



THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE D'ARTOIS
FACULTE DES SCIENCES JEAN PERRIN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Par

Nicolas KANIA

**Utilisations de charbons actifs dans des procédés
d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des
procédés de catalyse dans l'eau.**

Soutenue le 22 avril 2010 devant la commission d'examen :

M. Philippe Burg, Professeur (Université Paul Verlaine de Metz)	Rapporteur,
M ^{me} Catherine Pinel, Directrice de Recherches CNRS (Lyon)	Rapporteur,
M. Christophe Stavrakakis, Ingénieur ADEME (Angers)	Examineur,
M ^{me} Anne Ponchel, Professeur (Université d'Artois de Lens)	Co-Directrice,
M. Eric Monflier, Professeur (Université d'Artois de Lens)	Co-Directeur.



PEFC™

PEFC/10-31-714

*A Maiie,
A ma famille,
et tous ceux qui comptent pour moi.*

Ce travail de recherche, cofinancé par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et la Région Nord - Pas de Calais, a été réalisé au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Interfaces et Applications (LPCIA, FRE CNRS 2485) devenu Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS Artois, UMR CNRS 8181) au 1^{er} janvier 2008.

Mes remerciements vont tout naturellement à Monsieur Eric Monflier, Professeur à l'Université d'Artois, directeur de l'UCCS Artois et co-directeur de thèse. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et avoir suivi l'ensemble de mes travaux scientifiques. Grâce à ses précieux conseils et à son optimisme à toutes épreuves, j'ai appris à ne jamais baisser la tête devant l'adversité.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Anne Ponchel, Professeur à l'Université d'Artois et co-directrice de thèse, pour l'encadrement et la bonne conduite de mes recherches. Ta rigueur scientifique et ta bonne humeur font de toi une personne exceptionnelle.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Madame Catherine Pinel, Directrice de Recherches du CNRS à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon et à Monsieur Philippe Burg, Professeur et vice-président du conseil scientifique de l'Université Paul Verlaine de Metz, d'avoir apporté leur caution scientifique en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur Christophe Stavrakakis, Ingénieur ADEME au Département des Procédés Industriels et Agricoles de participer à ce jury en qualité d'examineur.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Madame Anne Paillier, Ingénieur ADEME, pour le suivi de mes travaux scientifiques pendant ces trois années.

Je tiens à adresser une reconnaissance toute particulière à Monsieur Hervé Bricout, Maître de conférences à l'Université d'Artois, pour son implication dans mon travail. Mister Bricout, ta gentillesse te perdra (maintenant que j'ai compris l'histoire des siamoises et du clairon, il reste toujours le truc des poules sur le mur). Je ne peux oublier Monsieur Frédéric Hapiot, Maître de conférences (à ce jour) à l'Université d'Artois, nos discussions d'ordre

scientifique (qu'est ce qui tourne dans cette réaction ?) ou futile (la série Far Cry est la meilleure) m'ont beaucoup aidé à avancer. Merci beaucoup à vous deux les gars.

Je voudrais également remercier Madame Sophie Fourmentin, Professeur à l'Université du Littoral de Dunkerque, pour les déterminations de constantes d'association effectuées par headspace. Monsieur Christophe Diévert technicien chimiste à la Société Artésienne de Vinyle de Bully les Mines pour les analyses Turbiscan. Monsieur Bastien Léger, Maître de conférences à l'Université d'Artois, pour sa participation à mes recherches (« Mister Light, the greatest, the unbelievable, from the Nuchar team », « non mais là, non mais là, non mais là, c'est X-Files », pour info : mes mains tournent en écrivant ces quelques phrases et ce n'est pas facile).

Mes pensées vont également vers toutes les personnes du laboratoire, Professeurs, Maîtres de conférences et Personnels techniques pour leur sympathie et leur gentillesse. Merci tout particulièrement à J-F B. pour les analyses Raman, Greg pour les analyses RMN, Seb T. pour les conseils immobiliers, Dom pour les conseils d'ordre scientifique ou personnel, Antonio pour la microscopie et Luc pour mes nombreux problèmes techniques et informatiques.

Je ne peux oublier tous mes collègues de paillasse et aujourd'hui amis avec lesquels ces trois années resteront à jamais gravées dans ma mémoire. Dans un premier temps, un grand merci à la bande de « Renards », Ju (des BBB inoubliables mais pense à changer d'arme !), Mich (il serait trop facile de dire que tu ne connais rien au football ou que tu es mauvais à PES. Mon gars on va bientôt « parler d'égal à égal » mais « yé quelle heure là ? »), Jérèm (alias Mickael, le coloc grâce à qui Lincoln a fait parti de la bande des snickers) et Anthosteack (tu as de la chance que je te parle encore depuis ce fatidique 9 juillet 2006, mais je crois que c'est à cause des kluskis). Les gars Coffee Break ?

Merci aux plus récemment arrivés, Natacha (après celle de Michel c'est ma place que tu convoites, je te la donnerai pour m'excuser mais je te rappelle que ma tarte à la bière était bonne), Emilie (la reine de l'intérim'), Lucie (celle qui, pour ses élèves, est une bonne enseignante), Stéph (le frère, fan du son underground) et Fred W. (the new teacher).

Merci aux anciens, Véro (maintenant j'adore la vaisselle), Cécile (à nous deux, on peut créer un magazine people), Shahrazad (j'espère l'avoir bien écrit), Aurore (CK underwear portés bizarrement), Andy (le pyromane champion du fall and cold), Vinssss (big up, la semaine prochaine on a un match de foot, t'es libre ?), Quin's (le Jackson Richardson des pigeons), Qi (à l'initiative de ma phobie des balais) et Nassim (le chat noir).

Je remercie toutes les autres personnes que j'ai pu côtoyer au sein du laboratoire Rachel, Adlane, Sandrine & Seb S., Delphine, Marc, J-F H. (p'tit canus), Zhen, Aline, Ngan (on va faire les manifs ou la RMN avec guéguowhi ?), Claire (zen...), Félix (Sylvain Mirouf), Gokul (avec toi, palladium a un tout autre sens), Rudy, Jonathan, David & Jérôme (les pass-partout de l'Université pour les discussions du soir avant fermeture), les « drôles de dames » du C103 (Emilie, Isabelle, Nana et Pascale) et mes préparatrices préférées, Amélie (Tupperwoman), Christelle (la maman) et Sandrine (bisou à mon fils).

Je salue également mes amis les plus proches, Damien (en y repensant c'est grâce à cette faculté que j'ai eu la chance de te rencontrer, mais c'est pour quand le jeu de la moutarde ?), Monsieur War (encore désolé pour les répètes manquées mec, mais tu vois ça paye), Elodie (j'étais encore à la fac mais tu vois, j'ai mûri), Sarah (ouiiiiii Mécé, c'est vachement cool), aux Nébys (Mini Chabal et Flash pipi), aux membres de mes groupes anciens et actuels ... La musique donne une âme à nos cœurs et des ailes à la pensée ...

Enfin, je tiens à témoigner ma plus grande gratitude à Maiiie qui a subi, bien plus que les autres, mes sautes d'humeur pendant ces années (merci la meuf !), à mes parents et ma sœur qui ont toujours cru en moi, à ma Baba adorée qui n'a pas toujours compris ce que je faisais et à ma nouvelle famille, Maryse, Jeanne, Vincent, Clément et Antoine.

Remerciements.	- i -
Table des matières.	- iv -
Abréviations.	- viii -
Introduction générale.	- 1 -

Chapitre I : Contexte et généralités

Partie 1 : Les composés organiques volatils.	- 4 -
I. Définition et propriétés.	- 4 -
I.1. Définition des COVs.	- 4 -
I.2. Impact des COVs.	- 5 -
a) Effets directs.	- 5 -
b) Effets indirects.	- 6 -
I.3. Sources d'émissions.	- 7 -
I.4. Réglementation.	- 8 -
II. Techniques de réduction des émissions de COVs.	- 9 -
III. Conclusions.	- 11 -
Partie 2 : Le charbon actif.	- 12 -
I. Définition et propriétés.	- 12 -
II. Historique.	- 13 -
III. Préparation.	- 14 -
III.1. Matières premières.	- 14 -
III.2. Principales voies de fabrication.	- 15 -
a) L'activation physique (voie I).	- 17 -
b) L'activation chimique (voie II).	- 18 -
c) Traitements supplémentaires.	- 18 -
IV. Propriétés physico-chimiques et caractérisation.	- 19 -
IV.1. Structure.	- 19 -
IV.2. Texture.	- 20 -
a) Isotherme d'adsorption.	- 21 -
b) La distribution des tailles de pores.	- 22 -
c) La surface spécifique.	- 23 -
IV.3. Fonctions de surface.	- 24 -
V. Applications des charbons actifs au piégeage de COVs.	- 27 -
V.1. Adsorption (gaz/solide) en lit fixe.	- 27 -
a) Couple adsorbant/polluant.	- 28 -
b) Influence de l'humidité et de la température.	- 30 -
V.2. Adsorption/absorption (gaz/liquide/solide).	- 31 -
a) Comportement du charbon actif en solution aqueuse.	- 31 -
b) Couple adsorbant/polluant.	- 32 -
Conclusions.	- 34 -

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de matériaux à base de charbon actif et cyclodextrines.

Introduction.	- 35 -
Partie 1 : Le dépôt de cyclodextrines sur support.	- 36 -
I. Les cyclodextrines.	- 36 -
I.1. Généralités.	- 36 -
I.2. Dérivés de cyclodextrines utilisées dans ce travail.	- 38 -
II. Immobilisation de cyclodextrines sur supports.	- 39 -
II.1. Généralités.	- 39 -
II.2. Charbon actif.	- 41 -
Partie 2 : Synthèse et caractérisation des matériaux.	- 44 -
I. Introduction.	- 44 -
II. Caractérisation des charbons actifs en tant que supports poreux.	- 45 -
II.1. Volumétrie d'adsorption/désorption de diazote.	- 45 -
a) Isothermes d'adsorption.	- 45 -
b) Distribution des tailles de pores.	- 46 -
c) Paramètres texturaux.	- 47 -
II.2. Analyses chimiques.	- 47 -
a) Titration de Boehm.	- 47 -
b) Microanalyse X.	- 48 -
c) Synthèse des résultats.	- 49 -
III. Synthèse et caractérisation des matériaux mixtes.	- 50 -
III.1. Mise en évidence d'interactions entre les cyclodextrines et le charbon actif.	- 50 -
III.2. Protocole de synthèse.	- 53 -
III.3. Caractérisation.	- 54 -
a) Quantification des quantités de cyclodextrines par gravimétrie.	- 54 -
b) Porosité des solides.	- 55 -
c) Spectroscopie Raman.	- 57 -
d) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.	- 58 -
III.4. Stabilité en solution aqueuse.	- 60 -
a) Photographies.	- 60 -
b) Granulométrie laser.	- 61 -
c) Turbiscan.	- 62 -
Conclusions.	- 65 -

Chapitre III : Application des matériaux à base de charbon actif et CDs au piégeage de COVs.

Introduction.	- 67 -
Partie 1 : Adsorption (gaz/solide) en lit fixe.	- 68 -
I. Mise en place de l'analyse.	- 68 -
I.1. Description du montage expérimental.	- 68 -
I.2. Conditions opératoires.	- 69 -
I.3. Analyses des résultats expérimentaux.	- 69 -
I.4. Détermination des capacités de piégeage.	- 70 -
II. Mesure des capacités d'adsorption des matériaux mixtes.	- 70 -
II.1. Cas du chlorobenzène.	- 70 -
a) Etude préliminaire.	- 71 -
b) Capacités des matériaux mixtes à base de cyclodextrines.	- 72 -
II.2. Cas du tétrachlorure de carbone, du chloroforme et du dichlorométhane.	- 75 -
a) Etat de l'art des interactions avec les cyclodextrines en phase aqueuse.	- 75 -
b) Capacités des matériaux mixtes à base de cyclodextrines.	- 76 -
II.3. Cas du <i>cis</i> -dichloroéthylène et du monochlorure de vinyle.	- 78 -
a) Détermination des constantes de formation.	- 78 -
b) Application des matériaux mixtes au piégeage du <i>cis</i> -dichloroéthylène.	- 79 -
c) Application des matériaux mixtes au piégeage du monochlorure de vinyle.	- 80 -
II.4. Synthèse des résultats.	- 81 -
Partie 2 : Adsorption/absorption (gaz/liquide/solide).	- 84 -
I. Introduction.	- 84 -
II. Mise en place de l'analyse.	- 84 -
II.1. Description du montage expérimental.	- 84 -
II.2. Conditions opératoires.	- 85 -
II.3. Détermination des capacités de piégeage.	- 85 -
III. Mesure des capacités d'adsorption des suspensions solides aqueuses.	- 85 -
III.1. Effet de la dispersion à faible teneur ($70 \mu\text{mol.g}^{-1}$).	- 86 -
III.2. Effet de la teneur en cyclodextrines.	- 88 -
a) Etude en concentration.	- 88 -
b) Couplage des phénomènes.	- 90 -
III.3. Influence de la nature de la cyclodextrine.	- 91 -
III.4. Extension au cas d'un charbon actif microporeux.	- 92 -
Conclusions.	- 95 -

Chapitre IV : Utilisation de charbons actifs en tant qu'agents de transfert de phase.

Introduction.	- 96 -
Partie 1 : Apports des charbons actifs en catalyse biphasique aqueuse.	- 97 -
I. La catalyse biphasique aqueuse.	- 97 -
I.1. Avantages et inconvénients.	- 97 -
I.2. Les solutions.	- 98 -
a) Ajout d'un cosolvant dans le milieu.	- 98 -
b) Utilisation de tensioactifs.	- 98 -
c) Catalyse de transfert de phase inverse ou catalyse interfaciale.	- 98 -
d) Hétérogénéisation du milieu.	- 99 -
II. Résultats et discussion.	- 101 -
II.1. Le charbon actif, un nouvel agent de transfert de phase ?	- 102 -
a) Charbons actifs commerciaux.	- 102 -
b) Influence de l'agitation.	- 103 -
c) Validation du concept.	- 104 -
II.2. Influence de la modification de surface du charbon actif.	- 105 -
a) Modification chimique du Nuchar WV-B.	- 105 -
b) Utilisation des charbons actifs traités en catalyse.	- 108 -
II.3. Influence de l'hydrophobie du substrat.	- 110 -
II.4. Influence de la teneur en eau.	- 112 -
II.5. Influence de la quantité de catalyseur.	- 113 -
II.6. Evaluation des performances de catalyseurs métalliques supportés.	- 114 -
II.7. Recyclabilité du système.	- 116 -
II.8. Synthèse des résultats.	- 117 -
Partie 2 : Mise en évidence du rôle du charbon actif.	- 118 -
I. Microanalyse X.	- 118 -
II. Spectroscopie de photoélectrons X.	- 119 -
III. Isotherme d'adsorption par spectroscopie UV.	- 121 -
IV. Résonance magnétique nucléaire du phosphore.	- 123 -
IV.1. Génération du complexe du palladium (0).	- 123 -
IV.2. Adsorption du complexe du palladium (0) en phase aqueuse.	- 123 -
IV.3. Compétition d'adsorption des espèces TPPTS / substrat en biphasique.	- 126 -
Conclusions.	- 128 -
Conclusion générale et perspectives.	- 130 -
Partie expérimentale	- 134 -
Annexes	- 148 -

α -CD	Alpha-cyclodextrine
β -CD	Béta-cyclodextrine
γ -CD	Gamma-cyclodextrine
B.D.D.T.	Brunauer-Deming-Deming-Teller
B.E.T.	Brunauer-Emmet-Teller
B.J.H.	Barrett-Joyner-Halenda
CA	Charbon actif
CB	Chlorobenzène
CD	Cyclodextrine
<i>c</i> -DCE	Cis-dichloroéthylène
CFC	Chlorofluorocarbone
COV	Composé organique volatil
COVNM	Composé organique volatil Non Méthanique
d_p	Diamètre moyen de pore
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
M α DG	Méthyl- α -D-Glucopyranoside
MVC	Monochlorure de vinyle
Pd/C	Palladium sur charbon actif
ppm	Partie par million
PZC	pH de point de zéro de charge
RaMe- α -CD	Alpha-cyclodextrine partiellement méthylée
RaMe- β -CD	Beta-cyclodextrine partiellement méthylée
RaMe- γ -CD	Gamma-cyclodextrine partiellement méthylée
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S_{BET}	Aire spécifique déterminée par la méthode BET
τ_{ads}	Taux d'adsorption du matériau
τ'_{ads}	Taux d'adsorption du charbon actif
VME	Valeurs moyennes d'exposition
VLE	Valeurs limites d'exposition
V_{micro}	Volume de micropore
V_{tot}	Volume de pore total
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

Introduction générale

« Here we go ! ».

Mario Bros [1983]

L'industrie chimique offre de nos jours des solutions dont la société moderne ne saurait se passer. En effet, elle est inhérente à la production alimentaire, la fabrication de médicaments, l'industrie textile, l'industrie automobile, ... Mais une révolution industrielle insouciante et des catastrophes telles que Seveso (1976), Jilin (2005) ou plus proche de nous AZF (2001) et Metaleurop Nord (2003) ont contribué à la mauvaise réputation de l'industrie chimique qui doit se forger une nouvelle éthique dans le cadre du développement durable. Le développement durable doit, par définition, répondre aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs. Issu de l'urgence de sauvegarder l'environnement, le développement durable est à l'origine de l'essor du concept de "chimie verte". Ce concept ayant pour but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques. Mais considérant que l'Union européenne n'était pas en mesure de fournir les informations nécessaires pour assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement, la Commission Européenne a travaillé sur un nouveau cadre réglementaire basé sur le principe de précaution. Cette réflexion a abouti au règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and restrictions of Chemicals). En France, le Grenelle de l'Environnement propose des mesures notamment pour lutter contre le changement climatique, mieux protéger la biodiversité et les milieux naturels et mieux prévenir les risques pour l'environnement et la santé.

Dans ce contexte environnemental de plus en plus contraignant, la maîtrise ou la réduction des rejets de polluants dans l'atmosphère est un sujet d'actualité. En effet, une liste importante et non exhaustive de polluants rejetés dans l'atmosphère a été établie par le Centre Interprofessionnel d'Etude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA). Celle-ci contient des composés variés tels que le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO_x), l'ozone (O₃), le monoxyde de carbone (CO), les pesticides, les composés organiques volatils (COVs), les particules et autres métaux lourds. Parmi ces polluants, les COVs occupent une part importante des émissions et inquiètent tout particulièrement l'opinion publique car leurs émissions entraînent des risques sur la santé et participent à la pollution photochimique. Pour ces polluants le niveau d'émission total diminue chaque année mais les objectifs d'émissions ne sont pas toujours atteints. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles voies de traitements des COVs ou d'optimiser les installations existantes.

Le charbon actif est un matériau composé principalement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est importante et peut atteindre plus de 1500 m² par gramme de charbon actif. La propriété du charbon actif est sa capacité d'adsorption, c'est-à-dire la propriété de fixer sur sa surface des molécules, sous l'effet de forces d'attraction moléculaire. Ainsi, l'utilisation du charbon actif est une technique très répandue pour l'adsorption des COVs présents dans l'air ou tout autre gaz. Néanmoins, cette technique souffre de problèmes liés à la spécificité des charbons actifs pour certaines familles de COVs et dans leur perte d'efficacité en présence d'eau.

L'objectif principal de mes travaux de thèse a donc été de modifier des charbons actifs commerciaux afin d'augmenter leur pouvoir adsorbant, pour le piégeage de COVs chlorés. Le but était de combiner les propriétés adsorbantes des charbons actifs avec les propriétés complexantes des cyclodextrines (oligosaccharides cycliques composés de 6 à 8 unités de D-glycopyranose reliées en $\alpha(1-4)$, possédant une cavité hydrophobe qui permet de former des complexes d'inclusion).

Au cours de nos travaux, nous avons constaté que les charbons actifs (non modifiés) pouvaient augmenter l'affinité de composés hydrophobes avec une phase aqueuse. Cette constatation nous a amenés ensuite à tester les charbons actifs dans une réaction de catalyse biphasique aqueuse.

Ce mémoire est donc composé de quatre chapitres. Le **premier chapitre** est une étude bibliographique, intitulée contexte et généralités, portant sur les composés organiques volatils et les charbons actifs. Le **second chapitre** présente la synthèse et la caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants originaux à base de charbon actif et de cyclodextrines (CDs). Les capacités de piégeage seront évaluées dans le **troisième chapitre** : *i*) par adsorption en présence de charbons actifs modifiés par des CDs et *ii*) par adsorption/absorption en présence d'une solution aqueuse contenant le charbon actif en suspension et des CDs. Le **quatrième chapitre** est une extension de ces travaux dans laquelle nous cherchons à démontrer que les capacités d'adsorption des charbons actifs non modifiés peuvent être mises à profit en catalyse biphasique aqueuse. Le charbon actif est ici employé en tant qu'agent de transfert de phase et permet de faciliter la rencontre entre un substrat hydrophobe et un catalyseur hydrosoluble. L'efficacité de ce procédé sera démontrée vis-à-vis

d'une réaction modèle de catalyse biphasique aqueuse développée au laboratoire (réaction de Trost-Tsuji). Ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux acquis de nos recherches.

Chapitre I

Contexte et généralités

« On a conscience avant, on prend conscience après ».

Oscar Wilde [1854-1900]

Partie 1 : Les composés organiques volatils.

I. Définition et propriétés.

I.1. Définition des COVs.

Les COVs représentent une famille de molécules qu'il est délicat de définir. Plusieurs classifications sont proposées et reposent sur leurs propriétés physico-chimiques : point d'ébullition, équilibre gaz/liquide, pression de vapeur saturante ou réactivité chimique. Selon les pays et les réglementations, les définitions législatives suivantes ont été admises :

- La directive européenne du 11 mars 1999¹ définit un COV comme étant «tout composé contenant au moins l'élément de carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote» et précise par «tout composé organique ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières».

- La législation française, par l'arrêté du 29 mai 2000², se base sur la définition précédente mais exclue le méthane car bien que ce composé soit présent en grandes quantités, il est très peu réactif. Avec cette définition on parle alors de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM).

- L'agence américaine de l'environnement (United States Environmental Protection Agency ou EPA)³, définit les COVs comme étant les composés organiques qui participent aux réactions photochimiques de l'atmosphère à l'exception des oxydes de carbone, des acides carboniques, des carbures et carbonates métalliques et des carbonates d'ammonium. Cette définition exclue également les composés dont la réactivité a été estimée négligeable à savoir l'acétone, le dichlorométhane et quelques chlorofluorocarbones (CFC). Le seuil de tension de vapeur retenu est bien plus faible, à savoir 0,13 Pa dans les conditions normales de température et de pression.

¹ Directive 1999/13/CE du conseil du 11 mars 1999. Journal Officiel des Communautés Européennes, L 85 (29 mars 1999).

² Arrêté du 29 mai 2000. Journal Officiel de la République Française (2000).

³ EPA. Procedural Requirements. Code of Federal Regulations 40, chap I, subpart F, 51.00 Definitions (1998).

Ces divergences qui existent au niveau de la définition des COVs ne permettent pas de dresser une liste exhaustive et posent problème lorsqu'il s'agit de comparer les émissions pour différents pays. Dès lors, les COVs incluent un très large éventail de substances : aliphatiques, aromatiques, alcools, cétones, esters, soufrés, amines, chlorés...

1.2. Impact des COVs.

Les impacts des COVs sur l'homme et son environnement sont doubles. En effet, leurs émissions entraînent des risques sur la santé (effets directs) et participent à la pollution du milieu environnant (effets indirects).

a) Effets directs.

Les impacts directs des COVs sur la santé font principalement suite à leur inhalation et sont très différents selon le polluant envisagé, allant de la simple irritation cutanée à la génération de cancers, pour les COVs les plus nocifs tel que le benzène⁴. Des normes de qualité d'air ont donc été définies pour un certain nombre de produits volatils. Pour les plus connus d'entre eux, des valeurs moyennes d'exposition (VME) et des valeurs limites d'exposition (VLE) ont été établies, au delà desquelles l'exposition présente un risque pour la santé humaine. Le tableau 1 présente des exemples de VME et VLE de COVs ainsi que leurs effets sur la santé.

Tableau 1. Exemples de polluants : VME, VLE et effets sur la santé (sources INRS et CNRS)

Composés	VME		VLE		Classe CMR ^a	Effets sur la santé
	ppm	mg.m ⁻³	ppm	mg.m ⁻³		
Benzène	1	3,2	-	-	CARC1 / MUTA2	Cancérogène, toxique, nocif, irritant, altération génétiques, atteinte du système nerveux
Chlorobenzène	5	23	15	70	CARC1	Toxique, nocif, irritant, troubles hormonaux, atteinte du système nerveux
Chlorure de vinyle	1	2,6	-	-	CARC1	Cancérogène, mutagène, atteinte du système nerveux

^a Classification définie par l'Union Européenne désignant les substances cancérogènes (CARC), mutagènes (MUTA) ou reprotoxiques (REPRO). Ces substances sont répertoriées et classées en trois catégories, selon leur degré de dangerosité ou les connaissances acquises à leur sujet (1 étant le niveau maximal).

⁴ R.A. Rinsky, R.W. Hornung, P.J. Landrigan, *Am. J. Epidemiol.*, **1989**, 129, 1084.

Les VME sont mesurées ou estimées sur la durée d'un poste de travail de 8 heures et sont destinées à protéger les travailleurs des effets à moyen ou long terme. La VME peut être dépassée sur de courtes périodes, à condition de ne pas dépasser la VLE (si elle existe). Dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes tout particulièrement intéressés au cas du chlorure de vinyle (MVC). Ce COV provient majoritairement des pertes lors de la synthèse du PVC et lors de sa dégradation. Le MVC est un composé CMR classé CARC1 (Cancérogène de niveau 1) et chez l'homme il entraîne une dépression du système nerveux central⁵. On ne peut pas être exposé à plus de 1 ppm quotidiennement et tout comme le benzène aucune VLE n'est connue à ce jour.

b) Effets indirects.

En plus de leurs effets directs sur l'homme, différents phénomènes induits par les COVs se produisent dans l'atmosphère et conduisent à un bouleversement des phénomènes naturels et à une pollution environnementale. Notamment les COVs favorisent l'augmentation de l'ozone dans la basse atmosphère, par modification du cycle de Chapman, via des réactions radicalaires en présence des oxydes d'azote, du dioxygène et du rayonnement lumineux (figure 1).

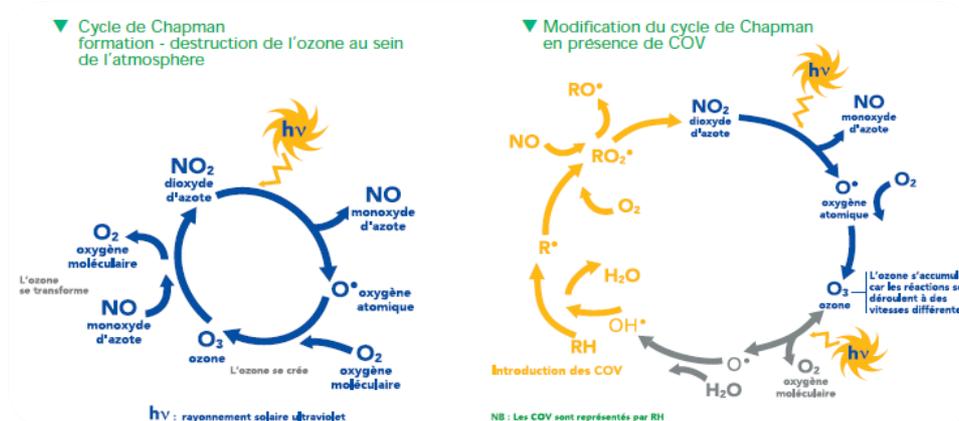


Figure 1 : Modification du cycle de Chapman par des radicaux libres générés par des COVs.

L'ozone présente certains dangers pour l'homme en affectant ses capacités respiratoires. Il peut également avoir des répercussions climatiques car c'est un gaz à effet de serre. Certains COVs participent directement au phénomène d'effet de serre ce qui est le cas notamment du tétrachlorure de carbone et des CFCs.

⁵ M.Bisson, R.Diderich, R.Dujardin, C.Hulot, G.Lacroix, J.P.Lefevre, H.Magaud, G.Pepin, D.Oberson-Genest, A.Pichard, *INERIS*, 1997, 108-90-7.

Les COVs ne se limitent pas uniquement à la pollution de l'air et peuvent également s'étendre lors de leurs transferts vers les milieux aquatiques. Par exemple, la production d'eau potable peut être altérée par la présence de solvants dissouts dans les eaux souterraines ou de surface.

1.3. Sources d'émissions.

Il existe un grand nombre de sources de pollution appartenant à de multiples secteurs. A l'échelle planétaire, les sources naturelles de COVNM comme la végétation et les feux de forêts sont largement majoritaires. Cependant, dans les grandes zones industrielles ou urbaines, les émissions anthropiques sont concentrées et deviennent alors prépondérantes. Au niveau industriel, il s'agit principalement des procédés employant des solvants organiques tels que la chimie de base et la chimie fine, l'imprimerie ou les colles et adhésifs. Pour les zones urbaines, les principaux produits domestiques à savoir les peintures, les produits d'entretien, les parfums et cosmétiques contribuent assez fortement à augmenter les émissions de COVs.

C'est donc pour cette raison que les pays industrialisés comme la France mettent en place des observatoires de surveillance de la qualité de l'air. Le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) répertorie les émissions de COVNM depuis 1988, et publie chaque année un rapport sur la qualité de l'air en France (Figure 2).

On constate une forte diminution depuis 1988 des émissions de COVNM de la France métropolitaine qui en 2007 atteignaient 1199 kt soit une diminution de 56% sur cette période. La répartition des émissions par secteur d'activité a fortement évolué entre 1988 et 2007. En 1990, le secteur du transport routier prédominait largement avec 38% des émissions totales alors qu'en 2007, c'est le résidentiel/tertiaire qui contribue le plus aux émissions (32% des émissions totales), le transport routier ne contribuant plus qu'à hauteur de 15%. Ce bouleversement s'explique principalement par l'équipement des véhicules essence avec des pots catalytiques depuis 1993, qui deviennent de plus en plus performants mais aussi par le développement des véhicules diesel moins émetteurs de COVNM. Des progrès substantiels sont encore attendus dans les années à venir et devraient permettre, selon le CITEPA,

d'atteindre le plafond d'émission de 1 050 kt en 2010 (réduction de 12,5% par rapport au niveau de 2007)⁶.

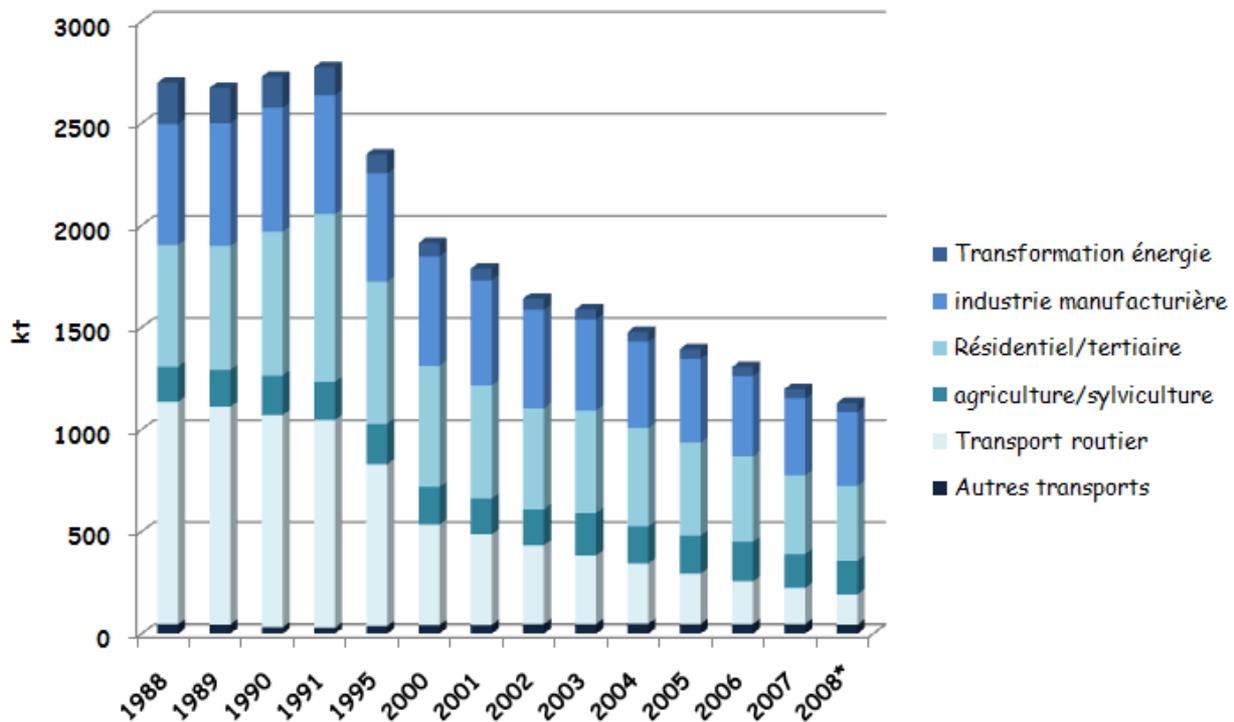


Figure 2 : Evolution totale et par secteur des émissions atmosphériques de COV non méthanique par France métropolitaine. (*) Estimation (Source : CITEPA - mai 2009).

I.4. Réglementation.

La prise de conscience de la nocivité des COVs a conduit les pouvoirs publics nationaux et internationaux à mettre en place une législation spécifique concernant les émissions industrielles de COVs. Depuis la fin des années quatre-vingt-dix, la France s'est engagée sur le plan national et international à réduire ses émissions de COVs. Deux protocoles internationaux concernent particulièrement les COVs : le protocole de Genève et le protocole de Göteborg qui imposent tous deux des nouveaux plafonds pour la France en 2010 (COV = 1100 kt). La Directive Européenne 2001/81/CE, fixe également pour 2010 des plafonds d'émissions au niveau national. Ces derniers se révèlent plus sévères que ceux du protocole de Göteborg (COV = 1050 kt). Enfin le Plan National Santé Environnement adopté par la France en 2004 reprend l'objectif de diminuer de 40% les émissions de précurseurs d'ozone entre 2000 et 2010.

⁶ CITEPA, *Emissions dans l'air en France*, 2009.

La directive 2001/81/CE est actuellement en cours de révision et de nouveaux plafonds plus sévères sont attendus pour l'année 2020. De nouveaux objectifs en termes de santé et d'environnement devraient être aussi planifiés, dont une réduction de 10% des cas de mortalité aiguë dus à l'ozone, impliquant une réduction des émissions de COVs à l'échelle européenne de 50% par rapport aux niveaux de 2000. Dans ce contexte, le développement de nouveaux procédés visant à réduire ou à traiter les émissions est pleinement d'actualité.

II. Techniques de réduction des émissions de COVs.

Actuellement, afin de réduire les émissions de COVs, il est possible d'agir à la source, en réduisant la consommation des solvants ou en substituant les produits polluants par des produits peu ou non nocifs. Cette technique appelée primaire représente une bonne alternative environnementale car elle ne fait pas appel à une technique de traitement supplémentaire qui nécessite un investissement parfois très important. En revanche, modifier un procédé ou remplacer un produit implique une phase de R&D souvent longue et dense, depuis les expériences en laboratoire jusqu'à la mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Quand cette alternative est impossible ou insuffisante, il faut agir après la formation des polluants, on parle alors de techniques secondaires. Ces dernières n'imposent pas le changement des produits mais l'ajout d'une unité de traitement des COVs émis. Parmi elles, il existe deux types de techniques illustrées dans la figure 3 : les techniques destructives (avec possibilité éventuelle de valorisation énergétique des COVs) et les techniques récupératives (avec possibilité de recyclage des COVs).

