en eau. En 2003, l'un des herbicides le plus populaire, l'atrazine a été interdit en Europe et remplacé par la bentazone. C'est cette molécule que nous avons sélectionnée comme adsorbat modèle au cours de ce travail, car elle est aujourd'hui inévitablement retrouvée dans un très grand nombre de rivières et sources d'eau d'Europe.

Face à ces polluants très nombreux et présents à l'état de traces, il est donc crucial de développer des méthodes de purification de l'eau de plus en plus fines. Les carbones activés, qui présentent des surfaces accessibles très développées et sont constitués de pores de petite taille, sont d'excellents candidats en tant qu'adsorbants des composés organiques volatils présents dans l'atmosphère mais aussi comme adsorbants de fin de filière pour la dépollution de l'eau. Ils présentent en effet un large spectre d'adsorption et en particulier de très bonnes capacités d'adsorption en phase liquide, pour des polluants de taille nanométrique et à l'état de traces.

Cependant, l'adsorption des micropolluants organiques sur les carbones activés s'effectue majoritairement par un mécanisme chimique *via* des interactions dispersives de forte énergie, ce qui rend le processus efficace mais irréversible. La régénération des carbones activés constitue donc un challenge à la fois technique, et économique, qui vise à l'optimisation de la durabilité des absorbants carbonés. Les techniques actuelles de régénération par voie thermique, en présence ou non d'un gaz réactif ou de vapeur d'eau, sont des procédés à la fois coûteux et partiellement destructifs qui conduisent inévitablement à l'obstruction progressive de la porosité. Ils ne peuvent pas être mis en œuvre *in situ*, ce qui réduit nettement leur champ d'action.

Les objectifs de cette thèse sont donc de mettre au point un protocole de régénération des carbones adsorbants microporeux par voie électrochimique, permettant d'aboutir à un procédé globalement réversible. En effet, de nouveaux matériaux adsorbants comme les tissus de carbone activés ouvrent de nouvelles perspectives en termes d'applications. Ils sont bien plus faciles à manipuler et révèlent des cinétiques d'adsorption bien meilleures que leurs homologues en poudre. Les excellentes conductivités électriques développées par ces matériaux, combinées à leur texture poreuse, les rendent par ailleurs bien adaptés pour une utilisation en tant que matériaux d'électrodes. En outre, les techniques électrochimiques présentent de nombreux avantages qui s'inscrivent parfaitement dans le cadre des technologies du développement durable. Elles peuvent être réalisées en milieu aqueux, sans manipulation de solvant et sans générer d'effluents gazeux toxiques. Enfin, elles peuvent être mises en œuvre *in situ* et sont peu consommatrices d'énergie.

Dans ce contexte, des travaux antérieurs menés au Centre de Recherche sur la Matière Divisée ont montré qu'un carbone activé peut piéger réversiblement des cations comme le lithium. Ainsi, sous l'effet d'une polarisation électrique négative, le lithium est adsorbé puis il est libéré par inversion de la polarisation. Le carbone microporeux joue alors le rôle d'une résine échangeuse d'ions et les groupes de surface de l'adsorbant sont à l'origine du piégeage des cations [A. Alfara, *Electrochimica Acta*, 2002]. Dans ce travail, on souhaite démontrer que l'utilisation des procédés électrochimiques peut être élargie à des molécules organiques chargées, ou tout au moins ionisables dans une certaine gamme de pH. La compréhension des mécanismes qui entrent en jeu devrait permettre de transposer le procédé à d'autres micropolluants organiques chargés, afin de conduire à une technologie d'adsorption réversible contrôlée, à la fois sélective et universelle.

Le mémoire présenté sera structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre situe la problématique de pollution de l'eau et décrit la place des carbones activés au cœur des procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine. L'état des connaissances sur la nanotexture et les propriétés de surface des carbones adsorbants poreux est présenté et permet d'appréhender une description exhaustive des propriétés d'adsorption en solution qui en découlent. Enfin, l'état de l'art sur les procédés d'adsorption/désorption électroassistés est développé, avec un accent porté sur les travaux récents en matière d'adsorption réversible de micropolluants organiques.

Dans le deuxième chapitre du mémoire sont présentées les caractéristiques physico-chimiques de la bentazone ainsi que la méthodologie choisie pour son identification et le suivi de sa concentration en solution au cours du processus d'adsorption réversible. Ensuite, les tissus de carbone employés au cours de ce travail seront présentés, ainsi que les matériaux obtenus par post-traitements par oxydation et/ou traitements thermiques qui visent à mieux comprendre les propriétés d'adsorption.

Nous nous sommes attachés à caractériser finement les matériaux adsorbants grâce à des techniques d'investigation réparties en deux catégories. Premièrement, l'adsorption physique de molécules de gaz sondes permet d'explorer la nanotexture des différents matériaux et de définir précisément leur distribution en taille de pores. La fonctionnalité chimique de surface des tissus activés est déterminée en corrélant la spectroscopie de photoélectrons X avec des dosages potentiométriques de type acido-basique et la technique couplée de désorption programmée en température.

Le troisième volet de ce manuscrit concerne l'étude de l'adsorption chimique de la bentazone sur les différents tissus de carbone sélectionnés. L'étude paramétrique des isothermes et des cinétiques d'adsorption de la bentazone neutre ou anionique, nous a permis de mettre en évidence l'influence du pH et de la fonctionnalité de surface sur les cinétiques et capacités d'adsorption de cet herbicide. L'identification de la porosité accessible avant et après adsorption de la bentazone, par adsorption physique de gaz, permet par ailleurs de quantifier la taille des sites d'adsorption aux différentes valeurs de pH.

Le quatrième chapitre se consacre principalement à la potentialité de régénération de la nanotexture des tissus de carbone activés par l'application d'une polarisation électrique négative. Les différents paramètres qui contrôlent le processus de désorption électroassisté

sont examinés, ce qui permet d'appréhender le mécanisme qui opère au cours de ce procédé de régénération parfaitement réversible. Notamment, le rôle joué par les réactions électrochimiques de décomposition de l'eau aux électrodes est discuté. Enfin, au cours de ce chapitre, l'utilisation d'une polarisation électrique positive a été évaluée afin de promouvoir l'adsorption de la bentazone.

La conclusion met en lumière les potentialités de la polarisation cathodique pour la désorption contrôlée et réversible de la bentazone, et reprend les grandes lignes du mécanisme mis en jeu.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

**Les carbones activés et leur utilisation pour
l'adsorption en solution et le traitement de l'eau.**

Chapitre 1 : Etude bibliographique.

Les carbones activés et leur utilisation pour l'adsorption en solution et le traitement de l'eau.

1.1 Les pesticides et l'eau.

De part leur utilisation intensive dans des domaines comme l'agriculture et le désherbage des voiries, les pesticides sont aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux souterraines ou superficielles. Leur toxicité pour l'homme, voire même pour certains leur caractère cancérigène, ainsi que les temps de rémanence considérables observés (> 30ans) les inscrivent au cœur d'un problème environnemental préoccupant. L'adoption par l'Union Européenne de normes très strictes a donc pour objet de protéger l'environnement et les ressources en eau: 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ étant la concentration maximale pour chaque type de pesticide identifié, et 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ la concentration totale en pesticides détectés [Directive 2000/60/EC, 2000]. Ces normes de plus en plus basses requièrent par ailleurs le développement de techniques de décontamination fines, et en particulier celles utilisant les carbones activés.

Le terme générique de pesticides regroupe plus de 400 composés : herbicides, algicides, insecticides, fongicides.... Les familles de composés n'ont réellement en commun que leurs propriétés toxicologiques vis-à-vis des êtres vivants. Ils possèdent des structures chimiques très différentes et par conséquent, il apparaît très utopique de concevoir une méthode universelle qui permette leur élimination. On distingue parmi les groupes de pesticides: les triazines, les urées, les carbamates, les pyréthroïdes, les organochlorés et les organophosphorés (Tableau 1.1).

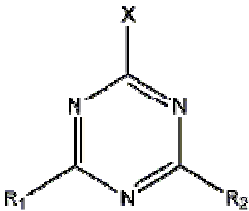
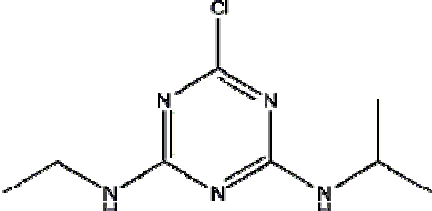
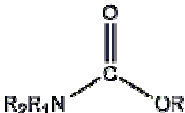
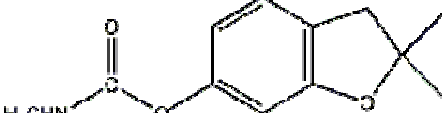
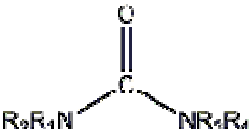
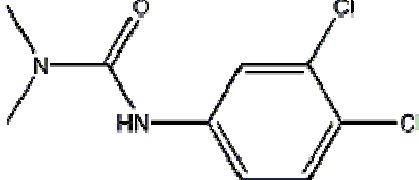
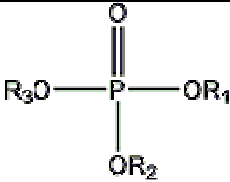
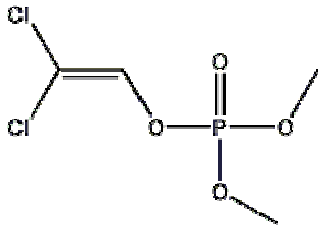
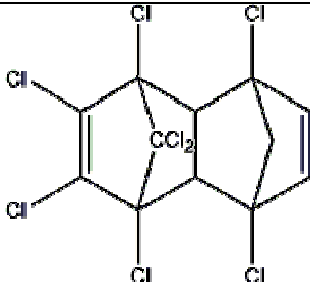
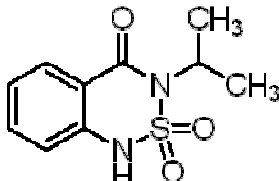
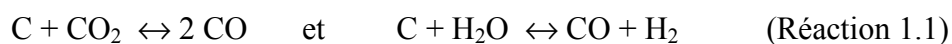
Famille chimique	Exemple
 Triazines	 Atrazine (herbicide)
 Carbamates	 Carbofuran (insecticide)
 Urées	 Diuron (herbicide)
 Organophosphates	 Dichlorvos (insecticide)
R—Cl Organochlorés	 Aldrine (insecticide)
Autres familles : Diazines	 Bentazone (herbicide)

Tableau 1.1 : Exemples de familles de pesticides.

1.2 Généralités sur les carbones activés, leur structure/texture et leurs propriétés.

Les carbones activés (CA) sont des matériaux uniques qui possèdent, de part leur porosité accessible développée, et leur fonctionnalité de surface, une grande capacité d'adsorption en phases gazeuse et liquide. Ce sont des matériaux d'une grande complexité chimique et structurale et on compte autant de carbones activés que de couples précurseurs/procédés d'élaboration. En effet, leurs caractéristiques dépendent de la matière première sélectionnée (bois, charbon, houille bitumineuse, résidus pétroliers, noix de coco, rejets issus de la biomasse...), des conditions utilisées pendant la carbonisation (température et vitesse d'élévation de la température, durée) et du mode d'activation mis en œuvre. Les traitements d'activation ont pour rôle de développer la texture poreuse souvent fermée du carbonisat, et d'accéder à des surfaces spécifiques élevées, jusqu'à 2500 m²/g. L'activation peut être réalisée selon un procédé chimique ou physique. L'activation physique est réalisée après pyrolyse de la matière première. C'est un processus de gazéification endothermique par oxydation utilisant le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau vers 800-900°C (Réaction 1.1). La principale différence entre ces deux réactifs est que le CO₂ développe une microporosité et une distribution en taille de pores plus étroites, alors que la vapeur d'eau élargit la microporosité et conduit globalement à une plus large distribution en taille de pores.



L'activation chimique est réalisée avec des réactifs comme le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou la potasse. Dans certains cas, notamment avec l'acide phosphorique, elle a lieu en même temps que la carbonisation. Dans ce dernier cas, il y a déshydratation entre 400 et 700°C. Avec la potasse, le mécanisme est plus complexe et fait intervenir l'intercalation du potassium, entraînant un éclatement de la structure. L'activation chimique présente l'avantage de conduire à une distribution en taille de pores plus contrôlée comprenant des mésopores, mais introduit des impuretés minérales piégées dans la porosité. Ainsi, afin de répondre aux différentes applications, plusieurs qualités de produits peuvent être élaborées [Marsh H., Chap. 5 et 6, 2006].

L'un des premiers modèles décrivant la structure/texteure des carbones activés est celui du papier froissé, déduit de l'observation en microscopie électronique. Dans ce modèle, la porosité est générée par l'enchevêtrement d'empilements de feuillets graphitiques. Cette texture est développée au cours de la carbonisation du précurseur : le carbone s'aromatise et

forme des domaines aromatiques de taille nanométrique qui s'empilent pour former des micro cristallites élémentaires appelés unités structurales de base (USB). Les USB s'organisent pour former des domaines d'orientation moléculaire dont la désorientation aléatoire aboutit à la texture poreuse. Des pores aplatis sont formés par les espaces ménagés entre les cristallites (Figure 1.1).

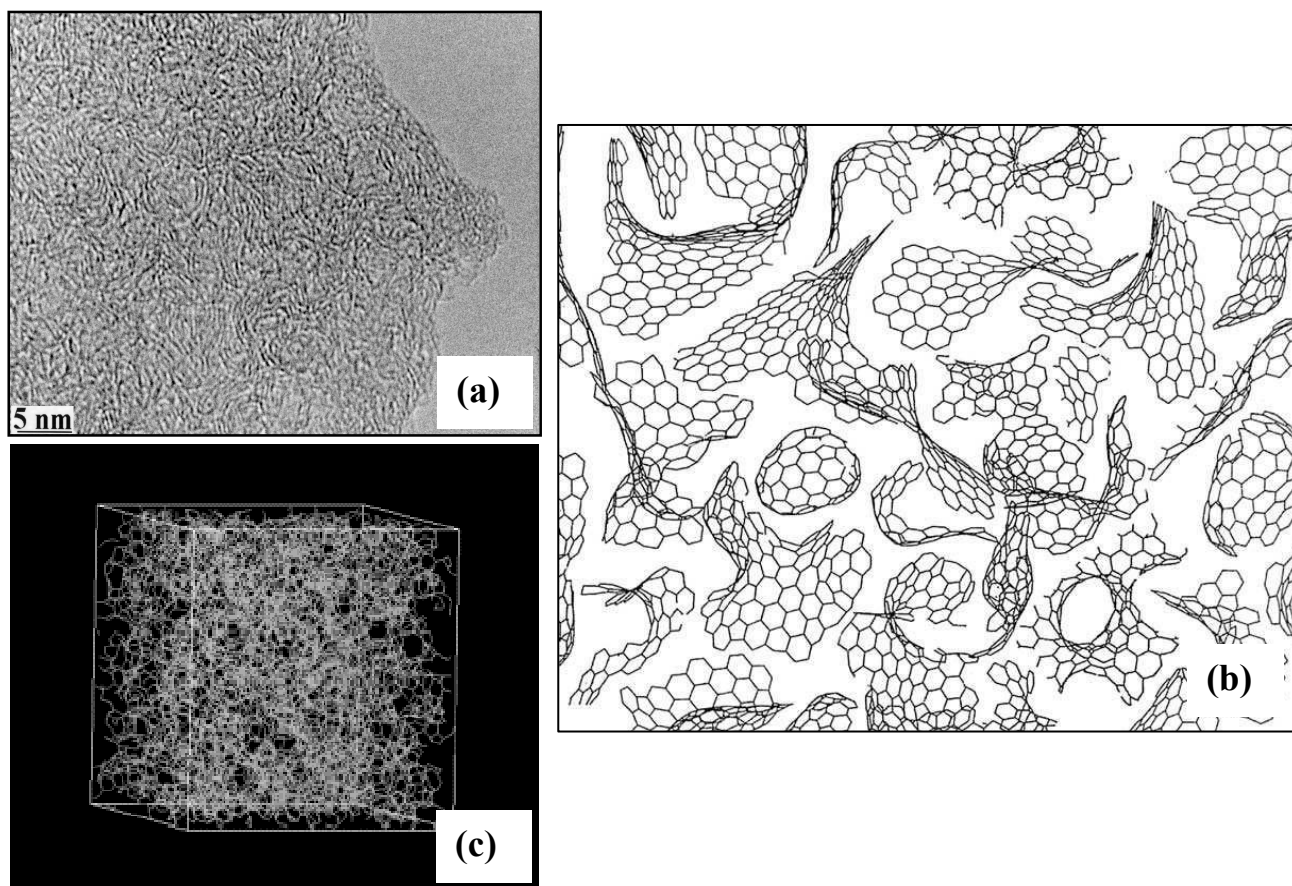


Figure 1.1 : Représentation schématique de la microtexture d'un carbone microporeux. (a) Cliché de MET d'un CA. (b) Modèle suggéré par Harris grâce à la simulation numérique [Harris P. J. F., 2005] (c) Modèle suggéré grâce au couplage entre la microscopie électronique par transmission (MET) et la simulation numérique, pour un coke de saccharose activé [Pikunic J., 2002].

Les techniques d'adsorption de gaz montrent que les carbones activés présentent très souvent une distribution de taille de pores bimodale, avec un pic majeur juste en-dessous de 2 nm et le second au delà de 50 nm [Marsh H., *Activated Carbons*, Chap. 9, 2006; Do D.D., 2008]. La classification des tailles de pores établie par l'IUPAC inclue : les micropores de taille inférieure à 2 nm, les macropores de taille supérieure à 50 nm et les mésopores répartis entre micropores et macropores [Dubinin M.M., 1947; Carrott P. J. M., 1987]. Les micropores ont un rôle essentiel dans les mécanismes d'adsorption car le confinement dans

les pores les plus petits induit des potentiels très élevés, capables d'exercer une forte attraction entre l'adsorbat et les deux parois du pore situées de part et d'autre. Les micropores sont le plus souvent modélisés avec des formes de type « fente » de taille moléculaire. Cette schématisation grossière ne rend pas compte de la présence de groupes de surface, de défauts et du fait que les plans de graphène constituant les parois de pores ne sont pas parfaitement plans. Plus récemment, le couplage entre la microscopie électronique et la simulation numérique a permis des reconstructions 3D du squelette carboné d'un carbone poreux (Figure 1.1 (c)). Le squelette carboné est formé par la connexion d'hexagones associés à des pentagones permettant d'obtenir des feuillets incurvés (Figure 1.1 (b)). Le degré d'empilement y est très faible; les feuillets sont essentiellement isolés. Ce modèle donne une représentation peu compatible avec le modèle de pores en fente souvent adopté pour obtenir une distribution en taille de pores à partir d'adsorption de gaz.

Outre la porosité, les propriétés d'adsorption des carbones activés dépendent aussi fortement de l'existence de groupes fonctionnels de surface, le plus souvent oxygénés. La nature et la quantité de ces complexes oxygénés de surface sont déterminées par le procédé de fabrication du CA, notamment par le précurseur et le mode d'activation. Comme représentés dans la figure 1.2, les différents groupes identifiés à la surface d'un carbone activé peuvent être acides, basiques ou neutres accompagnés d'électrons de surface non appariés [Radovic L.R., 2001]. La présence d'électrons π libres rend compte des propriétés paramagnétiques des carbones activés. Les paires constituées d'électrons π ($\bullet$) et d'électrons σ ($*$) sont appelées liaisons pendantes.

La charge de surface d'un carbone activé sera donc dépendante du pH et de ses caractéristiques en termes de chimie de surface. La dissociation des groupes de surface acides, carboxyliques et phénoliques, lui confère une charge négative. Les CA riches en azote peuvent donc comporter des sites chargés positivement. Ces derniers peuvent aussi provenir de la protonation de groupes de surface oxygénés basiques comme les pyrones et chromènes ou encore de l'existence au sein des plans de graphène de régions riches en électrons capables de fixer des protons de l'électrolyte. La présence de groupes oxygénés de surface donneurs comme les groupes phénoliques augmente la densité électronique des plans de graphène alors que la présence de groupes oxygénés attracteurs la diminue.

La nature amphotère de la surface du carbone est évaluée par la mesure du pH auquel la charge de surface est nulle, noté pH_{ZC} [Noh J.S., 1990]. La détermination des différents types de fonctions de surface peut être effectuée expérimentalement par titrage acido-basique (méthode de Boëhm [Boëhm H.P., 1966], distribution des pK_a de surface [Jagiello J., 1995;

Contescu C., 1993]), par analyse thermique couplée à la spectrométrie de masse (Temperature Programmed Desorption) [Moreno-Castilla C., 2000], par spectroscopie Infrarouge (DRIFT, ATR avec cristal de germanium) [Pradhan B.K, 1999] ou de photoélectrons X (XPS) [Zielke U., 1996, I et II].

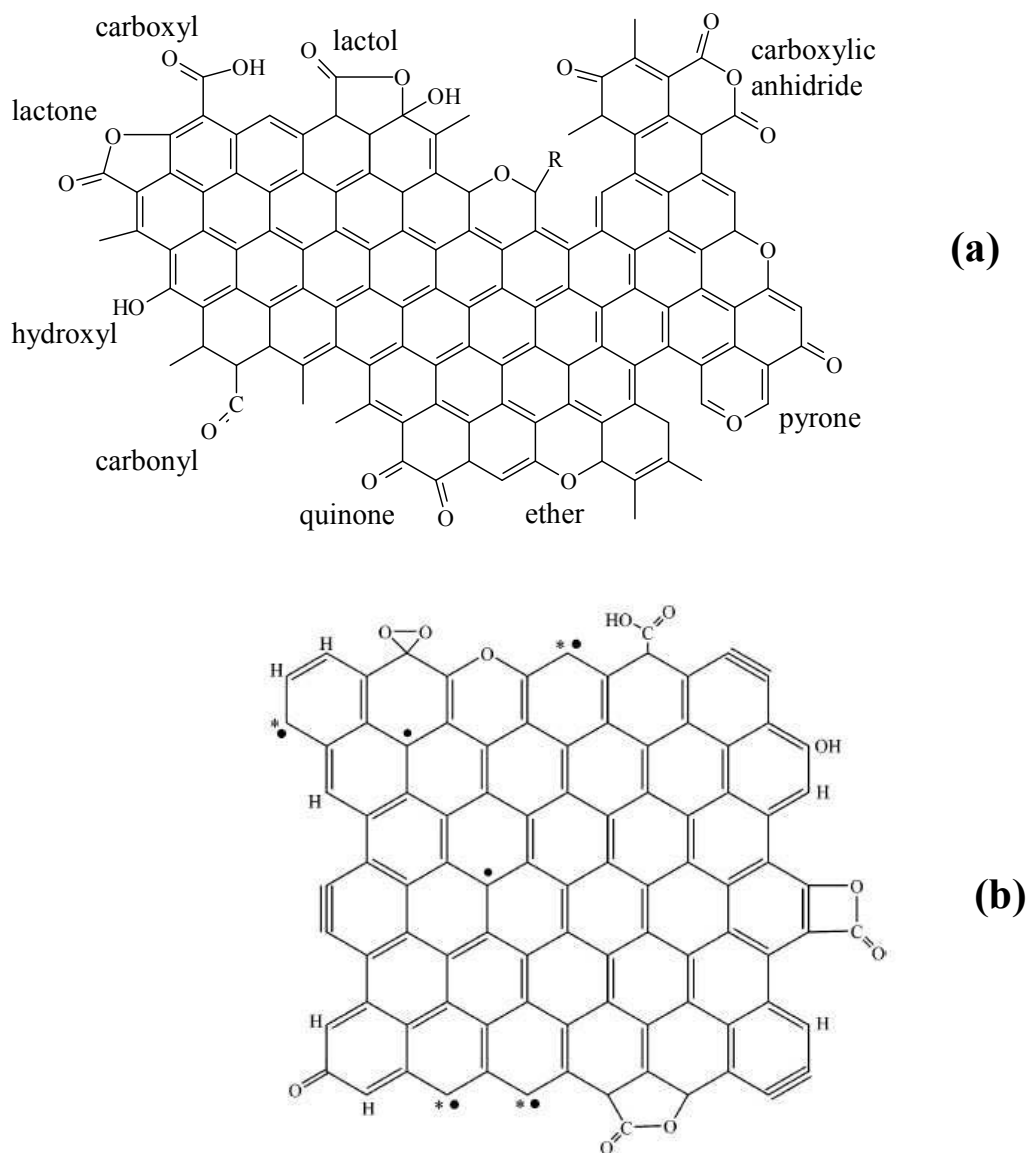


Figure 1.2 : Représentation de la fonctionnalité de surface d'un CA. La présence d'électrons π (•) et d'électrons σ (*) non appariés ainsi que de triple liaisons est représentée [Radovic L. R., 2001 et 2005].

L'utilisation optimale d'un carbone activé dans un processus d'adsorption requiert une parfaite connaissance de sa composition et structure chimiques mais aussi de sa texture poreuse dont la description peut encore être améliorée. Aussi, les isothermes d'adsorption

d'azote et de CO₂ sont indispensables et permettent d'établir précisément la distribution en taille des micropores et des mésopores.

1.3 La place des carbones activés dans le traitement des eaux.

Les carbones activés occupent une place de choix pour la dépollution de l'air. Ils sont notamment utilisés pour le piégeage du sulfure d'hydrogène, de l'ammoniac et des composés organiques volatils [Brasquet C., 1997].

Les charbons actifs sont utilisés comme adsorbants et notamment pour la dépollution et l'amélioration du goût de l'eau depuis plus de 4000 ans. Par la suite, au début du 20^{ème} siècle, les carbones activés ont occupé une place grandissante dans les procédés de traitement de l'eau pour en améliorer les qualités « esthétiques », comme sa couleur, son goût, son odeur mais aussi afin de réduire les quantités de produits potentiellement toxiques présents à l'état de traces [Newcombe G., 2008]. Aujourd'hui, avec l'émergence de nouveaux et nombreux polluants, comme par exemple les résidus de médicaments, les hormones de synthèse et les perturbateurs endocriniens, il est raisonnable de penser que les carbones activés continueront à être au cœur d'une recherche active visant au développement d'adsorbants qui permettent de répondre à de nouvelles exigences.

La consommation mondiale actuelle en carbones activés toutes applications confondues est de plus de 1 000 000 tonnes par an, avec plus de 35% consacrés au seul domaine du traitement des eaux, identifié comme le plus grand consommateur [Rapport "The economics of activated carbons, Roskill information services, Londres, 2003, p. 193.]. Les autres applications concernent les industries alimentaires, chimiques et pharmaceutiques pour lesquelles les CA sont utilisés pour le recyclage des eaux dites « de process » mais aussi avant rejet. Ils éliminent en amont la matière organique et le chlore libre et permettent ainsi de protéger les procédés situés en aval, utilisant des résines échangeuses d'ions et des systèmes membranaires. De manière conventionnelle, l'utilisation des CA pour la production d'eau potable s'inscrit dans un procédé global mené en plusieurs étapes (Figure 1.3) :

1. Elimination des particules en solution par coagulation puis floculation.
2. Sédimentation ou flottation.
3. Filtration sur sable et anthracite.
4. Désinfection utilisant du chlore, de l'ozone ou des rayons ultra-violets.

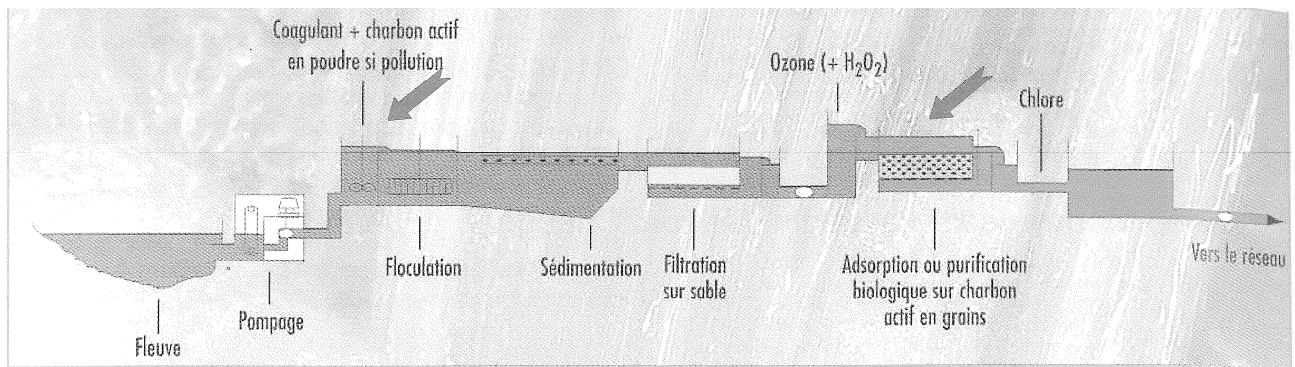


Figure 1.3 : Place des CA dans la filière de production d'eau potable.

Même si certains CA peuvent adsorber des métaux toxiques comme le mercure, le cadmium, le plomb, le zinc,... ils sont principalement utilisés en fin de filière comme adsorbants de la matière organique, avec deux atouts majeurs : un large « spectre » d'adsorption vis-à-vis de polluants organiques et une grande efficacité de piégeage lorsque ces polluants sont à l'état de traces. Globalement, les CA sont présents sous forme de poudre (CAP) avec des diamètres de particules entre 10 et 100 micromètres, ou sous forme granulaire (CAG) avec des tailles de grains entre 0.4 et 2.5 mm. Moins chers, mais plus difficiles à manipuler, les CAP sont surtout utilisés en tête de filière lors d'une période courte « de crise » pour faire face à une contamination saisonnière ou accidentelle, qu'elle soit d'origine chimique ou par des algues, car leur faible taille de particules permet une cinétique d'adsorption plus rapide. Ils sont ajoutés à hauteur de 2 à 200 mg.L⁻¹ d'eau et sont éliminés lors des étapes de coagulation ou de filtration. Les CAG sont utilisés pour la filtration et l'affinage de la qualité des eaux afin de se débarrasser des micropolluants faiblement hydrosolubles, issus de l'industrie chimique, détergents, hydrocarbures polyaromatiques ou pesticides. De plus, les CAG micro- et macroporeux trouvent leur place en tant que supports de bactéries et présentent donc une double activité en procédant à la fois à l'adsorption de la matière organique et à sa décomposition biologique. Enfin, contrairement aux procédés d'oxydation utilisés en grand nombre pour la destruction des microorganismes dans les chaînes de production d'eau potable, l'adsorption sur CA présente également l'avantage de ne pas générer de sous-produits [Morlay C., 2006 ; Newcombe G., 2008].

1.4 Propriétés d'adsorption des carbones activés en solution.

1.4.1 Les facteurs qui contrôlent le processus d'adsorption.

Au regard des nombreux paramètres qui entrent en jeu dans les mécanismes d'adsorption d'espèces neutres ou chargées en solution, il apparaît toujours très difficile de définir le rôle distinct de chacun d'entre eux tant le processus global résulte d'une interaction complexe entre ces différents paramètres. D'ailleurs, cette difficulté est régulièrement évoquée dans la littérature et sera soulignée au cours de ce travail.

Le processus d'adsorption sur un solide, tel le carbone activé, s'effectue en plusieurs étapes successives. D'abord on assiste à la diffusion vers la surface de la particule (1), puis à la diffusion vers la macroporosité du solide (2). La cinétique de diffusion dépend alors de la dimension et de la forme du soluté, mais l'effet est minimisé sous agitation (Figure 1.4). Ensuite, le phénomène de diffusion se poursuit à travers la texture poreuse jusqu'à un site d'adsorption favorable (3a). A ce stade, la cinétique de diffusion dépend alors également de la dimension et de la forme du soluté mais aussi de la texture poreuse; c'est l'étape limitante dans les procédés de traitement de l'eau. A l'issue de cette étape, on aboutit à l'adsorption proprement dite du soluté sur le solide, considérée comme instantanée (4) [Newcombe G., 2008; Dadrowski A., 2001]. La diffusion du soluté peut se poursuivre vers des sites d'adsorption plus favorables (3b). Implicitement, dans la majeure partie des cas (composés aromatiques), quand la température diminue les quantités adsorbées et la cinétique augmentent.

Le phénomène d'adsorption liquide-solide s'effectue selon un partage du soluté entre l'adsorbant et la solution, et dépend donc des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbat, adsorbant, solution), dans lequel le solvant (l'eau en général) et le soluté entrent en compétition. Ainsi, la nature de la texture poreuse (taille, forme et surface des pores) et de la fonctionnalité du surface du carbone activé, les caractéristiques de l'adsorbat (forme, taille, charge, solubilité, caractère hydrophobe et aromaticité), les conditions expérimentales (pH, force ionique, présence d'autres espèces en solution) sont les facteurs majeurs qui influencent et gouvernent les propriétés d'adsorption des carbones activés en solution [Radovic L.R., 2001].

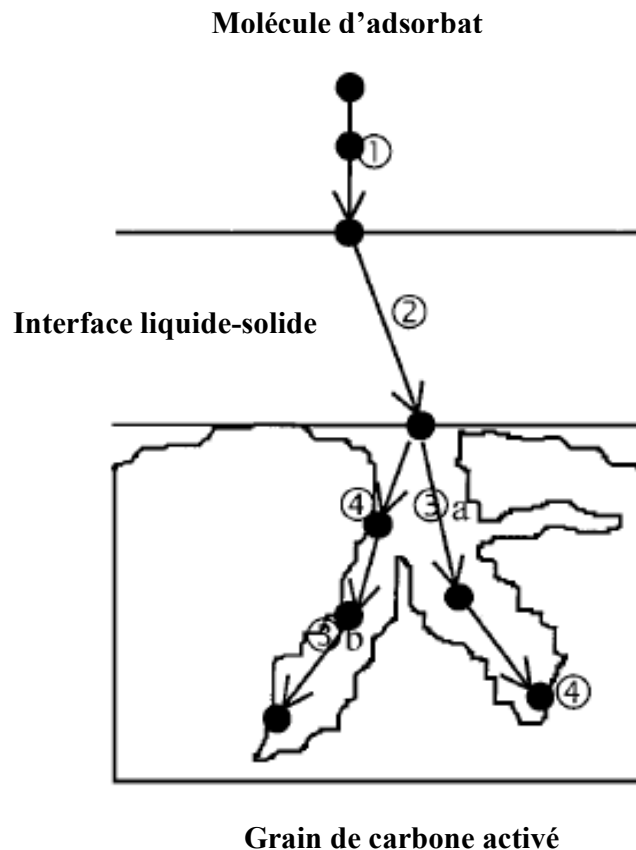


Figure 1.4 : Diffusion d'un soluté au cours du processus d'adsorption
[d'après Weber W.J., 1987].

L'adsorption est un processus spontané qui rassemble des énergies d'interactions électrostatiques et non-électrostatiques. Ces dernières sont toujours des forces attractives et regroupent les liaisons hydrogènes (plus énergétiques) et les interactions de van der Waals comme par exemple les interactions dispersives de London. Les interactions électrostatiques peuvent être attractives ou répulsives et dépendent des densités de charge présentes sur le carbone et l'adsorbat. Les interactions dispersives induisent une forte attraction entre la surface hydrophobe des plans de graphène et les molécules aromatiques. En solution aqueuse ce type d'interaction est aussi appelé interaction hydrophobe.

Néanmoins, comme il a été décrit à de multiples reprises dans la littérature, la distribution en taille de pores de l'adsorbant joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption. Ainsi, on remarque qu'un pore qui donne lieu à une adsorption caractérisée par une forte interaction sera celui où l'adsorbat offre une interaction avec plusieurs points de contact avec la surface du pore. Globalement, pour une adsorption efficace, l'adsorbant doit comporter un important volume poreux avec une taille de pores légèrement plus grande que

celle de l'espèce à piéger [Caturla F. 1988 ; Ebie K., 1995]. On observera donc un effet de tamis moléculaire pour lequel généralement l'adsorption d'une espèce se fera dans une cavité d'une taille supérieure, avec un facteur de l'ordre de 1.3-1.8 par rapport à la taille de l'espèce à piéger. Ainsi les petits ions et/ou molécules, comme les phénols, ont accès aux micropores, la matière organique naturelle aux mésopores et les bactéries aux macropores. De multiples travaux ont également démontré qu'il ne faut en aucun cas négliger le rôle joué par les propriétés chimiques de surface du carbone dans les phénomènes d'adsorption [Radovic L. R., 2000; Coughlin R.W., 1968]. Ainsi, la présence d'hétéroatomes sur un carbone activé et en particulier la quantité de fonctions oxygénées de surface détermine la densité électronique des plans de graphène et donc la charge effective de surface du carbone et son hydrophobicité. Précisément, la présence de groupes carboxyliques localisés aux bords de feuillets de graphène a pour effet de diminuer leur densité électronique alors que les groupes phénoliques, donateurs d'électrons, provoquent un effet inverse d'enrichissement électronique des feuillets. Par ailleurs, en solution aqueuse, la formation de clusters de molécules d'eau par liaisons hydrogènes avec les groupes de surface a pour conséquence de réduire l'accessibilité au reste de la porosité du carbone.

On notera l'intérêt grandissant pour les tissus et feutres de carbone activés, essentiellement microporeux, qui présentent des capacités et des cinétiques d'adsorption bien supérieures à celles des carbones granulaires. Ces derniers montrent en effet des vitesses de diffusion intragranulaires très lentes, dans les macropores, qui constituent le paramètre limitant de la cinétique d'adsorption [Suzuki M., 1991; Rangel-Mendez J.R., 2002; Moreno-Castilla C., 2004; Dabrowski A., 2005].

1.4.2. Application à l'adsorption d'ions.

Divers procédés sont utilisés pour le contrôle et l'élimination des espèces inorganiques, anioniques et cationiques comme la précipitation, les traitements par oxydation, les procédés biologiques, les échanges d'ions, les procédés membranaires, comme l'osmose inverse et la nanofiltration, et enfin, l'adsorption physique ou chimique sur des matériaux poreux [Montgomery J. M., 1985]. L'utilisation de carbones activés comme adsorbants occupe une place de choix dans la mesure où elle se révèle être une solution à la fois plus économique et techniquement plus simple, comparativement aux autres procédés; surtout lorsqu'il s'agit de contaminants présents à l'état de traces [Newcombe G., 2008; Marsh H., 2006].

1.4.2.1 Adsorption d'ions métalliques : métaux nobles, lourds et de transition.

Dans les cycles de traitements de l'eau, une attention toute particulière est accordée aux métaux lourds et de transition de grande toxicité que représentent le mercure, le cadmium, l'uranium, l'arsenic, le chrome, le molybdène, le plomb, le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, etc... Les nombreux travaux réalisés jusqu'alors ont montré que les mécanismes de piégeage de ces ions à la surface du carbone sont très complexes et résultent de plusieurs phénomènes interconnectés comme la précipitation, la complexation, l'adsorption et l'échange d'ions. Globalement, pour un électrolyte donné, la nature de l'interaction entre l'ion métallique et le carbone, dépend de la nature de l'ion et de ses caractéristiques en solution ainsi que des propriétés chimiques de surface du carbone adsorbant [Radovic L. R., Chemistry and Physics of Carbon, Vol.27, 2000].

Dans la littérature, trois approches sont développées. Dans le premier mécanisme l'adsorption de cations métalliques est gouvernée par une interaction électrostatique de type échange ionique. Ainsi, la présence de fonctions de surface oxygénées à la surface du carbone conditionne la capacité d'adsorption, alors que la surface spécifique qui reste néanmoins un paramètre important, n'intervient que peu. La valeur du pH a une conséquence directe sur l'état de dissociation des groupes de surface carboxyliques et phénoliques responsables de l'adsorption des cations [Marsh H., chap. 8, 2006].

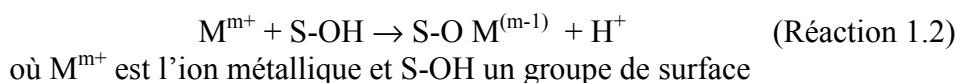
Le second mécanisme s'appuie sur l'existence de potentiels d'adsorption suffisamment élevés, au sein des micropores les plus étroits, capables d'attirer et de piéger les espèces ioniques. Cette approche plutôt physique de l'adsorption est liée à la notion de pH à charge nulle (pH_{ZC}). Ainsi le carbone possède une charge électrique absolue négative au delà de pH_{ZC} et une charge positive en dessous de pH_{ZC} . Ce mécanisme se produit sans aucun échange d'ion ou d'électron et permet par exemple l'adsorption de cations M^{2+} sur la surface chargée négativement d'un carbone activé [Dobrowolski R., 1986; Chen, 2001].

Le troisième mécanisme est relié au caractère amphotère (acide ou basique) des plans de graphène basé sur le concept HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) [Pearson A. J., 1966; Marsh J., 1992]. La théorie HSAB d'abord appliquée aux ions métalliques concerne tout type d'ions ou d'entités réactives. L'application de ce concept à l'adsorption d'ions sur les carbones activés constitue une avancée majeure dans la compréhension des mécanismes et a réussi à expliquer à posteriori un grand nombre de résultats de la littérature restés inexpliqués jusque là [Alfarra A., 2004]. Rappelons que la théorie HSAB est issue du concept des acides et bases selon Lewis qui rend compte de la facilité d'une réaction acide-base, à la fois en

fonction de la force et d'une qualité appelée dureté et mollesse de l'acide et de la base en question. Les acides durs préfèrent se lier à des bases dures pour former des liaisons ioniques et les acides mous à des bases molles pour former des liaisons covalentes [Alfarra A., Thèse de l'Université d'Orléans, 2001].

En appliquant cette théorie aux carbones activés, on peut prédire les sites d'adsorption préférentiels d'un ion ou d'une molécule, sachant que les électrons localisés sur les plans de graphène leur donnent un caractère amphotère mou alors que les groupes oxygénés de surface seront des acides ou des bases durs en fonction du pH et de leur état de dissociation (Tableau 1.2). Les cations alcalins et alcalino-terreux ne peuvent donc en aucun cas être adsorbés à la surface des feuillets de graphène et seront en conséquence exclusivement piégés par les groupes de surface.

Expérimentalement, différentes études ont effectivement montré que l'adsorption d'ions, de type acides durs ou intermédiaires, s'accompagne d'une diminution du pH, due à la libération de protons au cours du mécanisme d'échange cationique [Kadirvelu K., 2000; Chen J .P., 2000], suivant la réaction 1.2:



Les groupes phénoliques et surtout carboxyliques sont majoritairement impliqués dans ce phénomène d'échange ionique. Si la quantité de groupes de surface est développée par oxydation de l'adsorbant, la quantité d'ions cadmium adsorbée est nettement augmentée [Jia Y.F., 2000; Rangel-Mendez J.R., 2002]. Une augmentation de la valeur du pH a également pour effet d'augmenter la quantité d'ions adsorbés, car la compétition avec les protons pour les sites d'adsorption diminue. Ces résultats s'appliquent aussi bien au piégeage de cuivre II [Chen J.P., 2000], de zinc [Carrott P.J.M., 1997; Chen J.P., 2000; Leyva Ramos R., 2002], de cadmium [Jia Y.F., 2000; Babic B. M., 2002], de chrome III [Agarwal, 1999] ou de plomb [Chen J.P., 2000]. A contrario, à pH acide en dessous de pH_{ZC} , l'adsorption des cations de type acides durs est quasi nulle. On note dans de nombreux travaux, menés à faible concentration, une correspondance entre la quantité de groupes de surface et la quantité d'ions piégés. Pour le cadmium, un rapport de deux existe entre le nombre de groupes carboxyliques et de cations montrant que les ions cadmium se lient à deux groupes de type carboxylate [Jia Y.F., 2000]. K. Kadirvelu et ses coll. suggèrent également que l'hydrolyse de certaines espèces en solution peut occasionner le blocage de certains micropores, rendant ainsi inaccessibles bon nombre de groupes de surface [Kadirvelu K., 2000].

Comme il a été évoqué précédemment, la taille de l'adsorbat, et plus précisément la taille de l'ion solvaté (ou complexé), sera aussi un paramètre clé qui conditionnera l'adsorption, en particulier pour des carbones activés qui possèdent une distribution en taille de pores très étroite et centrée sur des valeurs très faibles, inférieures au nanomètre. A titre d'exemple, les ions chrome III complexés sont sous la forme $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, de diamètre 0.922 nm, et ne pourront être adsorbés que dans des pores de diamètre supérieur au nm [Kardivelu K., 2000; Aggarwal D., 1999].

Carbone adsorbant	Adsorbat
Bases molles ¹ C_6H_6 , $\text{C}=\text{O}$,	Acides mous ² Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Hg^{2+} , I_2
Bases intermédiaires ArNH_2 , Pyridine	Acides intermédiaires Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+}
Acides intermédiaires C_6H_5^+	Bases intermédiaires Br^- , NO_2^-
Bases dures ³ RCOO^- , RO^- , F^- H_2O , ROH , R_2O	Acides durs ⁴ H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}

Tableau 1.2 : Acides et bases durs et mous rencontrés à la surface d'un carbone activé et types d'adsorbats capables d'interagir.

¹ Les bases molles de faible électronégativité et de forte polarisabilité sont faciles à oxyder et retiennent faiblement leurs électrons de valence.

² Les acides mous de grande taille, de forte polarisabilité possèdent une faible charge positive et des électrons non liants.

³ Les bases dures de forte électronégativité et faible polarisabilité sont difficiles à oxyder et comportent des atomes donneurs qui retiennent fortement leurs électrons de valence.

⁴ Les acides durs de faible polarisabilité et de forte électronégativité, possèdent des atomes accepteurs de faible taille, avec une charge positive élevée et sans électrons non liants.

Quand le rapport entre le nombre de cations et de groupes de surface devient trop important, et quand le pH est favorable, l'échange ionique et/ou la complexation des cations est remplacée par un processus de précipitation de surface. Celui-ci implique la formation d'un hydroxyde métallique, comme $[\text{CuOH}]^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{PbOH}]^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $[\text{NiOH}]^+$,

Ni(OH)_2 , de plus faible solubilité [Tiffreau C., 1995]. Les zones de pH d'adsorption maximale sont alors dans des fenêtres très étroites (2 unités de pH) qui dépendent des propriétés de l'ion considéré et des conditions opératoires. Cette zone de « pH de bord » correspond conjointement au piégeage par les groupes de surface et à la précipitation d'hydroxydes et sera déplacée vers une valeur plus élevée à mesure que la concentration en ions augmente [Gabaldon C., 1996]. Enfin, dans le cas de l'échange ionique, la présence d'autres ions en solution ne devra pas être négligée et une augmentation de la force ionique aura pour conséquence de défavoriser l'adsorption en diminuant les attractions électrostatiques [Le Cloirec P., *Adsorption by Carbons*, chap. 24, 2008].

Pour les cations de type acide moyennement dur comme Cd^{2+} , le mécanisme est plus complexe comme l'illustrent les travaux réalisés par Dobrowolski R. et ses coll. [Dobrowolski R., 1986]. Grâce à des expériences d'échange isotopique, ils ont montré qu'à pH très acide les ions cadmium sont adsorbés *via* la formation d'une liaison covalente avec les plans de graphène, et lorsque le pH augmente les groupes carboxyliques se dissocient et le cadmium s'y adsorbe par attraction électrostatique.

Le mercure Hg^{2+} pour sa part, de type acide mou, voit son adsorption diminuer à mesure que le pH augmente. Yardim M.F et ses coll. ont ainsi mis en évidence le caractère quasi irréversible de l'adsorption de Hg^{2+} lié chimiquement, donc fortement, avec les complexes oxygénés de surface non ionisés. Seulement 6% du mercure semble adsorbé physiquement, de manière réversible, par des interactions avec les plans de graphène [Yardim M.F., 2003].

Dans le cas de l'adsorption de plusieurs constituants, il est possible de prévoir les phénomènes de compétition qui peuvent exister entre les différents ions en solution. Pour cela, il faudra déterminer en premier lieu les sites d'adsorption préférentiels respectifs. Si ces sites ne sont pas les mêmes, les ions pourront être adsorbés. Par contre, dans le cas d'un site commun d'adsorption, le cation qui montre la cinétique d'adsorption la plus rapide, étudié seul avec le même adsorbant, est préférentiellement adsorbé [Chen J.P., 2000].

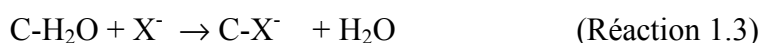
Les différents travaux décrits précédemment montrent globalement pour les carbones activés des capacités d'adsorption, vis-à-vis de cations isolés, très satisfaisantes situées entre 2 et 200 mg/g, comparables à celles obtenues avec les argiles ou les adsorbants issus de la biomasse [Le Cloirec P., *Adsorption by Carbons*, 2008, Chap. 24, p. 635]. On note que les capacités d'adsorption les plus élevées (jusqu'à 1g/g) sont atteintes pour des adsorbants très riches en oxygène comme le chitosane et la lignine lors de l'adsorption de plomb et de mercure [Bailey S.E., 1999].

Pour les cations des métaux nobles qui présentent un potentiel redox élevé, soient $E^\circ(\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}) = 0,755 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$, $E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) = 1,00 \text{ V}$, le piégeage se fait par un mécanisme plus ciblé d'oxydoréduction chimique. On différenciera toutefois pour l'argent une adsorption par interaction avec les groupes de surface, donc dépendante du pH et pour l'or une interaction au niveau des plans de graphène, donc dépendante de la surface spécifique. Le mécanisme mis en jeu reste en accord avec le concept HSAB décrit précédemment [Marsh H., 2006].

1.4.2.2 Adsorption d'anions.

La plupart des anions présents dans l'eau (nitrates, phosphates, chlorures, ... de type bases intermédiaires) ne sont pas réellement adsorbés sur les carbonés activés; à l'exception des ions fluorures qui du fait de leur caractère de type base dure réagissent très facilement avec les groupes de surface [Le Cloirec P., 2008].

L'eau est effectivement adsorbée par les complexes oxygénés de surface, ce qui explique que plus les carbonés sont oxydés plus ils sont capables d'adsorber l'humidité ambiante [Brennan J.K., 2001]. Un déplacement de molécules d'eau préalablement adsorbées peut permettre l'adsorption, faible toutefois, d'anions comme les nitrates et nitrites sur des tissus de carbonés activés, à pH neutre, selon l'équation 1.3 :



Après un traitement acide, les groupes de surface de type OH sont protonés, ce qui offre des possibilités d'interactions électrostatiques avec les anions nitrates et nitrites et on assiste à un net accroissement de la cinétique d'adsorption [Afkhami A., 2007].

Les ions bromate (BrO_3^-), rencontrés régulièrement lors d'un traitement de désinfection de l'eau par l'ozone, peuvent être réduits à la surface du carbone en bromures Br^- . Les ions perchlorates n'offrent quant à eux qu'une très faible adsorption par échange cationique avec les groupes basiques de surface [Le Cloirec P., 2008]. Le chrome VI sous forme de dichromate, possédant un caractère oxydant fort et une plus grande solubilité, est plus nocif que le chrome III. Son adsorption est favorisée à pH basique, par l'existence supposée de charges positives à la surface du carbone qui permettent une adsorption par interaction électrostatique. Après oxydation du carbone, la capacité d'adsorption diminue avec l'accroissement de groupes acides chargés négativement qui donnent alors des possibilités de

répulsions électrostatiques [Aggarwal D., 1999]. Par ailleurs, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ peut être réduit par le carbone en ions Cr^{3+} alors adsorbés sur les groupes de surface [Babel S., 2004].

Des effets similaires sont observés si on réalise l'adsorption comparative d'ions CrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et d'ions sulfure S^{2-} , sulfite SO_3^{2-} , sulfate SO_4^{2-} , et thiocyanate SCN^- . Il semble que l'état de solvation de ces anions oxygénés joue un rôle marquant. Les molécules d'eau font alors écran à l'atome central chargé. Ainsi, à pH basique la cinétique d'adsorption des ions sulfures est plus rapide que les sulfates et sulfites [Conway B.E., 1995].

Les anions orthophosphates présentent également un grand intérêt car ces derniers sont retrouvés en fin de processus de dégradation par hydrolyse des esters organophosphorés, utilisés comme pesticides très efficaces et dégradables. L'adsorption de l'ion orthophosphate réalisée sur différents carbones activés montre que les quantités adsorbées sont maximales pour des carbones basiques à un pH en dessous du pH_{ZC} , ce qui suppose une adsorption électrostatique avec la contribution des fonctions basiques de surface chargées positivement [Le Cloirec P., 2008].

1.4.3 Adsorption de la matière organique naturelle.

La matière organique naturelle (MON) qui provient de la décomposition des êtres vivants, végétaux et animaux est un polluant majeur de toutes les eaux de surface. Sa composition est complexe et variable en fonction de l'environnement : petites molécules hydrophiles, acides aminés, protéines et macromolécules (acides tanniques, humiques). La MON est présente à des concentrations au moins dix fois supérieures à celles des micropolluants (phénols, pesticides..) et il est primordial de procéder à son élimination pour éviter son adsorption compétitive. Par ailleurs, lors de la phase de désinfection de l'eau par chloration, certains constituants de la MON peuvent être transformés en produits chlorés nettement plus toxiques [Moreno-Castilla C., Chap.25, 2008]. Les différents constituants de la MON peuvent comporter une charge négative par dissociation des fonctions carboxyliques et phénoliques. Par conséquent, les mécanismes d'adsorption sont complexes et font intervenir à la fois des interactions électrostatiques et non-électrostatiques mais aussi des effets de tamis moléculaires. L'influence de la distribution en taille de pores du carbone activé a été mise en évidence lors de nombreux travaux notamment sur l'adsorption des acides humiques [Karanfil T., 1996]. A pH acide, quand les interactions électrostatiques sont largement minimisées et laissent place aux interactions hydrophobes, on observe même une relation linéaire entre la quantité de MON adsorbée et le volume poreux entre 0.8 et 50 nm [Derbyshire F., vol.27,

2001]. Quand le pH augmente, la capacité d'adsorption diminue en raison de l'apparition de répulsions électrostatiques entre les molécules d'adsorbat et la surface du carbone chargée négativement [Newcombe G., 1997].

1.4.4 Adsorption des micropolluants organiques, colorants, pesticides et dérivés...

1.4.4.1 Adsorption d'espèces organiques non chargées.

Au regard de la complexité des différentes interactions électrostatiques qui peuvent entrer en jeu dans les mécanismes d'adsorption d'espèces chargées, l'adsorption d'espèces organiques non chargées se fait selon des règles relativement bien définies. Globalement, pour des carbones à caractère hydrophobe, qui possèdent donc peu de groupes oxygénés de surface, les interactions avec les espèces organiques sont dispersives (liaisons hydrophobes) et les pores impliqués dépendent de la taille de l'adsorbat. L'adsorption est alors spontanée et efficace. Par contre, quand le carbone activé est riche en complexes oxygénés de surface, ceux-ci constituent alors des sites d'adsorption préférentiels vis-à-vis des molécules d'eau. En conséquence, la capacité d'adsorption du carbone vis-à-vis des espèces organiques en milieu aqueux diminue. Ainsi, on explique aisément que l'aptitude d'adsorption de molécules aliphatiques est d'autant plus grande que la longueur de la chaîne carbonée augmente [Moreno-Castilla C., chap. 25, p658-659, 2008].

De même, par exemple, si l'on examine et compare l'adsorption en solution dans l'eau d'une molécule hydrophobe comme le trichloréthylène (TCE) à celle du méthyle ter-butyle éther (MTBE), plus hydrophile car plus polaire, on note premièrement que l'introduction de fonctions oxygénées de surface a un effet négatif dans les deux cas pour les raisons déjà évoquées. Par contre, dans un solvant apolaire comme le cyclohexane l'adsorption de la forme éther est nettement augmentée d'un facteur 5. Cette fois, le solvant n'entre plus en compétition et l'interaction n'est plus dispersive mais se fait par liaisons hydrogènes entre le doublet non liant de l'oxygène de la fonction éther et les fonctions acides à la surface du carbone comme les groupes carboxyliques et phénoliques [Li L., 2002]. Les micropores identifiés comme actifs lors de l'adsorption du TCE se situent dans la gamme 0.7-1 nm et 0.8-1.1 nm pour le MTBE; ce qui correspond respectivement à 1.3 et 1.8 fois la taille de l'adsorbat. La présence de composés aromatiques conduit à un déplacement du MTBE adsorbé et à une saturation plus rapide de l'adsorbant [Shih T.C., 2003].

Les carbones activés sont par ailleurs très efficaces pour l'adsorption des trihalométhanes (CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3), sous-produits retrouvés en grande quantité lors de la désinfection de l'eau par chloration. C'est pour cette raison que les carbones activés sont indispensables en fin de cycle de traitement de l'eau de consommation [Moreno-Castilla C., chap. 25, p658-659, 2008].

1.4.4.2 Adsorption d'espèces organiques chargées : phénates, tensioactifs et colorants.

Pour les espèces organiques chargées, les mécanismes d'adsorption se compliquent nettement, avec la superposition des effets électrostatiques et non-électrostatiques évoqués précédemment. La valeur du pK_a de l'adsorbat et le pH de la solution ont une incidence directe sur la spéciation et donc sur la charge de l'adsorbat. L'ensemble des travaux réalisés démontrent l'importance cruciale des propriétés chimiques des carbones activés dans les mécanismes d'adsorption. Un grand nombre d'entre eux concernent l'adsorption de phénol (et ses dérivés) qui sert alors de modèle en tant que petite molécule aromatique ionisable. Le phénol est une molécule qui fait partie de la structure d'un grand nombre de produits chimiques comme les pesticides, tensioactifs, colorants... Il est donc l'un des polluants le plus fréquemment détecté. Les travaux menés jusqu'alors soulignent la complexité de l'adsorption de phénols, avec en particulier l'existence dans l'isotherme de deux plateaux distincts (le second à plus forte concentration). De plus, toutes les études convergent pour démontrer que si on considère un carbone activé, l'incorporation de groupes de surface acides par oxydation a une conséquence négative importante sur les capacités d'adsorption de dérivés phénoliques. Si ce carbone est traité thermiquement pour se débarrasser des groupes de surface introduits, il récupère alors sa capacité d'adsorption initiale, indépendamment du fait que sa surface spécifique a été réduite lors du traitement thermique [Radovic L. R., vol. 27, 2001]. Trois mécanismes sont très tôt décrits dans la littérature: les interactions dispersives de type π - π pour lesquelles le phénol s'adsorbe à plat, la formation de liaisons hydrogènes [Coughlin R., 1968] et la formation de complexes de transfert de charge [Mattson J.S., 1969]. Deux articles de synthèse par Moreno-Castilla C. et Dadrowski A. ont permis d'établir un bilan comparatif des nombreux travaux réalisés dans le domaine, tant du point de vue des mécanismes que du caractère (ir)réversible de l'adsorption des phénols [Moreno-Castilla C., 2004; Dadrowski A., 2005]. Quand la densité électronique des électrons π augmente (par fonctionalisation de l'adsorbat ou de l'adsorbant avec des groupes donneurs) les interactions dispersives sont renforcées. A l'inverse, les interactions dispersives peuvent être affaiblies par la présence de

groupes de surface attracteurs situés en bord de feuillet, mais également par des substituants sur le phénol [Streat M., 1995]. Par ailleurs, l'eau et l'adsorbat entrent en compétition pour donner des liaisons hydrogènes avec les groupes de surface. Les clusters d'eau formés peuvent masquer une partie de la surface active pour l'adsorption et bloquer l'accès à bon nombre de micropores. Ce phénomène disparaît lorsque l'adsorption est réalisée dans un solvant non polaire comme le cyclohexane.

L'existence de complexes donneur-accepteur, suppose des interactions entre les groupes carbonyles donneurs du carbone et les cycles aromatiques du phénol. Cette hypothèse ne trouve pas de preuve expérimentale mais justifie par ailleurs qu'une faible partie de l'adsorption du phénol soit plutôt « chimique », donc irréversible. Selon d'autres auteurs, la chimisorption du phénol est réalisée plutôt *via* une réaction d'estérification entre la fonction hydroxyle du phénol et les fonctions acide carboxylique présentes à la surface du carbone [Salame I.I., 2003].

L'adsorption comparative de phénol, d'aniline, de nitrobenzène et d'acide benzoïque réalisée dans l'eau et dans le cyclohexane, conforte la coexistence des deux premiers mécanismes décrits plus haut. Les interactions dispersives prédominent avec la contribution des liaisons hydrogènes au niveau des groupes carboxyliques [Franz M., 2000 ; Laszlo K., 2007 ; Ayranci E., 2006]. En conséquence, on mesure globalement que la quantité de nitrobenzène adsorbée est supérieure à celle de l'aniline, elle même supérieure à celle du phénol; la différence de solubilité étant la cause majeure. Cependant, la plus faible solubilité de l'aniline, comparativement à celle du phénol, ne conduit pas forcément à une quantité d'aniline adsorbée plus importante. En effet, la dissociation de ces espèces, dépendante du pH, modifie aussi leur solubilité. Pour l'aniline, à pH fortement acide, les répulsions électrostatiques sont alors très importantes, avec la présence en solution du cation anilinium ($pK_a = 4.63$), et la surface de carbone alors chargée positivement [Villacenas F., 2006; Dunan O., 2005]. Quand $pH > 7$, l'aniline est neutre et le groupe NH_2 activant est donneur ce qui joue en faveur de l'adsorption. L'aniline présente une adsorption maximale à pH neutre et basique. Le nitrobenzène, neutre dans toute la gamme de pH, ne montre pas de différences d'adsorption en fonction du pH. Le phénol présente une adsorption maximale sous sa forme non dissociée à pH neutre et acide [Podkoscielny P., 2008].

Quand la surface du carbone est chargée positivement ($pH < pH_{ZC}$), la présence d'une charge négative sur un adsorbat aromatique peut permettre de contribuer très favorablement au processus d'adsorption par le biais des attractions électrostatiques. Ainsi, l'adsorption comparative d'acide benzoïque, salicylique, nicotinique et para-aminobenzoïque à différents

pH montre clairement la part des contributions électrostatiques en fonction de l'état de charge de l'adsorbat, dicté par les valeurs de pK_a des différentes fonctions. Lorsque les attractions électrostatiques s'ajoutent aux interactions dispersives, la quantité adsorbée peut être augmentée d'un facteur deux [Ayranci E., 2006].

De la même manière, l'introduction progressive de groupes de surface par ozonation, et/ou l'ajout de charges supplémentaires sur l'adsorbat, permet de mettre en évidence la superposition des effets dispersifs et électrostatiques [Rivera-Utrilla J., 2002]. Ainsi, quand la quantité de groupes électroattracteurs sur le carbone ou sur la molécule en solution augmente, l'affinité pour l'adsorbant et les capacités d'adsorption diminuent. De manière générale, les cinétiques d'adsorption suivent des modèles du premier ordre [Dunan O., 2005].

Parmi les polluants organiques chargés, les tensioactifs font également l'objet de nombreux travaux. De par leur structure, ces molécules amphiphiles rendent compte du poids des deux contributions, hydrophobe et électrostatique, dans le mécanisme d'adsorption. L'ensemble des résultats montre que l'adsorption est promue par les interactions dispersives, alors que les fonctions de surface sont à l'origine de répulsions électrostatiques avec les tensioactifs anioniques [Chen X., 2003; Valix M., 2004]. Pour illustrer ces résultats, citons le travail réalisé sur l'acide dodécanoïque, qui montre que les équilibres et cinétiques d'adsorption décroissent linéairement à mesure que le taux d'oxygène présent dans le carbone adsorbant augmente; ce qui suggère que la chimie de surface prédomine sur le volume poreux [Pendleton P., 2002; Pendleton P., 2003]. D'autres études confortent cette tendance en étudiant l'adsorption de surfactants non ioniques et anioniques sur un carbone oxydé sous air ou ozone et en montrant l'effet dramatique de l'oxydation sur l'adsorption [Chen X., 2003]. L'adsorption est nettement défavorisée à pH basique, où la dissociation de l'adsorbat et des groupes de surface donnent lieu à des répulsions électrostatiques [Wu S.H., 2001].

Pour les colorants, polluants des industries textiles, on aboutit à des résultats similaires à ceux obtenus pour les dérivés phénoliques. Les travaux menés par Dai M. et ses coll. ont apporté une grande contribution à la compréhension des mécanismes. Ainsi, en étudiant à la fois des colorants anioniques et cationiques, ils ont pu montrer que le pH a une conséquence sur la valeur du potentiel zéta du carbone et que trois cas de figure se présentent. Lorsque le potentiel zéta est nul, l'adsorption du colorant se fait majoritairement par des forces dispersives; lorsque celui est positif ou négatif on a alors soit des attractions ou des répulsions électrostatiques en fonction de la nature du colorant [Dai M., 1998]. Plus récemment, la modulation des groupes de surface acides, par oxydation puis réduction sous H_2 entre 700 et 900°C, a permis de confirmer la superposition de deux mécanismes d'adsorption parallèles

qui impliquent des interactions soit électrostatiques soit dispersives. Ainsi, comme pour les surfactants anioniques, l'adsorption de colorants anioniques est directement liée au caractère basique du carbone et l'adsorption est défavorisée par une augmentation des groupes de surface acides. La présence de groupes carboxyliques est favorable à l'adsorption d'un colorant cationique mais les meilleures performances sont atteintes pour les carbones réduits sous H_2 [Pereira M.F.R., 2003].