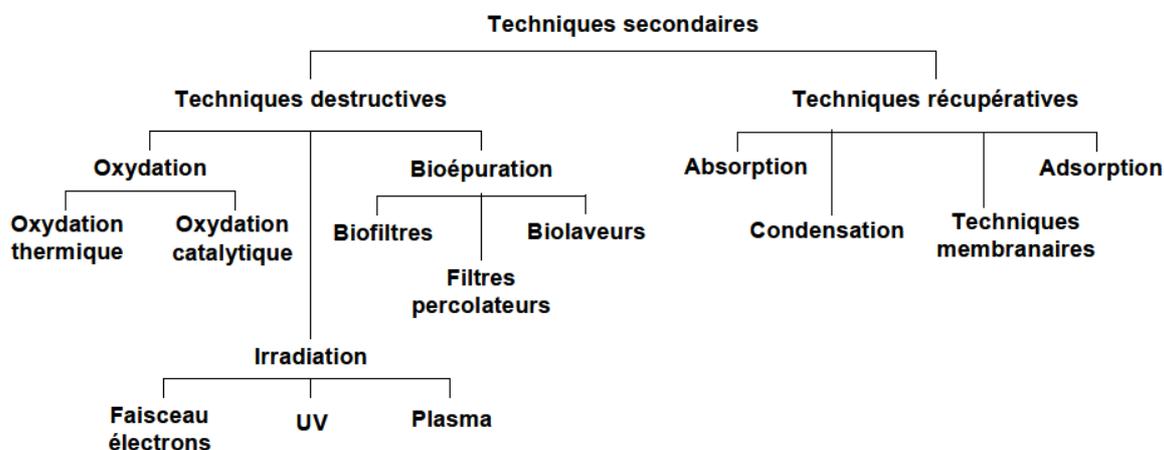


Figure 3 : Panorama des techniques secondaires de traitement de COVs.

Le nombre important de techniques permettant l'abattement des COVs traduit bien le fait que, d'une part, il n'existe pas de solution universelle pour le traitement des rejets de COVs et que, d'autre part, le traitement est appliqué avec ses avantages et ses inconvénients à des situations spécifiques. En effet, le choix du type de procédé est lié directement à la composition de l'effluent à traiter (mono ou poly produits, type de polluant), aux débits, aux concentrations ainsi qu'à des contraintes économiques.

Afin de faciliter le choix d'un procédé, certains auteurs ont évalué et représenté les zones de compétitivité des procédés de traitement les plus employés industriellement sur un schéma débit / concentration^{7,8}. A titre d'exemple, la figure 4 représente la proposition de Le Cloirec sur les domaines d'application des différentes techniques d'abattement de COVs en fonction du débit de gaz à traiter et des concentrations en COVs.

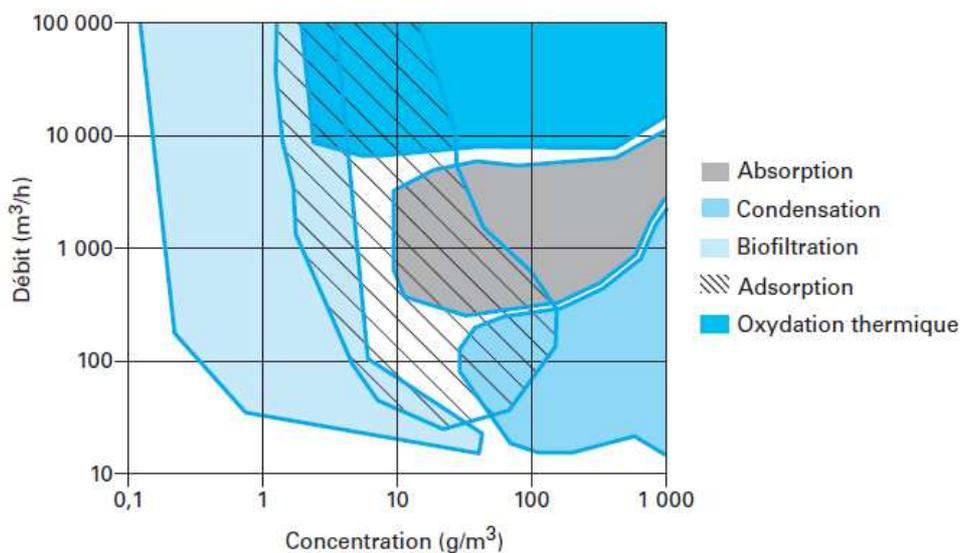


Figure 4 : Zones de compétitivité des principaux procédés de traitement de COVs⁷.

Dans le but de respecter les normes d'émission de COVs, il peut être intéressant de coupler des procédés existants. Actuellement, des travaux de recherches montrent des innovations intéressantes dans ce domaine. Parmi les systèmes émergents nous pouvons citer les couplages :

- Adsorption / Absorption⁹ : l'utilisation d'une suspension aqueuse d'adsorbant, ayant pour effet d'augmenter la capacité globale de fixation de COVs peu solubles dans l'eau.

⁷ P. Le Cloirec, *Les composés organiques volatils dans l'environnement*, 1998, Tec & Doc Lavoisiers, Paris.

⁸ J.L. Fanlo, C. Guy, S. Vigneron, *Les techniques d'abattement en fin de ligne*, 1997, Eurodeur 97.

⁹ D.S. Mehta, S. Calvert, *Environ. Sci. Technol.*, 1967, 1, 325.

- Adsorption / Oxydation¹⁰ : l'adsorption préalable permet de concentrer les COVs localement ce qui améliore la dégradation catalytique.
- Plasma / Catalyse¹¹ : la réactivité chimique des radicaux et espèces engendrés au sein du plasma est utilisée pour oxyder les COVs en présence d'un catalyseur.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés au processus d'adsorption simple et d'adsorption/absorption, dans des techniques secondaires visant à développer de nouveaux procédés récupératifs.

III. Conclusions.

Nous avons vu que la réduction des rejets de COVs dans l'atmosphère est un sujet d'actualité, ce qui se traduit par des réglementations au niveau national et européen en constante évolution. En réponse on constate que les procédés d'épuration des émissions gazeuses contenant des COVs sont très divers : absorption, adsorption, oxydation thermique, catalytique ou biologique, condensation, ... Dans le futur proche, les normes d'émission devenant de plus en plus strictes, de nouveaux procédés plus performants devront être développés et les procédés existants seront appelés à être perfectionnés.

L'adsorption est une des principales méthodes de piégeage de COVs car c'est une technologie à faible coût qui permet de traiter une très large gamme de débits d'effluents pour un bon éventail de concentrations. Cette méthode est habituellement appliquée *via* l'utilisation de composés adsorbants tels que les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice ou les alumines activées. Parmi eux, les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés. En effet, ils présentent la surface spécifique la plus élevée, peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de précurseurs carbonés, présentent une distribution assez large des tailles de pores et une surface essentiellement non polaire. Les caractéristiques spécifiques des charbons actifs et leurs applications pour le piégeage des COVs seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

¹⁰ E. Kullavanijaya, N.W. Cant. D.L. Trimm, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2002**, 77, 473.

¹¹ S. Delagrangé, L. Pinard, J.M. Tatibouët, *Appl. Catal. A*, **2006**, 68,92.

Partie 2 : Le charbon actif.

I. Définition et propriétés.

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption¹².

L'adsorption est un phénomène exothermique qui définit la propriété de certains matériaux, appelés adsorbants, à fixer sur leur surface des molécules, appelées adsorbats, extraites d'une phase liquide ou gazeuse. C'est une propriété fondamentale de la matière, ayant comme origine les forces attractives entre les molécules. Le phénomène d'adsorption peut être décomposé en deux types à savoir la physisorption et la chimisorption.

La physisorption est un processus généralement réversible qui met en jeu des liaisons faibles, principalement de type forces de Van der Waals (figure 5). Il s'agit d'interactions d'origines électriques qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles¹³. D'autres types d'interactions sont possibles, en particulier pour les adsorbants dont la surface a été modifiée chimiquement¹⁴. Dans ce cas, des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène se rajoutent aux interactions de Van der Waals lorsque les conditions opératoires le permettent.

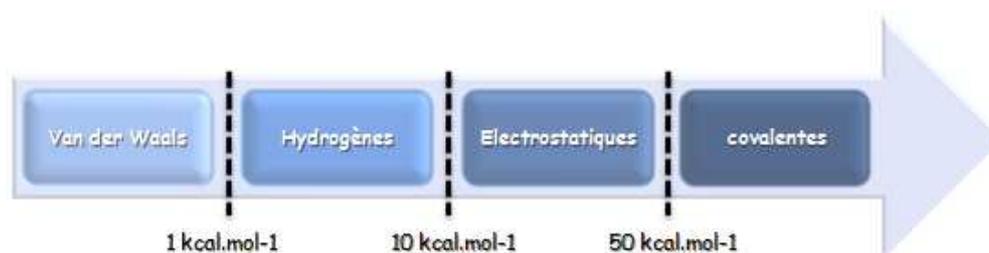


Figure 5 : Enthalpies de liaisons des principaux types de liaisons chimiques

A l'inverse, l'adsorption met en jeu des énergies de liaisons importantes dans le cas de la chimisorption. Ce processus résulte d'une profonde modification de la répartition des

¹² F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon*, **1998**, 36, 159.

¹³ J.H. De Boer, J.F.H. Custers, *Physica*, **1937**, 4, 1017.

¹⁴ S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, *Carbon*, **1997**, 35, 1361.

charges électroniques de l'adsorbat qui entraîne la formation de liaisons chimiques avec l'adsorbant. La chimisorption engendre une couche monomoléculaire, souvent de façon irréversible (ou difficilement réversible), ce qui empêche le recyclage de l'adsorbant.

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs sont étudiées depuis plusieurs décennies dans des domaines variés allant des industries chimiques et pharmaceutiques aux applications environnementales¹⁵.

II. Historique.

L'adsorption sur des charbons poreux a été décrite pour la première fois en 1550 avant J.C. sur papyrus égyptien puis plus tard par Hippocrate, principalement à des fins médicales. Mais ce n'est que plus tard que l'on voit apparaître les précurseurs des matériaux carbonés adsorbants. Ainsi, au 18^{ème} siècle, ces derniers obtenus à partir de bois et d'os sont utilisés pour purifier des liquides par filtration ou sédimentation.

Au début du 19^{ème} siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre. Cependant, la calcination des os produit principalement du phosphate de calcium et un petit pourcentage de carbone, ce qui limita son utilisation au raffinage du sucre. Mais le terme « adsorption » a pour la première fois été utilisé en 1881 par Kayser pour décrire la capacité des cendres de bois à capter des vapeurs d'ammoniac¹⁶.

Au début du 20^{ème} siècle les méthodes de fabrication s'améliorent et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux. Cette révolution ayant comme point de départ les travaux d'Ostrejko¹⁷, qui a découvert les deux méthodes de base de la production de charbon actif à savoir l'activation chimique et l'activation physique. En Europe les premiers produits commerciaux ont été fabriqués en 1909 à partir de bois sous le nom d'Eponite et en 1911 à partir de tourbe pour le Norit. Aux Etats-Unis, Westvaco Corp. ont utilisé en 1913 un sous-produit du processus de fabrication du papier pour obtenir un charbon actif sous le nom de Filtchar¹⁸.

¹⁵ J.W. Hassler, *Pure Appl. Chem.*, **1974**, 7, 69.

¹⁶ H. Kayser, *Wied. Ann. Der Phys.*, **1881**, 14, 451.

¹⁷ R. Von Ostrejko, Patents 1900-1902.

¹⁸ A. Colin, *Encyclopedia of 20th century technology vol. 1*, **2005**, Routledge, New-York.

De nos jours, les innovations dans la fabrication et l'utilisation du charbon actif sont conduites par la nécessité de réutiliser des ressources naturelles et d'empêcher la pollution environnementale. Ainsi, de nombreux progrès ont été obtenus sur l'optimisation de ces matériaux carbonés, aussi bien au niveau de leur fabrication (origine, contrôle de la taille des pores, mise en forme) que de leur régénération.

III. Préparation.

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs montrent ainsi une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux^{19,20}.

III.1. Matières premières.

Le charbon actif peut être préparé à partir de différentes sources carbonées fossiles tels que la lignite, la tourbe et des résidus pétroliers, mais l'épuisement de ces ressources (tableau 2) incite les chercheurs à utiliser des ressources renouvelables issues de la biomasse²¹.

Tableau 2. Ressources et consommation de matières carbonées fossiles combustibles^a en 2008.
(Source : World Energy Council, 2009).

Millions de tonnes	Ressources	Consommation	R/C
Europe	272246	1249	218
Monde	826001	6771	122

Ratio R/C : nombres d'années restantes avant consommation totale des réserves naturelles (réserve demeurant en fin d'année divisée par la consommation de cette même année). ^a Houille, lignite et charbon.

Par exemple, des charbons actifs obtenus à partir des restes de cultures vivrières²², ou d'algues marines²³ proposent, avec un bas coût de fabrication, des caractéristiques rivalisant avec les produits commerciaux. A ce titre, Suzuki a montré que des charbons actifs préparés à

¹⁹ Suhas, P.J.M. Carrott, M. Carrott, *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98, 2301.

²⁰ J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez- Polo, *J. Environ. Manage.*, **2007**, 85, 833.

²¹ O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **2007**, 11, 1966.

²² A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, H.M.H. Gad, *Colloids Surf., A.*, **2004**, 235, 1.

²³ R. Aravindhan, J. Raghava Rao, B. Unni Nair, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 162, 688.

partir de sous-produits de la culture du riz présentait des caractéristiques économiques prometteuses. En effet, avec l'utilisation des pertes agricoles, leur production pour le traitement des eaux usagées a été réalisée à un coût raisonnable de 20 \$US par kilogramme²⁴. Grâce à cette évolution, les producteurs s'inscrivent dans une démarche qui favorise le recyclage et la réduction des déchets, tout en réduisant l'utilisation des ressources mondiales.

III.2. Principales voies de fabrication.

Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. La carbonisation (ou pyrolyse) transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte.

Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation selon Menéndez-Díaz et Martín-Gullón²⁵ est présenté en figure 6. La matière première, basée sur une structure organique macromoléculaire, est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratation intramoléculaires au cours desquelles il y a formation principalement de liaisons insaturées (C=C). Cette première étape entraîne l'obtention de produits primaires principalement sous forme gaz et vapeurs. Ces espèces peuvent entraîner la formation du charbon actif (réactions secondaires) mais dépendent fortement de la température et du temps de séjour. Au cours de cette étape différents phénomènes peuvent être observés :

- Pour des températures proches de 500°C, il y a peu de réactions secondaires et les composés obtenus sont principalement composés de produits primaires stabilisés tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines.

- Pour des températures proches de 1000°C, les réactions secondaires de type condensation Diels-Alder sont favorisées²⁶. Ces réactions permettent la formation de charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur.

²⁴ R.M. Suzuki, A.D. Andrade, J.C. Sousa, M.C. Rollemberg, *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98, 1985.

²⁵ J.A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, *Interface Science and Technology*, vol. 7, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Edited by Teresa J. Bandosz The City College of New York, USA, p. 572.

²⁶ T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.H. Sherer, J.A. Vartuli, O.M. Yaghi, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2633.

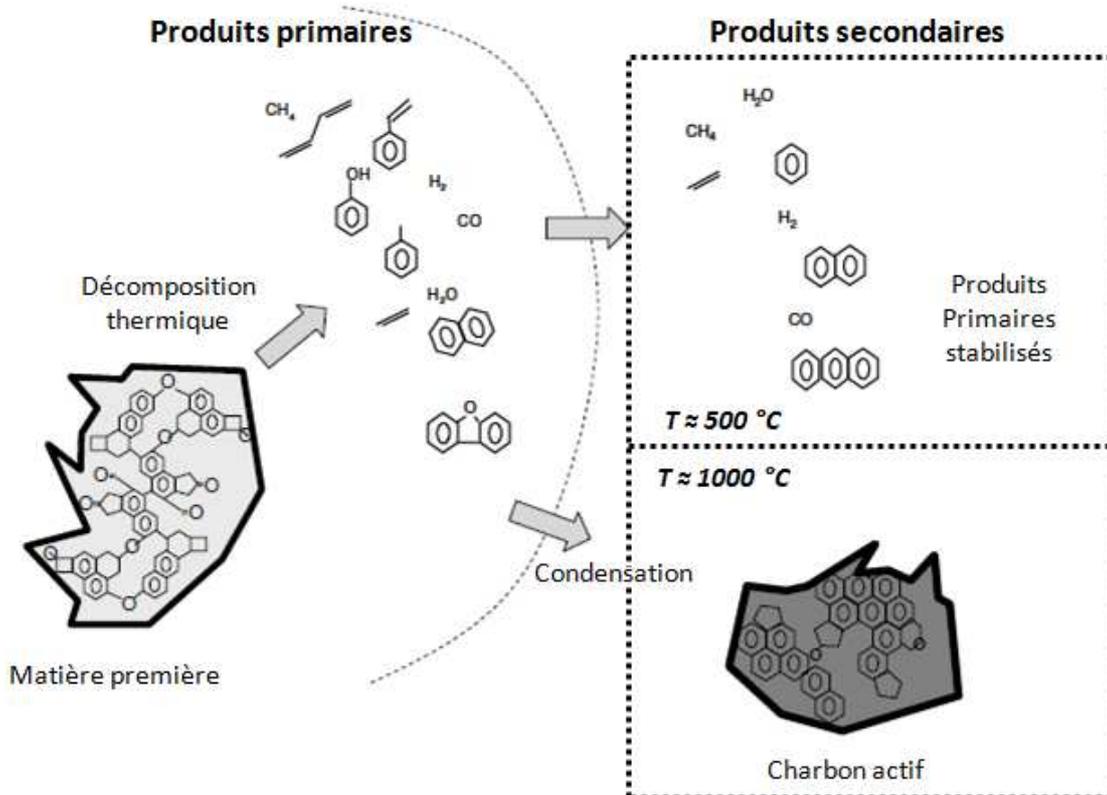


Figure 6 : Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné²⁵.

Nous venons de voir qu'au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores²⁷. Mais le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores. Dans ces conditions, le charbon actif ne peut pas être employé comme adsorbant sans une étape supplémentaire.

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation^{28,29}. Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées et présentées figure 7 : l'activation physique (Voie I) et l'activation chimique (Voie II).

²⁷ R.C. Bansal, J.B. Bonnet, F. Stoeckli, *Active carbon*, New-York: Marcel Dekker Inc., 1988.

²⁸ P.J.M Carrott, J.J. Freeman, *Carbon*, **1991**, 29, 499.

²⁹ J. Alcaniz-Monge, M.A. De La Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, **1997**, 35, 291.

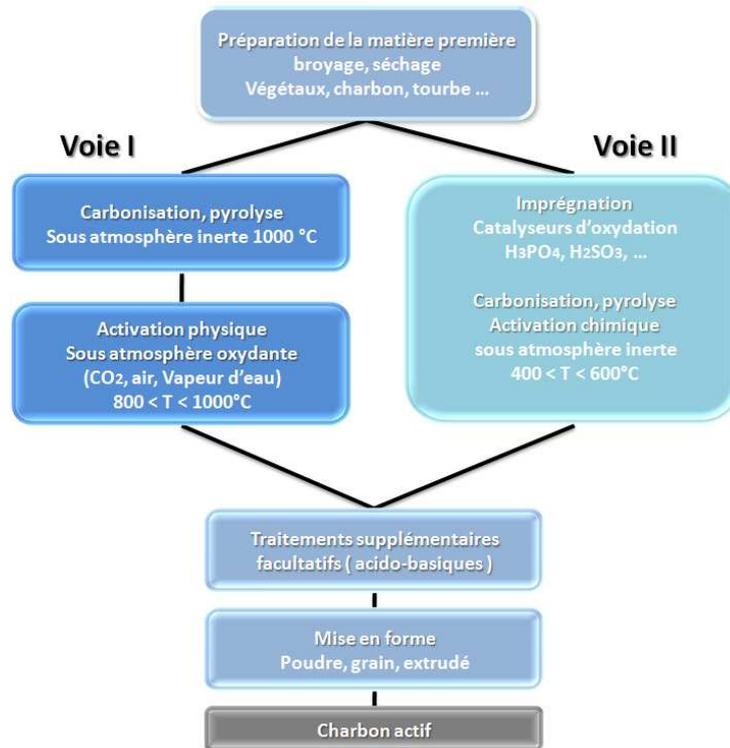


Figure 7 : Principes de fabrication des charbons actifs.

a) L'activation physique (Voie I).

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange. Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par la réaction suivante :

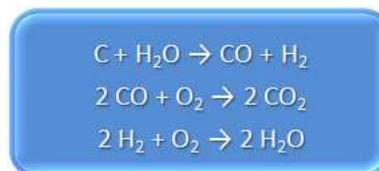


Figure 8 : Réactions types rencontrées lors l'activation physique.

Le contrôle de la température est un paramètre important car au dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits)³⁰.

³⁰ A. Ahmadpour, D.D. Do, *Carbon*, **1996**, 34, 471.

b) L'activation chimique (Voie II).

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse²⁰. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Les revues portant sur cette voie d'activation montrent que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand^{20,21}. De plus, ces charbons actifs présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules. Néanmoins, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de surface (phosphore, soufre, zinc, cuivre, potassium).

c) Traitements supplémentaires.

La phase d'activation peut éventuellement être suivie d'une troisième phase consistant à modifier la surface du charbon *via* des réactions acido-basiques³¹. Il s'agit le plus souvent de créer des sites acides ou basiques supplémentaires pour favoriser des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec l'adsorbat¹⁴.

Néanmoins, la fonctionnalisation de surface peut aussi être réalisée avant le processus de carbonisation par modification chimique de la matière première. En effet, Burg et coll. ont déjà montré que des traitements à l'urée³² ou des processus de déminéralisation puis d'ammoxydation³³ (oxydation par l'air en présence d'ammoniac) de lignites entraînaient un enrichissement du charbon actif final en fonctions basiques azotées. Ces auteurs ont montré que ces modifications de surface induisaient des changements des propriétés d'adsorption des charbons actifs. Ce comportement a été attribué, par exemple, à une augmentation de la basicité de surface qui a induit une meilleure affinité pour les composés faiblement acides comme le dichlorométhane.

³¹ C.Y. Yin, M.K. Aroua, W. Daud, *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, 52, 403.

³² P. Burg, P. Fydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, A. Jankowska, *Carbon*, **2002**, 40, 1521.

³³ J. Starck, P. Burg, S. Muller, J. Bimer, G. Furdin, P. Fioux, C. Vix Guterl, D. Begin, P. Faure, B. Azambre, *Carbon*, **2006**, 44, 2459.

Finalement, dans certains cas les charbons actifs bénéficient d'une dernière étape de préparation appelée la mise en forme. Celle-ci consiste à agglomérer les charbons actifs pour obtenir des grains de dimensions contrôlées (par exemple de l'ordre du millimètre) et de résistance mécanique suffisante. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation).

IV. Propriétés physico-chimiques et caractérisation.

De par ses origines variées et ses procédés de fabrication, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées dont les paragraphes suivants font une revue non exhaustive.

IV.1. Structure.

La structure atomique des charbons actifs est depuis longtemps le sujet d'intenses recherches^{34,35,36}. Ce n'est que récemment que cette structure a été imagée (figure 9). En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis pour la première fois d'obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial³⁷. Ces analyses ont montré sans équivoque l'organisation des cycles carbonés.

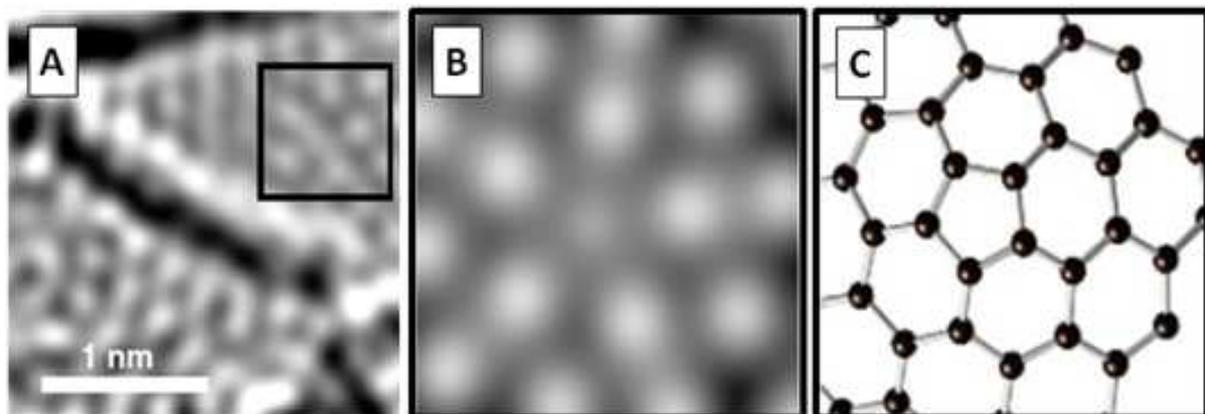


Figure 9 : (A) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution avec correcteur d'aberration d'un charbon actif commercial (Norit GSX). (B) Région agrandie montrant l'arrangement pentagonal des carbones. (C) Image simulée de la structure.

³⁴ P.J.F. Harris, A. Burian, S. Duber, *Phil. Mag.*, **2000**, 80, 381.

³⁵ P.J.F. Harris, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **2005**, 30, 235.

³⁶ L. Hawelek, A. Brodka, J.C. Dore, V. Honkimäki, A. Burian, *Diamond Relat. Mater.*, **2008**, 17, 1633.

³⁷ P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 362201.

Ainsi, la structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des polycycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux, comparable à du papier chiffonné. Une telle structure explique les surfaces importantes développées par les charbons actifs. De plus, Suenaga et coll.³⁷ expliquent dans leurs travaux qu'une structure contenant des anneaux pentagonaux est naturellement poreuse, due à la courbure des couches de carbone. Elle est également plus résistante, comparée au graphite, de part l'absence des couches parallèles de graphène et la présence d'anneaux pentagonaux extrêmement stables.

IV.2. Texture.

La texture d'un solide est définie par la structure poreuse et la surface spécifique³⁸. On détermine le type de pores par rapport à la classification en taille établie par Dubinin³⁹, ce qui permet de distinguer trois catégories de pores classés selon leur diamètre : les macropores (> 50 nm), les mésopores (compris entre 2 et 50 nm) et les micropores (< 2 nm). Les charbons actifs obtenus par activation chimique possèdent généralement une large gamme de porosité dans laquelle les micropores (appelés pores d'adsorption) sont reliés aux mésopores puis aux macropores (appelés pores de transports) qui débouchent vers l'extérieur (figure 10). En revanche, les charbons actifs obtenus par activation physique proposent principalement une microporosité directement reliée à la surface extérieure.

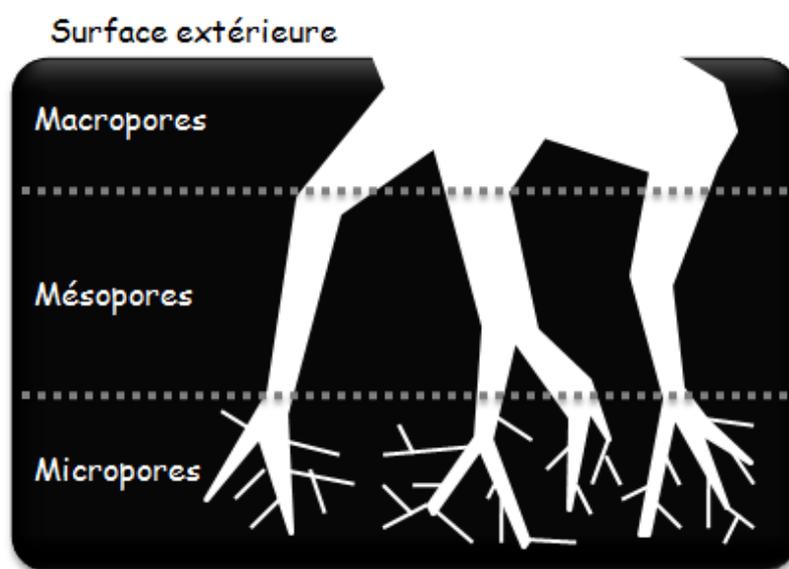


Figure 10 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique.

³⁸ F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 76, 271.

³⁹ M.M. Dubinin, *Chem. Phys. Carbon*, **1966**, 2, 51.

Cette structure poreuse est à l'origine de la grande surface développée par les charbons actifs et ces paramètres texturaux peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption physique d'un gaz inerte sur ce solide.

a) Isotherme d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption, d'équation $V = f(p/p_0)$, est obtenue dans un premier temps en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbées (V) pour des valeurs croissantes de la pression relative représentée par p/p_0 , p étant la pression d'équilibre et p_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Après avoir atteint la saturation ($p/p_0 = 1$), on peut obtenir l'isotherme de désorption en déterminant les quantités de vapeur restant adsorbées sur le solide pour les valeurs de pressions relatives décroissantes. Dans la plupart des cas le gaz étudié est l'azote à 77 K, parfois l'argon, le dioxyde de carbone ou des alcanes légers^{40,41}.

Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classées en cinq catégories selon la classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller⁴² (classification B.D.D.T.). Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente pour l'échantillon analysé (annexe I).

Dans une étude sur le rôle des propriétés des supports carbonés, Rodriguez-Reinoso montre les isothermes d'adsorption de *n*-butane obtenus à 273 K pour différents charbons actifs issus d'un même précurseur (noyaux de pêche)⁴³. Les différentes formes d'isothermes décrites dans ces travaux reflètent bien l'ensemble des types de distributions de tailles de pores retrouvées au sein des charbons actifs (figure 11). En accord avec la classification B.D.D.T., Rodriguez-Reinoso montre qu'en fonction de la méthode d'activation et des caractéristiques de fabrication, un même précurseur peut produire, un charbon actif présentant une microporosité étroite avec des pores qui se remplissent à des pressions faibles (charbon A), un charbon actif avec une large proportion de micropores de tailles variées qui

⁴⁰ A.L. McClellan, H.F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, 23, 577.

⁴¹ S. J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edition, Academic Press, London, **1982**.

⁴² S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1723.

⁴³ F. Rodriguez-Reinoso, *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, ed. J. Lahaye and P.Ehrburger. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, **1991**, p. 533.

se remplissent à des pressions plus ou moins élevées (B, E, F, G et H) ou un charbon actif avec une micro-mésoporosité combinée caractérisée par une forte adsorption aux faibles pressions puis une augmentation relativement progressive de la quantité adsorbée (C et D).

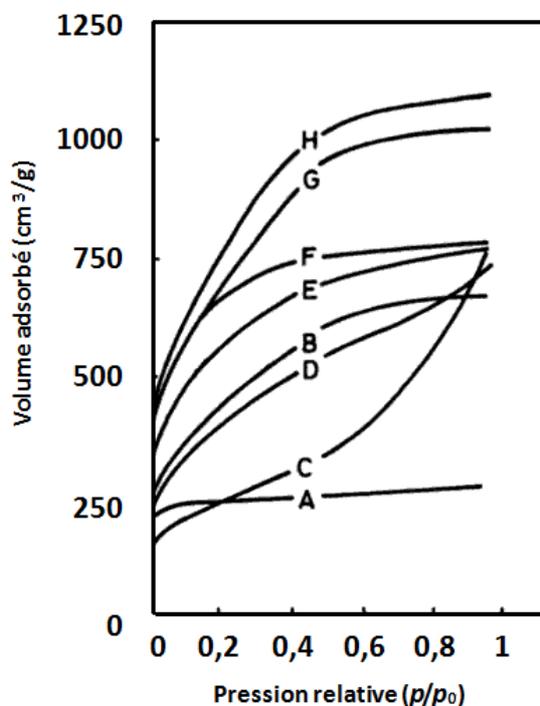


Figure 11 : Différentes formes d'isothermes d'adsorption de charbons actifs obtenues à partir d'un même précurseur⁴³.

b) La distribution des tailles de pores.

A partir de l'isotherme, on peut déduire la distribution poreuse dans le solide. Pour cela, il est possible d'employer la méthode B.J.H.⁴⁴ (Barrett, Joyner et Halenda). Le principe de cette méthode repose généralement sur l'analyse de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. En effet, ces auteurs ont montré qu'il existait une relation entre le rayon de pores d'un solide et la pression relative. Pour un gaz et un solide connus la relation est la suivante :

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln(p/p_0)}$$

Avec r_p le rayon de pore, t l'épaisseur de la couche adsorbée et C_1 la constante caractéristique de la couche adsorbée.

⁴⁴ E.P. Barret, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.

L'isotherme définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression p . Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé (V) à une certaine pression relative et le rayon des pores. Cette relation, notée $V = f(r_p)$, donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de pouvoir remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à r_p et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau.

c) La surface spécifique.

La surface spécifique appelée également aire massique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes ou aux molécules d'adsorbat. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation des charbons actifs. Elle peut être déterminée expérimentalement par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller)⁴⁵.

Ces auteurs ont montré qu'il existait une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et celle du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{p}{(p - p_0)V} = \frac{c - 1}{V_m c} \cdot p / p_0 + \frac{1}{V_m c} \quad (1)$$

Avec c la constante B.E.T. qui traduit l'énergie d'adsorption de la première couche sur le solide, V le volume adsorbé, V_m le volume à la monocouche.

Une fois le volume à la monocouche déterminé par la méthode B.E.T., la surface spécifique (S_{BET} en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) peut être calculée selon la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{V_M \cdot m}$$

Où V_m est le volume à la monocouche (cm^3), N le nombre d'Avogadro, σ la surface occupée par une molécule d'adsorbat (m^2), V_M le volume molaire du gaz adsorbé ($22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), m la masse de l'échantillon analysée (g).

⁴⁵ S. Brunauer S., P.H. Emmett, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.

Bien que cette technique soit largement utilisée dans la littérature, elle a été sujette à discussions pour le cas des charbons actifs^{46,47}. Par exemple, certains auteurs^{48,49} ont montré que dans le cas de charbons actifs microporeux, le concept B.E.T. n'était plus valable car la condensation capillaire se produisait par remplissage des micropores. Contrairement à Chroma⁵⁰ et Jankowska et coll.⁵¹ pour qui cette méthode est parfaitement applicable pour les charbons actifs micro et mésoporeux lorsque la relation (1) donne une valeur expérimentale de V_m cohérente.

IV.3. Fonctions de surface.

La surface très développée fait des charbons actifs des matériaux aux propriétés physiques très intéressantes. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène mais également en quantités résiduelles des atomes de chlore, de phosphore, de soufre... Ces éléments peuvent provenir du précurseur, du catalyseur d'oxydation ou des traitements postérieurs et deviennent partie intégrante de la structure chimique du matériau.

Ainsi, des teneurs pouvant atteindre par exemple 30 % molaire en hydrogène ou 15 % molaire en oxygène peuvent être rencontrées^{52,53} et ces atomes sont à l'origine de groupes fonctionnels situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon actif. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc influencent l'affinité avec l'adsorbat^{14,32,33,54}. Les premiers travaux s'intéressant à l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par Boehm⁵⁵ et Donnet⁵⁶ dans les années 60. Globalement, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores (figure 12), telles que des fonctions de types acide carboxylique, lactone et phénol. En revanche, on peut retrouver également des groupements basiques de type chromène et pyrone, par exemple.

⁴⁶ F. Stoeckli, T.A. Centeno, *Carbon*, **2005**, 43, 1184.

⁴⁷ F. Stoeckli, D. Huguenin, P. Rebstein, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87, 1233.