L'adsorption conjointe de colorants anioniques et cationiques semble être synergique, car l'adsorption d'une première espèce induit une charge à la surface du carbone et permet l'adsorption électrostatique de la seconde de charge opposée [Xiao J.X., 2005]. Toutefois, la taille des colorants (1.5 à 3 nm), légèrement supérieure à celle des phénols, ne leur permet pas toujours d'accéder aux micropores mais plutôt aux petits mésopores [Radovic L.R., 2000 ; Marsh H., 2006]. Ainsi, pour un tissu de carbone donné, présentant une distribution en taille de pores inférieure à 2 nm, l'adsorption de colorants acides (anioniques) de tailles différentes montre que les capacités et cinétiques d'adsorption sont d'autant plus élevées que le colorant est de petite taille [Hoda N., 2006]. Par ailleurs, si l'adsorption de colorants aromatiques sur la surface externe du CA s'avère très rapide (quelques heures), la diffusion intraparticulaire liée au diamètre des fibres et à leur nanotexture est très lente; l'équilibre n'est atteint qu'après plus de 72 heures [Donnaperna L., 2009]. Une étude très complète réalisée sur un grand nombre de colorants de structures différentes (anthraquinone, azoïque, triarylméthane, polyméthine) et corrélant les données expérimentales avec des modèles QSPRs (Quantitative Structure Property Relationships) a permis de mieux comprendre le rôle des caractéristiques structurales dans le procédé d'adsorption. Il semble que si les cinétiques d'adsorption sont plutôt gouvernées par la taille des solutés, les capacités d'adsorption dépendent de leur structure chimique [Metivier-Pignon H., 2007].

1.4.4.3 Adsorption de pesticides.

Les procédés actuels d'élimination des pesticides s'effectuent en plusieurs étapes, qui comprennent initialement une oxydation (chlore, ozone), puis une étape de coagulation et enfin l'adsorption sur carbone activé des pesticides non dégradés et de leurs produits de dégradation [Ormad M.P., 2008].

Comme mentionné en amont, l'appellation pesticide regroupe plusieurs familles de composés de structures et donc de propriétés chimiques très différentes (Cf. 1.2). Par conséquent, il n'est pas possible de généraliser les mécanismes d'adsorption de ces polluants

sur les carbones. Il convient d'examiner la structure et les propriétés chimiques des espèces considérées et tous les phénomènes et mécanismes qui viennent d'être décrits jusque là s'appliquent. Globalement, sur les 400 pesticides les plus couramment utilisés plus de 20% d'entre eux présentent une charge dans une large gamme de pH [Hu J. Y., 1998].

Si l'adsorption de pesticides sur les carbones activés fait l'objet d'un grand nombre d'études qui concernent plus d'une centaine de molécules, une attention toute particulière est donnée à l'adsorption de l'atrazine. Cet herbicide a été sans doute le plus utilisé à travers le monde pour les cultures céréalières, la canne à sucre et le sorgho. Il cumule en outre plusieurs inconvénients, aux conséquences graves, qui ont contribué à son abandon en Europe depuis 2003. En effet, l'atrazine très hydrosoluble est transporté facilement et ses effets de contamination est rapide et étendue. Toxique comme bon nombre de ses homologues, il présente par ailleurs une grande stabilité qui le rend insensible vis-à-vis de l'oxydation et de la biodégradation. En Europe, l'atrazine a été largement remplacé par la bentazone pour les cultures céréalières et de betterave et c'est en partie pour cette raison que dans cette thèse, le travail expérimental s'est focalisé sur l'adsorption et la désorption électrochimique de ce dernier herbicide (Chaps. 3 et 4).

La texture poreuse du carbone activé joue un rôle crucial dans l'adsorption de l'atrazine. C'est un hétérocycle azoté de petite taille ($L=11.21$, $l=3.11$ et $e=3.8$ Å) (Tableau 1.1), qui montre une adsorption exothermique efficace au sein des micropores et la capacité d'adsorption est fonction du volume microporeux [Chingombe P., 2006]. Toutefois, la présence de mésopores semble contribuer favorablement en aidant au transport [Martin-Gullon I., 2001]. Dans le cas de l'adsorption sur une poudre de carbone activé, comme la diffusion est un paramètre limitant, la cinétique est nettement augmentée sous agitation mais aussi en procédant à un bullage de gaz inerte dans la solution [Jia Y., 2006].

En présence de polluants de plus grande taille, comme la matière organique naturelle (MON), ou les colorants, ceux-ci peuvent alors entrer en compétition lors de l'adsorption d'atrazine. En effet, dans le cas d'une texture poreuse avec une distribution de taille de pores étroite, dans la gamme des micropores, la fraction de MON de plus faible poids moléculaire vient obstruer en partie les micropores. Par contre, quand l'adsorbant possède une plus large distribution de taille de pores, même si la compétition entre les deux espèces opère, chacun trouve sa place. Le micropolluant s'adsorbe préférentiellement dans les micropores et l'adsorption de la MON se fait dans les mésopores, sans altérer la capacité d'adsorption pour l'atrazine [Pelekani C., 2001].

Une grande partie des études réalisées sur l'adsorption de pesticides se limite à établir les isothermes d'adsorption et déterminer les quantités maximales adsorbées pour un carbone donné. Il est souvent très difficile de se prononcer quant au mécanisme qui favorise l'adsorption d'un pesticide par rapport à un autre car les formules chimiques sont souvent très proches, ainsi que les tailles des molécules considérées. Notamment, il apparaît délicat de comparer l'adsorption d'aromatiques avec des structures de type urée et carbamate [Ayranci E., 2004]. Par ailleurs, il n'est pas rare de constater que certaines données nécessaires à la compréhension du système manquent, comme les solubilités par exemple, ou les valeurs de pK_a des adsorbats [Ayranci E., 2004 (1)].

On peut voir ainsi des études concernant l'adsorption de pesticides acides (bentazone, dinoseb, pentachlorophenol, MCPB, TCPP, 2,4-Dichlorophenoxyacétique acide) [Ayranci E., 2004 (2); Sotelo J.L., 2002; Gupta V. K., 2006], neutres (imidachlopride, linuron, propanil, aldicarb, lindane, alachlor, carbofuran) [Daneshvar N., 2007; Ayranci E., 2004 (2); Sotelo J.L., 2002; Hu J.Y., 1998; Gupta V. K., 2006] et basiques (imazalil) [Hu J.Y., 1998].

En général, l'efficacité du procédé d'adsorption dépend du volume microporeux du carbone activé et du caractère hydrophobe de l'adsorbat, à un pH donné. Les capacités maximales d'adsorption mesurées pour les pesticides majeurs sont de l'ordre de quelques centaines de milligrammes par gramme de carbone activé. Les pesticides aromatiques, qu'il s'agisse d'un benzène substitué (dérivés phénoliques et chlorés) [Sotelo J. L., 2008], ou d'un hétérocycle (atrazine et dérivés) montrent une adsorption très efficace par interaction dispersives; et ceci bien que les solubilités dans l'eau soient parfois élevées. Si l'on compare l'adsorption sur un tissu de carbone microporeux d'amétryne (triazine) et de l'aldicarb (carbamate non aromatique), qui possèdent des solubilités respectives de 185 et 6000 mg/l, on constate que l'adsorption d'amétryne est nettement favorisée [Ayranci E., 2005]. Pour une concentration initiale de $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration d'amétryne détectée au bout de deux heures est de $9.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, contre $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'aldicarb. Implicitement, la capacité d'adsorption pour l'aldicarb est deux fois plus faible que celle déterminée pour l'amétryne. Un autre critère pour prévoir l'adsorbabilité de pesticides est de comparer leurs coefficients de répartition dans un mélange eau-octanol [Hu J. Y., 1997].

Enfin, comme pour la majorité des polluants aromatiques, on note qu'une augmentation de la température a un effet négatif sur les capacités d'adsorption des pesticides, comme par exemple pour l'imidachlopride, la prometryne et la trifluraline [Daneshvar N., 2007; Kyriakopoulos G., 2005]. Cependant il arrive que l'adsorption soit endothermique, comme cela a été montré pour le Diuron. Dans ce cas, la formation de liaisons hydrogènes,

entre solvant et soluté à basse température modifie la forme et la taille des molécules de soluté qui ne peuvent plus accéder aux micropores. Une augmentation de la température affaiblit les liaisons hydrogènes et augmente aussi la diffusion dans les pores [Fontecha-Camara M.A., 2006].

1.4.3 Conclusions.

L'ensemble de ce paragraphe démontre l'universalité des carbones activés comme adsorbants. Ils peuvent piéger les cations durs (alcalins, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Hg^{2+}), par un mécanisme d'échange d'ions impliquant les groupes de surface carboxyliques et phénoliques. Pour les cations métalliques moyennement durs, les deux mécanismes entrent en jeu parallèlement : échange d'ions et adsorption. L'élaboration d'adsorbants spécifiques pourrait permettre de combiner de manière synergique les deux mécanismes. Les carbones activés sont également efficaces pour l'élimination de la matière organique naturelle. L'effet de tamis moléculaire prédomine et la porosité utile se situe entre 1.5 et 50 nm. Cependant, les capacités d'adsorption diminuent quand le pH augmente.

Enfin, les carbones activés se révèlent être d'une excellente efficacité pour l'adsorption des micropolluants organiques de grande toxicité que représentent les phénols, pesticides, colorants.... Le mécanisme d'adsorption est alors complexe avec la superposition d'interactions non-électrostatiques et électrostatiques. Ces dernières dépendent du pH qui définit à la fois la charge de l'adsorbat et de l'adsorbant. La chimie de surface d'un carbone activé est donc considérée comme majeure dans les mécanismes d'adsorption des composés organiques en solution, car elle influence à la fois les interactions non-électrostatiques et électrostatiques.

1.5 Techniques de régénération des adsorbants carbonés.

Les processus d'adsorption sont majoritairement irréversibles et conduisent inévitablement à la saturation de l'adsorbant carboné. La régénération des CA apparaît donc nécessaire pour répondre non seulement à cette contrainte technique mais également à un besoin économique visant à augmenter leur durée de vie. La technique la plus couramment usitée est la régénération thermique qui consiste à chauffer le carbone activé sous atmosphère inerte à environ 900°C, dans des fours verticaux à plateaux. Précisons que cette technique n'est applicable qu'aux carbones activés granulaires; elle n'est pas viable techniquement et économiquement pour les carbones activés en poudre qui pour le moment sont éliminés au stade de la saturation [Radovic L.R., 2001, p.463; Morlay C., 2006]. Les techniques électrochimiques présentent par ailleurs de nombreux avantages et seront détaillées séparément [Brown N.W., 2004; Foo K.Y., 2009].

Les principaux travaux sur la régénération des adsorbants carbonés ont été réalisés sur des matériaux saturés en dérivés phénoliques. Une majorité du piégeage se faisant par un mécanisme physique, ceci lui confère un caractère réversible, et on s'attend à la possibilité de désorber les polluants en préservant leur intégrité. Par contre, pour les polluants piégés par chimisorption ou précipitation le piégeage devient irréversible, et les espèces désorbées thermiquement sont différentes de celles originellement piégées.

La régénération par voie purement thermique donne des taux de régénération élevés mais elle reste toutefois incomplète. Elle s'accompagne en effet d'une obstruction progressive des pores, par les résidus carbonés provenant de la décomposition partielle des polluants [Moreno-Castilla C., 1995; Maroto-Valer M.M., 2006]. Par ailleurs, il semble que ni la distribution en taille de pores ni la quantité adsorbée n'a d'incidence sur les mécanismes de désorption des phénols et dérivés. Ceci tend à montrer qu'il n'y a pas de retard à la désorption induit par un phénomène de transport dans la porosité du carbone. Cependant, les mécanismes de désorption thermique s'avèrent très complexes et ces études montrent que les phénols adsorbés physiquement ne se désorbent pas totalement à basse température mais se lient par une interaction plus forte aux alentours de 250°C pour donner lieu à une chimisorption [Ferro-Garcia M.A., 1995].

De manière générale, on retiendra que lors du premier cycle de régénération, il est effectivement possible d'atteindre jusqu'à 90% de désorption du polluant. Mais, on assiste parallèlement à un accroissement des groupes de surface ce qui globalement conduit à une perte notable de la capacité d'adsorption du carbone activé [Sabio E., 2004]. En termes de

texture poreuse, des modifications importantes sont également notées, surtout en ce qui concerne les petits micropores. Ceux-ci voient leur quantité nettement réduite avec pour conséquence d'offrir une surface d'adsorption amoindrie vis-à-vis d'adsorbats de petite taille comme les phénols et dérivés. En conséquence, après deux à trois cycles d'adsorption/régénération la perte du pouvoir d'adsorption peut atteindre 50% voire même jusqu'à 80% [Moreno-Castilla C., 1995].

D'autres études sur les procédés de traitement thermiques ont été explorées utilisant le chauffage par micro-ondes [Ania C.O., 2004], infrarouge ou par induction électromagnétique [Mocho P., 1996]. Dans le cas des tissus de carbone activés, très conducteurs, il est même possible de procéder à une désorption par effet Joules réalisée *in-situ* à environ 150°C qui possède également l'avantage de pouvoir être effectuée sur un temps très court, de l'ordre de 30 minutes [Subrenat A., 2001].

Certains travaux appliquent la combinaison de deux étapes, chimique puis thermique, notamment en procédant à des extractions par des solvants comme l'acétone, l'éthanol ou le benzène [Ferro-Carcia M.A., 1996]. Si la première étape d'extraction permet de régénérer jusqu'à 40% des chlorophénols adsorbés physiquement, elle présente l'inconvénient d'être longue et difficile à mettre en œuvre, sans compter la nécessité de retraiter les solvants. Il va de soi que ce type de procédé ne peut pas être mis en œuvre industriellement.

Une alternative plus intéressante consiste à utiliser un gaz oxydant lors du traitement thermique, comme la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'air [Sabio E., 2004], ce qui aide à la gazéification des résidus carbonés. Ainsi, le procédé retenu actuellement consiste à faire passer un flux de vapeur d'eau à travers le carbone activé, à une température qui reste inférieure à celle utilisée pour l'activation. Les adsorbats les plus volatiles sont désorbés au fur et à mesure que la température augmente, et au dessus de 400°C on assiste à la décomposition de la matière organique par pyrolyse et carbonisation. Les produits issus de cette décomposition piégés dans la porosité et/ou à la surface du carbone sont éliminés aux alentours de 600°C par la vapeur d'eau selon un processus de gazéification. Cependant, lors de cette dernière étape une partie du carbone activé est également gazéifiée et se traduit par une perte de masse de l'adsorbant qui oscille entre 8 et 15% [Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., *Activated Carbon*, 2006, Production and reference material, chap. 9, p. 463].

Quand l'opération est réalisée avec de l'eau dans des conditions subcritiques, soient une pression de 150 atm à 300°C, la régénération d'un carbone activé saturé en dérivés phénoliques devient remarquable. Ce procédé mixte, à la fois thermique et chimique, est moins coûteux car réalisé à basse température et montre une potentialité de récupération totale

des adsorbats (phénols, pesticides et colorants) ainsi que de la capacité d'adsorption initiale du carbone activé jusqu'à sept cycles de régénération [Rivera-Utrilla J., 2003]. Les raisons de l'efficacité de ce procédé résident dans la conservation de l'intégrité des caractéristiques du carbone activé tant sur le plan de la texture poreuse que de ses propriétés chimiques [Salvador F., 1999]. On note parfois une légère augmentation de la capacité d'adsorption après le premier cycle de régénération, car dans ces conditions de basse température la gazéification permet de dégager ou d'ouvrir certains pores obstrués et/ou jusqu'alors fermés. De plus, cette technique n'implique pas de perte de matière et offre techniquement la possibilité de réaliser une régénération *in-situ* qui serait applicable aux carbones activés en poudre dont les capacités d'adsorption sont par ailleurs bien supérieures à celles des carbones granulaires. Ce type de procédé n'est cependant pas encore utilisé à l'échelle industrielle.

Enfin, en comparant les procédés de pyrolyse-gazéification et de gazéification directe, certains auteurs ont montré que l'utilisation du CO₂ en une étape permet d'accéder à des taux de régénération très élevés, tout en conservant les caractéristiques poreuses et les propriétés chimiques de surface du carbone activé. Un traitement à l'air reste néanmoins très attractif, car réalisé à plus basse température et plus rapide, il est meilleur marché. Il présente par contre l'inconvénient d'oxyder significativement la surface du carbone activé et donc de diminuer sa capacité adsorption vis-à-vis des micropolluants organiques; ce qui reste par ailleurs sans incidence pour le piégeage d'ions, bien au contraire [Sabio E., 2004].

L'utilisation d'un surfactant est également une voie intéressante pour la régénération des carbones activés utilisés pour la dépollution des rejets en eaux issues des industries textile et du papier. Ainsi, le « congo red » très utilisé pour la pigmentation directe du coton peut être désorbé à hauteur de 65% en utilisant un tensioactif anionique comme le sodium dodécyl (SDS) sulfate ou le di-octyl sodium sulfosuccinate (AOT). Il apparaît que grâce à de fortes interactions hydrophobes, le colorant adsorbé se trouve solubilisé dans les micelles de surfactant [Purkait M.K., 2007].

1.6 Utilisation des techniques électrochimiques pour l'adsorption et la désorption en solution.

Face aux procédés de régénération thermiques qui sont performants mais coûteux en énergie, la régénération des CA par voie électrochimique a fait l'objet de travaux de plus en plus nombreux durant cette dernière décennie, car elle permet d'accéder à une adsorption partiellement ou totalement réversible. Par ailleurs, elle permet d'opérer à température ambiante et pression atmosphérique ce qui évite toute évaporation et rejet du polluant dans l'atmosphère. Les travaux les plus marquants dans le domaine ont été menés par Conway et ses collaborateurs [Conway B.E., 2001; Ayranci E., 2001]. Cependant, les premiers travaux qui ont suggéré les potentialités de la régénération électrochimique proprement dite ont été menés par Narbaitz R.M. et ses coll. [Narbaitz R.M., 1994]. Ces études visaient à la dégradation des polluants *via* des réactions d'oxydation électrochimique plutôt qu'à leur désorption réversible.

Parmi les méthodes électrochimiques appliquées à la dépollution de l'eau, il faut en effet différencier : les procédés d'oxydation directs et indirects, la génération en solution de substances pour la désinfection de l'eau et les méthodes d'adsorption réversibles utilisant les carbones activés [Grimm J., 1998; Foo K.Y., 2009]. Le choix de l'électrolyte, des matériaux d'électrodes ainsi que la valeur du potentiel d'électrode détermine les mécanismes mis en jeu. Notamment, en présence de chlorures, l'oxydation des ions chlorures en chlore conduit à l'oxydation des espèces organiques piégées (Cf. 1.6.3) [Brown N.W., 2004]. Il faut aussi prendre en compte la fenêtre de stabilité de l'eau dans la mesure ou la réduction ou l'oxydation de l'eau conduisent à des variations de pH qui pourront avoir une incidence à la fois sur la dissociation des groupes de surface et sur la spéciation des solutés [Alfarra A., 2002]. Enfin, il est primordial de déterminer également les fenêtres de stabilité des espèces en solution afin de pouvoir faire un suivi de concentration précis [Han Y., 2006].

1.6.1 Utilisation des carbones activés comme matériaux d'électrode.

Grâce à leur conductivité électrique élevée les matériaux carbonés sont des candidats intéressants en tant qu'électrodes et peuvent être facilement polarisés. L'utilisation d'un procédé électroassisté vise donc à accroître les cinétiques d'adsorption, les quantités adsorbées et à faire en sorte de régénérer l'adsorbant *in-situ*. Cependant, l'utilisation

d'électrodes à base de poudres de carbone activé comporte un bon nombre de difficultés intrinsèques, comme leur relativement faible conductivité électrique, les problèmes de chute ohmique liés à la résistance, la possibilité de dégradation des liants... [Foo K.Y., 2009]. Contrairement aux poudres, les tissus ou feutres de carbone activés présentent effectivement l'intérêt de ne pas nécessiter de façonnage par compaction à l'aide d'un liant organique et montrent une excellente tenue mécanique. Les aérogels de carbone montrent également de sérieux avantages car ce sont des monolithes qui combinent une grande surface spécifique (400 à 2000 m²/g) avec des distributions en taille de pores contrôlée (< 50 nm) et une très faible résistivité électrique (< 40 mΩ.cm) [Farmer J.C., 1997; Gabelich C.J., 2002; Ying T.Y., 2002].

En général, l'électrosorption se définit comme un phénomène d'adsorption à la surface d'une électrode chargée en appliquant un courant ou un potentiel. En effet, quand un champ électrostatique est appliqué entre deux électrodes, immergées dans un électrolyte aqueux, les ions sont attirés sur l'électrode de charge opposée, conduisant à un phénomène de séparation de charge à l'interface. Ceci correspond à la formation de la double couche électrochimique au voisinage des électrodes. Quand le champ électrique disparaît la charge de l'électrode est compensée par les contre-ions proches de l'interface chargée [Conway B.E., 1999]. De manière générale, on distinguera deux types d'effets : les effets capacitifs et les effets de pH occasionnés par l'électrolyse de l'eau [Frackowiak E., 1998].

1.6.2 Electrosorption réversible d'ions.

Une des premières applications concerne le piégeage d'alcalins pour la désalinisation de l'eau à faible teneur en sel. Dans ce système, deux électrodes en carbone activé servent d'électrodes positive et négative et permettent de piéger les ions Na⁺ par effet électrostatique, [Oren Y., 1983]. Un procédé plus ancien à trois électrodes, comportant une contre électrode d'argent et une électrode de travail constituée d'une pâte de carbone activé, a également été développé pour le piégeage du chlorure de sodium [Evans S., 1966]. En polarisation cathodique (-), l'eau est alors réduite à la cathode et les OH⁻ produits conduisent à la dissociation des groupes de surface et au piégeage du sodium; tandis qu'à l'anode l'argent est oxydé et AgCl précipite. En inversant la polarisation, les protons libèrent les ions sodium et Ag⁰ est régénéré par réduction. Cependant, ce procédé est limité aux anions qui forment un sel insoluble avec l'argent et présente un coût élevé (électrode d'argent) ainsi que des variations de pH importantes.

Nous avons vu précédemment que lors de l'adsorption d'ions alcalins, comme le lithium, le carbone fait office d'échangeur cationique et que le pH ainsi que la nature et la concentration des groupes de surface jouent un rôle crucial (Cf. 1.4.2). La quantité d'ions lithium adsorbée peut être accrue en appliquant une polarisation négative au niveau du carbone activé. Ainsi, un tissu de carbone pauvre en groupe de surfaces, montrant une capacité d'adsorption en Li^+ très faible à pH 7 (car seules les fonctions carboxyliques sont dissociées) peut, par application d'un potentiel négatif adsorber facilement des ions Li^+ . Lors d'une inversion de la polarisation, le processus devient complètement réversible et le Li^+ repasse en solution [Frackowiak E., 1998]. Cependant, ceci est vérifié uniquement si la différence de potentiel appliquée est suffisante pour procéder à l'électrolyse de l'eau. Ainsi, en appliquant une polarisation cathodique, la réduction de l'eau produit un accroissement du pH au sein de la porosité et aide à la dissociation des groupes de surface de pK_a élevé, et donc au piégeage du lithium. Les ions OH^- produits à la cathode ne diffusent que très lentement vers la solution, en raison de la texture microporeuse du carbone activé, ce qui justifie l'augmentation locale du pH. Une partie du Li^+ piégé reste libre dans les pores pour garantir l'électroneutralité avec les OH^- produits. A l'inverse, l'eau est oxydée sous polarisation positive et un échange de protons favorise la désorption des ions lithium en solution [Alfarra A., 2002]. L'adsorption de Li^+ est due à l'électrolyse de l'eau qui favorise la dissociation des groupes de surface et la formation de liaisons ioniques.

De la même manière, les nitrates NO_3^- et nitrites NO_2^- , s'adsorbent très faiblement à la surface du carbone soit par déplacement de molécules d'eau soit en milieu acide quand les fonctions hydroxyles des groupes de surface sont protonées. L'application d'une polarisation positive peut favoriser très nettement l'électrosorption de ces anions par effet électrostatique selon un mécanisme d'électromigration; l'effet étant plus prononcé pour les nitrates. Cette différence de comportement entre nitrates et nitrites vient de leur différence d'état d'hydratation [Conway B.E., 1995]. L'inversion de la polarisation conduit à une désorption complète induite par l'existence de répulsions électrostatiques. Lors de la désorption par polarisation cathodique, l'électrolyse de l'eau conduit à une augmentation du pH de la solution, de 6.5 à 9 [Afkhami A., 2007].

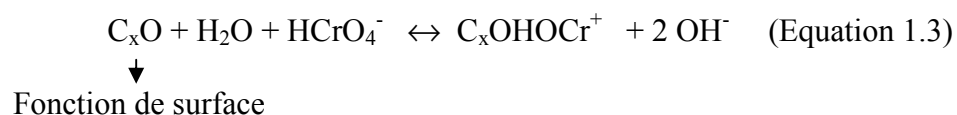
L'étude de l'électrosorption de sulfures S_2^- , sulfate SO_4^{2-} , sulfite SO_3^{2-} , et autres oxyanions contenant du soufre, montre qu'une polarisation positive de faible intensité (+0.1 mA) est suffisante pour adsorber ces anions à la surface d'un carbone activé, le contre ion Na^+ étant pour sa part adsorbé à la contre électrode [Ayranci E., 2001; Conway B.E., 2001]. Lorsque la polarisation appliquée devient négative, on procède à la désorption des anions en

solution. L'hydratation des ions, qui dépend de leur taille, de leur forme et de leur charge, joue en effet un rôle important et conditionne leur aptitude d'adsorption. Ainsi, S^{2-} montre la plus forte adsorption, en comparaison de SO_4^{2-} ou $S_2O_6^{2-}$ qui sont fortement hydratés.

En circuit ouvert, de part son unique charge minimisée par mésomérie, l'ion thiocyanate SCN^- montre une adsorption deux fois plus faible que l'ion sulfure. L'adsorption sous polarisation positive (+ 0.5 mA) de l'ion thiocyanate se révèle très efficace. Elle conduit à une quantité maximale adsorbée six fois plus importante que lors de l'adsorption chimique, tandis que la cinétique est accélérée par un facteur deux [Conway B.E., 2001; Rong C., 2005]. Par inversion de la polarisation, les ions thiocyanates sont totalement désorbés. Cependant, Rong C. et ses coll. ont montré que si l'électrosorption se fait avec une densité de charge plus élevée (+ 1.2 mA), la désorption devient incomplète. Les ions thiocyanates sont alors soit adsorbés sur des sites de plus forte énergie, soit oxydés électrochimiquement [Rong C., 2005].

Si on considère l'anion éthyle xanthate $C_3H_5OS_2^-$, les mécanismes sont plus complexes. Tandis que l'anion est électrosorbé par application d'un courant positif, il continue à être adsorbé progressivement par inversion de la polarisation. D'après les auteurs, la réduction faradique de l'anion éthyle xanthate permet d'expliquer ce phénomène [Conway B.E., 2001].

Dans le cas du chrome (VI), du molybdène (VI), du tungstène (VI) et du vanadium (IV, VI), les mêmes tendances que pour les sulfates et sulfites sont observées. La forme chromate CrO_4^{2-} laisse place en milieu neutre et acide à la coexistence des deux formes chromate et dichromate $Cr_2O_7^{2-}$. Le même effet d'écran, par les atomes d'oxygène, est observé et l'ion dichromate montre une cinétique d'adsorption bien plus facile que le chromate [Conway B.E., 1995]. Ainsi, l'adsorption du chrome sera favorisée à pH acide pour lequel la proportion entre le dichromate et le chromate est la plus élevée [Afkhami A., 2002]. L'application d'un courant positif de faible intensité (+1 mA) permet de procéder à l'attraction électrostatique, même à pH neutre où les deux formes chromate et dichromate sont à l'équilibre. Tout comme pour les précédents anions considérés, le procédé est réversible par application d'un courant négatif. Que ce soit en circuit ouvert ou sous polarisation, l'adsorption des anions s'accompagne de la libération d'ions hydroxyle suite au déplacement de molécules d'eau, selon le mécanisme suivant décrit dans l'équation 1.3.



Des travaux similaires mais utilisant des aérogels de carbone ont également démontré les potentialités de l'électrosorption réversible de chrome [Farmer J.C., 1997] et de nitrates [Ying T.Y., 2002].

Par ailleurs, l'oxydation anodique du carbone activé permet d'augmenter la quantité des groupes de surface acides, donc la quantité d'eau adsorbée, sans trop détériorer la texture poreuse du carbone, et par conséquent de pouvoir augmenter les quantités de chrome adsorbé [Park S.J., 1999].

1.6.3 Régénération électrochimique par dégradation des polluants organiques.

Les espèces organiques peuvent être décomposées en eau et dioxyde de carbone par oxydation anodique. Soit l'oxydation se fait directement à la surface de l'électrode, soit une espèce active générée *in-situ* (radicaux hydroxyles, chlore) va permettre d'oxyder les substances organiques présentes en solution [Connellis C., 1994]. Il est aussi possible d'envisager une conversion d'espèces toxiques en espèces moins toxiques.

Le procédé de désinfection fait intervenir la production de chlore et d'ions hypochlorites, à la surface d'anodes de graphite ou de titane, qui vont permettre la destruction des microorganismes. Dans ce cas, du peroxyde d'hydrogène peut aussi être généré à la cathode en tant qu'intermédiaire lors de la réduction de l'oxygène [Grimm J., 1998].

Le procédé indirect fait en général intervenir les couples suivants : ClO^-/Cl^- ou $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$. Le potentiel élevé de la réaction $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+}$ de 1.96 V /ENH, en fait un réactif de choix pour l'oxydation du tri-butylphosphate et du benzène. Par ailleurs, la réaction ayant lieu en milieu acide nitrique, l'oxydation anodique est contrebalancée par la réduction cathodique $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_2$ et les ions Ag^+ sont régénérés [Grimm J., 1998].

L'oxydation électrochimique de phénol, ou de l'anion éthyle xanthate, peut être réalisée en utilisant une électrode de platine en milieu H_2SO_4 0.1 mol.L⁻¹. Des expériences de voltammétrie cyclique constituent une procédure de « screening » qui permet d'évaluer véritablement l'électrooxydabilité d'une espèce en fonction du potentiel [Conway B.E., 2001]. Celle-ci a été appliquée à la régénération de carbones microporeux [Xi F., 2008; Han Y., 2008] ou non poreux [Brown N.W., 2004], saturés en colorant comme le violet cristal, l'orange acide 7 ou l'alizarine. Le plus souvent l'électrolyte utilisé est le chlorure de sodium à des concentrations de l'ordre de 1-2%. NaCl est l'électrolyte qui montre les meilleurs résultats en termes de destruction d'espèces organiques, mais celle-ci s'accompagne de la formation d'hydrocarbures chlorés qui sont eux-mêmes très toxiques. L'oxydation des ions chlorures

produit du chlore qui entre en jeu dans l'oxydation indirecte des polluants. Cependant, les conséquences de l'oxydation anodique sur la texture poreuse du carbone et sur sa fonctionnalité de surface ne sont pas prises en considération [Brown N.W., 2004]. Dans ce cas, il apparaît délicat de discuter les mécanismes mis en jeu. Les efficacités de régénération restent tout de même très élevées même après plusieurs cycles d'adsorption /régénération [Han Y., 2008].

En milieu Na_2SO_4 0.1 mol.L^{-1} , l'oxydation directe de l'alizarine préalablement adsorbée sur un feutre de carbone activé est catalysée par la production de radicaux hydroxyles, très réactifs et puissamment oxydants, provenant de l'oxydation de l'eau sur la surface de l'anode [F Yi., 2008].

1.6.4 Adsorption et désorption de polluants organiques assistées par polarisation.

La plupart des travaux de la littérature concernent des molécules aromatiques chargées ou ionisables, et en particulier les dérivés phénoliques, qui restent des systèmes modèles pour comprendre les mécanismes mis en jeu.

L'électrosorption de solvants organiques présente également une grande efficacité. H. Plaisance et ses coll. ont montré qu'un accroissement de la capacité d'adsorption pour le benzène de 34% peut être obtenu par l'application d'une polarisation négative sur un carbone activé, dans une solution électrolytique de KCl 0.2 mol.L^{-1} [Plaisance H., 1996]. Ceci démontre très clairement que les interactions avec des molécules hydrophobes (forces dispersives de London) peuvent être nettement développées quand la surface des feuillets de graphène est enrichie électroniquement.

Plus récemment, l'adsorption sous polarisation cathodique de chloroforme a permis d'augmenter de 60% la capacité d'adsorption; les auteurs rapportent par ailleurs une désorption partielle sous polarisation positive [Guo Y.P., 2003]. Lors de l'adsorption chimique, le chloroforme est adsorbé plutôt au niveau des groupes de surface par liaison hydrogène (entre l'atome d'hydrogène du chloroforme et les doublets non liants des atomes d'oxygène des fonctions carboxyle et carbonyle). L'effet mésomère donneur prononcé des atomes de chlore confère à l'hydrogène un caractère δ^+ marqué. Sous polarisation négative, les liaisons hydrogène impliquant l'atome d'hydrogène du chloroforme sont alors favorisées avec la surface du carbone mais aussi avec les molécules d'eau adsorbées en surface [Hazourli S., 1996].

E. Ayranci et ses coll. ont publié un travail très complet sur l'électrosorption et la désorption de phénol, phénoxyde et chlorophénols sur un tissu de carbone activé [Ayranci E., 2001]. L'électrolyte support choisi est le sulfate de sodium, complètement inerte puisque les ions sulfates ne montrent qu'une très faible adsorption [Conway B.E., 1995]. La réduction cathodique de l'eau donne lieu à des variations de pH qui entraînent des conversions phénol-phénate et donc des modifications spectrales. Quand l'électrode de carbone est polarisée positivement, des ions OH^- sont produits à la contre-électrode; l'équilibre est déplacé vers la formation du phénate qui s'adsorbe sous l'effet du champ électrique. A l'inverse, en polarisation négative, le phénate désorbe de la surface du carbone par répulsion électrostatique, assisté par la présence en solution de protons produits à la contre-électrode, assurant la conversion phénate – phénol.

En comparaison de l'adsorption sans polarisation, l'électrosorption du phénol en milieu basique, donc sous sa forme phénate anionique, montre l'efficacité la plus élevée avec une augmentation de la capacité d'adsorption d'un facteur dix. De même, la cinétique d'adsorption est améliorée de 71%; elle est d'autant plus élevée que la valeur du potentiel appliqué est importante [Han Y., 2006]. Les expériences sont réalisées en mode potentiostatique, ce qui garantit non seulement que le phénate reste stable et que l'électrolyse de l'eau n'a pas lieu et ne contribue donc pas au mécanisme. Cependant, l'application d'une polarisation positive ne reste pas sans effet sur la texture poreuse du carbone activé et ceci même si le potentiel appliqué reste en dessous du potentiel d'oxydation du carbone [Han Y., 2007]. Ainsi, il est raisonnable de penser que l'augmentation du volume poreux et de la distribution en taille des pores contribuent également à l'accroissement de la cinétique d'adsorption observée sous polarisation.

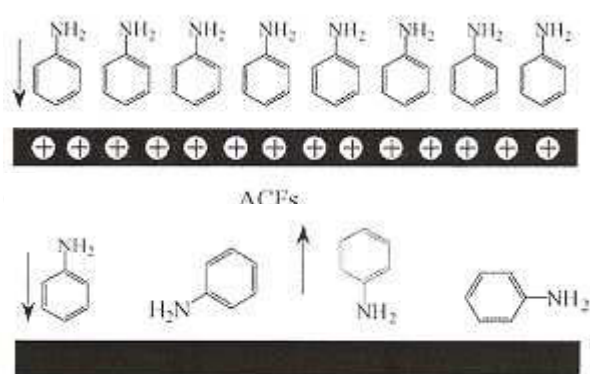
L'adsorption de phénol sous polarisation reste spontanée et exothermique, comme en circuit ouvert. L'énergie libre d'adsorption est négative et elle est d'autant plus élevée en valeur absolue que la température augmente [Han Y., 2006]. Les valeurs de l'ordre de 20 kJ/mol correspondent à des interactions de type dipôle-dipôle entre l'anion phénate et la surface de carbone chargée positivement.

On notera également sous polarisation anodique l'augmentation des cinétiques d'adsorption du catéchol et du résorcinol [Bayram E., 2009].

Les amines aromatiques constituent, au même titre que les phénols, des polluants de grande importance compte tenu de leur toxicité pour la vie aquatique, mais aussi pour l'homme de part leur caractère cancérigène et leur réactivité avec l'hémoglobine sanguine. On a vu précédemment que l'aniline s'adsorbe facilement sur un carbone activé, non seulement

par des interactions de Van der Waals de type force de London, mais également par liaisons hydrogènes entre la fonction amine et les complexes oxygénés de surface. Par conséquent, en circuit ouvert, l'aniline est adsorbée sous plusieurs orientations différentes. Lorsque l'adsorption est réalisée sous polarisation positive les quantités adsorbées sont nettement accrues [Niu J., 2002 (1); Han Y., 2006]. Han Y. et ses coll. notent même une quantité adsorbée sous polarisation deux fois supérieure à celle observée sans polarisation. Ils suggèrent que les interactions de type donneur → accepteur sont favorisées, si l'aniline est orientée perpendiculairement à la surface de carbone (Figure 1.6). Ce type d'interaction diminue les phénomènes stériques et autorise un taux de recouvrement avec une plus forte densité de molécules d'aniline [Han Y., 2006]. Cependant, une inversion de la polarisation ne permet pas de désorber l'aniline qui montre une adsorption forte et irréversible [Niu J., 2002 (1); Han Y., 2006].

Comme on peut s'y attendre, en milieu acide, l'ion anilinium prédomine et l'application d'une polarisation négative montre un effet très positif sur la cinétique d'adsorption et sur les quantités adsorbées (94% adsorbé), en renforçant les attractions électrostatiques [Niu J., 2002 (1)]. Si une polarisation positive est appliquée on observe un début de désorption de l'ion anilinium, suivi ensuite d'une adsorption jusqu'à disparition complète du cation en solution. Les auteurs suggèrent que la formation de cations radicaux conduit à des réactions d'auto polymérisation, rendant l'adsorption irréversible.



Potentiel appliqué (mV)	q_e (mmol.g ⁻¹)
Circuit ouvert	1,53
+ 200	1,76
+ 400	2,8
+ 600	3,39

Figure 1.6 : Représentation des différentes possibilités d'orientation de l'aniline avec et sans polarisation et influence de la polarisation sur la capacité d'adsorption [Han Y., 2006].

En ce qui concerne l'électrosorption de la pyridine, on observe des phénomènes similaires à ceux observés dans le cas de l'aniline. Niu J. et Conway B.E. ont montré que l'électrosorption de la pyridine peut-être réalisée à pH neutre en milieu Na₂SO₄ 0.01 mol.L⁻¹,

à la fois sous polarisation anodique et cathodique. Sous polarisation anodique, le pH diminue rapidement du fait de la décomposition de l'eau et la pyridine se transforme en cation pyridinium. Cependant, l'adsorption de l'ion pyridinium est moins favorisée que pour la pyridine car la cinétique ralentit. Cette différence marquée vient de la plus grande solubilité de l'ion pyridinium et de sa capacité de solvation. L'effet peut être minimisé en travaillant dans une solution tampon à pH neutre qui limite les changements de pH. On note que la pyridine offre une cinétique d'électrosorption supérieure en polarisation anodique, qui est par ailleurs très efficace car la totalité du polluant est adsorbée en moins de 90 minutes (Figure 1.7). Mais lors de l'inversion de la polarisation, des réactions faradiques parasites de dimérisation de la pyridine entrent en jeu, via la formation de radicaux. En conséquence, dans ces conditions il n'est pas possible de désorber électrochimiquement la pyridine [J. Niu, 2002 (2)].

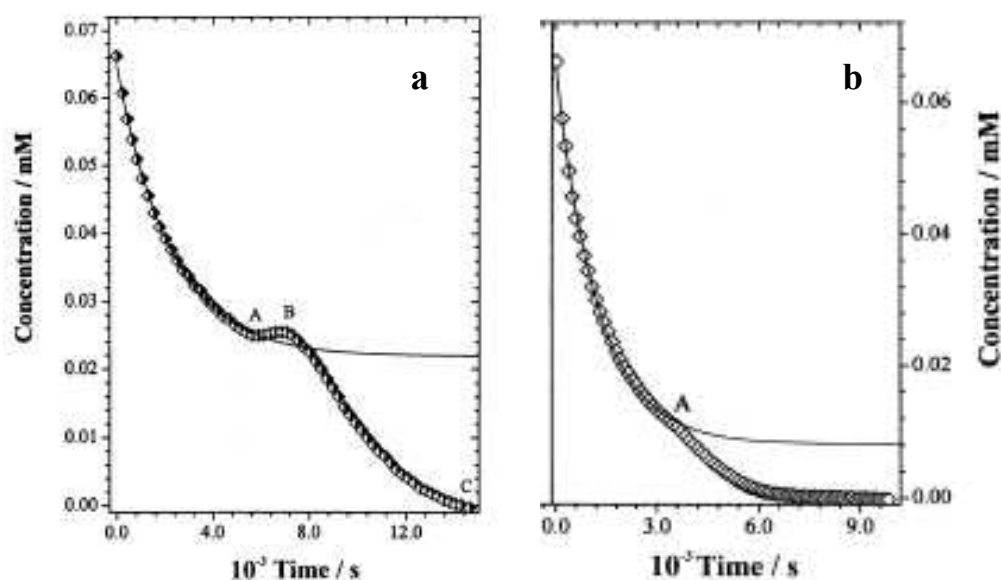


Figure 1.7 : a) Adsorption et puis électrosorption (+1mA en A) de l'ion pyridinium en milieu Na_2SO_4 0.1 mol.L⁻¹; b) Adsorption puis électrosorption (+1mA en A) de la pyridine en milieu tamponné à pH 7 [J. Niu, 2002 (1)].

En milieu acide (0.1 mol.L⁻¹ H_2SO_4), l'ion pyridinium prédomine et le procédé d'électrosorption est totalement réversible (Figure 1.8). Pour le cation méthyl-pyridinium le procédé réversible d'électrosorption peut être mené à la fois en milieu tamponnée neutre ou en milieu acide.

L'électropolarisation en milieu organique, dans l'éthanol ou l'acétonitrile, avec LiClO_4 comme électrolyte support, permet tout comme en solution aqueuse de contribuer favorablement à l'adsorption. Sous polarisation négative, comme l'aniline et la pyridine sont neutres, le processus d'adsorption n'est pas favorisé. Par contre en polarisation positive l'électrosorption est efficace, surtout pour l'aniline. Par ailleurs, les meilleurs résultats sont obtenus dans l'acétonitrile mais ils restent bien inférieurs à ceux obtenus dans l'eau [Niu J., 2003].

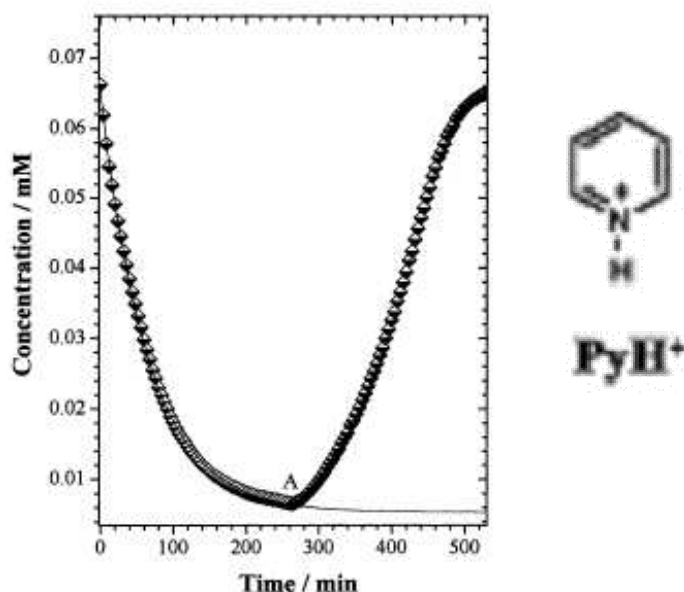


Figure 1.8 : Electrosorption réversible de l'ion pyridinium ($I = -1\text{mA}$) en milieu H_2SO_4 0.1 mol.L^{-1} ; la polarisation est inversée en A ($I = +1\text{mA}$) [Niu J., 2002 (2)].

La technique d'électrosorption a été récemment appliquée à la famille des colorants. Ainsi, l'adsorption sous polarisation du colorant anionique, orange acide 7, peut être menée en mode potentiostatique, en polarisation anodique et en prenant la précaution d'opérer en dessous de son potentiel de stabilité [Han Y., 2008]. Dans ces conditions, l'adsorption est nettement favorisée pour des potentiels appliqués compris entre +200 et +600 mV, et les quantités adsorbées sont alors doublées par rapport à l'adsorption sans polarisation. L'électrosorption s'effectue sans modification du pH, ce qui suggère que la décomposition de l'eau n'a pas lieu et ne participe donc pas au mécanisme. L'adsorption s'effectue en préservant l'intégrité du soluté par un mécanisme d'attraction électrostatique entre la surface chargée positivement du carbone et l'anion.

Lorsqu'il s'agit du colorant cationique basic blue-7, l'électrosorption sous polarisation négative présente une cinétique bien plus élevée que lorsque l'adsorption est réalisée sans

polarisation [Bayram E., 2010]. Sous polarisation positive, on note également une augmentation de la cinétique d'adsorption qui selon les auteurs provient de l'adsorption de la paire d'ions (colorant + anion sulfate) (Figure 1.9). On peut penser que cela est plutôt dû à l'oxydation du carbone qui s'accompagne d'une augmentation en taille de pores.

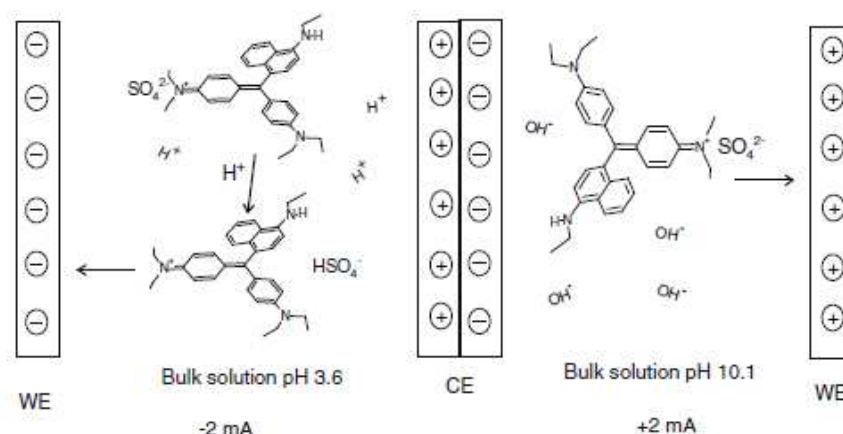


Figure 1.9 : Représentation schématique de l'adsorption du colorant BB-7 en milieu Na₂SO₄ 0.01 mol.L⁻¹ par polarisation cathodique (gauche) et anodique (droite).

Pour les aminoacides, comme la tyrosine, la phénylalanine, le tryptophane, la technique d'électrosorption reste applicable comme en témoigne le travail de Tsvetnov M.A. et ses coll. [Tsvetnov M.A., 2001]. Les systèmes sont alors plus complexes, car la présence à la fois de fonctions acides et basiques, amène à déterminer les charges effectives, positives et/ou négatives, en fonction de la zone de pH considérée. Il apparaît toutefois que la fonction acide prédomine et qu'en conséquence les possibilités d'interactions électrostatiques sous l'effet de la polarisation positive du carbone se font majoritairement avec les charges négatives des fonctions acides de l'acide aminé.

Enfin, l'étude de l'électrosorption de la bentazone, sur un tissu de carbone activé microporeux, a permis de montrer pour la première fois la possibilité d'électrosorption réversible d'un pesticide [Ania C., 2007 (1 et 2)]. Ce travail préliminaire réalisé dans notre laboratoire, le Centre de Recherche sur la Matière Divisée, suggère que l'électrolyse de l'eau joue un rôle important dans le mécanisme d'adsorption et de désorption et justifie une étude approfondie des conditions d'électrosorption de cette molécule.

1.6.5 Conclusions.

La polarisation d'un carbone activé permet véritablement d'adsorber réversiblement les alcalins (Na^+ , Li^+) et de nombreux métaux toxiques (Cr (VI), Mo (VI), W (VI), V (IV et VI) sous forme d'oxyanions. Les résultats montrent l'intérêt de cette technique pour la dépollution de l'eau de consommation mais aussi pour la récupération de ces métaux.

En ce qui concerne les solutés organiques, les travaux réalisés jusqu'alors démontrent les potentialités des techniques d'électrosorption pour accroître les cinétiques d'adsorption ainsi que les quantités adsorbées. Pour les composés sans charge nette, comme les solvants aromatiques, l'application d'une charge positive à la surface du carbone activé permet d'accroître sensiblement les interactions $\pi \rightarrow \pi$ (benzène, phénol, aniline, pyridine). Pour les solvants chlorés non aromatiques, une polarisation négative permet d'augmenter les interactions par transfert de charge donneur-accepteur.

Toutefois, les bénéfices de la polarisation sont plus marqués lorsqu'il s'agit de molécules chargées. Elles sont en effet moins solubles et leur adsorption est moins spontanée. Elles sont surtout plus sensibles à l'application d'un champ électrique et donnent lieu à des interactions électrostatiques, qui jouent soit en faveur de l'adsorption, soit de la désorption. D'ailleurs les possibilités de désorption sont plus intéressantes dans l'optique d'obtenir un processus réversible qui permet de régénérer l'adsorbant *in situ*. Pourtant, les travaux réalisés traitent le plus souvent d'électrosorption, sans se pencher sur la réversibilité du procédé et sur la régénération effective de la porosité originelle du carbone activé. Par ailleurs, les mécanismes qui entrent en jeu dans les procédés d'adsorption et de désorption restent mal compris et les rôles de la porosité et des fonctions de surface ne sont pas identifiés. En particulier, les travaux entrepris jusqu'à maintenant ne tiennent pas compte des effets de la polarisation, qu'elle soit positive ou négative, sur les caractéristiques poreuses et physico-chimiques des carbones activés.

Le travail expérimental réalisé dans cette thèse (Chapitres 3 et 4) fait suite aux travaux de C. Ania et ses coll. et permet d'avancer dans la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Chapitre 1 : Références bibliographiques

Afkami A., Conway B.E., Investigation of removal of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and V(V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2002**, 251, p. 248-255.

Afkami A., Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area acrbon cloth: an approach to purification of water and waste-water samples, *Carbon*, **2003**, 41, p.1239-1250.

Afkhami A., T. Madrakian, Z. Karimi, The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions, *J. Hazard. Mat.*, **2007**, 144, p. 427-431.

Aggarwal D., Goyal M., Bansal R.C., Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution, *Carbon*, **1999**, 37, p.1989-1997.

Alfarra A., Electrosorption reversible du lithium et d'autres ions sur carbones activés, **2001**, Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Alfarra A., Frackowiak E., Béguin F., Mechanism of lithium electrosorption by activated carbons, *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, p. 1545-1553.

Alfarra A., Frackowiak E., Béguin F., The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons, *App. Surf. Sci.*, **2004**, 228, p.84-92.

Ania C.O., Menendez J.A., Parra J.B., Pis J.J., Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional regeneration, *Carbon*, **2004**, 42, p. 1383.

Ania C., Béguin F., Electrochemically assisted adsorption/desorption of bentazone on activated carbon cloth, *Adsorption*, **2007**, 13, p.579-586.

Ania C., Béguin F., Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions, *Wat. Res.*, **2007**, 41, p.3372-3380.

Ayranci E., Conway B.E., Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 513 p. 100-110.

Ayranci E., Conway B.E., Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt electrodes for waste-water purification: Systems evaluation with inorganic, S-containing anions, *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31, p. 257-266.

Ayranci E., Hoda N., Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth, *J. Hazard. Mater.*, **2004**, B112, p. 163-168 (1).

Ayranci E., Hoda N., Adsorption of bentazon and propanil at the high area activated carbon-cloth, *Chemosphere*, **2004**, 57, p. 755-762 (2).

Ayranci E., Hoda N., Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere*, **2005**, 60 , p. 1600-1607.

Babel S., Kurniawan T.A., Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and chitosan, *Chemosphere*, **2004**, 54, p.951-967.

Babic B. M., Milonjic S.K., Polovina M.J., Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth, *Carbon*, **2002**, 40, p.1109-1115.

Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Wat. Res.*, **1999**, 33(11), p.2469-2479.

Ban A., Schafer A., Wendt H., *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, 28, p. 1309-1328.

Bayram E., Hoda N., Ayranci E., Adsorption/electrosorption of catechol and resorcinol onto high area activated carbon , *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 168, p. 1459-1466.

Bayram E., Ayranci E., Investigation of changes in properties of activated carbon cloth upon polarization and of electrosorption of the dye basic blue-7, *Carbon*, **2010**, 48, p.1718-1730.

Boehm H.P., *Advance in catalysis*, **1966**, 16, p.145-149.

Brasquet C., Le Cloirec P., Adsorption onto activated carbon fibers : application to water and air treatments, *Carbon*, **1997**, 35(9), p.1307-1313.

Brennan J.K., Bandosz T.J., Thomson K.T., Gubbins K.E., *Colloids and Surfaces A*, **2001**, 539, p. 178-188.

Brown N.W., Roberts E.P.L., Garforth A.A., Dryfe R.A.W., Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, p. 3269-3281.

Carrott P. J. M., Roberts R. A., Sing K. S. W., Adsorption of nitrogen by porous and non-porous carbons, *Carbon*, **1987**, 25, p.59-68.

Carrott P.J.M., Ribiero Carrott M.M.L., Nabais J.M.V., Prates Ramalho J.P., Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons, *Carbon*, **1997**, 35, p.403-410.

Chen J.P., Wang X., Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns, *Sep. Purif. Tech.*, **2000**, 19, p. 157-167.

Chen J.P., Lin M., Surface charge and metal ion adsorption on an H-type activated carbon: experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, *Carbon*, **2001**, 39, p.1491-1504.

Chen X., Farber M., Gao Y., Mechanisms of surfactant adsorption on non polar, air oxidized and ozone treated carbon surfaces, *Carbon*, **2003**, 41, p.1489-1500.

Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J., Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2006**, 302, p. 408-416.

Comninellis C., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*, **1994**, 39, p. 1857-1862.

Conway B.E., The solvation factor in specificity of ion adsorption at electrodes, *Electrochimica Acta*, **1995**, 40 (10), p. 1501-1512.

Conway B.E., Electrochemical supercapacitors, Kluwer Academic/ Plenum publishers, New York, **1999**.

Conway B.E., Ayranci E., Al-Maznai H., Use of quasi-3-dimensional porous electrodes for adsorption and electrocatalytic removal of impurities from waste-waters, *Electrochimica Acta*, **2001**, 47, p. 705-718.

Coughlin R., Ezra F.S., Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.*, **1968**, 2, p. 291-297.

Dabrowski A., Adsorption – From theory to practice, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **2001**, 93, p. 135-224.

Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, **2005**, 58, p.1049-1070.

Dai M., Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon, *J. Coll. Inter. Sci.*, **1998**, 198, p. 6-10.

Daneshvar N., Aber S., Khani A., Khataee A.R., Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 144, p. 47-51.

V. K. Gupta, I. Ali, S. K. Saini, V. K. Saini, Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2006**, 299 (2), p. 556-563.

Degrémont, *Mémento technique de l'eau*, Lavoisier, Technique et documentation, Paris, **1989**.

Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Carbon materials in environmental applications. Chemistry and physics of carbon, Vol. 27 (L.R. Radovic ed.) Marcel Dekker, p.1-66.

Do D.D., Ustiniv E.A., Do H.D., *Adsorption by Carbons*, E.J. Bottani and J.M.D. Tascon (ed), Elsevier, **2008**, Porous texture characterization from gas-solid adsorption, ch.11, p.239-270.

Dobrowolski R., Jaroniec M., Kosmulski M., Study of Cd(II) adsorption from aqueous solution on activated carbons, *Carbon*, **1986**, 24, p.15-20.

Donnaperna L., Duclaux L., Gadiou R., Hirn M.P., Merli C., Pietrelli L., Comparison of adsorption of Remazol Black B and Acidol Red on microporous activated carbon felt, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2009**, 339, p. 275-284.

Donner C., Remmier F., Zullei-Seibert N., Enhanced removal of herbicides by different in-site barrier systems (GAC, FAC, anthracite, lignite coke) in slow sand filtration, *Wat. Sci. Techn.: Wat. Supply*, **2002**, 2(1), p.123-128.

Dubinin M. M., Radushkevich L. V., *Proc. Academy of Sciences*, **1947**, USSR, 55, p.331.

Duman O., Ayrançi E., Structural and ionization effects on the adsorption behaviors of some anilic compounds from aqueous solution onto high-area carbon-cloth, *J. Hazard. Mater.*, **2005**, B120, p. 173-181.

Farmer J.C., Bahowick S.M., Harrar J.E., Fix D.V., Martinelli R.E., Vu A.K., Carroll K.L., Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means of remediating ground water. *Energy and Fuels*, **1997**, 11, p. 337-347.

Ferro-Carcia M.A., Carrasco-Marin F., Riviera-Utrilla J., Utrera-Hidalgo E., Moreno-Castilla C., The use of activated carbon columns for the removal of ortho-phosphate ions from aqueous solutions, *Carbon*, **1990**, 28, p. 91-95.

Ferro-Carcia M.A., Joly J.P., Rivera-Utrilla J., Moreno-Castilla C., Thermal desorption of chlorophenols from activated carbons with different porosity, *Langmuir*, **1995**, 11, p. 2648-2651.

Ferro-Carcia M.A., Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Moreno-Castilla C., Chemical and thermal regeneration of an activated carbon saturated with chlorophenols, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1996**, 67, p. 183-189.

Foo K.Y., Hameed B.H., A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 170, p. 552-559.

Fontecha-Camara M.A., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A., Moreno-Castilla C., About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber, *Carbon*, **2006**, 44, p.2330-2356.

Frackowiak E., Electrochemical polarization of activated carbons for the reversible sorption of lithium ions, *Fuel*, **1998**, 77 (6), p. 571-575.

Gabelich C.J., Tran T.D., Mel Suffet I.H., Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36(13), p. 3010-3019.

Garcia-Oton M., Montilla F., Lillo-Rodenas M.A., E. Morallon, J.L. Vasquez, Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene, *J. Appl. Electrochem.*, **2005**, 35, p.319-325.

Guo Y. P., Quan X., Chen S., Chen J.W., Zhao Y.Z., Yang W.S., Yuan X., Electrically enhanced adsorption of chloroform in water on granular activated carbon, *Acta Sci. Circumst.*, **2003**, 23 (1), p. 84-87.

Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R., Review of electro-assisted methods for water purification, *Desalination*, **1998**, 71, p.285-294.

Han Y., Quan X., Chen S., Zhao H., Cui C., Zhao Y., Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2006**, 299, p. 766-771.

Han Y., Quan X., Chen S., Zhao H., Cui C., Zhao Y., Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers, *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, 50, p. 365-372.

Han Y., Quan X., Zhao H., Chen S., Zhao Y., Kinetics of enhanced adsorption by polarization for organic pollutants on activated carbon fiber, *Front. Environ. Sci. Engin. China*, **2007**, 1 (1) p. 83-88.

Han Y., Quan X., Chen S., Wang S., Zhang Y., Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations, *Electrochimica Acta*, **2007**, 52, p. 3075-3081.

Han Y., Quan X., Chen S., Ruan X., Zhang W., Integrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration of acid orange 7 using activated carbon fibers, *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, 59, p. 43-49.

Harris P. J. F., New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons, *Critical reviews in solid state and materials sciences*, **2005**, 30, p. 235-253.

Hazourli S., Bonnacaze G., Castetbon A., *Environmental Technol.*, **1996**, 17, p. 1297-1312.

Hoda N., Bayram E., Ayranci E., Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth, *J. Hazard. Mater.*, **2006**, B137, p. 344-351.

Hu J.Y., Aizawa T., Magara T., Evaluation of adsorbability of pesticides in water on powdered activated carbon using octanol-water partition coefficient, *Wat. Sci. Techn.*, **1997**, 35(7), p.219-226.

Hu J.Y., Aizawa T., Ookubo T., Morita T., Magara T., Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon, *Wat. Res.*, **1998**, 32(9), p.2593-2600.

Jia Y., Wang R., Fane A.G., Atrazine adsorption from aqueous solution using powdered activated carbon-Improved mass transfer by air bubbling agitation, *Chem. Eng. J.*, **2006**, 116, p. 53-59.

Jagiello J., Bandosz T.J., Putyera K., Schwarz J. A., Determination of proton affinity distributions for chemical systems in aqueous environments using a stable numerical solution of the adsorption integral equation, *J. Coll. Int. Sci.*, **1995**, 172, p. 341-346.

Karanfil T., Schlautman M.A., Kilduff J.E., Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon. 1. Influence of molecular properties under anoxic solution conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, p. 2187-2194.

Kadirvelu K., Faur-Brasquet C., Le Cloirec P., Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths, *Langmuir*, **2000**, 16, p. 8404-8409.

Kumar A., Kumar S., Kumar S., Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics, *Carbon*, **2003**, 41, p.3015-3025.

Laszlo K., Tombacz E., Novak C., pH- dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, 306, p. 95-101.

Le Cloirec P., Faur-Brasquet C., *Adsorption by Carbons*, Bottani E.J. and Tascon J.M.D. (ed), Elsevier, **2008**, Adsorption of inorganic species from aqueous solutions, ch.24, p.631-651.

Leyva Ramos R., Bernal Jacome L.A., Mendoza Barron J., Fuentes Rubio L., Guerrero Coronado R.M., Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon, *J. Hazard. Mat.*, **2002**, B90, p. 27-38.

Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U., Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, **2002**, 40, p.2085-3000.

March J., *Advanced Organic Chemistry*, **1992**, John Wiley & Sons (ed).

Marin-Carrasco F., Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols, *Carbon*, **1995**, 33, p. 1417-1423.

Maroto-Valer M.M., Bianca I., Clifford D., Lupascu T., Nastas R., Leon y Leon C.A., Thermal regeneration of activated carbons saturated with ortho- and meta-chlorophenols, *Thermochem. Acta*, **2006**, 444, p. 148-156.

Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., Applicability of activated carbon, *Activated Carbons*, **2006**, Chap. 8, p.383-453

Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., Production and reference material, *Activated Carbons*, **2006**, Chap. 9, p.463.

Martin-Gullon I., Font R., Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers, *Wat. Res.*, **2001**, 35(2), p.516-520.

Mattson J.S., Mark H.B., Malbin M.D., Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols, *J. Coll. Inter. Sci.*, **1969**, 31, p. 116-130.

Mocho P., Bourhis J. Ch., Le Cloirec P., Heating activated carbon by electromagnetic induction, *Carbon*, **1996**, p. 851-856.

Montgomery, J.M., Water Treatment Principles and Design, **1985**, *John Wiley and Sons*, New York, pp. 287-289.

Moreno-Castilla C., *Adsorption by Carbons*, Bottani E.J. and Tascon J.M.D. (ed), Elsevier, **2008**, Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solutions, ch.25, p.653-678.

Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Joly J-P., Lopez-Ramon M.V., Ferro-Carcia M.A., Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, **2004**, 42(1), p.83-94.

Morlay C., Laidin I., Chesneau M., Joly J.P., Charbons actifs et traitement des eaux, *L'act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 95.

Métivier-Pignon H., Faur C., Le Cloirec P., Adsorption of dyes onto activated carbon cloth : Using QSPRs as tools to approach adsorption mechanisms, *Chemosphere*, **2007**, 66 , p. 887-893.

Narbaitz R.M., Chen J., Electrochemical regeneration of granular activated carbon, *Wat. Res.*, **1994**, 28, p. 1771-1778.

Newcombe G., Drikas M., Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon*, **1997**, 35, p.1239-1250.

Newcombe G., *Adsorption by Carbons*, Bottani E.J. and Tascon J.M.D. (ed), Elsevier, **2008**, Adsorption from aqueous solutions: Water purification, ch.26, p.679-709.

Niu J., Conway B.E., Adsorptive and electrosorptive removal of aniline and bipyridils from waste-water remediation, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 536, p. 83-92 (1).

Niu J., Conway B.E., Molecular structure factors in adsorptive removal of pyridinium cations, 1,4-pyrazine and 1-quinoline at high area C-cloth electrodes for waste-water remediation, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 529, p. 84-96 (2).

Niu J., Conway B.E., development of techniques for purification of waste waters: removal of pyridine from aqueous solution by adsorption at high-area C-cloth electrodes using in situ optical spectrometry, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 521 p. 16-28.

Niu J., Conway B.E., Adsorption of organics onto high-area C-cloth electrode from organic solvents and organic solvent-water mixtures, *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 546 p. 59-72.

Niu J., Conway B.E., States of orientation of pyridine and 1, 4-pyrazine as a function of electrode potential and surface charge at a high-area, porous C-electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 564 p. 53-63.

Noh J.S. and Schwarz J.A., *Carbon*, **1990**, 28(5), p. 675-682.

Oberlin A., Vilely M., Combaz A., Influence of elemental composition on carbonization: Pyrolysis of kerosene shale and kuckersite, *Carbon*, **1980**, 18, p.347-353.

Ormad M.P., Miguel N., Claver A., Matesanz J.M., Ovelleiro J.L., Pesticides removal in the process of drinking water production, *Chemosphere*, **2008**, 71, p.97-106.

Park S.J., Park B.J., Ryu S.K., Electrochemical treatment on activated carbon fibers for increasing the amount and rate of Cr(VI) adsorption, *Carbon*, **1999**, 37, p.1223-1226.

Pelekani C., Snoeyink V.L., A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon*, **2001**, 39, p.25-37.

Pendleton P., Wu S.H., Badalyan A., Activated carbon oxygen content influence on water and surfactant adsorption, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2002**, 246, p. 235-240.

Pendleton P., Wu S.H., Kinetics of dodecanoic acid adsorption from caustic solution by activated carbon, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2003**, 266, p. 245-250.

Pearson A. J., Acids and bases, *Science*, **1966**, 151, p. 172-177.

Pikunic J., Gubbins K.E., Pellenq R.J.M., Cohaut N., Rannou I., Guet J.M., Clinard C., Rouzaud J.N., Realistic molecular models for saccharose-based carbons, *App. Surf. Sci.*, **2002**, 196, p. 98-104.

Plaisance H., Mocho P., Bonnecaze G., Adsorption and electrosorption of benzene on granular activated carbon, *Environ. Technol.*, **1996**, 17, p. 1313-1325.

Podkoscielny P., The cooperative effects of the surface heterogeneity and of the lateral interactions between adsorbed molecules on adsorption of simple aromatic compounds from dilute aqueous solutions on activated carbons, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, 318, p. 227-237.

Pradhan B.K., Sandle N.K., Effect of oxidizing treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, **1999**, 37, p.1323-1332.

Purkait M.K., Maiti A., DasGupta S., De S., Removal of congo red using activated carbon and its regeneration, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 145, p. 287-295.

Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic L.R. (ed), Marcel Dekker, New York, **2001**, vol. 27, p. 227-405.

Radovic L. R., Bockrath B., On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 5917-5927.

Rangel-Mendez J.R., Streat M., Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH, *Wat. Res.*, **2002**, 36, p.1244-1252.

Rapport : "The economics of activated carbons, Roskill information services, Londres, **2003**, p. 193.

Rivera-Utrilla J., Ferro-Carcia M.A., Bautista-Toledo I., Sanchez-Jimenez C., Salvador F., Merchan M.D., Regeneration of ortho-chlorophenol-exhausted activated carbons with liquid water at high pressure and temperature, *Wat. Res.*, **2003**, 37, p. 1905.

Rong C., Xien H., Electrosorption of thiocyanate anions on active carbon felt electrode in dilute solution, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2005**, 290, p. 190-195.

Sabio E., Gonzalez E., Gonzalez J.F., Gonzalez-Garcia C.M., Ramiro A., Ganan J., Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol, *Carbon*, **2004**, 42, p.2285-2293.

Salame I.I., Bandosz T.J., Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2003**, 264, p. 307-312.

Salvador F., Sanchez-Jimenez C., A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions, *Carbon*, **1996**, 34, p.511-516.

Salvador F., Sanchez-Jimenez C., Effect of regeneration treatment with liquid water at high pressure and temperature on the characteristics of three commercial activated carbons, *Carbon*, **1999**, 37, p. 577-583.

Sheveleva I. V., Avramenko V.A., Glushchenko V.Y., The influence of polarization of the sorbent on sorption of albumin by carbon fibers, *Russian Chem. Bull.*, **1998**, 47 (8), p. 1451-1453.

Shih T.C., Wangpaichitr M., Suffet M., *Wat. Res.*, **2003**, 37, p.375-385.

Sotelo J.L., Ovejero G., Delgado J.A., Martinez I., Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC, *Wat. Res.*, **2002**, 36, p.599-608.

Streat MPatrick., J.W., Camporro Perez M.J., Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons, *Wat. Res.*, **2002**, 29, p.467-472.

Subrenat A., Baléo J.N., Le Cloirec P., Blanc P.E., Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the joule effect : desorption application, *Carbon*, **2001**, 39, p.707-716.

Suzuki M., Application of fiber adsorbents in water treatment, *Water Sci. Technol.*, **1991**, 23, p.1649-1658.

Tiffreau C., Lutzenkirchen J., Behra P., Modeling the adsorption of mercury(II) on (Hydr)oxides, *J. Coll. Inter. Sci.*, **1995**, 172, p. 82-93.

Tsvetnov M.A., Khabalov V.V., Kondrikov N.B., Sorption of amino acids from aqueous solution by a polarized carbon adsorbent, *Colloid Journal*, **2001**, 63 (2), p. 275-279.

Valix M., Cheung W.H., McKay G., Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, **2004**, 56, p.493-501.

Villacenas F., Pereira M.F.R., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L., Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2006**, 31, p. 116-130.

Weber W.J., Smith J.M., "Simulation and design models for adsorption processes", *Environ. Sci. Technol.*, **1987**, 21 (11), p.1040-1050

Wu S.H., Pendleton P., Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength and hydrophobicity. *J. Coll. Inter. Sci.*, **2001**, 243, p. 306-315.

Xiao J.X., Zhang Y., Wang C., Zhang J., Wang C.M., Bao Y.X., Z.G.Zhao, Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon, *Carbon*, **2005**, 43, p.1032-1038.

Yardim M.F., Budinova T., Ekinici E., Petrov N., Razigorova M., Minkova V., Removal of mercury(II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural, *Chemosphere*, **2003**, 52, p.835-841.

Yi F., Chen S., Electrochemical treatment of alizarin red S dye wastewater using an activated carbon fiber as anode material, *J. Porous Mater.*, **2008**, 15, p. 565-569.

Ying T.Y., Yang K.L., Yiaccoumi S., Tsouris C., Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2002**, 250, p. 18-27.

Zhang H., Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method, *Chem. Eng. J.*, **2002**, 85, p. 81-85.

CHAPITRE 2

Caractérisation du système adsorbat – adsorbants

Chapitre 2 : Caractérisation du système adsorbat – adsorbants.

Introduction

L'herbicide qui a été choisi comme adsorbat modèle au cours de cette étude est la bentazone. Cette molécule est bien soluble dans l'eau et son système aromatique lui permet d'être facilement détectée en solution aqueuse par spectroscopie UV.

Quatre tissus de carbone activé ont été sélectionnés comme adsorbants. Ces tissus ont été finement caractérisés afin d'établir les différents paramètres qui entrent en jeu dans le processus d'adsorption de la bentazone en fonction du pH. Leur texture poreuse a été caractérisée par adsorption de gaz et la fonctionnalité de surface par XPS, TPD et des méthodes de titrage acide-base. Enfin, la fonctionnalité de surface des tissus de carbone activé a été modifiée et/ou enrichie par oxydation chimique suivie de traitements thermiques. Les nouveaux matériaux ainsi obtenus permettent d'avancer dans la compréhension des mécanismes d'adsorption de la bentazone en solution et en particulier de mieux cibler la part des effets électrostatiques. Les résultats concernant les cinétiques et équilibres d'adsorption de la bentazone sont présentés dans le chapitre suivant.

2.1 Signature et suivi de la Bentazone en solution en fonction du pH.

La bentazone a été choisie dans cette étude car c'est un herbicide très utilisé en Europe, surtout depuis l'arrêt de l'utilisation de l'atrazine en 2003. Associée à l'alachlor, la bentazone qui possède le même spectre d'action que l'atrazine est majoritairement utilisée dans les cultures céréalières (maïs, blé) et de la betterave [Dousset S., 2004]. A travers le monde, elle trouve principalement son utilisation pour les cultures de maïs, riz et de sorgho.

La Bentazone a pour formule brute $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ ($M_w = 240.28$ g/mol), et selon la nomenclature officielle son nom est le 3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide (N° CAS : 25057-89-0). La Bentazone se présente sous la forme d'une poudre blanche cristallisée et a été fournie par la société Riedel de Haën avec un taux de pureté de 99.7% (qualité standard analytique PESTANAL).

Pour plus de clarté, la formule développée de la molécule est représentée dans la Figure 2.1, ce qui permet de déterminer précisément les dimensions de cet adsorbat soit, dans sa plus grande longueur 0.94 nm et une épaisseur de 0.38 nm. Il faut également souligner que la bentazone est une molécule qui présente une partie hydrophobe, de part son cycle aromatique, et une partie polaire de part ses fonctions carbonyle et sulfoxyde.

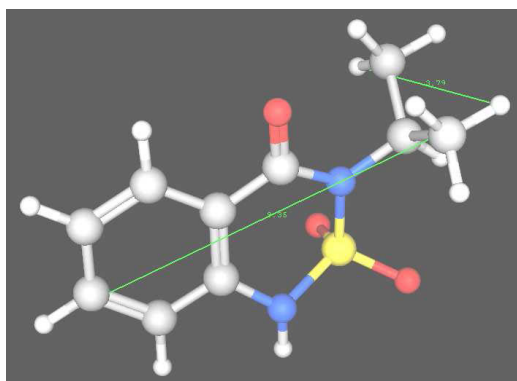


Figure 2.1 : Formule développée de la Bentazone. $L = 0.94$ nm; $l = 0.64$, $e = 0.38$ nm.

La bentazone est une molécule aromatique de type acide faible, qui grâce à un équilibre céto-énolique représenté dans la figure 2.2, donne lieu à un équilibre entre une forme neutre et une forme anionique par dissociation de la fonction phénol en phénate. Le pK_a de cet acide faible est de 3.3 et par conséquent à $pH < pK_a - 2$ on aura majoritairement la forme neutre alors qu'à des valeurs de $pH > pK_a + 2$ on aura la forme anionique en solution.

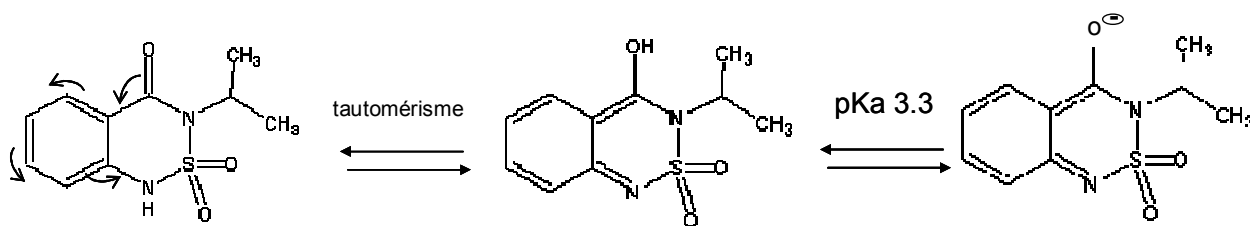


Figure 2.2 : Equilibre céto-énolique de la Bentazone par tautomérisme et équilibre de dissociation.

La bentazone est par ailleurs facilement détectée par spectroscopie UV, car elle présente trois bandes d'adsorption sous sa forme anionique à 224, 249 nm et 340 nm, et sous sa forme neutre à 215, 240 et 304 nm (Figure 2.3). Les valeurs des coefficients d'extinction molaire sont données dans le tableau 2.1. Lors de la conversion sous la forme anionique, une paire d'électrons non-appariée supplémentaire est rendue disponible et entre en conjugaison avec le cycle aromatique. Ceci est à l'origine d'un effet combiné bathochrome et

hyperchrome, d'où le déplacement des bandes et des intensités vers des valeurs plus élevées. Au cours de cette étude, les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Uvikon XS, BIO-TEK Instruments. Une courbe d'étalonnage de la bentazone est établie aux différents pH, selon la loi de Beer - Lambert, à des concentrations entre 1 et 20 ppm, ce qui correspond à des concentrations molaires entre 4.162×10^{-6} et 8.324×10^{-5} mol/L.

Conformément au benzène qui possède trois bandes associées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ à 179, 200 et 230-260 nm, les bandes détectées pour la bentazone correspondent aux bandes du cycle aromatique détectées à 215 nm et 240 nm (ou 224 et 249 nm à pH 6.5), et à la bande à 304 nm (ou 340 nm à pH 6.5) associée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction cétone (Figure 2. 3).

Les solutions de bentazone aux différents pH sont préparées par pesée de 20.0 mg de bentazone par litre de solution.

pH	2		6.5 (Na ₂ SO ₄ 0.01 mol/L)		8	
λ (nm)	215	304	224	249	224	249
ϵ (cm ⁻¹ .mol ⁻¹ .L)	0.5023	0.0370	0.6030	0.1452	0.6642	0.1586

Tableau 2.1 : Caractéristiques spectroscopiques de la Bentazone en fonction du pH.

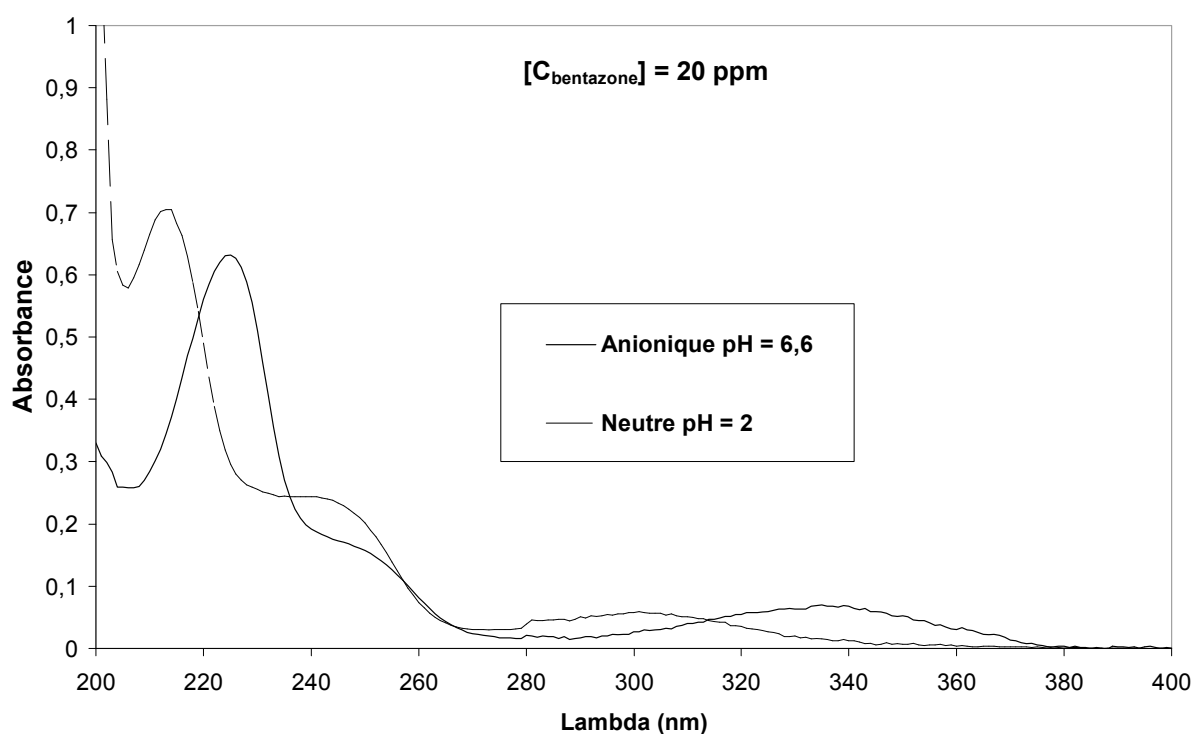


Figure 2.3 : Spectre UV de la Bentazone à pH = 2 et à pH = 6.6.

2.2 Caractéristiques physico-chimiques et texture poreuse des tissus de carbone activé.

2.2.1 Présentation des tissus de carbone activés.

Dans le cadre de cette étude, quatre tissus de carbone activé tissage et de texture poreuse différents, ont été utilisés. Avant d'être caractérisés et utilisés dans des expériences d'adsorption, les tissus ont été lavés avec de l'eau distillée dans un extracteur de Soxhlet pendant 72 heures sous azote. Puis, ils ont été séchés à 120°C dans une étuve sous vide primaire et enfin stockés dans un dessiccateur.

Le premier tissu, très riche en carbone ($\geq 90\%$) référencé Kynol, est produit par la société Japonaise du même nom et a été élaboré par carbonisation/activation d'un tissu de fibres phénol-formaldéhyde de type novolac. Ce tissu a une épaisseur de 0.60 mm, une densité de 165 g/m², et le diamètre moyen des fibres est de 10 μm (Figure 2.4).

Les trois autres tissus, référencés CT-27, CT-13 et CT-71 sont fabriqués par la société anglaise MAST Carbon, à partir d'un précurseur à base de cellulose modifiée de type viscose. Ces fibres de rayonne sont tissées ou tricotées pour obtenir un textile puis pyrolysées/activées pour conduire aux tissus de carbone activé. Le tissu CT-27 est obtenu par tissage alors que les tissus CT-13 et CT-71, obtenus par tricotage, montrent une bien meilleure tenue mécanique. La figure 2.4 montre les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB-FEG de type HITACHI 4700 qui permet de faire des images à basse tension (5 KV) des tissus de carbone). Les diamètres des fibres sont de l'ordre de 10 μm , de 5-7 μm pour CT-13 et de taille légèrement supérieure (12-15 μm pour les tissus CT-27, CT-71 et Kynol).

On remarque par ailleurs que les fibres Kynol sont de forme plus régulière et parfaitement cylindrique. Au contraire pour les tissus à base de viscose, on remarque sur les fibres individuelles l'empreinte de la filière. Les images montrent que les tissus ont des aspects macroscopiques très différents liés à l'assemblage des fils de fibres torsadées et à leur tissage. En conséquence, les densités de fibres sont variables. Nous verrons dans le chapitre III que cela a une incidence directe sur les cinétiques d'adsorption de bentazone. On remarque que le tissu Kynol montre une très forte densité de fibres. Le tissu CT-71 présente pour sa part un tissage très aéré et subtilement croché, ce qui le rend très résistant lors de sa manipulation.

Les tissus à base de viscose montrent des densités et des épaisseurs plus faibles que le tissu Kynol à base de résine phénolique. CT-27 et CT-71 possèdent une densité de 100-120 g/m² et le tissu CT-13 une densité de 90-140 g/m².

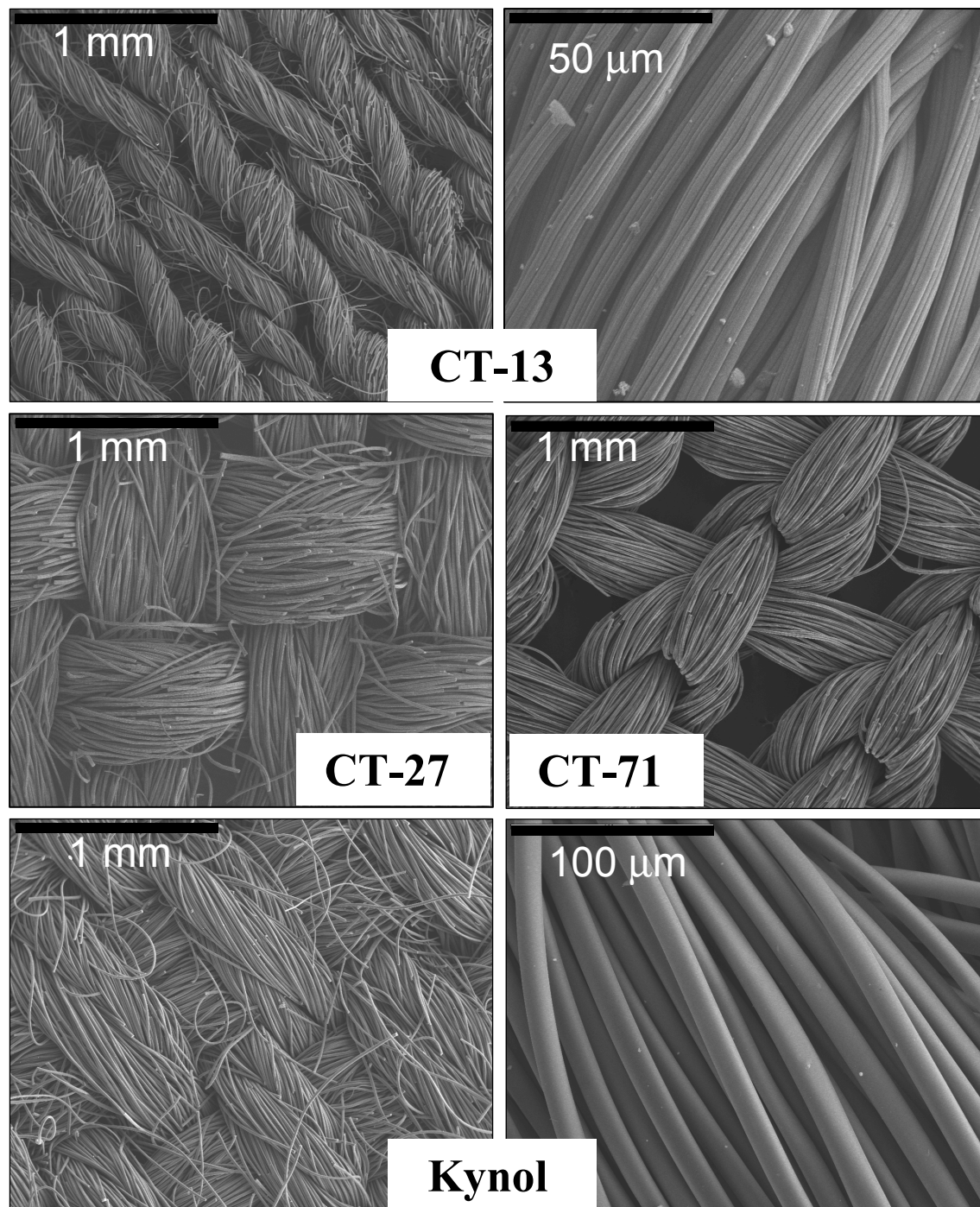


Figure 2.4 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage des tissus CT-13, CT-27, CT-71 et Kynol.

La composition élémentaire des tissus de carbone a été déterminée au service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Afin de pouvoir analyser l'oxygène, les échantillons ont été dégazés à 80°C sous vide secondaire (5.10^{-5} mbars) et conservés dans des ampoules en verre scellées. Les compositions massiques en carbone, oxygène et hydrogène sont rassemblées dans le tableau 2.2.

	CT-71	CT-13	CT-27	Kynol
Carbone (%)	72	81	81	90
Oxygène (%)	8.1	8.7	8.5	5.5
Hydrogène (%)	1.6	1.9	2.0	1.5

Tableau 2.2 : Composition chimique des tissus de carbone activé déterminée par analyse élémentaire.

Les résultats obtenus par analyse élémentaire montrent que le tissu qui présente vraisemblablement le caractère hydrophobe le plus marqué est le tissu Kynol, avec un taux d'oxygène de 5.5%. Une analyse élémentaire réalisée par EDX lors de la caractérisation par microscopie à balayage ne révèle pas par ailleurs la présence d'impuretés métalliques. Les tissus CT-27, CT-13 et CT-71 présentent des taux d'oxygène plus élevés, aux alentours de 8-8.5 %. Par ailleurs, pour le tissu CT-71 la somme des pourcentages très inférieure à 100 indique un taux d'impuretés très important, qui doit provenir probablement d'un traitement de surface des fibres de carbone. Ce traitement, par imprégnation avec des oxydes de zinc et d'aluminium, appelé ensimage textile permet d'augmenter la tenue mécanique et de faciliter le tissage des fibres. Les analyses EDX montrent en effet la présence d'aluminium et de zinc en quantités variables. Globalement, même si ce type d'analyse ne donne pas une quantification précise de ces éléments par rapport au carbone, elle donne leurs proportions par rapport à l'oxygène. Les taux d'aluminium et de zinc les plus élevés sont détectés pour le tissu CT-71 et correspondent à des taux identiques à ceux de l'oxygène, ce qui explique la quantité élevée d'impuretés suspectée par analyse élémentaire.

2.2.2 Caractérisation des tissus par porosimétrie au mercure.

La macroporosité et la mésoporosité des tissus ont été mesurées par porosimétrie au mercure. [Autopore IV, Micromeritics]. Après avoir placé un échantillon de tissu dans la cellule du porosimètre, cette dernière est mise sous vide puis remplie de mercure. La pression

est augmentée par incréments de 0.003 à 413 MPa. Le diamètre d'accès aux pores, supposés cylindriques est obtenu à partir de la pression de mercure appliquée, selon l'équation de Washburn $D = -4\gamma\cos\sigma/P$, dans laquelle γ est la tension superficielle de mercure ($485.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$), σ est l'angle de contact entre la surface solide et le mercure (130°) et P la pression de mercure (Pa). La figure 2.5 représente la distribution du volume poreux entre 3 nm et 0.4 mm. La limite entre les macropores et les mésopores à 50 nm (définition IUPAC) est représentée.

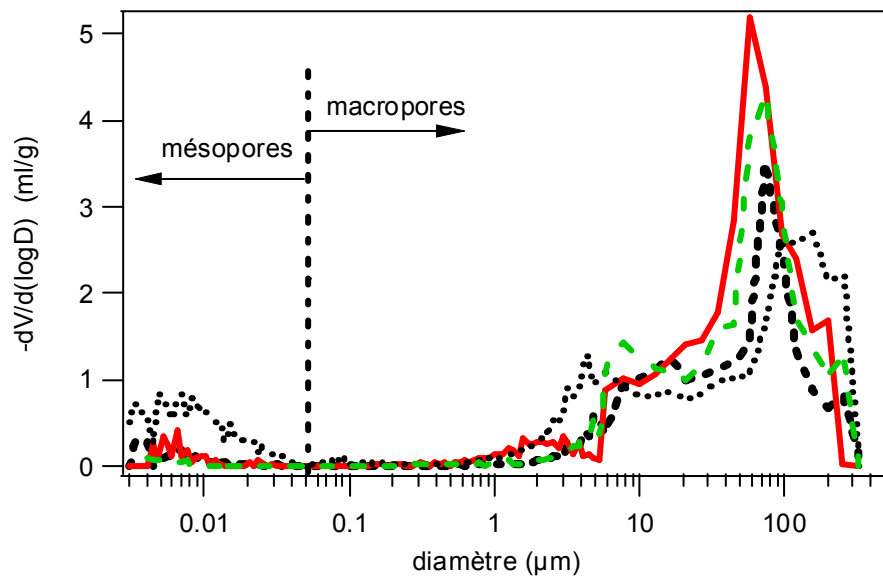


Figure 2.5.: Distribution du volume poreux ($-dV/d(\log D)$) en fonction du diamètre d'accès aux pores:
 --- kynol — CT13 - - CT27 CT71

La distribution des macropores s'étale entre $0.8 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$ avec un maximum observé vers $70 \mu\text{m}$ pour les tissus kynol, CT-13 et CT-27. Il correspond sans doute aux espaces entre les mèches et il est identique pour le tissu tricoté (CT-13) et pour les tissus tissés (kynol et CT-27). Pour le CT-71, le maximum, plus large mais moins intense, est décalé vers $100\text{-}300 \mu\text{m}$. Pour ce tissu tricoté, visiblement plus aéré (figure 2.4), il est probable que les cavités entre les tresses soient déjà remplies par le mercure à la pression initiale, c'est donc l'espace entre les mèches situées à l'intérieur d'une tresse qui génère le maximum sur la distribution.

Les espaces entre les fibres contenues à l'intérieur d'une mèche sont également visibles sur la distribution. Leur dimensions s'étalent entre $0.8\mu\text{m}$ et $40 \mu\text{m}$. Il n'y a pas de macropores de dans le domaine $0.05\text{-}0.8 \mu\text{m}$. Les fibres qui ont un diamètre de $10 \mu\text{m}$ contiennent donc très peu de macropores, mais aussi très peu de mésopores, à l'exception des fibres du CT-71.

Le tableau 2.4 rassemble les paramètres obtenus à partir des données de porosimétrie Hg. Les pores situés à une échelle supérieure à 0.8 μm sont pris en compte pour le calcul du volume poreux du tissu. La masse volumique du tissu ρ_{tissu} et de la fibre ρ_{fibre} sont calculées respectivement, à partir du volume de Hg à la pression initiale et à partir du volume de Hg à la pression correspondant aux diamètres de pores de 0.8 μm . En dessous de 0.8 μm on peut considérer que c'est la macroporosité des fibres qui est prise en compte, elle représente de toute façon un volume poreux très faible entre 0.05 et 0.8 μm . La compacité ($\rho_{\text{tissu}}/\rho_{\text{fibre}} * 100$) de l'assemblage des fibres est déduit.

	ρ_{tissu} (g/cm ³)	ρ_{fibre} (g/cm ³)	$V_{\text{poreux}}^{(1)}$ (ml/g)	Compacité (%)
CT-71	0.21	0.6	3.04	35
CT-13	0.19	0.6	3.59	31
CT-27	0.21	0.91	3.57	23
Kynol	0.28	0.80	2.33	35

Tableau 2.3 : Propriétés des tissus obtenues à partir des données de porosimétrie Hg.
⁽¹⁾Volume poreux dû au mode d'assemblage des mèches par tissage ou tricotage.

La masse volumique du tissu dépend du volume poreux développé par sa confection mais aussi de la masse volumique des fibres. Ainsi la faible masse volumique du CT-13 ($\rho_{\text{tissu}} = 0.19 \text{ g/cm}^3$) est due à l'organisation aérée de mèches tricotées ($V_{\text{poreux}} = 3.59 \text{ ml/g}$), et contenant des fibres de faible masse volumique ($\rho_{\text{fibre}} = 0.6 \text{ g/cm}^3$). A l'inverse, la plus grande masse volumique du Kynol ($\rho_{\text{tissu}} = 0.28 \text{ g/cm}^3$) est due à un assemblage plus dense des mèches par tissage ($V_{\text{poreux}} = 2.33 \text{ ml/g}$), elles-même composées de fibres relativement denses ($\rho_{\text{fibre}} = 0.8 \text{ g/cm}^3$). CT-27 et CT-71 ont la même masse volumique, obtenue pour le premier par le tissage plus aéré d'une fibre relativement dense et pour le second au contraire par le tressage plus dense de fibres plus poreuses.

A l'échelle macroscopique, le mode d'assemblage des mèches de fibres varie donc d'un tissu à l'autre. De ce fait, il existe des différences notables entre le degré de compaction des fibres à l'intérieur d'une mèche mais aussi sur la taille et la quantité des espaces entre les mèches. Nous verrons par la suite que ces différences n'expliquent pas à elles seules, les différentes cinétiques d'adsorption de la bentazone déterminées expérimentalement. La

porosimétrie Hg est limitée à l'étude des pores de taille supérieure à 3 nm. Dans la suite, l'adsorption gazeuse (N₂ et CO₂) va permettre de mesurer la porosité correspondant à des pores plus petits que 50 nm.

2.2.3 Caractérisation de la texture poreuse par adsorption gazeuse.

2.2.3.1 Technique expérimentale.

La nanotexture des tissus de carbone activés a été caractérisée par adsorption d'azote gazeux à -196°C et de dioxyde de carbone 0°C. Avant de réaliser les isothermes d'adsorption, les tissus de carbone sont dégazés sous vide primaire afin d'éliminer les molécules adsorbées dans la porosité. Les tissus bruts sont dégazés à 200°C, pendant une durée minimale de 8h. Pour les échantillons modifiés ou contenant de la bentazone une température plus modérée de 120°C a été choisie ainsi qu'une durée dégazage plus longue de 24h. On évite ainsi de modifier la chimie de surface et de désorber la bentazone.

Les isothermes d'adsorption d'azote ont été réalisées avec des appareils QUANTACHROME, l'Autosorb-1 conçu spécifiquement pour les matériaux microporeux et qui permet de réaliser des mesures d'adsorption d'azote avec des valeurs de pression initiale de 10⁻⁶ mbars; le Quadrasorb qui permet d'établir simultanément deux analyses CO₂. Le traitement des isothermes d'azote par DFT («Density Functional Theory») permet d'accéder aux volumes microporeux et mésoporeux, pour des taille de pores entre 0.5 et 400 nm. L'application du formalisme de Dubinin Radushkevich aux isothermes d'adsorption de CO₂ permet de déterminer le volume des micropores étroits ou ultramicropores (0.35 - 0.7 nm).

La valeur de L₀ permet d'avoir une idée de la taille moyenne des micropores (Tableau 2.4) [Do D.D., 2008]. Elle est calculée à partir de l'équation de Dubinin, qui décrit le remplissage des micropores :

$$\begin{aligned} \ln W_{liq} &= \ln W_0 - (1/E_0)^2 (A/\beta)^2 \\ \text{Avec } A &= RT \ln(P/P_0) \end{aligned} \quad (\text{Equation 2.1})$$

W est le volume des micropores remplis par l'adsorbat à une température T et à une pression relative P/P₀, W₀ est le volume total des micropores, β (coefficient d'affinité pour l'azote) = 0.34. A est le travail différentiel d'adsorption. E₀ est l'énergie caractéristique d'adsorption qui peut-être reliée à la taille moyenne des micropores L₀, avec L₀ (nm) = 10.8 / (E₀- 11.4).

Ainsi en traçant $\ln W_{liq}$ en fonction de $(A/\beta)^2$, la pente prise dans la partie linéaire de la courbe correspond à $1/(1/E_0)^2$ et on détermine ainsi E_0 puis L_0 .

La figure 2.6 illustre la classification des isothermes d'adsorption des solides poreux.

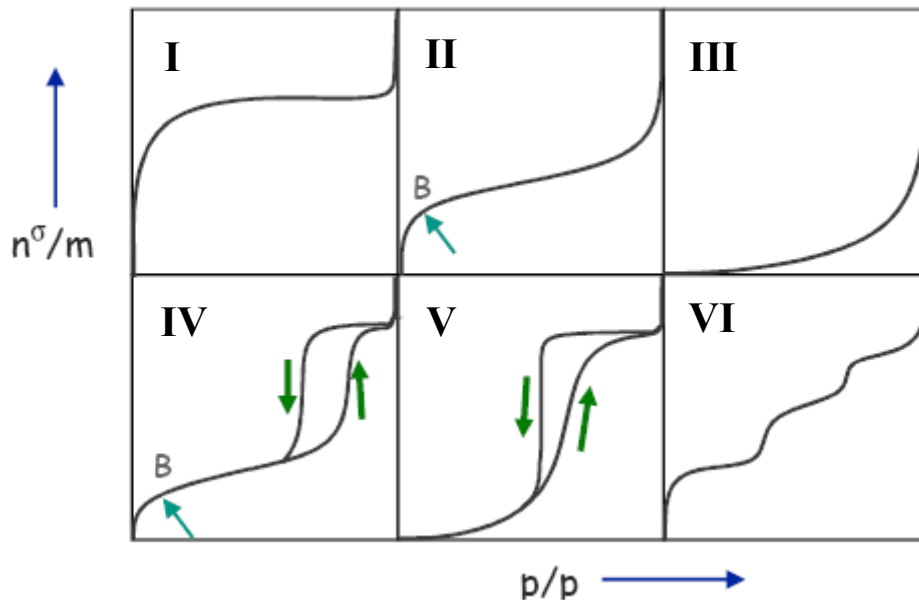


Figure 2.6 : Classification des différents types d'isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC, [d'après Brunauer, 1938].

- L'isotherme d'adsorption du type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible. Elle est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression.
- L'isotherme d'adsorption du type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux, à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Elle est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire et est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre.
- Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares et diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.
- L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier

de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, c'est pourquoi on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

- L'isotherme d'adsorption du type VI, à marches, est observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Il est important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer des adsorbants typiques. En réalité les isothermes d'adsorption physique obtenues sont généralement des isothermes composites révélant la complexité des adsorbants étudiés. Pour les carbones microporeux on obtient une isotherme mixte de type I et IV.

2.2.3.2 Isothermes d'adsorption d'azote et de dioxyde de carbone.

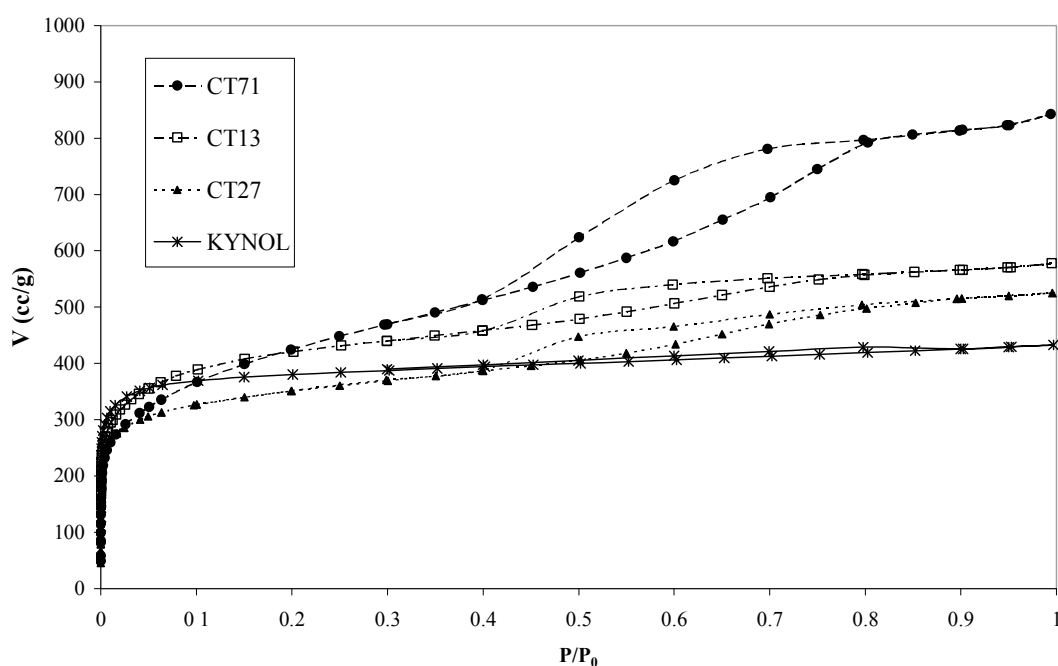


Figure 2.7 : Isothermes d'adsorption d'azote à -196°C des tissus de carbone activés.

Les différentes caractéristiques de la texture poreuse sont calculées selon les mêmes critères et sont rassemblées dans le tableau 2.4 avec :

- S_{BET} = Surface spécifique apparente obtenue à partir de l'isotherme d'azote, en appliquant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller ou BET [Brunauer S., 1938].

- V_{total} = Volume poreux total obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à $P/P_0 = 0.95$ cm^3/g .
- $V_{\text{mésop}}$ = Volume des mésopores en cm^3/g , obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote, en appliquant la méthode DFT, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm.
- V_{micro} = Volume des micropores en cm^3/g , obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote, en appliquant la méthode DFT, pour des diamètres inférieurs à 2 nm.
- V_{ultra} = Volume des micropores étroits ou ultramicropores (<0.7 nm) obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption de CO_2 et en appliquant la méthode Dubinin Radushkevich.

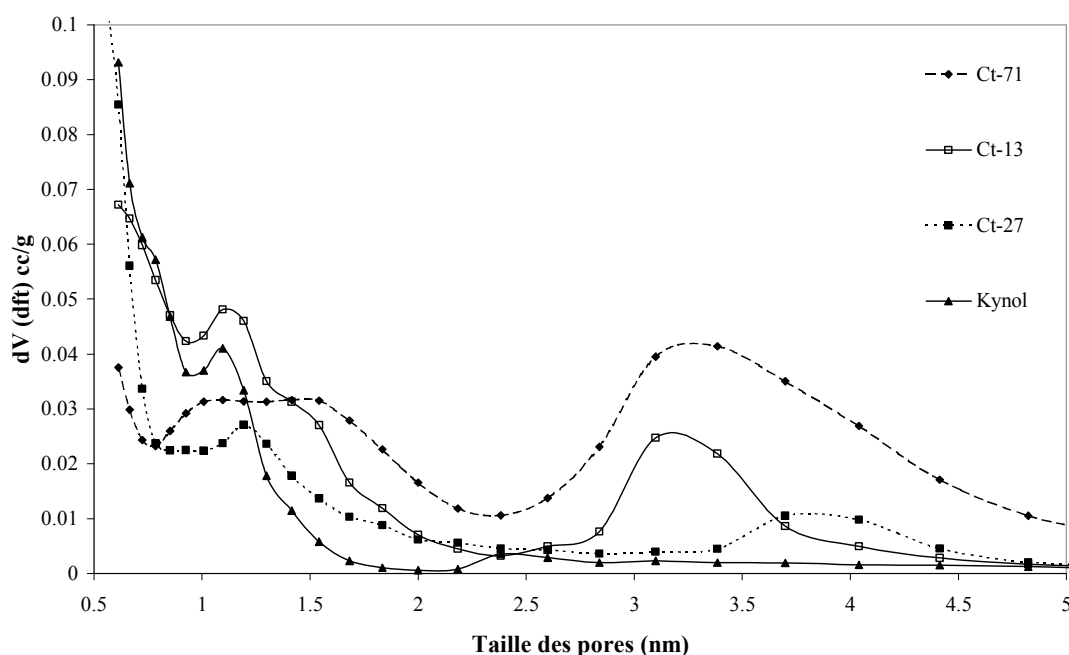


Figure 2.8 : Courbes dérivées de la distribution en tailles des pores des tissus de carbone activés, obtenues par traitement DFT (Modèle QSDFT) des isothermes d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption d'azote sont de type I (microporeux) et IV (mésoporeux) à la fois (Figure 2.7). Le tissu Kynol est quasiment exclusivement microporeux (type I) car comparativement aux autres tissus, son isotherme ne présente pas de boucle d'hystérésis. Les tissus CT-27 et Kynol ont des surfaces spécifiques de l'ordre de $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ et les tissus CT-13 et CT-71 des surfaces spécifiques plus élevées aux alentours de $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tableau 2.4).

Les courbes de distribution en taille des pores montrent que le tissu CT-71 est le plus mésoporeux de tous et présente une distribution assez large avec des micropores entre 0.8 et 2 nm et une grande quantité de petits mésopores entre 2.5 et 4.5 nm. Son volume mésoporeux est élevé et atteint $0.76 \text{ cm}^3/\text{g}$. Les tissus CT-13 et CT-27 présentent quand à eux un volume mésoporeux de l'ordre de $0.2 - 0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Le tissu Kynol est le plus microporeux de tous, avec une distribution en taille de pores assez étroite pour laquelle la totalité du volume poreux est rencontrée pour des diamètres de pores en dessous de 1.5 nm (Figure 2.8). Enfin, on remarque que pour le tissu Kynol, le volume des ultramicropores déterminé au CO₂ ($V_{\text{DRCO}_2} = 0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$) est supérieur au volume total déterminé à l'azote ($V_{\text{DRN}_2} = 0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$), ce qui indique que la microporosité est essentiellement constituée d'ultramicropores.

Tissu	S_{BET} (m ² /g)	V_{total} cm ³ /g	V_{micro} cm ³ /g	$V_{\text{mésO}}$ cm ³ /g	V_{ultra} cm ³ /g	L_0 (nm)
CT-71	1400	1.27	0.46	0.76	0.41	2.45
CT-13	1350	0.85	0.56	0.26	0.48	1.57
CT-27	1130	0.75	0.43	0.20	0.45	2.45
Kynol	1170	0.66	0.55	0.07	0.63	0.99

Tableau 2.4 : Caractéristiques de la nanotexture poreuse des tissus de carbone activé déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote et de dioxyde de carbone.

2.2.4 Fonctionnalité de surface des tissus de carbone activé.

2.2.4.1 Détermination du pH de charge nulle.

Un carbone activé ayant la particularité d'être amphotère, la détermination du pH de charge nulle est cruciale lorsqu'on réalise une étude d'adsorption en solution; d'autant plus lorsque les espèces à adsorber vont elles-mêmes présenter des charges. Le pH de charge nulle correspond comme son nom l'indique au pH en dessous duquel la surface de carbone présentera une charge nette positive et inversement le pH au-dessus duquel le carbone présentera une charge nette positive.

Les valeurs de pH de charge nulle ont été déterminées expérimentalement en utilisant la méthode décrite par J.S. Noh et J.A. Schwarz [Noh J.S., 1990]. Cette méthode est basée sur une titration dite massique et peut être utilisée pour tous les solides amphotères, comme les oxydes inorganiques et les carbones activés. Elle consiste à disperser des quantités croissantes de carbone activé (0.05, 0.1, 0.5, 1, 5 et 10 % en masse) dans des solutions acide, neutre et basique, de pH respectifs 3, 6, et 11, et de mesurer le pH à l'équilibre au bout de 48h sous agitation, et sous azote pour la solution basique. La solution acide est constituée d'acide nitrique (HNO₃), et la solution basique de soude (NaOH), toutes deux à une concentration de

10^{-3} mol/L. La force ionique est maintenue constante en introduisant dans chacune des trois solutions du nitrate de sodium (NaNO_3) à une concentration de 10^{-3} mol/L. La solution neutre est une solution de NaNO_3 dans l'eau distillée. Les courbes représentant le pH à l'équilibre en fonction du pourcentage massique de la fraction solide montrent que pour la fraction massique la plus élevée les valeurs de pH tendent vers une même valeur qui est le pH de charge nulle (Figure 2.9). Les valeurs de pH de charge nulle des différents tissus de carbone, pH_{ZC} sont dressées dans le tableau 2.5.

Conformément aux quantités d'oxygène dosées par analyse élémentaire, on note que le tissu contenant le moins d'oxygène (Kynol) possède le pH de charge nulle le plus basique. Pour les trois autres tissus les contenances en oxygène sont similaires mais on note un caractère plus acide pour le tissu CT-71, ce qui suggère que l'oxygène présent à la surface est plutôt impliqué dans des groupes acides.

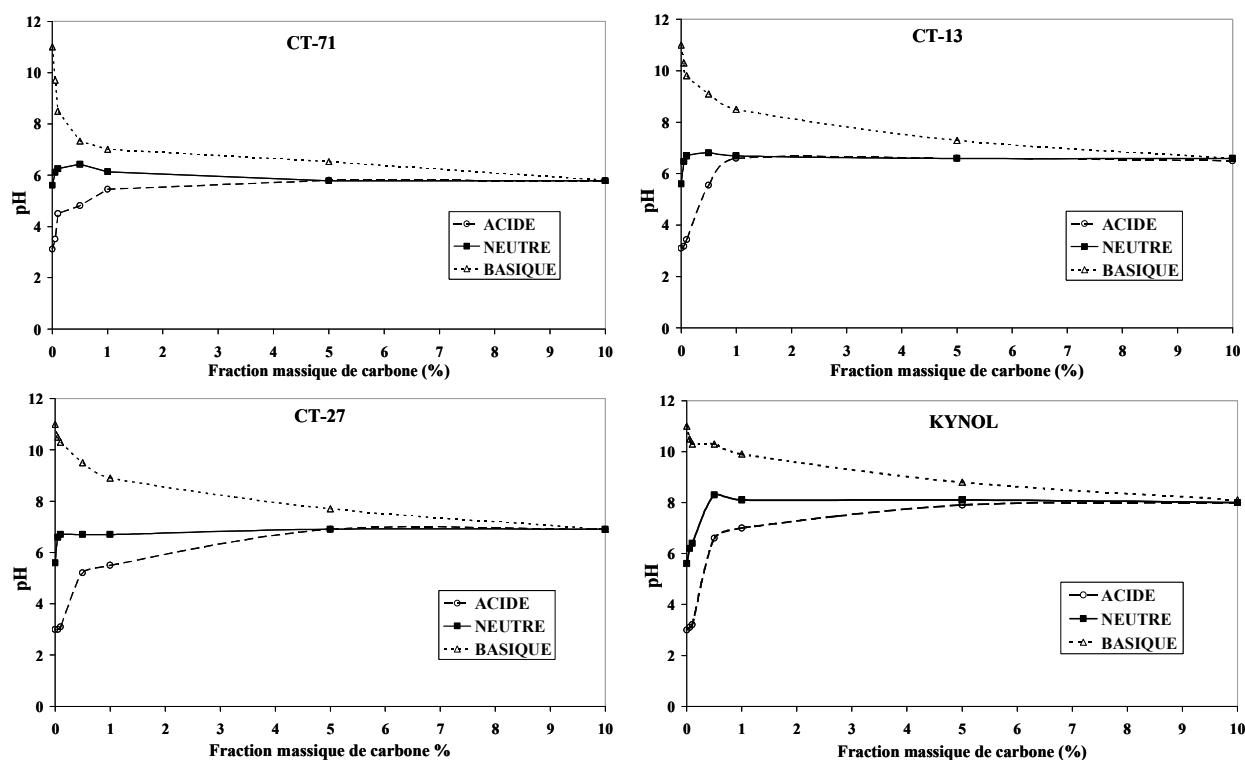


Figure 2.9 : Courbes de pH à l'équilibre en fonction de la fraction massique des différents tissus de carbone.

Cependant, cette méthode demande des quantités d'échantillon importantes (au minimum 1 g) et pour les échantillons de tissus de carbone modifiés, nous avons utilisé une variante qui permet toutefois d'obtenir avec une bonne approximation la valeur du pH de charge nulle. En effet, il est possible d'estimer le pH de charge nulle en dispersant 100 mg de tissu de carbone dans 10 ml d'une solution NaNO_3 (0.01 mol/L) et en mesurant le pH de la

solution à l'équilibre, soit au bout de 24h. Toutes les 24 h, un volume de 10 ml de la même solution de NaNO_3 est ajouté et le pH est mesuré; à nouveau quand la valeur de pH se stabilise cela correspond au pH de charge nulle.

Tissu	CT-71	CT-13	CT-27	Kynol
pH _{ZC}	5.8	6.6	6.9	8

Tableau 2.5 : pH de charge nulle des différents tissus de carbone activés.

2.2.4.2 Analyse des fonctions de surface par titrage acide-base.

L'analyse des différents types de fonctions de surface présentes à la surface d'un carbone activé (Figure 1.2, chapitre 1) peut être réalisée par titrage acide-base, soit par la méthode aujourd'hui très populaire développée par H.P. Boëhm [Boëhm H.P., 1966], soit par la méthode décrite plus récemment par C. Contescu [Contescu C., 1997] qui permet la détermination de la distribution des pK_a de surface. Ces méthodes permettent à la fois une analyse qualitative et semi-quantitative des fonctions de surface. Les analyses sont effectuées avec des échantillons de carbone activé préalablement lavés et séchés.

2.2.4.2.1 Méthode de Boëhm.

La méthode de Boëhm consiste à doser les fonctions de surface acides du carbone avec des bases de force croissantes [Boëhm H.P., 1966; Boëhm H.P., 2002].

Expérimentalement, 100 mg de tissu de carbone activé est dispersé dans 75 ml de solutions de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , NaOC_2H_5 centinormales. La solution d'éthylate de sodium est réalisée dans l'éthanol absolu. Après 24h sous agitation, sous azote, les bases sont dosées en retour par une solution de HCl également 0.01 eq/L. La quantité de NaHCO_3 consommée correspond à la quantité de groupes carboxyliques de plus faible pK_a . Le carbonate de sodium dose à la fois les carboxyles et les lactones. La soude consommée correspond à la quantité de groupes phénoliques, lactones et carboxyliques. L'éthylate de sodium permet de doser tous les groupes de surface acides, y compris les fonctions carbonyles, et la quantité de carbonyles est déterminée par différence entre l'éthylate et la soude consommées.

A l'inverse les fonctions oxygénées de surface basiques (chromènes, pyrones) sont dosées par une solution de HCl 0.01 eq/L, et le dosage en retour est effectué avec NaOH 0.01 eq/L.

Donc globalement on a :

Groupe I (groupes carboxyliques) = N_{NaHCO_3}

Groupe II (lactones) = $N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - N_{\text{NaHCO}_3}$

Groupe III (groupes phénoliques) = $N_{\text{NaOH}} - N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

Groupe IV (carbonyles) = $N_{\text{NaOC}_2\text{H}_5} - N_{\text{NaOH}}$

Fonctions basiques = N_{HCl}

Le tableau 2.5 donne les résultats des analyses pour l'ensemble des tissus avec une erreur de l'ordre de 0.1 meq/g qui correspond à l'écart entre deux mesures réalisées sur le même tissu dans les mêmes conditions.

	Nature des complexes oxygénés de surface en meq/g					
	Total Acides	Carboxyles	Lactones	Phenols	Carbonyles	Total Basiques
CT-71	1.0	0.1	0.3	0.2	0.3	1.3
CT-13	0.8	0.1	0.2	0.4	0	1.3
CT-27	1.3	0.3	0.3	0.7	0	1.0
KYNOL	0.3	0	0.2	0	0.1	0.9

Tableau 2.6 : Concentration des groupes de surface déterminée par titrage acido-basique.

Ces résultats montrent que contrairement aux tissus CT-27, CT-13 et CT-71, Kynol comporte une faible quantité de fonctions acides. CT-27 montre une plus forte concentration en groupes phénoliques et carboxyliques. Des groupes de surface basiques sont également dosés à hauteur de 1 à 1.3 meq/g. Ces fonctions oxygénées de type chromène et pyrone sont difficiles à mettre en évidence mais elles sont prises en compte dans la mesure du pH de charge nulle.

2.2.4.2.2 Distribution des pK_a .

La caractérisation de l'acidité des fonctions présentes à la surface d'un carbone activé est très complexe compte tenu de leur multiplicité et de l'influence des groupes polaires voisins. Cependant, il est possible d'évaluer la répartition des pK_a de surface en réalisant une courbe de titrage par la soude entre pH 3 et 11. En tenant compte de la force ionique, on peut calculer la quantité de protons consommés selon l'équation 2.2. Cette quantité, appelée

affinité protonique, peut être rapportée à la quantité de carbone analysé (m) selon l'équation 2.3 [Rudzinski W., 1982; Bandosz T.J., 1993] :

$$H_{\text{cons}} = V_0 \cdot ([H^+]_i - [OH^-]_i) + V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}} - (V_0 + V_t) \cdot ([H^+]_f - [OH^-]_f) \quad (\text{Equation 2.2})$$

Avec : V_0 = volume initial,

$[H^+]_i$ et $[OH^-]_i$ valeurs mesurées au départ du titrage,

$[H^+]_f$ et $[OH^-]_f$ valeurs calculées à partir du pH mesuré.

$$Q(\text{pH}) = H_{\text{cons}}/m \quad (\text{Equation 2.3})$$

Dans la courbe $Q=f(\text{pH})$, chaque point d'inflexion correspond au pK_a d'une fonctionnalité de surface donnée. Les valeurs de pK_a peuvent être déterminées en se basant sur le principe de la méthode de distribution de l'affinité protonique, développée par J. Jagiello et ses collaborateurs. Ainsi, la distribution des constantes d'acidité est déterminée en utilisant les méthodes numériques du programme SAIEUS et l'intégration des pics correspond aux quantités de groupements de surface acides associés [Jagiello J., 1995].

Expérimentalement, les mesures consistent à disperser 100 mg de tissu de carbone dans 75 ml d'une solution de NaNO_3 , 0.01 mol/L, préalablement dégazée sous flux d'azote pendant 24h. Le pH est ensuite ajusté à 3 avec une solution d' HCl 0.1 mol/L, puis la solution est dosée sous azote par une solution de soude 0.1 mol/L, avec un titrateur automatique (METHROHM, Tritino plus). Le dosage est effectué sous flux d'azote, en utilisant des incréments de volume très faibles de 0.01 ml, de manière à avoir un grand nombre de points pour la courbe $Q = f(\text{pH})$ et donc une résolution maximale. La courbe de l'évolution du pH en fonction du volume de NaOH est transformée en courbe représentant l'affinité protonique Q en fonction du pH (Figure 2.10). La déconvolution par le programme SAIEUS permet de tracer la distribution des pK_a des fonctions de surface entre pH 3 et 11 (Figure 2.10) [Jagiello J., 1995]. Les quantités de groupes de surface en mmol/g de tissu de carbone activé en fonction du pK_a des groupes considérés sont données dans le tableau 2.7.

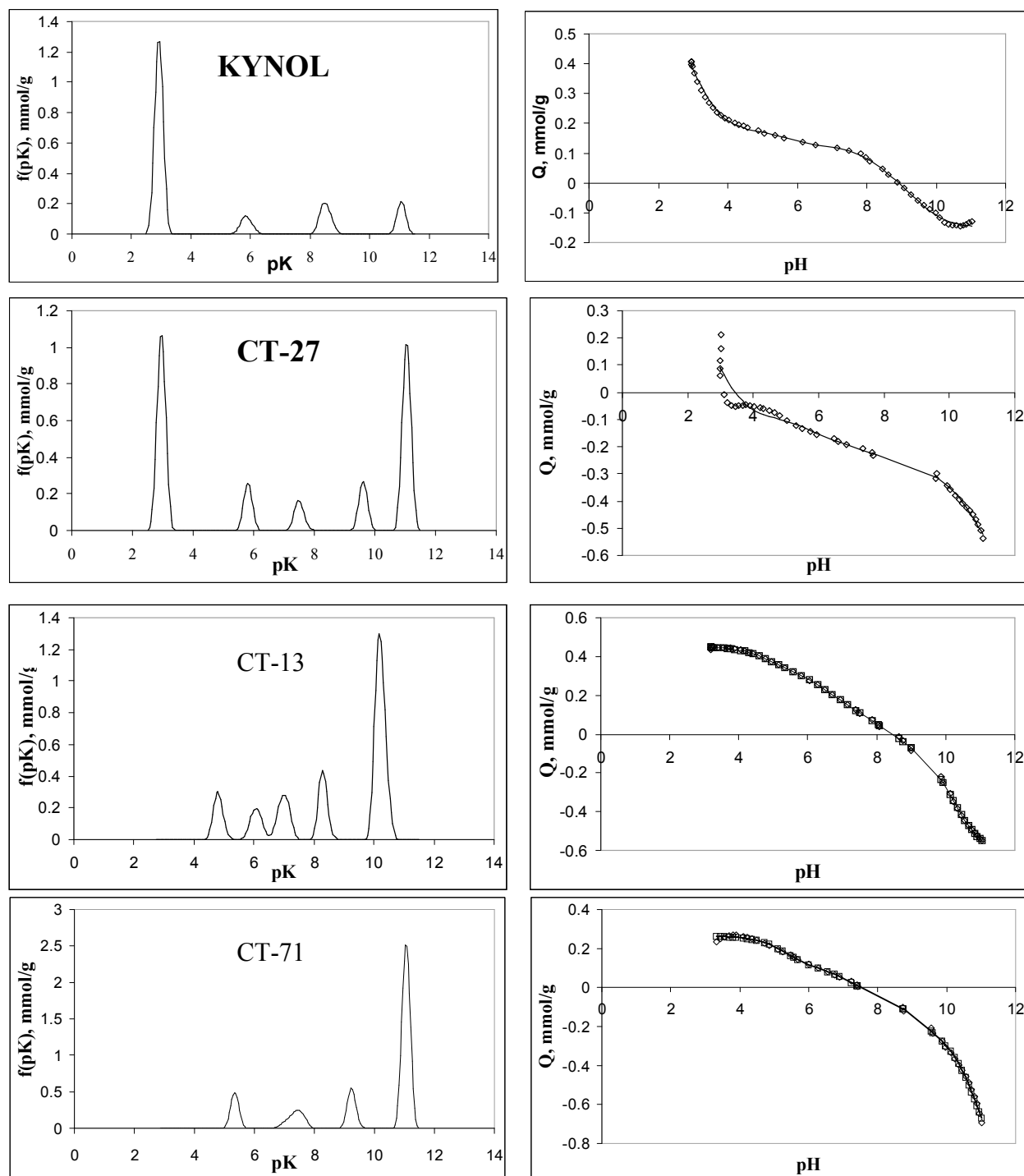


Figure 2.10 : Courbes d'affinité protonique en fonction du pH (à droite, la ligne pleine est le résultat de l'ajustement avec le programme SAIEUS) et courbes de fonction de distribution de pKa des fonctions de surface (gauche) en (mmol/g).

Tissu	Distribution pK _a (mmol/g)		
	3<pK _a < 7	7<pK _a <11	Total
CT-71	0.16	1.15	1.31
CT-13	0.73	0.36	1.09
CT-27	0.47	0.53	1.00
Kynol	0.52	0.18	0.70

Tableau 2.7 : Quantification des fonctions de surfaces selon la méthode de distribution des pK_a.

Avec CT-71 la valeur élevée obtenue pour les groupes de pK_a compris entre 7 et 11 est peut-être affectée par la présence des oxydes d'aluminium présents à la surface de ce tissu. Ce tissu contient par ailleurs la plus faible concentration en groupes carboxyliques. On constate que Kynol est le moins riche en groupes de surface, avec une prédominance des fonctions de type acide carboxylique. Les trois autres tissus possèdent une quantité de fonctions de surface plus élevée que Kynol. CT-13 est le plus riche en groupes carboxyliques et CT-71 et CT-27 les plus riches en groupes phénoliques.

Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs des pH_{ZC} déterminées précédemment pour les différents tissus (Tableau 2.5).

2.2.4.3 Désorption à température programmée (TPD).

La TPD est une technique couplée qui associe la mesure de la perte de masse et une analyse des effluents gazeux par spectrométrie de masse au cours du traitement thermique. L'appareillage utilisé est une microbalance STA 449C couplée à un spectromètre de masse de type MTA 445C de la société Netzsch. Les échantillons sont traités thermiquement jusqu'à 1000°C, avec une rampe de montée en température de 10°C/mn, sous un flux d'hélium. Le spectromètre de masse enregistre l'évolution des masses 18, 28 et 44 u.m.a., correspondant respectivement aux dégagements d'eau, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Le dosage quantitatif est effectuée en réalisant une calibration externe avec de l'oxalate de calcium dans les mêmes conditions. Les dégagements de CO₂ sont dus à la présence de groupes carboxyliques et lactones alors que les dégagements de CO proviennent de la présence de groupes phénoliques et éther [Moreno-Castilla C., 2000].

La figure 2.11 est donnée à titre d'exemple et représente les profils de dégagement de CO et CO₂ observés par traitement de CT-13 à 1000°C. Les résultats obtenus pour les échantillons CT-13, CT-27 et Kynol sont rassemblés dans le tableau 2.8.

Echantillon	Perte de masse (%) (T<1000°C)	CO ₂ (μmol/g)	CO (μmol/g)	H ₂ O (μmol/g)	O (%) (m/m)
CT-13	7.1	505	1088	393	3.9
CT-27	8.6	280	1400	340	3.7
Kynol	5.1	220	1110	200	2.8

Tableau 2.8 : Quantité de CO et de CO₂ dégagées lors d'un traitement à 1000°C, le pourcentage d'oxygène total déduit représente le pourcentage massique.

Le tissu Kynol est le moins riche en oxygène qui se trouve plutôt sous la forme de fonctions éther et phénol. Les tissus CT-13 et CT-27 contiennent à peu de choses près le même taux d'oxygène. On détecte cependant pour ces deux tissus une plus grande proportion d'oxygène sous forme de fonctions éther, quinones et phénoliques. Pour CT-13, la différence est moins prononcée, avec des concentrations non négligeables de fonctions carboxyliques et d'esters cycliques.

Les résultats obtenus coïncident avec ceux obtenus à partir des distributions de pK_a de surface et montrent que CT-13 est le plus riche en groupes carboxyliques et CT-27 le plus riche en groupes phénoliques (CT-71 n'ayant pas été analysé par TPD).