⁴⁸ B.P. Bering, N.N. Dubinin, V.V. Serpinski, *J. Colloid Interface Sci.*, **1972**, 39, 185.

⁴⁹ M.M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1981**, 9, 1.

⁵⁰ J. Choma, *Polish J. Chem.*, **1983**, 57, 507.

⁵¹ H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, *Active Carbon*, Ellis Horwood, LTD, **1991**.

⁵² T. Wigmans, *Carbon and Coal Gasification*, ed. J.L. Figueiredo & J.A. Moulijn, **1986**, p. 559.

⁵³ J. Ryzkowski, S. Pasieczna, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, T. Borowiecki, *J. Phys. IV*, **2004**, 117, 57.

⁵⁴ F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.A. Munecas, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2707.

⁵⁵ H.P. Boehm, *Adv. Catalysis*, **1966**, 16, 179.

⁵⁶ J.P. Donnet, *Carbon*, **1968**, 6, 181.

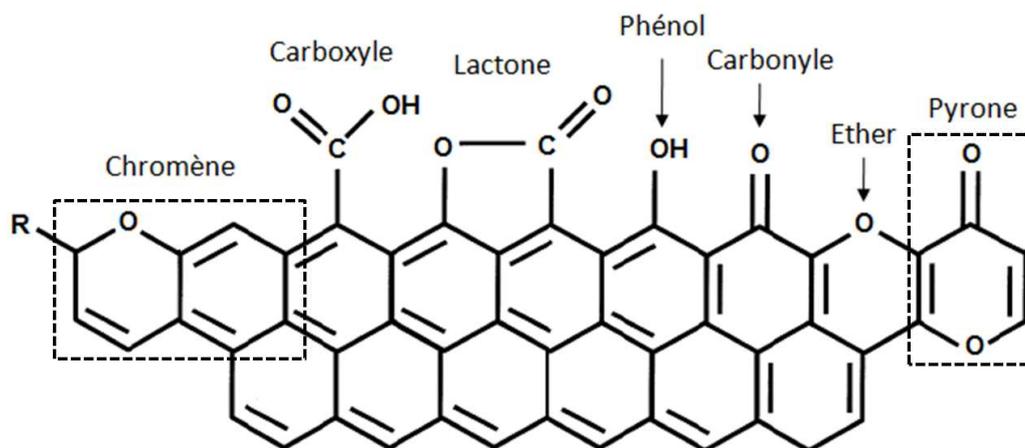


Figure 12 : Exemples de fonctions oxygénées présentes sur la surface d'un charbon actif³⁸.

Les propriétés de surface du charbon peuvent être caractérisées et parfois même quantifiées par différentes analyses : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, désorption programmée en température, zétamétrie, méthode de Boehm ou analyses de photoélectrons induits par rayon X (XPS).

Tout d'abord, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de mettre en évidence les différents groupements fonctionnels⁵⁷. Cette technique bien que rapide et efficace reste souvent qualitative. Néanmoins, Villari et coll. ont pu montrer une relation entre l'aire des bandes d'absorption des fonctions de surface et les caractéristiques acido-basiques du charbon actif⁵⁸.

La désorption programmée en température, couplée à une analyse par spectrométrie de masse des gaz sortant, permet de quantifier les fonctions de surface car elles se décomposent généralement à des températures spécifiques en produisant majoritairement du CO₂ ou du CO. Néanmoins, Figueiredo et coll. ont expliqué qu'une analyse délicate des quantités de CO ou CO₂ se révélait nécessaire⁵⁹. Par ailleurs, les températures caractéristiques de décomposition des différents groupes varient souvent dans la littérature, comme l'ont souligné ces auteurs. Il ressort que ce sont les groupements carboxyliques qui se décomposent aux plus basses températures (en générant du CO₂) et les carbonyles, éthers et quinones aux plus hautes (en générant du CO).

⁵⁷ J. Ryzkowski, S. Pasiieczna, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, T. Borowiecki, *J. Phys. IV*, **2004**, 117, 57.

⁵⁸ F. Rositani, P.L. Antonucci, M. Minutoli, N. Giordano, A. Villari, *Carbon*, **1987**, 25, 325.

⁵⁹ J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon*, **1999**, 37, 1379.

La zétamétrie permet de déterminer le pH au point de charge nulle (Point of Zero Charge ou PZC) d'un charbon actif placé en solution aqueuse. C'est le pH correspondant à une interface solide/solution dont le potentiel électrique à la double couche présente une charge totale de surface nulle⁶⁰. La plupart des auteurs s'accordent pour conclure à une diminution du PZC lorsque la teneur en oxygène des charbons augmente^{61,62}, ce qui tend à confirmer que la basicité des charbons est plutôt liée aux sites riches en électrons π plus qu'à des fonctions oxygénées de surface. Néanmoins, l'étude de Carrott et coll.⁶³ ont montré que les concentrations respectives des groupements acides et basiques n'expliquaient pas à elles seules la valeur du PZC, mais qu'intervenait également la force de ces fonctions (autrement dit leur pKa).

Une analyse quantitative des fonctions de surface a été proposée par Boehm⁵⁵, celle-ci reste la méthode la plus reconnue et utilisée dans la littérature. Elle est basée sur la force acido-basique des fonctions de surface. L'échantillon à étudier est mis en contact avec l'une des solutions basiques suivantes, de forces différentes : NaHCO_3 (pKa = 6,37), Na_2CO_3 (pKa = 10,25) et NaOH (pKa = 15,74). Après filtration, on dose l'excès de base utilisée en retour par une solution d'acide chlorhydrique. Cette méthode permet de déterminer les quantités de fonctions acides de surface selon la figure suivante :

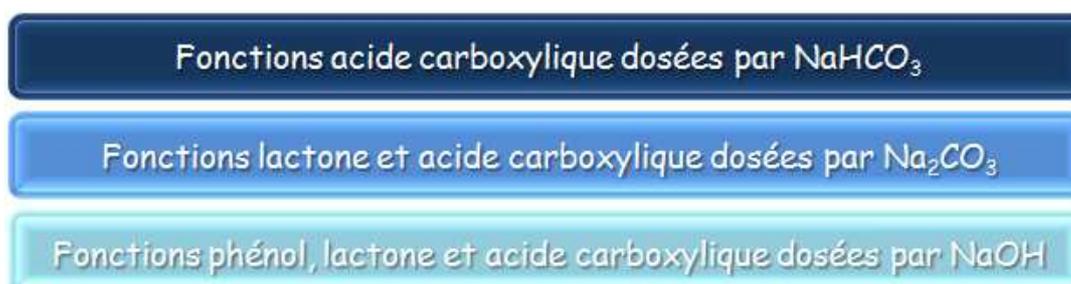


Figure 13 : Méthode de dosage des fonctions de surface du charbon actif d'après Boehm.

A l'inverse, les fonctions basiques sont quantifiées en plaçant l'échantillon à étudier en contact avec une solution d'acide chlorhydrique puis l'excès est dosé par la soude. Toutefois, ces fonctions ne sont que très rarement détaillées dans la littérature.

⁶⁰ C. Moreno-Castilla, *Carbon*, **2004**, 42, 83.

⁶¹ M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, *Carbon*, **1999**, 37, 1215.

⁶² P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L.R. Carrott, J.A. Menendez, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2001**, 47, 243.

⁶³ P.J.M Carrott, R. Carrott, E. Candeias, P. Ramalho, *J. Chem. Soc.*, **1995**, 91, 2179.

Enfin, l'analyse des charbons actifs par XPS permet de déterminer la composition chimique de surface. Par exemple, Devillers et coll.⁶⁴ ont fonctionnalisé des supports carbonés par traitements à l'acide nitrique et l'eau oxygénée, puis analysé les solides par XPS et par la méthode de Boehm. Leurs analyses ont montré que l'augmentation de l'acidité des matériaux (déterminée par la méthode de Boehm) correspondait à des rapports O/C élevés, soit à une augmentation des fonctions oxygénées de surface. De plus, une corrélation linéaire parfaite a été mise en évidence entre la mesure de l'acidité et le pourcentage d'oxygène de surface.

V. Applications des charbons actifs au piégeage de COVs.

Après avoir détaillé les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif, nous nous intéressons à ses diverses utilisations pour le piégeage de COVs. Cette partie se focalise sur les principaux paramètres régissant l'adsorption de COVs contenus dans un effluent gazeux par un lit de charbon actif et par une suspension aqueuse de charbon actif. Nous verrons que dans le cadre de ces applications, la porosité et la chimie de surface sont les facteurs prépondérants de leurs performances.

V.1. Adsorption (gaz/solide) en lit fixe.

L'adsorption de COVs en phase gaz correspond au transfert de l'effluent gazeux vers la surface du solide. C'est un phénomène de condensation où les forces d'adsorption concentrent les molécules du fluide au sein des pores du charbon actif. Cette technique représente 30 % des installations actuelles en fonctionnement pour la récupération des COVs contenus dans des effluents gazeux⁶⁵. A saturation du solide, la désorption s'effectue à l'aide d'un fluide caloporteur du type vapeur d'eau ou gaz chaud ou par chauffage intrinsèque du matériau⁶⁶. Cette technique peu coûteuse n'est pas simple d'application. En effet, son efficacité dépend du couple adsorbant/polluant à traiter et de paramètres expérimentaux tels que la température ou le taux d'humidité.

⁶⁴ S. Hermans, C. Diverchy, O. Demoulin, V. Dubois, E.M. Gaigneaux, M. Devillers, *J. Catal.*, **2006**, 243, 239.

⁶⁵ P. Le Cloirec, *Procédés de dépollution des émissions gazeuses industrielles, Techniques de l'Ingénieur*, 2005, Référence J3921.

⁶⁶ A. Subrenat, P. Le Cloirec, *J. Environ. Engn.*, **2004**, 130, 249.

a) Couple adsorbant/polluant.

L'adsorption d'un COV sur charbon actif est fortement liée à sa nature physico-chimique. Les facteurs physiques incluent la surface accessible du charbon actif, régie par la taille et le volume de pores vis-à-vis de la dimension moléculaire du polluant^{67,68}. Par exemple, dans une étude d'adsorption du benzène et du toluène sur charbons actifs commerciaux et synthétisés à partir de sources carbonées fossiles (houille, anthracite), Lillo-Ródenas et coll. ont démontré que le taux d'adsorption dépendait fortement de la microporosité pour ce type de molécules (< 0.7 nm)⁶⁹. En revanche, le diamètre de pore devait être plus grand que le COV pour permettre une diffusion rapide à l'intérieur du volume poreux. On constate que l'ensemble de la littérature sur le sujet montre que la capacité d'adsorption d'un milieu poreux vis-à-vis d'une molécule est très souvent proportionnelle à la surface adsorbante^{67,68,69}.

Nous venons de voir que la porosité est un paramètre déterminant. Néanmoins l'adsorption montre des disparités liées à la nature chimique du COV. Dans une étude sur les procédés curatifs pour le traitement des odeurs, Le Cloirec a quantifié les taux d'adsorption moyens des charbons actifs (τ_{ads}) pour différentes molécules odorantes appartenant à la catégorie des COVs (tableau 3)⁷⁰.

L'analyse de ces résultats montre que les composés avec un haut poids moléculaire, une faible pression de vapeur et un point de fusion élevé sont généralement fortement adsorbés. En effet, les interactions responsables de l'adsorption de COVs en phase gaz sont principalement des forces de Van der Waals. Ces forces sont additives donc la force d'adsorption est la somme de toutes les interactions entre les atomes et la surface⁷¹. De plus, l'adsorption se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante. Néanmoins, les quantifications de Le Cloirec montrent que les COVs tels que le benzène, le toluène ou le phénol ne satisfont pas à ces règles et présentent des taux d'adsorption élevés alors que les températures de fusion sont les plus importantes. En effet, d'autres interactions ont pu être mises en évidence lors de l'adsorption de molécules

⁶⁷ Y.C. Chiang, P.C. Chiang, C.P. Huang, *Carbon*, **2001**, 39, 523.

⁶⁸ M.C. Huang, C.H. Chou, H. Teng, *AlChE J.*, **2002**, 48, 1804.

⁶⁹ M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solanao, *Carbon*, **2005**, 43, 1758.

⁷⁰ J.L. Fanlo, C. Gracian, P. Le Cloirec, *Traitements des odeurs - Procédés curatifs, Techniques de l'Ingénieur*, **2003**, Référence G2971.

⁷¹ R. H. S. Winterton, *Contemp. Phys.*, **1970**, 11, 559.

aromatiques sur le charbon actif, à savoir des interactions dispersives entre les électrons π du noyau aromatique et les électrons π du charbon actif (interactions $\pi - \pi$ stacking) favorisant ainsi l'adsorption de cette catégorie de molécules^{72,73,74}.

Tableau 3. Influence des caractéristiques physico-chimiques des COVs sur les taux d'adsorption sur charbon actif⁷⁰.

COVs	Masse molaire ^a	Pression de vapeur ^a	Point de fusion ^a	τ_{ads}
	<i>mol.g⁻¹</i>	<i>kPa (20°C)</i>	<i>°C</i>	<i>mg.g⁻¹</i>
Formaldéhyde	30	440	- 118	40
Acétaldéhyde	44	138	- 123	70
Disulfure de carbone	76	40	- 111	150
Acétate d'éthyle	88	10	- 83	190
Benzène	78	10	5	240
Toluène	92	3	- 95	290
Phénol	94	0,02	41	300
Tétrachlorure de carbone	154	12	- 23	450

^a Valeurs issues des fiches toxicologiques INRS.

La polarité du COV peut aussi influencer le choix du charbon actif. En effet, une surface apolaire adsorbera préférentiellement des composés apolaires. Par exemple, Lillo-Ródenas et coll. ont montré que l'augmentation des quantités de fonctions oxygénées sur la surface de charbons actifs entraînait une diminution des capacités d'adsorption en benzène et toluène⁶⁹. De plus, ces auteurs ont précisé que la présence des fonctions de surface à l'entrée des pores pouvait empêcher l'accès à la porosité interne pour l'adsorbat. A l'inverse, Chiang et coll. ont augmenté l'acidité de la surface par traitements chimiques, ce qui s'est traduit par une augmentation de la polarité du charbon actif et donc par une augmentation de l'adsorption de composés polaires comme l'acétone ou l'acétonitrile⁶⁷.

De manière intéressante, le comportement en adsorption des charbons actifs peut être prédit par la détermination des interactions de surface dominantes par chromatographie inverse puis modélisation LSER (Linear Solvation Energy Relationship)^{32,33,75,76,77}. Cette technique permet de comprendre les interactions moléculaires mises en jeu au cours du

⁷² R.W. Coughlin, F.S. Ezra, *Environ. Sci. Technol.*, **1968**, 2, 291.

⁷³ S. Mattson, H.B. Mark, M.D. Malbin, W.J. Weber, J.C. Crittenden, *J. Colloid Interface Sci.*, **1969**, 31, 116.

⁷⁴ S. Haydar, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, J.P. Joly, *Carbon*, **2003**, 41, 387.

⁷⁵ P. Burg, P. Fydrych, M.H. Abraham, M. Matt, R. Gruber, *Fuel*, **2000**, 79, 1041.

⁷⁶ P. Burg, P. Fydrych, J. Bimer, P.D. Salbut, A. Jankowska, *Carbon*, **2002**, 40, 73.

⁷⁷ P. Burg, D. Cagniant, *Carbon*, **2003**, 41, 1031.

processus d'adsorption. Ainsi, il a été démontré qu'il était possible de prévoir la sélectivité des matériaux vis-à-vis de mélanges binaires de polluants gazeux dans des conditions de dilution infinie.

b) Influence de l'humidité et de la température.

Néanmoins, lors de l'utilisation de charbons actifs polaires la présence d'humidité entraîne une adsorption compétitive entre les molécules d'eau et les COVs. Dans une étude de compétitivité d'adsorption d'eau et de toluène sur des charbons actifs traités en milieu acides, Bekkum et coll. ont présenté une corrélation entre l'augmentation des quantités d'eau adsorbées et l'augmentation des fonctions acides de surface⁷⁸. De plus, Grosze et Aharoni ont montré par microcalorimétrie que l'adsorption de la vapeur d'eau induisait des augmentations de température du charbon actif⁷⁹. Ce qui a été attribué par ces auteurs et par d'autres⁸⁰ à la chimisorption de l'eau sur la surface des charbons actifs polaires.

En effet, l'adsorption est un phénomène exothermique, selon les principes de la thermodynamique, ce qui peut mener à un échauffement du solide et donc à un abaissement des rendements. Différents auteurs ont prouvé que les capacités d'adsorption diminuaient quand la température augmentait^{67,81,82}. Par exemple, Le Cloirec et coll.⁸² ont étudié les variations de température au sein d'un lit de charbon actif lors de l'adsorption d'acétone. L'analyse par caméra infrarouge de la circulation de l'air pollué du haut vers le bas de l'adsorbant (figure 14) a montré sans équivoque les variations de température de l'adsorbant qui pouvaient atteindre localement plus d'une vingtaine de degrés.

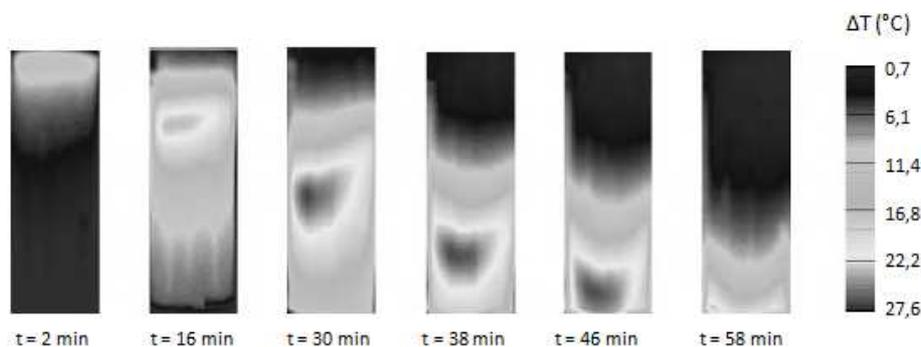


Figure 14 : Evolution de la température locale (caméra IR) dans un lit de charbon actif traversé par un effluent gazeux contenant de l'acétone. Conditions expérimentales : $C_{(acétone)} = 50 \text{ g.m}^{-3}$; Débit = 500 m.h^{-1} .

⁷⁸ A.W. Heinen, J.A. Peters, H.V. Bekkum, *Appl. Catal., A*, **2000**, 194, 193.

⁷⁹ A. J. Groszek, C. Aharoni, *Langmuir*, **1999**, 15, 5956.

⁸⁰ B.R. Puri, Y.P. Myer, *J. Sci. and Ind. Res.*, **1957**, 16, 52.

⁸¹ S. Giraudet, P. Pré, H. Tezel, P. Le Cloirec, *Carbon*, **2006**, 44, 2413.

⁸² F. Delage, P. Pré, P. Le Cloirec, *J. Environ. Eng.*, **1999**, 125, 1160.

V.2. Adsorption/absorption (gaz/liquide/solide).

Une alternative possible à ces effets thermiques est de placer le charbon actif en solution aqueuse. Dans ce procédé, le solide adsorbant finement divisé permet de coupler les phénomènes d'adsorption et d'absorption dans l'eau. Les travaux pionniers ont été réalisés par Mehta et coll.⁹ en 1967. Dans une étude sur le transfert de masse appliqué lors de l'adsorption de gaz (benzène, toluène, trichloréthylène et divers alcanes et alcools) dans des suspensions solides de charbons actifs, Mehta et coll. ont montré que les quantités adsorbées étaient directement reliées à la solubilité de l'adsorbat. Pour ces auteurs, lors du transfert du gaz vers la suspension, l'adsorbat se dissout d'abord dans l'eau puis il est adsorbé par les particules de charbon actif.

Cette méthode a par la suite suscité l'intérêt de la communauté scientifique car comparativement à un principe d'absorption simple dans l'eau, la suspension de charbons actifs présente l'intérêt de proposer un pouvoir absorbant plus élevé⁸³.

Toutefois, il n'y a pas d'accord dans la littérature pour expliquer les mécanismes régissant le transfert de matière dans ces systèmes multiphasiques gaz-liquide-solide⁸⁴. De plus, les paramètres pouvant influencer le transfert de matière sont nombreux, et l'interprétation des résultats sujette à controverse⁸⁵. De nombreux mécanismes proposés reposent sur les interactions entre la phase gazeuse et la phase solide : l'accélération du transfert serait due à un effet « navette » des particules présentes à l'interface entre la phase gaz et l'eau^{86,87}, ou à la modification de la structure hydrodynamique de la couche interfaciale en présence de grains⁸⁸, ou enfin à la rupture des bulles donnant lieu à une aire interfaciale accrue⁸⁹.

a) Comportement du charbon actif en solution aqueuse.

En milieu aqueux, les fonctions de surface sont responsables du caractère amphotère des charbons actifs, car la surface peut développer, soit des charges positives, soit des charges négatives en fonction du pH (figure 15).

⁸³ A. Dubray, J. Vanderschuren, *Sep. Purif. Technol.*, **2004**, 38, 215.

⁸⁴ A.A.C.M Beenackers, W.P.M. Van Swaaij, *Chem. Eng. Sci.*, **1993**, 48, 3109.

⁸⁵ A. Kaya, A. Schumpe, *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, 60, 6504.

⁸⁶ R. Kars, R.J. Best, A.A.H. Drinkenburg. *Chem. Eng. J.*, **1979**, 17, 201.

⁸⁷ E. Alper, B. Wichtendahl, W.D. Deckwer, *Chem. Eng. Sci.*, **1980**, 35, 217.

⁸⁸ E. Alper, S. Ozturk., *Chem. Eng. Com.*, **1986**, 46, 147.

⁸⁹ J. Kluytmans, G. van Wachem, B. Kuster, J. Schouten, *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, 4719.

Alors que les charges négatives sont portées par des fonctions acides déprotonées en milieu basique, on note qu'il y a deux sources principales de charges positives : *i*) les fonctions oxygénées ou azotées de nature basique initialement et *ii*) la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons des plans graphitiques qui agissent comme des bases de Lewis.

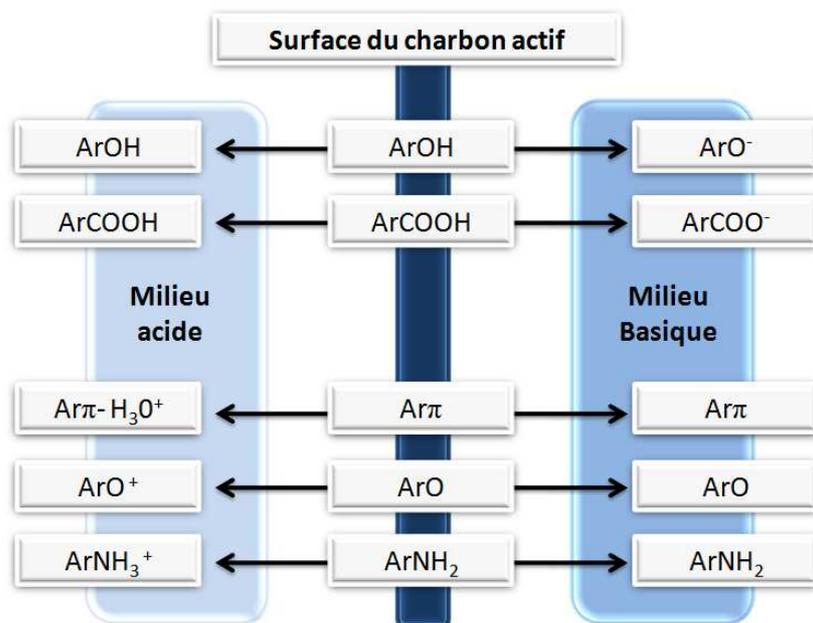


Figure 15 : Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse⁹⁰.

b) Couple adsorbant/polluant.

Nous venons de voir que l'immersion du charbon actif peut modifier ses propriétés de surface, dès lors les facteurs régissant l'adsorption sont plus complexes car ils comprennent plusieurs types d'interactions distinctes. Un bon exemple est l'adsorption des composés phénoliques. Il a été proposé plusieurs mécanismes possibles pour l'adsorption de phénols. Ceux-ci incluaient *i*) des interactions de type $\pi - \pi$ stacking entre le plan graphitique du charbon actif et le cycle aromatique de l'adsorbat⁷²⁻⁷⁴, *ii*) des interactions électrostatiques d'attraction-répulsion⁹¹, *iii*) des liaisons d'hydrogène entre l'adsorbant et les groupes fonctionnels de surface du charbon actif⁹² et *iv*) des mécanismes donneur-accepteur d'électrons entre les fonctions oxygénées de la surface et l'anneau aromatique de l'adsorbant⁹³.

⁹⁰ L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27, Ed. Radovic LR. Marcel Dekker Inc, New York, **2000**, p. 227-405

⁹¹ M.C. Ching-Ju, S. Li-Chieh, T. Hen-Je, L. Ta-Kang, *Carbon*, **2007**, 45, 1254.

⁹² M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, *Carbon*, **2000**, 38, 1807.

⁹³ C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, *Carbon*, 1995, 33, 845.

La solubilité du COVs joue également un rôle déterminant dans le processus d'adsorption/absorption. La littérature portant sur le traitement des eaux montre qu'un COV polaire n'est plus ou très mal piégé, alors qu'une substance non polaire peut être totalement extraite de la phase aqueuse. Ce constat est en accord avec la loi de Lundelius⁹⁴ qui explique que les forces de rétention dans l'eau dues à l'hydrophilie du COV deviennent importantes et concurrencent l'attraction du COV vers le charbon actif.

Enfin des auteurs ont démontré que les sites polaires du charbon actif attiraient les molécules d'eau et pouvaient engendrer la croissance de clusters gênant l'adsorption des composés hydrophobes dans les micropores^{95,96,97}. Par conséquent l'utilisation de charbons actifs hydrophobes semble préférable pour réduire l'impact de l'adsorption de l'eau⁹⁸.

⁹⁴ La loi de Lundelius est une loi semi-quantitative à but prédictif déclarant que l'adsorption augmente avec la solubilité décroissante du corps dissous dans le solvant. W.J. Weber, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley & Sons : NY, **1972**, 199.

⁹⁵ Y. Kato, M. Machida, H. Tatsumoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 322, 394.

⁹⁶ C.O Ania, B. Canal, C. Pevida, A. Arenillas, J.B. Parra, F. Rubiera, J.J. Pis, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253, 5741.

⁹⁷ D.D. Do, S. Junpirom, H.D. Do, *Carbon*, **2009**, 47, 1466.

⁹⁸ F. Cosnier, A. Celzard, G. Furdin, D. Bégin, J.F. Marêché, O. Barrès, *Carbon*, **2005**, 43, 2554.

Nous avons vu que l'adsorption sur charbon actif est une **technique utilisée depuis plusieurs décennies qui se révèle efficace pour l'élimination de COVs**. En effet, le charbon actif est un matériau relativement façonnable car la taille et la distribution des pores et les fonctions de surface de la matrice carbonée peuvent être contrôlées. En revanche, cette technique souffre de problèmes liés à la spécificité des charbons actifs pour certaines familles de COVs et à leur perte d'efficacité en présence d'eau.

La recherche de charbons actifs à haut pouvoir adsorbant est donc d'actualité. Dans ce contexte, nous avons cherché à **améliorer l'efficacité de méthodes récupératrices à base de charbon actif en incorporant des cyclodextrines (CDs) dans les matériaux**. L'objectif est de combiner les propriétés adsorbantes des charbons actifs et les propriétés complexantes des CDs (oligosaccharides cycliques possédant une cavité hydrophobe permettant la formation de complexes d'inclusion). Dans la suite de ce travail (chapitre II), nous détaillerons la synthèse et la caractérisation de matériaux mixtes à base de charbon actif et de CDs.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de matériaux à base de charbon actif et cyclodextrines

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ».

Antoine Lavoisier [1743 – 1794]

Au-delà de la chimie moléculaire basée sur la liaison covalente, on trouve la chimie supramoléculaire basée sur l'association de deux ou plusieurs espèces chimiques par le biais de liaisons non covalentes. Le principal intérêt de la chimie supramoléculaire réside dans la formation d'édifices complexes de type « hôte/invité » dans lesquels, un composé invité s'inclut partiellement ou totalement dans un composé hôte contenant une cavité. Cet autoassemblage est régi dans un premier temps par une adéquation moléculaire entre les deux partenaires et dans un second temps par la création de liaisons faibles stabilisantes. Ces « molécules cages » regroupent de nombreux exemples comme les cyclodextrines, les éthers couronnes, les cryptands, les cucurbiturils ou les calixarènes. Parmi elles, les cyclodextrines suscitent un intérêt important dans la communauté scientifique car elles possèdent de nombreux avantages : faible coût, obtenues à partir de la biomasse, non volatiles et non toxiques⁹⁹. De plus, il a été démontré qu'elles permettaient le piégeage de COVs^{100,101,102}.

Fort de ce constat, nous avons envisagé d'améliorer l'efficacité des méthodes récupératrices à base de charbon actif, décrites dans le chapitre précédent, en incorporant des CDs dans les matériaux. **L'objectif est de combiner les propriétés adsorbantes de charbons actifs commerciaux avec les propriétés complexantes des CDs par adsorption des oligosaccharides sur la surface du charbon actif.** Après une courte partie bibliographique sur les méthodes de dépôts de CDs sur supports, nous présenterons la synthèse et la caractérisation physico-chimique des différents matériaux mixtes.

⁹⁹ J. Szejtli, *Cyclodextrins and their Inclusion Complexes*, Adademiai Klado, Budapest, **1982**.

¹⁰⁰ Y. Mizobuchi, M. Tanaka, Y. Kawagushi, T. Shono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, 54, 2487.

¹⁰¹ S. Fourmentin, M. Outirite, P. Blach, D. Landy, A. Ponchel, E. Monflier, G. Surpateanu, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 141, 92.

¹⁰² P. Blach, S. Fourmentin, D. Landy, F. Cazier, G. Surpateanu, *Chemosphere*, **2008**, 70, 374.

Partie 1 : Le dépôt de cyclodextrines sur support.

I. Les cyclodextrines.

I.1. Généralités.

Les cyclodextrines (CDs), sont des oligosaccharides cycliques, non réducteurs, obtenus industriellement par dégradation enzymatique de l'amylose (forme linéaire de l'amidon) à l'aide d'une enzyme : la CD glucosyltransférase. Les CDs se présentent sous une forme cristalline blanche. Les trois CDs les plus couramment rencontrées sont l' α -, la β - et la γ -CD (figure 1), elles sont constituées respectivement de 6, 7 et 8 unités D-glucopyranosiques, liées en α -1,4.

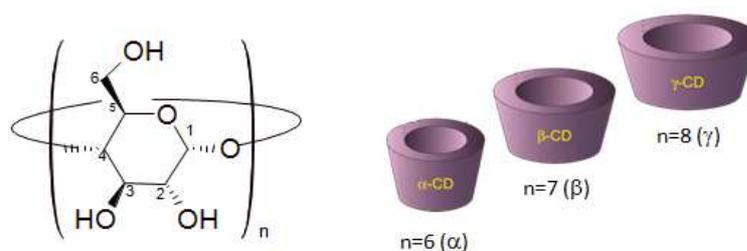


Figure 1. Représentation schématique des cyclodextrines α , β et γ .

Les CDs ont attiré l'attention des chercheurs grâce à leurs propriétés spécifiques qui sont principalement dues à leur structure unique. Ces molécules se présentent sous une forme conique tronquée dont les dimensions varient selon le nombre d'unités glucose (tableau 1). La face la plus étroite (face primaire) est constituée par les groupements hydroxyles primaires (un par glucose) alors que les groupements hydroxyles secondaires (deux par glucose) sont situés à l'opposé sur la partie la plus large du cône (face secondaire).

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des principales cyclodextrines¹⁰³.

	α -CD	β -CD	γ -CD
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	972	1135	1297
Volume de la cavité (Å ³)	174	262	427
Diamètre de la cavité : petit-grand côté (Å)	4,7 – 5,3	6,0 – 6,5	7,5 – 8,3
Hauteur du cône (Å)	7,90 ± 1,0	7,90 ± 1,0	7,90 ± 1,0
Solubilité dans l'eau à 25°C (g.L ⁻¹)	145	18,5	232

¹⁰³ D. Duchene, *Cyclodextrins and their industrial uses*, Editions de santé, **1987**, 398.

La proximité des deux hydroxyles secondaires conduit à la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires, et ce d'une unité de glucose à une autre. De telles liaisons conduisent à une stabilisation du macrocycle surtout dans le cas de la β -CD, ce qui explique sa faible solubilité.

La structure des CDs, alliée à l'orientation particulière adoptée par les diverses fonctions hydroxyles des unités glucopyranose, leur confère un caractère particulier car l'extérieur de la cavité est hydrophile alors que son cœur est hydrophobe. Dès lors, la caractéristique la plus intéressante des CDs est certainement leur capacité à former des complexes d'inclusions¹⁰⁴. Les CDs sont en effet capables d'accueillir dans leur cavité une molécule appelée « invité ». Cet autoassemblage est régi par la création de liaisons faibles non covalentes stabilisatrices de types interactions hydrophobes, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals¹⁰⁵.

D'un point de vue géométrique, les α -CDs complexent plus facilement les petites molécules aliphatiques, les β -CDs complexeront les plus grosses molécules aliphatiques, les composés aromatiques ou les hétérocycles, alors que les γ -CDs complexeront des molécules de tailles plus importantes comme les stéroïdes.

L'association entre la molécule hôte (CD) et l'invité est un équilibre chimique. Cette association a lieu entre une ou plusieurs molécules hôtes et invitées. Il existe dans la littérature de nombreux exemples de complexes d'inclusion avec divers arrangements structuraux. Néanmoins, les stœchiométries les plus courantes sont une CD pour un invité (complexe de type 1 : 1)¹⁰⁶ (figure 2) ou une CD pour deux invités (complexe de type 1 : 2)¹⁰⁷.

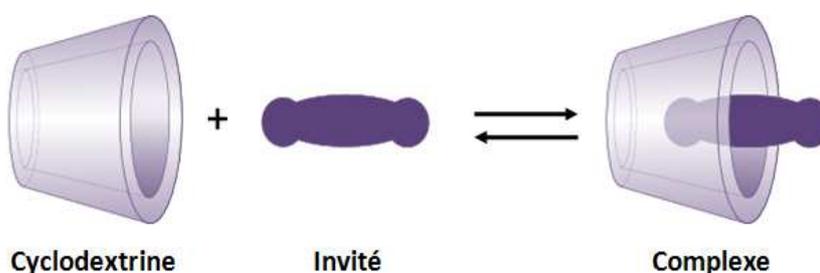


Figure 2. Formation d'un complexe d'inclusion de type 1 : 1.

¹⁰⁴ E.M.M. Del Valle, *Process Biochemistry*, **2004**, 39, 1033.

¹⁰⁵ A. Sayed, A. Ponchel, G. Filardo, A. Galia, E. Monflier, *Journal of Molecular Structure*, **2006**, 777, 99.

¹⁰⁶ I. Tabushi, K. Yamamura, K. Fujita, H. Kawakubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1019.

¹⁰⁷ A. Ueno, H. Yoshimura, R. Saka, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2779.

Différentes techniques peuvent être utilisées afin de mettre en évidence la stoechiométrie des complexes d'inclusion, comme la spectrométrie de masse électrospray ou encore la méthode des variations continues ou de Job¹⁰⁸.

Une fois la stoechiométrie connue, il est possible de déterminer la constante d'association. Ainsi, plus la valeur de la constante d'association est élevée, plus le complexe est stable. De nombreuses techniques expérimentales permettent le calcul de la constante d'association. Parmi ces techniques, la spectrométrie UV-visible, le headspace statique ou encore la spectrométrie RMN restent de loin les plus utilisés. En effet, elles permettent l'étude d'invités hydrosolubles (UV-visible et RMN) ou volatils (headspace). Cette dernière méthode a d'ailleurs été utilisée dans nos travaux, en collaboration avec le Professeur Fourmentin du Laboratoire de Synthèse Organique et Environnement (L.S.O.E.) de l'Université du Littoral Côte d'Opale.