La comparaison avec les résultats de l'analyse élémentaire montre que le traitement à 1000°C ne permet pas d'éliminer tout l'oxygène présent sur une surface de carbone. En particulier l'oxygène hétérocyclique impliqué dans des fonctions éther subsiste à cette température [Figueiredo J.L., 1999].

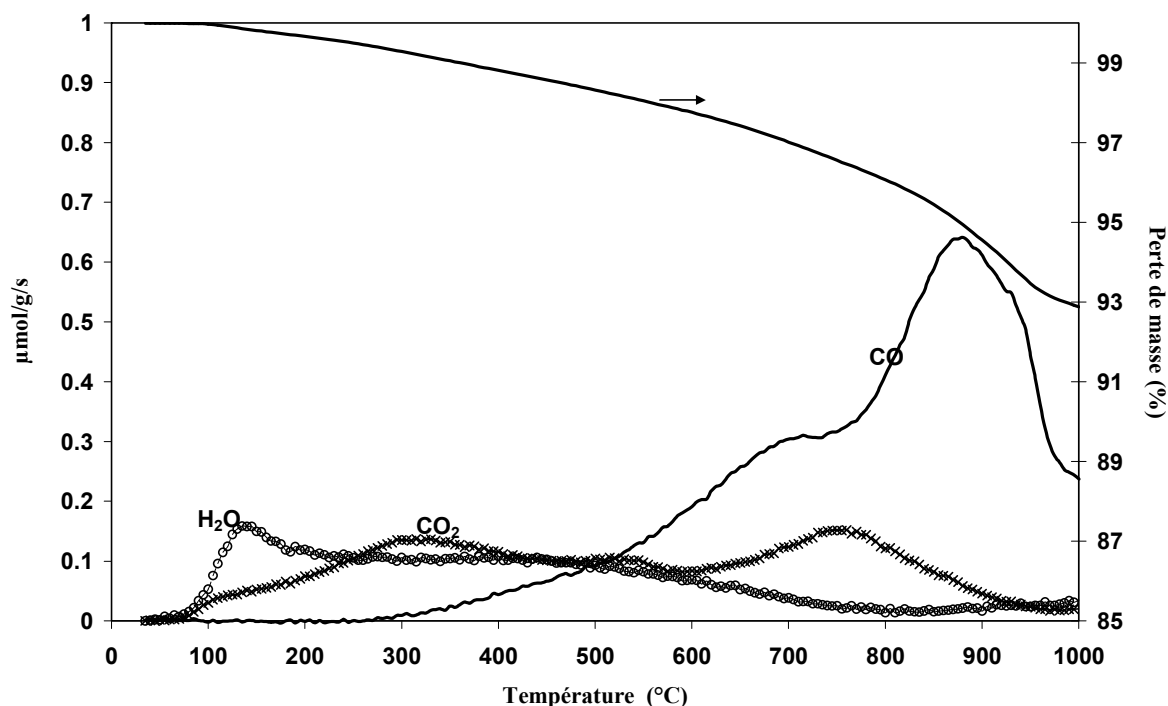


Figure 2.11 : Dégagements gazeux observés par traitement du tissu CT-13 jusqu'à 1000°C.

2.2.4.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Les caractérisations par XPS ont été réalisées au moyen d'un appareil de type Escalab 250 (VG Instruments). L'XPS est une technique de caractérisation de surface qui permet l'analyse sur une épaisseur de quelques nm (3-10 nm). Ces analyses nous ont permis de confirmer les résultats des analyses EDX en identifiant sur les tissus CT-13, CT-27 et CT-71 du zinc (Zn_{2p3} 1023 eV) et de l'aluminium (Al_{2p} 77.1 eV). Les tissus CT-27 et CT-13 comportent 0.2-0.5% atomique de zinc et 1.7-2.9% d'aluminium (0.5-1% massique). Ces éléments sont majoritairement présents sous forme d'oxydes (alumine) et sont introduits lors de l'étape d'ensimage. Le tissu CT-71 possède un taux atomique d'aluminium élevé de 13%, en accord avec les résultats d'analyse élémentaire.

Le signal C_{1s} est décomposé avec un modèle asymétrique qui tient compte des électrons de conduction du carbone avec un satellite à 289 eV. Le signal O_{1s} est décomposé en trois contributions : C-O (531.8 eV), C=O (533 eV) et H_2O adsorbée (534 eV). Les contributions Al-O sont détectées entre 530 et 531 eV et viennent se superposer à la contribution C-O, ce qui rend la déconvolution du signal O_{1s} plus délicate. Par conséquent, il est difficile de doser l'oxygène lié au carbone pour CT-71 qui contient par ailleurs de l'aluminium, lui-même lié à des atomes d'oxygène.

Contrairement aux méthodes globales comme la détermination de pH_{ZC} et les titrages en solution, l’XPS permet (ainsi que la TPD) de doser l’oxygène lié au carbone et de déduire la quantité engagée dans des fonctions de surface. Les résultats obtenus montrent que les tissus CT-13 et CT-27 contiennent des proportions en oxygène voisines, 6.8 et 8.5 % respectivement, alors que le tissu kynol n’en comporte que 2.8% (% atomiques). Ces valeurs restent cohérentes avec les valeurs de pH_{ZC} mesurées des tissus. La déconvolution des signaux $\text{O}_{1\text{s}}$ et $\text{C}_{1\text{s}}$ montre par ailleurs que pour les tissu CT-27 et CT-71 les fonctions phénoliques sont majoritaires, alors que pour CT-13 et kynol ce sont les groupes carboxyliques. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment par titrage des pK_{a} et par TPD, à la fois en ce qui concerne les quantités relatives d’oxygène détecté et les types de fonctionnalité détectées sur les différents tissus.

Tissu	%	%	%	% at.	O _{1s}		C _{1s}				
	at. Al	at. Zn	at. O total	O lié à C	O lié au carbone		C-C 284.6 eV	C-OH 285.9 eV	C=O 287.3 eV	O-C=O 288.8 eV	Satellite 289 eV
					C=O	C-O					
					531.8 eV	533 eV					
CT-71	12.6	0.5	32.6	13.2	6.3	6.5	44.3	3.8	1.8	1.8	3.7
CT-13	2.88	0.15	11.3	6.8	4.9	3.1	74.0	2.9	1.7	1.8	5.1
CT-27	1.7	0.5	11.5	8.5	3.3	6.1	78.3	3.6	1.3	1.7	3.1
Kynol	0	0	2.8	2.8	1.6	1.2	86.4	1.1	1.0	0.4	8.3

Tableau 2.9 : Dosage des fonctions oxygénées de surface des tissus de carbone par XPS, les valeurs exprimées sont des pourcentages atomiques.

2.2.4.5 Conclusions.

La corrélation des techniques de caractérisation utilisées nous permet d’avoir un aperçu des caractéristiques physico-chimiques des quatre tissus de carbone activé utilisés au cours de ce travail. Toutefois, une stricte corrélation reste difficile à établir, et démontre la difficulté de caractériser ces matériaux qui présentent manifestement des hétérogénéités. Par ailleurs, il est toujours très délicat de comparer des techniques lorsqu’elles ne mesurent pas tout à fait la même chose. La présence de zinc et d’aluminium résultant de l’ensimage textile ne fait que compliquer la caractérisation des adsorbants (surtout CT-71) utilisés au cours de ce travail.

En effet, si l'analyse par XPS est effectuée sous ultraviolette en l'absence d'électrolyte, la méthode par dosage potentiométrique est réalisée en solution et enfin les analyses TPD dosent des espèces gazeuses issues de la décomposition des groupes de surface et. Par ailleurs, l'XPS est une technique de surface, alors que les autres méthodes analytiques sont globales et analysent une plus grande quantité d'échantillon. C'est pour cette raison que les taux d'oxygène évalués par XPS sont supérieurs à ceux déduits de l'analyse élémentaire ou de la TPD.

Néanmoins, les résultats obtenus convergent et montrent que les tissus peuvent être classés par ordre croissant de leur teneur en groupes de surface comme suit : Kynol < CT-27 < CT-13 < CT-71. Quantitativement, le tissu Kynol présente une concentration en groupes de surface deux fois plus faible que CT-71. Les résultats extraits des analyses TPD, XPS montrent que les tissus CT-13 et CT-27 présentent des quantités totales en groupes de surface quasi-équivalentes. Globalement, le tissu le plus riche en groupes phénoliques est CT-71, suivi de près par CT-27, puis CT-13 et enfin Kynol. Le tissu le plus riche en groupes carboxyliques est CT-13, suivi par CT-27 et enfin Kynol et CT-71.

2.3 Modifications de la fonctionnalité de surface des carbones activés.

2.3.1 Méthodes d'oxydation chimique.

2.3.1.1 Oxydation à l'acide nitrique.

Deux procédés d'oxydation avec l'acide nitrique ont été utilisés, le premier en mélangeant 100 mg de tissu de carbone avec 50 ml d'acide nitrique concentré à température ambiante, sous agitation pendant trois heures. Les échantillons sont référencés CT-13-Anc, CT-27-Anc.

La seconde procédure consiste à mélanger 3.5 g de tissu de carbone activé avec 100 ml d'acide nitrique à 10 mol.L⁻¹ à reflux à 80°C pendant 2h30. Cette méthode a été appliquée à l'échantillon CT-13. A partir de l'échantillon oxydé (référéncé CT-13-An10M) on cherche à obtenir une gamme d'échantillons avec des taux d'oxygène variables sans changer la texture poreuse. Pour cela, des traitements thermiques sous azote (200 ml/mn) sont réalisés à des températures comprises entre 300 et 900°C, avec une vitesse de montée en température de 5°C/min, pendant deux heures. Les pertes de masse observées sont données à titre indicatif dans le tableau 2.10. Ensuite, les échantillons subissent des lavages successifs avec de l'eau

distillée pendant 48 h, sont séchés dans une étuve sous vide primaire à 120°C et sont stockés dans un dessiccateur.

Echantillon	T°C	$\Delta m/m$ (%)
CT-13An300	300	10.6
CT-13An600	600	20.9
CT-13An900	900	26.5

Tableau 2.10: Pertes de masse observées lors du traitement thermique de CT-13-An10M.

2.3.1.2 Oxydation au peroxyde d'hydrogène et au persulfate d'ammonium.

L'oxydation à l'eau oxygénée est réalisée à température ambiante avec une solution à 30% soit 9 mol/L, pendant 18 heures, en plongeant 500 mg de tissu dans 10 mL de cette solution. Cette oxydation est par ailleurs très exothermique. Les échantillons traités sont référencés CT-13-HP, CT-27-HP.

L'oxydation au persulfate d'ammonium est réalisée avec une solution saturée de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans l'acide sulfurique 1 mol/L, pendant 24 heures, en immergeant 500 mg de tissu de carbone dans 10 mL de la solution oxydante, à température ambiante. Les échantillons ainsi oxydés sont référencés CT-13-AP, CT-27-AP.

De la même manière, les échantillons subissent des lavages successifs avec de l'eau distillée à 100°C pendant 24 h au moyen d'un extracteur Soxhlet, et sont séchés dans une étuve sous vide primaire à 120°C puis stockés dans un dessiccateur.

2.3.2 Caractérisation des tissus de carbone modifiés.

2.3.2.1 Caractérisation de la nanotexture par adsorption de gaz.

Le tableau 2.11 rassemble les résultats d'analyse microtexturale des tissus de carbone modifiés, obtenus par adsorption d'azote et de dioxyde de carbone.

On note que l'oxydation a pour effet de diminuer la surface spécifique et le volume microporeux des tissus de carbone. Cette tendance s'explique par la destruction de parois de pores lors de l'oxydation ainsi que par le blocage des micropores étroits par les fonctions oxygénés de surface introduites [Moreno-Castilla C., 1998].

Cet effet reste modéré, voire négligeable, lorsque l'oxydation est réalisée avec de l'acide nitrique concentré à température ambiante ou avec du peroxyde d'hydrogène. L'oxydation avec du persulfate d'ammonium modifie très significativement la nanotexture poreuse des tissus en réduisant considérablement le volume microporeux. Ce type d'oxydation semble par ailleurs opérer jusqu'au cœur de la porosité du matériau puisque le volume des ultramicropores voit sa valeur réduite des deux tiers. Plus précisément, les plus petits des ultramicropores ne sont pas affectés puisqu'il subsiste une ultramicroporosité après oxydation. Là encore, le blocage des pores par les fonctions oxygénées de surface introduites est à l'origine de la réduction du volume microporeux ainsi que la destruction des parois de pores lors de la consommation du carbone lors de l'oxydation chimique.

L'oxydation modérée des tissus avec une solution d'acide nitrique à 10 mol.L⁻¹ suivie de traitements thermiques, à des températures comprises entre 300 et 600°C, permet de constituer une gamme de matériaux avec des taux d'oxygène variables mais avec des caractéristiques nanotexturales équivalentes, et tout en conservant une surface spécifique (1000 m²/g) et un volume microporeux (0.41 cm³/g) élevés.

Tissu	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} cm ³ /g	V _{micro} cm ³ /g	V _{méso} cm ³ /g	V _{CO2} cm ³ /g
CT-13	1350	0.85	0.56	0.26	0.48
CT-13-Anc	1249	0.87	0.49	0.33	0.47
CT-13-HP	934	0.60	0.41	0.14	0.43
CT-13-AP	56	0.08	0	0.08	0.17
CT13-An10M	894	0.56	0.38	0.05	0.40
CT-13An300	979	0.62	0.42	0.15	0.43
CT-13An600	1039	0.67	0.41	0.21	0.41
CT-13An900	936	0.56	0.41	0.18	0.37
CT-27	1130	0.75	0.43	0.20	0.45
CT27-Anc	1040	0.75	0.41	0.30	0.47
CT-27-HP	948	0.60	0.42	0.14	0.44
CT-27-AP	46	0.07	0	0.07	0.16

Tableau 2.11 : Caractéristiques de la nanotexture poreuse des tissus de carbone modifiés.

2.3.2.2 Caractérisation de la fonctionnalité de surface par XPS et titrage potentiométrique.

Après modification par oxydation, les tissus de carbone CT-13 et CT-27 ont été caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X. Pour le tissu CT-13 oxydé, la distribution des pK_a de surface a été suivie par titrage potentiométrique.

Pour le tissu CT-27, les taux d'oxygène détectés par XPS (pourcentages atomiques) après oxydation avec de l'acide nitrique concentré, du peroxyde d'hydrogène, et du persulfate d'ammonium sont respectivement de 8.5, 12.4 et 25 % (Tableau 2.12). On note que l'oxydation à l'acide nitrique a pour seul effet d'augmenter la quantité de groupes carboxyliques et carbonyles. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène permet d'introduire une quantité importante de groupes oxygénés de tous types, carboxyliques et phénoliques [Moreno-Castilla C., 1995]. L'oxydation avec le persulfate d'ammonium conduit à des matériaux fortement oxydés avec une sélectivité plutôt orientée vers la formation de groupes carboxyliques.

Tissu	% at. Oxygène	O _{1s}		C _{1s}			
		C=O	C-O	C-C	C-OH	C=O	O-C=O
		531.8 eV	533 eV	284.6 eV	285.9 eV	287.3 eV	288.8 eV
CT-27	8.5	3.3	6.1	78.3	3.6	1.3	1.7
CT-27-anc	15.2	9.0	6.2	77	5.4	2.1	1.5
CT-27-HP	12.4	4.0	8.4	77	3.6	0.3	1.1
CT-27-AP	25	10.5	14.5	61	4.3	1.9	6.7

Tableau 2.12: Dosage par XPS des fonctions oxygénées de surface pour le tissu CT-27 après oxydation. Les valeurs sont exprimées en pourcentages atomiques.

Les mêmes tendances sont observées pour le tissu CT-13 oxydé (Figure 2.12, Tableau 2.13). Les taux d'oxygène détectés par XPS après oxydation avec de l'acide nitrique concentré, du peroxyde d'hydrogène, et du persulfate d'ammonium sont respectivement de 12.5, 15.4 et 23.2 % (pourcentages atomiques). L'oxydation au persulfate d'ammonium introduit une grande quantité de fonctions de surface de tous types, mais détruit en grande partie la porosité du carbone activé. L'oxydation avec le peroxyde d'hydrogène incorpore essentiellement des groupes phénoliques et l'acide nitrique des fonctions carboxyliques.

Pour la série d'échantillons obtenue à partir du CT-13 oxydé par l'acide nitrique 10 mol.L⁻¹ (CT-13An10M) par traitements thermiques à 300, 600 et 900°C, les pourcentages atomiques d'oxygène sont respectivement de 10.3, 6.6 et 5.4% (Tableau 2.13). Etant donné que les groupes phénoliques, dont les pK_a sont les plus élevées (10-12), se décomposent à plus haute température que les groupes carboxyliques, le tissu CT-13An900 conserve une très faible quantité de groupes de surface, essentiellement de type phénol.

Tissu	O _{1s}			C _{1s}			
	% at.	C=O	C-O	C-C	C-OH	C=O	O-C=O
	Oxygène	531.8 eV	533 eV	284.6 eV	285.9 eV	287.3 eV	288.8 eV
CT-13	6.8	4.9	3.1	74	2.9	1.7	1.8
CT-13-anc	12.5	8.6	3.9	74	5.8	0.2	1.4
CT-13-HP	15.4	8.1	7.3	68	5.1	2.1	2.0
CT-13-AP	23.2	13.1	10.1	55	4	5.7	8.7
CT-13An10M	12.1	3.8	8.3	73	5.7	2.2	1.5
CT13An300	10.3	3.7	6.6	75	9.0	1.4	1.5
CT13An600	6.6	2.7	3.9	73	6.1	2.5	1.6
CT13An900	5.4	2.0	3.4	81	5.0	0.9	0.9

Tableau 2.13 : Dosage par XPS des fonctions oxygénées de surface pour le tissu CT-13 après oxydation. Les valeurs sont exprimées en pourcentages atomiques.

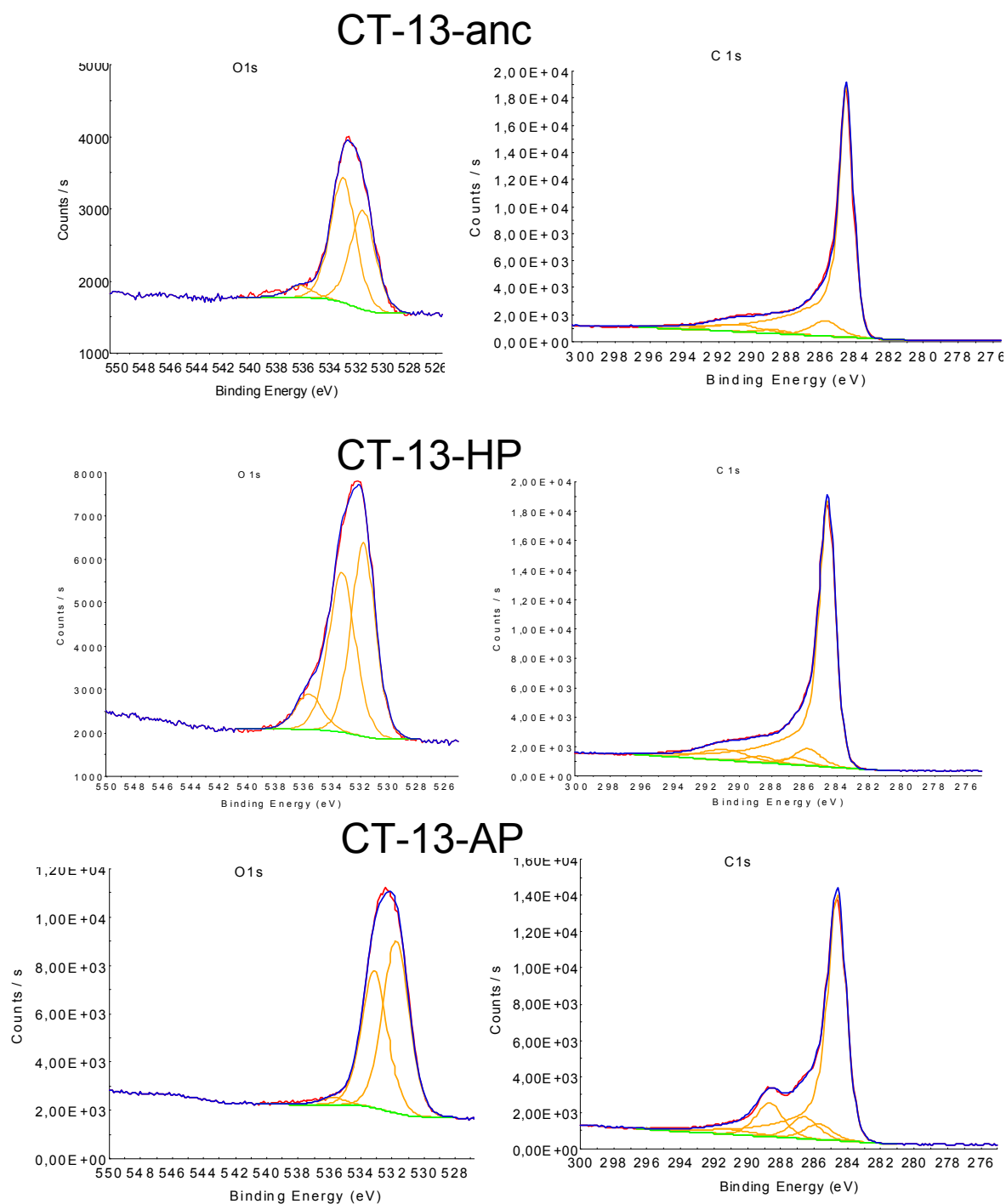


Figure 2.12 : Spectres XPS, signal O_{1s} (gauche) et C_{1s} (droite) des tissus CT-13 oxydés.

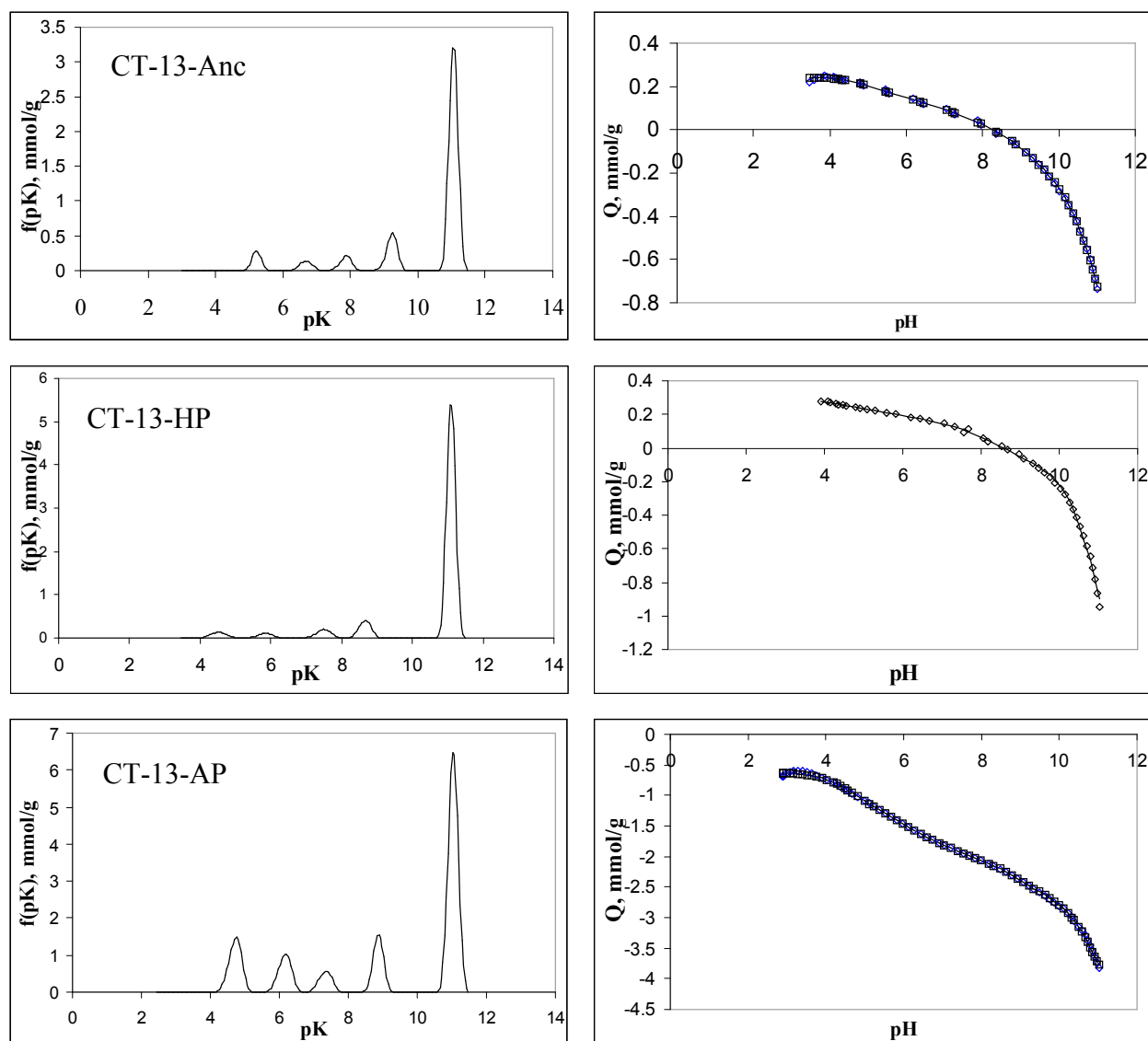


Figure 2.13 : Caractérisation de la distribution des pKa de surface pour le tissu CT-13 après oxydation.

Les résultats obtenus par titrage acide-base convergent avec ceux déduits de l'analyse XPS (Figure 2.13; Tableau 2.14). En particulier, les différentes courbes de distribution de pK_a des tissus obtenus par oxydation de CT-13 montre un accroissement significatif du nombre total de groupes de surface. L'oxydation par H_2O_2 montre plutôt une sélectivité en faveur de la formation de groupes phénoliques, alors que l'oxydation avec le persulfate d'ammonium introduit tous types de groupements de surface et en grandes quantités.

En ce qui concerne la série constituée par CT-13An300, CT-13An600, CT-13An900, l'évolution des courbes de distribution des pK_a de surface montre que plus la température de traitement est importante plus le matériau s'appauvrit en groupes de surface, en commençant par les fonctions carboxyliques de plus faible pK_a . Ainsi, ces matériaux possèdent des

différences significatives de composition en groupes oxygénés, CT-13An900 étant trois fois moins riche en fonctions oxygénées acides et en groupes carboxyliques que CT-13An300.

Enfin, les valeurs de pH_{ZC} des différents matériaux obtenus par oxydation sont en accord avec les taux d'oxygène détectés par XPS ainsi qu'avec les quantités de fonctions dosées par titrage acide-base. Le matériau CT-13An300 a un caractère acide marqué comme en témoigne sa faible valeur de pH_{ZC} de 4.9 alors que pour CT-13An900 la valeur de pH_{ZC} élevée indique que le matériau est plutôt basique et est quasiment dépourvu de fonctions acides de surface. On remarque que le matériau CT13-An-10M, pourtant moins riche en oxygène que CT13-HP, présente une valeur de pH_{ZC} plus faible que ce dernier mais qui s'explique par sa forte proportion en acides carboxyliques de faible pK_a .

Echantillon	pH_{ZC}	Distribution pK_a mmol/g		
		$pK_a < 7$	$pK_a > 7$	Total
CT-13	6.6	0.73	0.36	1.09
CT13-Anc	6.3	0.16	1.38	1.54
CT13-An-10M	4.3	0.65	0.70	1.35
CT-13An300	4.9	0.53	0.54	1.07
CT-13An600	7.2	0.18	0.30	0.48
CT-13An900	8.2	0.16	0.20	0.36
CT13-HP	5.9	0.11	1.99	2.10
CT13-AP	3.2	1.15	3.21	4.36

Tableau 2.14 : Caractérisation des fonctions de surface présentes sur le tissu de carbone CT-13 après oxydation selon la méthode de distribution des pK_a .

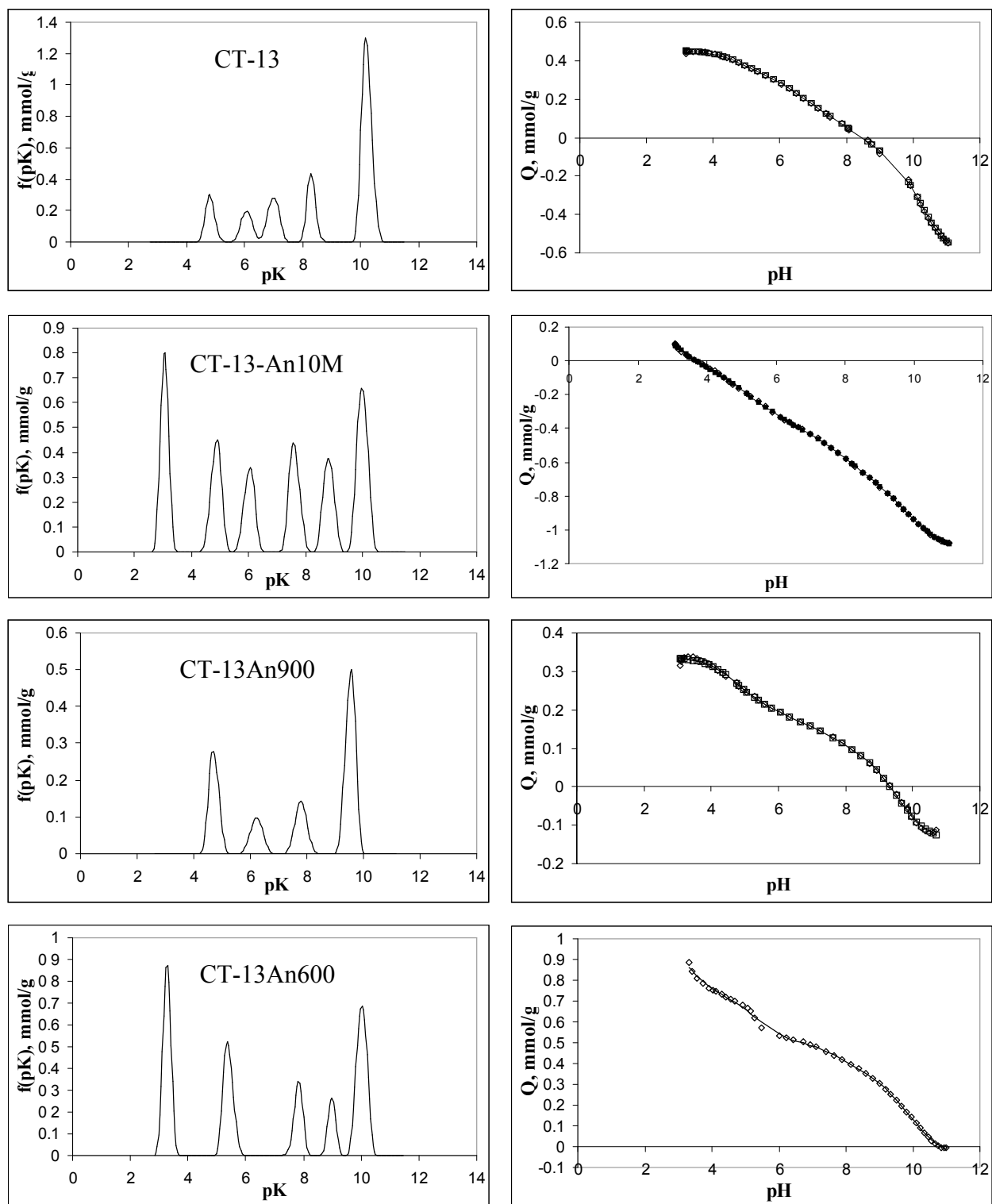


Figure 2.14 : Caractérisation de la distribution des pK_a de surface pour le tissu CT-13 après oxydation à l'acide nitrique puis traitements thermiques.

2.4 Conclusions.

La concentration de bentazone en solution dans l'eau est facilement suivie par spectroscopie UV. Cet adsorbat présente tantôt une forme neutre ($\text{pH} < 3.3$) tantôt une forme anionique ($\text{pH} > 3.3$) et la modulation du pH de la solution devrait nous permettre de comprendre le rôle des interactions dispersives au cours du processus d'adsorption chimique.

Les différentes techniques d'investigation employées nous ont permis de caractériser finement les matériaux adsorbants utilisés au cours de cette étude. Notamment, l'adsorption physique de gaz permet d'établir précisément la distribution en taille de pores des différents tissus de carbone activé. Ainsi, parmi les tissus, Kynol se positionne dans la catégorie des microporeux avec une distribution assez étroite autour de 1 nm. Les trois autres matériaux sont plutôt micro-mésoporeux avec pour CT-71 un volume mésoporeux très important.

Toutefois, il apparaît clairement qu'une stricte corrélation entre les différentes techniques de caractérisation de la fonctionnalité de surface n'est pas établie dans la mesure où elles ne sont pas toutes réalisées dans les mêmes conditions. Globalement, on est en mesure de classer les différents matériaux par acidité croissante ($\text{Kynol} < \text{CT-27} < \text{CT-13} < \text{CT-71}$), Kynol se démarquant par son caractère hydrophobe plus prononcé et un taux d'oxygène au moins deux fois plus faible que les autres matériaux. A l'inverse, CT-71 se démarque par son taux d'oxygène plus élevé. CT-71 est le plus riche en groupes phénoliques (suivi de près par CT-27) et CT-13 le plus riche en groupes carboxyliques.

La modification de nos matériaux par oxydation chimique permet l'introduction de groupes de surface supplémentaires, ce qui permettra par la suite au cours du chapitre 3 de mieux cerner leur rôle dans les mécanismes d'adsorption de la bentazone en fonction du pH de la solution. En particulier, le poids des interactions électrostatiques pourra être établi grâce à la comparaison des comportements des matériaux adsorbants bruts et enrichis en oxygène. L'analyse élémentaire, TPD, l'XPS et les techniques basées sur le titrage acido-basique nous ont permis d'avoir un aperçu des caractéristiques physico-chimiques de surface des différents tissus de carbone activé, d'identifier les complexes oxygénés de surface et de les doser grossièrement.

Références bibliographiques :

Ayranci E., Hoda N., Adsorption of bentazon and propanil at the high area activated carbon-cloth, *Chemosphere*, **2004**, 57, p. 755-762.

Bandosz T. J., Jagiello J., Contescu C., Schwarz J.A., Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions, *Carbon*, **1993**, 31, p. 1187.

Bleda-Martínez M.J., Pérez J.M., Linares-Solano A., Morallón E., Cazorla-Amorós D., Effect of surface chemistry on electrochemical storage of hydrogen in porous carbon materials, *Carbon*, **2008**, 46(7), p. 1053-1059.

Boehm H.P., Chemical Identification of Surface Groups, *Advance in catalysis*, **1966**, 16, p.179-274.

Boehm H.P., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, **2002**, 40, p.145-149.

Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, p. 309-319.

Contescu A., Contescu C., Putyera K., Schwarz J.A., Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration, *Carbon*, **1997**, 35(1), p. 83-94.

Do D.D., Ustiniv E.A., Do H.D., *Adsorption by Carbons*, E.J. Bottani and J.M.D. Tascon (ed), Elsevier, **2008**, Porous texture characterization from gas-solid adsorption, ch.11, p.239-270.

Dousset S., Bahut M., Andreux F., Schiavon M., Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils, *J. Environ. Qual.*, **2004**, 33, 294-301.

Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, **1999**, 37, p.1379-1389.

Jagiello J., Bandosz T.J., Putyera K., Schwarz J. A., Determination of proton affinity distributions for chemical systems in aqueous environments using a stable numerical solution of the adsorption integral equation, *J. Coll. Int. Sci.*, **1995**, 172, p. 341-346.

Moreno-Castilla C., Ferro-Garcia M.A., Joly J.P., Bautista-Toledo, Carasco-Marin F., Riveira-Utrilla J., Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide and ammonium peroxydisulfate treatments, *Langmuir*, **1995**, 11, p. 4386-4392.

Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Maldonado-Hodar F.J., Riveira-Utrilla J., Effects of non-oxidant and oxidant acid treatment on the surface properties of an activated carbon with very low ash content, *Carbon*, **1998**, 36(1-2), p. 145-151.

Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F., Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, **2000**, 38(5), p. 1995-2001.

Noh J.S. and Schwarz J.A., *Carbon*, **1990**, 28(5), p. 675-682.

Rudzinski W., Jiagello J., Grillet J., Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption, *J. Coll. Int. Sci.*, **1982**, 87, p. 478-491.

CHAPITRE 3

Etude de l'adsorption de la bentazone sur les tissus de carbone activé

Chapitre 3 : Etude de l'adsorption de la bentazone sur les tissus de carbone activé

Introduction

Avant d'explorer les possibilités de régénération des tissus de carbone activé saturés en Bentazone par voie électrochimique, il est primordial d'étudier ce qui conditionne l'adsorption de ce polluant à la surface des tissus.

Les isothermes d'adsorption ont donc été établies à différents pH afin de comprendre les rôles respectifs des interactions dispersives et électrostatiques. Par ailleurs, le rôle de la porosité a été évalué par des expériences d'adsorption d'azote avant et après adsorption de bentazone.

L'étude de la cinétique d'adsorption de bentazone sur les tissus bruts et modifiés par oxydation et traitement thermique permet véritablement d'identifier le rôle des différents types d'interactions et de quantifier leurs effets.

3.1 Méthodes expérimentales de réalisation des isothermes et des cinétiques d'adsorption.

Solutions électrolytiques

Les solutions de bentazone à 20 ppm ont été préparées par pesée. Les équilibres et cinétiques d'adsorption ont été réalisés soit en milieu Na_2SO_4 0.01 mol/L (pH 6), sel qui sert par ailleurs d'électrolyte support dans les expériences sous polarisation décrites au chapitre IV, soit dans des milieux tamponnés à pH 2 et 8 (Tableau 3.1). Pour les adsorptions réalisées à pH 12, une solution de soude 0.01 mol/L a été préparée. Rappelons que le pK_a de la bentazone est de 3.3.

pH de la solution	Nature du sel et concentration	
2	HCl 0.2 mol/L	KCl 0.2 mol/L
6	Na_2SO_4 0.01 mol/L	
8	KH_2PO_4 Na_2HPO_4	$6.67 \cdot 10^{-2}$ mol/L $6.67 \cdot 10^{-2}$ mol/L
12	NaOH 0.01 mol/L	

Tableau 3.1 : Electrolytes utilisés pour les équilibres et cinétiques d'adsorption.

Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées selon la technique dite de « batch analysis ». Des morceaux de tissus de carbone activé, préalablement lavés et séchés, de masses variables (de 2 à 80 mg), sont placés dans une solution de bentazone. La concentration en pesticide est fixée à 20 mg/L et le volume de la solution est de 50 ml. Le pH est modulé à l'aide des différentes solutions tampons. Les échantillons sont placés sous agitation à 23°C (+/- 2°C) pendant 72 heures, qui est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour l'ensemble des tissus. Des tests préliminaires ont effectivement montré que la concentration en pesticide reste inchangée au-delà de 48 heures de contact avec le tissu de carbone activé. Les concentrations en Bentazone en solution à l'équilibre sont mesurées par spectroscopie dans le visible à 224 (forme anionique) ou 215 nm (forme neutre), dans des cuves en quartz de trajet optique de 2 ou de 10 mm. La quantité de pesticide adsorbée à l'équilibre par masse de carbone Q_e est calculée par différence selon l'équation 3.1:

$$Q_e \text{ (mg/g)} = V \cdot (C_0 - C_e) / m \quad \text{(Equation 3.1)}$$

où V est le volume de solution de pesticide, C_0 et C_e sont respectivement les concentrations en solution initiales et à l'équilibre en mg/l et m est la masse de tissu de carbone activé en g.

Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont réalisées sur des tissus de carbone préalablement découpés, pesés puis imprégnés par la solution support (sans bentazone) pendant une durée minimale de 24 heures. De cette façon, la surface poreuse est parfaitement mouillée par le solvant [Ayranci E., 2001]. Ensuite, les disques de tissus sont fixés à l'aide d'un fil de nylon sur un support en téflon et plongés dans la solution contenant la bentazone, sous agitation constante. Un système BIOTEK de type «sipper», muni d'une cuve en quartz à circulation reliée à une pompe péristaltique, permet de mesurer la diminution de la concentration de bentazone *in situ*, sans faire de prélèvement et de manière semi-automatique. Pendant la première heure, les mesures sont effectuées toutes les dix minutes, puis toutes les trente minutes. Au bout de huit heures, les mesures sont effectuées toutes les heures.

3.2 Modèles d'interprétation des isothermes et des cinétiques d'adsorption.

3.2.1 Isothermes d'adsorption.

Les données d'adsorption ont été analysées avec les modèles bien connus de Langmuir et Freundlich, qui permettent de déterminer les paramètres associés au processus d'adsorption [Langmuir I., 1918; Freundlich H.M.F., 1906].

Les équations de Langmuir (équation 3.2) et Freundlich (équation 3.3) peuvent être linéarisées de la manière suivante :

$$Q_e = Q_m \cdot (K_L C_e / (1 + K_L C_e)) \quad \text{ou} \quad C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(K_L \cdot Q_m) \quad (\text{Equation 3.2})$$

$$Q_e = K_F + C_e^{1/n} \quad \text{ou} \quad \ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (\text{Equation 3.3})$$

C_e et Q_e représentent respectivement la concentration de bentazone à l'équilibre en solution et la quantité adsorbée à la surface du solide.

Le développement de la représentation de Langmuir, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur les hypothèses suivantes : la surface du solide est uniforme, l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche, et la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide. Q_m est la capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir et K_L est une constante liée à la chaleur d'adsorption.

Le développement de la représentation de Freundlich, pour une isotherme d'adsorption chimique, est basé sur l'adsorption multicouche. K_F est la constante de Freundlich et représente la capacité d'adsorption. $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1. Il rend compte de la nature et de la force d'interaction lors de l'adsorption, mais également de l'hétérogénéité des sites d'adsorption. Plus la valeur de $1/n$ est proche de 0, plus la surface d'adsorption est hétérogène. Contrairement au modèle de Langmuir, la chaleur d'adsorption diminue logarithmiquement avec le taux de recouvrement de la surface du solide. Par ailleurs, le facteur R_L , calculé selon l'équation 3.4, est une constante d'équilibre sans dimension et permet de mesurer l'efficacité de l'adsorption [Bayat B., 2002].

$$R_L = 1 / (1 + (K_L \cdot C_0)) \quad (\text{Equation 3.4})$$

K_L est la constante de Langmuir en $L.mg^{-1}$. C_0 est la concentration initiale en polluant en $mg.L^{-1}$. La valeur de R_L indique si l'isotherme est irréversible ($R_L=0$), favorable ($0<R_L<1$), linéaire ($R_L=1$) ou défavorable ($R_L>1$).

3.2.2 Cinétiques d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption de bentazone en fonction du temps, aux différentes valeurs de pH, peuvent être analysées selon les trois modèles suivants : la cinétique du premier ordre, la cinétique du second ordre, et la cinétique de diffusion intraparticulaire.

Le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren est exprimé selon l'équation 3.5, où k_1 est la constante de vitesse en min^{-1} [Lagergren S.K., 1898]. Le modèle de pseudo-second ordre suit l'équation 3.6 dans laquelle k_2 est la constante de vitesse en $g.mg^{-1}.min$ [Ho Y.S., 1999]. L'équation de diffusion intraparticulaire est décrite selon l'équation 3.7 où k_i est la constante de diffusion intraparticulaire en $g^{-1}.mg.min^{0.5}$ [Weber W.J., 1963]. Le mécanisme de transport intraparticulaire peut résulter de la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des pores remplis de solvant et/ou de la diffusion de surface de l'adsorbat dans la phase adsorbée.

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 / 2.303) t \quad \text{(Equation 3.5)}$$

$$t / q_t = 1 / (k_2 . q_e^2) + t / Q_e \quad \text{(Equation 3.6)}$$

$$q_t = k_i . t^{0.5} \quad \text{(Equation 3.7)}$$

Q_e et Q_t sont respectivement les quantités de bentazone adsorbées à l'équilibre et à l'instant t .

Par ailleurs, il apparaît très intéressant de comparer la quantité de bentazone adsorbée M (équation 8) au bout d'un temps donné et de calculer le taux de recouvrement du carbone activé θ à cet instant (équation 9).

$$M = (C_0 - C_t) . V / S . m \quad \text{(Equation 3.8)}$$

$$\theta = [(C_0 - C_t) . V . N_A . 100] / (4.10^{19} . S . m) \quad \text{(Equation 3.9)}$$

C_0 et C_t sont respectivement les concentrations en pesticide au début et à un temps donné de d'adsorption. V est le volume de la solution, m la masse de carbone activé et N_A le nombre d'Avogadro. Le coefficient 4.10^{19} est le nombre moyen d'atome de carbone par m^2 de surface déterminé par le rayon atomique du carbone [Ayranci E., 2004].

3.3 Isothermes d'adsorption de la bentazone sur les différents tissus de carbone activé.

3.3.1 Caractéristiques des isothermes.

L'établissement des isothermes d'adsorption constitue la première étape lors d'une étude d'adsorption. Le phénomène d'adsorption se traduit par la formation d'un gradient de concentration d'un soluté près de l'interface solide-liquide. La forme d'une isotherme d'adsorption d'une espèce en solution résulte de la superposition des interactions soluté-soluté, soluté-solvant, soluté-surface et surface-solvant. Dans le cas des solutions aqueuses, il est établi que la situation est très complexe parce que l'eau peut elle-même être réactive et se présenter sous différentes formes H_2O , H_3O^+ ou OH^- , à des concentrations variant en fonction du pH [Radovic L. R, 2001]. Par ailleurs, l'adsorption est très souvent réalisée en présence d'un sel, qui permet de travailler en milieu tamponné, mais qui peut influencer le processus d'adsorption. En conséquence, l'étude de l'adsorption d'une espèce en solution nécessite le contrôle du pH de travail, de la force ionique et de la température. Rappelons aussi que le soluté ne s'adsorbe pas seulement parce qu'il interagit avec la surface du solide mais aussi parce que le solvant peut le rejeter. De plus, la surface du carbone activé n'est pas un paramètre simple à prendre en considération dans la mesure où elle est généralement très hétérogène. Par ailleurs, lorsque l'adsorbat présente plusieurs types de fonctionnalités et une taille importante, une bonne connaissance de la fonctionnalité de surface du carbone activé et de l'accessibilité de son réseau poreux sont indispensables à la compréhension du mécanisme d'adsorption.

L'allure de l'isotherme d'adsorption renseigne donc sur la nature des interactions qui entrent en jeu lors du processus d'adsorption. Parmi les dix-huit types d'isothermes répertoriés dans la classification de Giles [Giles C.H., 1960; 1974], on distingue deux formes typiques, la forme décrite par Langmuir L et la forme sigmoïde S (Figure 3.1). La concavité rencontrée au début de la courbe de type S provient des interactions latérales entre les molécules de soluté.

Les isothermes d'adsorption de bentazone réalisées sur le tissu Kynol à une concentration de 20 mg/L, à 25°C, à pH 2, 6 et 8 sont présentées dans la figure 3.2, ainsi que les ajustements selon Langmuir et Freundlich. Pour les tissus CT-71, CT-13 et CT-27 les isothermes et leurs ajustements sont rassemblées dans l'annexe (p. 129), respectivement dans les figures A.1, A.2, A.3. Le traitement des données expérimentales selon les modèles de Langmuir et Freundlich permet de déterminer les capacités maximales d'adsorption des tissus de carbone

activé vis-à-vis de la bentazone et leurs caractéristiques associées sont rassemblées dans le tableau 3.2.

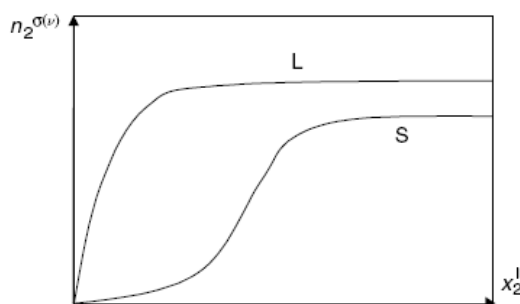


Figure 3.1 : Les deux formes majeures d'isothermes d'adsorption (Langmuir et Sigmoide) en solution [Denoyel R., 2008].

Les résultats obtenus montrent que les isothermes possèdent une forme générale caractéristique de type L. Ce type d'isotherme, très souvent rencontré dans le cas de l'adsorption d'aromatiques en solution diluée, témoigne de l'absence d'une forte compétition entre les molécules de solvant et celles de l'adsorbat pour l'occupation des sites d'adsorption. Dans ce cas, les molécules adsorbées s'adsorbent en présentant leur axe longitudinal parallèlement à la surface du carbone. La courbure observée au début des isothermes de type L montre que plus les sites de surface sont occupés, plus il devient difficile pour une molécule de soluté de trouver un site vacant et efficace. Ce phénomène va maintenant être observé en fonction du pH.

Quelle que soit la nature du tissu de carbone activé et la forme de la bentazone, les valeurs du paramètre R_L qui rend compte de l'efficacité du processus d'adsorption sont toutes comprises entre 0 et 1. Ces valeurs montrent que le processus d'adsorption de bentazone, neutre ou anionique, à la surface des tissus de carbone activé, est favorable (Tableau 3.2).

Les modèles de Langmuir et Freundlich donnent des résultats quasi-équivalents pour l'ensemble des isothermes et sont donc tout aussi acceptables. Cependant, si l'on compare plus précisément les valeurs de χ^2 , on remarque que le modèle de Freundlich illustre plus fidèlement le processus d'adsorption de la bentazone sur les tissus de carbone, surtout à pH basique. Par ailleurs, les valeurs de $1/n$ varient peu en fonction du tissu utilisé et du pH de la solution. Globalement, le tissu Kynol offre la surface d'adsorption la plus homogène. Ceci est en accord à la fois avec ses caractéristiques physico-chimiques de surface qui montrent qu'il est pauvre en groupes de surface, mais aussi avec son étroite distribution en taille de pores déterminée par adsorption d'azote.

Quel que soit le tissu, les valeurs de Q_m les plus élevées sont observées à pH 2, alors que la bentazone est neutre et les fonctions de surface du carbone non dissociées. A pH=6 et 8, l'existence de charges négatives sur l'adsorbat (et parfois sur l'adsorbant) sont à l'origine de répulsions électrostatiques qui se traduisent par une diminution de Q_m .

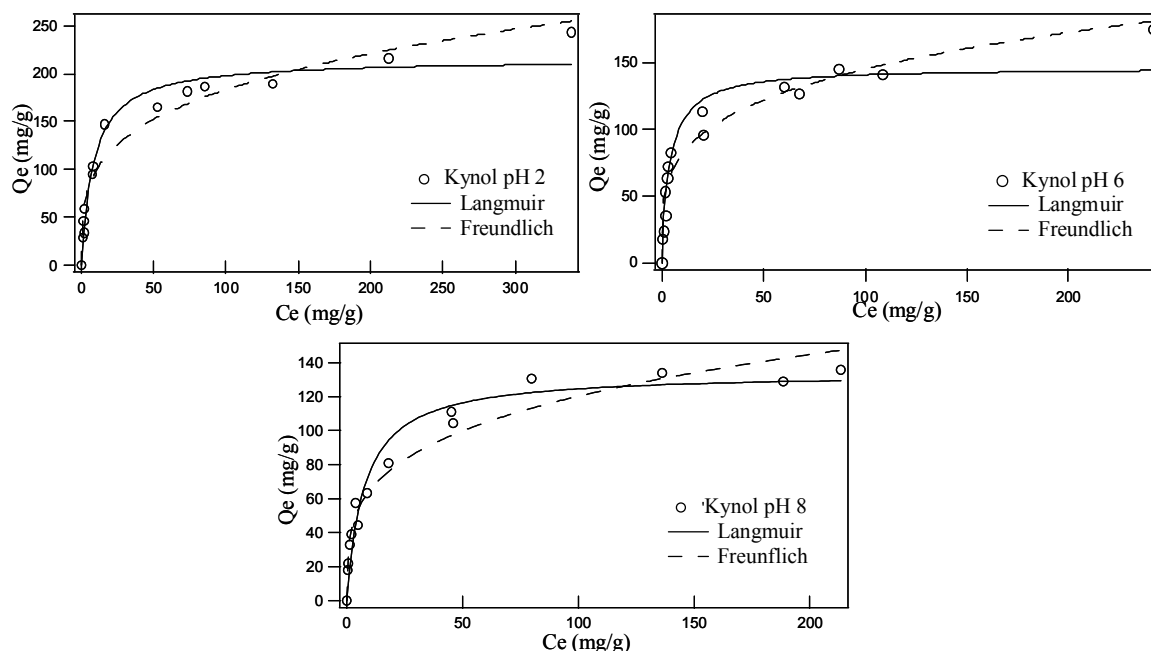


Figure 3.2 : Equilibres d'adsorption de Bentazone à 23°C, à une concentration de 20 ppm, sur le tissu Kynol à pH 2, 6 et 8.

Tissu de carbone	pH	Langmuir			Freundlich			R_L
		Q_m (mg/g) +/- 10	K_L (L.mg ⁻¹) +/- 0.08	χ^2	K_F (mg/g)	1/n	χ^2	
CT-71	2	322	0.06	1380	49	0.37	2361	0.45
	6	101	0.77	717	47	0.16	592	0.06
	8	71	0.41	376	33	0.17	187	0.11
CT-13	2	186	0.11	3833	49	0.26	3570	0.31
	6	64	1.00	3464	30	0.17	1550	0.05
	8	71	0.14	212	21	0.25	76	0.33
CT-27	2	131	0.52	5667	65	0.16	3689	0.09
	6	98	0.29	2310	43	0.17	1159	0.15
	8	121	0.20	5278	40	0.22	773	0.20
Kynol	2	214	0.11	2576	53	0.27	3527	0.31
	6	146	0.25	2368	46	0.25	1875	0.17
	8	134	0.13	1230	35	0.27	1305	0.28

Tableau 3.2 : Paramètres de Langmuir et Freundlich extraits du traitement des isothermes d'adsorption de bentazone (20 ppm), à 23°C et à différents pH.

3.3.2 Adsorption en milieu tamponné acide.

Les isothermes d'adsorption de bentazone sur les différents tissus de carbone à pH 2 montrent qu'effectivement, alors que la bentazone est présente majoritairement sous sa forme neutre (>95% molaire), l'allure des isothermes et les capacités d'adsorption sont similaires quelque soit le tissu utilisé (Figure 3.3).

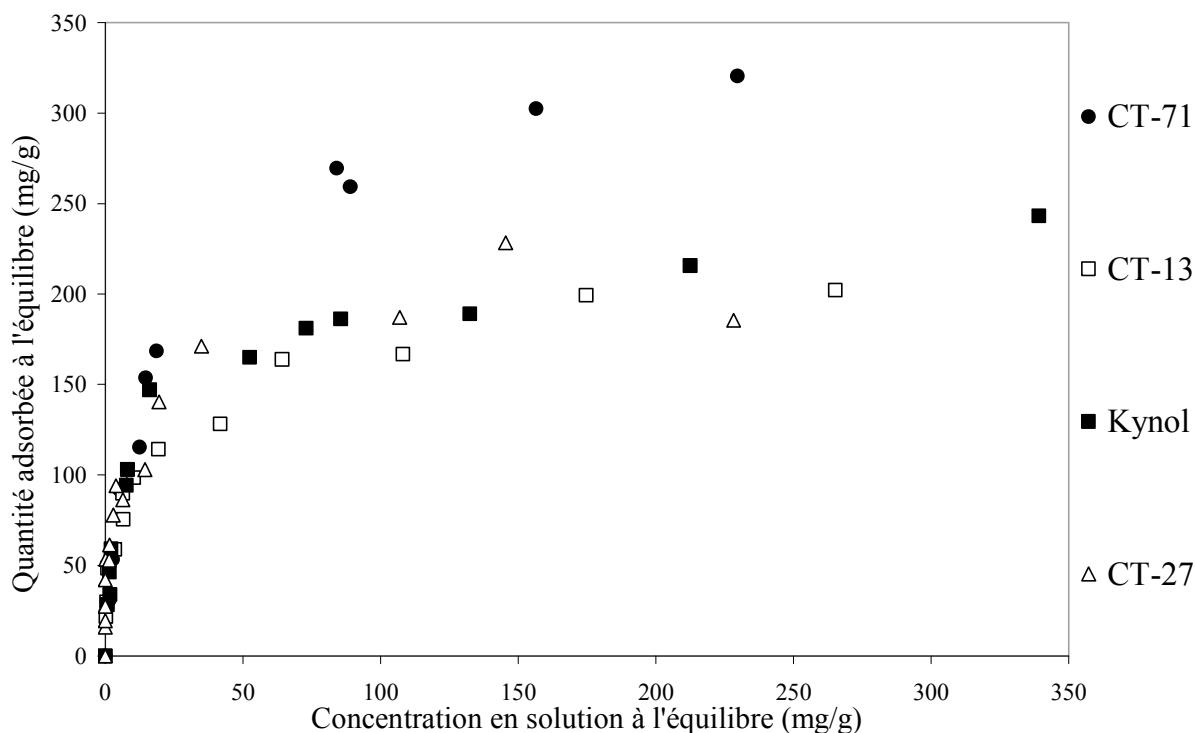


Figure 3.3 : Isothermes d'adsorption de bentazone à 23°C, à une concentration de 20 ppm à pH 2.

A pH 2, l'adsorbat est neutre et les groupes de surface des adsorbants ne sont pas dissociés. Cependant, la surface du carbone est chargée positivement car le pH est bien en dessous des valeurs de pH_{ZC} comprises entre 5.8 et 8 (Chap. 2, Tab. 2.5). Les interactions qui entrent en jeu dans le mécanisme d'adsorption sont des interactions dispersives de type $\pi \rightarrow \pi$ entre le cycle aromatique de la bentazone et la structure aromatique des plans de graphène du carbone activé.

On note toutefois une capacité d'adsorption supérieure pour le tissu CT-71 qui présente, comparativement aux autres tissus un volume mésoporeux plus important (0.76 cm^3/g). A cette valeur de pH, la bentazone est moins soluble et s'adsorbe par interaction

dispersive avec les premiers plans de graphène rencontrés plutôt que de rester en solution. Ceci explique alors le rôle favorable joué par les mésopores pour CT-71. Lors de l'adsorption de bentazone sous forme neutre, le rôle des mésopores sera davantage mis en évidence par la suite lors des expériences d'adsorption d'azote avant et après adsorption de l'herbicide.

Il est important de souligner que le tissu Kynol, qui présente le plus faible volume poreux, mais cependant le volume microporeux le plus élevé, montre une capacité d'adsorption à la monocouche selon Langmuir importante $Q_m = 214 \text{ mg/g}$, supérieure à celles observées pour les tissus CT-13 et CT-27. Ces derniers possèdent deux fois plus de groupes de surface. Même si la dissociation de ces groupes n'a pas lieu à pH acide, leur présence, en bordure de feuillets altère le système conjugué en diminuant la densité des électrons π et en créant ainsi des zones chargées positivement.

Par ailleurs, la bentazone neutre présente également un déficit de charge du à l'effet électroattracteur du groupe hydroxyle. En conséquence, les interactions dispersives sont affaiblies et la capacité d'adsorption diminue.

Par ailleurs, il ne faut pas négliger le rôle de l'eau qui se lie par liaison hydrogène aux groupes de surface du carbone, donnant ainsi naissance à des sites d'adsorption secondaires pour d'autres molécules d'eau toujours *via* des liaisons hydrogènes. Ces clusters d'eau adsorbée peuvent gêner le déplacement des molécules d'adsorbat jusqu'aux sites d'adsorption, avec également pour conséquence de diminuer la capacité d'adsorption [R. Coughlin, 1968]. La formation de clusters d'eau a également pour effet de bloquer partiellement l'accès vers l'entrée des micropores.

3.3.3 Adsorption en milieu neutre Na_2SO_4 0.01 mol/L.

Contrairement à ce qui est observé à pH acide, les isothermes d'adsorption obtenues sont plus différenciées. Kynol se distingue par une capacité d'adsorption plus élevée alors que CT-13 présente une capacité 3 fois plus faible (Figure 3.4).

A pH 6, la bentazone ($\text{pK}_a = 3.3$) est fortement dissociée et se présente très majoritairement sous forme anionique (>99% molaire). Dans cette gamme de pH les surfaces des carbones activés peuvent présenter des charges négatives puisque certaines groupes de surface, comme les groupes carboxyliques ($\text{pK}_a = 3-8$) sont partiellement dissociés en anions carboxylates. En conséquence, les interactions dispersives ne sont plus les seules à participer au processus d'adsorption car viennent s'ajouter les interactions électrostatiques, essentiellement répulsives. Kynol, moins riche en groupes de surface, présente un caractère

hydrophobe plus marqué et l'effet des répulsions électrostatiques est négligeable. A l'inverse pour CT-13, riche en groupes carboxyliques dissociés en grande partie (Tableau 2.7), l'effet des répulsions électrostatiques est prédominant. CT-27 et CT-71 possèdent des capacités intermédiaires et similaires. Or, CT-27 présente pourtant une plus grande proportion de groupes carboxylates que CT-71 et un volume poreux plus faible. Ceci souligne la complexité de prédire les performances d'adsorption d'un matériau compte tenu des nombreux paramètres qui contribuent à la capacité d'adsorption. La balance des différents effets favorables ou défavorables est difficile à établir. Dans l'exemple évoqué ici, il semble que la grande quantité de micropores présents à la surface de CT-27 l'emporte sur les effets de répulsions électrostatiques. A l'inverse, la plus faible proportion de micropores étroits de CT-71 provoque une chute significative de sa capacité d'adsorption à pH 6.

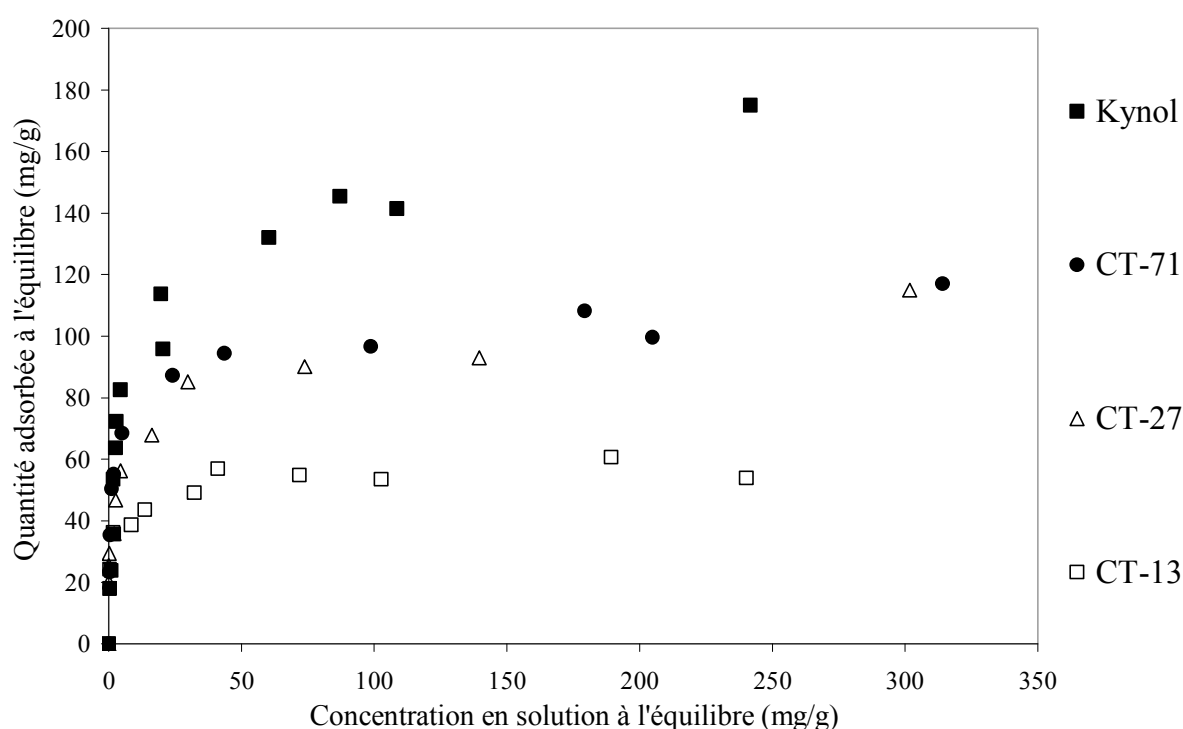


Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption de bentazone à 23°C, à une concentration de 20 ppm à pH 6.

3.3.4 Adsorption en milieu tamponné basique.

A pH légèrement basique, on observe deux comportements (Figure 3.5). Les tissus kynol et CT-27 conservent de bonnes capacités maximales d'adsorption et cette tendance peut être corrélée avec leurs valeurs de pH_{ZC} élevées (8 et 6.9 respectivement) (chap.2, tab. 2.4). En effet, à pH 8 leurs fonctions acides de surface ne sont pas (ou peu) dissociées et les

répulsions électrostatiques avec la bentazone anionique sont négligeables. Les courbes de distributions des pK_a de surface ainsi que les analyses TPD réalisées sur les différents tissus indiquent par ailleurs que le CT-27 possède plutôt des groupes phénoliques, dont les pK_a se situent entre 8-12, et qui ne sont donc pas dissociés à pH 8.

Par contre, les tissus CT-13 et CT-71 qui ont des pH_{ZC} plus bas (6.6 et 5.8 respectivement) ont des capacités d'adsorption nettement amoindries puisque leurs fonctions oxygénées de surface sont dissociées et par conséquent les répulsions électrostatiques importantes.

Il est raisonnable de penser que l'effet de la dissociation des groupes de surface aux alentours de pH 10-12, devrait être encore plus prononcé dans la mesure où d'autres fonctions comme les phénols, présents en nombre sur les tissus CT-27 et CT-71, peuvent alors être converties en anions phénates et offrir des possibilités de répulsions électrostatiques supplémentaires.

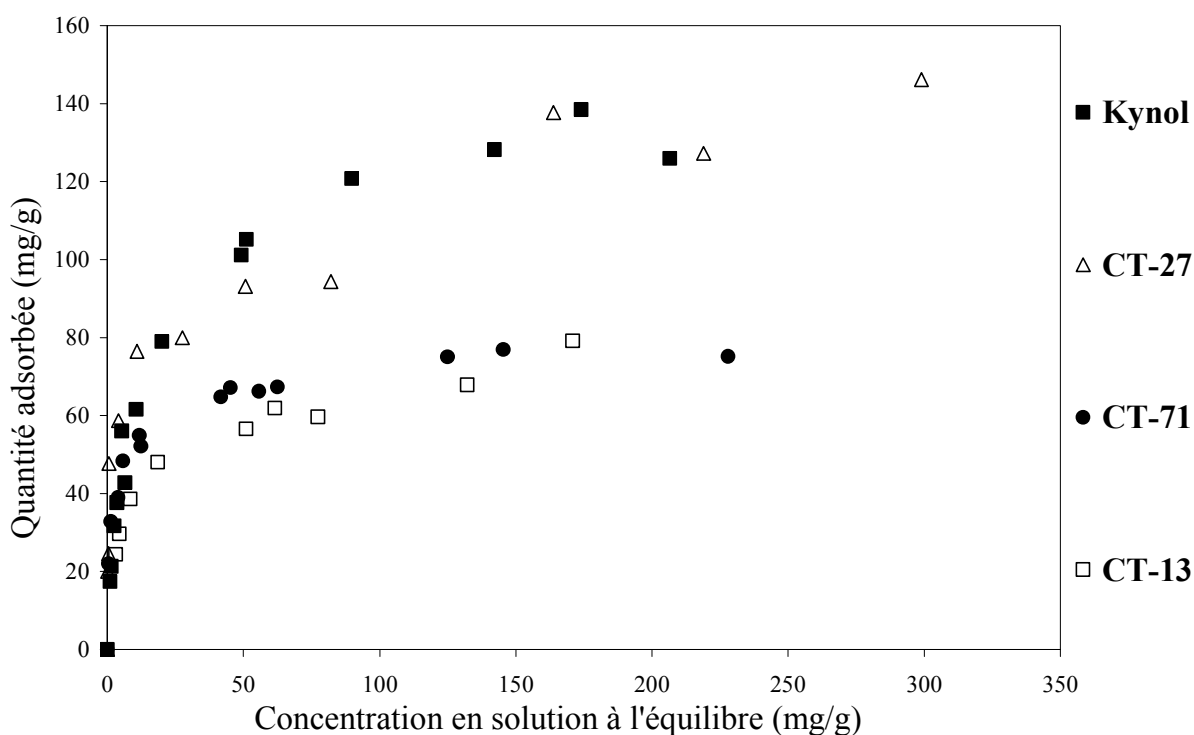


Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption de bentazone à 23°C, à une concentration de 20 ppm à pH 8.

3.3.5 Influence du pH sur la capacité d'adsorption.

Le tissu Kynol montre des capacités d'adsorption qui varient peu en fonction du pH contrairement aux autres tissus étudiés. Il faut souligner que son taux d'oxygène est deux fois

plus faible que ceux des autres tissus. Malgré sa surface spécifique modeste, et de par son caractère hydrophobe plus marqué et son volume microporeux important, il constitue un adsorbant efficace pour un polluant aromatique de faible taille comme la bentazone. Ce tissu possède une taille moyenne des micropores L_0 de 0.99 nm, légèrement supérieure aux dimensions maximales de la bentazone ($L = 0.94$ nm; $l = 0.64$, $e = 0.38$ nm). L'adsorption est efficace et les interactions sont fortes, que la bentazone soit chargée ou non.

Pour le tissu CT-27, on observe à peu près la même tendance. Les capacités d'adsorption sont comprises entre 98 et 131 mg/g et varient peu en fonction du pH; et ceci malgré la grande quantité de fonctions de surface acides de l'ordre de 1 à 1.3 mmol/g. La valeur du pH_{ZC} assez élevée (6.8) suggère qu'à pH 8, les complexes oxygénés de surface acides ne sont pas totalement dissociés. Les analyses des groupes de surface selon différentes méthodes (Boehm, distribution pK_a , TPD) convergent et indiquent une plus grande proportion de fonctions de surface de pK_a élevés, comme les phénols. Par conséquent à pH 8, la surface du tissu possède une charge nette légèrement négative et les répulsions électrostatiques engendrées par la dissociation des carboxyles et lactones restent modestes et donc la capacité d'adsorption du tissu n'est réduite que de 30%, par rapport à celle obtenue à pH 2.

Pour les deux autres tissus CT-71 et CT-13, la capacité d'adsorption est nettement altérée par une augmentation du pH. Ainsi, les capacités d'adsorption mesurées à pH 2 sont trois à cinq fois plus importantes qu'à pH 8. Ces tissus présentent des fonctions oxygénés de surface en quantités similaires à CT-27 mais un volume mésoporeux plus important. Par ailleurs, les valeurs de pH_{ZC} de CT-71 et CT-13 sont les plus basses (5.8 et 6.6 respectivement) indiquant une forte proportion en groupes carboxyliques qui commencent à se dissocier à partir de $pH = 3$.

On remarque un minimum pour la capacité d'adsorption des tissus CT-13 et CT-27 à pH 6; ceci est peu significatif et s'inscrit dans le domaine d'erreur des mesures.

Une autre donnée quantitative qui rend compte de l'efficacité d'adsorption de la bentazone est donnée par le taux de recouvrement de la surface de carbone θ (équations 8 et 9 page 87, tableau 3.3). Cette grandeur traduit le nombre de sites de surface hydrophobes occupés, en tenant compte : de la surface spécifique (ou S_{BET}) des différents tissus de carbone et de la présence de $4 \cdot 10^{19}$ sites par m^2 de surface [Ayranci E., 2004]. Pour CT-71, le taux de recouvrement dépasse largement la valeur de 1 à pH 2, ce qui semble montrer que plusieurs couches de bentazone pourraient être adsorbées au sein des mésopores. Par ailleurs, θ chute d'un facteur cinq de pH 2 à pH 8 alors qu'à l'inverse pour le tissu Kynol, l'effet du pH est

faible et le taux de recouvrement reste élevé à pH 8. Les valeurs de θ les plus élevées sont donc observées à pH 2 lorsque la molécule est neutre et les répulsions électrostatiques inexistantes. Lorsque la bentazone est dissociée, la présence de fonctions de surface chargées et/ou la présence d'eau adsorbée réduit considérablement la quantité de sites hydrophobes efficaces dans le processus d'adsorption.

Tissu	pH	$M \cdot 10^{-7}$ (mol/g)	θ
CT-71	2	9.57	1.44
	6	3.00	0.45
	8	2.11	0.32
CT-13	2	5.73	0.86
	6	1.97	0.30
	8	2.19	0.33
CT-27	2	4.96	0.75
	6	3.71	0.56
	8	4.58	0.69
Kynol	2	8.10	1.22
	6	5.52	0.83
	8	5.07	0.76

Tableau 3.3 : Quantité adsorbée M (mol/g) et taux de recouvrement de la surface du carbone.

Globalement, d'après les isothermes d'adsorption à pH 2, on note que les quantités adsorbées sont proportionnelles au volume poreux total des différents tissus (Tableau 2.4, Figure 3.6). De même, on observe une bonne corrélation entre les quantités adsorbées à pH 6 et le volume des ultramicropores. Il semble donc que l'adsorption spontanée l'emporte sur la diffusion intraparticulaire, et même si la taille des pores est bien supérieure à celle de l'adsorbat et offre donc des interactions moins fortes.

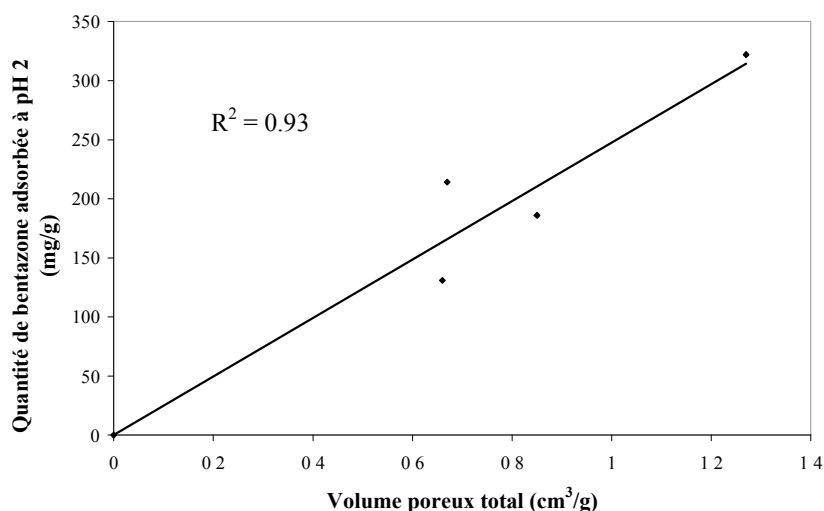


Figure 3.6 : Représentation de la quantité adsorbée déduite de l'isotherme de Langmuir à pH 2 en fonction du volume poreux total des différents tissus de carbone.

3.3.6 Analyse de la porosité accessible par adsorption de gaz.

Afin de préciser le rôle joué par la porosité lors de l'adsorption de la bentazone, nous avons dans un premier temps calculé la quantité théorique maximale de bentazone ($Q_{th\ max}$) qu'il est possible d'adsorber dans les différentes catégories de pores.

Nous avons également fait des mesures d'adsorption de gaz sur les tissus dont la porosité a été saturée en bentazone (après plusieurs cycles d'adsorption à concentration élevée) et sur les tissus contenant une faible quantité de bentazone adsorbée (à 20 ppm). Ces mesures permettent de déterminer les catégories de pores occupées par l'adsorbat en fonction du pH.

3.3.6.1 Capacités d'adsorption théoriques.

A partir des dimensions de la bentazone ($L = 0.94\text{ nm}$; $l = 0.64$; $e = 0.38\text{ nm}$), on peut estimer la surface occupée par une molécule de bentazone adsorbée à plat soit $62,45 \cdot 10^{-20}\text{ m}^2$. Ainsi, la surface d'une mole de bentazone est de $3,76 \cdot 10^5\text{ m}^2$, et on peut estimer la surface poreuse occupée pour une capacité d'adsorption donnée et inversement calculer la masse de bentazone correspondant au remplissage des pores.

Dans les micropores, et les ultramicropores les interactions entre la bentazone et la surface du pore, supposé en fente, s'effectuent de part et d'autres du cycle aromatique, la bentazone se trouvant alors adsorbée à plat entre deux parois de pores. Dans les calculs, il faut donc considérer que la surface occupée par une mole de bentazone est deux fois plus importante, soit $7,52 \cdot 10^5\text{ m}^2$ (Tableaux 3.4 et 3.5). Compte tenu de sa structure plane et de sa faible épaisseur, on suppose que toute la porosité mesurée à l'azote est occupable par la bentazone disposée à plat.

Tissu	S_{N2}micro DFT m ² /g	S_{N2}meso DFT m ² /g	S_{CO2} DR m ² /g
CT-71	1295	2140	1155
Q _{th} max (mg/g)	414	1368	369
Q_e (mg/g)	71 - 322		
CT-13	1576	731	1351
Q _{th} max (mg/g)	503	467	432
Q_e (mg/g)	60 - 190		
CT-27	1211	563	1178
Q _{th} max (mg/g)	387	360	376
Q_e (mg/g)	98 - 131		
Kynol	1548	197	1773
Q _{th} max (mg/g)	494	126	556
Q_e (mg/g)	134 – 214		

Tableau 3.4 : Quantité théorique maximale de bentazone (Q_{th} max) pouvant être adsorbée dans la porosité les différentes catégories de pores, et calculée à partir des surfaces poreuses. Les valeurs expérimentales des quantités adsorbées (Q_e) obtenues à partir des isothermes d'adsorption à 20 ppm figurent à titre de comparaison.

Q_e représente les quantités adsorbées limites déterminées à partir des équilibres d'adsorption aux différents pH (Tableau 3.2). On constate que les quantités de bentazone adsorbées à l'équilibre à 20 ppm restent bien inférieures aux quantités maximales théoriques qu'il est possible d'adsorber à plat sur la surface poreuse des tissus. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des mésopores pour lesquels la valeur de Q_{th} max reste sous-estimée dans la mesure où son calcul ne tient compte que d'une monocouche de bentazone adsorbée. Pour le tissu kynol exclusivement microporeux le comparatif est plus simple, mais la quantité adsorbée expérimentalement reste bien inférieure à la surface des micropores et des ultramicropores.

On peut donc en conclure qu'à une concentration de 20 ppm, la bentazone ne remplit que très partiellement la porosité disponible. A ce stade il n'est pas possible de savoir si la limitation constatée est due à des effets de taille de pores ou bien à des effets de répulsions électrostatiques.

3.3.6.2 Adsorption jusqu'à saturation de la porosité.

Nous avons vu précédemment que les tissus Kynol et CT-27 possèdent des surfaces spécifiques (S_{BET}) déterminées par adsorption d'azote comparables, aux alentours de 1150

m²/g. Le tissu Kynol présente un volume déterminé au CO₂ plus important et donc une grande quantité de micropores étroits alors que le tissu CT-27 comporte aussi des mésopores. Le tissu CT-71 quant à lui possède un volume mésoporeux élevé de 0.76 cm³/g.

Ces trois échantillons, Kynol, CT-27 et CT-71, ont été mis en contact avec une solution de bentazone plus concentrée que la précédente (50 ppm, Na₂SO₄ 0.01 mol.L⁻¹), en renouvelant la solution de bentazone au bout de 48h et en opérant en plusieurs phases d'adsorption jusqu'à saturation de la porosité. Le cycle d'adsorption est stoppé lorsque la concentration de la bentazone en solution reste stable.

Les isothermes d'adsorption d'azote et de dioxyde de carbone ont été mesurées avant et après adsorption de bentazone (Tableau 3.5). Le pH des solutions étant de 6, la bentazone est majoritairement présente sous sa forme anionique. Les résultats montrent une très nette diminution du volume des micropores (V_{micro}) et des ultramicropores (V_{ultra}). La bentazone est donc capable de s'adsorber à plat dans les micropores pour les remplir en totalité mais également dans une grande partie des micropores étroits présents dans le tissu Kynol.

Par ailleurs, connaissant le volume occupé par l'adsorbat d'après les mesures d'adsorption de gaz, il est possible de calculer la quantité de bentazone adsorbée correspondante. Ainsi, il est possible d'évaluer la quantité adsorbée dans les micropores Q_{btz}^1 et dans les mésopores Q_{btz}^2 (Tableau 3.5). On remarque que pour les micropores, l'évaluation de la quantité adsorbée à saturation Q_{btz}^1 correspond aux quantités maximales calculées Q_{th} précédemment (Tableau 3.4).

Compte tenu des dimensions de la bentazone, ces résultats suggèrent que celle-ci s'adsorbe majoritairement à plat grâce à des interactions dispersives. La taille du groupe fonctionnel étant plus faible que celle du cycle aromatique, l'interaction de ce dernier avec les plans de graphène est donc plus efficace et prédomine.

Les mésopores, lorsqu'ils sont présents, sont eux aussi en partie occupés par l'adsorbat puisqu'on observe une diminution du volume mésoporeux de moitié dans le cas des tissus CT-27 et CT-71.

Tissu	S _{BET} m ² /g	V _{micro} cm ³ /g	V _{méso} cm ³ /g	V _{ultra} cm ³ /g	Q _{btz} ¹ mg/g	Q _{btz} ² mg/g
<i>Kynol</i>	1170	0.55	0.07	0.63	441	54
Kynol saturé	35	0.06	0.04	0.12		
<i>CT-27</i>	1130	0.43	0.20	0.45	387	180
CT-27 saturé	37	0	0.10	0.14		
<i>CT-71</i>	1400	0.46	0.76	0.41	351	702
CT-71 saturé	424	0.07	0.37	0.21		

Tableau 3.5 : Caractérisation de la nanotexture poreuse avant et après adsorption de bentazone (pH 6), à une concentration de 50 mg/L jusqu'à saturation. Q_{btz}¹ et Q_{btz}² représentent respectivement les quantités de bentazone adsorbées calculées à partir des surfaces microporeuse et mésoporeuse occupées par l'adsorbat.

3.3.6.3 Adsorption de bentazone en dessous de la capacité maximale d'adsorption.

Des expériences d'adsorption d'azote et de CO₂ ont été réalisées sur les tissus avant et après adsorption d'une faible quantité de bentazone et à des valeurs de pH comprises entre 2 et 12. Plus précisément, l'adsorption de bentazone est réalisée avec 40 ml d'une solution à 20 ppm et des disques de 14 mm de tissu de carbone activé, soit respectivement 15, 16, 18 et 28 mg pour CT-71, CT-13, CT-27 et kynol.

Ces expériences d'adsorption réalisées à différents pH, en dessous de la capacité maximale d'adsorption, permettent de mettre en évidence la nature des pores utiles lors du processus d'adsorption, en fonction de l'état de la bentazone. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux 3.6 à 3.9.

A pH 2, quel que soit le tissu, l'adsorption est spontanée car la forme neutre de la bentazone préfère s'adsorber à la surface du tissu plutôt que de rester en solution. En conséquence, pour les tissus qui présentent des mésopores, en l'occurrence CT-27, CT-13, et CT-71, l'adsorption a lieu en grande partie au sein des mésopores, puisque les volumes mésoporeux diminuent nettement après adsorption.

A des valeurs de pH au delà de 6, la bentazone anionique s'adsorbe plutôt au sein des ultramicropores accessibles, et des micropores comme en témoignent les nettes diminutions des volume mesurés au CO₂, et des volumes microporeux mesurés par adsorption d'azote, surtout à pH 6. A pH plus élevé, la diminution du volume des ultramicropores et des micropores après adsorption est moins significative car une partie de ces pores devient moins accessible si on admet la dissociation des groupes de surface acide et donc la présence de

charges négatives. Là encore, les résultats obtenus suggèrent que la molécule de bentazone même anionique s'adsorbe à plat, en grande partie grâce à des interactions dispersives.

Tissu		S_{BET} m^2/g	$V_{\text{N}_2\text{micro}}$ DFT cm^3/g	$V_{\text{N}_2\text{meso}}$ DFT cm^3/g	V_{ultra} DR cm^3/g
CT-71		1400	0.46	0.76	0.41
CT71-Btz	pH 2	1150	0.38	0.58	0.38
	pH 6	1185	0.39	0.68	0.38
	pH 12	1330	0.42	0.65	0.36

Tableau 3.6 : Caractéristiques de la nanotexture poreuse pour le tissu CT-71 avant et après adsorption de bentazone à l'équilibre, à différents pH. La masse de tissu est de 15 mg, la solution de bentazone à une concentration de 20 ppm et un volume de 40 mL.

Tissu		S_{BET} m^2/g	$V_{\text{N}_2\text{micro}}$ DFT cm^3/g	$V_{\text{N}_2\text{meso}}$ DFT cm^3/g	V_{ultra} DR cm^3/g
CT13		1350	0.56	0.26	0.48
CT-13-Btz	pH 2	1142	0.41	0.07	0.45
	pH 6	910	0.23	0.30	0.29
	pH 8	1153	0.46	0.30	0.44
	pH 12	969	0.46	0.34	0.42

Tableau 3.7 : Caractéristiques de la nanotexture poreuse pour le tissu CT-13 avant et après adsorption de bentazone à l'équilibre, à différents pH. La masse de tissu est de 16 mg, la solution de bentazone à une concentration de 20 ppm et un volume de 40 mL.

Tissu		S_{BET} m^2/g	$V_{\text{N}_2\text{micro}}$ DFT cm^3/g	$V_{\text{N}_2\text{meso}}$ DFT cm^3/g	V_{CO_2} DR cm^3/g
CT-27		1130	0.43	0.20	0.45
CT27-Btz	pH 2	703	0.31	0.11	0.38
	pH 6	792	0.34	0.19	0.29

Tableau 3.8 : Caractéristiques de la nanotexture poreuse pour le tissu CT-27 avant et après adsorption de bentazone à l'équilibre à pH 2 et 6. La masse de tissu est de 18 mg, la solution de bentazone à une concentration de 20 ppm et un volume de 40 mL.

Tissu		S_{BET} m^2/g	$V_{\text{N}_2\text{micro}}$ DFT cm^3/g	$V_{\text{N}_2\text{meso}}$ DFT cm^3/g	V_{ultra} DR cm^3/g
Kynol		1170	0.55	0.07	0.63
Kynol-Btz	pH 2	1193	0.56	0.13	0.59
	pH 6	1193	0.54	0.15	0.44
	pH 8	1140	0.54	0.08	0.53
	pH 12	1209	0.54	0.17	0.49

Tableau 3.9 : Caractéristiques de la nanotexture poreuse pour le tissu Kynol avant et après adsorption de bentazone à l'équilibre, à différents pH. La masse de tissu est de 28 mg et la solution de bentazone à une concentration de 20 ppm et un volume de 40 mL.

Pour le tissu Kynol très microporeux, on observe les mêmes phénomènes en fonction du pH mais à des tailles de pores décalées (Tableau 3.9). En effet, les courbes de distribution en tailles de pores avant et après adsorption obtenues à partir de la DFT, montrent qu'à pH 2 les micropores les plus accessibles, donc les plus larges, sont remplis en premier par la bentazone sous forme moléculaire. Ensuite, quand le pH augmente, on assiste plutôt au remplissage des ultramicropores comme le montre l'évolution des volumes mesurés par adsorption de CO_2 . Cependant, il faut souligner que pour le tissu kynol, et contrairement aux autres tissus, la quantité de bentazone adsorbée par masse de carbone reste faible par rapport à la surface poreuse disponible. Ceci justifie les faibles variations du volume microporeux mesurées par adsorption de gaz après adsorption de bentazone. Seule la diminution du volume des ultramicropores est significative et montre que c'est cette catégorie de pores qui est occupée en priorité par la bentazone.

3.3.7 Conclusions.

A partir des isothermes d'adsorption de la bentazone sur différents tissus de carbone activé, présentant une texture poreuse et une chimie de surface distinctes, nous avons pu montré que l'adsorption est favorisée à pH acide lorsque la molécule est neutre, et sur les tissus les plus hydrophobes présentant un volume microporeux élevé. Ceci démontre que le mécanisme le plus important rencontré lors de l'adsorption d'un composé aromatique comme la bentazone implique des interactions dispersives. La présence de groupes de surface augmente l'adsorption compétitive des molécules d'eau et par conséquent réduit les possibilités d'interactions dispersives.

Les isothermes d'adsorption d'azote réalisées après adsorption de bentazone montrent en effet que les ultramicropores et les micropores étroits de taille nanométrique sont occupés par la bentazone. Sous sa forme anionique, donc plus soluble, la bentazone est transportée avec l'électrolyte jusqu'au cœur de la porosité, dans des micropores étroits qui présentent une forte énergie d'adsorption. A l'inverse, sous sa forme neutre, donc moins soluble, l'adsorption a lieu plus rapidement sur des sites énergétiquement moins forts et donc au sein de micropores de plus grande taille et de mésopores.

On constate que les quantités maximales adsorbées à l'équilibre à 20 ppm sont cohérentes avec les quantités calculées théoriques mais que la bentazone n'occupe cependant pas toute la surface poreuse disponible. Notamment, la capacité maximale d'adsorption à pH neutre est bien inférieure à la surface microporeuse des tissus. Ceci montre qu'une partie des ultramicropores et des micropores n'est pas utilisée, à la fois pour des raisons stériques et des effets de répulsions électrostatiques liés à la présence de fonctions de surface dissociées et/ou de molécules de solvant adsorbées.

3.4 Cinétiques d'adsorption de la bentazone.

3.4.1 Effet de la texture des adsorbants.

Comme le montrent les clichés obtenus par MEB (Chapitre II, figure 2.4 page 58), les différents tissus de carbone utilisés présentent des macrotextures différentes en fonction du mode de tissage. Même si contrairement aux poudres de carbones activés, les tissus de carbone possèdent des cinétiques d'adsorption bien plus rapides, car le phénomène de transport vers la surface est bien moins limitant, ceux-ci montrent tout de même des cinétiques d'adsorption qui sont liées à leur macrotexture. Ainsi, pour le tissu CT-27, la cinétique d'adsorption réalisée dans les mêmes conditions sur le matériau détissé est nettement accélérée (Figure 3.7). L'effet est encore plus marqué dans le cas du tissu Kynol qui présente la densité de fibres la plus élevée.

De même, si on trace les cinétiques d'adsorption à pH 2 pour les quatre tissus étudiés, on remarque des différences notables, qui sont certes liés aux différences de texture nanoporeuse mais également à la nature du tissage (Figure 3.8). Le tissu qui possède de larges espaces entre les faisceaux de fibres, comme CT-71, où la solution de bentazone peut circuler facilement présente la cinétique la plus rapide. Au contraire, pour le tissu Kynol, qui présente une densité de fibres importante, la cinétique d'adsorption est la plus lente. Pourtant, comme

nous l'avons vu ci-dessus, ce tissu montre par ailleurs une bonne capacité d'adsorption. L'écart entre les compacités calculées pour les différents tissus n'est pas significatif et n'explique pas ces différences de cinétique (chapitre 2, figure 2.5). Le paramètre déterminant n'est donc pas la compacité des fibres de carbone mais plutôt leur masse volumique. En effet, l'absence de mésoporosité peut expliquer en partie les cinétiques plus lentes observées pour Kynol et CT-27. Cependant, les différences observées sur les matériaux détissés montrent le rôle crucial joué par le transport de la solution d'adsorbat vers la surface du carbone activé lors du processus d'adsorption.

Par conséquent, ceci montre que les cinétiques d'adsorption sur différents tissus ne peuvent pas être directement corrélées à leurs caractéristiques physico-chimiques.

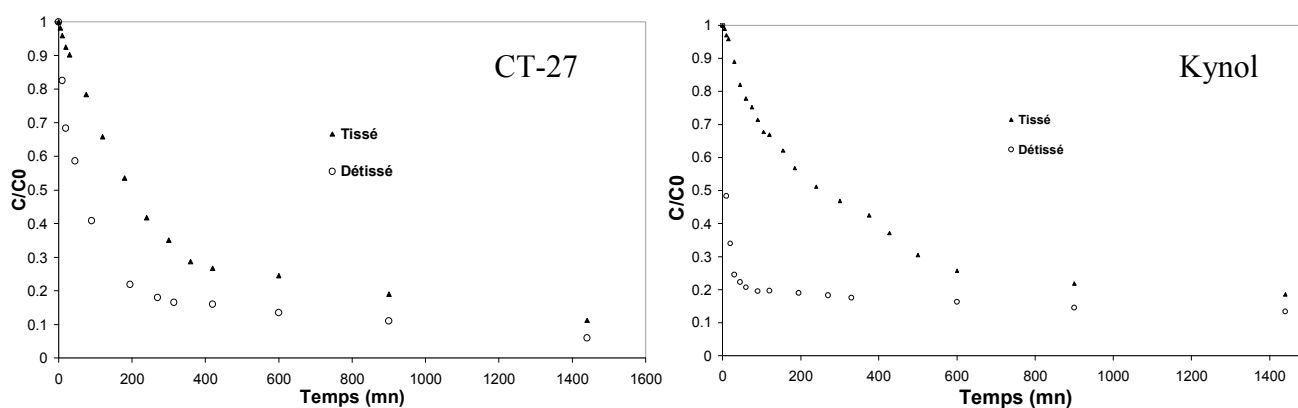


Figure 3.7 : Cinétique d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 40 ml) à pH 2 sur le tissu CT-27 (24 mg) tissé et détissé (gauche), et sur le tissu Kynol (35 mg) tissé et détissé (droite).

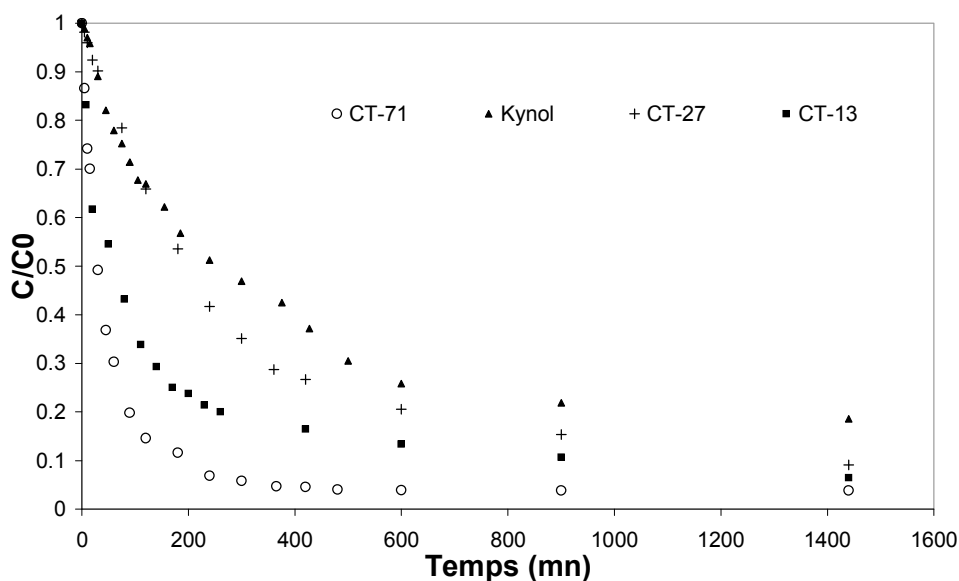


Figure 3.8 : Cinétique d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 50 ml) à pH 2 sur les tissus CT-71, CT-27, CT-13 et Kynol (24 mg).

3.4.2 Rôle de la concentration et de la température.

L'effet de la température sur les cinétiques d'adsorption permet de déterminer si le processus d'adsorption est favorable. Dans le cas de l'adsorption de bentazone nous avons pu montrer qu'une augmentation de la température a pour effet de ralentir la cinétique d'adsorption (Figure 3.9), ce qui suggère que l'adsorption est exothermique. Ce résultat est en adéquation avec les travaux antérieurs concernant l'adsorption de molécules de structure similaire à de bentazone [Chingombe P., 2006 ; Daneshwar N., 2007]. Par ailleurs, le caractère exothermique de l'adsorption reste cohérent avec la notion de partage du soluté entre la phase aqueuse et le solide. Plus la température est élevée plus la solubilité de la bentazone augmente.

Si l'on compare les cinétiques d'adsorption de bentazone (à 20, 50 et 100 ppm) réalisées à pH 6, on remarque que la cinétique d'adsorption semble plus rapide à 20 ppm. Ceci montre que dès qu'un site d'adsorption est occupé, il devient plus difficile à une seconde molécule de bentazone en solution de trouver un site d'adsorption favorable et ainsi de suite (Figure 3.10). A plus forte concentration, l'interaction entre molécules de bentazone entre en compétition avec les interactions bentazone-adsorbant.

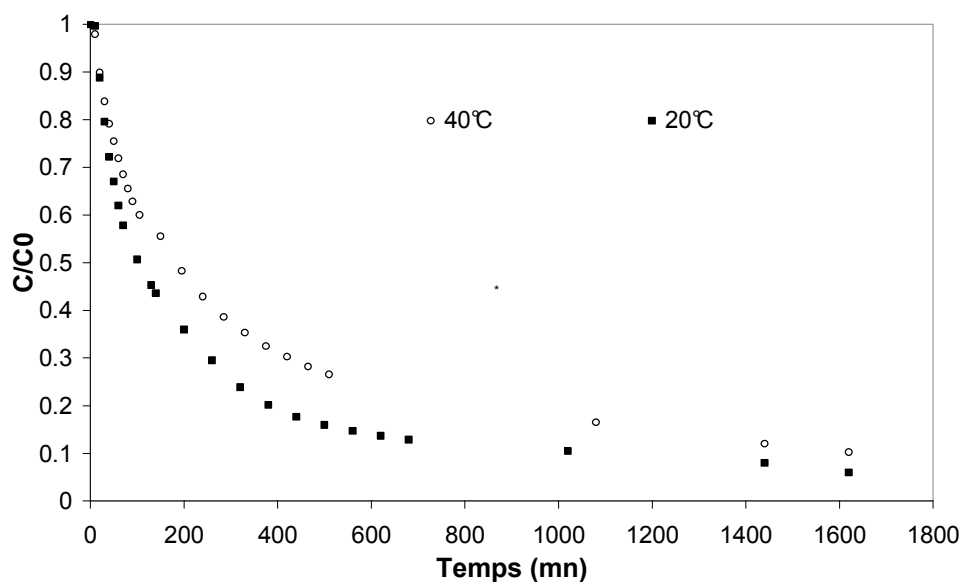


Figure 3.9 : Cinétiques d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 40 ml) à pH 6 à 20 et 40°C sur le tissu CT-13 (16 mg).

Par contre, si l'on trace la quantité adsorbée q_t en mg/g, en fonction du temps, on note que plus la concentration initiale est élevée plus la quantité adsorbée l'est également. D'où l'importance de comparer des expériences réalisées toujours avec la même concentration de

bentazone. Ceci traduit par ailleurs que l'adsorption reste un phénomène de partage entre une solution et une phase solide. Plus la concentration initiale d'adsorbat est importante plus la capacité maximale d'adsorption à la monocouche est élevée. Les cinétiques d'adsorption suivent le modèle du premier ordre.

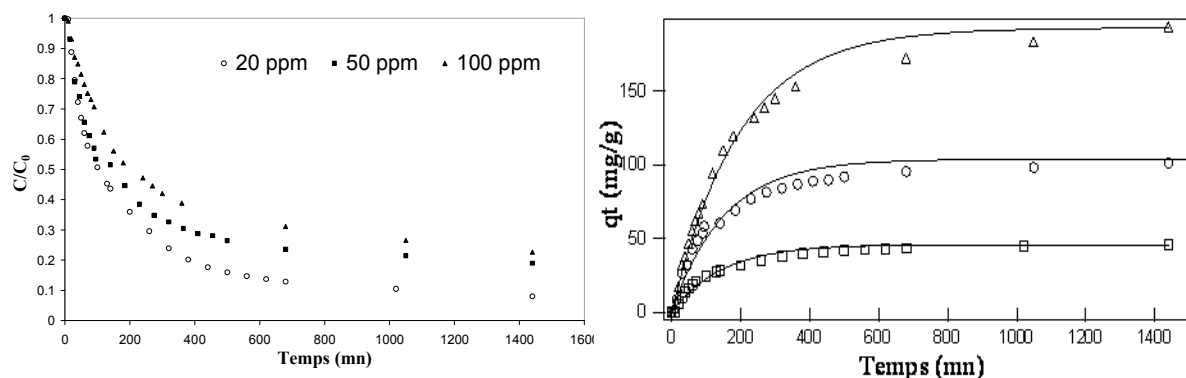


Figure 3.10 : Cinétiques d'adsorption de Bentazone (40 ml) à pH 6 et à différentes concentrations 20 ppm, 50 ppm et 100 ppm sur le tissu CT-13 (16 mg) (gauche). Les lignes pleines représentent les ajustements selon le modèle de cinétique du premier ordre (droite).

3.4.3 Influence du pH.

Le rôle du pH évoqué précédemment lors du tracé des équilibres d'adsorption est nettement plus marqué au début des cinétiques d'adsorption, comme on peut le constater dans la figure 3.11 pour le tissu CT-27. En revanche, les valeurs de q_e calculées au bout de 24 heures sont très proches (Tableau 3.10).

De manière générale, on distingue trois régimes successifs au cours des cinétiques d'adsorption. Au début du processus d'adsorption de la bentazone à la surface des tissus de carbone, la cinétique s'apparente plutôt à une diffusion intraparticulaire, puis la cinétique suit le modèle du premier ordre et enfin du second ordre. Les constantes de vitesse exprimées selon les trois modèles sont présentées dans le tableau 3.10. La cinétique d'adsorption est d'autant plus rapide que le pH de la solution est faible. La valeur du pH conditionne l'apparition de charges sur l'adsorbat et l'adsorbant. A pH 2 la bentazone est neutre et la surface du carbone est chargée positivement, car le pH est bien en dessous du pH de charge nulle du tissu (pH_{ZC} CT-27 = 6.8). Seules les interactions dispersives entrent en jeu. A pH 6 la molécule de bentazone est majoritairement anionique et la surface du carbone reste légèrement chargée positivement. Dans ce cas encore, seules les interactions dispersives participent à l'adsorption. A pH 8 la cinétique d'adsorption est ralentie car la bentazone est

plus soluble et la diffusion lors du transfert de masse interne se fait en solution et non plus à la surface du solide. Ces résultats sont en accord avec un grand nombre de travaux menés sur l'adsorption de molécules anioniques [Moreno-Castilla C., 2004; Dabrowski A., 2005].

Les mêmes tendances sont observées pour le tissu CT-13 qui montre une cinétique d'adsorption d'autant plus élevée que la valeur du pH est faible (Figure 3.12). L'effet est moins marqué que pour CT-27 car la quantité de groupes de surface est plus faible pour CT-13 (Figure 3.11).

Globalement, quelque soit le pH, les cinétiques suivent plutôt le modèle du premier ordre. Le modèle du second ordre reste cependant tout à fait applicable, car les valeurs de χ^2 sont très proches. Par contre, les ajustements confirment que le modèle de diffusion intraparticulaire n'est applicable que dans les premiers instants du processus d'adsorption (tableau 3.11).

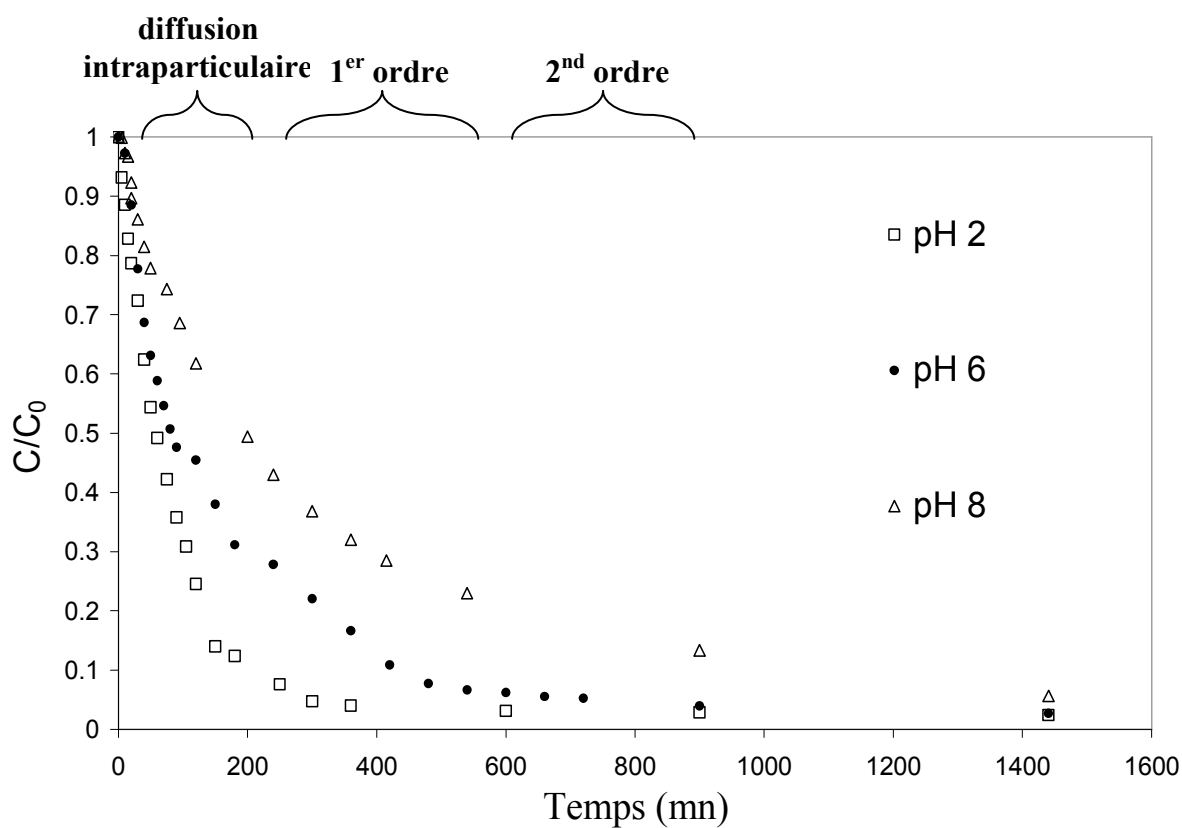


Figure 3.11 : Cinétique d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 25 mL) sur le tissu CT-27 (19 mg) à pH 2, 6 et 8.

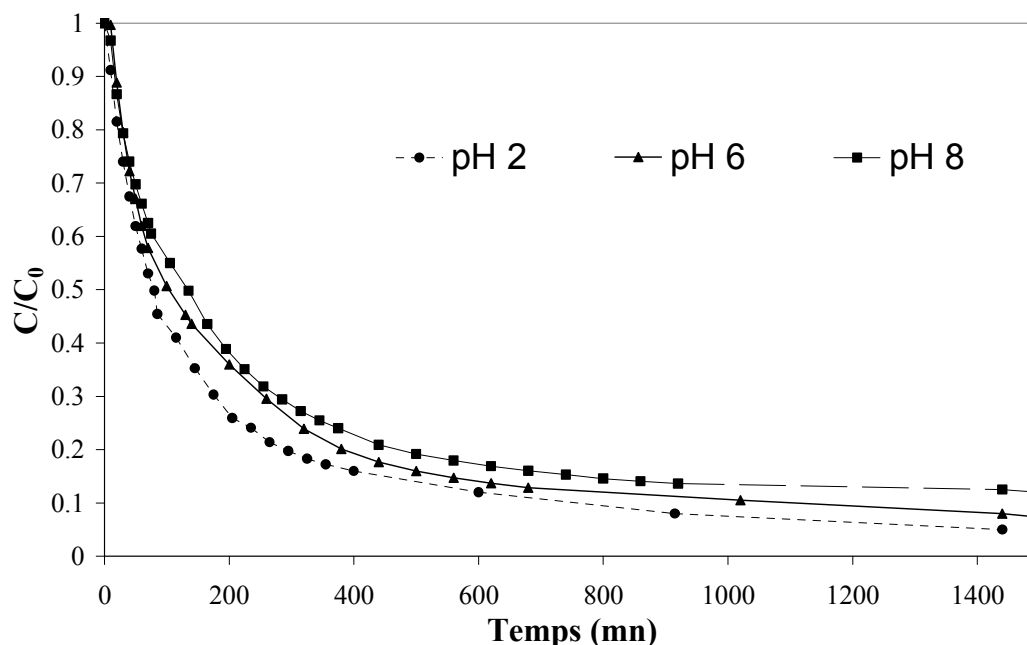


Figure 3.12 : Cinétique d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 40 mL) sur le tissu CT-13 (16 mg) à pH 2, 6 et 8.

Tissu	pH	Q _e (mg/g)	Premier ordre		Second ordre		Diffusion	
			K ₁ .10 ³ (min ⁻¹)	χ ²	K ₂ .10 ³ (g.mg ⁻¹ .min)	χ ²	K _i (mg.g ⁻¹ .min ^{0.5})	χ ²
CT-27	2	25.68	12.3	2	0.81	69	1.10	807
	6	25.61	7.4	36	0.82	70	0.99	352
	8	24.84	3.8	13	0.25	19	0.80	85

Tableau 3.10 : Caractéristiques des cinétiques d'adsorption de bentazone (20 ppm, 25 mL) sur le tissu CT-27 (19 mg) à pH 2, 6 et 8, selon les modèles du premier ordre, du second ordre et de diffusion intraparticulaire.

Tissu	pH	Q _e (mg/g)	Premier ordre		Second ordre		Diffusion	
			K ₁ .10 ³ (min ⁻¹)	χ ²	K ₂ .10 ³ (g.mg ⁻¹ .min)	χ ²	K _i (mg.g ⁻¹ .min ^{0.5})	χ ²
CT-13	2	47.5	8.4	139	0.31	38	1.9	1712
	6	46.0	6.9	116	0.26	92	1.7	1043
	8	43.8	6.5	83	0.28	130	1.6	1077

Tableau 3.11 : Caractéristiques des cinétiques d'adsorption de bentazone (20 ppm, 40 mL) sur le tissu CT-13 (16 mg) à pH 2, 6 et 8. Q_e représente la capacité maximale de bentazone adsorbée à l'équilibre. Les constantes de vitesse selon les modèles du premier ordre, du second ordre et de diffusion intraparticulaire sont respectivement k₁, k₂ et k_i.

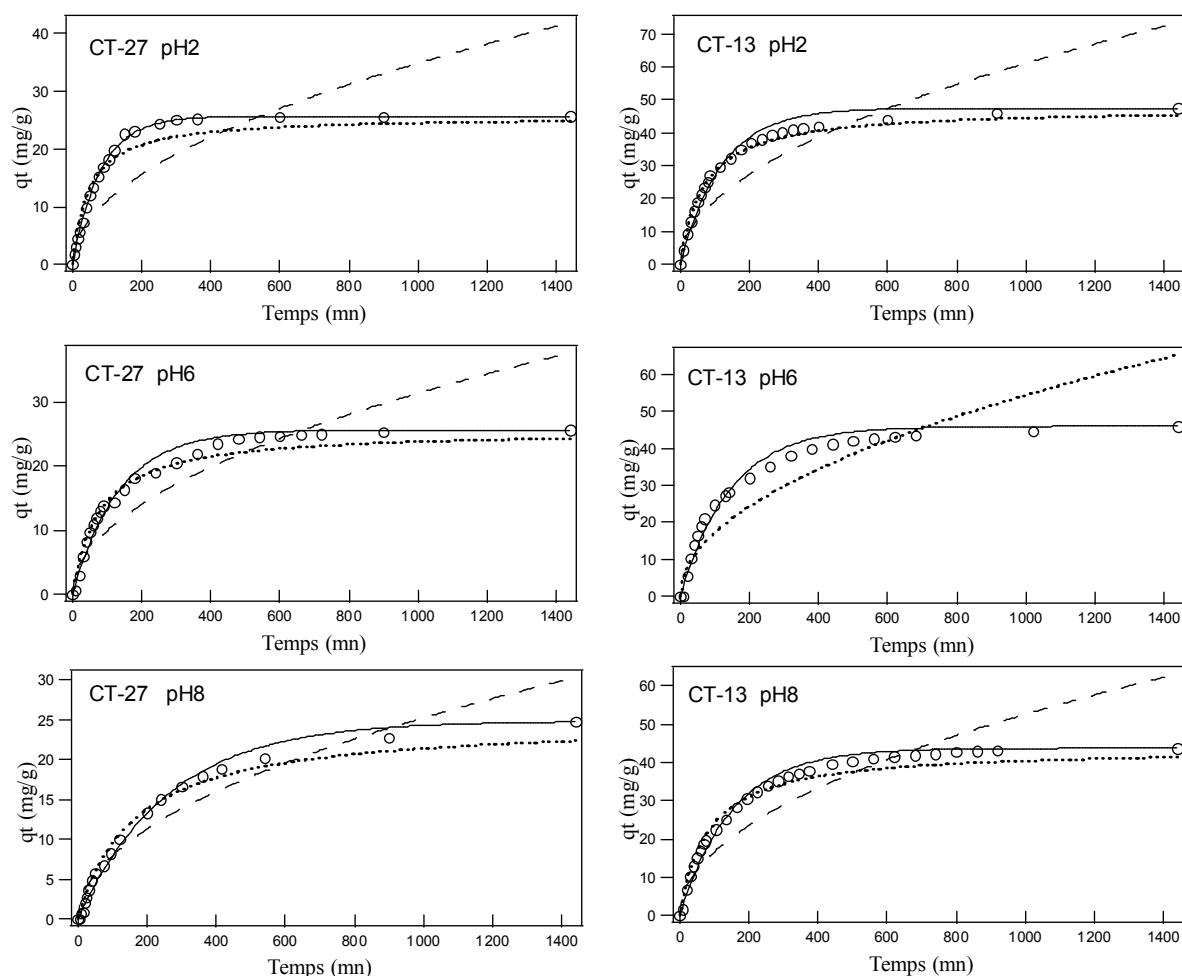


Figure 3.13 : A gauche, cinétiques d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 25 mL) à pH 2, 6 et 8 sur le tissu CT-27 (19 mg). A droite, cinétiques d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 40 mL) à pH 2, 6 et 8 sur le tissu CT-13 (16 mg). Données brutes (o o o), modèle du premier ordre (—), modèle du second ordre (- - -), modèle de diffusion intraparticulaire (-----).

3.4.4 Rôle de la fonctionnalité de surface.

3.4.4.1 Etude d'une série de tissus oxydés.

L'influence de la fonctionnalité de surface sur les cinétiques d'adsorption de bentazone est difficile à établir dans la mesure où l'oxydation chimique modifie également la nanotexture poreuse des matériaux carbonés en réduisant leur microporosité [Moreno-Castilla C., 2005]. Les données relatives aux ajustements des courbes de cinétique ont été rassemblées précédemment dans les tableaux 3.12 et 3.13. Néanmoins, si l'on compare les cinétiques d'adsorption des tissus CT-27 et CT-13, avant et après une oxydation à l'aide de divers réactifs comme HNO_3 , H_2O_2 , et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, on constate que l'influence des fonctions oxygénées acides est dépendante du pH de la solution (Figures 3.17, 3.18).

Cinétiques à pH 2

A pH acide, alors que les groupes de surface ne sont pas dissociés, la cinétique d'adsorption n'est pas modifiée au début du processus d'adsorption, tant que les sites d'adsorption sont disponibles en grand nombre (Figure 3.14). Ensuite, ceux-ci contribuent tout de même à diminuer la cinétique d'adsorption. Leur présence permet en effet l'adsorption compétitive du solvant et la formation de clusters d'eau qui gênent en partie l'accès aux micropores. L'oxydation chimique est responsable par ailleurs d'une dégradation du système π conjugué et donc de la diminution du nombre de sites d'adsorption capables d'interactions hydrophobes.

Enfin, l'oxydation provoque une perte considérable du volume des micropores (Tableau 2.10, chap. 2 p. 75), ce qui a pour conséquence directe une nette diminution de la quantité maximale d'adsorption de bentazone à l'équilibre (Tableau 3.12).

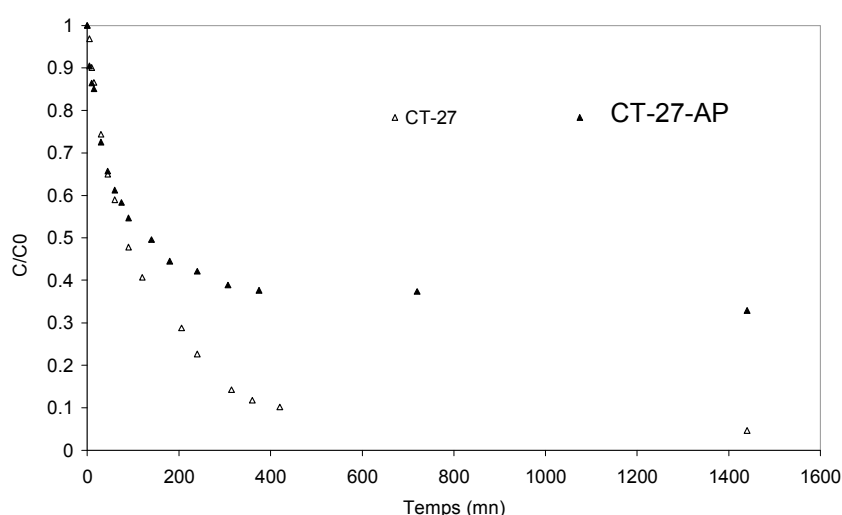


Figure 3.14 : Cinétique d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 25 mL) à pH 2 sur le tissu CT-27 (19 mg) brut et oxydé au persulfate d'ammonium (CT-27-AP).

Tissu	pH	Qe (mg/g)	Premier ordre		Second ordre		Diffusion	
			$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	χ^2	$K_2 \cdot 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}$)	χ^2	K_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0.5}$)	χ^2
CT-27	2	25.68	12.3	2	0.81	69	1.10	807
CT-27-AP	2	17.65	13.2	20	1.3	2	0.73	285

Tableau 3.12 : Caractéristiques des cinétiques d'adsorption de bentazone (20 ppm, 25 mL) sur le tissu CT-27 (19 mg) à pH 2, et le tissu CT-27 oxydé avec du persulfate d'ammonium (CT-27-AP), selon les modèles du premier ordre, du second ordre et de diffusion intraparticulaire.

Cinétiques à pH 6 et 8

Les cinétiques d'adsorption effectuées sur le tissu CT-13 oxydé, à pH 6 et 8, montrent les mêmes tendances (Figures 3.15 et 3.16). Cependant, à pH 6 les groupes de surface ne sont que très partiellement dissociés et les effets sur les cinétiques restent difficilement appréciables.

Pour mémoire les tissus oxydés CT-13-Anc et CT-13-HP possèdent des quantités respectives de groupes de surface de 1.5 et 2.1 mmol/g. CT-13-Anc est par ailleurs plus riche en groupes de $pK_a < 7$ que CT-13-HP. Par contre, ce dernier est plus riche en groupes de $pK_a > 7$ que CT-13-Anc (Chap. 2, tab. 2.14). Les caractéristiques des cinétiques d'adsorption de bentazone, selon les différents modèles sont données dans le tableau 3.13.

A pH 6, pour CT-13 et CT-13-Anc, les valeurs des constantes de vitesse K_1 et de Q_e sont très proches en dépit du fait qu'une partie des groupes carboxyliques sont dissociés. Par contre, pour CT-13-HP, la cinétique d'adsorption est deux fois plus lente, et ceci alors que les groupes de surface ne sont pas dissociés (Figure 3.15). Là-encore, on mesure le poids des groupes de surface non pas par leur implication dans des répulsions de type électrostatique, mais parce qu'ils altèrent l'étendue des plans de graphène et bloquent l'accès aux micropores, notamment en fixant des molécules d'eau par liaisons hydrogènes. Le ralentissement du processus d'adsorption est aussi corrélé à la diminution des volumes des micropores et des ultramicropores (Tableau 2.10). Enfin, l'introduction de groupes électroattracteurs, comme les groupes carboxyliques, réduit l'affinité de la bentazone pour les plans basaux de carbone et diminue les interactions $\pi \rightarrow \pi$ [Riveira-Utrilla J., 2002].

A pH 8, l'effet de la dissociation des groupes carboxyliques et lactones se manifeste, avec un comportement très proche observé pour CT-13-Anc et CT-13-HP (Figure 3.16)

Un enrichissement en groupes de surface acides, lorsque ceux-ci sont dissociés c'est à dire quand $pH > pK_a$, a donc pour conséquence immédiate une augmentation des interactions électrostatiques répulsives avec la bentazone, elle-même porteuse d'une charge négative, d'où le ralentissement de la cinétique d'adsorption.

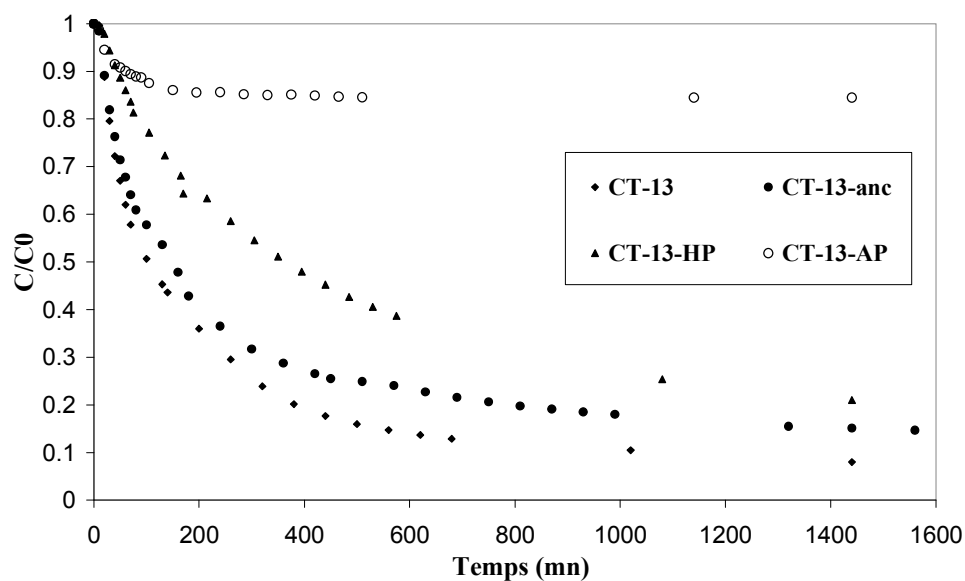


Figure 3.15 : Cinétique d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 40 mL) à pH 6 sur le tissu CT-13 (16 mg) brut et oxydé avec de l'acide nitrique (CT-13-anc), du peroxyde d'hydrogène (CT-13-HP), ou du persulfate d'ammonium (CT-13-AP).

Tissu	pH	Q_e (mg/g)	Premier ordre		Second ordre		Diffusion	
			$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	χ^2	$K_2 \cdot 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}$)	χ^2	K_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0.5}$)	χ^2
CT-13	6	46.0	6.9	116	0.26	92	1.7	1043
	8	43.8	6.5	83	0.28	130	1.6	1077
CT-13-Anc	8	37.7	4.8	252	0.22	29	1.3	445
CT-13-HP	8	37.0	3.5	89	0.17	50	1.2	160
CT-13-Anc	6	42.4	6.2	127	0.26	82	1.48	1035
CT-13-HP	6	39.5	2.9	23	0.11	85	1.19	149
CT-13-AP	6	7.8	16.6	2	3.9	3	0.3	108

Tableau 3.13 : Caractéristiques des cinétiques d'adsorption de bentazone (20 ppm, 40 mL) sur les tissus (16 mg) CT-13, et CT-13 oxydés par : HNO_3 (CT-13-anc), H_2O_2 (CT-13-HP) et $\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (CT-13-AP) à pH 6 et 8. Q_e représente la capacité maximale de bentazone adsorbée à l'équilibre. Les constantes de vitesse selon les modèles du premier ordre, du second ordre et de diffusion intraparticulaire sont respectivement k_1 , k_2 et k_i .

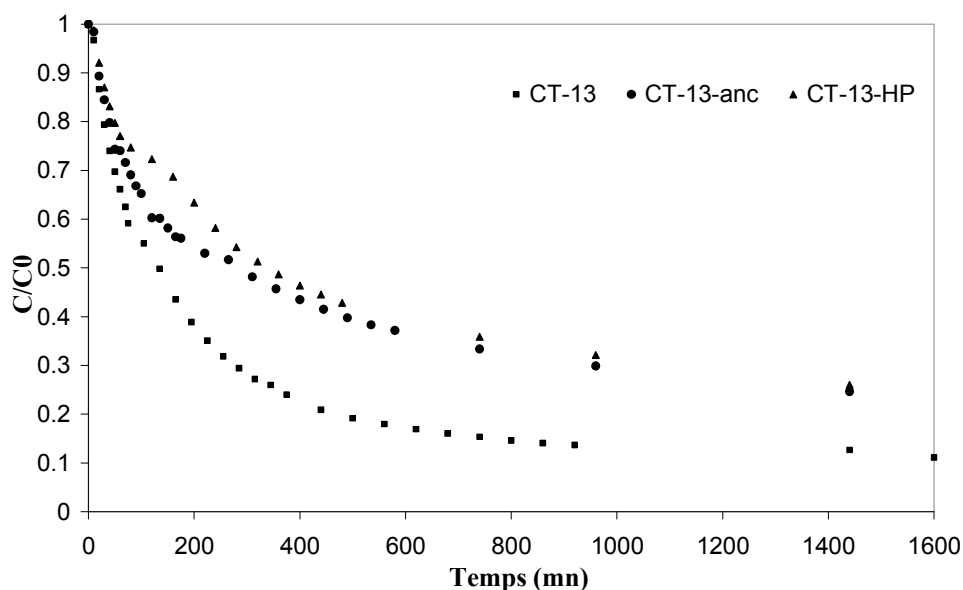


Figure 3.16 : Cinétique d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 40 mL) à pH 8 sur le tissu CT-13 (16 mg) brut et oxydé avec de l'acide nitrique (CT-13-anc) ou du peroxyde d'hydrogène (CT-13-HP).

3.4.4.2 Etude d'une série de tissus après oxydation et traitements thermiques.

Le meilleur moyen d'estimer le rôle joué par les différentes fonctions de surface est de préparer une série d'échantillons par des traitements thermiques sous atmosphère inerte, à des températures croissantes (entre 300 et 900°C), à partir d'un échantillon oxydé chimiquement [Bleda-Martínez M.J., 2008]. Cela permet en effet de disposer d'une gamme de tissus de carbone activé avec des nanotextures poreuses très proches tout en modulant la quantité de groupes de surface et donc de découpler les deux effets de la texture poreuse et de la chimie de surface (Chap.2, Tab. 2.10). Ainsi, les tissus CT13-T300, CT13-T600, CT13-T900 présentent une surface spécifique BET de l'ordre de 1000 m²/g, des volumes micro et ultramicroporeux de 0.4 cm³/g et un volume mésoporeux de 0.2 cm³/g.

Rappelons que les matériaux CT13-T300, CT13-T600 et CT13-T900 contiennent respectivement 1.07, 0.48 et 0.36 mmol/g de groupes de surface déterminées par la méthode de distribution des pK_a (Chap.2, Tab. 2.14).

A pH 6, les caractéristiques de leurs cinétiques d'adsorption sont très proches et suivent le modèle du premier ordre (Figure 3.17). Pourtant, les proportions en groupes de surface sont bien distinctes avec des pH_{ZC} de 4.9, 7.2 et 8.2, et des pourcentages atomiques d'oxygène selon l'analyse XPS de 10.3, 6.2 et 5.9%, respectivement pour CT13-T300, CT13-T600 et CT13-T900 (Tabs. 2.13 et 2.14). A cette valeur de pH, seule une partie des groupes

carboxyliques, dont le pKa moyen est de 6, est dissociée, expliquant que les constantes de vitesse sont similaires, ainsi que les quantités de bentazone adsorbées (Tableau 3.12).

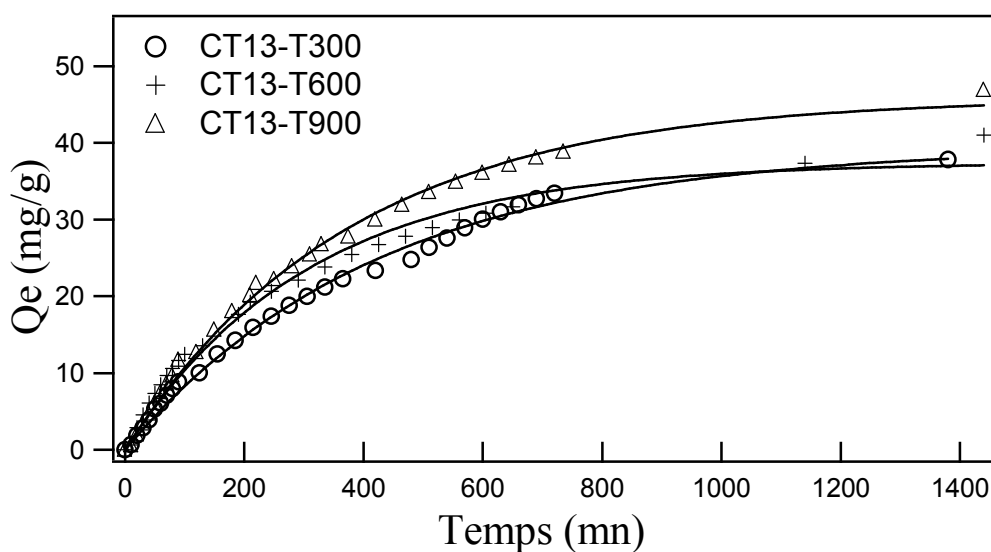


Figure 3.17 : Cinétique d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 40 mL) à pH 6 sur le tissu CT-13 oxydé puis traité thermiquement à 300°C (CT13-T300), à 600°C (CT13-T600) et à 900°C (CT13-T900). Les lignes pleines représentent les ajustements selon le modèle du premier ordre.