1.2. Dérivés de cyclodextrines utilisés dans ce travail.

Afin de faire varier leurs propriétés, les CDs peuvent être chimiquement modifiées. Les groupes hydroxyles peuvent être substitués par des groupes éther, ester, amino ou halogéné^{109,110}. Afin de préserver la viabilité du procédé, notre étude s'est basée sur l'utilisation de CDs commerciales. Ainsi, nous avons utilisé les CDs non modifiées (natives) et partiellement méthylées (RaMe-CD).

Parmi les CDs méthylées décrites dans la littérature, la RaMe- β -CD est la plus utilisée (figure 3). Cette CD est une β -CD qui possède en moyenne 7 groupes méthyles sur sa face primaire et 7 groupes sur sa face secondaire (DS = 2, masse molaire = 1315 g.mol⁻¹). Elle est très soluble dans l'eau (environ 500 g.L⁻¹) et présente une solubilité dans certains solvants organiques. En outre, elle possède la capacité de se placer aux interfaces types eau/air, ce qui se traduit par une diminution de la tension de surface de l'eau ($\gamma = 62$ mN.m⁻¹ à 0,1 M contre 73 mN.m⁻¹)^{109,110}.

¹⁰⁸ P. Jop, *Ann. Chim.*, **1928**, 9, 113.

¹⁰⁹ W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 344.

¹¹⁰ G. Wenz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 803.



Figure 3. Représentation schématique des cyclodextrines RaMe- α -, β - et γ -CD.

Les α -CD, β -CD, γ -CD et la RaMe- β -CD proviennent des sociétés CycloLab, Roquette Frères et Wacker Chimie S.A.. La RaMe- α -CD (masse molaire = $1127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ainsi que la RaMe- γ -CD (masse molaire = $1502 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ont été synthétisées dans notre laboratoire (partie expérimentale III.2).

II. Immobilisation de cyclodextrines sur supports.

II.1. Généralités.

L'immobilisation de CDs ou de dérivés de CDs sur un support a fait l'objet de nombreux travaux notamment en chromatographie et en remédiation. Différentes études ont été menées avec des supports tels que des surfaces métalliques¹¹¹, des polymères¹¹² ou des supports inorganiques¹¹³⁻¹¹⁹, mais on constate que la modification d'adsorbants classiques, tels que des charbons actifs reste moins étudiée. Parmi les supports inorganiques, la silice est la plus fréquemment utilisée et représente un bon exemple des techniques mises au point. En accord avec la littérature, les CDs peuvent être immobilisées sur silice *via* différentes approches : *i*) polymérisation^{113,114}, *ii*) sol-gel^{115,116}, *iii*) greffage avec ou sans bras espaceur^{117,118} ou *iv*) imprégnation/adsorption¹¹⁹.

¹¹¹ D. Velic, G. Köhler, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 371, 483.

¹¹² I. Tabushi, N. Shimizu, K. Yamamura, *U.S. Patent 4169079*, **1979**.

¹¹³ T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, *J. Inclusion Phenom.* **2000**, 38, 345.

¹¹⁴ T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, *React. Funct. Polym.* **2002**, 52, 117.

¹¹⁵ R. Hucq, L. Mercier, P.J. Kooyman, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4512.

¹¹⁶ C.C. Wang, C.I. Li, Y.H. Lin, L.K. Chau, *Appl. Spectrosc.*, **2000**, 54, 15.

¹¹⁷ A. Ponchel, S. Abramson, J. Quartararo, D. Bormann, Y. Barbaux, E. Monflier, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 75, 261.

¹¹⁸ S.Touil, S. Tingry, J. Palmeri, S.Bouchtalla, A.Deratani, *Polymer*, **2005**, 46, 9615.

La méthode par adsorption est la plus facile à mettre en place car elle ne nécessite pas de synthèses fastidieuses et ne dénature pas la CD. Dans ce sens, Belyakov et coll.¹¹⁹ ont mis en évidence la capacité de β -CDs adsorbées sur silice à former des complexes d'inclusion avec plusieurs ions métalliques tels que Cu(II), Cd(II), Pb(II). Cette étude a également permis de montrer que l'adsorption de CDs sur silice dépendait fortement de la porosité et de la quantité de groupes silanoles du support (figure 4). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une silice mésoporeuse ($d_p = 40$ nm, surface spécifique = $118 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et contenant le plus de fonctions silanoles afin de favoriser la formation de liaisons hydrogène. Cette silice a permis d'adsorber une quantité de β -CD native atteignant $36 \mu\text{mol}$ par gramme de silice.

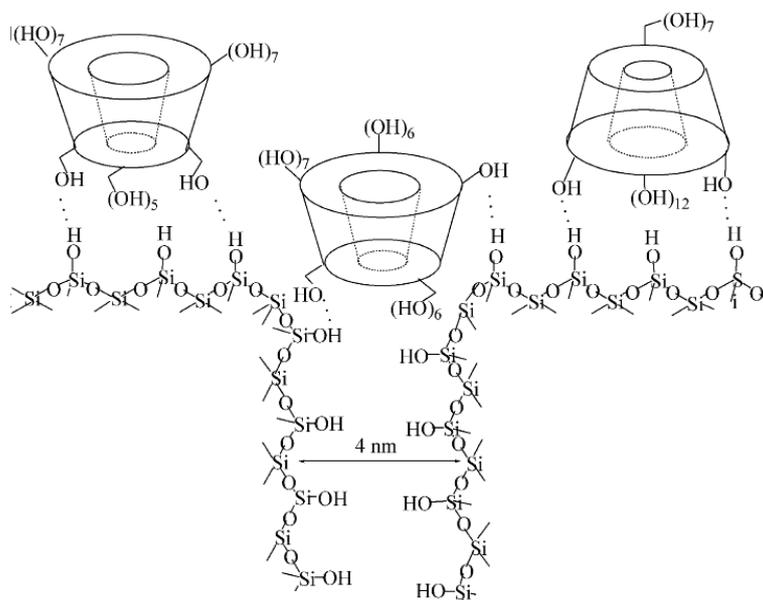


Figure 4. Importance des fonctions silanoles et de la porosité d'une silice pour l'adsorption de CDs¹¹⁹.

Plus récemment, Peru et coll. ont synthétisé d'autres types de matériaux à base de silice et CDs pour le piégeage d'acides carboxyliques acycliques et aliphatiques saturés¹²⁰. Ces travaux comparent les taux d'adsorption des matériaux avec ceux obtenus avec un charbon actif commercial. Les résultats montrent clairement que les taux d'adsorption les plus importants sont obtenus avec le charbon actif qui présente la surface spécifique la plus élevée.

¹¹⁹ V.N. Belyakov, L.A. Belyakova, A.M. Varvarin, O.V. Khora, S.L. Vasilyuk, K.A. Kazdodin, T.V. Maltesa, A.G. Kotvitsky, A.F. Danil de Namor, *J. Colloid. Interface Sci.*, **2005**, 285, 18.

¹²⁰ M.H. Mohamed, L.D. Wilson, J.V. Headley, K.M. Peru, *Process. Saf. Environ. Protect.*, **2008**, 86, 237.

II.2. Charbon actif.

Comme nous l'avons montré précédemment, la littérature comporte énormément de travaux sur le dépôt de CDs sur différents supports, en revanche l'utilisation de charbon actif est bien moins étudiée. Pourtant, certains auteurs ont prouvé que le charbon actif pouvait adsorber différents saccharides^{121,122,123}.

Parmi eux, Lee et coll.¹²³ ont présenté les isothermes d'adsorption et les quantités de matière adsorbées à la monocouche de monosaccharides (glucose, fructose, galactose), disaccharides (maltose, sucrose, lactose) et de maltooligosaccharides sur un charbon actif commercial micro-mésoporeux ($d_p = 3,5$ nm, surface spécifique = $904 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces auteurs ont pointé le fait que les monosaccharides étaient moins adsorbés que les disaccharides : par exemple, $62 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le fructose contre $487 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le maltose. Ces résultats ont été expliqués par les forces de Van der Waals qui augmentent avec le poids moléculaire. En revanche, pour les maltooligosaccharides, l'analyse des quantités adsorbées a montré que l'ordre était inversé : maltopentaose < maltotetraose < maltotriose. En effet, au plus le maltooligosaccharide contient d'unités α -D-glucose, plus il est volumineux et plus l'adsorption dans les pores du charbon actif est limitée.

La première publication s'intéressant spécifiquement à la caractérisation de l'adsorption de CDs sur charbons actifs a été réalisée par Abe et coll.¹²⁴. Ces travaux présentaient les isothermes d'adsorption et les quantités de CDs adsorbées à la monocouche (Q_{ads}) sur deux charbons actifs avec des diamètres de pores différents (tableau 2). Ces auteurs ont constaté que les quantités de CDs adsorbées sur le charbon actif proposant le diamètre de pore le plus grand (AC-A, $d_p = 3.0$ nm, surface spécifique = $1367 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) augmentaient avec le nombre d'unité glucosidique de la CD. En revanche, celles adsorbées sur le charbon actif proposant le diamètre de pore plus petit (AC-B $d_p = 1,4$ nm, surface spécifique = $790 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) présentaient une tendance inverse. Les auteurs ont expliqué ces derniers résultats par un phénomène d'exclusion moléculaire. En effet, les CDs les plus grandes pouvaient difficilement accéder aux pores de plus petites tailles. Néanmoins, dans les deux cas,

¹²¹ I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, T. Hirashima, *Carbon*, **1983**, 21, 189.

¹²² I.S. Moon G. Cho, *Biotechnol. Bioprocess.*, **1997**, 2, 19.

¹²³ J.W. Lee, T.O. Kwon, I.S. Moon, *Carbon*, **2004**, 42, 371.

¹²⁴ I.Abe, T.Fukuhara, N.Kawasaki, M. Hitomi, Y.Kera, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 229, 615.

l'adsorption des CDs a clairement été démontrée par la diminution de la surface spécifique des charbons actifs.

Tableau 2. Adsorption de cyclodextrines sur charbon actif et influence sur la porosité des solides¹²⁴.

Charbon actif	CD	Surface spécifique	Q _{ads}
		m ² .g ⁻¹	μmol.g ⁻¹
AC-A	-	1367	-
AC-A	α-CD	1053	157
AC-A	β-CD	991	151
AC-A	γ-CD	968	178
AC-B	-	790	-
AC-B	α-CD	678	111
AC-B	β-CD	678	84
AC-B	γ-CD	676	75

Les interactions entre les CDs et les matériaux carbonés poreux ont été également mis en évidence en chromatographie lors de la séparation de mélanges de CDs sur colonne graphitique^{125,126}. Par exemple, Kwaterczak et Bielejewskaa ont présenté une comparaison des temps de rétention des α-, β-, γ-CD et de leurs homologues perméthylés (CDs dont tous les hydroxyles sont méthylés, DS = 3) sur une colonne graphitique mésoporeuse commerciale¹²⁶. Ces études chromatographiques ont ainsi permis de mettre en évidence des interactions plus fortes qui induisaient des temps de rétention plus longs dans le cas des CDs méthylées.

Ces interactions favorables ont permis à notre laboratoire de mettre en évidence que l'adsorption de CDs méthylées sur un catalyseur de type palladium sur charbon (Pd/C) permettait d'observer une dispersion du solide dans l'eau. Ces travaux ont aussi permis de quantifier la quantité de RaMe-β-CD adsorbée sur le catalyseur (110 μmol/g) obtenue par gravimétrie, méthode développée dans le cadre de mes travaux de thèse¹²⁷. Cette capacité a été mise à profit dans trois réactions catalytiques menées en milieu aqueux (Hydrodéchloration de CCl₄¹²⁸, couplage de Suzuki-Miyaura¹²⁹ et de Heck¹²⁷) et a permis de

¹²⁵ A.K. Chatjigakis, Ph.J.P. Cardot, A.W. Coleman, H. Parrot-Lopez, *Chromatographia*, **1993**, 36, 174.

¹²⁶ A. Kwaterczak, A. Bielejewskaa, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 537, 41.

¹²⁷ A. Cassez, N. Kania, F. Hapiot, S. Fourmentin, E. Monflier, A. Ponchel, *Catal. Comm.*, **2008**, 9, 1346.

¹²⁸ A. Cassez, A. Ponchel, H. Bricout, S. Fourmentin, D. Landy, E. Monflier, *Catal. Lett.*, **2006**, 108, 209.

¹²⁹ A. Cassez, A. Ponchel, F. Hapiot, E. Monflier, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 4823.

démontrer que la RaMe- β -CD était une entité supramoléculaire multifonctionnelle. Cette CD permettait à la fois de parfaitement disperser le catalyseur dans l'eau, transférer le substrat de la phase organique vers la phase aqueuse, induire une sélectivité, éviter l'homocouplage tout en permettant un recyclage du catalyseur.

Mais la capacité des CDs à disperser les solides carbonés est plus largement décrite dans la littérature dans le cas des nanotubes de carbone. En effet, ces matériaux attirent une grande attention en raison de leurs propriétés structurales, électriques et mécaniques uniques. Mais les applications peuvent être limitées par leurs faibles solubilités dans les solvants. Chen et coll.¹³⁰ puis Chambers et coll.¹³¹ ont mis en évidence l'affinité des CDs pour les nanotubes de carbone et parlent de « solubilisation » de ces derniers en présence de CDs. Ces études ont attribué ce phénomène à une adsorption des CDs sur la surface des nanotubes par des interactions de Van der Waals et des interactions intramoléculaires CD/nanotubes. On retrouve également dans la littérature des interactions entre les CDs et les nanotubes plus complexes décrites par Harada et coll.^{132,133}. Par exemple, ces auteurs ont montré que des nanotubes de carbone pouvaient être parfaitement dispersés en milieu aqueux en utilisant un complexe de type hôte/invité entre de l'adamantanecarboxylate de sodium (AdCNa) et la β -CD native, alors que les nanotubes se trouvaient être insolubles avec l'AdCNa et la β -CD seules¹³².

¹³⁰ J. Chen, M.J. Dyer, M.F Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6201.

¹³¹ G. Chambers, C. Caroll, G.F. Farrell, A.B. Dalton, M. McNamara, M in het Panhuis, H.J. Byrne, *Nano. Lett.*, **2003**, 3, 843.

¹³² T. Ogoshi, T.A. Yamagishi, Y. Nakamoto, A. Harada, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 1026.

¹³³ T. Ogoshi, Y. Takashima, H. Yamagushi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4878.

Partie 2 : Synthèse et caractérisation des matériaux.

I. Introduction

Compte tenu de l'ensemble des éléments décrits dans les parties bibliographiques précédentes, nous avons cherché à développer des charbons actifs modifiés par adsorption de CDs pour le piégeage de COVs chlorés. Pour cela, il est impératif de **choisir un matériau proposant des tailles de pores assez larges pour accueillir la CD (> 3 nm)**^{119,123,124}. Néanmoins, nous avons vu dans le premier chapitre que **le charbon actif devait aussi proposer une microporosité suffisante (< 1 nm)**^{67,68,69} mais également **une surface peu fonctionnalisée**^{67,69} **afin de favoriser l'adsorption des COVs**. Dans ce contexte, notre choix s'est porté sur l'utilisation de trois charbons actifs commerciaux dont les principales caractéristiques commerciales sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3. Noms et caractéristiques commerciales des charbons actifs de notre étude.

	Producteur	Matière première	Méthode d'activation
Nuchar WV-B	MeadWestvaco U.S.A.	Bois	Chimique (H ₃ PO ₄)
Norit SA-2	Norit, Pays-Bas	Tourbe	Physique (vapeur d'eau)
Sorbonorit B3	Norit, Pays-Bas	Tourbe	Physique (vapeur d'eau)

En accord avec notre premier chapitre, le mode d'activation permet de prédire le type de porosité de ces charbons actifs. En effet, l'activation physique doit favoriser le développement d'une porosité fine (microporeuse), alors que l'activation chimique doit entraîner une large gamme de porosité (micro, méso, macroporeuse). Mais les spécificités des procédés de fabrication n'étant que très rarement dévoilés pour les produits commerciaux, nous avons tout d'abord entrepris une caractérisation physico-chimique de ces supports poreux.

II. Caractérisation des charbons actifs en tant que supports poreux.

II.1. Volumétrie d'adsorption/désorption de diazote.

a) Isothermes d'adsorption.

Les mesures de porosité ont été réalisées par volumétrie d'adsorption/désorption de diazote à -196°C avec un appareil de type Nova 2200 de Quantachrome Corporation (partie expérimentale II.1), sur les charbons actifs préalablement dégazés sous vide à 100°C pendant une nuit. Les isothermes obtenues sont rapportées dans la figure 5.

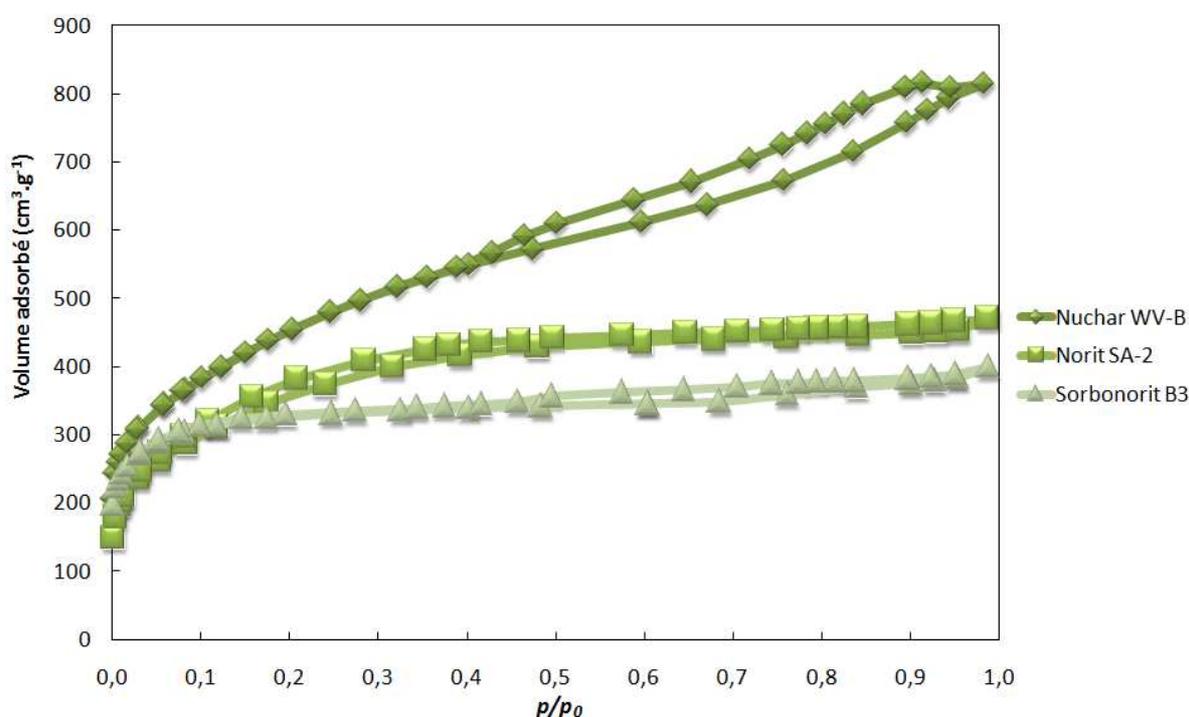


Figure 5. Isothermes d'adsorption et de désorption de diazote des différents charbons actifs commerciaux à 77K.

L'analyse de l'isotherme du Nuchar WV-B montre aux faibles pressions une forte adsorption puis une augmentation relativement progressive de la quantité adsorbée. Par la suite on observe le phénomène de condensation capillaire caractérisé, lors de la désorption, par la présence d'une hystéresis. Celle-ci est typique des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide. Le volume de diazote adsorbé par le charbon actif, atteignant $815 \text{ cm}^3/\text{g}$ à p/p_0 élevé, est caractéristique d'une très importante surface d'adsorption. On notera donc que cette isotherme est intermédiaire entre les types I et IV, selon la classification de B.D.D.T.⁴² (cf. annexe I), ce qui reflète l'existence de micro, méso et macropores.

Par contre, les isothermes des charbons actifs Norit SA-2 et Sorbonorit B3 sont caractéristiques de matériaux adsorbants microporeux dont les pores se remplissent à des pressions très faibles⁴³. Ces isothermes sont typiquement assimilées au type I selon la classification de B.D.D.T.. Finalement, comparativement au Nuchar WV-B, les volumes adsorbés de diazote à saturation sont beaucoup plus faibles : 470 et 400 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ respectivement pour le Norit SA-2 et Sorbonorit B3.

b) Distribution des tailles de pores.

Les distributions de tailles de pores ont été obtenues à partir de la branche de désorption par la méthode de Barrett, Joyner, et Halenda (B.J.H.)⁴⁴. Les résultats relatifs aux différents charbons actifs commerciaux sont regroupés dans la figure 6.

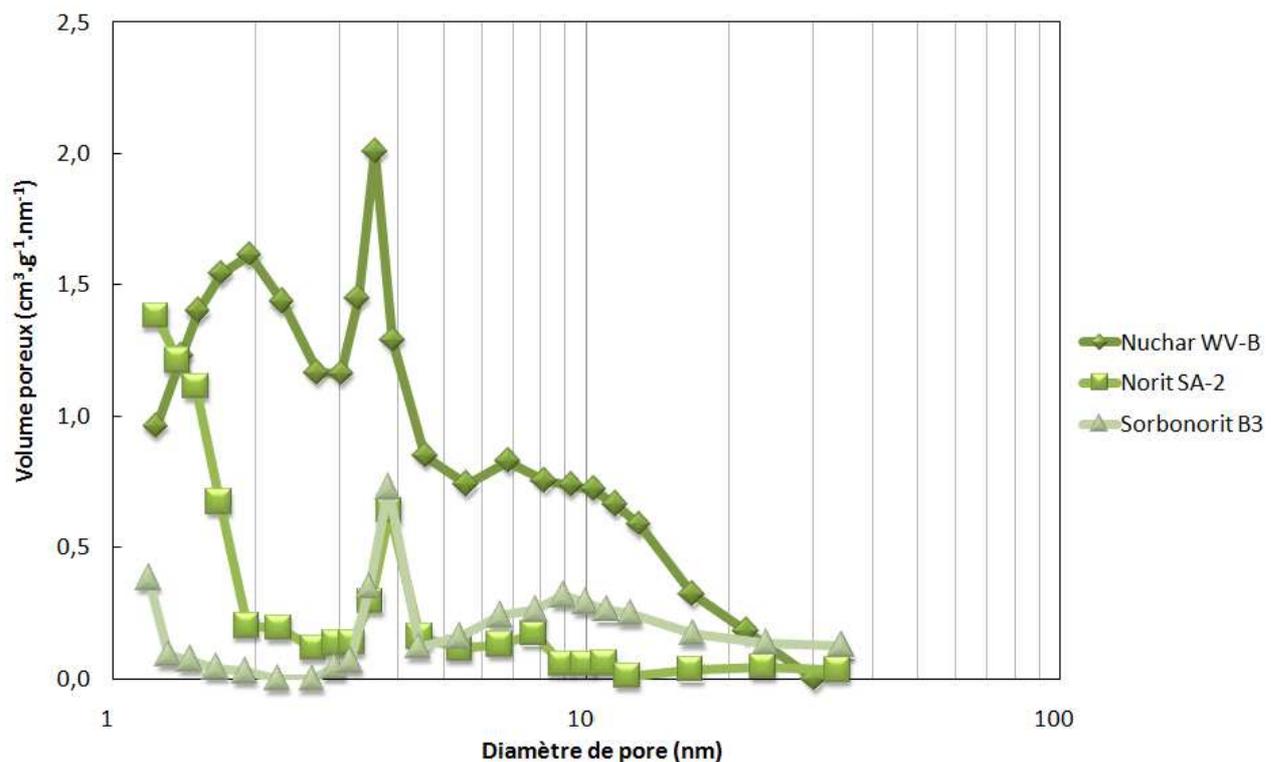


Figure 6. Distribution des tailles de pores des différents charbons actifs commerciaux par la méthode BJH.

L'allure de la courbe de distribution des tailles de pores du charbon actif Norit SA-2, confirme le caractère microporeux du solide, avec une majeure partie de la porosité autour de 1 nm. Les résultats obtenus avec le charbon actif Sorbonorit B3 laissent envisager que la majeure partie de sa porosité se trouve être inférieure à 1 nm. En ce qui concerne le charbon actif Nuchar WV-B, celui-ci détient la plus large gamme de porosité s'étendant de 1 à 20 nm.

c) Paramètres texturaux.

L'analyse complète des isothermes permet d'obtenir les différents paramètres structuraux. Les surfaces spécifiques des solides ont été calculées à l'aide de la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.)⁴⁵. Le volume de pores total (V_{tot}) a été déterminé à $p/p_0 = 0,95$. Le volume de micropore (V_{micro}) a été obtenu à partir de la théorie de Dubinin–Radushkevich¹³⁴. La taille moyenne de pore (d_p) a été estimée à partir du rapport du volume total de pores sur la surface spécifique en utilisant la règle de Gurvich qui suppose que les pores sont de géométrie cylindrique¹³⁵.

Tableau 4. Caractéristiques structurales des charbons actifs commerciaux.

Charbon	S_{BET}^a	V_{tot}	V_{micro}	% micro ^b	d_p
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	%	nm
Nuchar WV-B	1575	1,25	0,54	43	3,3
Norit SA-2	1207	0,71	0,42	60	2,4
Sorbonorit B3	1224	0,60	0,45	75	2,0

^a Surfaces spécifiques déterminées par la méthode BET pour des valeurs p/p_0 entre $2,5 \cdot 10^{-3}$ et 0,17 (droite BET tracée avec 10 points expérimentaux).

^b Pourcentage de microporosité définie comme le rapport du volume de micropore sur le volume de pores total.

Parmi les trois matériaux carbonés étudiés, le charbon actif Nuchar WV-B développe la surface spécifique la plus élevée ($1575 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et la plus grande taille moyenne de pore (3,3 nm). Les matériaux Norit SA-2 et Sorbonorit B3 confirment la présence d'une microporosité plus prononcée, comme indiqué par le fait que 60 et 75 % respectivement du volume poreux correspondent à des micropores, contre 43 % pour le Nuchar WV-B.

II.2. Analyses chimiques.

a) Titration de Boehm.

Les résultats de titration de Boehm⁵⁵ sont présentés dans le tableau 5. Le charbon actif Nuchar WV-B présente des fonctions de surface principalement acides, probablement en raison de son origine et de sa méthode d'activation par l'acide phosphorique. Cependant, les

¹³⁴ M.S. Dwarika, *Surf. Sci.*, **1969**, 18, 367.

¹³⁵ S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academy Publishers, **2004**.

quantités totales demeurent faibles avec $39 \mu\text{mol.g}^{-1}$ correspondant à 0,02 fonction par nm^2 . Cette densité indique une surface très faiblement fonctionnalisée par des groupements oxygénés. En effet, Devillers et Coll.⁶⁴ considèrent que les charbons actifs sont dit fonctionnalisés à partir de 0,4 fonction par nm^2 . En revanche, les solides Norit SA-2 et Sorbonorit B3 possèdent des surfaces plus fonctionnalisées. Les nombres de sites (acides et basiques) sont respectivement 14 et 7 fois plus importants que ceux mesurés sur le charbon actif Nuchar WV-B. Plus précisément, les résultats de titration indiquent que le Sorbonorit B3 est le plus acide avec $201 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de fonctions acides alors que le Norit SA-2 développe la surface la plus basique.

Tableau 5. Résultats de titration de Boehm des charbons actifs commerciaux ^a.

Charbon	Résultats de titration ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)					
	Carboxyle	Lactone	Phénol	Acide	Basique	Total
Nuchar WV-B	4	11	19	34	5	39
Norit SA-2	1	8	37	46	493	539
Sorbonorit B3	77	1	123	201	71	272

^a Conditions expérimentales : 1 g de charbon actif placé dans 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique, de soude, de carbonate de sodium ou de bicarbonate de sodium à 0,05M pendant 24 h puis filtré. 5 mL de chaque filtrat est titré par l'acide chlorhydrique ou la soude à 0,05M fonction du traitement initial.

b) Microanalyse X.

La surface des différents charbons actifs a également été étudiée par microanalyse X. L'analyse du spectre du charbon actif Nuchar WV-B (spectre a figure 7) fait apparaître vers 0,25 keV la raie $K\alpha$ intense caractéristique du carbone (élément majoritaire du support organique) ainsi qu'une raie $K\alpha$ de l'oxygène vers 0,50 keV. Ce spectre présente également de faibles traces de silicium, d'aluminium et de phosphore. Ces éléments pourraient être des résidus issus du processus de fabrication du charbon actif, notamment le phosphore issu de l'activation à l'acide phosphorique (H_3PO_4).

A titre de comparaison les charbons actifs Norit SA-2 (spectre b) et Sorbonorit B3 (spectre c) font également apparaître les raies $K\alpha$ spécifiques du carbone et de l'oxygène mais montrent la présence d'impuretés, telles que le soufre, le calcium, le magnésium et le chlore.

De plus, des analyses supplémentaires ont montré que ces impuretés n'ont pas pu être totalement extraites par des lavages abondants à l'eau ni même par traitements à l'acide nitrique.

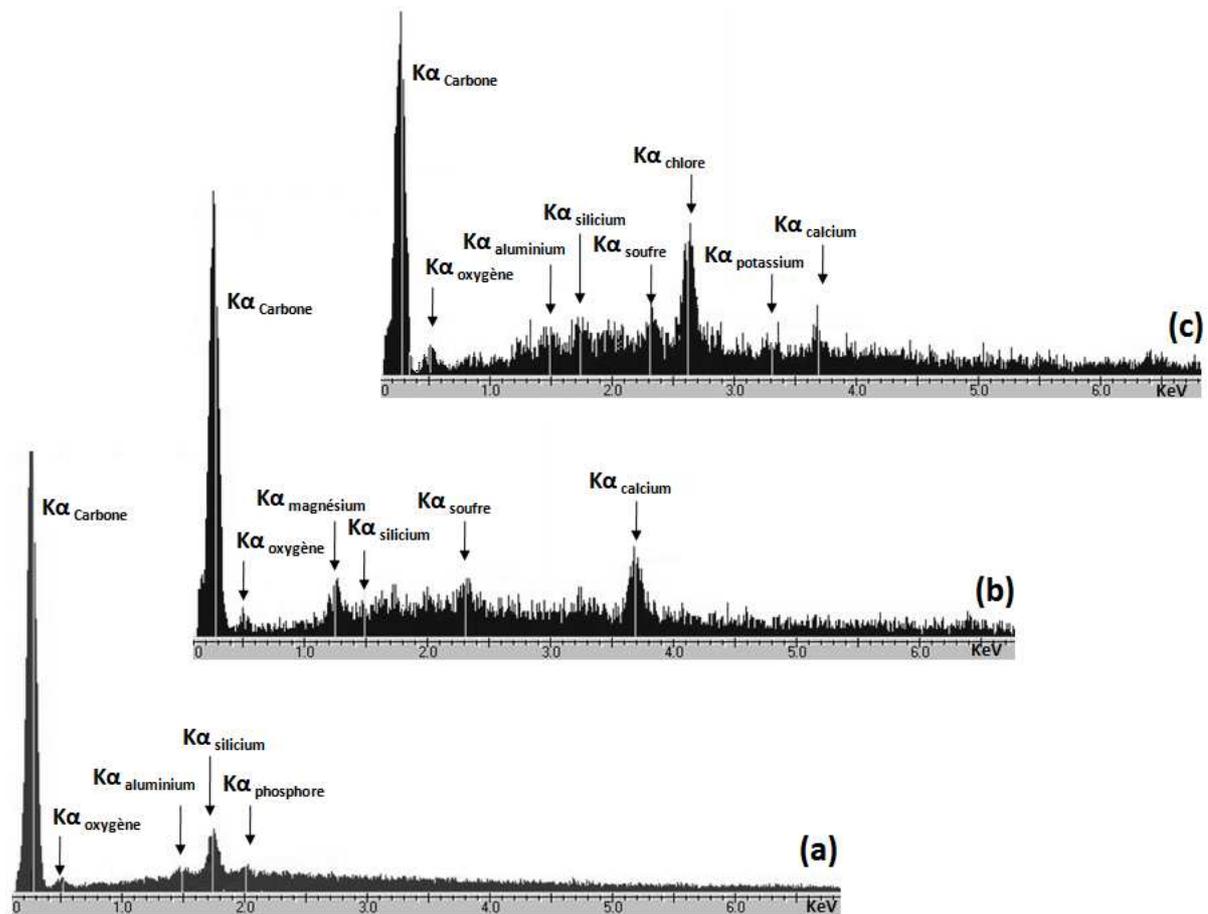


Figure 7. Spectres de microanalyse X des charbons actifs Nuchar WV-B (a), Norit SA-2 (b) et Sorbonorit B3(c).

c) Synthèse des résultats.

En conclusion de ces analyses, il ressort que le charbon actif Nuchar WV-B présente une surface spécifique et un volume poreux plus élevés et propose une large gamme de porosité (micro-mésoporosité combinée). Nous avons mis en évidence une surface relativement « inerte », contenant peu de fonctions oxygénées de surface et d'impuretés. En effet, une analyse supplémentaire par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) du charbon actif Nuchar WV-B n'a mis en évidence que la présence de carbone et d'oxygène en surface. D'un point de vue quantitatif, l'élément carbone était extrêmement majoritaire avec 95 % molaire, ce qui a confirmé que ce support possédait très peu de fonctions oxygénées. Ainsi, les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif Nuchar WV-B, semblent faire de ce candidat le meilleur support pour la synthèse de matériau à base de charbon actif et CDs.

III. Synthèse et caractérisation des matériaux mixtes.

Avant débiter la synthèse des matériaux, nous avons mis en évidence que les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif Nuchar WV-B étaient les plus appropriées pour l'adsorption naturelle de CDs comparativement aux Norit SA-2 et Sorbonorit B3.

III.1. Mise en évidence d'interactions entre les cyclodextrines et le charbon actif.

L'adsorption spontanée de CDs natives et méthylées (α , β , γ) sur le charbon actif Nuchar WV-B a été mise en évidence par le tracé d'isothermes d'adsorption (figures 8 et 9) (partie expérimentale I.1) et ont confirmé l'affinité des CDs pour ce type de surface. Ces isothermes traitées selon le modèle de Langmuir¹³⁶ conduisent à une linéarisation satisfaisante des données (annexe II). A titre indicatif, les quantités adsorbées à la monocouche sont indiquées sur les figures.

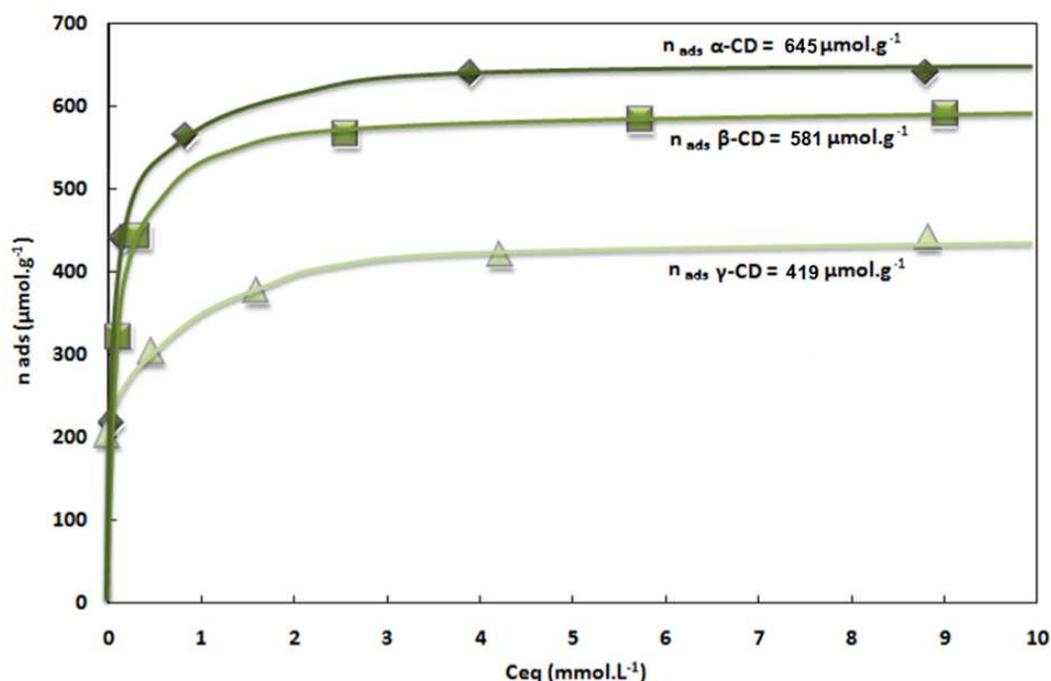


Figure 8. Isothermes d'adsorption de CD natives sur le charbon actif Nuchar WV-B.

Conditions expérimentales : 500 mg de charbon actif ; 20 mL de solution de aqueuse de CDs ; 4 h ; 20°C.

¹³⁶ I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.

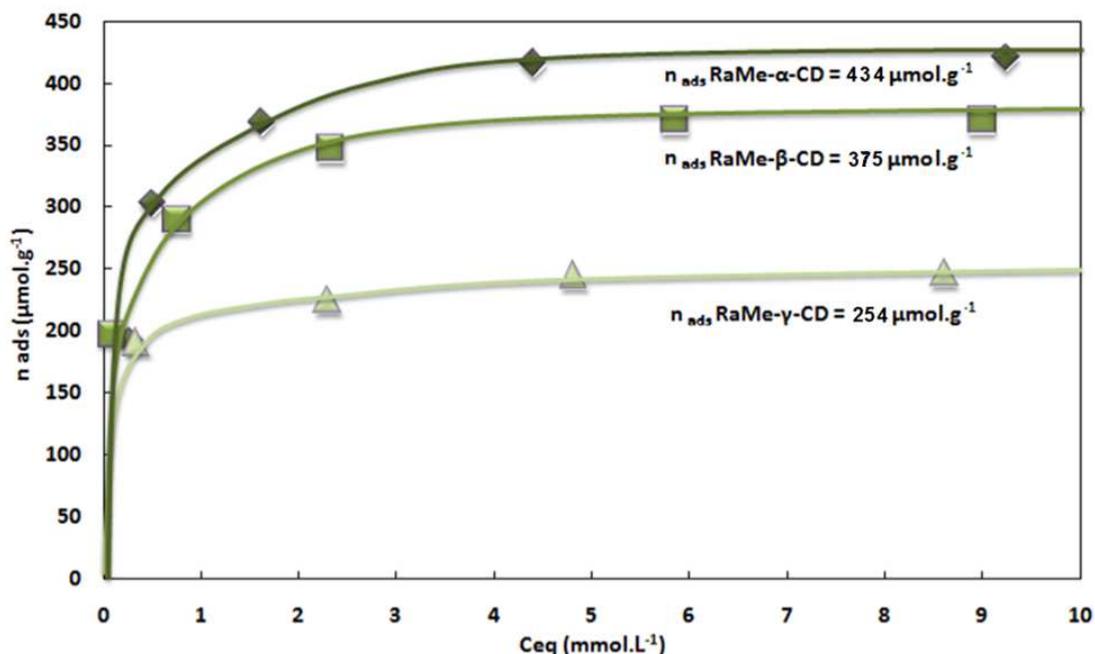


Figure 9. Isothermes d'adsorption de RaMe-CD sur le charbon actif Nuchar WV-B.

Conditions expérimentales : 500 mg de charbon actif ; 20 mL de solution aqueuse de CDs ; 4 h ; 20°C.

L'analyse des isothermes montre des différences notables de quantités de CDs adsorbées en fonction de leur taille. Par exemple, pour les CDs natives, la quantité adsorbée en α -CD est supérieure à celle en β -CD, elle-même supérieure à celle en γ -CD (figure 8). Le même type d'évolution est observé pour les CDs méthylées (figure 9). Cette tendance générale ($\alpha > \beta > \gamma$) est directement liée à la porosité du support adsorbant^{123,124} : au plus la CD contient d'unités α -D-glucopyranose, plus elle est volumineuse et plus l'adsorption dans les pores du charbon actif sera limitée (phénomène d'exclusion).

Les limites imposées par la porosité du charbon actif pour l'adsorption de CDs ont ensuite été confirmées par les isothermes d'adsorption de β -CD et RaMe- β -CD sur le charbon actif microporeux Sorbonorit B3 (figure 10). Par exemple, la détermination par gravimétrie des quantités de β -CD adsorbées sur ce charbon actif tend vers une teneur de 110 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ à une concentration à l'équilibre de 18 mmol.L⁻¹ contre 581 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le Nuchar WV-B. De plus, dans ces mêmes conditions (18 mmol.L⁻¹), aucune quantité de β -CD ou de RaMe- β -CD adsorbée n'a pu être mesurée en présence de Norit SA-2.

Ces différences peuvent être expliquées par les différentes porosités des supports. Contrairement au charbon actif Nuchar WV-B qui présente une micro-mésoporosité

combinée, les charbons actifs Sorbonorit B3 et Norit SA-2 confirment que la microporosité rend difficile l'adsorption des CDs car leur taille est du même ordre de grandeur que celle des pores.

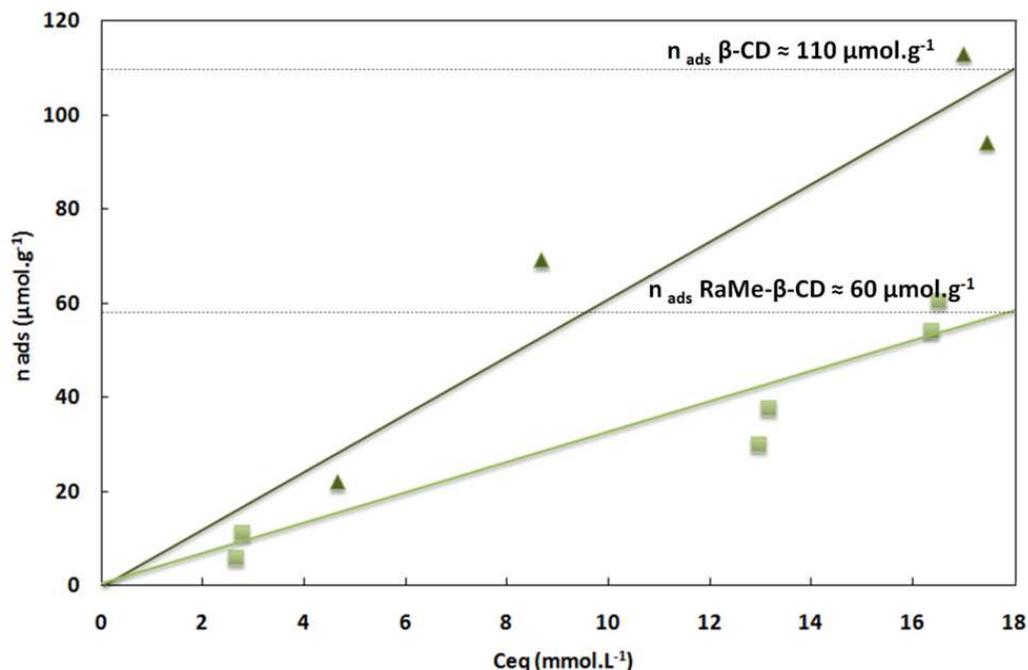


Figure 10. Isothermes d'adsorption de β-CD et RaMe-β-CD sur le charbon actif Sorbonorit B3.

Conditions expérimentales : 500 mg de charbon actif ; 20 mL de solution aqueuse de CDs ; 4 h ; 20°C.

En accord avec les travaux de Belyakov et coll.¹¹⁹, les faibles quantités de CDs adsorbées sur le charbon actif Sorbonorit B3 pourraient être attribuées à la formation de liaisons hydrogène entre les hydroxyles des CDs et les fonctions de surface du charbon actif. En effet, le Norit SA-2 contient très peu de fonctions acides carboxyliques et phénols et aucune adsorption n'a été mesurée.

L'ensemble de nos analyses montre que les CDs méthylées sont nettement moins adsorbées que les CDs natives (diminution de 35 % et 50 % respectivement pour le Nuchar WV-B et le Sorbonorit B3). Ces différences peuvent difficilement être expliquées par l'augmentation du diamètre moyen des CDs méthylées vis-à-vis des CDs natives et traduisent probablement des phénomènes physico-chimiques de surface différents.

III.2. Protocole de synthèse.

Nous venons de montrer que le solide Nuchar WV-B présente les caractéristiques les plus appropriées à l'adsorption de CDs. Nous avons donc synthétisé différents matériaux par adsorption de CDs sur ce charbon actif.

Nous avons développé une méthode d'adsorption naturelle (figure 11) lors de laquelle une masse de charbon actif (500 mg) est placée dans un flacon hermétique sous agitation au contact d'une solution aqueuse de CDs (20 mL) de concentration connue à température ambiante, pendant 4 heures. Après arrêt de l'agitation et décantation, le solide est filtré et lavé abondamment. La limite de concentration initiale en CDs a été fixée par la limite de la solubilité de la β -CD ($18,5 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C soit $16,3 \text{ mmol.L}^{-1}$). Dans certains cas plusieurs traitements successifs (étape d'adsorption) ont été effectués afin de pouvoir comparer nos matériaux aux fortes teneurs.

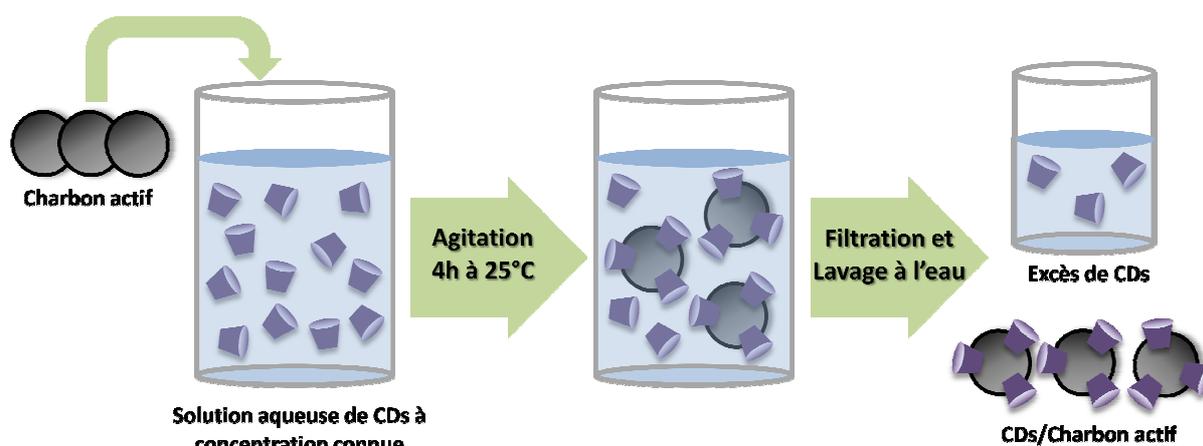
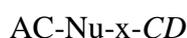


Figure 11. Protocole de préparation des matériaux à base de charbon actif et CDs.

La masse de CD résiduelle récupérée dans les eaux de lavage permet de déterminer par différence la quantité de CD adsorbée (partie expérimentale I.1). Ainsi, la notation adoptée pour les différents solides préparés sera la suivante :



Avec *CD* correspondant au type de CD utilisé (α , β , γ -CD ou RaMe- β -CD) et *x* la teneur contenue dans le matériau (Q_{ads} en $\mu\text{mol.g}^{-1}$). AC-Nu représentant le charbon actif Nuchar WV-B non modifié.

III.3. Caractérisation.

a) Quantification des quantités de cyclodextrines par gravimétrie.

Les résultats concernant la quantification par gravimétrie de l'adsorption des différentes CDs natives et méthylées sont reportés dans le tableau 6. Un matériau supplémentaire (AC-Nu-70-M α DG) a été préparé à l'aide du Méthyl- α -D-Glucopyranose, sucre analogue aux blocs constitutifs des CDs. Ce matériau dépourvu de cavité complexante servira de matériau référence en piégeage de COVs (chapitre III).

Tableau 6. Détermination des teneurs en CDs des échantillons traités par différentes solutions de CDs^a.

	C_i CDs mmol.L⁻¹	Q_{ads} $\mu\text{mol.g}^{-1}$	Teneur massique en CDs (%)
AC-Nu	-	-	-
AC-Nu-70-β	8	70	7,9
AC-Nu-150-β	16	150	17
AC-Nu-310-β^b	2 x 16	310	35,2
AC-Nu-354-β^b	3 x 16	354	40,2
AC-Nu-70-Rβ	8	70	9,2
AC-Nu-159-Rβ	16	159	20,9
AC-Nu-285-Rβ^b	2 x 16	285	37,5
AC-Nu-357-Rβ^b	3 x 16	357	46,9
AC-Nu-70-α	8	70	6,8
AC-Nu-70-γ	8	70	9,1
AC-Nu-70-MαDG^c	7 x 8	7 x 70	9,5 ^d

^a Conditions de traitement : durée: 4 h, Charbon actif : 500 mg, Volume d'eau : 20mL.

^b Solides ayant bénéficié de traitements successifs suivant le protocole précédemment décrit.

^c Ce matériau présente une teneur de 490 $\mu\text{mol/g}$ (7 x 70 $\mu\text{mol/g}$) afin de contenir le même nombre d'unités α -D-Glucopyranose que le matériau AC-Nu-70- β .

^d Calculé avec $M_{\text{MaDG}} = 194,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

On constate que la concentration initiale de la solution de CDs et le nombre de traitements influencent la quantité de CDs natives ou méthylées adsorbées. Dès lors, cette méthode de préparation permet d'introduire jusqu'à 354 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de β -CD et 357 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de RaMe- β -CD et ces teneurs correspondent à un pourcentage massique de 40 % environ. Les préparations réalisées à partir de 8 mmol.L⁻¹ d' α -CD et γ -CD sont conformes à celle effectuée

avec la β -CD, avec une adsorption totale des CDs contenues dans la solution aqueuse, permettant d'obtenir une série de matériaux contenant $70 \mu\text{mol g}^{-1}$ de CDs.

b) Porosité des solides.

L'incorporation de CDs dans les matériaux est confirmée par la mesure des surfaces spécifiques. Celles-ci montrent des chutes importantes, de $1575 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $650 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la β -CD et de $1575 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $598 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la RaMe- β -CD (tableau 7). Toutefois, ces valeurs ne prennent pas en compte les quantités importantes en masse de CD contenues dans nos échantillons. Ainsi, le calcul de la surface spécifique ramenée à la masse effective de charbon actif ($S_{\text{BET}}(\text{charbon actif})$) montre la même tendance, mais plus modérée.

Tableau 7. Surfaces spécifiques des échantillons traités par différentes solutions de RaMe- β -CDs^a.

	Q_{ads} $\mu\text{mol.g}^{-1}$	Surface spécifique (S_{BET} matériaux) $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Surface spécifique (S_{BET} charbon actif) ^b $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Perte de surface spécifique ^c (%)
AC-Nu	-	1575	1575	-
AC-Nu-70-β	70	1380	1499	4,8
AC-Nu-150-β	150	1150	1386	12,0
AC-Nu-310-β	310	820	1265	19,7
AC-Nu-354-β	354	650	1087	31,0
AC-Nu-70-Rβ	70	1350	1487	9,2
AC-Nu-159-Rβ	159	1099	1390	5,6
AC-Nu-285-Rβ	285	720	1152	11,7
AC-Nu-357-Rβ	357	598	1127	26,9
AC-Nu-70-α	70	1420	1524	3,3
AC-Nu-70-γ	70	1380	1518	3,6
AC-Nu-70-MαDG	70 x 7	1250	1380	12,4

^a Conditions de traitement : durée: 4 h, Charbon actif : 500 mg, Volume d'eau : 20mL.

^b Surfaces spécifiques déterminées par gramme de charbon actif effectif.

^c Pourcentage de surface spécifique du charbon actif perdu, calculé par rapport à la surface spécifique initiale du Nuchar WV-B ($1575 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) : % perte = $[S_{\text{BET}}(\text{charbon actif}) \text{ échantillon} \times 100] / 1575$.

On peut expliquer la perte de surface spécifique par l'occupation de sites d'adsorption du charbon par les CDs. En effet, lors de la mesure de surface spécifique, certains mésopores et/ou micropores peuvent être obstrués par des CDs et ne peuvent pas adsorber de diazote lors de la mesure. A titre d'exemple les distributions BJH de matériaux AC-Nu-x-R β (figure 12)

montrent que la quasi-totalité des micropores a disparu et que le volume mésoporeux est très affecté.

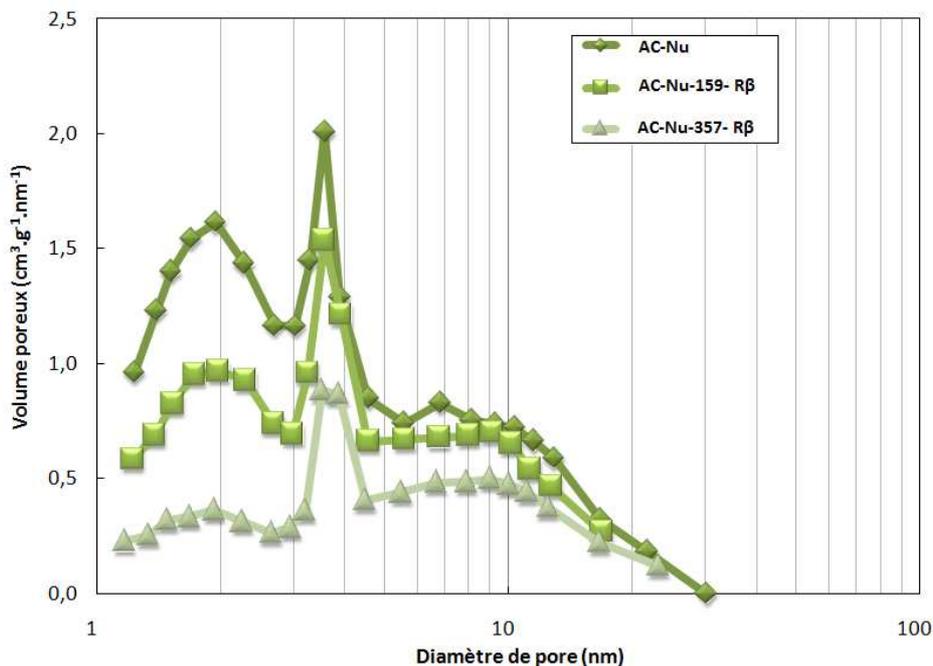


Figure 12. Distribution des tailles de pores du Nuchar WV-B et de ceux traités par RaMe-β-CD par la méthode BJH.

Finalement, l'ensemble des résultats a permis de mettre en évidence une très bonne corrélation entre la surface spécifique et la teneur en CDs. En effet, on constate une diminution linéaire de la surface spécifique, fonction de la quantité de CDs adsorbées et cela indépendamment du type de CD (figure 13).

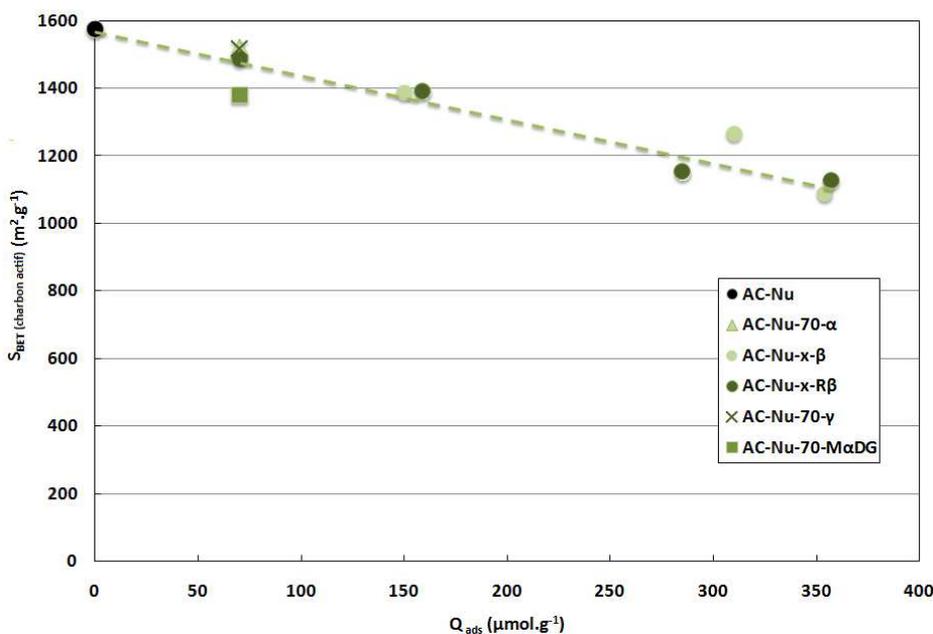


Figure 13. Evolution de la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) du charbon actif Nuchar WV-B en fonction de la quantité de cyclodextrines adsorbées ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$).

c) Spectroscopie Raman.

Etant donné l'occupation de surface importante des CDs sur le charbon actif, la spectrométrie Raman a été utilisée pour tenter de confirmer la présence de CDs sur la surface de nos matériaux. A titre d'exemple les spectres du Nuchar WV-B, des matériaux AC-Nu-x-R β et de la RaMe- β -CD sont présentés sur la figure 14.

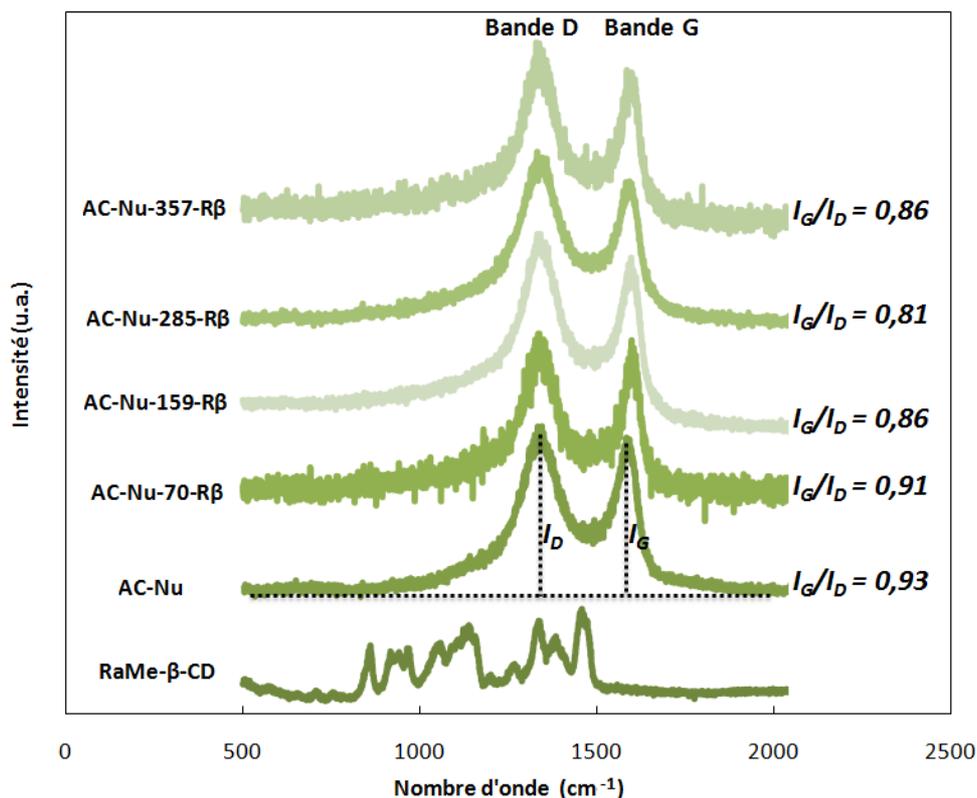


Figure 14. Spectres Raman du charbon actif Nuchar WV-B, des AC-Nu-x-R β et de la RaMe- β -CD.

Conditions expérimentales : puissance du laser de 20 mW ; longueur d'onde excitatrice à 514,5 nm ; temps de pose de 180 secondes par zone.

L'analyse du spectre obtenu avec le charbon actif Nuchar WV-B montre deux bandes d'absorption larges et intenses vers 1350 et 1610 cm^{-1} appelées respectivement bande D et bande G. La bande D est caractéristique du carbone amorphe désordonné (défauts et fonctions de surface), alors que la bande G est attribuée au mode normal de vibration E $_{2g}$ des couches de graphite (carbone sp^2)¹³⁷. Ainsi, les matériaux AC-Nu-x-R β présentent un spectre identique à celui observé pour l'échantillon commercial et aucune des bandes caractéristiques des modes de vibration de la CD¹³⁸ n'est obtenue.

¹³⁷ F. Tuinstra, J. Koenig, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53, 1126.

¹³⁸ L.D. Barron, A.R. Gargaro, Z.Q. Wen, D.D. MacNicol, C. Butters, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1990**, 8, 513.

L'analyse des spectres révèle, dans tous les cas, une diminution du ratio des intensités des deux bandes caractéristiques (I_G/I_D) lorsque le charbon est traité par la CD. Par exemple, le charbon actif Nuchar WV-B présente un ratio de 0,93 et celui-ci atteint 0,86 pour le AC-Nu-357-R β . La diminution du rapport I_G/I_D est assimilée dans la littérature à une augmentation relative du pourcentage de carbone désorganisé¹³⁹ qui dans notre cas pourrait être attribué à la présence de CDs. Des résultats similaires ont été obtenus avec l'ensemble des matériaux AC-Nu-x-CD (résultats non présentés).

d) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

L'analyse des matériaux par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier sur ATR germanium, a été également réalisée. Les spectres obtenus sont regroupés sur les figures 15 et 16.

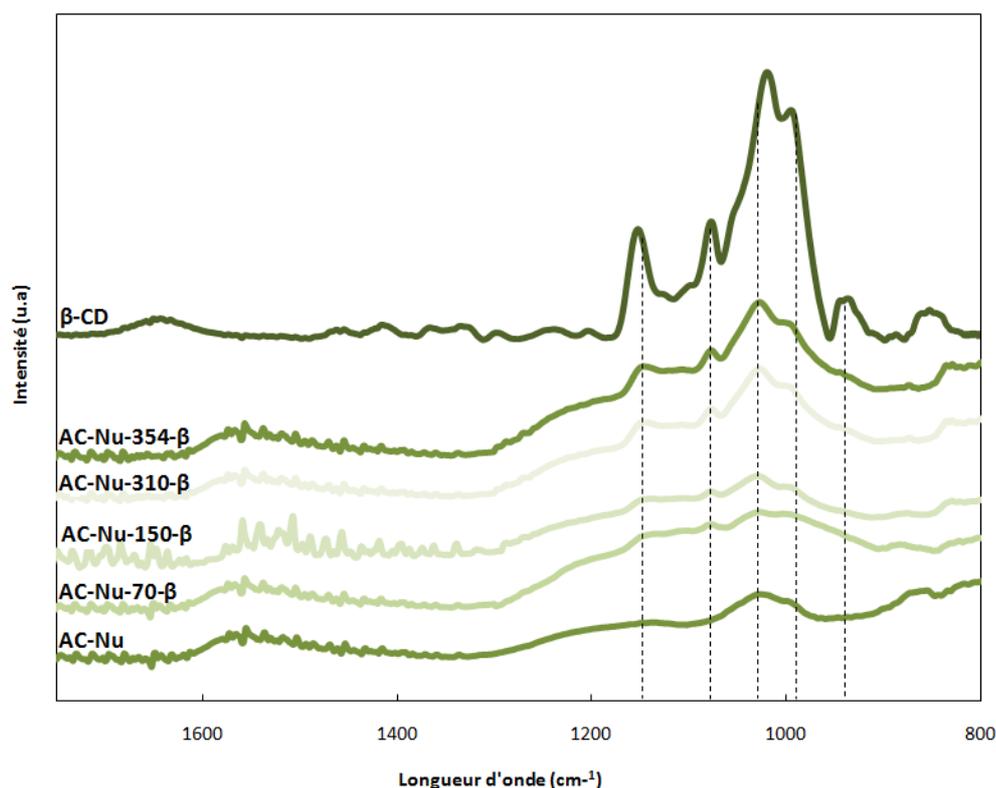


Figure 15. Spectres IRTF (ATR germanium) du Nuchar WV-B, des échantillons AC-Nu-x- β et de la β -CD (signal de la CD seule ramené à 30 % de son intensité initiale).

¹³⁹ T. Jeevananda, Siddaramaiah, K. Nam Hoon, H. Seok-Bong, L. Joong Hee, *Polym. Adv. Technol.*, **2008**, 19, 1754.

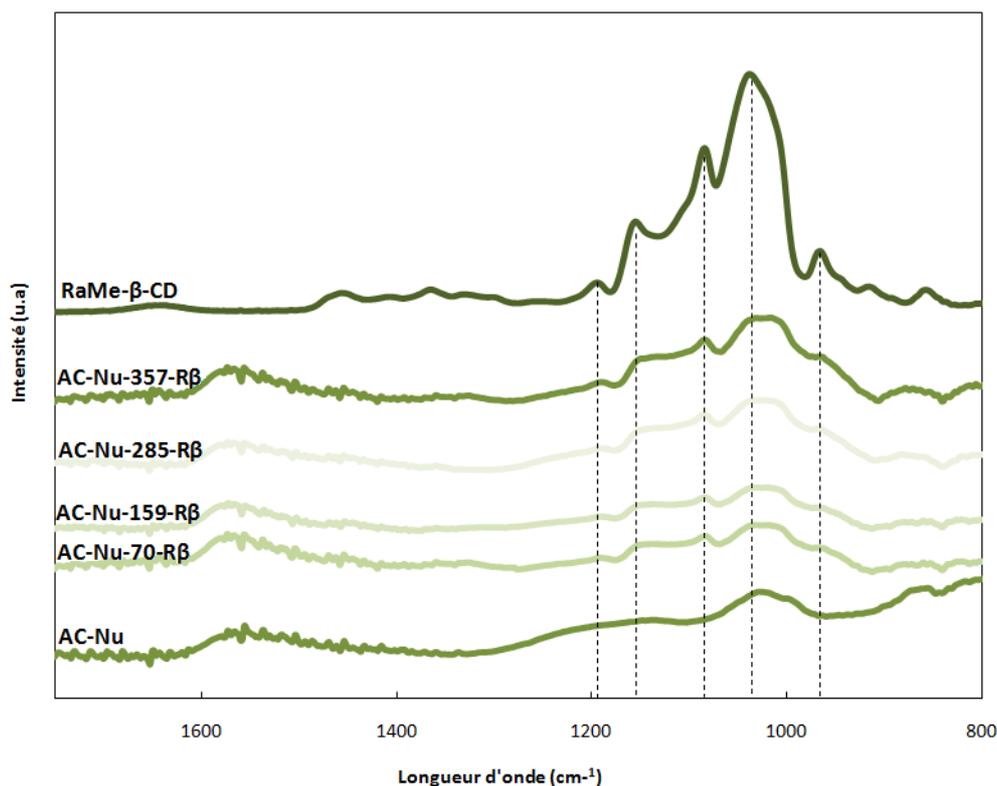


Figure 16. Spectres IRTF (ATR germanium) du Nuchar WV-B, des échantillons AC-Nu-x-Rβ et de la RaMe-β-CD (signal de la CD seule ramené à 30 % de son intensité initiale).

L'échantillon de charbon actif Nuchar WV-B présente des bandes d'absorption faibles et mal résolues à 1570, 1200 et 1020 cm^{-1} , correspondant aux élongations $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ ou $\nu(\text{C}-\text{O})$ ^{32,33,57,58,64}. L'allure globale du spectre est retrouvée sur les spectres des échantillons synthétisés. Cependant, l'analyse de ces derniers révèle la présence de nombreuses bandes d'absorption supplémentaires, dont les intensités sont influencées par la teneur en CDs dans les matériaux. En effet, les échantillons AC-Nu-x-β et AC-Nu-x-Rβ montrent des bandes d'absorption communes et caractéristiques de la présence de CDs¹⁴⁰ (tableau 8).

Tableau 8. Attribution des principales bandes d'absorption observées pour le charbon actif AC-Nu-x-CD et les CDs seules en IRTF.

Bandes IR (cm^{-1})	attribution
1200 et 1150	$\delta_{\text{C-H}}$ et $\delta_{\text{O-H}}$ dans CHOH , CH_2OH
1080 et 1045	$\nu_{\text{C-O-C}}$ dans $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ et $\nu_{\text{C-OH}}$ dans $\text{H}_2\text{C-OH}$ ou HC-OH
950	Vibration du squelette caractéristique des liaisons α -1,4

¹⁴⁰ O. Egyed, *Vib. Spectrosc.*, **1990**, 1, 225.

Ainsi, de nombreuses bandes d'adsorption des CDs se retrouvent sur les spectres des échantillons des charbons actifs traités en particulier la bande d'absorption à 950 cm^{-1} caractéristique de l'élongation des liaisons α -(1,4) des CDs. **Ces résultats montrent donc clairement la présence de CDs sur les échantillons synthétisés et ce sans décomposition chimique de cette dernière.**

III.4. Stabilité en solution aqueuse.

a) Photographies.

L'adsorption des CDs modifie le comportement des charbons actifs en solution aqueuse¹²⁷⁻¹²⁹. En effet, un examen attentif du charbon actif Nuchar WV-B après 4 heures en solution aqueuse montre que le solide sédimente rapidement (figure 17 – photo a). Par contre en présence de CDs, une meilleure stabilité de la dispersion du charbon actif dans la phase aqueuse est clairement observée (photographies b et c, figure 17).

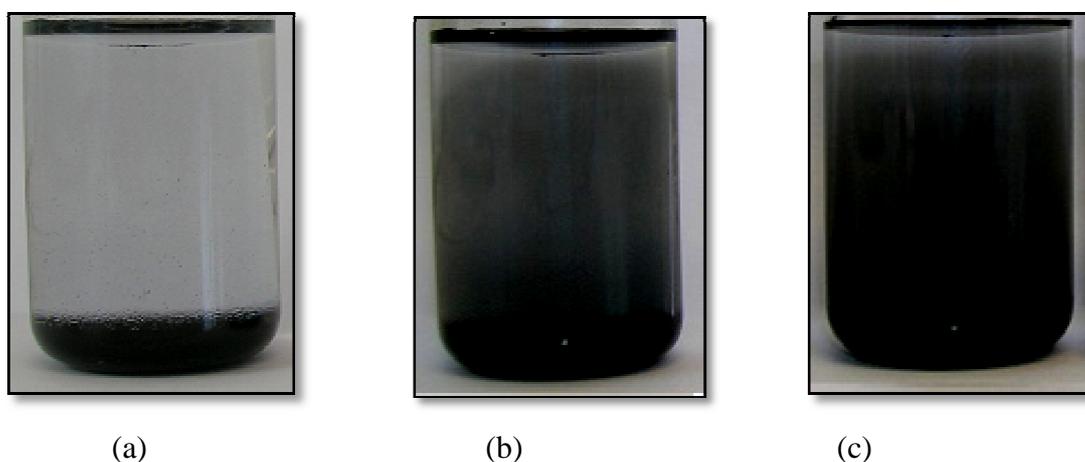


Figure 17. Aspect du système eau/charbon actif après quatre heures en l'absence de CD (a), en présence de β -CD (b) et en présence de RaMe- β -CD (c).