A pH 12, alors que les fonctions de surface acides sont toutes dissociées, y compris les groupes phénoliques, la cinétique d'adsorption sur CT13-T300 est nettement ralentie avec une quantité maximale de bentazone adsorbée divisée par trois comparativement aux cinétiques sur CT13-T600 et CT13-T900 (Figure 3.18, Tableau 3.12). Ceci démontre l'importance des groupes carboxyliques et phénoliques dissociés dans le jeu des répulsions électrostatiques avec la bentazone qui n'accède plus à la surface et est repoussée en solution.

Par ailleurs, le calcul du taux de couverture θ du carbone, au bout de 24 h, traduit le nombre de sites de surface occupés, en tenant compte de la surface spécifique des carbones et de la présence de $4 \cdot 10^{19}$ sites par m^2 de surface (équations 8 et 9 page 87, tableau 3.12) [Ayranci E., 2004]. Ainsi, on remarque que pour CT13-T300 la valeur de θ est divisée par trois de pH 6 à 12. La valeur de θ est optimale lorsque les répulsions électrostatiques sont minimisées, donc sur le tissu traité à plus haute température et à pH neutre.

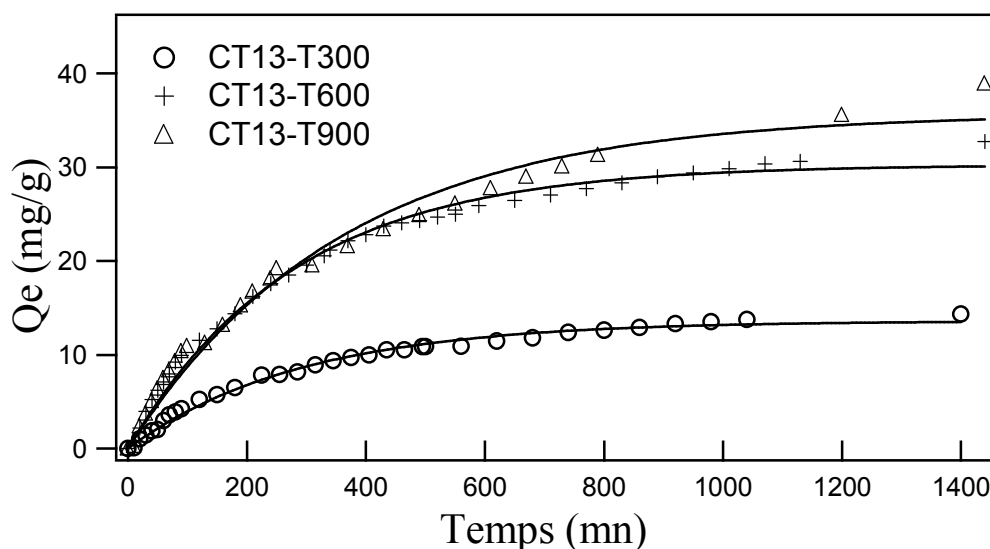


Figure 3.18 : Cinétique d'adsorption de Bentazone (20 ppm, 40 mL) à pH 12 sur le tissu CT-13 oxydé avec de l'acide nitrique puis traité thermiquement à 300°C (CT13-T300), à 600°C (CT13-T600), à 900°C (CT13-T900). Les lignes pleines représentent les ajustements selon le modèle du premier ordre.

Tissu	pH 6				pH 12			
	θ	Q_e (mg/g)	Premier ordre		θ	Q_e (mg/g)	Premier ordre	
			$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	χ^2			$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	χ^2
CT-13	-	46.0	6.9	116	-	-	-	-
CT13-T300	0.237	39.4	2.3	18	0.090	13.6	3.4	5
CT13-T600	0.257	37.4	3.2	59	0.205	30.3	3.6	27
CT13-T900	0.294	45.9	2.7	18	0.244	35.7	2.8	66

Tableau 3.12 : Caractéristiques des cinétiques d'adsorption de bentazone (20 ppm, 40 mL) sur les tissus (16 mg) CT-13 et CT-13 oxydé à l'acide nitrique 10 mol.L⁻¹ puis traité thermiquement, à pH 6 et 12, selon le modèle du premier ordre.

3.4.5 Conclusion.

L'étude de la cinétique d'adsorption de la bentazone sur des tissus de carbone montre les effets significatifs du pH. Ces effets sont d'autant plus marqués quand la quantité des groupes oxygénés de surface est modulée, *via* des réactions d'oxydation, mettant ainsi en évidence le rôle considérable de la fonctionnalité de surface.

Les expériences réalisées montrent clairement l'impact négatif de la présence de groupes oxygénés sur les cinétiques d'adsorption. Ceux-ci favorisent l'adsorption compétitive des molécules d'eau et par conséquent réduisent le champ des interactions dispersives. Ils sont

aussi à l'origine d'interactions électrostatiques répulsives qui sont d'autant plus marquées que le pH de la solution est élevé, et donc que les fonctions sont dissociées.

3.5 Etude par analyse thermique.

L'analyse thermogravimétrique réalisée sur le tissu CT-13 avant et après adsorption de bentazone sous sa forme neutre (pH 2) et anionique (pH 6) nous a permis de mettre en évidence les deux types d'interactions hydrophobes et électrostatiques mises en jeu.

Jusqu'à 200°C, la perte de masse observée correspond à la déshydratation des échantillons. Ensuite pour le tissu CT-13 brut on visualise la décomposition progressive des fonctions de surface du matériau sous forme de CO₂ (350°C) puis de CO (600-1000°C) et d'hydrogène (Figure 3.19). Dans le cas de la bentazone seule, la décomposition s'effectue principalement entre 230 et 450°C avec un point d'inflexion à 350°C déterminé à partir de la dérivée.

Le thermogramme du tissu CT-13 après adsorption de la bentazone à pH 6 comporte une seule perte de masse majeure à 300-350°C, correspondant à des interactions électrostatiques entre la fonction polaire chargée de la bentazone et la surface de carbone.

A pH 2, la perte de masse correspondant à la décomposition de la bentazone adsorbée semble avoir lieu en deux temps. Le premier départ vers 300°C correspond à une interaction plus faible qui décrit une adsorption physique par interactions dispersives, alors que le second correspond à une interaction plus forte qui traduit plutôt une chimisorption de la bentazone par des attractions électrostatiques. Globalement à pH 2, la charge de surface du carbone est positive et les interactions électrostatiques peuvent s'effectuer avec les fonctions de surface basiques chargées positivement à pH 2 ou avec des zones déficientes en électrons

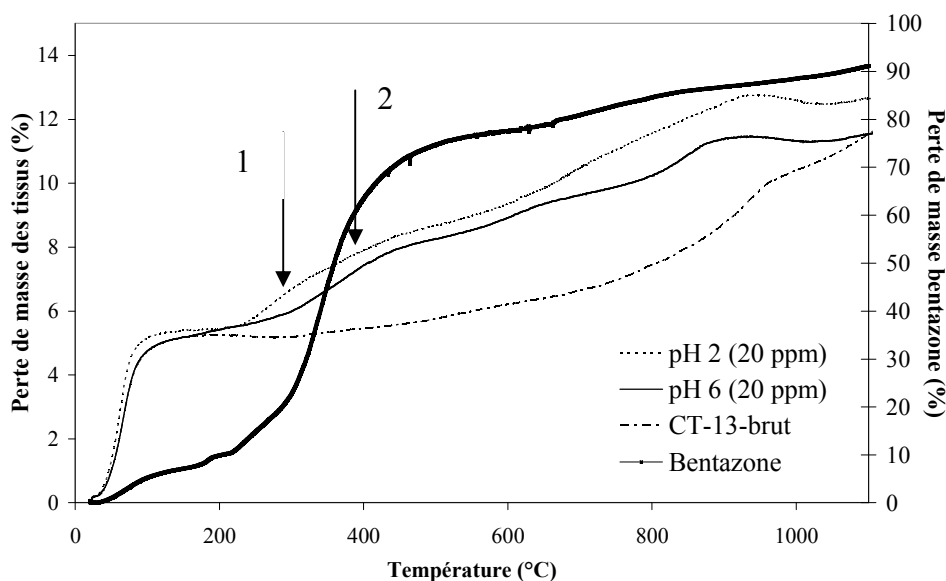


Figure 3.19 : Thermogrammes réalisés sous argon à une vitesse de 3°C/mn des tissus CT-13 brut et après adsorption de bentazone à pH 2 et 6. Adsorption physique (1), adsorption chimique (2). La décomposition thermique de la bentazone est montrée en référence.

3.6 Conclusions.

L'ensemble des résultats de ce chapitre montrent que le processus d'adsorption de la bentazone dépend de trois facteurs : le pH de la solution, qui définit les polarités de l'adsorbat et de l'adsorbant, le degré de fonctionnalisation du carbone activé ainsi que les caractéristiques de sa nanotexture poreuse. La bentazone étant un composé aromatique ionisable, son adsorption sur un carbone activé sera contrôlée par deux types d'interactions, dispersives et électrostatiques. Les interactions dispersives se produisent entre les électrons π délocalisés des plans de graphène et le cycle aromatique de la bentazone. Les interactions électrostatiques sont plutôt répulsives et interviennent entre les groupes de surface dissociés du carbone et la fonction phénate de la bentazone.

A partir des isothermes et des cinétiques d'adsorption, réalisées sur différents tissus de carbone activé, possédant des caractéristiques chimiques et texturales distinctes, nous avons mis en évidence que l'adsorption de la bentazone est favorisée lorsque celle-ci ne présente pas de charge, et sur les adsorbants qui possèdent un volume microporeux élevé et le moins de groupes de surface acides. Dans le cas de la bentazone, le mécanisme qui domine implique donc principalement des interactions dispersives qui peuvent être nettement altérées par la présence de fonctions oxygénées de surface. Lorsque celles-ci sont dissociées elles donnent lieu à des répulsives électrostatiques de forte énergie, qui sont d'autant plus prononcées que le

pH de la solution est important. Lorsqu'elles ne sont pas dissociées, elles réduisent les possibilités d'interactions dispersives en favorisant l'adsorption compétitive des molécules d'eau.

L'exploration de la porosité accessible des tissus après adsorption de bentazone, par adsorption physique de gaz, montre que la bentazone est capable d'envahir les ultramicropores et les micropores étroits de taille nanométrique. Le rôle joué par la porosité dépend du pH et donc de la nature de la bentazone. Tandis que sous sa forme anionique la bentazone s'adsorbe dans les ultramicropores et micropores étroits présentant une forte énergie d'adsorption, sous sa forme neutre, de plus faible solubilité, l'adsorption a lieu majoritairement dans les mésopores lorsqu'ils sont présents ou les micropores de plus grande taille.

Références bibliographiques :

Ayranci E., Conway B.E., Adsorption and electrosorption at high area carbon felt electrodes for waste-water purification: systems evaluation with inorganic, S-containing anion, *J. Appl. Electrochem*, **2001**, 31, p. 257-266.

Ayranci E., Conway B.E., Adsorption and electrosorption of ethyl xanthate and thiocyanate anions at high area carbon-cloth electrodes studied by in situ UV spectroscopy: development of procedures for wastewater purification., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, p. 1181-1189.

Ayranci E., Hoda N., Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth, *Chemosphere*, **2004**, 57, p. 755-762.

Bayat B., Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *J. Hazard. Mat.*, **2002**, B95, p. 251-273.

Bleda-Martínez M.J., Pérez J.M., Linares-Solano A., Morallón E., Cazorla-Amorós D., Effect of surface chemistry on electrochemical storage of hydrogen in porous carbon materials, *Carbon*, **2008**, 46(7), p. 1053-1059.

Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J., Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **2006**, 302, p. 408-416.

Coughlin R., Erza F.S., Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ. Sci. Technol.*, **1968**, 2, p. 291-297.

Dabrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, **2005**, 58, p.1049-1070.

Denoyel R., Rouquerol F., Rouquerol J., *Adsorption on carbons*, 2008, chapitre 12, Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: immersion calorimetry and adsorption from solution, p. 273-300.

Freundlich H.M.F., *Z. Physik. Chem.* **1906**, A 57, p. 385.

Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D., Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 10, p. 3973-3993.

Giles C.H., Smith D., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **1974**, 47, p. 755-765.

Denoyel R., Rouquerol F., Adsorption from liquid phase. *Handbook of porous solids*. Wiley, **2002**, Chapitre 2.6.

- Ho Y.S., McKay G., *Process. Biochem.* **1999**, 34, p. 451.
- Lagergren S.K., *Handlingar* 24, **1898**, p. 1.
- Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40, p. 1361-1403.
- Lyklema J., Fundamentals of Interface and Colloid Science. I. Fundamentals. II. *Solid-Liquid Interfaces*. **1995**. London : Academic Press.
- Moreno-Castilla C., M.A. Ferro-Garcia, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carasco-Marin, J. Riveira-Utrilla, Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide and ammonium peroxodisulfate treatments, *Langmuir*, **1995**, 11, p. 4386-4392.
- Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, **2004**, 42(1), p.83-94.
- Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic L.R. (ed), Marcel Dekker, New York, **2001**, vol. 27, p. 227-405.
- Weber W.J., Morris J.C., *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89, **1963**, p. 31.
- Riveira-Utrilla J., Sanchez-Polo M., The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons, *Carbon*, **2008**, 40, p. 2685-2691.

ANNEXE

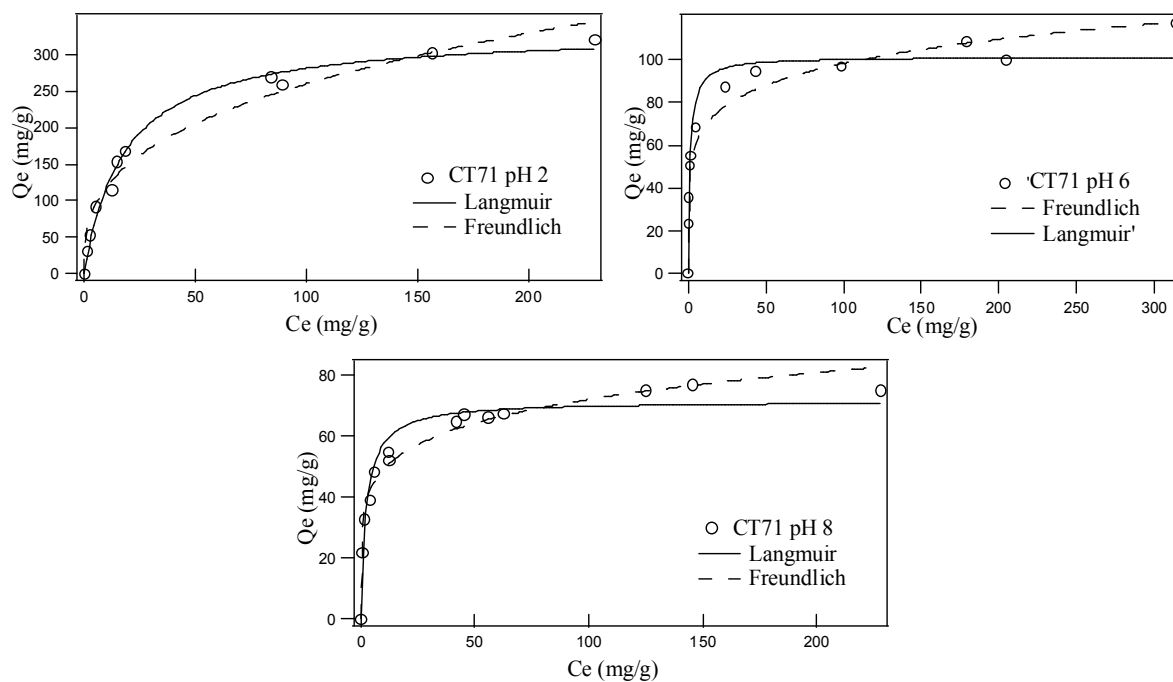


Figure A.1 : Equilibres d'adsorption de Bentazone à 23°C, à une concentration de 20 ppm, sur le tissu CT-71 à pH 2, 6 et 8.

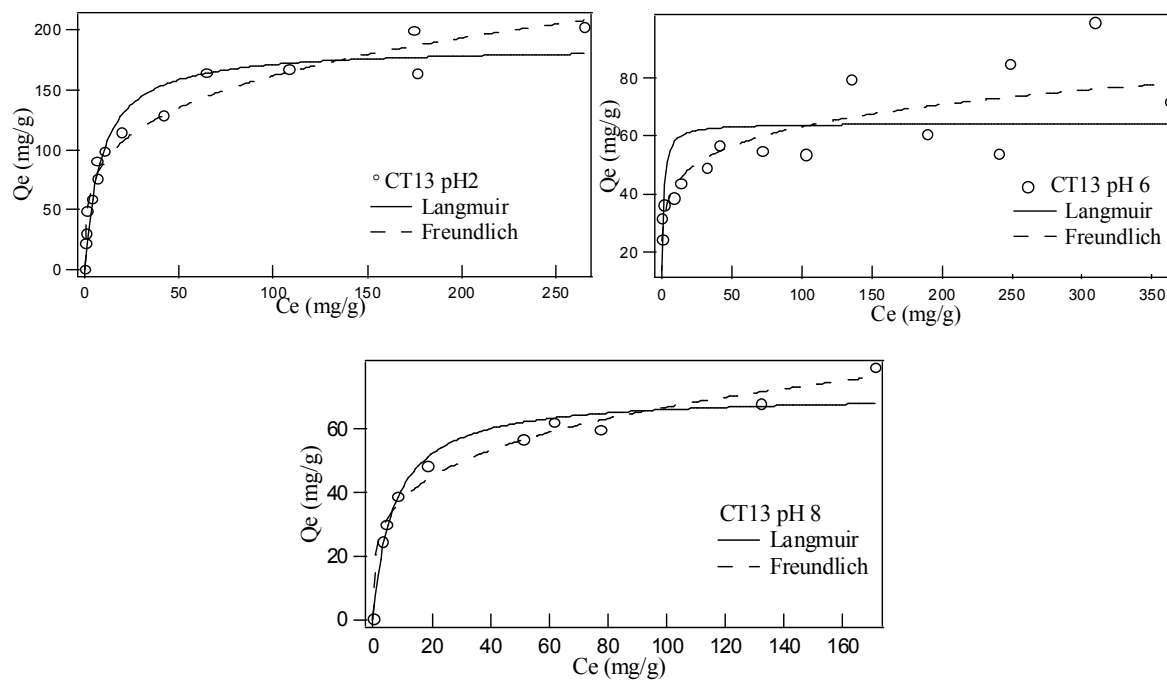


Figure A.2 : Equilibres d'adsorption de Bentazone à 23°C, à une concentration de 20 ppm, sur le tissu CT-13 à pH 2, 6 et 8.

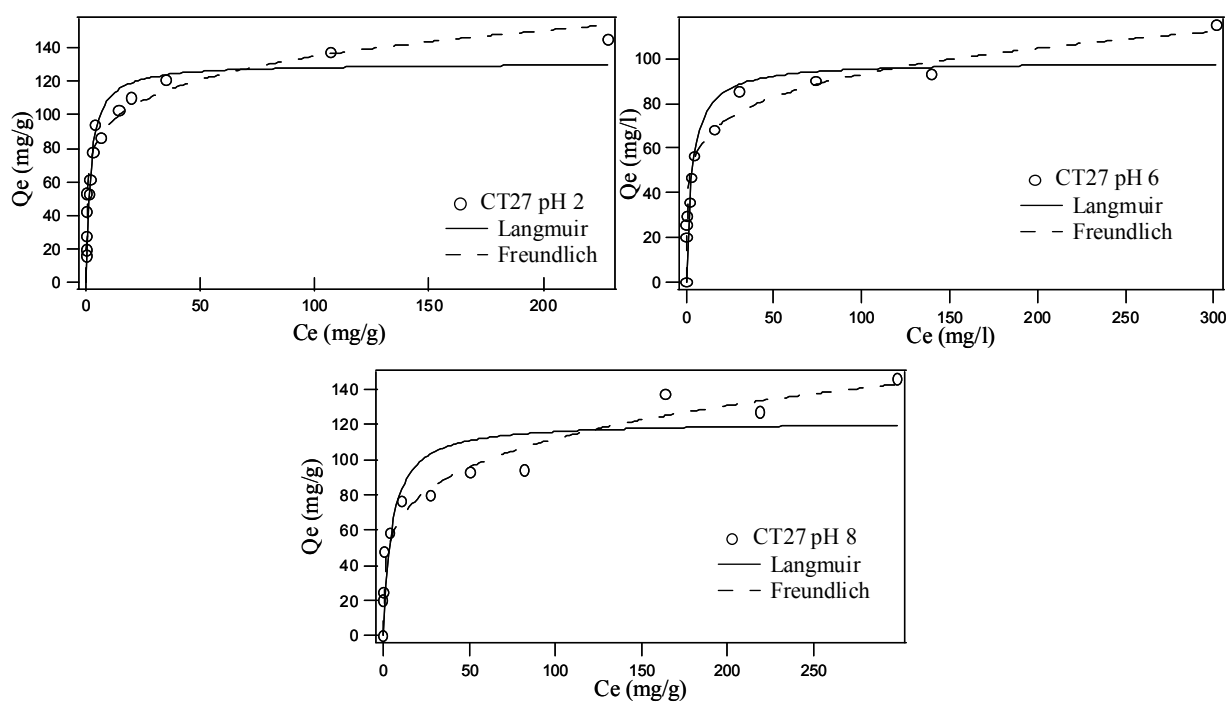


Figure A.3 : Equilibres d'adsorption de Bentazone à 23°C, à une concentration de 20 ppm, sur le tissu CT-27 à pH 2, 6 et 8.

CHAPITRE 4

Etude de la désorption de la bentazone sous polarisation cathodique

Chapitre 4 : Etude de la désorption de la bentazone sous polarisation cathodique.

Introduction.

Comme cela a été montré au cours du chapitre 3, la bentazone s'adsorbe principalement par des interactions dispersives. L'adsorption est favorisée sous sa forme neutre et sur les tissus présentant le moins de fonctions oxygénées de surface. L'adsorption chimique étant certes efficace mais irréversible, les possibilités de désorption électrochimique représentent donc un enjeu crucial en termes de régénération du tissu de carbone activé.

La bentazone pouvant présenter une forme anionique au dessus de $\text{pH} > \text{pK}_a = 3.3$, on s'attend à pouvoir désorber cette molécule par voie électrochimique en imposant une polarisation négative à la surface du carbone, provoquant ainsi des répulsions électrostatiques. Et inversement, on s'attend à ce que l'application d'une polarisation positive à la surface du carbone puisse contribuer favorablement à l'adsorption de la bentazone à la surface des tissus de carbone en impliquant des forces d'attractions électrostatiques. L'ensemble de ces interactions électrostatiques étant renforcées par la présence du champ électrostatique induit par la polarisation.

Cependant, il est largement établi que les carbones activés sont susceptibles d'être oxydés lorsqu'ils sont soumis à une polarisation anodique au-delà d'une certaine valeur de potentiel. Ce potentiel dépend de la réactivité du carbone et donc de son état d'oxydation primaire. L'application d'une polarisation cathodique est d'emblée supposée mieux préserver les caractéristiques physico-chimiques de surface des carbones activés. Toutefois, lorsque l'électrolyte est riche en oxygène dissous, le carbone soumis à une polarisation négative peut être oxydé par la présence de peroxydes [Berenguer R., 2009]. Il conviendra donc d'évaluer les phénomènes probables d'oxydation des carbones activés sous polarisation cathodique et anodique.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons en premier lieu la cellule électrochimique. Les domaines de stabilité en potentiel des matériaux adsorbants seront étudiés par voltamétrie cyclique. Ensuite nous montrerons les effets des polarisations anodiques et cathodiques sur les caractéristiques texturales et chimiques des tissus de carbone. Les différents paramètres qui entrent en jeu lors de la désorption cathodique de la bentazone seront examinés dans différentes conditions de pH pour permettre de comprendre les mécanismes du processus de

désorption électroassisté. Enfin, les effets d'une polarisation positive sur la cinétique d'adsorption de bentazone seront discutés.

4.1 Méthodologie et dispositif expérimental.

4.1.1 Schéma de la cellule électrochimique.

A la lumière des expériences de cinétique d'adsorption chimique décrites au chapitre 3, qui montrent que le transport de la solution d'adsorbat vers la macroporosité du tissu de carbone est un facteur limitant, nous avons choisi de conserver un système dans lequel la solution d'électrolyte (herbicide en solution + sel conducteur) est directement au contact de l'adsorbant.

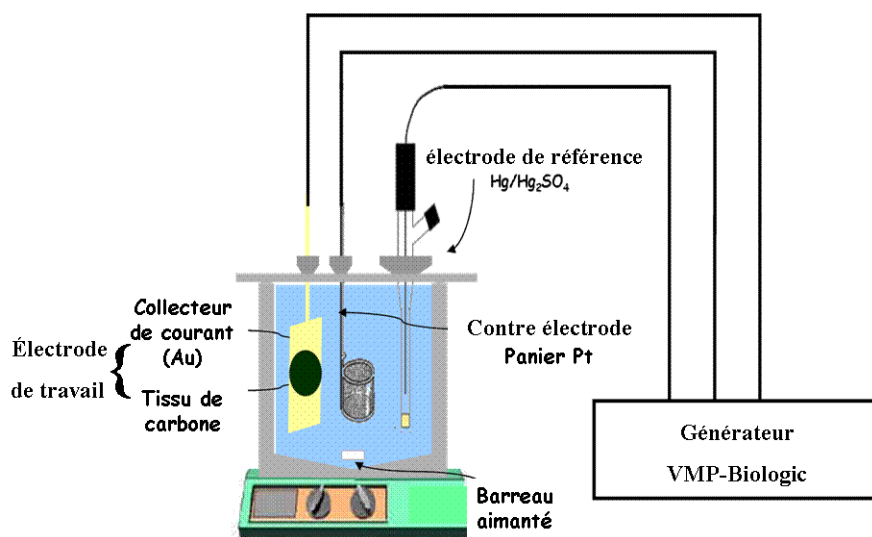


Figure 4.1 : Schéma de la cellule électrochimique.

Le collecteur de courant est une plaque en or sur laquelle est fixé le tissu de carbone au moyen d'un lien constitué d'un fil de nylon. Pour plus de solidité et de rigidité, le collecteur est posé sur un support en téflon (non représenté sur la figure). Ainsi, la distance entre électrode de travail et électrode auxiliaire (panier de Platine d'un centimètre de diamètre) est maintenue constante (35 mm) (Figure 4.1).

L'électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ fonctionne avec pour électrolyte interne une solution saturée de K_2SO_4 , ce qui lui confère un potentiel de référence de $E = 0.649 \text{ V vs. ENH}$. En milieu basique, l'électrode de référence est Hg/HgO ($E = 0.098 \text{ V vs. ENH}$). Pour

éviter toute diffusion de l'électrolyte, l'électrode de référence est équipée d'une allonge à électrode.

En milieu non tamponné neutre, le mélange bentazone + eau n'étant pas suffisamment conducteur, un sel conducteur inerte chimiquement Na_2SO_4 est ajouté à une concentration de 0.01 mol/L. Le sulfate de sodium a été choisi car il est constitué d'une paire d'ions inertes et stables qui n'offrent pas par ailleurs de réaction redox dans une large fenêtre de potentiel, contrairement à d'autres sels et particulièrement ceux contenant l'anion chlorure. Le pH de la solution est alors d'environ 6-6.2 et la conductivité de 2.5 mS/cm.

La polarisation est appliquée au niveau de l'électrode de travail en carbone au moyen d'un générateur/enregistreur multicanaux VMP-1 (BIOLOGIC). Les polarisations sont réalisées soit en mode galvanostatique (courant constant) soit en mode potentiostatique (potentiel constant). Le mode le plus couramment utilisé au cours de ce travail est la chronopotentiométrie, celui-ci consistant à fixer le courant pendant une durée donnée et à enregistrer l'évolution du potentiel à l'électrode de travail en fonction du temps.

4.1.2 Domaines de stabilité de la bentazone et des adsorbants carbonés.

Des expériences préliminaires de voltamétrie cyclique ont été réalisées sans bentazone dans la configuration de cellule décrite précédemment, soit en système trois électrodes, avec pour électrolyte Na_2SO_4 0.5 mol/L (conductivité 79 mS/cm) et une vitesse de balayage de 1mV/s. Elles permettent d'établir la fenêtre de potentiel pour laquelle les tissus de carbone ne subissent pas de modifications majeures de leurs caractéristiques intrinsèques, à savoir leur nanotexture poreuse ainsi que leur fonctionnalité chimique de surface.

De la même manière, des expériences similaires réalisées sur les tissus de carbone en présence de bentazone, avec pour électrolyte Na_2SO_4 0.01 mol/L, montrent que cette molécule, sous ses deux formes neutre et anionique, est stable dans une large fenêtre de potentiel, comme en témoigne l'absence de modifications de son spectre UV entre -2.5 V et 600 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ (Figure 2.3).

Dans la fenêtre -0.6 V – 0 V (Figure 4.2), puis à des balayages vers des valeurs plus négatives jusqu'à la fenêtre -1 V – 0 V (Figures 4.3 à 4.6), les cycles réalisés offrent un voltamogramme de forme parfaitement rectangulaire qui témoigne du caractère capacitif et réversible de la formation de la double couche électrochimique. Les ions de l'électrolyte sont accumulés à l'interface carbone/électrolyte par des forces d'interaction purement électrostatiques [Simon P., 2008]. Les quatre tissus CT-71, CT-13, CT-27 et Kynol,

présentent des capacitances de double couche respectives de 69, 77, 74 et 90 F/g, sensiblement proportionnelles au volume d'ultramicropores (Tableau 2.4).

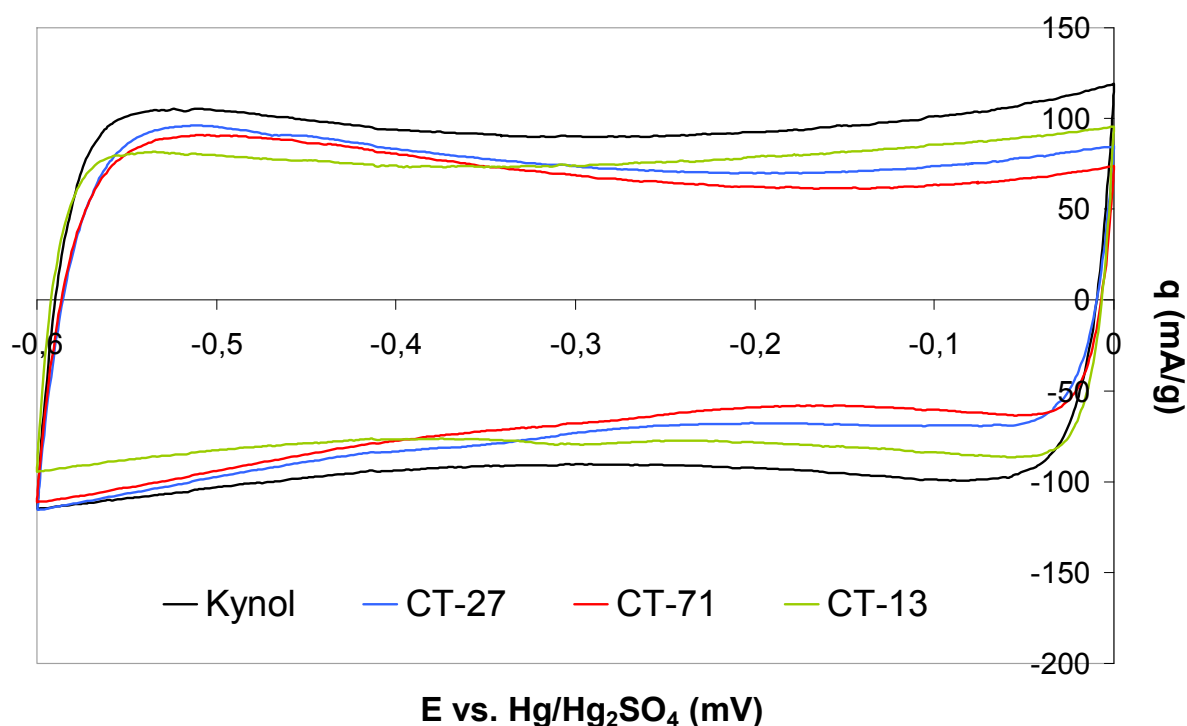
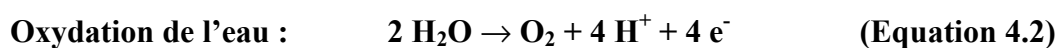
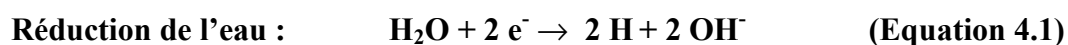
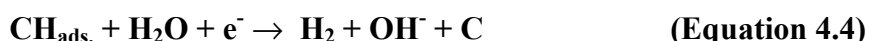


Figure 4.2 : Voltammogrammes réalisés sur les tissus CT-71, CT-13, CT-27 et Kynol, en milieu Na_2SO_4 0.5 mol/L, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

A des valeurs de potentiel plus négatives ($< 1 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4)$) la réduction de l'eau a lieu et s'accompagne de la formation d'hydrogène naissant qui est stocké dans le carbone (Equation 4.1) [Jurewicz K., 2004]. Ensuite, pour des potentiels encore plus négatifs il y a formation de dihydrogène. Ces deux phénomènes successifs correspondent à la vague de réduction apparaissant nettement sur le voltammogramme aux alentours de -1.6 V . Néanmoins, la position de cette vague de réduction à un potentiel nettement plus faible que le potentiel d'équilibre calculé selon la loi de Nernst ($-0.36 \text{ V}/\text{ENH}$ ou $-1.01 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{H}_2\text{SO}_4)$) montre que la surtension cathodique est d'environ 600 mV. Ce phénomène de surtension s'explique en partie par les mécanismes mis en jeu lors de la décomposition de l'eau. Durant le balayage anodique, la vague de réduction est suivie ensuite d'un pic d'oxydation de l'hydrogène adsorbé aux alentours de -0.2 V vs. $\text{Hg}/\text{H}_2\text{SO}_4$.



Dans un premier temps, l'hydrogène naissant produit par électroréduction de l'eau s'adsorbe à la surface du carbone selon l'équation 4.3. Pour des potentiels plus négatifs, les réactions de recombinaison entrent en compétition avec l'équation 4.3 pour former du dihydrogène (Equation 4.5). Les radicaux hydrogène peuvent également diffuser à la surface du carbone et s'adsorber chimiquement au niveau de sites d'adsorption de haute énergie, processus qui dépend fortement de la taille et la forme des pores ainsi que de la présence de groupes de surface (Equations 4.4 et 4.6).



Les mêmes comportements sont observés pour l'ensemble des tissus CT-71, CT-13, CT-27, et Kynol (Figures 4.3 à 4.6). Toutefois, si le tissu Kynol, pauvre en groupes de surface, montre une forme de voltamogramme parfaitement rectangulaire dans la fenêtre (-0.6-0 V), qui traduit un mécanisme de stockage électrochimique purement électrostatique (Figures 4.2, 4.5). De fait, la courbe de voltamétrie cyclique obtenue pour kynol présente plus précisément une forme caractéristique de type papillon, en accord avec sa faible teneur en fonctions de surface, avec une capacitance plus faible au potentiel isoélectrique du matériau carboné.

Les tissus CT-71 et CT-27 plus riches en fonctions de surface présentent pour leur part un élargissement de leur voltamogramme entre -0.3 et -0.6 V (Figures 4.2, 4.3, 4.5). Cette capacitance additionnelle correspond à la contribution du phénomène de pseudocapacitance impliquant des réactions redox au niveau des groupes de surface du carbone [Frackowiak E., 2001].

Des vagues anodique et cathodique sont également observées sur les voltamogrammes à des valeurs respectives de -0.4V et -0.2V/(Hg/Hg₂SO₄). La vague anodique correspond à la désorption irréversible de l'hydrogène produit et se superpose au phénomène d'oxydation anodique du carbone dû à la présence de radicaux peroxydes dans l'électrolyte non dégazé. La vague cathodique correspond à la réduction cathodique des groupes formés (Figures 4.3 à 4.6).

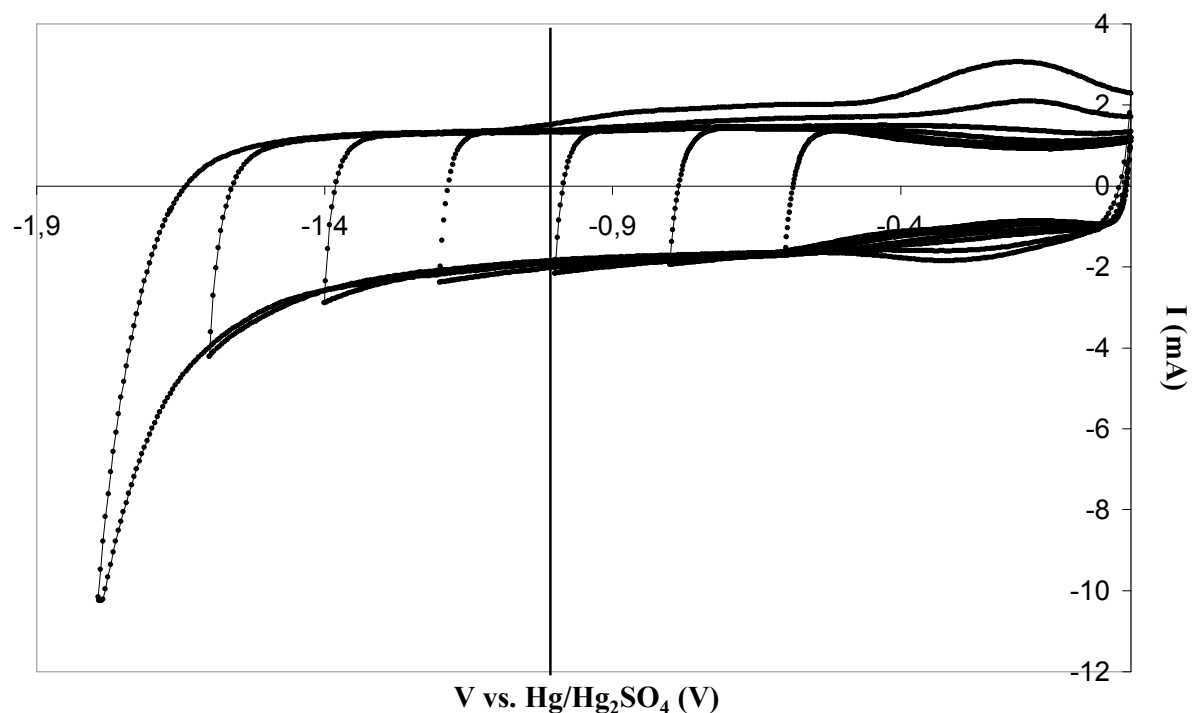


Figure 4.3 : Voltamogrammes réalisés sur le tissu CT-71 (15 mg), en milieu Na_2SO_4 0.5 mol/L, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.
La ligne verticale correspond au potentiel thermodynamique d'électroréduction de l'eau.

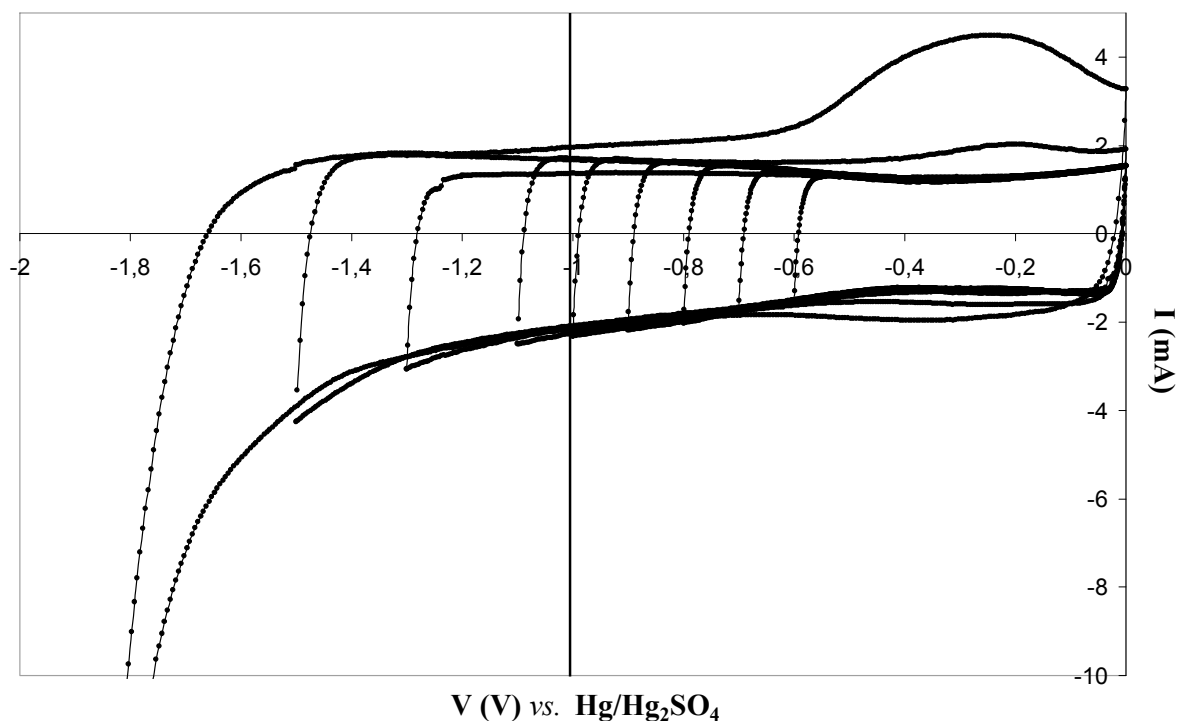


Figure 4.4 : Voltamogrammes réalisés sur le tissu CT-13 (16 mg), en milieu Na_2SO_4 0.5 mol/L, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.
La ligne verticale correspond au potentiel thermodynamique d'électroréduction de l'eau.

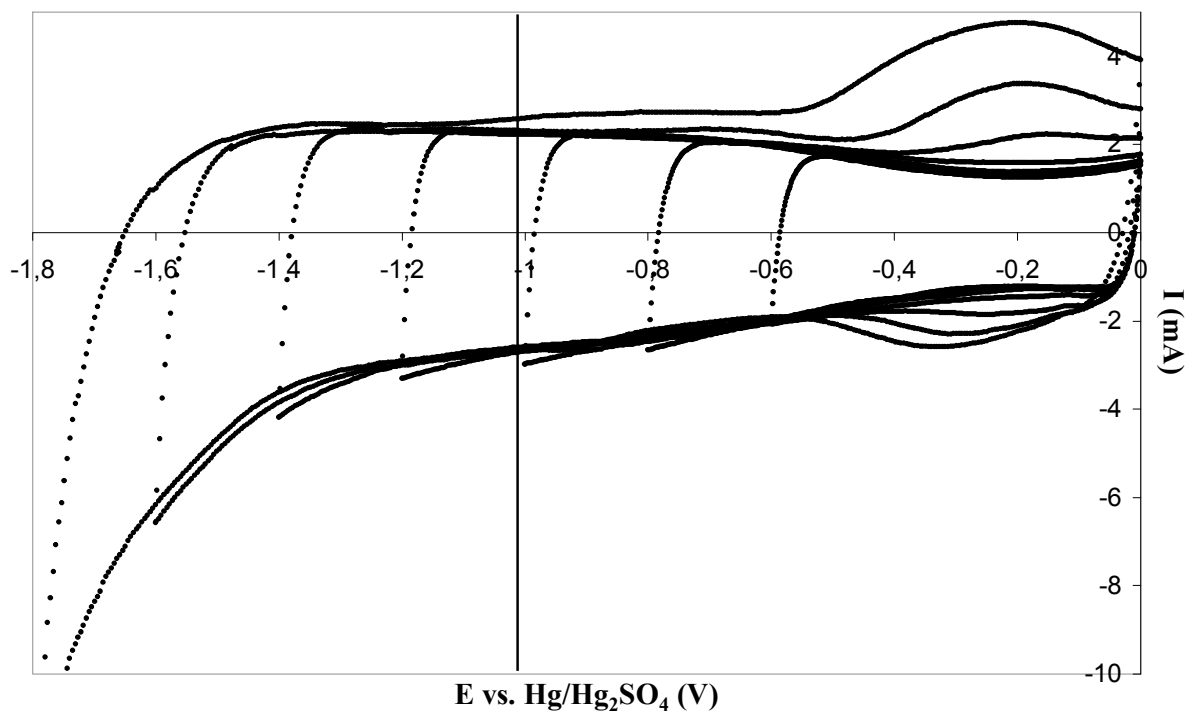


Figure 4.5 : Voltamogrammes réalisés sur le tissu CT-27 (18 mg), en milieu Na_2SO_4 0.5 mol/L, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.
La ligne verticale correspond au potentiel thermodynamique d'électroréduction de l'eau.

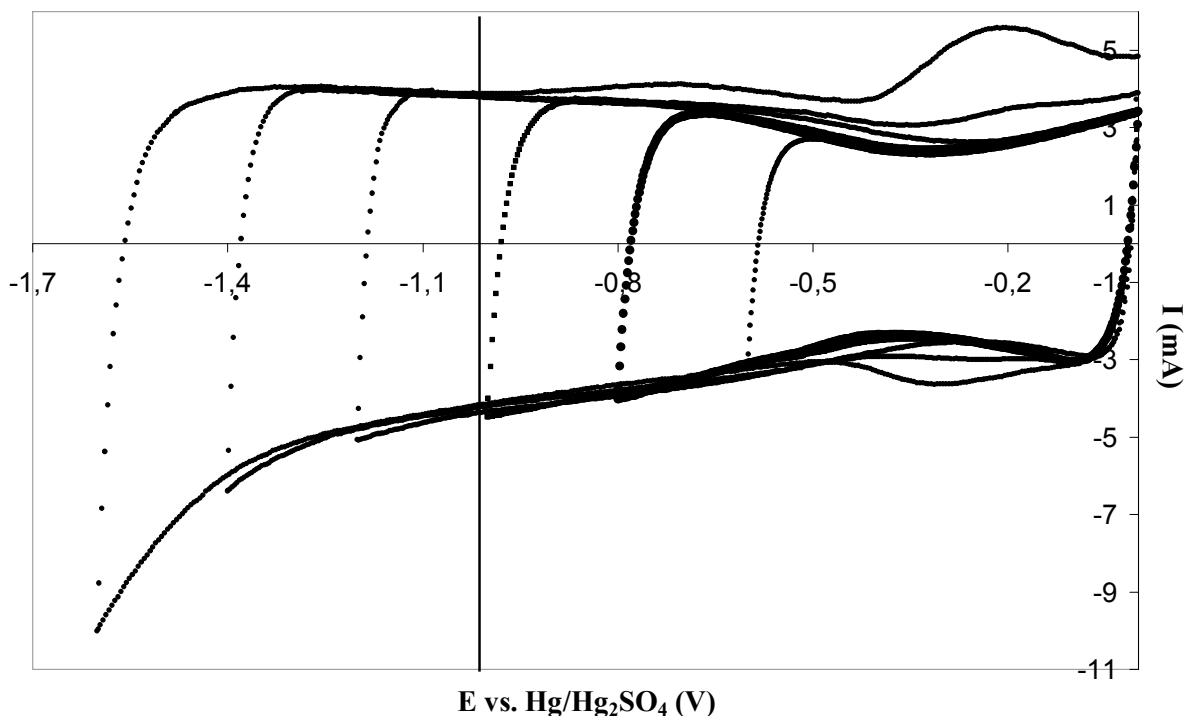


Figure 4.6 : Voltamogrammes réalisés sur le tissu Kynol (28 mg), en milieu Na_2SO_4 0.5 mol/L, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.
La ligne verticale correspond au potentiel thermodynamique d'électroréduction de l'eau.

L'étude par voltamétrie cyclique dans la gamme positive de potentiel permet de mettre en évidence les phénomènes d'oxydation du carbone conjointement au phénomène de décomposition de l'eau par oxydation. Les figures 4.7 à 4.10 représentent les courbes de voltamétrie cyclique des différents tissus réalisées avec des balayages successifs vers des valeurs de potentiel de plus en plus positives. Ces courbes montrent qu'à partir de 0.4 V/(Hg/Hg₂SO₄), on observe un pic correspondant à l'oxydation du carbone suivi d'un second pic à -0.1V relatif à la réduction cathodique des groupes de surface ainsi formés. Le pic d'oxydation devient bien plus prononcé à 0.6 V.

Le potentiel d'équilibre de décomposition de l'eau par oxydation à pH 6, calculé selon la loi de Nernst est de 0.23 V vs. Hg/H₂SO₄. On est donc en mesure de supposer qu'à partir de 0.3 V l'oxydation de l'eau s'accompagne de la formation de dioxygène et de protons. L'oxydation anodique du carbone dans différents électrolytes est par ailleurs largement décrite dans la littérature et traduit les difficultés de polariser positivement la surface du carbone sans en altérer ses caractéristiques [Barton S.S., 1997; Mehta M.P., 1997]. Les conséquences de l'application d'une polarisation anodique sur les caractéristiques des tissus de carbone utilisés au cours de ce travail seront discutées ultérieurement.

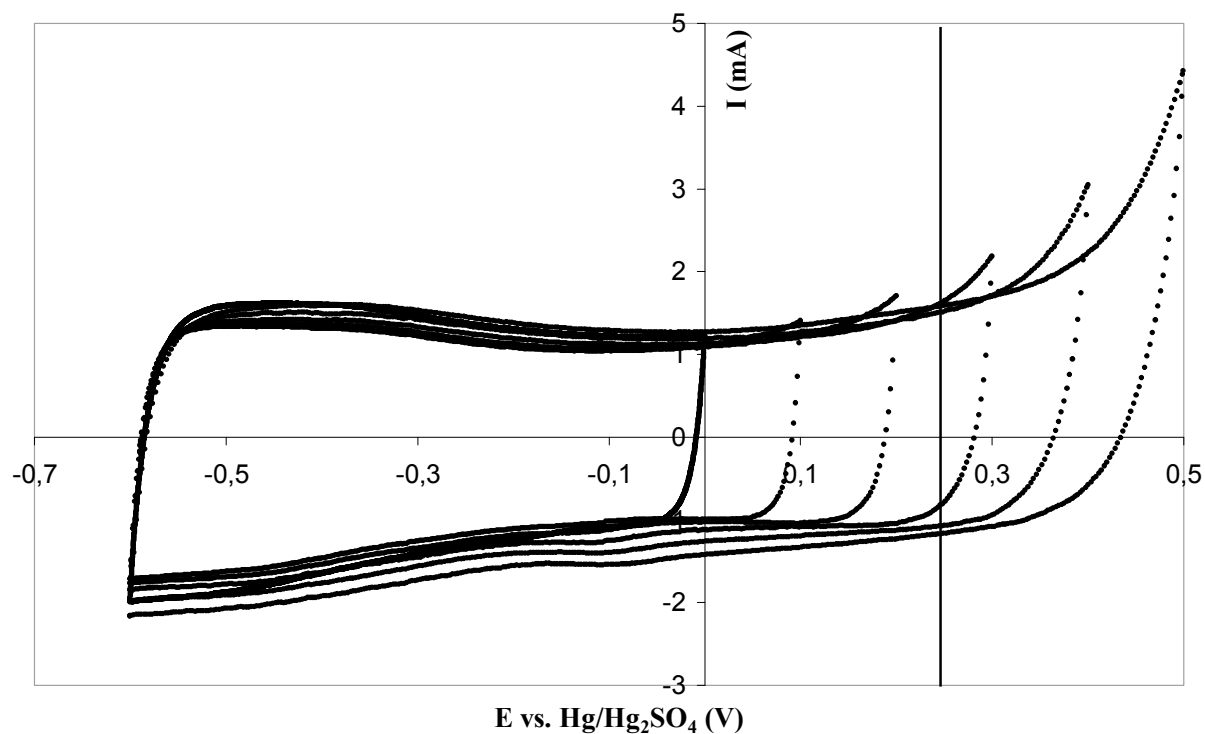


Figure 4.7 : Voltamogrammes réalisés sur le tissu CT-71 (15 mg), en milieu Na_2SO_4 0.5 mol/L, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.
La ligne verticale correspond au potentiel thermodynamique d'oxydation anodique de l'eau.

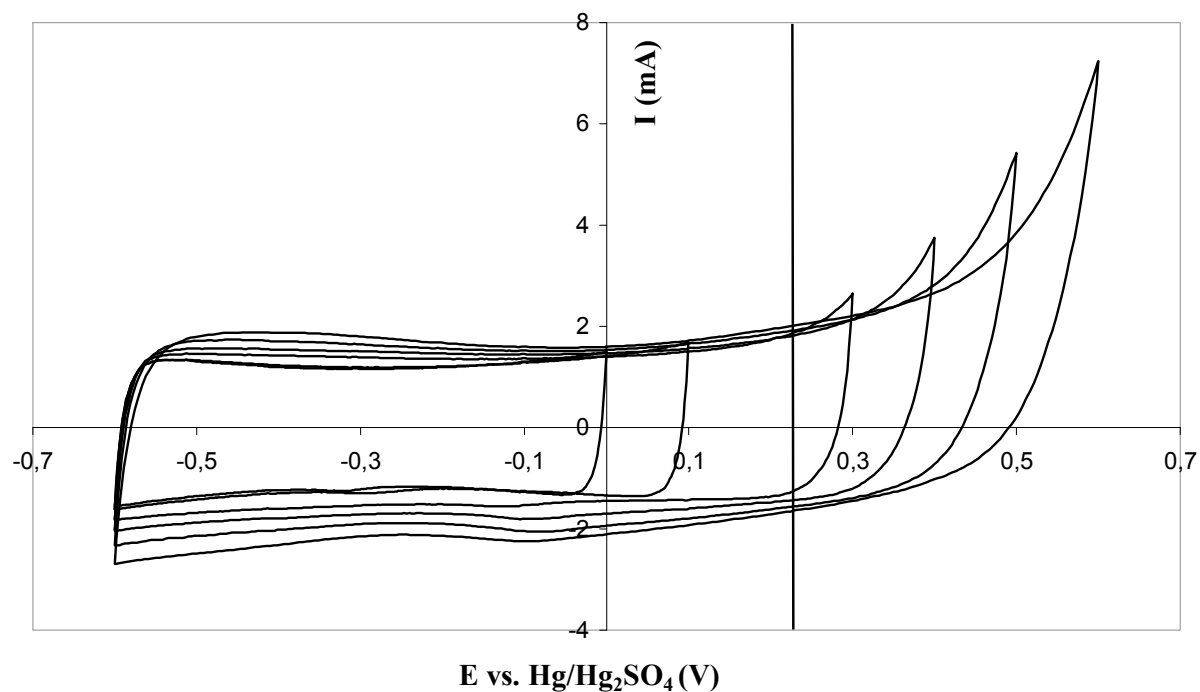


Figure 4.8 : Voltamogrammes réalisés sur le tissu CT-13 (16 mg), en milieu Na_2SO_4 0.5 mol/L, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.
La ligne verticale correspond au potentiel thermodynamique d'oxydation anodique de l'eau.

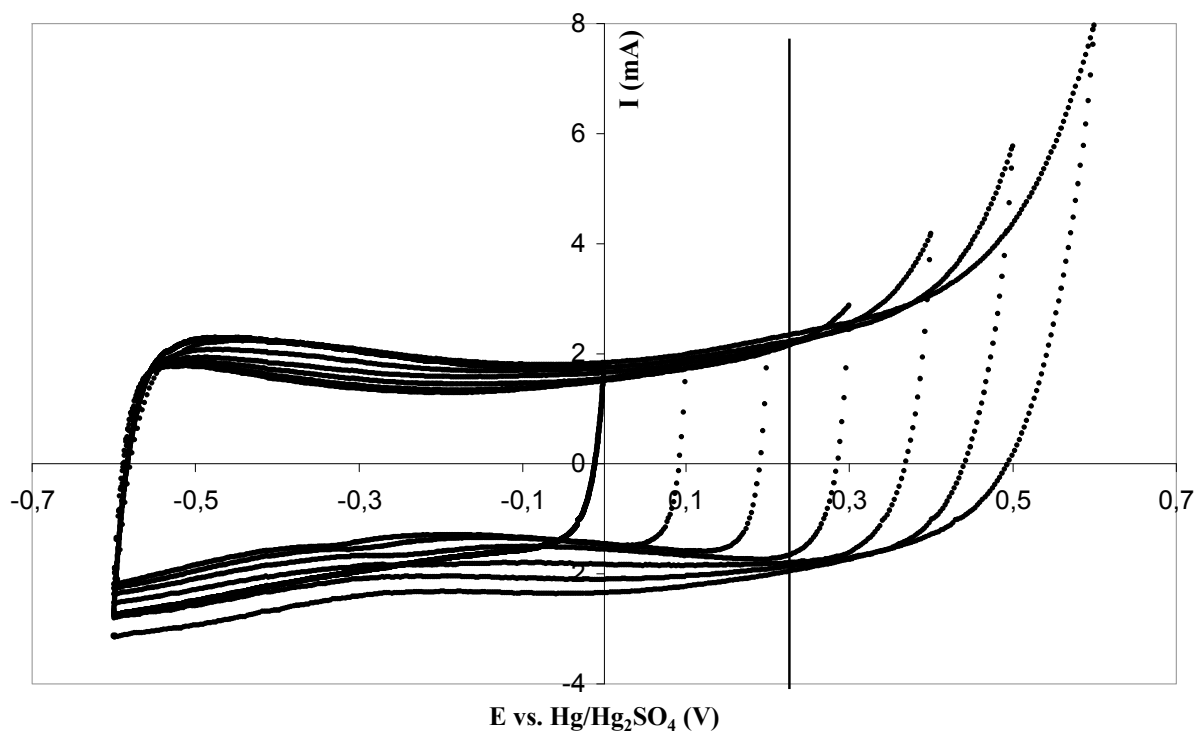


Figure 4.9 : Voltammogrammes réalisés sur le tissu CT-27 (18 mg), en milieu Na_2SO_4 0.5 mol/L, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. La ligne verticale correspond au potentiel thermodynamique d'oxydation anodique de l'eau.

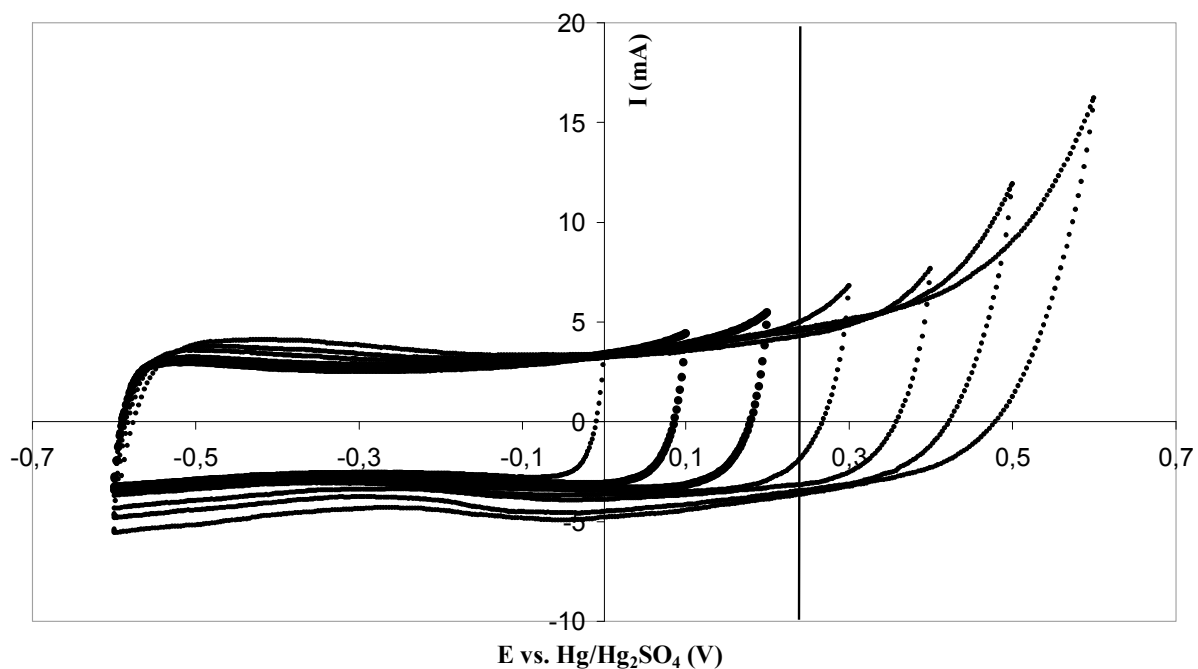


Figure 4.10 : Voltammogrammes réalisés sur le tissu Kynol (28 mg), en milieu Na_2SO_4 0.5 mol/L, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. La ligne verticale correspond au potentiel thermodynamique d'oxydation anodique de l'eau.

4.2 Désorption de la bentazone en milieu Na_2SO_4 0.01 mol.L⁻¹.

4.2.1 Courbes de polarisation cathodique des tissus.

Des expériences de polarisation cathodique sur les tissus CT-13 et Kynol en milieu Na_2SO_4 0.01 mol/L ont été réalisées afin de déterminer les modifications éventuelles de la nanotexture et de la fonctionnalité de surface. Les courbes de polarisation cathodique obtenues par chronopotentiométrie pour ces deux tissus sont présentées dans les figures 4.11 et 4.12.

Rappelons que ces expériences de polarisation, à blanc donc sans bentazone, ont été effectuées avec un électrolyte non dégazé et pendant une durée de 5 heures, donc supérieure au temps nécessaire à la désorption électrochimique de la bentazone (environ 2 à 3 heures). Pendant cette étape de polarisation cathodique, le potentiel décroît régulièrement jusqu'à atteindre au bout d'une vingtaine de minutes un plateau qui correspond à la décomposition de l'eau par réduction au niveau de l'électrode de carbone selon l'équation 4.1 avec formation d'hydrogène et d'ions hydroxyles. A la contre électrode de platine, l'oxydation de l'eau (équation 4.2) produit de l'oxygène et des protons. Globalement, après une heure de polarisation on constate une diminution du pH de la solution de près de trois unités, qui passe ainsi de 6 à 3,3. Ces modifications de pH montrent que les anions hydroxyles produits à la cathode ne sont pas complètement neutralisés par les protons produits simultanément à l'anode. Les surfaces élevées des tissus de carbone utilisés comme matériaux de cathode permettent donc le piégeage d'une partie des ions hydroxyles au sein de la porosité.

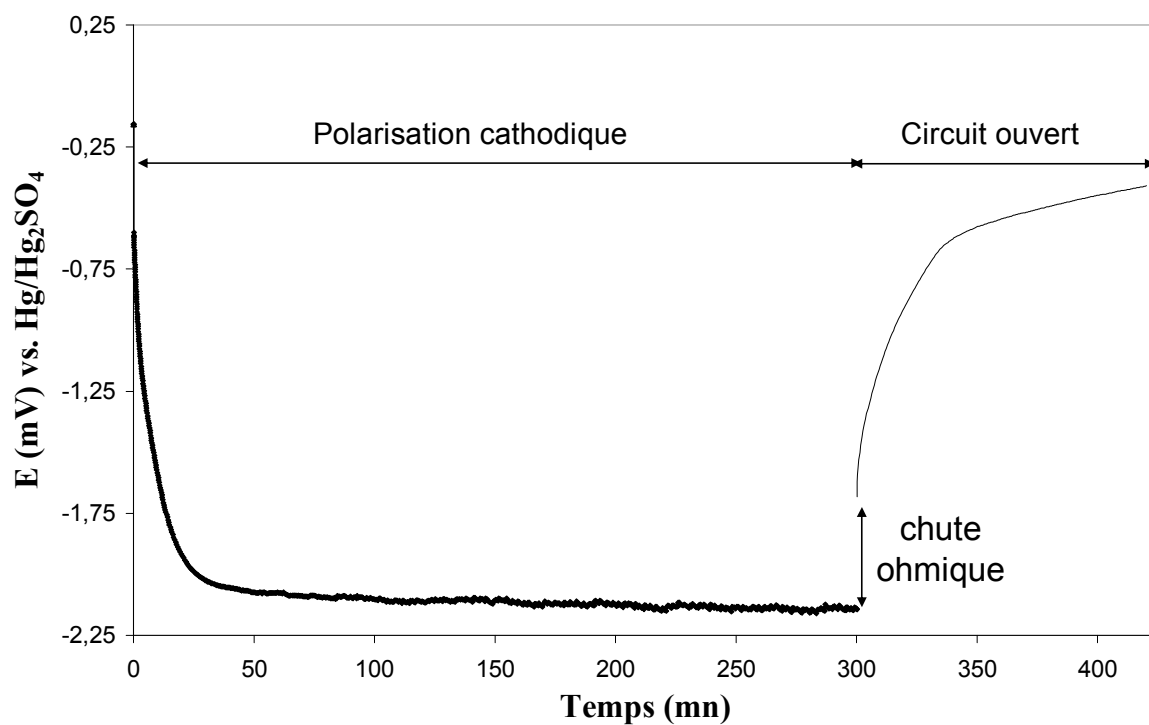


Figure 4.11: Courbe de l'évolution du potentiel de l'électrode de carbone en fonction du temps pour le tissu CT-13 polarisé avec une densité de charge de ~ -600 mA/g.