Conditions expérimentales : 5 mL d'eau ; 10 mg de Nuchar WV-B ; 0,05 mmol CD ; 25°C.

En outre, il apparaît que l'homogénéité de la dispersion dépend de la nature de la CD. Cette dernière est visiblement plus importante dans le cas de la RaMe- β -CD que dans le cas de la β -CD native. En effet, le charbon actif semble mieux dispersé dans le cas de la RaMe- β -CD (photo c, figure 17).

b) Granulométrie laser.

Le comportement des matériaux en solution aqueuse, nous a amené à effectuer des analyses supplémentaires afin de déterminer les tailles de particules en solution. Des mesures granulométriques ont été réalisées avec un Mastersizer 2000E de chez Malvern en voie humide. Les distributions granulométriques obtenues en solution aqueuse sont présentées dans la figure 18.

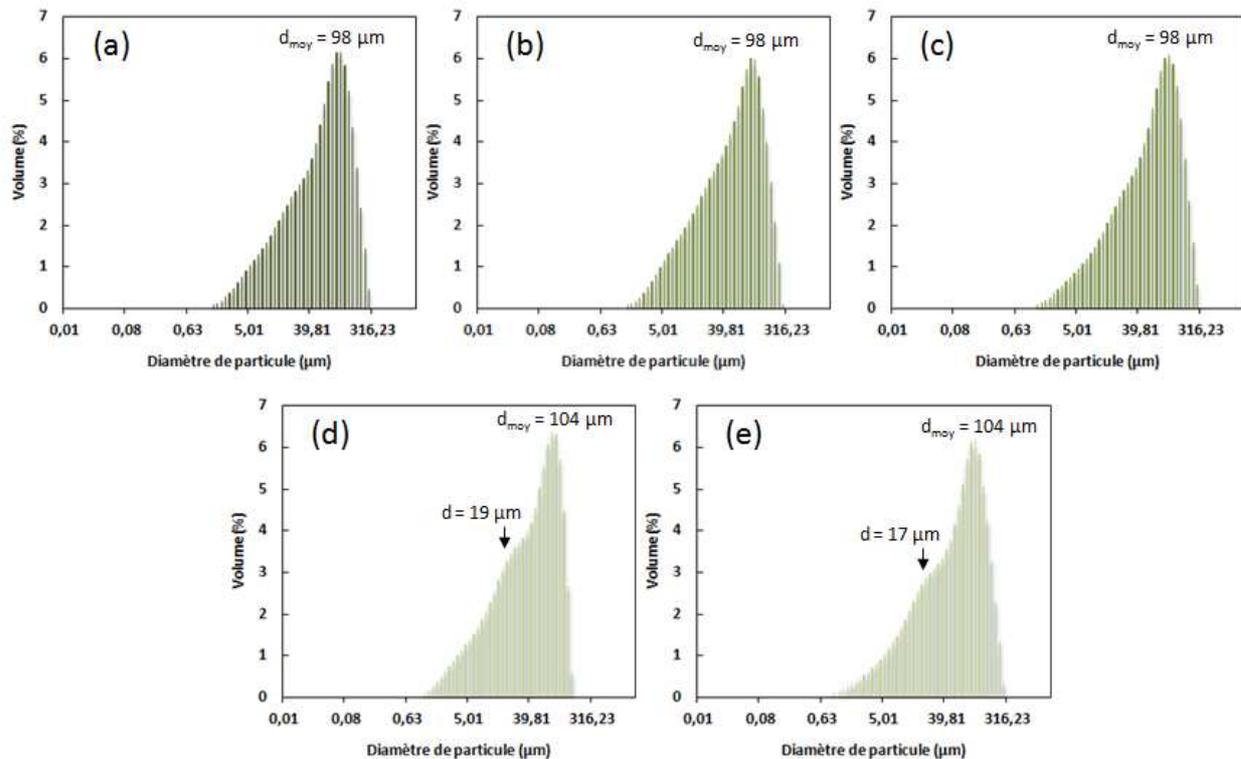


Figure 18. Distribution de tailles de particules de matériaux AC-Nu-x-CD en suspension aqueuse.
(a) Nu-AC, (b) Nu-AC-70-β, (c) Nu-AC-70-Rβ, (d) Nu-AC-354-β, (e) Nu-AC-357-Rβ.

Conditions expérimentales : 160 mg de matériau ; 800 mL eau ; 20°C

On constate que pour l'ensemble des échantillons analysés en solution aqueuse, aucune différence de taille n'est observée. En effet, nos résultats indiquent une taille moyenne de particules centrée sur 100 µm environ. Néanmoins, les distributions de tailles de particules font apparaître une seconde population pour les échantillons saturés en CDs (Nu-AC-354-β et Nu-AC-357-Rβ). Ce comportement est mis en évidence par l'apparition d'un léger épaulement vers 17 - 19 µm.

Cette disparité a été confirmée par la mesure du diamètre médian $d(0,5)$ des particules en suspension (tableau 9). Ces résultats montrent clairement une diminution du $d(0,5)$ à forte teneur en CDs, ce qui correspondrait dans notre cas à l'apparition d'une population de plus petite taille.

Tableau 9. Diamètres médians des particules des matériaux AC-Nu-x-CD en suspension dans l'eau.

Matériaux	$d_{(0,5)}$ ^a
	μm
AC-Nu	55,2
AC-Nu-70- β	48,9
AC-Nu-354- β	40,2
AC-Nu-70-R β	56,7
AC-Nu-357-R β	50,7

^a Diamètre pour lequel 50 % des particules, en masse, ont un diamètre supérieur et 50 % un diamètre inférieur.

c) Turbiscan.

L'évolution de la stabilité en solution aqueuse des matériaux a été également suivie à l'aide d'un appareil Turbiscan Classic MA200. Cet appareil permet d'effectuer des mesures optiques sur les dispersions par transmission (figure 19). Pour cela, l'échantillon est placé dans un tube en verre cylindrique, à fond plat, fermé par un bouchon étanche. Le turbiscan effectue un balayage vertical de l'échantillon en émettant un faisceau dans le proche infrarouge ($\lambda = 880$ nm). A chaque pas de mesure, le détecteur reçoit les photons transmis à 0° de l'axe incident. A partir de la mesure du flux lumineux transmis à travers la dispersion, on obtient des courbes de transmission, exprimées en pourcentage en fonction de la hauteur de l'échantillon.

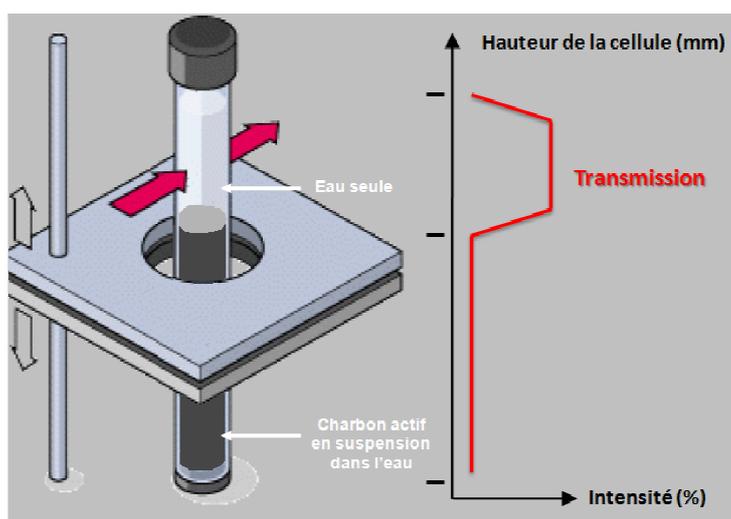


Figure 19. Schéma de fonctionnement du Turbiscan MA200.

Les données Turbiscan de nos matériaux sont reportées dans la figure 20, elles représentent l'évolution du signal transmis au cours du temps (pendant 100 minutes) à travers la hauteur de la cellule (8-64 mm).

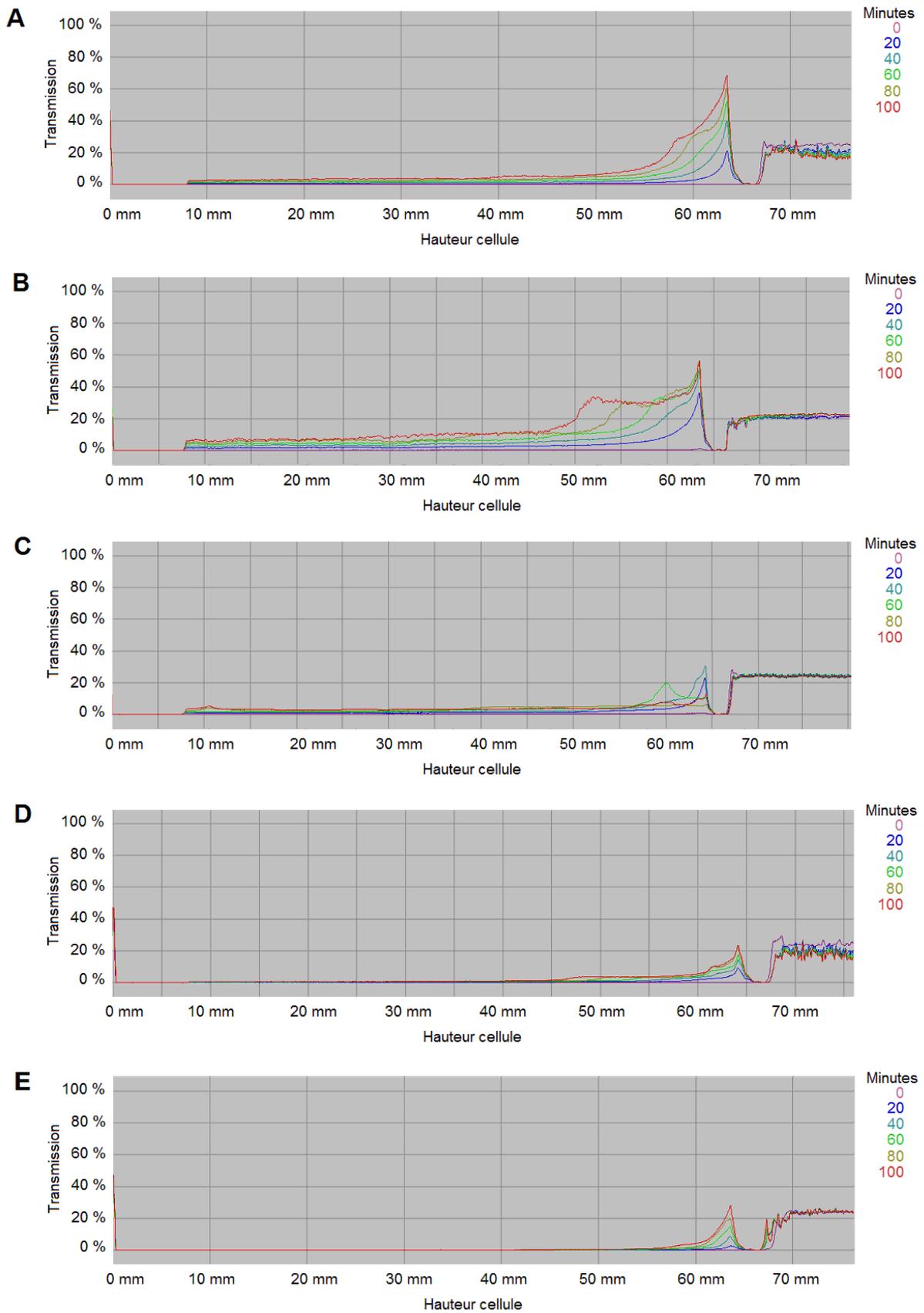


Figure 20. Données Turbiscan sur 100 minutes de dispersions aqueuses de matériaux AC-Nu-x-CD.
(A) AC-Nu, (B) AC-Nu-70- β , (C) AC-Nu-354- β , (D) AC-Nu-70-R β , (E) AC-Nu-357-R β .

Conditions expérimentales : 10 mg de matériau ; 7 mL eau ; 20°C.

Lorsque le charbon actif est dispersé dans l'eau (figure 20 A), on assiste à une augmentation progressive du signal transmis au cours du temps traduisant la sédimentation progressive des particules. Cette sédimentation s'effectue en majeure partie en tête de cellule, avec 70 % du signal transmis à 64 mm après 100 minutes.

La présence de $70 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de β -CD dans le matériau AC-Nu-70- β (figure 20 B) ne permet pas d'améliorer la stabilité de la dispersion. La sédimentation en tête de cellule est moins marquée ($< 60 \%$) mais surtout plus visible sur toute sa longueur. En revanche, la stabilisation est plus nette pour le AC-Nu-354- β (figure 20 C). Toutefois, l'apparition d'épaulements peut traduire une certaine hétérogénéité de la suspension en présence de la β -CD.

Par contre la présence de RaMe- β -CD permet de stabiliser de manière significative la dispersion du charbon actif dès $70 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (figure 20 D). A plus forte teneur (figure 20 E), la sédimentation est clairement ralentie avec une sédimentation exclusivement observée en tête de cellule.

Dans ce chapitre nous avons montré par le tracé d'isothermes d'adsorption, la porosimétrie, les spectroscopies Raman et IRTF que le charbon actif Nuchar WV-B permettait l'adsorption de grandes quantités de CDs. Ces différentes analyses attestent clairement de la présence de CDs sur les échantillons de charbons actifs traités et ce sans décomposition chimique de cette dernière. Cette adsorption s'accompagne d'une perte de surface spécifique traduisant l'occupation de sites d'adsorption du charbon actif par les CDs. En effet, certains mésopores et/ou micropores peuvent être obstrués par des CDs.

Néanmoins, certains de nos résultats ont montré que les CDs natives et méthylées interagissaient de manière différente sur le matériau adsorbant. Par exemple, les quantités de CDs méthylées adsorbées, déterminées lors des tracés d'isothermes par gravimétrie, sont nettement plus faibles que celles mesurées avec les CDs natives. Ces différences pourraient trouver comme origine la structure chimique des CDs. En effet, la présence de nombreux groupements hydroxyles sur les CDs natives pourrait entraîner la formation de liaisons hydrogène multiples, intermoléculaires et/ou interparticulaires avec des cyclodextrines adsorbées (figure 21).

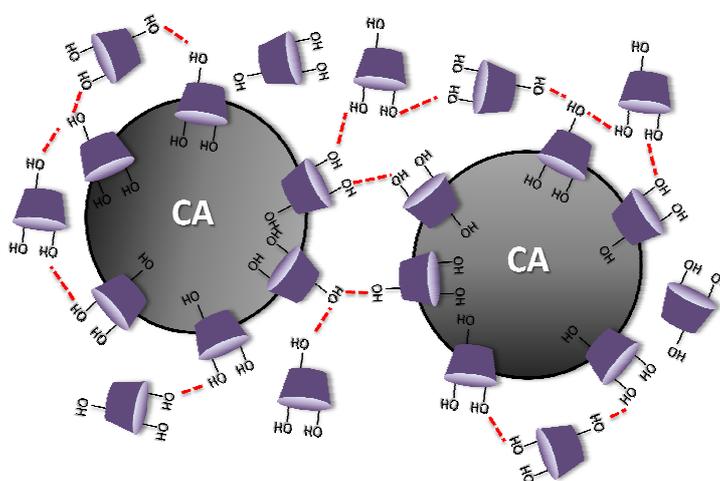


Figure 21. Interactions charbon actif / cyclodextrines natives.

Cette hypothèse a été renforcée par des expériences supplémentaires dans lesquelles le lavage des matériaux saturés en β -CD et RaMe- β -CD, dans les conditions d'isothermes, a permis de mettre en évidence des forces d'ancrage très différentes selon la nature de la CD (tableau 10). En effet, contrairement au matériau contenant la RaMe- β -CD qui ne montrait aucun décrochage, celui contenant de la β -CD a perdu environ 35 % de sa quantité initiale après lavage à l'eau. Ces différences peuvent être reliées à la structure chimique des CDs

natives et méthylées. Contrairement à la CD native, la structure partiellement méthylée de la RaMe- β -CD ne permet pas de former de liaisons hydrogène.

Tableau 10. Quantités de CDs adsorbées sur le charbon actif Nuchar WV-B avant et après lavage du solide.^a

Cyclodextrines	β -CD	RaMe- β -CD
Q_{ads} isotherme ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) ^b	581	375
Q_{ads} après lavage ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	383	375

^a Conditions expérimentales : 500 mg de matériau ; 4 h ; 30°C ; lavage 250 mL eau froide et 250 mL eau chaude.

^b Quantités de cyclodextrines adsorbées dans les conditions d'isothermes.

L'étude de stabilité des matériaux mixtes en solution aqueuse a permis de mettre en évidence l'effet dispersant des CDs sur le charbon actif. Les analyses gravimétriques en solution aqueuse ont montré que les CDs entraînaient l'apparition d'une population de plus petite taille. De plus, les analyses de sédimentation par Turbiscan ont clairement montré que les CDs permettaient de ralentir la sédimentation du charbon actif. Pris dans leur ensemble, ces résultats pourraient être attribués à l'augmentation de l'hydrophilie du support en présence de CDs sur la surface. Toutefois, les liaisons hydrogène entre les CDs pourraient être responsables de l'hétérogénéité des suspensions de β -CD. Ainsi, des suspensions plus stables sont obtenues avec les RaMe- β -CD. En particulier, l'absence de liaison hydrogène interparticulaire devrait limiter l'aggrégation des grains du charbon actif.

Ainsi, une fois synthétisés et caractérisés, l'objet du chapitre suivant est d'évaluer l'aptitude de ces matériaux mixtes à base de charbon actif et de CDs à piéger des composés organiques volatils en adsorption et en adsorption/absorption.

Chapitre III

Application des matériaux à base de charbon actif et cyclodextrines au piégeage de COVs

*« Je sais pourquoi tant de gens aiment couper du bois.
C'est une activité où l'on voit tout de suite le résultat ».*

Albert Einstein [1879-1955]

Ces travaux ont comme perspective le piégeage du monochlorure de vinyle (MVC). Le MVC est un COV provenant majoritairement des pertes lors de la synthèse du PVC et lors de sa dégradation. Chez l'homme le MVC entraîne, entre autres, une dépression du système nerveux central¹⁴¹. Il est donc d'une double utilité d'envisager le piégeage et la récupération, d'un point de vue environnemental mais également économique pour l'industriel qui pourra récupérer la matière première.

Dans ce troisième chapitre, nous avons cherché à améliorer l'efficacité de méthodes récupératrices à base de charbon actif en incorporant des CDs dans le procédé. L'objectif est de combiner les propriétés adsorbantes des charbons actifs et les propriétés complexantes des CDs *via* l'utilisation des matériaux AC-Nu-x-CD. Deux procédés de piégeage de COVs seront étudiés : *i*) par adsorption (gaz/solide) sur un lit de charbon actif modifié par des cyclodextrines et *ii*) par adsorption/absorption (gaz/liquide/solide) en présence d'une solution aqueuse contenant le charbon actif en suspension et des CDs.

¹⁴¹ M.Bisson, R.Diderich, R.Dujardin, C.Hulot, G.Lacroix, J.P.Lefevre, H.Magaud, G.Pepin, D.Oberson-Genest, A.Pichard, *INERIS*, **1997**, 108-90-7.

Partie 1 : Adsorption (gaz/solide) en lit fixe.

I. Mise en place de l'analyse.

I.1. Description du montage expérimental.

Afin de déterminer les capacités d'adsorption des matériaux mixtes préalablement synthétisés vis-à-vis des COVs, nous avons réalisé un montage expérimental (figure 1) permettant de simuler un plateau de colonne d'adsorption.

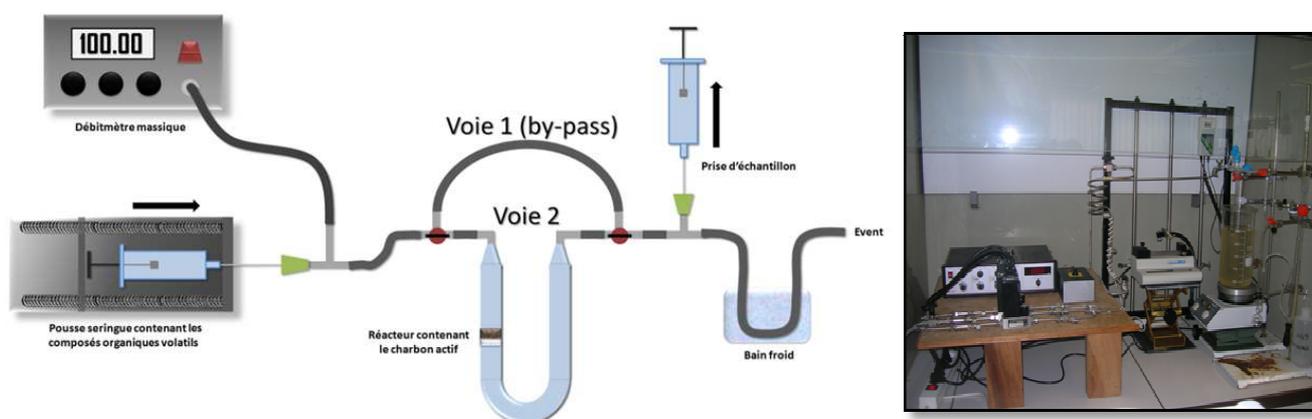


Figure 1 : Montage développé pour le piégeage de composés organiques volatils par adsorption sur charbon actif en lit fixe.

Ce montage comprend :

- Une seringue montée sur un pousse seringue nécessaire à l'introduction du COV liquide.
- Un circuit double voies (voies 1 et 2), contrôlé par un débitmètre, en vue de la vaporisation et la dilution du COV.
- Un dispositif de piégeage (voie 2), basé sur un réacteur en verre possédant une forme de « U » agrémenté d'un support fritté permettant le dépôt du lit de charbon actif.
- Un septum en sortie permettant le prélèvement de l'échantillon gazeux et l'analyse par chromatographie phase gaz de la composition de l'effluent gazeux à intervalles de temps réguliers.
- En sortie de montage un Dewar contenant un mélange froid (éthanol/azote liquide à -60°C) pour la récupération des COVs non piégés.

1.2. Conditions opératoires.

Les expériences ont été menées avec 50 mg de matériau adsorbant (matériaux AC-Nu-x-CD ou charbon actif Nuchar WV-B seul) dilué dans 500 mg de carborundum (carbure de silicium, matériau non adsorbant) et à une température de 30°C. Le choix du gaz vecteur s'est porté sur un gaz inerte, le diazote. Ce gaz a été purifié en amont du réacteur par un filtre positionné dans la ligne de flux. Le débit de l'effluent chargé en COV a été fixé à 100 mL.min⁻¹ (soit environ 6 dm³.h⁻¹) et la valeur de la concentration en COVs injectée 700 ppm. A intervalles réguliers, des prélèvements ont été effectués et analysés par chromatographie en phase gaz (partie expérimentale I.3).

1.3. Analyses des résultats expérimentaux.

Le type de chromatographe obtenu lors de l'étude de piégeage de COVs est présenté à titre d'exemple sur la figure 2.

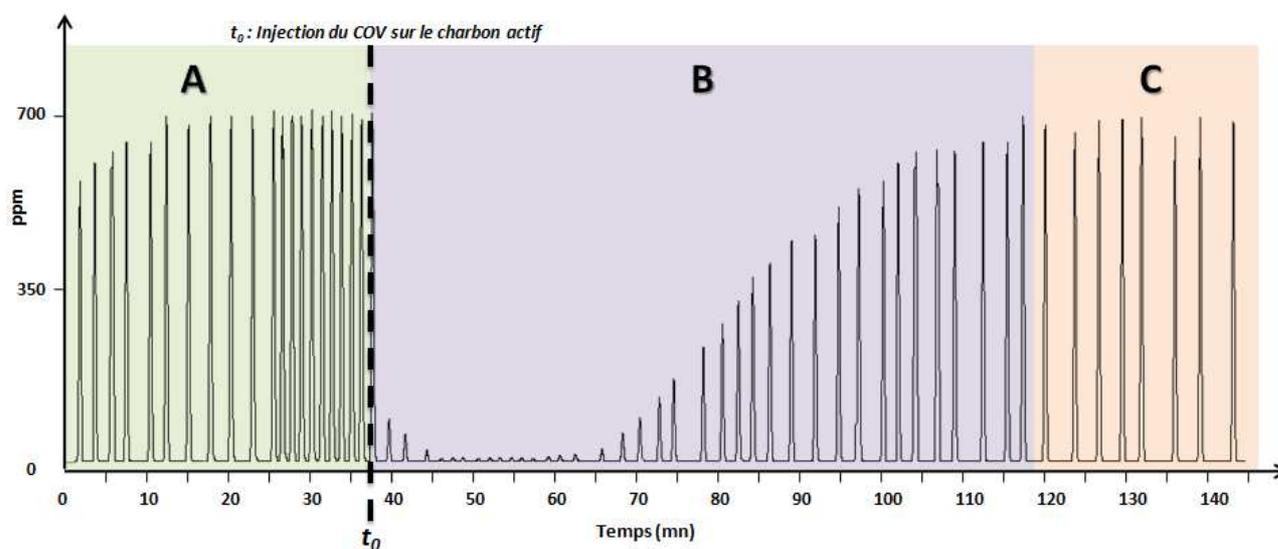


Figure 2 : Chromatographe type obtenu lors des expériences de piégeage.

Nous pouvons voir que le chromatographe enregistré comporte 3 zones distinctes correspondant à 3 phénomènes différents. La zone A correspond à la stabilisation du signal de l'effluent généré, la zone B au processus d'adsorption, enfin la zone C correspond à la saturation du système.

I.4. Détermination des capacités de piégeage.

L'évolution de la composition du mélange gazeux sera étudiée en fonction du temps. La détermination de la quantité de substrat adsorbée dans le milieu comparée à la quantité initiale contenue dans le flux gazeux initial permet de déterminer la réduction de volatilité (RV), à un instant t :

$$RV_t = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100$$

- A_0 : aire moyenne du mélange gazeux initial.
- A_t : aire à l'instant t du mélange gazeux injecté lors de l'adsorption.

Le tracé des variations des réductions de volatilité au cours du temps nous permet, par intégration, de déterminer les quantités totales de COVs adsorbées.

II. Mesure des capacités d'adsorption des matériaux mixtes.

Dans cette partie, nous allons étudier les potentialités des matériaux à base de charbon actif et CDs pour le piégeage du MVC. A notre connaissance, la littérature ne présente aucune étude relative aux interactions entre le MVC et les CDs. Dans ce contexte, nos recherches se sont tout d'abord orientées vers des COVs chlorés connus pour interagir avec les CDs tels que le chlorobenzène^{142,143}, le tétrachlorure de carbone¹⁰¹, le chloroforme¹⁰¹, le dichlorométhane¹⁰¹ et le cis-dichloroéthylène¹⁴⁴.

II.1. Cas du chlorobenzène.

Le chlorobenzène (CB) est principalement utilisé comme solvant de synthèse pour la fabrication de pesticide. C'est un composé aromatique halogéné connu pour être facilement adsorbé par les charbons actifs *via* notamment des interactions de type π - π stacking. La littérature montre des taux d'adsorption qui varient entre 450 et 600 mg par gramme de charbon actif^{145,146,147}.

¹⁴² T. Takuma, T. Deguchi, I. Sanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 1246..

¹⁴³ G. Qingxiang, L. Shuanghui, L. Youcheng, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1998**, 30, 173.

¹⁴⁴ J.S. Yang, K. Baek, T.S. Kwon, J.W. Yang, *J. Hazard. Mater.*, **2006**, 137, 1866.

¹⁴⁵ G. Couderc, *Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*, Thèse de Physique-Chimie, 20 décembre **2002**, Lyon, Université de Lyon I.

a) Etude préliminaire.

La vérification du montage a été effectuée par la détermination de la capacité du charbon actif Nuchar WV-B seul (référence) à capter le CB comme COV modèle. Plusieurs tests ont été effectués et les cinétiques d'adsorption obtenues sont regroupées dans la figure 3.

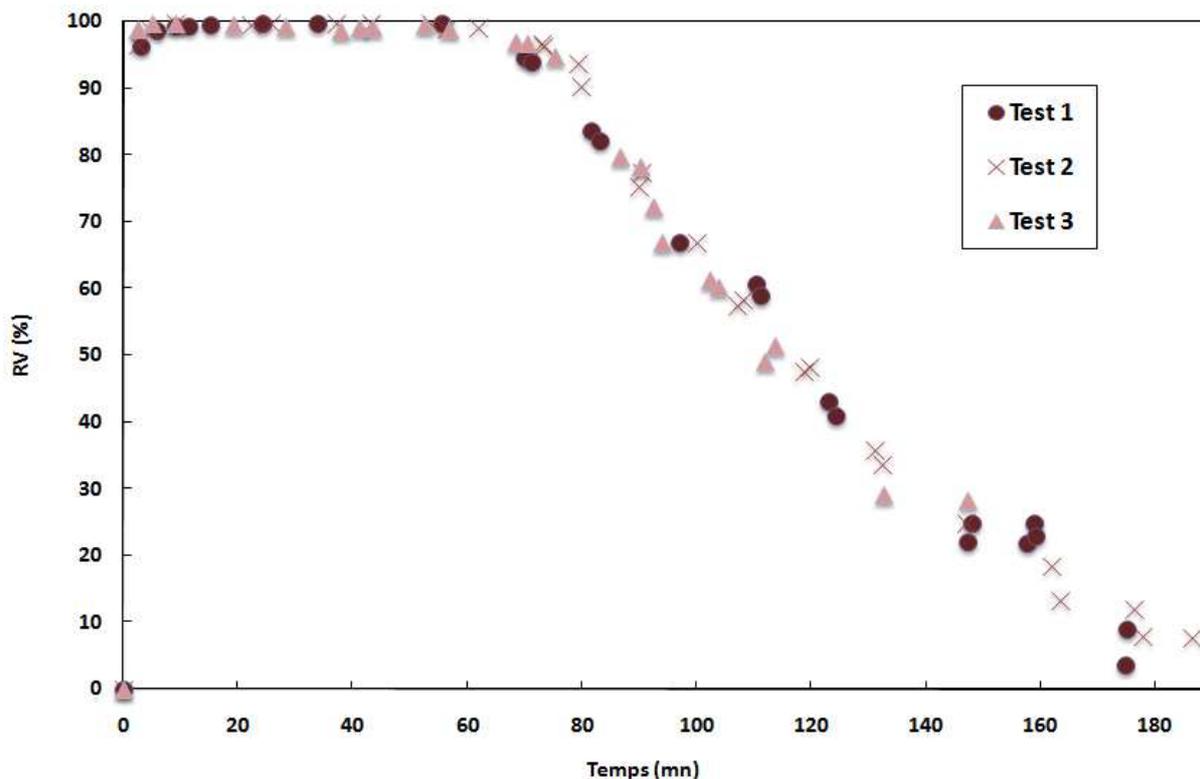


Figure 3 : Evolution de la réduction de volatilité du chlorobenzène en fonction du temps sur le charbon actif Nuchar WV-B.

Conditions expérimentales : 700 ppm C_6H_5Cl ; 100 mL.min⁻¹ N_2 ; 50 mg de matériau adsorbant ; 30°C.

Dès que le charbon actif est traversé par l'effluent gazeux, la quasi-totalité du CB contenu dans l'effluent se trouve piégée en quelques minutes. Le maximum de réduction de volatilité observé atteint ensuite 100 % pendant plus de 60 minutes puis la saturation du système entraîne un retour progressif à la valeur initiale. Les trois tests successifs réalisés valident le bon fonctionnement du montage et la bonne répétabilité des expériences. L'intégration de ces courbes d'adsorption permet de déterminer la quantité totale de CB adsorbée à savoir 738 mg dans notre cas.

¹⁴⁶ H. Lorbeer, S. Starke, M. Gozan, A. Tiehm, P. Werner, Water Air Soil Pollut., **2004**, 2, 183.

¹⁴⁷ R.R.V.A. Rios, D.E. Alves, I. Dalmázio, S.F.V. Bento, C. L. Donnici, R. Monteiro Lago, *Mat. Res.*, **2003**, 6, 129.

b) Capacités des matériaux mixtes à base de cyclodextrines.

Nous venons de vérifier que le charbon actif Nuchar WV-B permettait l'adsorption de grandes quantités de CB. De plus, la littérature décrit la formation de complexes d'inclusion β -CD/CB^{142,143} avec une constante de formation en solution aqueuse de 180 M^{-1} . Dès lors, nous avons évalué les potentialités des matériaux AC-Nu-x- β pour l'adsorption du CB. Les cinétiques de réductions de volatilité obtenues sont présentées dans la figure 4. Les performances obtenues sur les matériaux AC-Nu et AC-Nu-70-M α DG sont reportées à titre comparatif.

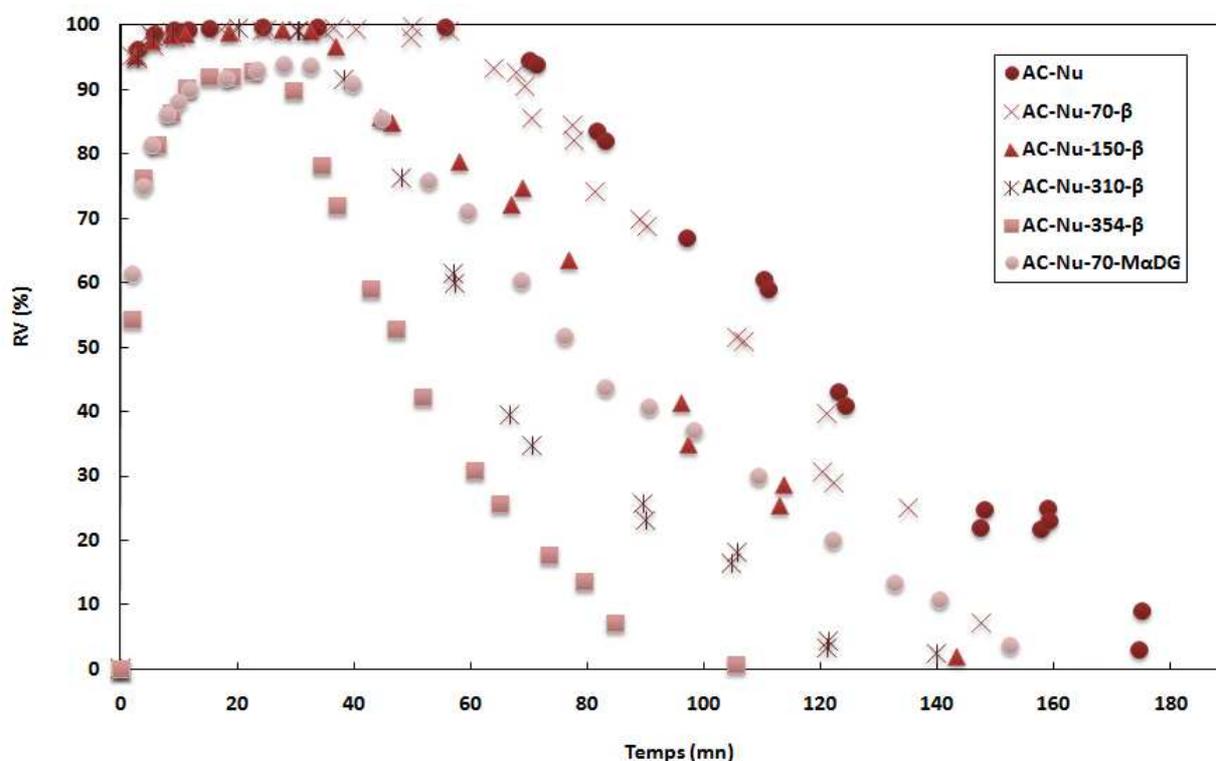


Figure 4. Evolution de la réduction de volatilité en chlorobenzène en fonction du temps sur des matériaux AC-Nu-x- β à différentes teneurs en β -cyclodextrines.

Conditions expérimentales : 700 ppm chlorobenzène ; $100 \text{ mL.min}^{-1} \text{ N}_2$; 50 mg de matériau ; 30°C .

Comme nous pouvons le voir sur les courbes précédentes, les durées pendant lesquelles l'adsorption globale se produit diminuent avec la teneur en CDs dans les matériaux et montrent une diminution de piégeage avec les charbons actifs modifiés. Toutefois, la faculté de la β -CD à complexer le CB n'est pas totalement écartée, puisque l'expérience réalisée en présence du AC-Nu-70-M α DG montre des résultats nettement inférieurs à celui obtenu avec le AC-Nu-70- β (on rappelle que la quantité d'organique est pratiquement identique pour ces deux derniers échantillons, tableau 6 chapitre II).

Pour faciliter la comparaison des différents systèmes AC-Nu-x-CD, nous avons intégré les courbes afin de déterminer les taux d'adsorption (τ_{ads}) regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Capacités d'adsorption en chlorobenzène des échantillons traités par différentes solutions de β -CDs.

Matériaux	% massique CD	τ_{ads} (matériau)	τ'_{ads} (charbon actif) ^a	Ecart relatif ^b
	%	mg.g ⁻¹	mg.g ⁻¹	%
AC-Nu	0	738	738	-
AC-Nu-70- β	7,9	702	762	+ 3,3
AC-Nu-150- β	17,0	651	784	+ 6,3
AC-Nu-310- β	35,5	504	778	+ 5,4
AC-Nu-354- β	40,2	422	706	- 4,4
AC-Nu-70-M α DG	9,5 ^c	532	672	- 8,9

Conditions expérimentales : 700 ppm C₆H₅Cl ; 100 mL.min⁻¹ N₂ ; 50 mg de matériau adsorbant ; 30°C..

^a Quantité de chlorobenzène adsorbée par gramme de charbon actif relatif au pourcentage de charbon actif contenu dans le matériau.

^b Ecart relatif défini comme le rapport du taux adsorbé par le matériau sur le taux adsorbé par le support nu (AC-Nu) multiplié par 100.

^c Matériau contenant 7 x 70 μmol de M α DG ($M_{M\alpha DG} = 194,2 \text{ g.mol}^{-1}$).

En accord avec notre première constatation, les taux d'adsorption en CB des matériaux (τ_{ads}) diminuent avec l'augmentation de la teneur en CDs. Alors que les capacités de piégeage sont de 738 mg.g⁻¹ pour le charbon actif Nuchar WV-B, celles-ci ne sont plus que de 422 mg.g⁻¹ pour le AC-Nu-354- β . Toutefois, il faut rappeler que cet échantillon contient une masse importante de CDs, à savoir 40 % environ (cf. tableau 2, %_{massique} CD).

Dans ces conditions, il est préférable de comparer les taux d'adsorption à masse constante de charbon actif contenue dans chaque échantillon (τ'_{ads}). Dès lors, on constate que les taux d'adsorption τ'_{ads} des matériaux AC-Nu-70- β , AC-Nu-150- β et AC-Nu-310- β augmentent respectivement de 3,3, 6,3 et 5,4 %. En revanche, à la plus forte teneur, nos résultats montrent que les CDs entraînent une diminution de 4,4 %.

Ainsi, lorsque la β -CD est introduite à moins de 35 % en masse dans les matériaux (310 $\mu\text{mol.g}^{-1}$), elle semble jouer un rôle bénéfique dans le processus d'adsorption. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de la quantité de CDs présente dans le matériau, sur les taux de piégeage τ'_{ads} (figure 5).

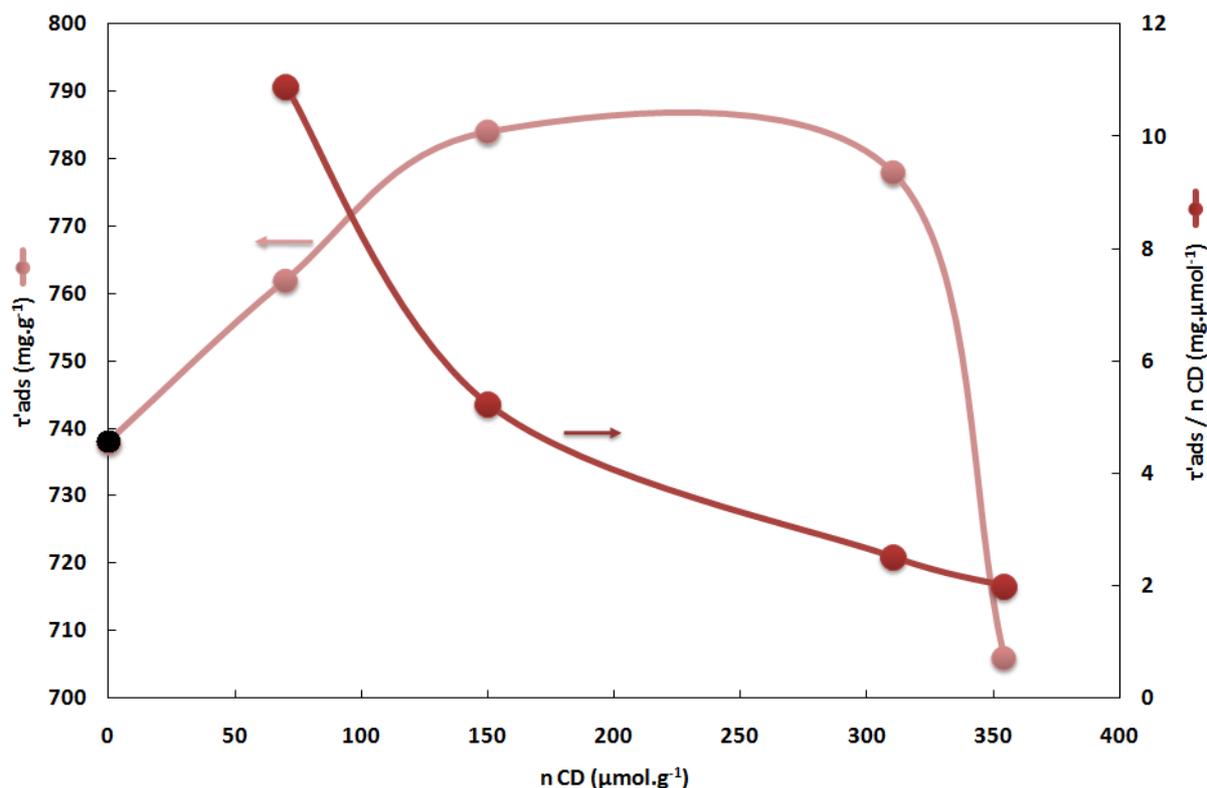


Figure 5. Evolution du taux d'adsorption τ'_{ads} et du rapport $\tau'_{ads} / n \text{ CDs}$ en fonction de la quantité de cyclodextrines des matériaux AC-Nu-x-β.

Nos analyses montrent que l'augmentation de la quantité de CDs sur la surface du charbon actif Nuchar WV-B ne s'accompagne pas d'une augmentation proportionnelle des capacités d'adsorption. On constate que l'évolution du taux d'adsorption (τ'_{ads}) en fonction de la quantité de CDs se présente sous la forme d'une courbe en cloche, indiquant que les capacités d'adsorption maximales sont obtenues en présence de matériaux contenant de 150 à 310 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de β-CD. Néanmoins, la détermination des taux d'adsorption par quantité de matière de CDs ($\tau'_{ads} / n \text{ CD}$) montrent une diminution régulière de l'efficacité des CDs lorsque la teneur augmente.

Cette première étude a montré que **la présence de quantités de β-CDs comprises entre 70 et 310 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ sur la surface du charbon actif Nuchar WV-B induisait une légère augmentation de ses capacités d'adsorption en CB.** Le matériau AC-Nu-70-MαDG a présenté le taux d'adsorption le plus bas de toute la série. En effet, le Méthyl-α-D-Glucopyranose, chimiquement très proche de la CD, est dépourvu de cavité complexante. Dès lors, **les faibles augmentations des taux d'adsorption des matériaux peuvent être attribuées à la faculté de la β-CD à complexer le CB.** Ces résultats peuvent être expliqués par une meilleure répartition et par une faible modification de surface dans le cas des

matériaux contenant moins de CDs. En effet, à plus forte teneur, les performances du matériau AC-Nu-354- β sont nettement moins bonnes. On constate alors que **les CDs sont les plus performantes dans l'échantillon AC-Nu-70- β contenant le moins de CDs** (figure 5).

II.2. Cas du tétrachlorure de carbone, du chloroforme et du dichlorométhane.

Les hydrocarbures chlorés représentent environ 10% de la consommation de solvants en France¹⁴⁸. Parmi eux, le tétrachlorure de carbone (CCl_4) était souvent employé mais son usage a fortement diminué en raison de sa forte toxicité. Il est donc remplacé par le chloroforme (CHCl_3) ou le dichlorométhane (CH_2Cl_2). Ces trois composés sont des COVs dont les propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques d'hydrocarbures chlorés.

COVs	Masse molaire ^a <i>mol.g⁻¹</i>	Pression de vapeur ^a <i>kPa (20°C)</i>	Point de fusion ^a <i>°C</i>
CCl_4	154	11,9	- 23
HCCl_3	119	21,2	- 63
H_2CCl_2	89	47	-97

a) Etat de l'art des interactions avec les cyclodextrines en phase aqueuse.

Les interactions entre le CCl_4 , le CHCl_3 , le CH_2Cl_2 et les différentes CDs ont déjà été décrites dans la littérature^{101,128,149,150}. En particulier Fourmentin et coll.¹⁰¹ ont montré l'aptitude des CDs à solubiliser ces COVs dans l'eau. Pour ces auteurs, cette capacité est étroitement liée à la constante de formation et à la solubilité de la CD. Les constantes de formation des complexes CD/COVs, déterminées par headspace statique, sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4. Constantes de formation (M^{-1}) à 30°C.

	α -CD	β -CD	γ -CD	RaMe- β -CD
CCl_4	40	164	≈ 0	238
HCCl_3	34	60	n.d.	93
H_2CCl_2	21	9	n.d.	12

¹⁴⁸ C. Boust, « Les hydrocarbures halogénés », *INERIS*, Fiche solvant, ED 4223, **2004**, 8 p.

¹⁴⁹ M. Nishimura, T. Deguchi, I. Sanamasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 3718

¹⁵⁰ A.W. Lantz, S.M. Wetterer, D.W. Armstrong, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 383, 160.

L'analyse de ces données bibliographiques montre une affinité croissante de reconnaissance $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4$ pour les CDs de type α et β . Ces résultats indiquent que plus la molécule contient d'atomes de chlore, plus la constante de formation est élevée. Ces résultats sont expliqués par une meilleure complémentarité stérique entre l'hôte et les invités. En effet, Fourmentin et coll. précisent qu'aucune association n'a pu être mesurée entre la γ -CD et le CCl_4 car la cavité de CD est trop grande pour accueillir ce COV.

Parmi les CDs natives, l'utilisation de la β -CD semble plus appropriée pour le CHCl_3 et surtout le CCl_4 . A l'inverse, CH_2Cl_2 est le moins reconnu par les CDs et les constantes sont relativement proches, indépendamment de la CD. La RaMe- β -CD présente une meilleure affinité avec les trois COVs comparativement à son homologue en native. L'affinité croissante de reconnaissance $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4$ est maintenue et entraîne une constante de formation de 238 M^{-1} dans le cas du CCl_4 . Avec l'augmentation de la solubilité, le groupe de Monflier a mis en évidence que cette CD placée en solution aqueuse se positionnait préférentiellement aux interfaces, facilitant la rencontre avec les composés hydrophobes¹⁵¹.

Dans ce contexte, nous avons évalué les performances des matériaux AC-Nu-70- α , AC-Nu-70- β et AC-Nu-70-R β vis-à-vis de ces trois COVs aliphatiques chlorés, qui présentaient l'intérêt d'être reconnus différemment selon la nature ou la taille de la CD.

b) Capacités des matériaux mixtes à base de cyclodextrines.

Les résultats de piégeage des matériaux et du charbon actif Nuchar WV-B vis-à-vis des trois COVs ciblés sont rassemblés dans le tableau 5. Les solides AC-Nu-70-M α DG et AC-Nu-70- γ ont été également testés comme références sur le CCl_4 .

En l'absence de CD, on note une affinité différente du charbon actif avec les différents COVs (entrées 1, 7 et 11). En accord avec notre premier chapitre, les composés avec un haut poids moléculaire, une faible pression de vapeur et un point de fusion élevé sont plus fortement adsorbés. Ainsi, les propriétés physico-chimiques des COVs aliphatiques chlorés (tableau 3) expliquent que le taux d'adsorption en CCl_4 soit supérieur à celui de CHCl_3 , lui-même supérieur à celui de CH_2Cl_2 . En outre le charbon actif Nuchar WV-B permet

¹⁵¹ L. Leclercq, H. Bricout, S. Tilloy, E. Monflier, *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 307, 481.

l'adsorption de 431 mg.g^{-1} de CCl_4 , résultat en parfait accord avec les estimations de Le Cloirec (450 mg.g^{-1})⁷⁰.

Tableau 5. Taux d'adsorption en COVs aliphatiques chlorés d'échantillons de charbon actifs modifiés.

Entrées	Echantillons	COV	τ'_{ads} mg.g^{-1}	Ecart relatif %
1	AC-Nu	CCl_4	431	-
2	AC-Nu-70- α	CCl_4	432	+ 0,2
3	AC-Nu-70- β	CCl_4	442	+ 2,5
4	AC-Nu-70- γ	CCl_4	351	- 18,6
5	AC-Nu-70-R β	CCl_4	352	- 18,3
6	AC-Nu-70-M α DG	CCl_4	350	- 18,8
7	AC-Nu	CHCl_3	232	-
8	AC-Nu-70- α	CHCl_3	208	- 10,3
9	AC-Nu-70- β	CHCl_3	241	+ 3,9
10	AC-Nu-70-R β	CHCl_3	210	- 9,3
11	AC-Nu	CH_2Cl_2	78	-
12	AC-Nu-70- α	CH_2Cl_2	74	- 3,7
13	AC-Nu-70- β	CH_2Cl_2	77	- 1,2
14	AC-Nu-70-R β	CH_2Cl_2	71	- 8,6

Conditions expérimentales : 700 ppm COV ; $100 \text{ mL.min}^{-1} \text{ N}_2$; 50 mg de matériau ; 30°C .

Comme pour le charbon actif Nuchar WV-B seul, l'affinité des matériaux AC-Nu-70-CD suit la tendance $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4$. Néanmoins, nos analyses en présence de CDs natives montrent des résultats différents en fonction de la taille de la cavité. La présence de β -CD se révèle être efficace pour le piégeage du CCl_4 et du CHCl_3 induisant de légères augmentations du taux d'adsorption : 2,5 % et 3,9 % respectivement (entrées 3 et 9). Par contre, pour CH_2Cl_2 quelque soit la taille de cavité aucun effet bénéfique n'est mis en évidence (entrées 12 et 13). Finalement, même si les gains en terme de capacité de piégeage restent modérés en présence de β -CD, on constate que la tendance des résultats obtenus est en adéquation avec les constantes de formation mesurées à partir des complexes en solution.

De manière inattendue, les taux d'adsorption obtenus en présence de RaMe- β -CD ne sont pas en accord avec les constantes de formation de complexes d'inclusion. Les tests effectués sur le matériau AC-Nu-70-R β montrent une nette diminution des taux d'adsorption quelque soit le COV étudié. Par exemple, pour le CCl_4 , la présence de RaMe- β -CD entraîne la

plus grande diminution du taux d'adsorption avec 18,3% de perte d'efficacité (entrée 5). De plus, des taux d'adsorption du même ordre de grandeur ont été obtenus avec les matériaux AC-Nu-70- γ et AC-Nu-70-M α GP dépourvus de reconnaissance moléculaire vis-à-vis de ce COV (entrées 4 et 6 respectivement).

Cette deuxième étude a montré que **les CDs natives pouvaient améliorer les taux d'adsorption en COVs lorsque les constantes de formation étaient supérieures à 40 M⁻¹ environ**. Néanmoins, ce constat ne semble s'appliquer qu'aux CDs non modifiées. En effet, **malgré les constantes d'association les plus élevées, les matériaux synthétisés à partir de la RaMe- β -CD n'ont absolument pas permis d'augmenter les capacités de piégeage en COVs du charbon actif**. Dans ces conditions, les cavités hydrophobes des RaMe- β -CD adsorbées sembleraient inaccessibles aux COVs.

II.3. Cas du *cis*-dichloroéthylène et du monochlorure de vinyle.

a) Détermination des constantes de formation.

Les hydrocarbures chlorés éthyléniques sont largement utilisés à la place de l'eau dans les procédés de nettoyage à sec, fortement émetteurs de COVs. Parmi eux, le *cis*-dichloroéthylène (*c*-DCE) a suscité notre intérêt car il présente une structure chimiquement proche du MVC. Contrairement au MVC, il a déjà été prouvé dans la littérature que le *c*-DCE permettait la formation de complexes d'inclusions en solution aqueuse avec des CDs modifiées telles que la RaMe- β -CD et les HP-CD de type α , β et γ ¹⁴⁴. La détermination des constantes de formation entre le *c*-DCE et les CDs natives (α , β , γ) et la RaMe- β -CD a été réalisée au Laboratoire de Synthèse Organique et Environnement en collaboration avec le Professeur Fourmentin (tableau 6).

Tableau 6. Constantes de formation (M⁻¹) à 30°C.

	α -CD	β -CD	γ -CD	RaMe- β -CD
<i>c</i> -DCE	25	10	≈ 0	23

Ces résultats montrent que le *c*-DCE n'est pas reconnu par la γ -CD et que la valeur la plus élevée concerne la CD α avec une constante relativement faible n'atteignant que 25 M⁻¹. Une nouvelle fois, la RaMe- β -CD présente une affinité supérieure avec le COV vis-à-vis de son homologue en native.

Pour le MVC, nous ne disposons pas des constantes de formation car il se présente sous forme gazeuse à température ambiante. Néanmoins, la littérature montre que pour les hydrocarbures chlorés éthyléniques, tout comme pour les COVs aliphatiques chlorés précédemment analysés, plus le nombre de chlore est important plus la constante de formation est élevée¹⁴⁴. Finalement, les résultats obtenus avec le *c*-DCE tendent à montrer que les constantes de formation de complexes d'inclusion avec le MVC et les CDs doivent être faibles ($< 25 \text{ M}^{-1}$).

b) Application des matériaux mixtes au piégeage du *cis*-dichloroéthylène.

Les matériaux AC-Nu-70-CD ont été testés pour le piégeage du *c*-DCE. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7. Taux d'adsorption en *c*-DCE d'échantillons de charbon actifs modifiés.

Entrées	Echantillons	τ'_{ads} mg.g^{-1}	Ecart relatif %
1	AC-Nu	123	-
2	AC-Nu-70- α	107	- 12,7
3	AC-Nu-70- β	99	- 19,2
4	AC-Nu-70- γ	93	- 24,3
5	AC-Nu-70-R β	92	- 24,4

Conditions expérimentales : 700 ppm *c*-DCE ; 100 mL.min⁻¹ N₂ ; 50 mg de matériau ; 30°C.

L'ensemble des tests sur le *c*-DCE ne montre aucune augmentation des taux d'adsorption en présence de nos matériaux. Par exemple, la présence d' α -CD entraîne une diminution des capacités de piégeage de 12,7 % (entrée 2), malgré la constante de formation la plus élevée avec le *c*-DCE. Néanmoins, les taux d'adsorption croissants des matériaux AC-Nu-70- γ < AC-Nu-70- β < AC-Nu-70- α suivent la tendance des constantes de formation déterminées en solution. Comme précédemment, les analyses menées en présence de AC-Nu-70-R β (entrée 5), montrent un taux d'adsorption équivalent au matériau AC-Nu-70- γ (entrée 4), dépourvu de reconnaissance moléculaire avec le *c*-DCE.

Pour le piégeage du *c*-DCE sur matériaux AC-Nu-70-CD, les constantes de formation de complexes d'inclusions trop faibles ne permettent pas d'augmenter les capacités de piégeage. Ces résultats tendent à montrer qu'il sera difficile de mettre en évidence l'effet des CDs dans le cas du MVC

c) Application des matériaux mixtes au piégeage du monochlorure de vinyle.

Pour notre COV cible, nous avons effectué l'adsorption mais également la désorption sur l'ensemble des échantillons testés. A titre d'exemple, la figure 6 présente les cinétiques de désorption du MVC adsorbé sur le charbon actif Nuchar WV-B obtenues à 50°C sous flux de diazote.

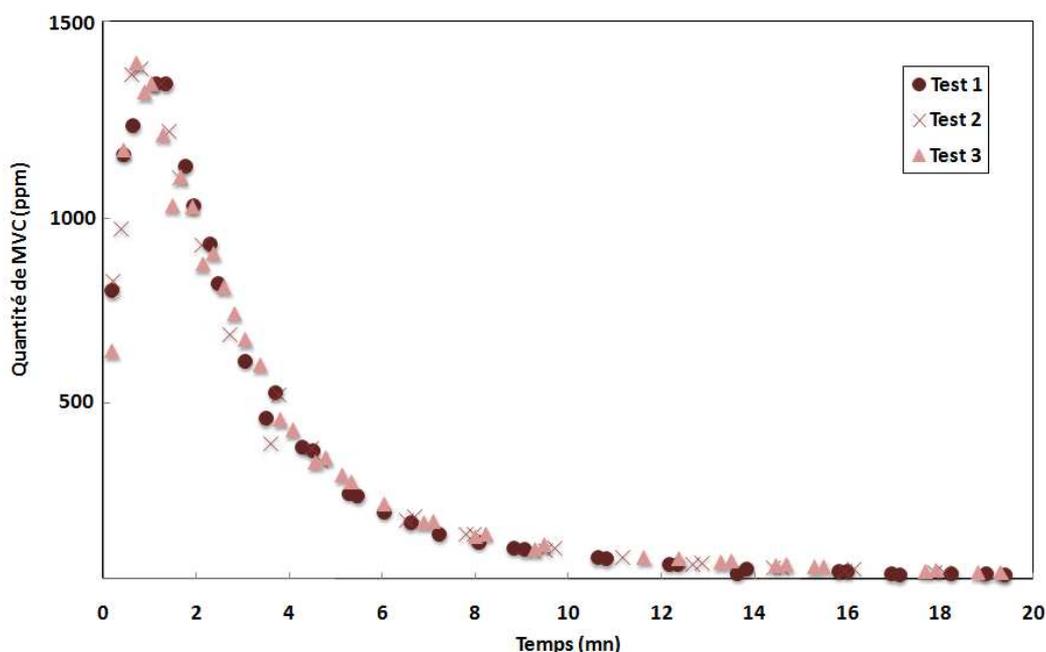


Figure 6. Evolution de la quantité de MVC désorbée par chauffage intrinsèque du charbon actif Nuchar WV-B saturé au cours du temps.

Conditions expérimentales : $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ N}_2$; 50 mg de matériau ; 50°C.

Dès que le charbon actif Nuchar WV-B saturé est traversé par le flux de diazote à 50°C, on observe dès les premières minutes un pic maximal de désorption. Par la suite, la désorption du MVC contenu dans le charbon actif entraîne un retour progressif à un flux de diazote exempt de COV en moins de 20 minutes.

Les intégrations des courbes d'adsorption et de désorption permettent de déterminer les quantités totales de MVC adsorbées (τ'_{ads}) et désorbées ($\tau'_{\text{désor}}$) dans chaque test (tableau 8).

En l'absence de CD, nos analyses montrent un taux d'adsorption en MVC sur le charbon actif Nuchar WV-B de $29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, résultat très faible attribué à la faible masse molaire du MVC et à sa volatilité. On note que la quantité récupérée après adsorption est parfaitement cohérente avec la quantité adsorbée.

En présence des matériaux AC-Nu-70-CD, aucune augmentation des taux d'adsorption n'a été mesurée. Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir du matériau AC-Nu-70- β (entrée 3) avec lequel la perte de capacité est la moins marquée. Le matériau AC-Nu-70-R β présente le plus faible taux d'adsorption avec 19 mg.g⁻¹, soit une perte de capacité de 34,5 % (entrée 5). Malgré ces résultats décevants mais néanmoins prévisibles, on constate en comparant les tests d'adsorption et de désorption, que la quasi-totalité du MVC est récupérée pour l'ensemble des matériaux testés.

Tableau 8 : Capacités d'adsorption en MVC d'échantillons de charbon actifs modifiés.

Entrées	Echantillons	τ'_{ads} mg.g ⁻¹	Ecart relatif %	$\tau'_{désor}$ mg.g ⁻¹
1	AC-Nu	29	-	28
2	AC-Nu-70- α	24	- 17,2	23
3	AC-Nu-70- β	28	- 3,4	28
4	AC-Nu-70- γ	20	- 31,0	19
5	AC-Nu-70-R β	19	- 34,5	19

Conditions expérimentales d'adsorption : 700 ppm MVC ; 100 ml.min⁻¹ N₂ ; 50 mg de matériau ; 30°C.
Conditions expérimentales de désorption : 100 mL.min⁻¹ N₂ ; 50 mg de matériau ; 50°C.

De façon générale, les constantes de formation présumées inférieures à celles avec le *c*-DCE expliquent que **les matériaux AC-Nu-70-CD ne soient pas appropriés pour l'adsorption du MVC**. Néanmoins, les résultats de désorption montrent que, d'une part, **la dissociation du complexe d'inclusion est possible dans nos conditions d'analyses** et que, d'autre part, **la présence des CDs sur la surface ne perturbe pas la désorption du MVC directement adsorbé sur le charbon actif**.

II.4. Synthèse des résultats.

Dans cette étude nous avons réussi à **montrer l'effet des CDs une fois déposées sur le charbon actif Nuchar WV-B dans les matériaux AC-Nu-x-CD en comparaison avec le M α DG**. Néanmoins, nous avons constaté que la saturation du charbon actif en CDs engendrait une forte diminution des capacités d'adsorption du matériau. Ce phénomène peut être attribué à **l'agrégation ou à la mauvaise répartition des CDs sur la surface qui entraîne une inaccessibilité de la cavité pour le COV** (figure 7) et des surfaces internes du charbon actif moins élevées. Toutefois, nos analyses ont montré que la β -CD native était la

plus performante à faible teneur dans le matériau AC-Nu-70- β , et ce quelque soit le COV étudié (CB, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, *c*-DCE, MVC).

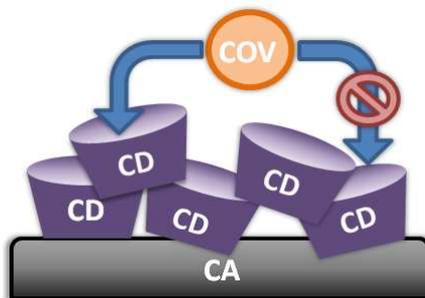


Figure 7. Représentation schématique du phénomène d'agrégation des CDs.

De manière intéressante, les résultats obtenus en présence de CDs natives ont pu être reliés aux constantes de formation mesurées à partir des complexes en solution. La comparaison des taux d'adsorption en COVs avec les constantes de formation montre que les meilleurs résultats ont été obtenus pour les couples β -CD native/COV proposant les constantes de formation supérieures à 40 M⁻¹. Nous expliquons ce comportement par **l'occupation de la surface du charbon actif par la β -CD native qui entraîne une perte de sites d'adsorption qui peuvent être remplacés par la formation de complexes d'inclusion** (figure 8).

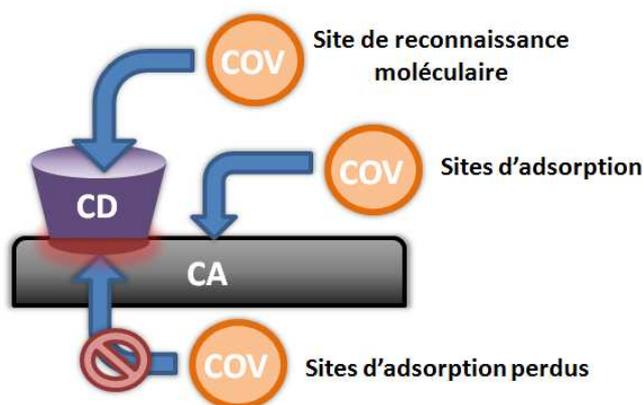


Figure 8. Représentation schématique de la perte de sites d'adsorption du charbon actif en présence de CDs.

Néanmoins, alors que la RaMe- β -CD présente en solution aqueuse les constantes de formation les plus élevées avec l'ensemble des COVs étudiés, sa présence sur la surface du charbon actif dégrade les capacités de piégeage. L'affinité de cette CD pour la surface carbonée et son caractère partiellement méthylé pourraient entraîner une **plus mauvaise répartition sur la surface**. Ainsi, la présence de RaMe- β -CD sur le charbon actif Nuchar WV-B entraînerait une perte de sites d'adsorption du support qui ne seraient pas compensés

par des sites de reconnaissance moléculaire. L'inaccessibilité des cavités de RaMe- β -CD adsorbée pourrait d'ailleurs expliquer le fait que les résultats obtenus soient similaires à ceux obtenus avec le M α DG.

L'ensemble de ces constatations a permis de mettre en évidence que **les matériaux AC-Nu-70-CD ne sont pas appropriés au piégeage de petites molécules telles que le MVC**. En effet, dans le cas d'une faible masse moléculaire nos analyses montrent que *i*) le COV est très peu adsorbé sur le charbon actif et *ii*) le COV présente des constantes de formation avec les CDs inférieures à 40 M^{-1} . Dans ces conditions, la présence de CDs sur la surface entraîne une dégradation des capacités de piégeage du charbon actif par l'occupation des sites d'adsorption non remplacés par la cavité hydrophobe.

Au final, la présence de CDs sur la surface du charbon actif Nuchar WV-B ne permet pas, à elle seule, d'augmenter significativement les taux d'adsorption de COVs sur charbon actif en lit fixe. Dans ces conditions, nous avons envisagé de développer un procédé d'adsorption/absorption de COVs en présence de suspensions aqueuses de charbons actifs et de CDs, dans lequel les CDs présenteront un double intérêt :

- piéger le COV par reconnaissance moléculaire.
- disperser le charbon actif dans l'eau pour augmenter sa disponibilité vis-à-vis du COV.

Partie 2 : Adsorption/absorption (gaz/liquide/Solide).

I. Introduction.

En accord avec notre chapitre bibliographique, il peut être intéressant de disperser un solide adsorbant en phase aqueuse pour le piégeage de COVs^{9,83-89}. Dans ce contexte, nous avons cherché dans un second temps à développer un procédé de couplage adsorption/absorption pour le piégeage de COVs qui associe adsorption et reconnaissance moléculaire dans l'eau. L'adjonction d'un adsorbant solide et de CDs au solvant liquide pourrait avoir pour effet d'augmenter la capacité globale de fixation du polluant par rapport à l'absorption seule.

Toutefois, les procédés d'adsorption/absorption en solution aqueuse peuvent souffrir de problèmes liés à l'hydrophobicité du matériau adsorbant, qui ne favorise pas l'obtention de suspension homogène. Ainsi, il nous a paru intéressant de mettre à profit la capacité des CDs à s'adsorber sur des charbons actifs et à disperser le solide en milieu aqueux (chapitre II partie III.4). Ainsi, ces oligosaccharides pourraient jouer un double rôle, à savoir favoriser la dispersion du charbon actif dans l'eau (modification des propriétés de surface) et piéger le COV par reconnaissance moléculaire (complexes « hôte-invité »).

II. Mise en place de l'analyse.

II.1. Description du montage expérimental.

Les tests d'adsorption/absorption ont été réalisés en continu, à l'aide d'un montage expérimental très similaire à celui développé pour l'adsorption, à l'exception du système de piégeage qui est ici un flacon laveur muni d'un diffuseur poreux contenant le charbon actif et les CDs en solution aqueuse (figure 9). Le montage est présenté plus en détail dans la partie expérimentale II.3.

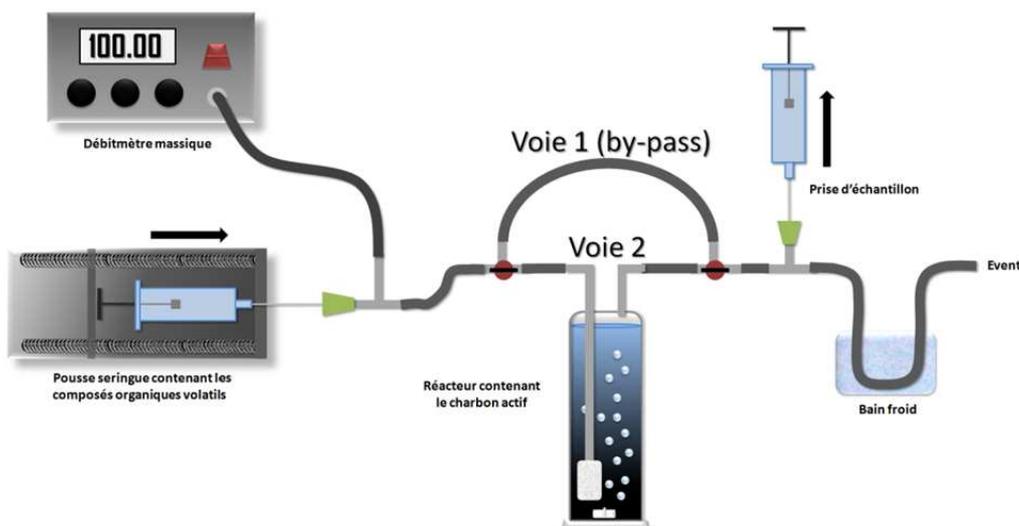


Figure 9. Montage développé pour le piégeage de composés organiques volatils par adsorption/absorption dans des suspensions aqueuses de charbons actifs et de cyclodextrines.

II.2. Conditions opératoires.

La quantité de matériaux adsorbant introduite est de 50 mg. Le volume d'eau est de 130 mL pour remplir au maximum le barboteur et éviter la présence de « volume mort ». Le débit de chlorobenzène est de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 700 ppm afin de se trouver dans les mêmes conditions de concentration que dans le cas de l'étude d'adsorption en lit fixe.

II.3. Détermination des capacités de piégeage.

Les cinétiques d'adsorption obtenues dans ces travaux ne permettant pas une intégration des résultats et donc une quantification des taux d'adsorption en COVs, nous présenterons nos résultats exclusivement en termes de réductions de volatilité.

III. Mesure des capacités d'adsorption des suspensions solides aqueuses.

Dans cette seconde partie, nous avons choisi le chlorobenzène (CB) comme COV modèle car il présente des constantes de formation de complexes CDs/CB relativement élevées (tableau 9)^{142,143}.

Tableau 9. Constantes de formation (M^{-1}) à 30°C.

	α -CD	β -CD	γ -CD	RaMe- β -CD
CB	128	180	≈ 0	138

III.1. Effet de la dispersion à faible teneur ($70\mu\text{mol.g}^{-1}$).

Nous avons tout d'abord testé les différents matériaux AC-Nu-70-CD. En effet, à cette teneur les mesures de turbidité ont clairement montré que la présence de CDs natives et méthylées ne conduisait pas à des comportements équivalents des suspensions de charbons actifs (Chapitre II partie 2). Pour rappel, la β -CD dans le matériau AC-Nu-70- β n'a pas permis d'améliorer significativement la stabilité de la dispersion contrairement à la RaMe- β -CD avec laquelle une stabilisation nette a été mise en évidence avec le matériau AC-Nu-70-R β . Les résultats de piégeage des matériaux vis-à-vis du CB sont rassemblés dans la figure 10. Le AC-Nu-70-M α DG, le AC-Nu et l'eau seule ont été également testés comme références.