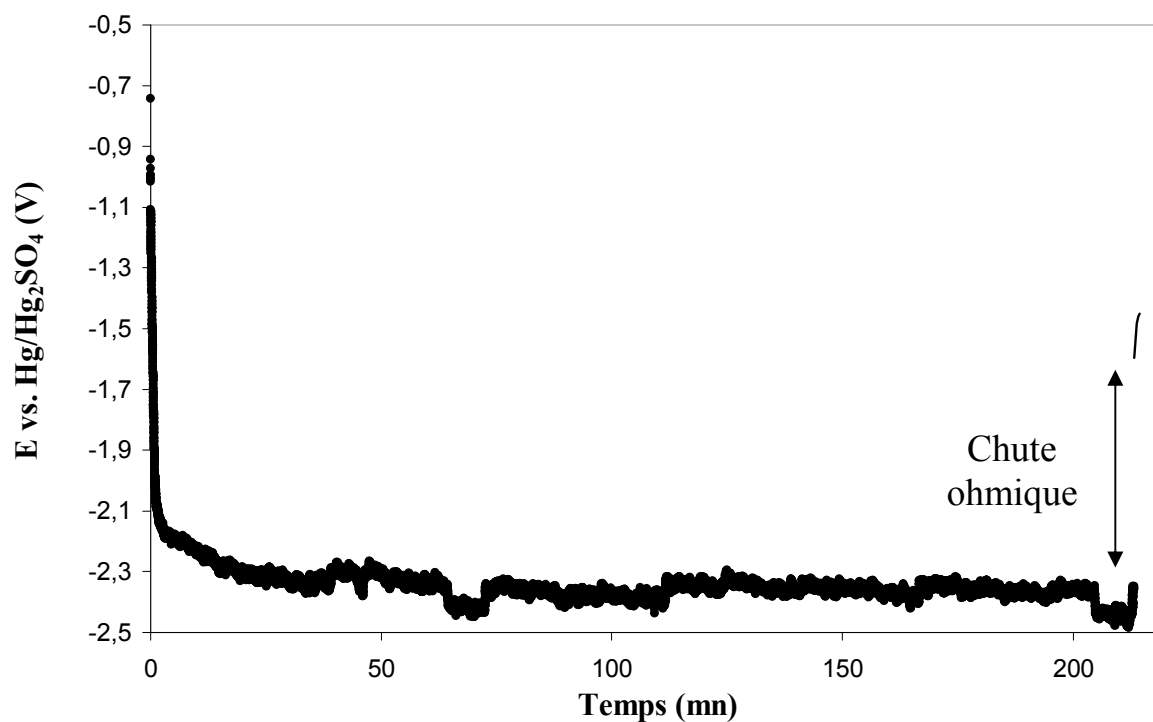


Figure 4.12 : Courbe de l'évolution du potentiel de l'électrode de carbone en fonction du temps pour le tissu Kynol polarisé avec une densité de charge de ~ -600 mA/g.

Après l'étape de polarisation cathodique, la mesure du potentiel en circuit ouvert nous permet par ailleurs d'évaluer la contribution de la résistance du matériau d'électrode au sein du système électrochimique choisi. On remarque ainsi (pour CT-13) une chute ohmique de l'ordre de 0.5 V, alors que le courant appliqué est de -10 mA, ce qui correspond à une résistance d'environ 50 Ω . C'est aussi le cas pour l'ensemble des tissus étudiés qui présentent globalement des résistances entre 35 et 50 Ω .

Le potentiel réel se stabilise donc aux alentours de -1.55 V, valeur qui est bien en dessous de la valeur théorique calculée du potentiel de réduction de l'eau (Figure 4.11). En effet, au début de la polarisation, le pH de la solution est de 6 et la valeur théorique du potentiel d'équilibre de réduction de l'eau calculée selon l'équation de Nernst est -0.35 V/ENH soit -0.999 V/(Hg/Hg₂SO₄). On constate donc une surtension de l'ordre de 600 mV, identique à celle observée pendant les expériences de voltamétrie cyclique décrites précédemment et réalisées avec une concentration en Na₂SO₄ plus élevée de 0.5 mol/L.

Enfin, on remarque que pour le tissu kynol la courbe de polarisation présente un bruit plus important que pour le tissu CT-13. Quand le dégagement d'hydrogène devient important, la formation de bulles de gaz dans la porosité du carbone provoque des variations de potentiel (Figure 4.12). Il semble donc que plus le tissu est microporeux plus les fluctuations de potentiel sont importantes.

4.2.2 Effets d'une polarisation négative sur la nanotexture et la fonctionnalité de surface des tissus de carbone activé.

4.2.2.1 Effet sur la nanotexture.

Après polarisation, la nanotexture poreuse des échantillons de CT-13 et Kynol a été caractérisée par adsorption gazeuse (Tableau 4.1). Les isothermes d'adsorption d'azote et de dioxyde de carbone montrent que l'application d'une polarisation négative n'a pas d'incidence sur la nanotexture des tissus de carbone, que le tissu soit exclusivement microporeux (cas du Kynol) ou à la fois micro- et mésoporeux (cas du CT-13) (Tableau 4.1). La surface spécifique et le volume poreux total ne sont pas modifiés, et les légères variations observées restent dans le domaine d'erreur des mesures (5-10%). Plus précisément, les valeurs des volumes microporeux et mésoporeux, mesurés avant et après polarisation cathodique, restent inchangées. Enfin, le volume des ultramicropores n'est pas altéré non plus.

Ce résultat est en accord avec les travaux décrits dans la littérature et réalisés sur des poudres de carbone activé [Berenguer R., 2009].

Tissu	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{ultramicro}}$ ($d < 0.7\text{nm}$) cm^3/g	V_{micro} ($d < 2\text{nm}$) cm^3/g	V_{meso} ($2 < d < 50\text{nm}$) cm^3/g	V_{total} ($P/P_0=0.95$) cm^3/g
CT-13	1330	0.49	0.48	0.29	0.84
CT-13 600mA/g	1208	0.51	0.45	0.28	0.82
Kynol	1170	0.63	0.55	0.07	0.66
Kynol-600mA/g	1268	0.64	0.56	0.07	0.68

Tableau 4.1 : Caractéristiques de la nanotexture des tissus CT-13 (16 mg) et Kynol (28 mg), bruts et après polarisation cathodique à -600 mA/g pendant 5 heures.

4.2.2.2 Effet sur la fonctionnalité de surface.

La fonctionnalité de surface du tissu CT-13 soumis à une polarisation négative a été caractérisée par XPS, titration potentiométrique et TPD. Les conséquences d'une polarisation cathodique sur la nature des fonctions chimiques de surface et leur quantité a été peu étudiée. [Ayranci E., 2010]. Néanmoins, il semble que la réduction électrochimique irréversible des groupes de surface ne peut être effectivement réalisée que si l'électrolyte est totalement exempt d'oxygène. En présence d'oxygène dissous, et quel que soit l'électrolyte, il est possible dans certaines conditions d'incorporer des groupes de surface par un mécanisme d'électroréduction de l'oxygène qui génère des radicaux peroxydes [Berenguer R., 2009]. En particulier, E. Ayranci a récemment montré que la polarisation anodique d'un tissu de carbone activé provoque une baisse de son pH de charge nulle, preuve de son oxydation, alors que la polarisation négative réalisée sous atmosphère inerte ne modifie pas ses caractéristiques [Ayranci E., 2010].

Au cours de ce travail, les expériences ont été réalisées dans un électrolyte non dégazé. L'analyse du tissu CT-13 par TPD, avant et après polarisation négative à faible courant (-600 mA/g), ne montre pas d'évolution sensible de la fonctionnalité de surface (Figure 4.13, Tableau 4.2). Le signal du CO_2 , attribué à la décomposition des groupes carboxyliques,

lactones et anhydrides, montre un très faible accroissement (4-5%), dans la limite d'erreur expérimentale. Le signal de dégagement de CO, dû aux groupes hydroxyles, carbonyles et quinone, reste stable. L'analyse réalisée à 1000°C ne permet pas cependant de détecter les groupes basiques de type éther qui se décomposent en CO au delà de 1100°C. Cependant, le tissu CT-13 polarisé négativement présente un pH à charge nulle légèrement plus élevé (7.3 contre 6.6 pour le CT-13 brut), donc un caractère plus basique. Contrairement à l'analyse TPD, le titrage potentiométrique montre une augmentation significative des fonctions surface dans toute la gamme de pK_a (tableau 4.3).

Contrairement aux poudres de carbone qui sont oxydées dans des conditions similaires, le tissu CT-13 ne semble pas être oxydé significativement. Les fibres de carbone semblent donc présenter une plus grande résistance à l'oxydation et on suppose que si l'oxydation se produit à l'extérieur de la fibre, le cœur reste préservé.

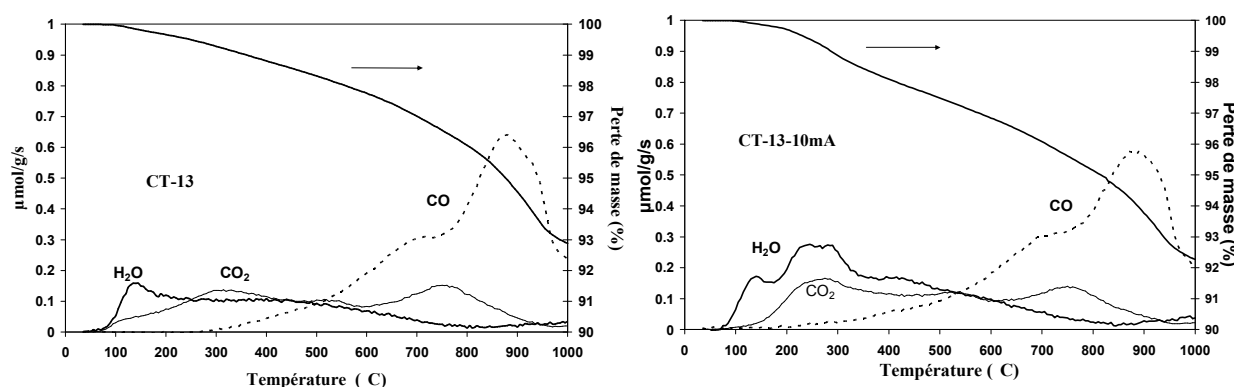


Figure 4.13 : Courbes d'évolution de CO, CO₂ et H₂O et de perte de masse en fonction de la température extraites d'expériences de TPD réalisées sur le tissu CT-13 brut et soumis à une polarisation cathodique (-600 mA/g).

Tissu	Perte de masse (%)	CO ₂ (μmol/g)	CO (μmol/g)	H ₂ O (μmol/g)	O (% en masse)
CT-13	7.1	505	1088	393	3.9
CT13-600mA/g	7.4	520	1046	619	4.3

Tableau 4.2 : Caractéristiques de la chimie de surface du tissu CT-13 (16 mg) brut et après polarisation cathodique à -10 mA, déterminées par TPD.

Tissu	pH _{ZC}	Total (mmol/g)	pK _a <7 (mmol/g)	pK _a >7 (mmol/g)
CT-13	6.6	0.39	0.12	0.26
CT13-600mA/g	7.3	2.08	0.63	1.45

Tableau 4.3 : Caractéristiques de la fonctionnalité de surface du tissu CT-13 (16 mg) brut et après polarisation cathodique à -600 mA/g, déterminées par titrage potentiométrique.

4.2.3 Description et rôle des différents paramètres lors du processus de désorption.

4.2.3.1 Suivi d'une expérience de désorption.

Le tissu CT-13 a été utilisé pour la mise au point du procédé d'électrodésorption et appréhender les différents paramètres qui entrent en jeu. Les expériences de désorption électrochimique ont été menées suite à une adsorption chimique réalisée en milieu Na_2SO_4 0.01 mol.L^{-1} . Le tissu CT-13 (16 mg) préalablement fixé sur le collecteur de courant en or est mis au contact d'une solution de bentazone (40 ml), à une concentration de 20 ppm, sous agitation constante. La cinétique d'adsorption en circuit ouvert (sans polarisation) est suivie par spectroscopie UV, par prélèvements de 3 ml, jusqu'à atteindre l'équilibre au bout de 48 h. Une fois la mesure d'absorbance effectuée la solution est réintroduite instantanément dans la cellule électrochimique.

Une fois l'équilibre atteint, une polarisation négative en mode galvanostatique est appliquée à l'électrode de travail, toujours sous agitation constante. La désorption de la bentazone est de nouveau suivie par spectroscopie UV en faisant des prélèvements de 3 ml, à intervalles de temps réguliers (Figure 4.14). Le spectre complet est enregistré systématiquement, entre 200 et 400 nm, afin de détecter d'éventuelles modifications et/ou dégradation de la bentazone.

Ainsi, il est possible de tracer le rapport des concentrations C/C_0 en fonction de la durée d'adsorption ou de polarisation cathodique, où C_0 est la concentration initiale de bentazone avant adsorption et C la concentration de bentazone en solution au cours de l'adsorption ou de la désorption. Les valeurs du pH de la solution sont enregistrées en fonction du temps (Figure 4.15). Au cours de chaque expérience, le potentiel de l'électrode de travail est également enregistré et la courbe de polarisation cathodique obtenue avec et sans bentazone en solution reste identique (Figure 4.11).

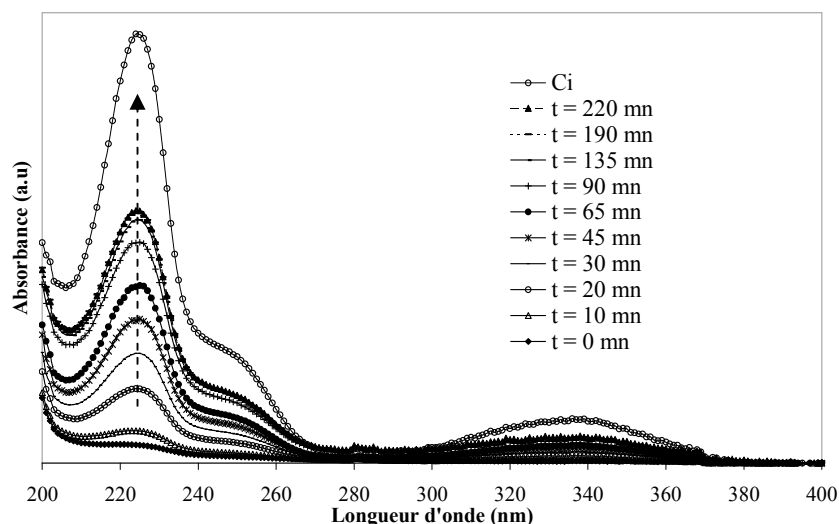


Figure 4.14 : Spectres UV enregistrés lors de la polarisation cathodique (-600 mA/g) du tissu CT-13. Les spectres UV sont enregistrés après chaque polarisation entre 0 et 220 mn.

La quasi-totalité de la bentazone sous forme anionique est adsorbée chimiquement à la surface du tissu de carbone activé, jusqu'à atteindre une valeur C/C_0 de 0.08. Ceci correspond à l'adsorption de 0.74 mg sur les 0.8 mg de bentazone introduits et le pH après adsorption est de 7. Après quelques minutes de polarisation à -600 mA/g en mode galvanostatique, le pH de la solution décroît de 7 à 3.6. Simultanément on voit des bulles de gaz apparaître au niveau des électrodes de travail et auxiliaire, correspondant respectivement au dégagement d'hydrogène et d'oxygène issus de l'oxydoréduction de l'eau. La diminution du pH montre que les ions hydroxydes produits à la cathode sont en partie piégés dans la porosité du tissu. Des concentrations croissantes de bentazone sont mesurées en solution à mesure que la durée de polarisation augmente (Figures 4.14 et 4.15). La polarisation cathodique permet la désorption de seulement 0.52 mg, soit 70% environ de la bentazone adsorbée. La cinétique de désorption est rapide puisque achevée en moins de trois heures de polarisation. Le maintien de la polarisation pendant 24 heures ne permet pas d'augmenter la quantité désorbée. Au contraire, dès cinq heures de polarisation on constate alors que le processus d'adsorption chimique reprend et entre en compétition avec la désorption qui s'essouffle.

Le processus de désorption électrochimique se déroule de manière similaire pour tous les tissus étudiés, avec cependant des taux de désorption variables entre 40 et 70%.

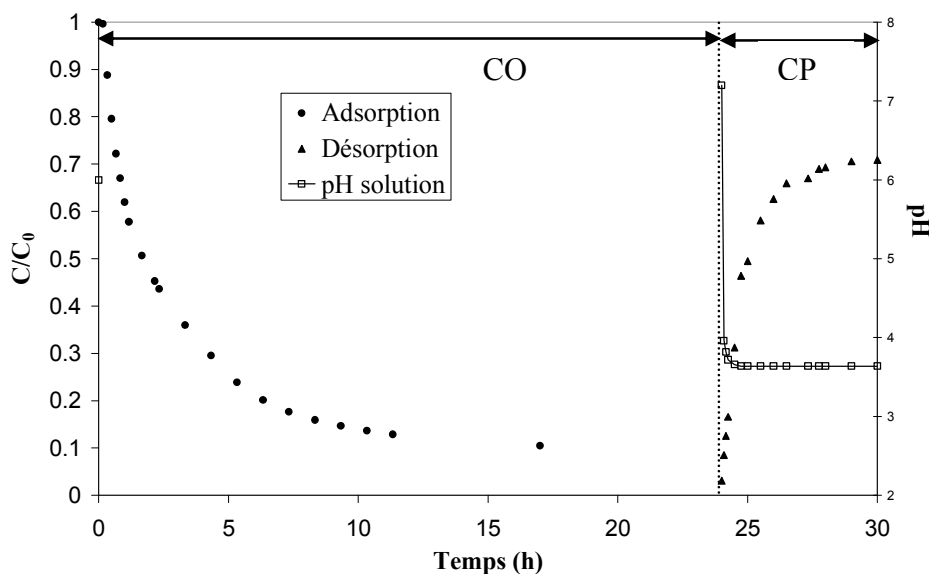


Figure 4.15: Cinétiques d'adsorption/désorption électrochimique de la bentazone sur le tissu CT-13, en milieu Na_2SO_4 0.01 mol/L^{-1} . L'adsorption chimique est réalisée en circuit ouvert (CO) avec 16 mg de tissu et 40 ml de bentazone à 20 mg/L . La polarisation de -600 mA/g est appliquée en mode chronopotentiométrie (CP) en imposant un courant de -10 mA à la fin du processus d'adsorption chimique.

4.2.3.2 Choix de la concentration de l'électrolyte support.

La concentration en Na_2SO_4 a été fixée dans un premier temps à 0.01 mol/L^{-1} , par analogie avec les conditions utilisées dans les travaux publiés par B.E. Conway sur l'électrosorption/désorption [Ayranci E., 2001; Conway B.E., 2001]. La conductivité de la solution (2.5 mS/cm) semble suffisante pour permettre un bon transport des charges.

L'utilisation d'une concentration d'électrolyte support dix fois plus élevée ne montre pas d'influence positive ni sur la cinétique de désorption ni sur le taux de bentazone désorbée. Au contraire, on note une légère diminution de la cinétique de désorption à 0.1 mol/L (Figure 4.16). En matière d'adsorption chimique, il a été montré que des sels présents en solution peuvent avoir une influence sur les cinétiques d'adsorption d'un soluté en modifiant sa solubilité. Ainsi, un soluté aromatique peu soluble s'adsorbe plus rapidement à la surface d'un carbone activé en présence de sels plus solubles. C'est ce qu'on appelle «l'effet de sel» ou «salting out effect» [Karanfil T, 1998; Arafat A.H., 1999]. Dans le cas de la désorption sous polarisation cathodique l'effet observé est comparable.

En conséquence, la concentration en Na_2SO_4 a été fixée à 0.01 mol/L^{-1} dans la suite du travail car elle permet d'allier une conductivité satisfaisante tout en évitant la compétition possible avec la bentazone à la fois pour l'adsorption et la désorption.

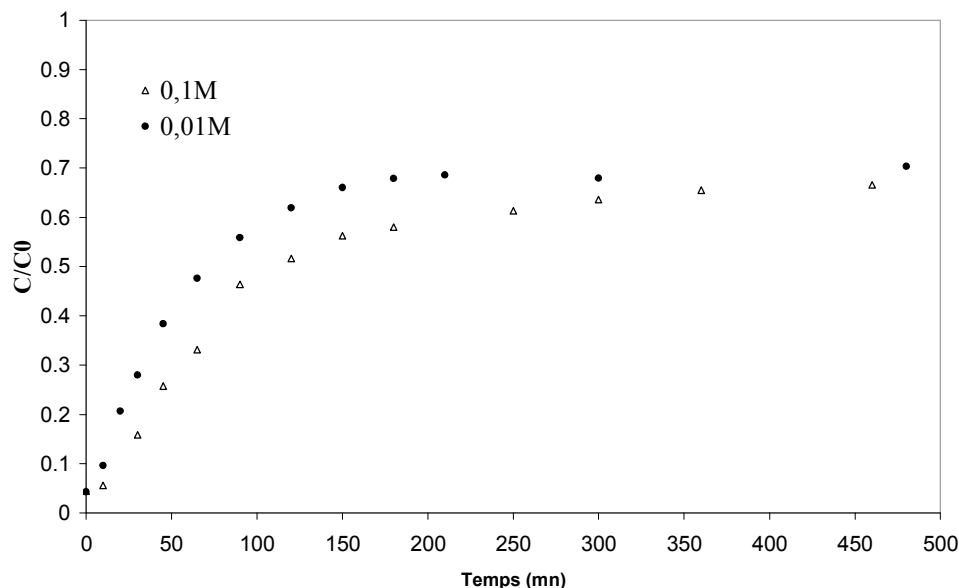


Figure 4.16 : Cinétiques de désorption de bentazone sur le tissu CT-13, en milieu Na_2SO_4 0.01 et 0.1 mol/L^{-1} . La polarisation appliquée est de -600 mA/g .

4.2.3.3 Effet de la densité de courant sur la cinétique de désorption.

La densité de courant appliquée a une influence sur la cinétique de désorption de la bentazone. Plus elle est importante, plus la cinétique de désorption est rapide (Figure 4.17). Cependant l'utilisation de densités de courant très élevées ($> -20 \text{ mA}$) ne permet pas d'augmenter la quantité désorbée. Les cinétiques de désorption suivent le modèle du premier ordre comme le montrent les ajustements de la figure 4.17 et les faibles valeurs de χ^2 (Tableau 4.4). Pour les faibles densités de courant de 125 à 600 mA/g , la constante de vitesse de désorption est proportionnelle à la densité de courant. Au-delà de 600 mA/g , pour des courants appliqués, il n'y a plus de gain de vitesse (Tableau 4.4).

On souligne par ailleurs que dans les conditions de polarisation utilisées en mode galvanostatique, le potentiel de décomposition de l'eau est atteint rapidement et les dégagements gazeux sont nettement visibles au niveau des deux électrodes. On peut donc supposer que la décomposition de l'électrolyte joue un rôle dans le procédé de désorption électroassisté. Dans les travaux antérieurs, les mécanismes sont trop peu souvent évoqués et les réactions redox aux électrodes en fonction de leur potentiel sont rarement prises en considération. On note toutefois quelques travaux de la littérature qui évoquent le rôle de la décomposition de l'eau et qui suggèrent que les changements de pH interviennent dans le

procédé de désorption [Conway B.E., 1995; Niu J., 2002 (1 et 2); Ania C., 2007 ; Han Y., 2008].

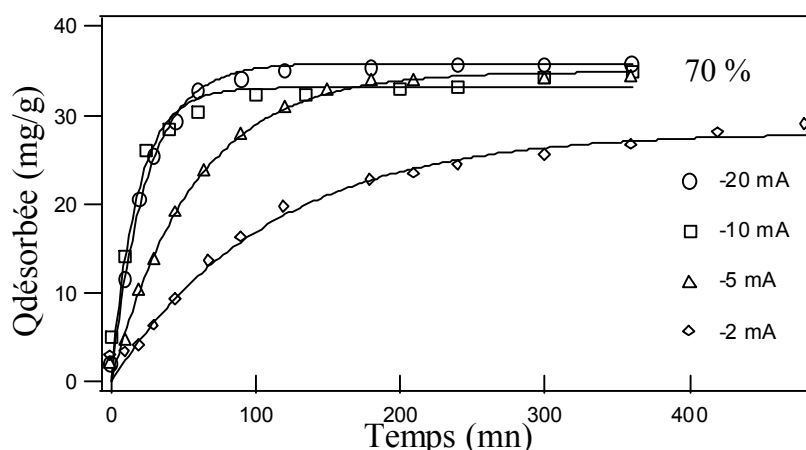


Figure 4.17 : Cinétiques de désorption de bentazone sur le tissu CT-13 (16 mg) en fonction du courant appliqué et ajustements (—) selon le modèle du premier ordre.

Tissu	I (mA)	Qdésorbée (mg/g)	Premier ordre	
			$K_1 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	χ^2
CT-13	- 2	28	9.2	15
	- 5	35	17.6	7
	- 10	34	54.9	38
	- 20	36	40.5	7

Tableau 4.4 : Caractéristiques selon le modèle cinétique du premier ordre des cinétiques de désorption de bentazone sur le tissu CT-13 (16 mg) en fonction du courant appliqué.

L'adsorption chimique (CO) est réalisée avec 40 ml d'une solution à 20 ppm, avec Q_{ads} 46 mg/g et $K_1 \cdot 10^3 = 6.9 \text{ min}^{-1}$.

Le moyen d'attester du rôle joué par l'oxydo-réduction de l'eau est de réaliser des expériences de polarisation cathodique en mode potentiostatique, en se positionnant à un potentiel qui reste bien au dessus du potentiel d'équilibre, donc à pH 6 au dessus de $E = -0.059 \text{ pH}$ soit -0.35 V/ENH soit $-1.01 \text{ V/(Hg/Hg}_2\text{SO}_4)$. Des expériences réalisées à -750 mV et $-900 \text{ mV/(Hg/Hg}_2\text{SO}_4)$ montrent que la bentazone n'est pas du tout désorbée (Figure 4.18). D'ailleurs dans ces conditions de potentiel on n'observe pas de modification du pH au cours de la polarisation.

A $-1100 \text{ mV/(Hg/Hg}_2\text{SO}_4)$, quelques bulles de gaz sont visibles au niveau de l'électrode de carbone, signe de production d'hydrogène et également de la formation d'ions OH^- dans la porosité. La désorption s'amorce sans toutefois dépasser un taux de régénération de $C/C_0 = 0.2$. Cependant, il faut prendre en compte le phénomène de chute ohmique décrit

précédemment qui justifie le faible taux de désorption observé. Ce n'est qu'à partir de $E = -1500$ mV que le taux de régénération atteint sa valeur maximum de 70% pour CT-13.

Il est donc clairement montré que la réduction de l'eau à l'électrode de carbone est indispensable pour que la désorption de la bentazone puisse se réaliser. La production d'anions hydroxyles lors de la réduction de l'eau permet une augmentation locale du pH au sein des micropores qui est à l'origine de la désorption de la bentazone. Lorsque le pH augmente, la concentration de la forme anionique de la bentazone augmente et par voie de conséquence la solubilité également. En outre, les groupes oxygénés acides de surface du carbone peuvent se dissocier (en anions carboxylates et phénates) et ainsi offrir des possibilités de répulsions électrostatiques avec la bentazone chargée négativement.

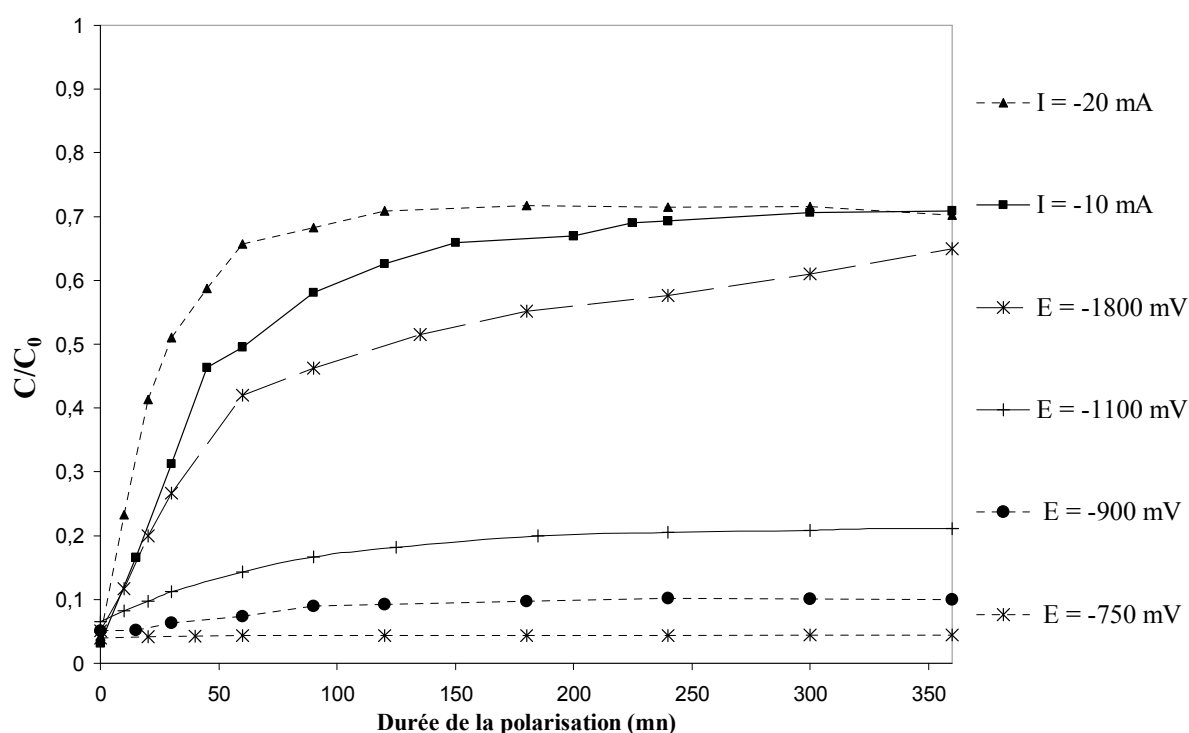


Figure 4.18 : Cinétiques de désorption de bentazone sur le tissu CT-13 (16 mg) en fonction de la polarisation appliquée.

4.2.3.4 Rôle de l'agitation sur la quantité désorbée.

Nous avons mis en évidence que l'utilisation d'une agitation magnétique constante de la solution est indispensable au bon déroulement du processus de désorption de la bentazone sous polarisation cathodique. En effet, dès que les expériences sont menées sans agitation de la solution, le processus de désorption s'arrête assez rapidement (Figures 4.19 et 4.20). Ce phénomène est observé quel que soit le tissu utilisé et semble donc indépendant du type de tissage et des caractéristiques nanotexturales. On remarque en particulier des sauts brutaux de

potentiel au niveau de l'électrode de carbone, engendrés par des augmentations de résistance liées au dégagement d'hydrogène au niveau de l'électrode de carbone; particulièrement pour le tissu kynol plus épais et qui présente des mèches de fibres compactes

L'agitation de la solution permet sans aucun doute de réguler les dégagements d'hydrogène, et d'éviter l'accumulation de bulles de gaz dans la porosité et surtout entre le collecteur de courant et le carbone qui stoppent le processus de désorption. On remarque cependant que l'absence d'agitation a un effet dramatique sur la quantité de bentazone désorbée, plus marqué pour le tissu CT-13 que pour le Kynol bien plus microporeux les dommages sont moins conséquents. Dans la mesure où des dégagements gazeux se produisent aux électrodes, la morphologie des tissus (épaisseur, densité) a donc une influence sur le processus de désorption électrochimique.

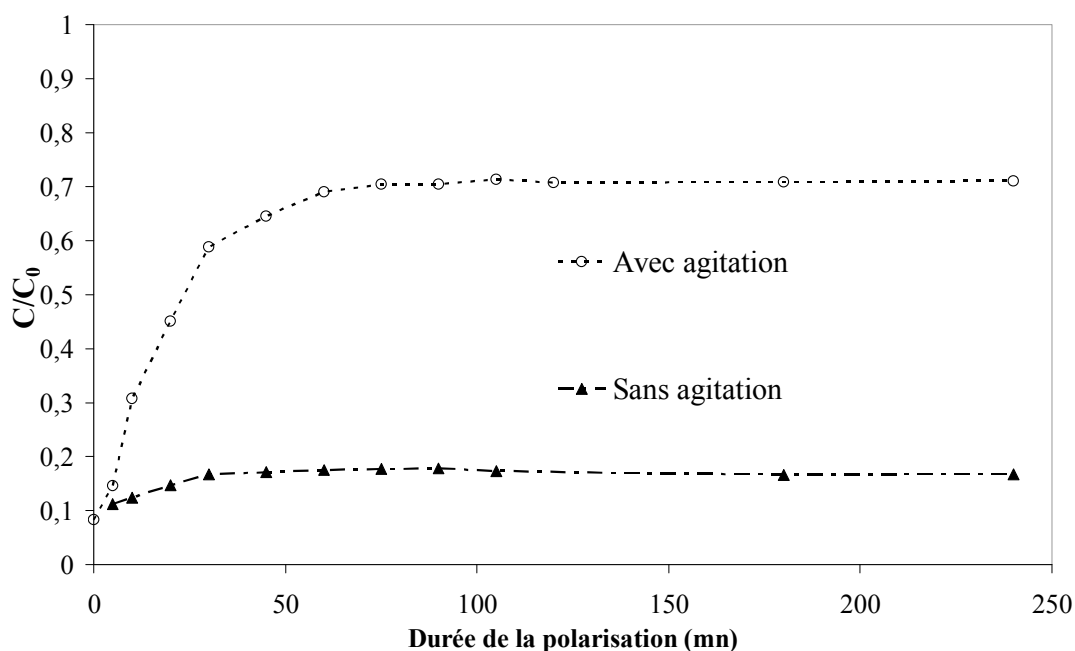


Figure 4.19 : Cinétiques de désorption de bentazone sous polarisation (-600 mA/g) du tissu CT-13 (16 mg) avec agitation (700 t/min) et sans agitation de la solution.

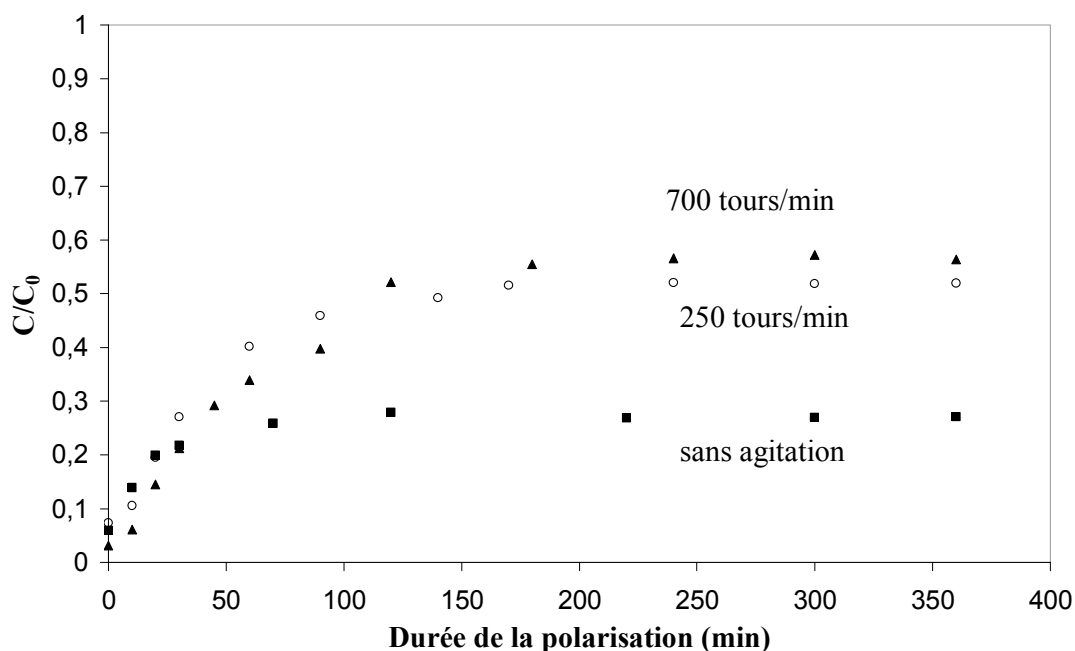


Figure 4.20 : Cinétiques de désorption de bentazone sous polarisation (-300 mA/g) du tissu Kynol (28 mg) sans et avec agitation de la solution.

4.2.3.5 Rôle de la porosité sur les cinétiques de désorption.

Compte tenu de ce qui précède, il apparaît assez délicat de définir le rôle de la porosité du carbone activé dans le procédé de désorption électroassistée. Cependant, si on se réfère aux résultats de l'étude d'adsorption de la bentazone, on peut imaginer que le type de pore va influencer sur l'électrodésorption. Les différents tissus utilisés montrent des cinétiques de désorption variables pour une même densité de courant appliquée (Figure 4.21). En particulier on remarque que pour le tissu CT-71 très mésoporeux la cinétique de désorption de bentazone est deux fois plus élevée que pour son homologue microporeux Kynol (Tableau 4.5). Pour l'ensemble des tissus on remarque que la cinétique de désorption est favorisée en présence de mésopores.

De la même manière, les quantités désorbées les plus élevées sont observées pour CT-71 et CT-13 présentant un volume mésoporeux plus important. Les tissus kynol et CT-27 montrent par ailleurs des quantités désorbées plus basses (Tableau 4.5). Ces deux tissus comportent une distribution des micropores étroite et centrée à une valeur aux alentours de 1-1.5 nm et il est probable que la bentazone reste plus facilement piégée. Mais, comme par ailleurs ces deux tissus présentent le moins de groupes de surface de faible pK_a , on peut imaginer que les possibilités de répulsions électrostatiques sont moins nombreuses.

Toutefois, comme les tissus Kynol et CT-71 présentent par ailleurs des différences majeures au niveau de leur macrotexture, liées à leur mode de tissage, on est aussi en droit de supposer que les différences de cinétique observées proviennent de cela. Comme CT-71 présente des espaces inter-fibres importants, il n'est pas improbable que le processus de désorption soit également favorisé par la migration des différentes espèces.

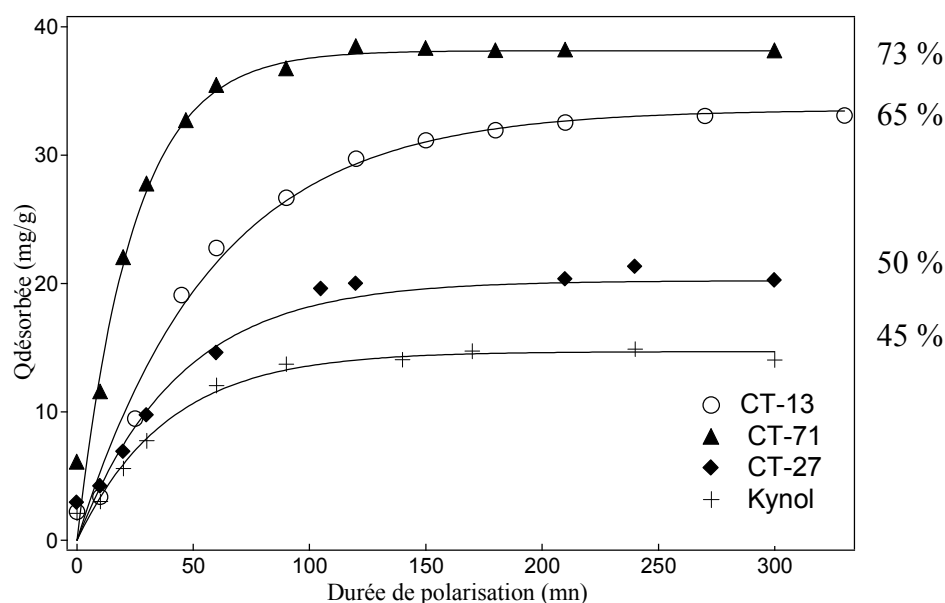


Figure 4.21 : Cinétiques de désorption de bentazone sur les tissus CT-13, CT-71, CT-27 et Kynol à une densité de charge de -300 mA/g et ajustements (—) selon le modèle du premier ordre. Les pourcentages indiqués correspondent aux taux de désorption.

Tissu	Q _e (mg/g)	Q _{désorbée} (mg/g)	Premier ordre	
			K ₁ .10 ³ (min ⁻¹)	χ ²
CT-71	≈ 45	38.1	41.7	40
CT-13		35.1	17.6	7
CT-27		20.2	22.9	13
Kynol		14.7	25.8	6

Tableau 4.5 : Caractéristiques selon le modèle cinétique du premier ordre de l'électrodésorption de la bentazone réalisée avec une densité de courant de -300 mA/g. L'adsorption chimique a été réalisée avec 40 ml d'une solution à 20 ppm et avec des masses respectives de carbone de 15, 16, 18 et 28 mg pour CT-71, CT-13, CT-27 et Kynol.

4.2.3.6 Influence de la fonctionnalité de surface sur la cinétique de désorption.

On a montré au chapitre 3 qu'en présence de groupes de surface acides dissociés, donc à un pH de travail supérieur au pH de charge nulle du carbone activé, l'adsorption de bentazone est ralentie voire diminuée. La présence de groupes acides dissociés a donc un effet

négalif sur l'adsorption de la bentazone tant au niveau des cinétiques que de la capacité maximale d'adsorption.

De manière à établir le rôle des fonctions de surface dans le processus de désorption électrochimique, les cinétiques de désorption ont été comparées sur les tissus CT-13, CT-13-Anc et CT-13-HP de même morphologie et présentant des nanotextures proches (Figure 4.22). Les cinétiques de désorption pour les tissus CT-13-Anc et CT-13-HP suivent le modèle du premier ordre et, par rapport au tissu CT-13, on note un accroissement de la quantité désorbée jusqu'à 17 % ainsi que de la cinétique de désorption jusqu'à 25% (Tableau 4.6).

Rappelons que les tissus CT-13-Anc et CT-13-HP possèdent des groupes acides de surface en plus grand nombre (1.6 et 2.1 mmol/g) que le tissu CT-13 (1 mmol/g). Par suite de l'augmentation locale du pH au sein de la porosité lors de la polarisation de l'adsorbant, ces fonctions se dissocient pour donner des charges négatives qui viennent contribuer favorablement au processus de désorption en donnant des possibilités de répulsions électrostatiques supplémentaires. Toutefois, il est assez difficile de comparer les tissus originaux et les tissus oxydés entre eux dans la mesure où on a des changements simultanés de fonctionnalité de surface et de porosité.

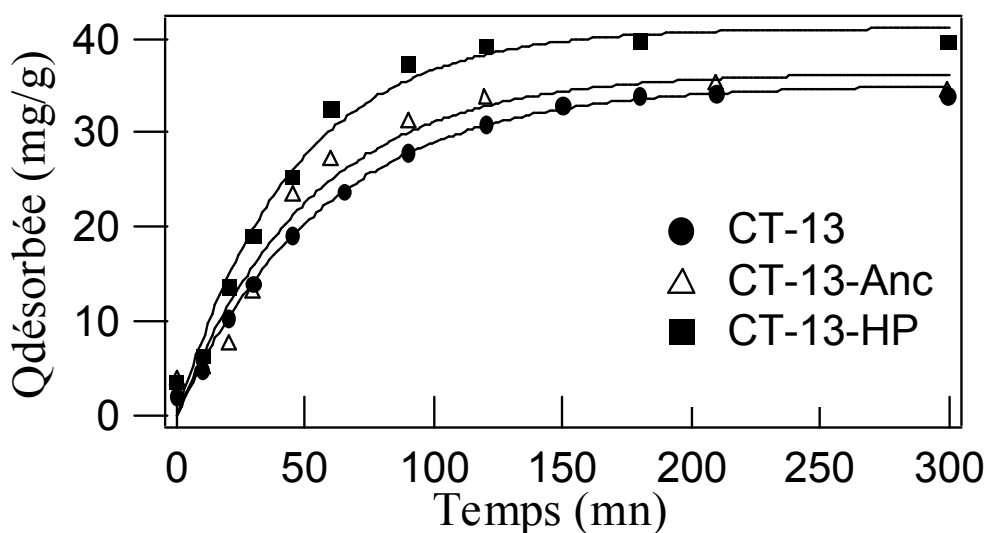


Figure 4.22 : Cinétiques de désorption de bentazone à -300 mA/g sur les tissus CT-13, et CT-13 oxydés avec de l'acide nitrique CT-13-anc et avec du peroxyde d'hydrogène CT-13-HP et ajustements (—) selon le modèle du premier ordre.

Tissu	Q_e (mg/g)	$Q_{\text{désorbée}}$ (mg/g)	Premier ordre	
			$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	χ^2
CT-13	45.6	35.1	17.6	7
CT-13-anc	42.4	36.3	19.5	58
CT-13-HP	39.5	41.1	22.3	29

Tableau 4.6 : Caractéristiques selon le modèle cinétique du premier ordre de l'électrodésorption de la bentazone réalisée avec une densité de courant de -300 mA/g sur les tissus CT-13, CT-13-Anc et CT-13-HP (16 mg).

L'adsorption chimique a été réalisée avec 40 ml d'une solution à 20 ppm.

4.2.3.7 Cycles successifs d'adsorption/désorption électrochimique.

Comme on il vient d'être mentionné en amont, la désorption électrochimique de la bentazone n'est pas complète et l'adsorption présente un caractère irréversible. Le taux de désorption dépend de la nature du tissu et atteint au maximum 75 %. Les plus faibles taux de désorption sont observés pour les tissus CT-27 et Kynol. Afin de mieux comprendre les raisons de ce phénomène, des cycles successifs d'adsorption chimique/désorption électrochimique ont été réalisés. Après avoir procédé au premier cycle de désorption, le tissu qui conserve de la bentazone irréversiblement adsorbée est sorti de la solution, lavé à l'eau distillée avant de subir un second cycle d'adsorption dans 40 ml d'une solution de bentazone à 20 ppm. Ensuite, le tissu subit un second cycle de désorption et le calcul du taux de désorption est calculé par rapport à la quantité de bentazone mise en présence lors du second cycle d'adsorption; sans tenir compte de la quantité piégée lors du premier cycle.

Pour le tissu CT-13, les taux de désorption observés à partir du second cycle sont très élevés et atteignent 95%, on peut donc dire que l'adsorption devient totalement réversible (Figure 4.23). Ce résultat atteste par ailleurs de l'efficacité du procédé expérimental, puisqu'il démontre qu'il est possible dans certaines conditions de désorber totalement la bentazone préalablement adsorbée. Cela permet donc d'écarter d'éventuels défauts de conductivité. De plus, on remarque qu'au cours du second cycle de désorption la cinétique est légèrement augmentée.

Ces phénomènes d'irréversibilité sont peu discutés dans la littérature, tout au plus, les auteurs tentent d'expliquer le manque d'efficacité des procédés de désorption en invoquant un blocage du polluant au sein des micropores étroits. Cet argument reste largement plausible si l'on considère qu'à cette valeur de pH la bentazone anionique, donc bien soluble, s'adsorbe

au cœur de la porosité dans les ultramicropores, comme cela a été montré au cours du chapitre 3.

Il est également raisonnable de supposer que lors du premier cycle d'adsorption chimique, une partie de la bentazone est adsorbée au niveau de sites d'adsorption qui sont électriquement isolés. En effet, le carbone activé est constitué de domaines aromatiques de taille plus ou moins importante et dans lesquels les plans de graphène sont reliés entre eux par des ponts oxygénés. Par conséquent, si certains sites sont disponibles et efficaces pour l'adsorption, lors de la polarisation ces mêmes sites ne vont pas entrer en jeu dans le processus de désorption.

Ce phénomène est également observé pour les autres tissus. Dans le cas du CT-27 et CT-71 de la même manière, un taux de désorption de l'ordre de 95% est atteint au second cycle de désorption.

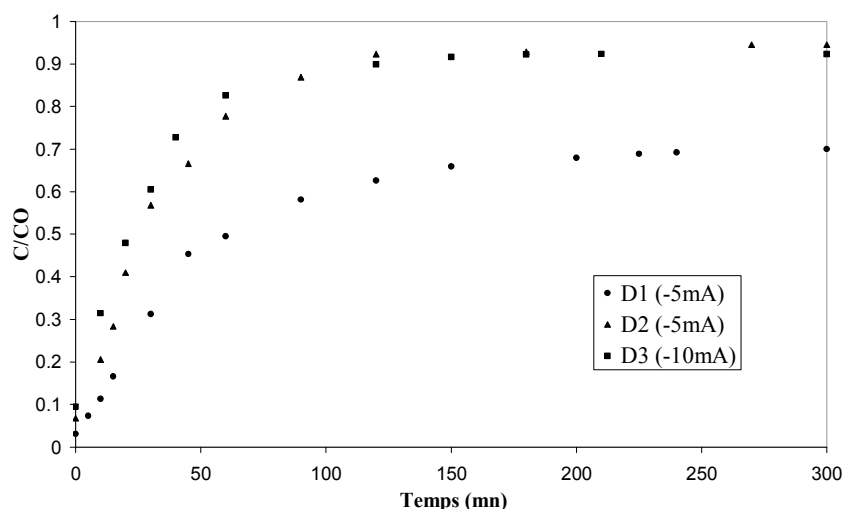


Figure 4.23 : Cinétiques de désorption de la bentazone après un premier cycle d'adsorption (D1), après un second cycle d'adsorption (D2) et après un troisième cycle d'adsorption (D3).

La cyclabilité du procédé a été évaluée en mesurant les taux de désorption de la bentazone, sur le tissu CT-13 en milieu Na_2SO_4 0.01 mol/L, au cours de cinq cycles consécutifs d'adsorption chimique/désorption électrochimique à -600 mA/g. Les étapes d'adsorption chimique sont réalisées en utilisant une masse de tissu de 16 mg et 40 ml de solution de bentazone à 20 ppm. La désorption est mise en œuvre après 48 h.

La cyclabilité est une donnée importante qui atteste de la possibilité d'utiliser le procédé de désorption électrochimique *in situ* pendant des périodes prolongées pour permettre la régénération du carbone adsorbant et ainsi augmenter sa durabilité.

Comme il a été montré précédemment, à partir du second cycle de désorption, la quasi-totalité de la bentazone est désorbée et le taux de désorption est de l'ordre de 95%. Un taux au-delà de 90% est maintenu après cinq cycles, ce qui laisse présager une efficacité durable du processus électrochimique (Figure 4.24).

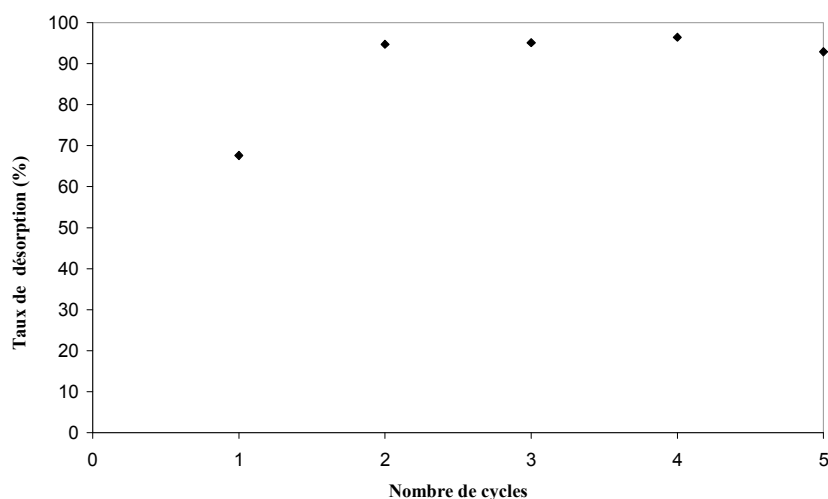


Figure 4.24 : Evolution du taux de désorption au fil des cycles d'adsorption/désorption.

4.2.3.8 Analyse de la porosité accessible après régénération.

Des expériences d'adsorption d'azote et de CO₂ sur les tissus après régénération sous polarisation cathodique permettent de déterminer les pores qui restent occupés par la bentazone après désorption. Dans le cas du tissu CT-13, le tracé de la distribution en taille de pores montre qu'une partie des petits micropores de diamètre 0.8-1.1 nm n'est pas accessible après régénération, ce qui montre que la bentazone y reste piégée (Figure 4.25). Par ailleurs, le volume des ultramicropores n'est qu'en partie restitué après régénération (Tableau 4.7). Ces résultats convergent et montrent que la bentazone reste en partie bloquée au sein des pores de diamètres inférieurs au nanomètre. Cette tendance se confirme pour le tissu Kynol, pour lesquels on constate aussi qu'après régénération les volumes microporeux et ultramicroporeux ne sont pas restitués en intégralité (Tableau 4.7).

On remarque par ailleurs que les volumes mésoporeux accessibles sont plus faibles après régénération ce qui suggère que la bentazone une fois désorbée des micropores peut se réadsorber en partie dans les mésopores, là où les effets de pH sont moins significatifs.

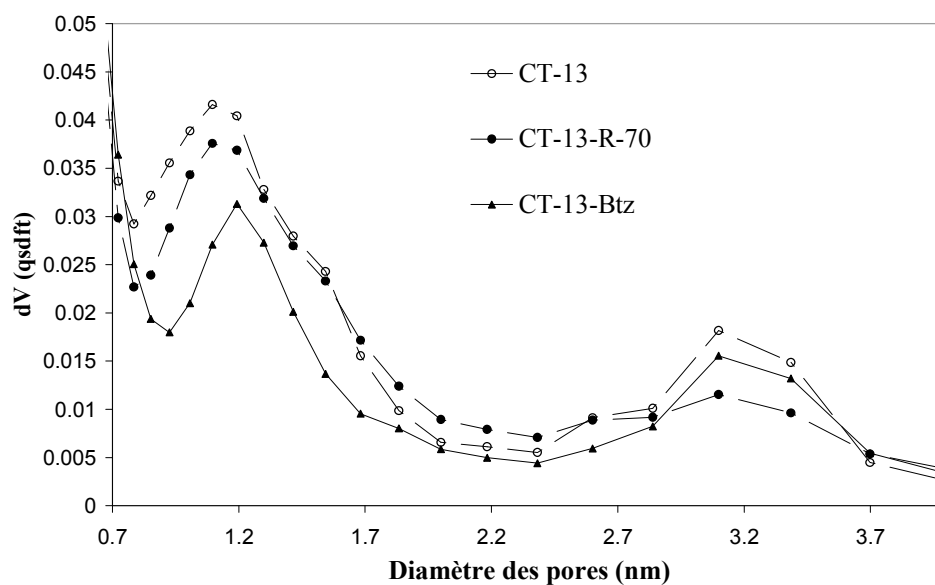


Figure 4.25 : Distribution en taille de pores pour le tissu CT-13 brut, après adsorption de bentazone (CT-13-Btz) et après régénération sous polarisation cathodique à $C/C_0 = 0.7$ (CT-13-R-70).

Tissu	S_{BET} m^2/g	$V_{N_2 micro}$ DFT cm^3/g	$V_{N_2 meso}$ DFT cm^3/g	V_{CO_2} DR cm^3/g
CT13	1350	0.56	0.26	0.48
<i>CT-13-Btz-pH6</i>	<i>910</i>	<i>0.23</i>	<i>0.30</i>	<i>0.29</i>
CT-13-R-70	1187	0.48	0.26	0.43
Kynol	1170	0.55	0.07	0.63
<i>Ky-Btz-pH6</i>	<i>1193</i>	<i>0.54</i>	<i>0.15</i>	<i>0.44</i>
Ky-R-50	1155	0.52	0.14	0.58

Tableau 4.7 : Caractéristiques de la nanotexture poreuse pour les tissus **CT-13** et **Kynol** avant, après adsorption de bentazone et après régénération électrochimique à pH 6.

4.3 Désorption sous polarisation cathodique en milieu acide.

Comme il vient d'être montré au cours du chapitre 3, l'adsorption de la bentazone est favorisée à pH 2 alors qu'elle est sous sa forme neutre et la surface du carbone chargée positivement. On vient de montrer par ailleurs qu'en milieu neutre Na_2SO_4 à pH 6, la bentazone anionique s'adsorbe facilement à la surface des tissus de carbone et que la cinétique de désorption électrochimique est très rapide et est promue par des modifications locales du pH induites par la réduction de l'eau. Il apparaît donc intéressant d'étudier la faisabilité de désorption de la bentazone adsorbée sous sa forme non chargée de manière à préciser le mécanisme mis en jeu. A pH 2 le maximum d'absorption de la bentazone est à la longueur d'onde de 212 nm et le suivi de concentration s'effectue donc à cette longueur d'onde.

4.3.1 Désorption sous polarisation cathodique en milieu tamponné HCl/KCl à pH 2.

Dans un premier temps, comme les adsorptions chimiques à pH 2 ont été réalisées en milieu HCl/KCl 0.1 mol/L, les désorptions sous polarisation négative ont été effectuées dans ce même électrolyte. A cette valeur de pH, les potentiels d'équilibre de réduction et d'oxydation de l'eau sont respectivement de - 0.799 V et + 0.431 vs. Hg/Hg₂SO₄.

Si la polarisation cathodique est réalisée à potentiel constant de -800 mV/ Hg/Hg₂SO₄, la bentazone se désorbe peu de la surface (Figure 4.26); le taux de désorption à $C/C_0 = 0.24$. Au-delà de cette valeur de potentiel, à partir de -900 mV la solution d'électrolyte jaunit légèrement au bout d'une quinzaine de minutes de polarisation. On observe simultanément des modifications du spectre d'absorption UV-visible de la bentazone, avec à la fois une augmentation de la longueur d'onde d'absorption détectée non plus à 213 nm mais à 228 nm ainsi qu'un accroissement considérable du coefficient d'extinction molaire. L'autre bande $\pi \rightarrow \pi^*$ à 240 nm n'apparaît plus et la bande $n \rightarrow \pi^*$ est déplacée également de 304 à 312 nm. Dans ces conditions, il n'est plus possible de doser précisément la bentazone désorbée en solution (Figure 4.27).

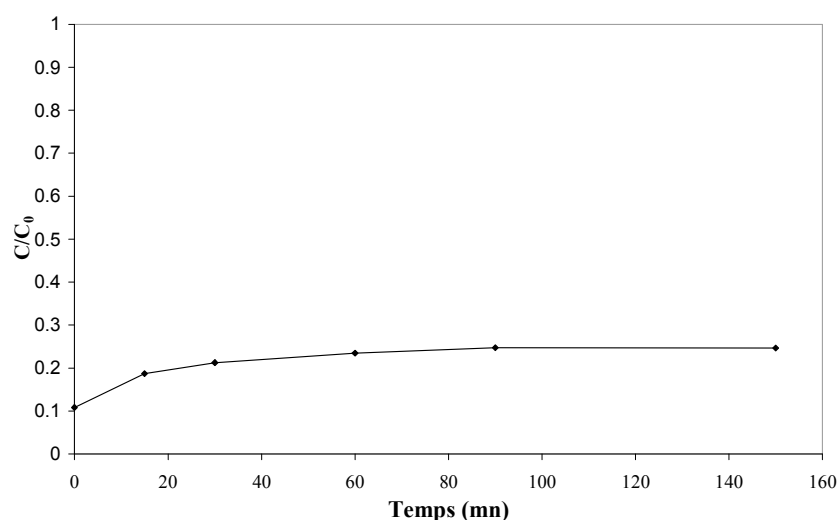


Figure 4.26 : Cinétique de désorption de la bentazone sur le tissu CT-13 (16mg), en mode potentiostatique à -800 mV, en milieu KCl/HCl 0.1mol/L.

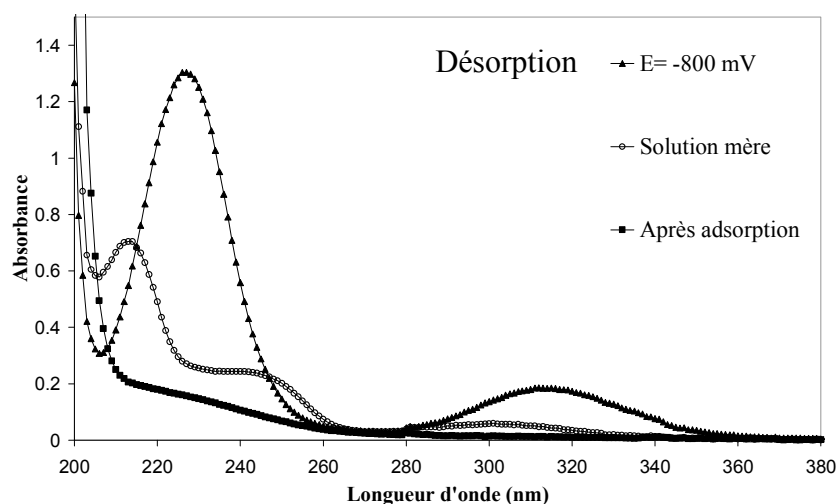


Figure 4.27 : Spectres UV de la solution de bentazone lors de l'adsorption puis de la désorption sur le tissu CT-13, à -800 mV en milieu HCl/KCl 0.1 mol/L.

Si l'on se réfère au diagramme de Pourbaix du chlore (Figure 4.28), on constate qu'à l'électrode auxiliaire on peut avoir non seulement l'oxydation de l'eau qui se décompose en O_2 gazeux mais aussi l'oxydation des ions chlorures. Dans la zone de pH qui nous intéresse l'oxydation à la contre électrode de platine conduit à la formation de dichlore selon l'équation 4.7. Si on regarde précisément les valeurs de potentiel aux deux électrodes, on constate effectivement que, quand que le potentiel à l'électrode de carbone est fixé à -800 mV, le potentiel à l'électrode auxiliaire atteint 0.75-0.80 V /(Hg/Hg₂SO₄).

La désorption de la bentazone s'effectue donc dans une certaine mesure mais le processus n'est pas réversible. On assiste plutôt à un phénomène d'oxydation/décomposition

de l'adsorbat *in situ*, par réaction avec le chlore et autres espèces chlorées générées lors de l'oxydation des ions chlorures (Equation 4.7).

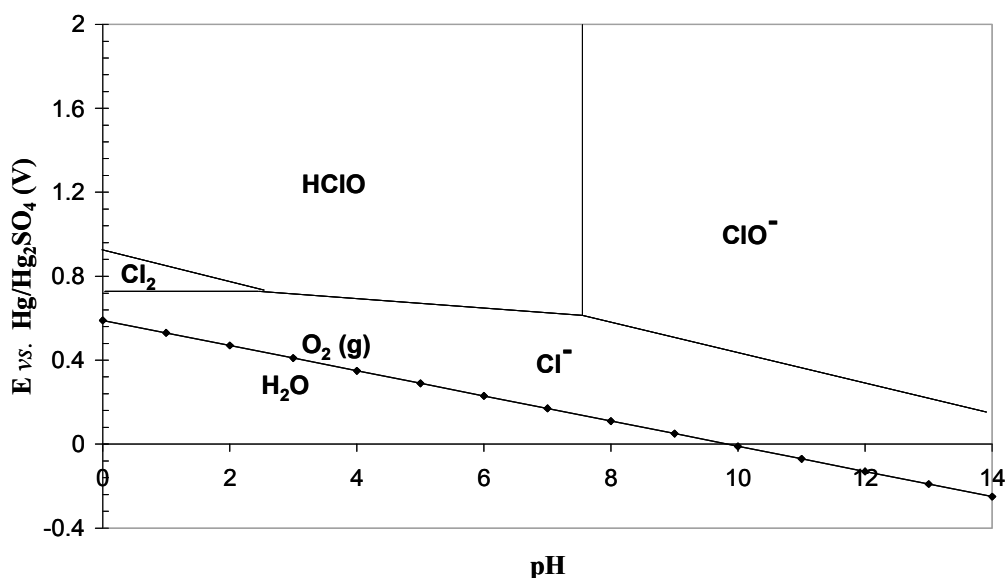
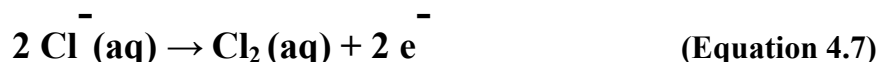


Figure 4.28 : Diagramme de Pourbaix du chlore superposé au diagramme potentiel pH de l'oxydation de l'eau.

Afin de vérifier si l'adsorbant est néanmoins régénéré, nous avons effectué des expériences d'adsorption de gaz aux différents stades du processus : avant et après adsorption chimique ainsi qu'après désorption électroassistée. Les résultats obtenus montrent qu'effectivement après une polarisation de deux heures à -800 mV, la porosité du tissu CT-13 est régénérée. Le volume mésoporeux occupé par la bentazone lors de l'adsorption à pH 2 est restitué en totalité (Tableau 4.8). On remarque par ailleurs un accroissement du volume des ultramicropores signe que le chlore produit réagit avec la surface du carbone et génère de la porosité supplémentaire.

Dans ces conditions, en polarisation négative et en présence d'ions chlorures, on génère donc en solution des espèces oxydantes qui sont capables de procéder à la désorption de l'adsorbat. Il ne s'agit plus d'un procédé réversible qui garantit l'intégrité de la molécule d'adsorbat. On se situe alors plutôt dans la lignée des travaux visant à la régénération des carbones activés par oxydation indirecte [Narbaitz R.M., 1994 ; Brown N.W., 2004].

Tissu	S_{BET} m^2/g	$V_{N_2 \text{ Total}}$ ($P/P_0=0.95$) cm^3/g	$V_{N_2 \text{ micro}}$ DFT cm^3/g	$V_{N_2 \text{ meso}}$ DFT cm^3/g	V_{CO_2} DR cm^3/g
CT13	1330	0.85	0.48	0.29	0.49
CT-13-Btz-pH2	1142	0.85	0.45	0.07	0.45
CT-13-800mV	1326	0.85	0.47	0.32	0.54
CT-13-Btz-R-800mV	1290	0.84	0.47	0.30	0.54

Tableau 4.8 : Caractéristiques de la nanotexture poreuse pour le tissu CT-13, CT-13 après adsorption chimique de bentazone à pH2 (CT-13-BtzpH2), CT-13 soumis à une polarisation en milieu KCl/HCl à -800mV (CT-13-800mV), CT-13 après adsorption puis régénération électrochimique à pH2 en milieu KCl/HCl à -800mV (CT-13-Btz-R-800mV).

4.3.2 Désorption sous polarisation en milieu H_2SO_4 10^{-2} mol.L⁻¹.

Comme on vient de le voir précédemment, la présence d'ions chlorures dans l'électrolyte complique le processus de désorption électrochimique. La régénération de l'adsorbant est alors réalisable, non par un procédé réversible, mais *via* la décomposition de l'adsorbat.

Une solution d'acide sulfurique 0.01 mol/L a été choisie pour son inertie chimique. L'adsorption chimique de la bentazone est réalisée en utilisant 16 mg de tissu CT-13 et une solution de bentazone de concentration 20 mg/L. L'électrode de référence utilisée est de type Hg/Hg₂SO₄. Rappelons qu'à cette valeur de pH, les potentiels d'équilibre de réduction et d'oxydation sont respectivement de - 0.799 V et + 0.431 V vs. Hg/Hg₂SO₄.

Une polarisation à courant constant a été appliquée entre -300 et -3000 mA/g, mais quelle que soit la densité de courant on n'observe pas de phénomène de désorption de bentazone (Figure 4.29). Le pH de la solution décroît légèrement de 1.98 à 1.85 et on observe bien un dégagement d'hydrogène à l'électrode de travail, preuve que la réaction de décomposition de l'eau a bien lieu. Par ailleurs, le plateau est atteint en moins de 15 minutes et le potentiel (-0.95V/ (Hg/Hg₂SO₄)) est bien en dessous du potentiel d'équilibre de réduction de l'eau, soit avec une surtension de 150 mV. La réaction suivante $H_3O^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + H_2O$ a lieu et par conséquent l'augmentation locale de pH n'est pas suffisante pour provoquer la désorption de la bentazone, ou dans une bien moindre mesure. Ainsi, la bentazone reste sous sa forme neutre et n'offre pas de répulsions électrostatiques avec la surface chargée négativement (Figure 4.30).

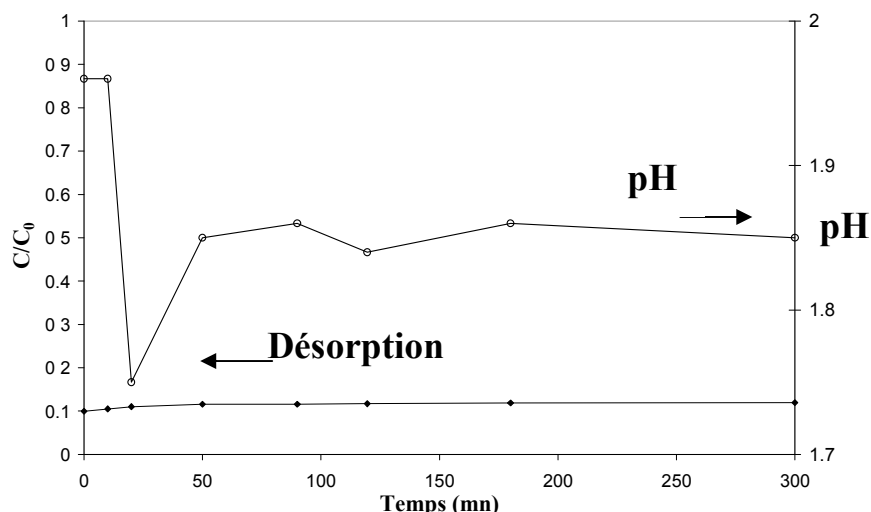


Figure 4.29 : Cinétique de désorption de la bentazone en milieu H_2SO_4 0.01 mol/L, après une adsorption réalisée à pH 2 et évolution du pH au cours de la polarisation cathodique.

Rappelons cependant que les expériences ont été menées avec une agitation constante de la solution, ce qui aide fortement à un abaissement du pH dans les pores. Les expériences ont donc été renouvelées sans agitation de la solution pour tenter d'exalter les effets de pH. De la même manière, on n'observe pas de désorption de la bentazone. On en conclue donc qu'à pH=2, l'application d'une polarisation négative au carbone ne permet pas de désorber la bentazone adsorbée sous sa forme neutre. Cependant, le résultat de cette expérience est conforme avec le mécanisme proposé et discuté précédemment faisant intervenir la réduction cathodique de l'eau et la nécessité de changements locaux de pH pour assurer la désorption de la bentazone.

Par contre, nous avons montré qu'il est possible de procéder à l'adsorption chimique de bentazone en milieu acide puis de réaliser la désorption sous polarisation cathodique en milieu Na_2SO_4 0.01 mol/L. On revient alors dans la configuration d'expérience décrite plus haut et les changements locaux de pH sont suffisants pour provoquer la désorption de la bentazone (Figure 4.31). Par conséquent, on peut en conclure que la bentazone neutre cède un proton sous l'effet d'augmentation du pH pour donner la forme anionique plus soluble et capable de se désorber par répulsions électrostatiques avec la surface du tissu de carbone chargée négativement. Ceci montre par ailleurs que si la bentazone est adsorbée sous sa forme neutre par des interactions purement dispersives, des modifications de pH au sein de la porosité permettent son ionisation. Ainsi, sa désorption de la surface s'effectue par des répulsions électrostatiques avec l'électrode de carbone chargée négativement et est renforcée par le champ électrostatique.

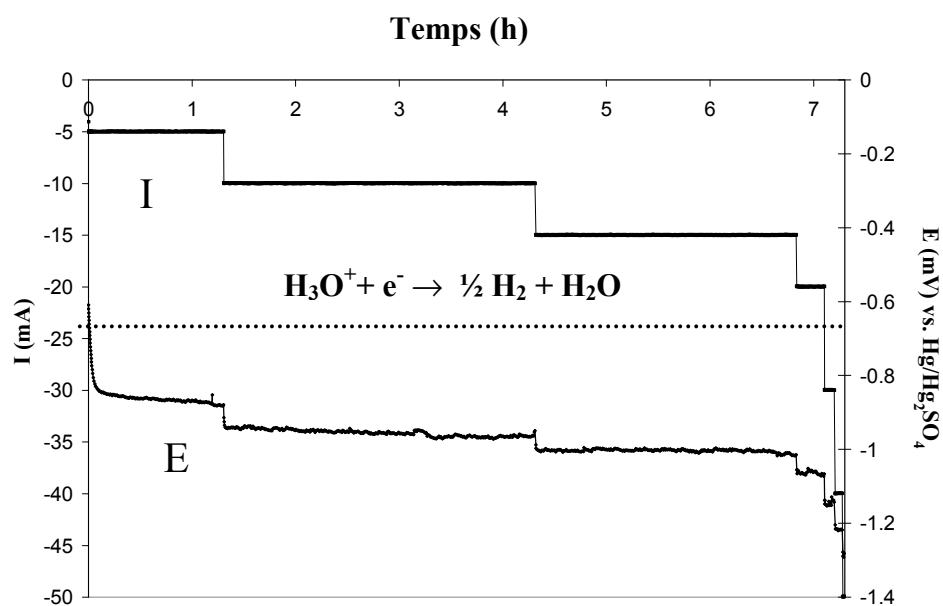


Figure 4.30 : Evolution du potentiel à l'électrode de travail en fonction du courant appliqué (entre -300 et -3000 mA/g) en milieu H_2SO_4 0.01 mol/L.

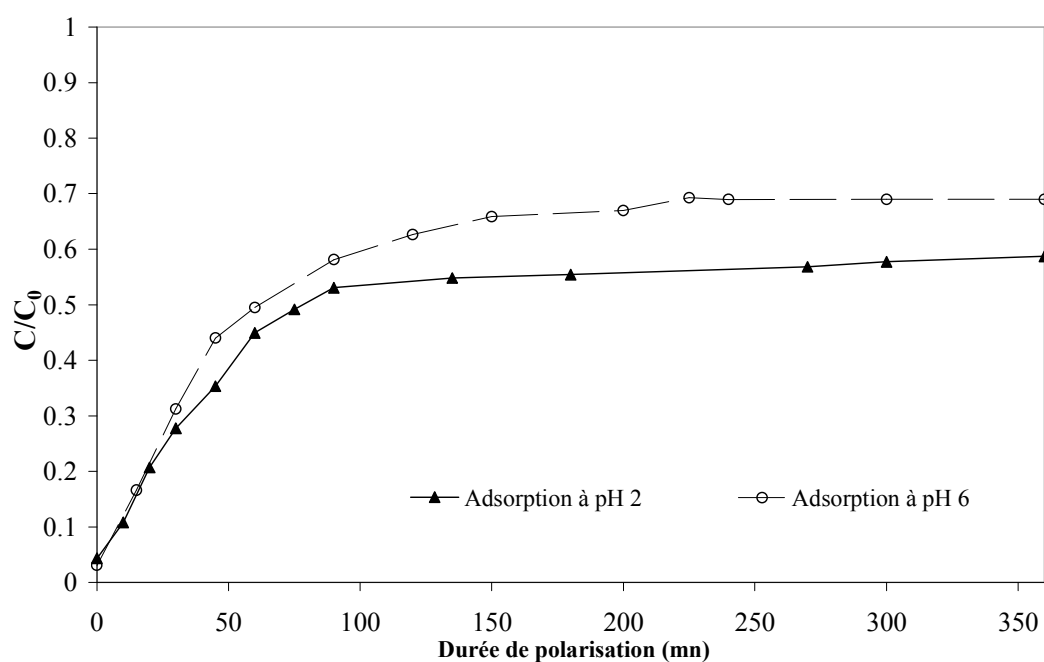


Figure 4.31 : Cinétiques de désorption de la bentazone en milieu Na_2SO_4 0.01 mol/L, après une adsorption réalisée à pH 2 et une adsorption réalisée à pH 6. Désorption électrochimique en milieu fortement basique.

4.4 Cinétiques de désorption en milieu basique.

De la même manière, compte tenu du rôle crucial joué par la décomposition de l'eau, il apparaît tout aussi intéressant de travailler à pH basique et d'étudier le mécanisme de désorption dans ces conditions. L'adsorption chimique de la bentazone est réalisée en utilisant 16 mg de tissu CT-13 et une solution de bentazone de concentration 20 mg/L en milieu NaOH 0.01 mol/L.

La désorption électrochimique de la bentazone a été à la fois mise en œuvre en mode potentiostatique et en mode galvanostatique. Dans ces conditions de pH, l'électrode de référence choisie est une électrode Hg/HgO (avec pour électrolyte KOH 6 mol.L⁻¹) dont le potentiel est $E = + 0.098 \text{ V /ENH}$.

4.4.1 Cinétiques de désorption sous polarisation cathodique.

L'adsorption chimique est réalisée avec des disques de tissu de diamètre 14 mm et 40 ml d'une solution de bentazone à pH 12 en milieu NaOH 0.01 mol/L. Les masses des tissus CT-13, CT-27, CT-71 et Kynol sont respectivement de 16, 18, 15 et 28 mg. On constate qu'à l'équilibre 90% de la bentazone est adsorbée dans le cas de CT-13 et Kynol, par contre pour CT-71 et CT-27 les valeurs de C/C_0 restent élevées et sont respectivement de 0.38 et 0.25. Ceci montre là encore le rôle joué par les groupes de surface présents en grand nombre sur ces deux tissus. A cette valeur élevée de pH, les fonctions acides de surface sont majoritairement dissociées, y compris les groupes phénoliques présents en grand nombre sur CT-27 et CT-71, ce qui a pour conséquence de réduire nettement les quantités adsorbées. Les probabilités de répulsions électrostatiques atteignent un maximum.

Les taux de désorption mesurés à -300 mA/g sur les tissus sont très similaires à ceux obtenus en milieu Na₂SO₄ 0.01 mol.L⁻¹. Les taux de désorption les plus élevés sont toujours observés pour les tissus CT-13 et CT-71 ($C/C_0=0.70-0.75$) (Figure 4.32).

Pour le tissu CT-27, pourtant riche en groupes de surface et notamment en fonctions phénoliques, le taux de désorption reste identique à celui observé en milieu Na₂SO₄ 0.01 mol.L⁻¹, soit $C/C_0=0.45$. On n'a donc a priori pas d'effet bénéfique de la dissociation des groupes de surface sur les possibilités de répulsions électrostatiques et donc sur les quantités de bentazone désorbées. Là encore, on suppose que la bentazone anionique est capable de s'adsorber dans les plus petits pores qui lui sont accessibles et à partir desquels il devient très

difficile de la désorber. Cela peut aussi signifier que CT-27 comporte plus de feuillets isolés non connectés électriquement.

Par contre, pour le tissu kynol on observe un meilleur taux de désorption dans ces conditions ($C/C_0=0.70$), qu'à pH neutre ($C/C_0=0.55$). Cette différence ne peut pas être attribuée à un effet de dissociation des groupes de surface étant donné que ce tissu est celui qui en possède le moins. Toutefois, cela peut provenir de sa valeur élevée de pH_{ZC} . Il est par ailleurs important de préciser que la désorption de la bentazone débute avant d'atteindre le potentiel correspondant à la réduction cathodique de l'eau $-0.61 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$, contrairement à ce qui a été observé en milieu neutre. Il y a véritablement des répulsions électrostatiques dues uniquement à la polarité de l'électrode et au champ électrostatique induit.

Lorsque le potentiel se stabilise et atteint le plateau lié à la décomposition, la valeur du pH de la solution descend à 8.7 compte tenu du déséquilibre entre les OH^- restant piégés à la cathode et les H^+ produits à l'anode et libérés directement dans la solution.

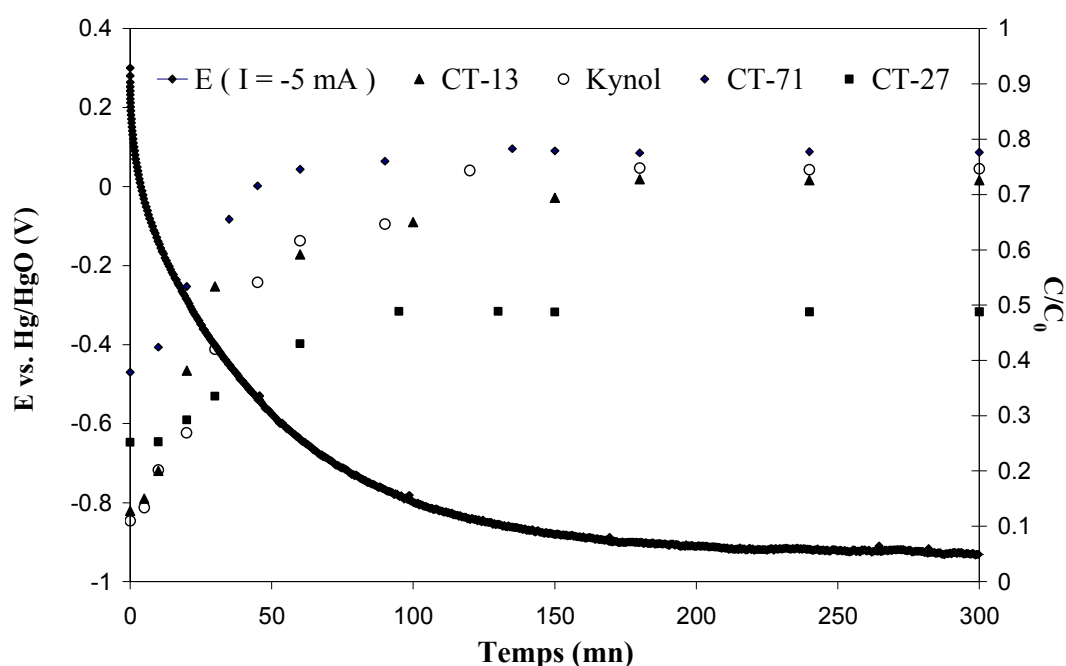


Figure 4.32 : Cinétiques de désorption de la bentazone en milieu NaOH 0.01 mol/L suite à une adsorption chimique à pH 12 avec une solution de bentazone à 20 ppm.

La courbe de polarisation à -300 mA/g pour le tissu CT-13 représentée par une ligne pleine est donnée à titre indicatif.

4.4.2 Rôle de la décomposition de l'eau.

Pour s'assurer du rôle joué par la réduction de l'eau, là encore des expériences de désorption cathodique en mode potentiostatique ont été réalisées sur le tissu CT-13. A pH 12, le potentiel de réduction de l'eau calculé selon la loi de Nernst est de $E = -0.708 \text{ V}/\text{ENH}$, soit

– 0.61 V/(Hg/HgO). Par conséquent, le potentiel a été fixé à -600 mV et la concentration de bentazone dans la solution a été suivie par spectroscopie UV à 224 nm en fonction de la durée de polarisation. Au début le courant mesuré est de -5 mA puis il varie rapidement pour se stabiliser à une valeur de -1 mA. Le pH de la solution avant désorption se situe aux alentours de 11 et il reste stable tout au long de la polarisation. Aucun dégagement gazeux n'est par ailleurs visible au niveau des électrodes.

Cette fois, on observe une désorption de la bentazone dès le début de l'application de du potentiel à -600 mV (Figure 4.33). Signalons par ailleurs que l'absence d'agitation de la solution n'a pas d'incidence sur le taux de désorption de la bentazone, ce qui est cohérent avec l'absence de dégagement d'hydrogène dans la porosité du carbone puisqu'on reste dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Cette expérience confirme qu'à pH = 12 la polarité de l'électrode couplée au champ électrostatique est suffisante pour permettre aux répulsions électrostatiques de désorber la bentazone et que la décomposition de l'eau n'est pas nécessaire.

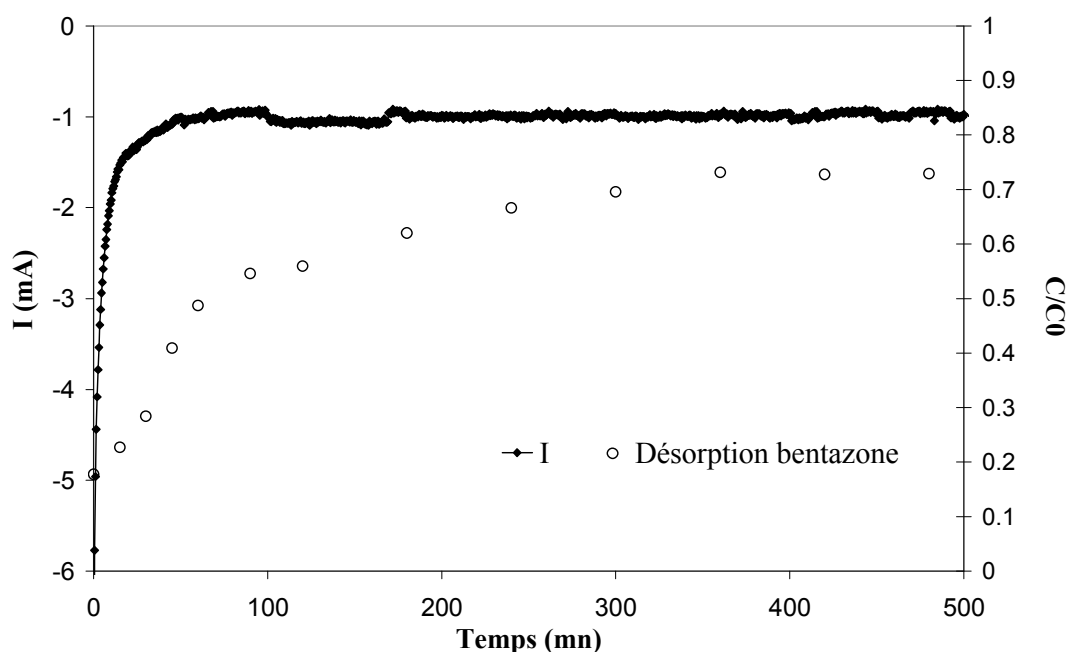


Figure 4.33 : Cinétique de désorption de la bentazone en milieu NaOH 0.01 mol/L pour le tissu CT-13, lors d'une polarisation potentiostatique à -600 mV.

4.5 Conclusion sur les mécanismes mis en jeu.

La bentazone qu'elle soit neutre ou anionique s'adsorbe à plat sur la surface des plans de graphène des tissus de carbone activé. Plus sa solubilité est faible ($\text{pH} < \text{pK}_a$) plus l'adsorption est spontanée.

Quand la bentazone est adsorbée chimiquement sous sa forme anionique à pH neutre, l'application d'une polarisation négative à la surface des tissus de carbone activé permet de procéder à la désorption de la bentazone. La décomposition de l'eau est indispensable et en particulier la production d'ions hydroxyles à la cathode qui restent piégés dans la porosité créent localement des augmentations de pH. Cette élévation du pH s'accompagne d'un accroissement de la solubilité et permet la dissociation des groupes de surface acides. Dans ces conditions, les répulsions électrostatiques entre la bentazone et la surface du carbone se révèlent suffisamment efficaces pour repousser la bentazone en solution. La désorption n'est pas complète lors du premier cycle de désorption et peut atteindre un taux d'environ 70%. Une partie de la bentazone reste donc piégée soit dans des ultramicropores soit sur des sites d'adsorption isolés électriquement.

A pH acide, alors que la bentazone présente une forme neutre, la variation locale de pH ne peut pas avoir lieu car la présence de protons dans l'électrolyte neutralise les hydroxyles générés. La bentazone reste donc adsorbée à la surface. Par contre, il est tout à fait envisageable de réaliser l'adsorption chimique à pH acide, car elle y est nettement favorisée, et de réaliser la désorption cathodique en utilisant Na_2SO_4 0.01 mol.L^{-1} comme électrolyte. A pH basique, la désorption de la bentazone se produit sans réduction de l'eau.

4.6 Effet d'une polarisation anodique sur l'adsorption de la Bentazone en milieu Na_2SO_4 0.01 mol.L^{-1} .

En polarisant positivement la surface du carbone adsorbant, on peut s'attendre à ce que le champ électrostatique génère une force d'attraction, de la bentazone chargée négativement vers la surface conduisant ainsi à son piégeage capacitif. Ceci pourrait permettre notamment d'accroître la cinétique d'adsorption ainsi que les quantités de bentazone adsorbées. De plus, compte tenu du mécanisme mis en évidence et en particulier du rôle des changements locaux de pH, on escompte de nouveau un effet très bénéfique de l'oxydation de l'eau à l'anode avec la production de protons et donc une diminution du pH dans la porosité. Notamment, cette diminution du pH dans les pores pourrait favoriser la formation de la forme neutre qui montre une capacité d'adsorption plus importante et une cinétique d'adsorption plus rapide.

De tels effets sont présentés dans la littérature et décrivent un léger accroissement des cinétiques d'adsorption sous polarisation anodique. Cependant, ces travaux ne prennent pas en compte le potentiel atteint au niveau de l'électrode de carbone et donc les phénomènes d'oxydation qui en découlent [E. Ayranci, 2001; C. Ania, 2007].

4.6.1 Courbes de polarisation anodique.

Les courbes de polarisation anodique montrent qu'au-delà d'un courant appliqué de +125 mA/g, on observe deux vagues dans l'évolution du potentiel. Le premier plateau correspond à l'oxydation de l'eau qui se produit à un potentiel d'environ 0.6 V/(Hg/Hg₂SO₄), soit avec une surtension de 400 mV. De même, en tenant compte de la chute ohmique, on en déduit que la seconde vague commence réellement à un potentiel d'électrode de l'ordre de 0.45 V/(Hg/Hg₂SO₄), potentiel qui semble correspondre à un début d'oxydation du carbone (Figure 4.34). Cette seconde vague débute après 60 à 90 minutes de polarisation et le potentiel d'oxydation correspond à celui déterminé précédemment (0.3-0.4 V), lors des expériences de voltamétrie cyclique (Figure 4.8).

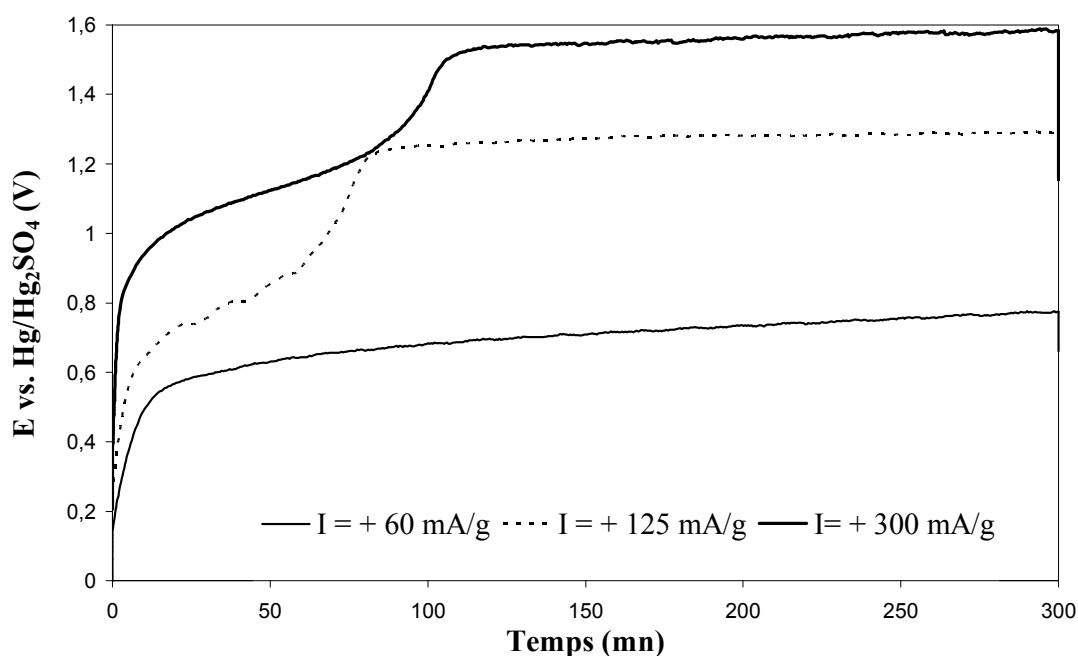


Figure 4.34 : Courbes de polarisation anodique obtenues en milieu Na₂SO₄ 0.01 mol/L sur le tissu CT-13 brut (16mg).

4.6.2 Effets de l'application d'une polarisation positive sur les caractéristiques physico-chimiques des tissus de carbones activés.

4.6.2.1 Effet sur la nanotexture.

L'application d'une polarisation positive ne modifie pas de manière drastique les propriétés microtexturales des tissus de carbone. On note toutefois une légère diminution du volume des ultramicropores et du volume microporeux. L'application d'un courant de +300 mA/g provoque par ailleurs l'augmentation du volume mésoporeux (Tableau 4.9). A 300

mA/g, il y a manifestement une consommation de carbone et la formation de groupes de surface en bordure de feuillets par oxydation anodique puisque le volume mésoporeux augmente et le volume des ultramicropores diminue.

Tissu	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{ultramicro}}$ ($d < 0.7\text{nm}$) cm^3/g	V_{micro} ($d < 2\text{nm}$) cm^3/g	V_{meso} ($2 < d < 50\text{nm}$) cm^3/g	V_{total} ($P/P_0=0.95$) cm^3/g
CT-13	1330	0.49	0.48	0.29	0.84
CT-13+60mA/g	1080	0.49	0.45	0.25	0.77
CT-13+125mA/g	1142	0.43	0.44	0.24	0.73
CT-13+300mA/g.	1121	0.42	0.41	0.39	0.85

Tableau 4.9 : Caractéristiques de la nanotexture du tissu CT-13 brut et après polarisation anodique à +60, +125 et + 300 mA/g pendant 5 heures.

4.6.2.2 Effet sur la fonctionnalité de surface.

La polarisation anodique entraîne des modifications importantes de la fonctionnalité de surface du tissu CT-13 puisque le pH de charge nulle diminue d'au moins une unité, même pour un faible courant appliqué. Par ailleurs, le dosage des fonctions de surface par titrage potentiométrique indique une augmentation à la fois des groupes de faible pK_a (carboxyliques) et de pK_a élevé (phénoliques) (Tableau 4.10). Plus précisément, ces analyses ainsi que les profils de dégagements gazeux obtenus par TPD montrent un accroissement plus important des fonctions carboxyliques (Figure 4.35, tableau 4.11).

Tissu	pH_{ZC}	Total (mmol/g)	$\text{pK}_a < 7$ (mmol/g)	$\text{pK}_a > 7$ (mmol/g)
CT-13	6.6	0.39	0.12	0.26
CT-13+125 mA/g	5.7	2.26	0.63	1.63
CT-13+300 mA/g	5.1	3.22	0.76	2.46

Tableau 4.10 : Caractéristiques de la chimie de surface du tissu CT-13 (16 mg) brut et après polarisation anodique à +125 et +300mA/g, pendant 5 heures, déterminées par titration potentiométrique.

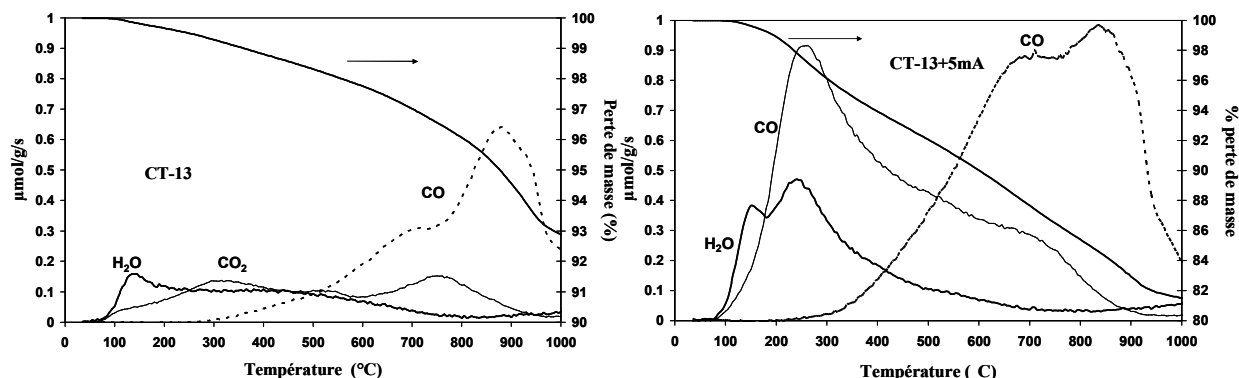


Figure 4.35 : Courbes d'évolution de CO, CO₂ et H₂O et de perte de masse en fonction de la température au cours d'expériences de TPD réalisées sur le tissu CT-13 brut et soumis à une polarisation cathodique (+300 mA/g).

Tissu	Perte de masse (%)	CO ₂ (μmol/g)	CO (μmol/g)	H ₂ O (μmol/g)	O (% en masse)
CT-13	7.1	505	1088	393	3.9
CT13+300mA/g	18.5	1914	2343	822	11.2

Tableau 4.11 : Caractéristiques de la fonctionnalité de surface du tissu CT-13 (16 mg) brut et après polarisation anodique à +300 mA/g, pendant 5 heures, déterminées par TPD.

L'oxydation anodique du carbone est aujourd'hui bien établie et est utilisée notamment pour fonctionnaliser des électrodes de carbone [P. Ehrburger, 1975; S.S. Barton, 1997]. L'oxydation électrochimique résulte à la fois d'une oxydation directe due au potentiel positif appliqué sur le carbone et d'une oxydation indirecte par l'intermédiaire d'espèces oxydantes générées à partir de molécules d'eau (radicaux hydroxyles) ou d'oxygène dissous [R. Berenguer, 2009].

4.6.3 Cinétiques d'adsorption de la bentazone sous polarisation anodique.

4.6.3.1 En milieu Na₂SO₄ 0.01 mol/L à pH 6.

Des mesures de cinétique sous polarisation anodique ont été réalisées et comparées aux mêmes mesures, réalisées dans les mêmes conditions mais en circuit ouvert. La solution de bentazone possède une concentration de 20 ppm, le volume est de 40 ml et les expériences sont menées soit à courant constant (+125 mA/g) soit à potentiel constant (E=+500 mV/(Hg/Hg₂SO₄). Nous n'observons pas d'effet positif de la polarisation sur la cinétique d'adsorption (Figure 4.36). Au contraire, les cinétiques sont nettement ralenties et on peut

supposer que c'est parce qu'il est progressivement oxydé au cours de la polarisation. De ce fait, des répulsions électrostatiques supplémentaires entrent en jeu et viennent freiner la cinétique d'adsorption de bentazone. A +500mV/(Hg/Hg₂SO₄) on se situe pourtant au début de la vague d'oxydation; l'effet est moins prononcé. Le même phénomène est observé pour les tissus CT- 71 et Kynol. Même en appliquant une faible densité de courant, la cinétique sous polarisation est ralentie pour kynol signe que le tissu s'oxyde (Figure 4.37).

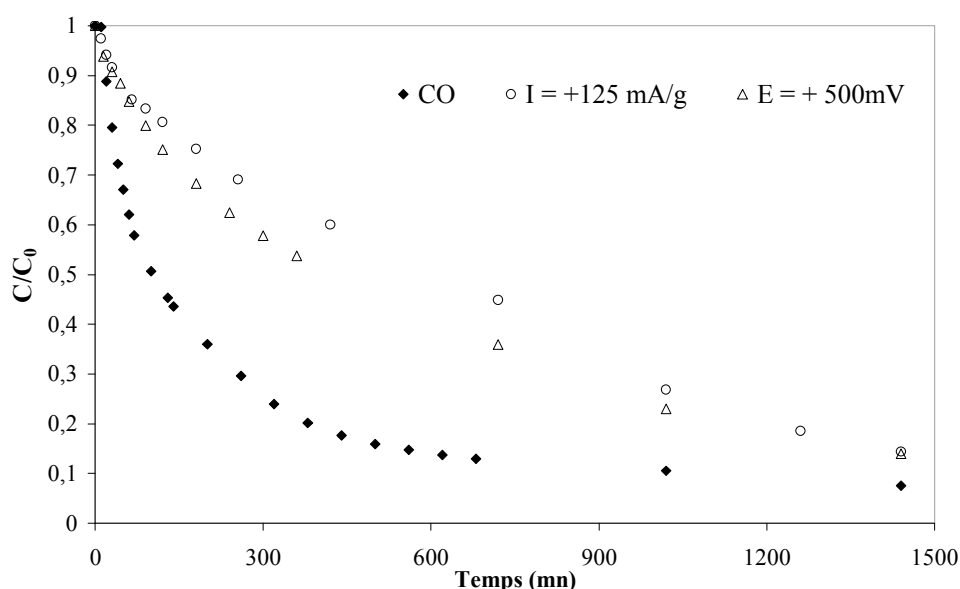


Figure 4.36 : Cinétiques d'adsorption pour le tissu CT-13 (16 mg) en circuit ouvert (CO) et sous polarisation anodique à +125 mA/g et +500 mV/(Hg/Hg₂SO₄). La concentration en bentazone est de 20 ppm et le volume de 40ml.

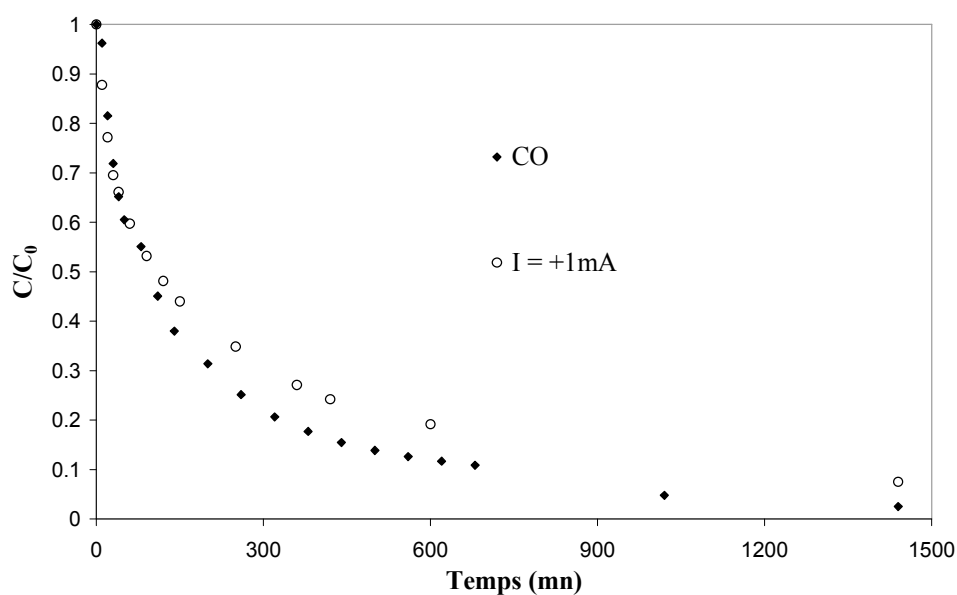


Figure 4.37 : Cinétiques d'adsorption pour le tissu Kynol en circuit ouvert (CO) et sous polarisation anodique à +35 mA/g. La masse de tissu est de 28 mg, la concentration en bentazone de 20 ppm et le volume de 40 ml.

De même, les cinétiques d'adsorption pour le tissu CT-13 oxydé à l'acide nitrique (CT-13-anc), sous polarisation positive, en mode galvanostatique à +60 et +125 mA/g, ne montrent pas d'amélioration ni en terme de vitesse d'adsorption ni en terme de quantité adsorbée au bout de 24h (Figure 4.38). A +125 mA/g, la cinétique d'adsorption est nettement ralentie, ce qui suggère que le tissu qui comporte déjà des groupes de surface en nombre continue de s'oxyder au cours de la polarisation. L'incorporation de groupes de surface, en partie dissociés à pH 6, a un effet négatif sur les cinétiques et les capacités d'adsorption selon les mécanismes décrits ci-dessus.

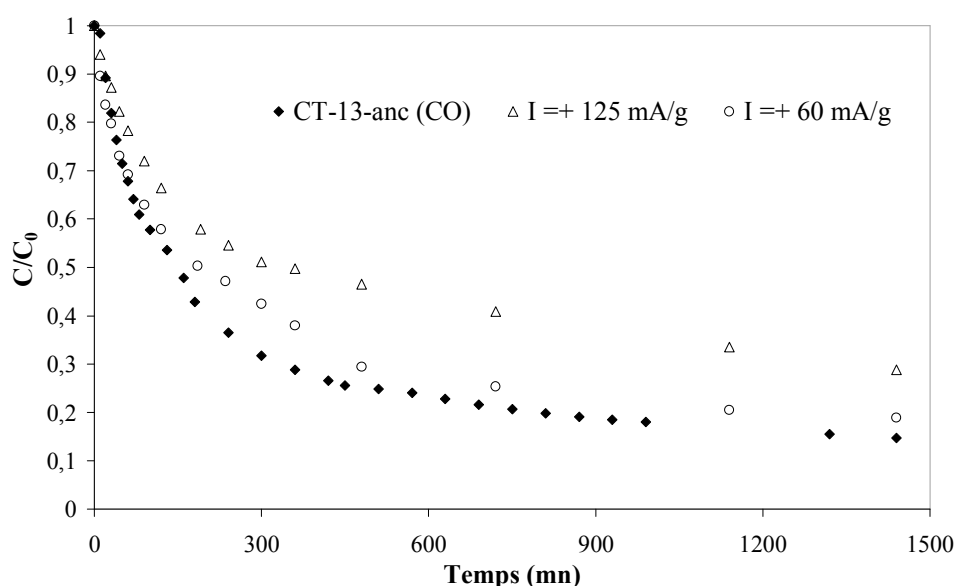


Figure 4.38 : Cinétiques d'adsorption pour le tissu CT-13-anc (oxydé HNO₃) en circuit ouvert (CO) et sous polarisation anodique à +60 mA/g et +126 mA/g. La concentration en bentazone est de 20 ppm et le volume de 40ml.

4.6.3.2 En milieu basique NaOH 0.01 mol/L.

Comme nous l'avons montré précédemment, les tissus riches en fonctions oxygénées de surface montrent une cinétique et une capacité d'adsorption ralentie surtout à pH basique parce que les groupes de surface sont fortement dissociés.

Cette fois, on remarque un léger gain en terme de cinétique d'adsorption lorsque le tissu CT-13 est soumis à une polarisation de +125 mA/g, comparativement à la cinétique sans polarisation (Figure 4.39). La quantité de bentazone adsorbée au bout de 24 h est plus importante sous polarisation (40.5 mg/g) qu'en circuit ouvert (35.9 mg/g). En milieu basique, les groupes de surface sont dissociés ce qui ralentit la cinétique d'adsorption en circuit ouvert. En polarisant positivement la surface de carbone et sous l'effet du champ électrostatique

l'adsorption des molécules de bentazone chargées négativement est donc favorisée. Sous polarisation anodique, les attractions électrostatiques renforcées par le champ électrostatique, contrebalancent les répulsions électrostatiques entre les groupes de surface dissociés et la bentazone.

L'effet positif de la polarisation anodique a aussi été mis en évidence en fin de cycle d'adsorption chimique pour le tissu CT-13 oxydé par l'acide nitrique à 10 mol/L. La valeur de C/C_0 atteinte à pH 12 est de 0.4 et la quantité adsorbée $Q_t = 26.63$ mg/g et atteint 36.70 mg/g à l'issue de la polarisation anodique (Figure 4.40).

Toutefois, les effets de la polarisation mesurés ici sont bien loin des résultats de la littérature, que ce soit pour le phénol [E. Ayranci, 2001], ou d'autres composés comme les colorants [H. Yanhe, 2008] qui montrent que les cinétiques et capacités d'adsorption peuvent être doublées. Les résultats les plus probants jusqu'alors ont été obtenus à pH basique pour le phénate avec une quantité adsorbée dix fois plus importante qu'en circuit ouvert sous polarisation à +700 mV/(SCE) (soit +400 mV/HgHg₂SO₄), donc au dessus du potentiel d'oxydation de l'eau et en dessous de celui du carbone [H. Hanhe, 2006].

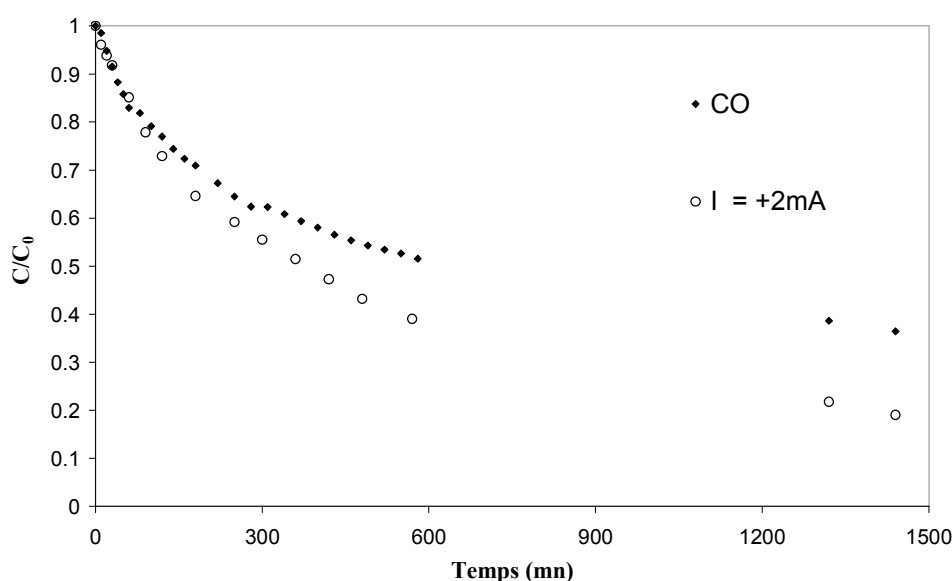


Figure 4.39 : Cinétiques d'adsorption pour le tissu CT-13 (16 mg) à pH 12 en circuit ouvert (CO) et sous polarisation anodique à +125 mA/g.
La concentration en bentazone est de 20 ppm et le volume de 40 ml.

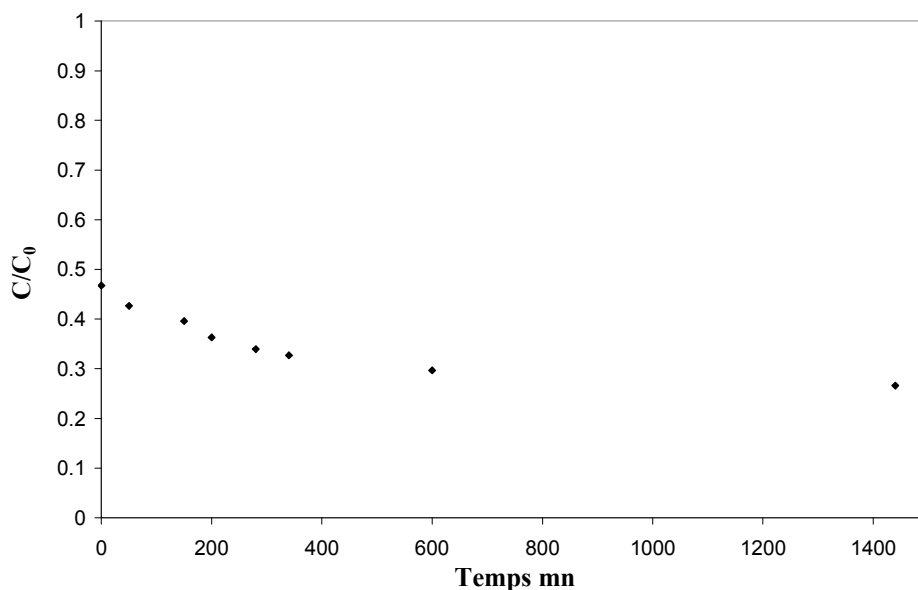


Figure 4.40 : Cinétiques d'adsorption pour le tissu CT-13-HNO₃ 10 mol/L, à pH 12 sous polarisation anodique à +125 mA/g.
La concentration en bentazone est de 20 ppm et le volume de 40 ml.

4.7 Conclusions.

Dans cette partie, nous avons pu mettre en évidence l'intérêt de l'application d'une polarisation cathodique à l'adsorbant carboné afin de rendre le procédé d'adsorption de la bentazone réversible. Une telle polarisation permet véritablement de désorber jusqu'à 90% de la bentazone adsorbée chimiquement. Il apparaît cependant qu'à l'issue du premier cycle de désorption, une partie de la bentazone reste piégée au sein de micropores étroits de forte énergie, et/ou sur des sites d'adsorption localisés sur des feuillets isolés qui ne sont pas connectés électriquement à la source de polarisation.

Nous avons montré par ailleurs que le mécanisme implique la décomposition électrochimique de l'eau, à l'origine de modifications locales du pH. Ce sont ces changements de pH qui permettent d'être dans des conditions de répulsion électrostatique favorables à la désorption de la bentazone. Ainsi, la bentazone est repoussée en solution par des interactions électrostatiques répulsives entre l'adsorbat anionique et la surface de carbone chargée négativement. L'augmentation de pH au sein de la porosité du carbone permet par ailleurs la dissociation des fonctions de surface de pK_a élevé et d'augmenter les répulsions électrostatiques avec la bentazone chargée négativement. Par ailleurs, la présence de mésopores et de fonctions de surface dissociées joue un rôle favorable au cours des cinétiques de désorption sous polarisation cathodique.

En revanche, contrairement à nos attentes et à ce que suggère la littérature, nous n'avons pas détecté d'effet positif remarquable de l'application d'une polarisation anodique à pH neutre. Il faut dire que les cinétiques d'adsorption sur les tissus de carbone que nous avons utilisés dans cette étude sont très rapides et qu'a priori l'application d'une polarisation positive n'améliore pas significativement les interactions électrostatiques. Cependant, alors que la polarisation cathodique n'engendre pas de modification notable de l'électrode de carbone, la polarisation anodique s'avère bien plus délicate à mettre en œuvre. Les potentiels élevés atteints au niveau de l'électrode de carbone provoquent en effet une oxydation significative, avec pour conséquence une diminution des cinétiques d'adsorption. A pH basique on observe cependant un accroissement de la cinétique d'adsorption de la bentazone et de la capacité d'adsorption sous polarisation anodique par rapport à ce qui se passe en circuit ouvert. L'effet est d'autant plus prononcé que la surface de l'adsorbant est riche en fonctions acides de surface. Sous l'effet du champ électrostatique, il semble que les forces d'attraction électrostatique entre la surface de carbone chargée positivement et la bentazone anionique l'emportent sur les répulsions électrostatiques occasionnées par les groupes de surface fortement dissociés.

Références bibliographiques :

- Ania C., Béguin F., Electrochemically assisted adsorption/desorption of bentazone on activated carbon cloth, *Adsorption*, **2007**, 13, p.579-586. (1)
- Ania C., Béguin F., Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions, *Wat. Res.*, **2007**, 41, p.3372-3380. (2)
- Arafat A.H., Franz M., Pinto N. G., Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon, *Langmuir*, **1999**, 15, p. 5997-6003.
- Ayranci E., Conway B.E., Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 513 p. 100-110. (1)
- Ayranci E., Conway B.E., Adsorption and electrosorption at high-area carbon-felt electrodes for waste-water purification: Systems evaluation with inorganic, S-containing anions, *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31, p. 257-266. (2)
- Ayranci E., Hoda N., Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth, *J. Hazard. Mater.*, **2004**, B112, p. 163-168.
- Barton S.S., Evans M.J.B., Halliop E., MacDonald J.A.F., Anodic oxidation of porous carbon, *Carbon*, **1997**, 13, p. 1332-1336.
- Berenguer R., Marco-Lozar J.P., Quijada C., Cazorla-Amoros D., Morallon E., Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon, *Carbon*, **2009**, 47, p. 1018-1027.
- Bleda-Martinez M.J., Perez J.M., Linares-Solano A., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Effect of surface chemistry on electrochemical storage of hydrogen in porous carbon materials, *Carbon*, **2008**, 46, p. 1053-1059.
- Brown N.W., Roberts E.P.L., Garforth A.A., Dryfe R.A.W., Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, p. 3269-3281.
- Conway B.E., The solvation factor in specificity of ion adsorption at electrodes, *Electrochimica Acta*, **1995**, 40 (10), p. 1501-1512.
- Conway B.E., Electrochemical supercapacitors, Kluwer Academic/ Plenum publishers, New York, **1999**.
- Conway B.E., Ayranci E., Al-Maznai H., Use of quasi-3-dimensional porous electrodes for adsorption and electrocatalytic removal of impurities from waste-waters, *Electrochimica Acta*, **2001**, 47, p. 705-718.

Frackowiak E., Béguin F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, **2001**, 39, p. 937-950.

Han Y. Quan X., Chen S., Zhao H., Cui C., Zhao Y., Electrochemically enhanced adsorption of phenol *J. Colloid. Interface. Sci.*, **2006**, 299, p. 766-771.

Han Y. Quan X., Xiuli R., Weidong Z., Intergrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration for removal of acid orange 7 using activated carbon fibers, *Sep. Pur. Tech.*, **2008**, 59, p. 43-49.

Jurewicz K., Frackowiak E., Béguin F., Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials, **2004**, *Appl. Phys.*, A78, p. 981-987.

Karanfil, T., Kilduff J., Schlautman M., Weber W., The oxygen sensitivity of organic macromolecule sorption by activated carbon: effects of solution chemistry, *Water Res.* **1998**, 32, 154-164.

Mehta M.P., Flora J.R.V., Effects of electrochemical treatment of granular activated carbon on surface acid groups and the adsorptive capacity for phenol, **1997**, *Wat. Res.*, 31(9), p. 2171-2176.

Narbaitz R.M., Chen J., Electrochemical regeneration of granular activated carbon, *Wat. Res.*, **1994**, 28, p. 1771-1778.

Niu J., Conway B.E., Adsorptive and electrosorptive removal of aniline and bipyridils from waste-water remediation, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 536, p. 83-92 (1).

Niu J., Conway B.E., Molecular structure factors in adsorptive removal of pyridinium cations, 1,4-pyrazine and 1-quinoline at high area C-cloth electrodes for waste-water remediation, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 529, p. 84-96 (2).

Simon P., Gogotsi Y., Materials for electrochemical capacitors, **2008**, *Nature*, Vol. 7, p. 845-854.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, notre objectif était d'étudier les possibilités de régénération d'un tissu de carbone activé saturé en pesticide par voie électrochimique, mais aussi de comprendre les mécanismes mis en jeu.

Pour cela nous avons sélectionné un herbicide aromatique ionisable, la bentazone, présentant deux formes : neutre et anionique. Dans un premier temps, l'étude de l'adsorption de la bentazone sur quatre tissus de carbone activé présentant des caractéristiques différentes, à la fois en terme de nanotexture poreuse et de fonctionnalité de surface, nous a permis d'établir les paramètres qui gouvernent son processus d'adsorption. En particulier, l'adsorption à différents pH permet de mettre en évidence le rôle de la porosité et des interactions électrostatiques en fonction de l'état de dissociation de la bentazone et des fonctions de surface de l'adsorbant.

Sous sa forme neutre, la bentazone s'adsorbe exclusivement par des interactions dispersives et le processus d'adsorption est spontané. La bentazone s'adsorbe sur les sites les plus accessibles, dans les micropores les plus larges et les mésopores, lorsque ceux-ci sont présents. Lorsque la bentazone est anionique, son déplacement vers des sites d'adsorption plus forts comme les micropores étroits est favorisée. La molécule d'adsorbat s'adsorbe alors à plat, y compris dans les ultramicropores. Dans le cas de cet adsorbat, à la fois aromatique et polaire, les interactions hydrophobes priment et les capacités maximales d'adsorption sont observées pour le tissu qui présente la plus faible proportion de fonctions oxygénées de surface et la plus grande proportion de micropores étroits (entre 0.7 et 1 nm).

La modification des tissus de carbone par oxydation puis traitements thermiques, sans modification de la porosité, constitue un outil très intéressant qui permet d'évaluer le poids des interactions hydrophobes et électrostatiques. Ainsi, nous avons montré que les cinétiques d'adsorption de bentazone sont nettement réduites lorsqu'elle est anionique et que la surface du carbone activé comporte des fonctions acides, d'autant plus lorsqu'elles sont dissociées. Lorsque la bentazone est neutre, la cinétique d'adsorption est également affectée dans la mesure où l'introduction de groupes de surface diminue l'étendue du système conjugué du carbone activé et obstrue en partie l'accès aux micropores.

Le procédé de désorption électrochimique de la bentazone sous polarisation cathodique permet véritablement de régénérer la porosité du tissu de carbone adsorbant. La

cinétique de désorption est rapide et supérieure à la cinétique d'adsorption chimique. Il apparaît donc que les processus d'adsorption chimique et de désorption électroassistée se distinguent nettement par leur mécanisme et font appel à des interactions différentes. L'adsorption est un phénomène très dépendant du pH qui résulte à la fois de la diffusion de l'adsorbat dans l'électrolyte au sein de la porosité conduisant à la création d'un gradient de concentration entre la solution et l'interface solide-liquide. Ce processus fait intervenir essentiellement des interactions dispersives qui peuvent être atténuées par des répulsions électrostatiques avec les groupes de surface dissociés. La désorption électrochimique, au contraire, fait intervenir des forces électrostatiques répulsives entre la surface de carbone polarisée et la bentazone chargée négativement, d'autant plus à des valeurs de pH élevées. Ces répulsions sont significativement renforcées par la présence du champ électrostatique qui s'exerce entre les électrodes.

Dans un électrolyte neutre comme Na_2SO_4 , le processus de désorption est réversible, et globalement la bentazone est désorbée de la surface en moins de trois heures. Le mécanisme mis en jeu fait sans aucun doute intervenir les réactions d'électrodecomposition de l'eau. En particulier, la réduction cathodique de l'eau produit des anions hydroxyles qui restent piégés dans la porosité du carbone activé, induisant une augmentation locale du pH. Cet accroissement a pour effet de déplacer l'équilibre de dissociation de la bentazone vers la forme négative, plus soluble, et de dissocier les fonctions oxygénées de surface. En conséquence la désorption de la bentazone opère par le biais des répulsions électrostatiques non seulement entre la bentazone anionique et la surface de carbone chargée négativement, mais aussi avec les fonctions acides dissociées. Si les fonctions de surface présentent un effet négatif sur les cinétiques d'adsorption chimique, elles montrent un effet synergique lors de la désorption électrochimique.

La cinétique de désorption est d'autant plus élevée que la densité de courant appliquée à la surface du carbone activé est importante et donc que le pH dans les pores augmente. La présence de mésopores est bénéfique et accroît la cinétique de désorption. Les taux de désorption sont élevés et atteignent jusqu'à 95% au second cycle de désorption, sans altérer les propriétés physico-chimiques initiales de l'adsorbant carboné. Lors du premier cycle de désorption, on constate qu'une partie de la bentazone reste piégée irréversiblement (30 à 50%). Une partie de la bentazone peut rester bloquée dans l'ultramicroporosité de l'adsorbant ou adsorbée au niveau de feuillets qui s'ils sont disponibles et efficaces pour l'adsorption, ne sont par contre pas connectés électriquement au reste du réseau carboné, et restent donc « aveugles » à la polarisation de l'électrode.

L'adsorption sous polarisation anodique à pH 6-7 ne montre pas de gain significatif en termes de cinétique par rapport à l'adsorption chimique effectuée sans polarisation externe. Il semble que le processus soit suffisamment spontané et donc que la polarisation du carbone et/ou la diminution de pH est insuffisante pour élever la cinétique d'adsorption. Par contre, à pH basique, alors que l'adsorption est limitée par les répulsions électrostatiques, l'oxydation anodique permet de consommer des anions hydroxyles dans les pores, provoquant une diminution du pH au sein de la porosité et un accroissement de la capacité d'adsorption. Toutefois, l'oxydation anodique induit un potentiel élevé au niveau de l'électrode de carbone et n'est pas sans effet sur ses caractéristiques physico-chimiques intrinsèques.

Dans le futur, l'utilisation d'un pesticide cationique devrait nous permettre d'étudier la potentialité de désorption sous polarisation anodique. Ceci pourrait nous permettre de généraliser le procédé à un plus grand nombre de molécules aromatiques chargées. Il conviendra alors de mesurer les effets de la polarisation sur les caractéristiques physico-chimiques et texturales de l'adsorbant. De la même manière on pourra explorer les cinétiques d'adsorption sous polarisation cathodique et identifier les mécanismes mis en jeu.

Enfin, dans un contexte plus industriel et compte tenu du coût élevé des tissus de carbone activé il serait intéressant de transposer le procédé à des carbones activés en poudre. Ceci requiert au préalable d'optimiser la géométrie de la cellule électrochimique ainsi que celle des électrodes de poudre compactée.

Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux

De part leur surface poreuse développée, les carbones activés montrent une grande efficacité pour l'adsorption de composés organiques en solution et la dépollution de l'eau. Cependant, l'adsorption est souvent irréversible et se pose le problème de la régénération de l'adsorbant. Dans ce travail, nous avons examiné les potentialités de piégeage réversible d'un herbicide, la bentazone, sur des tissus de carbone activé en utilisant un procédé électrochimique. Nous avons montré que la polarisation cathodique permet véritablement de régénérer la porosité du tissu de carbone avec une cinétique de désorption rapide et supérieure à la cinétique d'adsorption. Le processus d'adsorption fait intervenir essentiellement des interactions dispersives, en partie atténuées par les répulsions électrostatiques avec les groupes de surface dissociés. La bentazone s'adsorbe à plat par interactions $\pi \rightarrow \pi$ et envahit les ultramicropores. La désorption sous polarisation négative implique des forces électrostatiques répulsives entre la surface de carbone polarisée et la bentazone chargée négativement, significativement renforcées par la présence du champ électrostatique, d'autant plus à des valeurs de pH élevées. L'électrodecomposition de l'eau joue un rôle crucial en provoquant une augmentation locale de pH dans la porosité, favorisant la dissociation de la bentazone, et donc en accentuant les répulsions électrostatiques. Les taux de désorption sont élevés et atteignent jusqu'à 95% au second cycle de désorption, sans altérer les propriétés physico-chimiques initiales de l'adsorbant carboné. Lors du premier cycle de désorption, on constate qu'une partie de la bentazone reste piégée irréversiblement (30 à 50%), soit parce qu'elle est bloquée dans l'ultramicroporosité ou bien parce qu'elle est adsorbée au niveau de feuillets qui ne sont pas connectés électriquement au reste du réseau carboné, et restent donc inefficaces lors de la polarisation de l'électrode.

Mots clés : carbone activé, adsorption, bentazone, désorption électrochimique

Impact of an electrochemical polarization for the reversible trapping of bentazone on nanoporous carbons

With their highly developed porous surface, activated carbons show a great efficiency for adsorption of organic compounds in solutions and for water decontamination. Indeed, adsorption has often an irreversible character and the problem concerning the regeneration of the adsorbent appears. In this study, we have examined the reversible trapping of a herbicide, bentazone, on activated carbon cloths using an electrochemical technique. We have shown that cathodic polarization allows the regeneration of the porosity of activated carbon cloth with a quick kinetic of desorption, higher than the kinetic of chemical adsorption. The adsorption process implies dispersive interactions, partially attenuated by electrostatic repulsions with the dissociated acidic surface groups. The bentazone is adsorbed in a flat position with its aromatic ring parallel to the carbon surface, through $\pi \rightarrow \pi$ interactions, and is able to enter in the ultramicropores. The desorption under negative polarization involves electrostatic repulsions between the carbon surface which is negatively polarized and the dissociated bentazone molecule. These repulsions are increased significantly with the existence of the electrostatic field, and the effect is more pronounced at high pH values. The electrochemical decomposition of water plays a crucial role by increasing the local pH in the pores, and favoring the dissociation of bentazone, and therefore the electrostatic repulsions. The desorption level reaches high values, until 95% during the second cycle of desorption, without altering the physico-chemical properties of the activated carbon cloth. During the first step of desorption, we notice that a part of the bentazone is trapped irreversibly (30 to 50%). This is caused by either the blockage of the adsorbate in the ultramicropores or the absorption of bentazone on graphene sheets which are not connected to the carbon network and are therefore insensible to polarization.

Keywords : activated carbon cloths, adsorption, bentazone, electrochemical desorption



**Centre De Recherche Sur La Matière
Divisée, UMR 6619**

1 B, rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2