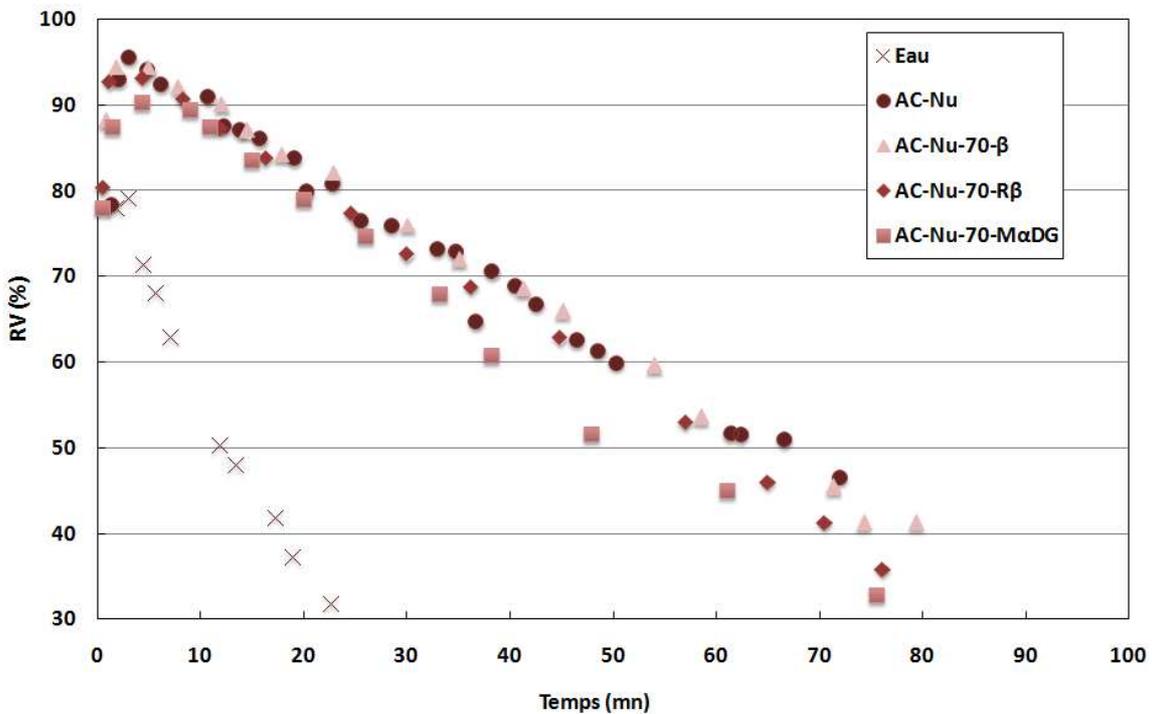


Figure 10. Réduction de volatilité de suspensions de charbons actifs modifiés ou non en fonction du temps.

Conditions expérimentales : 700 ppm C_6H_5Cl ; $100\text{ mL.min}^{-1} N_2$; 50 mg de matériau adsorbant ; 130 mL eau ; 30°C .

Nos résultats montrent clairement que l'adjonction du charbon actif Nuchar WV-B dans l'eau a pour conséquence d'augmenter la capacité globale de fixation du polluant par rapport à l'absorption seule. Ainsi, dès que la solution absorbante contenant le charbon actif Nuchar WV-B est traversée par l'effluent gazeux, la quasi-totalité du CB contenu dans cet effluent se trouve piégée. Le maximum de réduction de volatilité observé atteint 94 % pendant 4 minutes environ puis la saturation du système entraîne un retour progressif à la valeur initiale en moins de 100 minutes.

On note que les réductions de volatilité observées dans le procédé d'adsorption/absorption sont plus faibles vis-à-vis de celles mesurées par adsorption en lit fixe. Ce résultat pourrait être expliqué par la présence de faibles quantités de sites polaires sur le charbon actif Nuchar WV-B qui attireraient les molécules d'eau et perturberaient l'adsorption du CB^{96,97,152}. De plus, selon la loi de Lundelius⁹⁴, la faible solubilité du CB dans l'eau pourrait concurrencer l'attraction vers le charbon actif (442 mg.L⁻¹ à 25°C). Enfin, la mauvaise dispersion de la suspension aqueuse de charbon actif Nuchar WV-B pourrait ne pas favoriser les contacts avec le COV.

Pour faciliter la comparaison des différentes expériences, il nous a semblé judicieux de ne reporter que les réductions de volatilité correspondantes à 25, 40 et 60 minutes de test (figure 11).

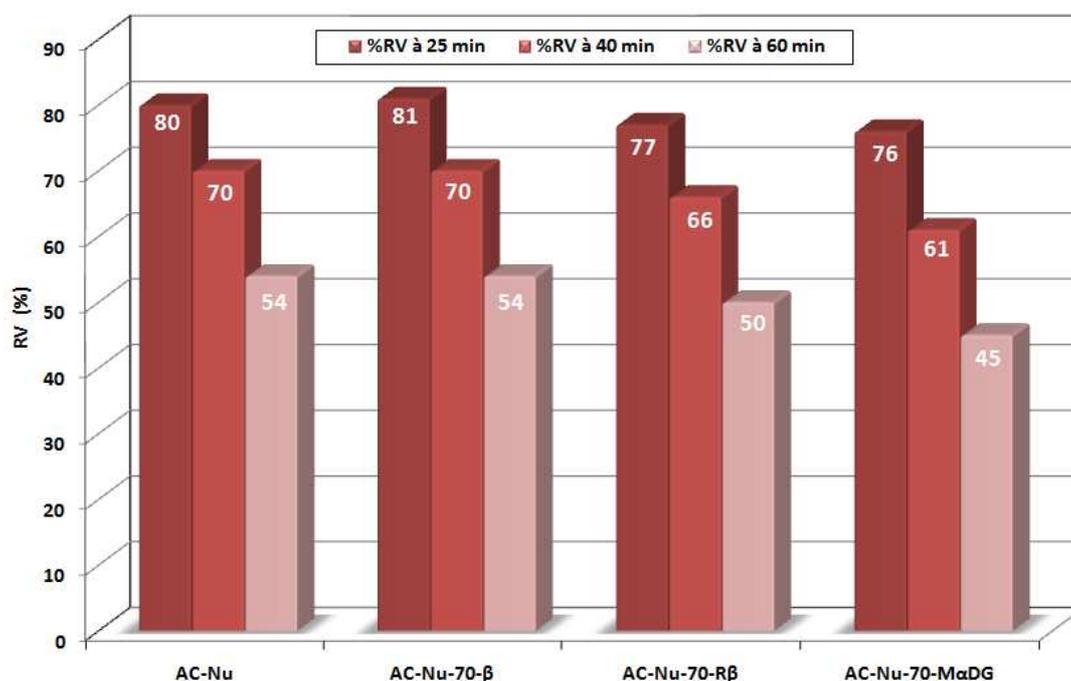


Figure 11 : Réduction de volatilité des suspensions de matériaux AC-Nu-x-CD à 25, 40 et 60 min. Conditions expérimentales : 700 ppm C₆H₅Cl ; 100 mL.min⁻¹ N₂ ; 50 mg de matériau adsorbant ; 130 mL eau ; 30°C.

Les réductions de volatilité obtenues avec la suspension de charbon actif modifié par 70 μmol.g⁻¹ de β-CD sont identiques à celles mesurées sur le support seul. Quant à la RaMe-β-CD, celle-ci ne permet pas d'augmenter les capacités de piégeage du solide en CB. Une baisse de la réduction de volatilité de 4 % environ est mesurée pendant toute la durée de l'expérience. Toutefois, la faculté des CDs à complexer le CB n'est pas totalement écartée. En

¹⁵² Y. Kato, M. Machida, H. Tatsumoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 322, 394.

effet, l'expérience réalisée en présence de M α DG, analogue similaire à la CD, montre les résultats les plus bas de toute la série.

Finalement, **malgré l'effet dispersant des CDs, cette étude montre qu'il n'y a pas d'augmentation de la disponibilité du charbon actif Nuchar WV-B vis-à-vis du polluant.** Par conséquent, il est clairement montré que le facteur déterminant du piégeage par adsorption en solution aqueuse est la surface totale accessible au COV et non pas la dispersion. En particulier dans le cas de la RaMe- β -CD, les résultats tendent à montrer que les **sites d'adsorption ne sont pas totalement remplacés par ceux apportés par des sites de reconnaissance moléculaire accessibles.** Cette conclusion recoupe, par ailleurs, les résultats obtenus en adsorption sur lit fixe dans la partie précédente.

III.2. Effet de la teneur en cyclodextrines.

a) Etude en concentration.

L'utilisation des CDs a jusqu'à présent été limitée à de faibles teneurs totalement adsorbées sur le charbon actif Nuchar WV-B. Dans ces conditions, nous avons montré que la capacité des CDs à piéger le COV (inclusion) est faible vis-à-vis de celle développée par le charbon actif (adsorption). La suite de ce travail a donc consisté à étudier le procédé d'adsorption/absorption en introduisant des quantités croissantes de CDs natives et méthylées dans une gamme de concentration très large (30 à environ $1,5 \cdot 10^5 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Cette gamme permettra d'évaluer le procédé en dessous et au dessus de la monocouche en CDs sur le support.

A titre d'exemple, l'évolution de la réduction de volatilité mesurée à 25 minutes en fonction de la concentration de CDs est donnée dans la figure 12, pour le support seul et le support en présence de β -CD et RaMe- β -CD.

Aux faibles teneurs en CD (figure 12, partie 1), la capacité du charbon actif à piéger le COV diminue progressivement par saturation de la surface, jusqu'à l'obtention de minima. Cette diminution est plus marquée dans le cas des CDs méthylées. Néanmoins, les minima obtenus correspondent aux quantités adsorbées à la monocouche que nous avons déterminées

par adsorption suivie par gravimétrie (cf. chapitre II partie 1). Finalement, ces résultats confirment ceux obtenus à $70 \mu\text{mol.g}^{-1}$ et traduisent la perte progressive des sites d'adsorption du solide occupés par les CDs. Toutefois, l'ajout de CDs natives perturbe moins les capacités d'adsorption du solide : 77 % contre 68 % avec la RaMe- β -CD. Ces résultats semblent confirmer une répartition différente des CDs natives et des CDs méthylées sur la surface du support (inaccessibilité de la cavité dans le cas de la RaMe- β -CD).

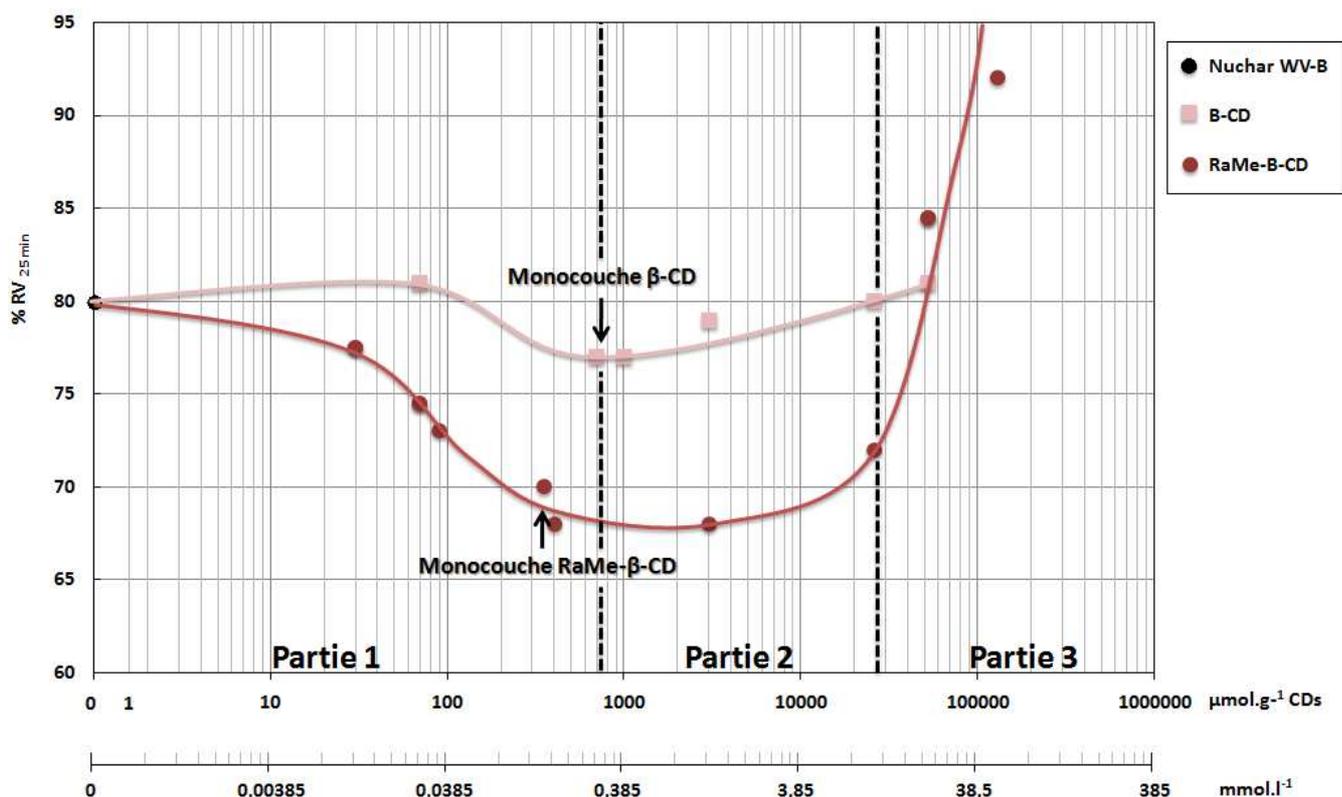


Figure 12 : Réduction de volatilité de dispersion de charbon actif à 25 minutes en fonction de la teneur en CDs. Conditions expérimentales : 700 ppm $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; 100 mL.min^{-1} N_2 ; 50 mg de charbon actif Nuchar WV-B ; 130 mL eau ; 30°C .

A des teneurs intermédiaires, au-delà des teneurs à saturation (partie 2), les résultats montrent dans les deux cas une très légère augmentation de la réduction de volatilité lorsque la teneur en CDs croît.

Enfin, la RaMe- β -CD présente un comportement très intéressant aux teneurs supérieures à $2 \cdot 10^4 \mu\text{mol.g}^{-1}$ environ (partie 3). A ces teneurs, des réductions de volatilité élevées et supérieures à 85 % sont encore obtenues après 25 minutes. Ce comportement n'a pas pu être observé en présence de β -CD, car le procédé d'adsorption/absorption est limité aux fortes concentrations par la faible solubilité dans l'eau de cette CD ($18,5 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C soit 0,016 M).

b) Couplage des phénomènes.

Les meilleures réductions de volatilité obtenues aux fortes concentrations en RaMe- β -CD après 25 minutes nous ont amené à comparer les réductions de volatilité obtenues pour les suspensions aqueuses de CA/RaMe- β -CD avec la CD seule aux fortes concentrations (figure 13).

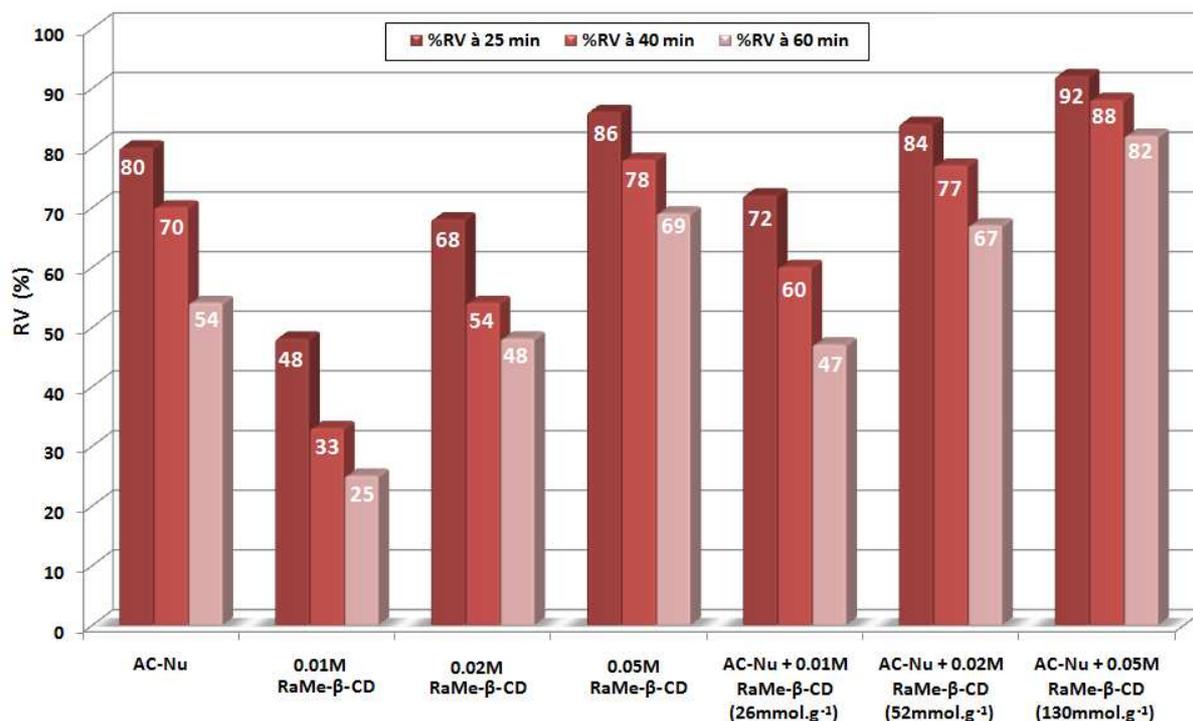


Figure 13 : Réduction de volatilité de dispersion de charbon actif en fonction de la teneur en RaMe- β -CD.

Conditions expérimentales : 700 ppm C₆H₅Cl ; 100 mL.min⁻¹ N₂ ; 50 mg de charbon actif Nuchar WV-B ; 130 mL eau ; 30°C.

On constate que les résultats relatifs à l'emploi de CDs seules en solution pour le piégeage de COVs en dynamique sont en accord avec ceux retrouvés dans la littérature en statique et montrent des réductions de volatilité croissantes fonctions des quantités de CDs introduites¹²⁸.

De manière logique, la solution aqueuse de CDs à 0,01M présente les résultats les plus bas de toute la série. Après 60 minutes seulement 25 % du CB est encore piégé. Ce résultat peut donc expliquer celui obtenu pour la suspension solide à 0,01M. En effet, même si ce point se situe au dessus de la monocouche, les quantités de CDs libres (non adsorbées) sont donc insuffisantes pour augmenter significativement le piégeage du CB par adsorption. Il est donc logique que les résultats AC-Nu + 0,01 M ne soient pas supérieurs à ceux du AC-Nu.

Pour les suspensions de charbon actif en présence d'une concentration en CDs supérieure à 0,02 M, des réductions de volatilité supérieures au charbon actif seul sont obtenues. L'excès de CDs libres en solution permet de palier la perte de sites d'adsorption du charbon actif et d'observer les réductions de volatilité les plus élevées. **Ces résultats montrent dans ces conditions le couplage des phénomènes d'adsorption et d'absorption en solution aqueuse.** Par exemple, la suspension de charbon actif préparée dans une solution de 0,05 M de RaMe- β -CD montre clairement les meilleurs résultats avec 82 % de CB piégé après 60 minutes (contre 54 % avec le charbon actif seul et 69 % avec la RaMe- β -CD seule).

III.3. Influence de la nature de la cyclodextrine.

A la vue de ces derniers résultats, il nous a semblé intéressant d'étendre l'étude à d'autres types de CDs (tailles et modifications chimiques). Nous nous sommes placés à une concentration de 0,02 M, permettant de coupler l'adsorption et l'absorption dans nos conditions d'analyses. Les résultats relatifs au Nuchar WV-B seul et en présence de CDs natives, RaMe- β -CD ou M α DG sont reportés en figure 14. Pour les besoins de cette étude, l'utilisation d'une β -CD modifiée supplémentaire : l'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP- β -CD)¹⁵³ a également été reportée.

Les réductions de volatilité obtenues avec les suspensions de charbon actif en présence des CDs natives de type α et β sont identiques à ceux du support seul avec en moyenne 80 % à 25 minutes. Des capacités plus médiocres sont mesurées en présence de γ -CD et de M α DG dont le point commun est de ne pas posséder de reconnaissance moléculaire vis-à-vis du CB. Les meilleurs résultats sont clairement obtenus avec les CDs modifiées, HP- β -CD et RaMe- β -CD présentant des réductions de volatilité après 25 minutes de 82 et 84 %, respectivement.

Ces résultats semblent confirmer que l'utilisation de CDs modifiées à forte teneur soit favorable au couplage des phénomènes d'adsorption et d'absorption. En effet, ces CDs ont l'avantage de former des complexes d'inclusion en solution mais surtout de s'adsorber aux

¹⁵³ L'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP- β -CD) est une cyclodextrine commerciale dérivée de la β -CD. Elle est produite à partir de la β -CD par l'hydroxypropylation des groupes d'hydroxyles. Ces groupes hydroxypropyliques sont aléatoirement substitués (degré de substitution de 0,86) sur les groupes d'hydroxyle de la cyclodextrine.

interfaces (gaz/liquide). La faculté des HP- β -CD et RaMe- β -CD à se placer préférentiellement aux interfaces a déjà été démontré au laboratoire. Cette propriété a largement été exploitée en catalyse biphasique aqueuse pour améliorer le transfert de matière^{154,155,156}. **Dans notre cas l'utilisation de CDs modifiées permettrait d'accroître la probabilité de rencontre avec le COV de la phase gazeuse, contrairement aux CDs natives qui ne possèdent pas cette propriété.**

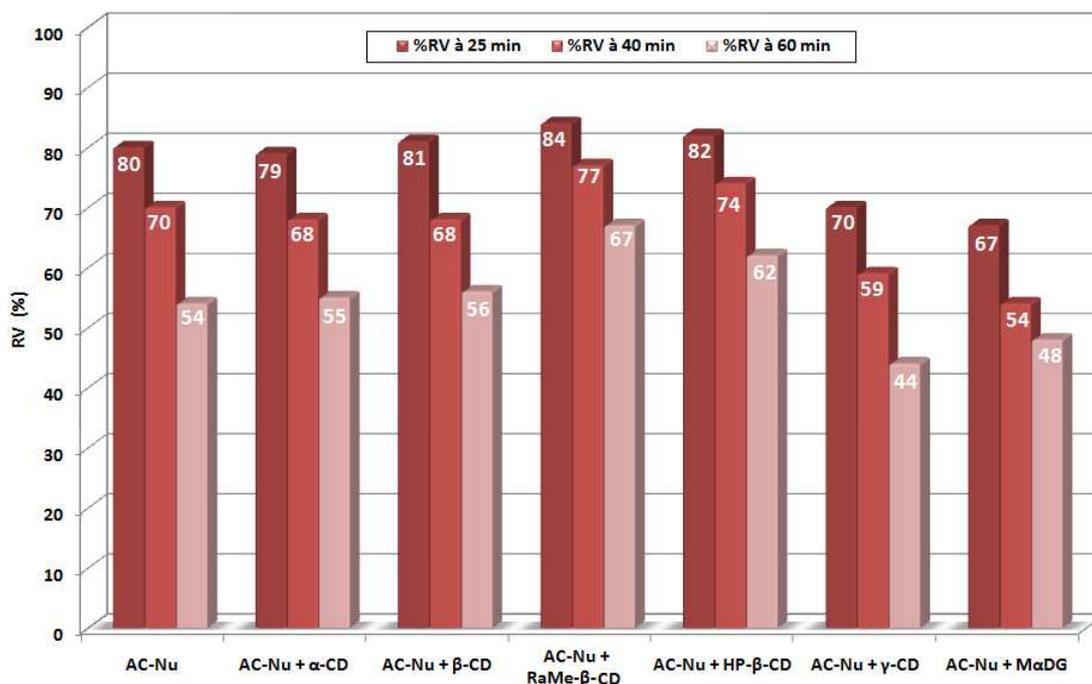


Figure 14 : Réduction de volatilité des suspensions de charbons actifs et cyclodextrines à 25, 40 et 60 minutes. Conditions expérimentales : 700 ppm C_6H_5Cl ; 100 mL.min⁻¹ N_2 ; 50 mg de charbon actif Nuchar WV-B ; 130 mL eau ; [CD] = 0,02 M (sauf 0,016 M pour la β -CD) ; 30°C.

III.4. Extension au cas d'un charbon actif microporeux.

L'étude suivante a été effectuée en présence du charbon actif Sorbonorit B3 essentiellement microporeux. La surface spécifique déterminée par adsorption de diazote vaut 1035 m²/g (cf. Chapitre II partie 2). Contrairement au charbon actif Nuchar WV-B qui présente majoritairement de la mésoporosité, nous avons montré que la microporosité du charbon actif Sorbonorit B3 rendait difficile l'adsorption des CDs car leur taille est du même ordre de grandeur que celles des pores. Pour rappel, la détermination des quantités de RaMe-

¹⁵⁴ H. Bricout, L. Caron, D. Bormann, E. Monflier, *Catal. Today*, **2001**, 66, 355.

¹⁵⁵ J. Cabou, H. Bricout, F. Hapiot, E. Monflier, *Catal. Commun.*, **2004**, 5 565.

¹⁵⁶ F.X. Legrand, M. Sauthier, C. Flahaut, J. Hachani, C. Elfakir, S. Fourmentin, S. Tilloy, E. Monflier, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, 303, 72.

β -CD adsorbées par gravimétrie tendait vers une teneur de $55 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (contre $375 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le CA Nuchar WV-B). Les cinétiques de piégeage des charbons actifs Sorbonorit B3 et Nuchar WV-B en présence de $0,01 \text{ M}$ de RaMe- β -CD sont présentées en figure 15. A titre indicatif, les cinétiques obtenues dans la solution aqueuse de CDs seule ont été également reportées.

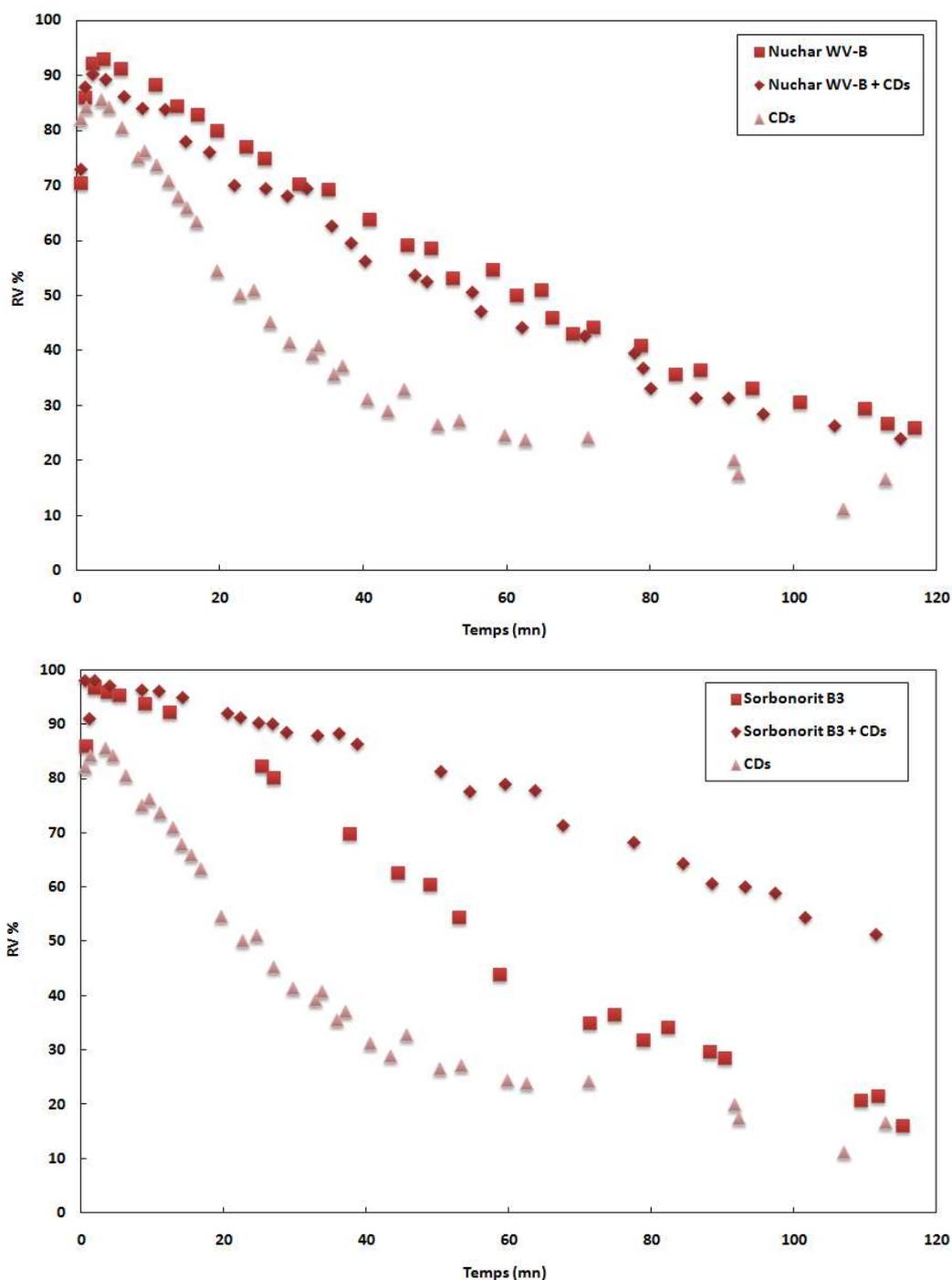


Figure 15 : Réduction de volatilité de suspensions de charbons actifs fonction du temps.

Conditions expérimentales : $700 \text{ ppm } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; $100 \text{ mL.min}^{-1} \text{ N}_2$; 50 mg de charbon actif ; 130 mL eau ; $[\text{RaMe-}\beta\text{-CD}] = 0,01 \text{ M}$; 30°C .

Dans un premier temps, le test référence sur le charbon actif Sorbonorit B3 seul montre dans les premières minutes réduction de volatilité de 97 %, ce qui confirme ses bonnes capacités d'adsorption, de part son caractère microporeux. Mais de manière plus intéressante l'ajout de CDs méthylées permet de prolonger de manière significative le piégeage du CB. Par exemple, après 100 minutes de test, la réduction de volatilité est encore de 55 %, comparativement à 25 % et 17 % pour le solide et la CD respectivement. En revanche, le même test réalisé sur le charbon actif Nuchar WV-B montre un tout autre comportement. Une légère diminution des capacités globales de piégeage est même mise en évidence.

Les différentes capacités de piégeage de ces deux types de charbons actifs en présence de CDs s'expliquent essentiellement par des états de surface différents. Contrairement au charbon actif Nuchar WV-B qui voit sa surface disponible largement affectée par l'adsorption des CDs, les interactions des CDs avec le charbon actif Sorbonorit B3 ne seraient pas suffisamment nombreuses pour perturber ses capacités d'adsorption initiale (conservation de la microporosité). **Dans ces conditions, l'association des phénomènes d'adsorption et de complexation est nettement plus efficace.**

L'ensemble de l'étude portant sur les capacités d'adsorption en lit fixe de matériaux à base de charbon actif et CDs nous a permis de démontrer **la capacité de piégeage des CDs une fois déposées sur un support, en comparaison avec le MoDG**. Nos résultats ont montré que les **CDs sont les plus performantes à faible teneur** ($70 \mu\text{mol.g}^{-1}$) afin d'éviter l'agrégation et l'inaccessibilité de la cavité hydrophobe. Néanmoins, pour les constantes de formation de complexes CD/COV inférieures à 40 M^{-1} , **les CDs ont engendré la perte de sites d'adsorption du charbon actif, qui n'ont pas totalement été remplacés par la formation de complexes d'inclusions**. En effet, le meilleur compromis a été mesuré avec le CB qui présentait une bonne affinité avec le support et les constantes de formation de complexes les plus élevées. En conséquence, nos analyses ont montré que les matériaux AC-Nu-70-CD n'étaient pas appropriés au piégeage de petites molécules telles que le MVC. En effet, dans le cas d'une faible masse moléculaire nos analyses ont montré que *i*) le COV était très peu adsorbé sur le charbon actif et *ii*) le COV présentait des constantes de formation avec les CDs faibles. Dans ces conditions, la présence de CDs sur la surface a entraîné une dégradation des capacités de piégeage du charbon actif par l'occupation des sites d'adsorption.

Dans l'étude visant à coupler les capacités d'adsorption des charbons actifs et les propriétés de reconnaissance moléculaires des CDs dans l'eau, nos analyses prouvent qu'il n'y a pas d'augmentation des capacités de piégeage à faibles teneurs. En effet, la dispersion du charbon actif Nuchar WV-B *via* l'adsorption des CDs n'est pas le facteur primordial pour augmenter les capacités de piégeage. En revanche, il a été montré qu'il était possible de coupler les phénomènes d'adsorption/absorption en excès de CDs modifiées (HP- β -CD et RaMe- β -CD) capables de **s'adsorber aux interfaces liquide/gaz, car ce phénomène favorise le transfert de matière entre la phase gaz et la phase liquide**. Finalement, des résultats encourageants ont été obtenus en présence d'un **charbon actif microporeux et de CDs méthylées** car celles-ci affectent peu la surface du solide adsorbant.

Toutefois, dans l'ensemble de notre étude visant à augmenter le pouvoir adsorbant des charbons actifs, nous avons toujours été **confronté aux très fortes capacités d'adsorption initiales du charbon actif Nuchar WV-B**. De manière intéressante nous avons constaté, dans notre procédé d'adsorption/absorption, qu'il permettait d'**augmenter les concentrations en composés hydrophobes en solution aqueuse**. L'ensemble de ces constatations nous a amené à tester les charbons actifs non modifiés dans une réaction de catalyse biphasique aqueuse, en ajoutant à la suspension solide un catalyseur organométallique hydrosoluble.

Chapitre IV
Utilisation de charbons actifs en tant qu'agents de transfert

« It's a long way to the top, If you wanna rock 'n' roll ».
Bon Scott [1946-1980]

Dans un contexte environnemental de plus en plus contraignant, le développement de procédés chimiques propres est devenu une priorité du monde de la recherche. Dans ces conditions, les procédés de catalyse biphasique aqueuse présentent l'avantage économique de **pouvoir séparer très facilement les produits de réaction du catalyseur et l'avantage écologique d'utiliser l'eau comme solvant**. Toutefois, la généralisation de ce procédé reste limitée par la faible solubilité des réactifs dans ce solvant.

Dans ce contexte et fort des constats de nos précédentes études, nous avons cherché à mettre à profit la capacité d'adsorption des charbons actifs afin d'améliorer le transfert de matière dans une réaction de catalyse biphasique aqueuse. Pour cela, nous avons envisagé de développer un procédé catalytique dans lequel le charbon actif permet de faciliter la rencontre entre le substrat et le catalyseur hydrosoluble dans une réaction test du laboratoire¹⁵⁷.

Après une courte partie bibliographique détaillant les principes de la catalyse biphasique aqueuse, nous étudierons la faisabilité d'un système utilisant le charbon actif comme agent de transfert de phase. Les effets des propriétés physico-chimiques des charbons actifs et des différents paramètres réactionnels seront étudiés dans notre réaction modèle. Par la suite, différentes expériences seront réalisées pour élucider le comportement du charbon actif dans ce système catalytique afin de proposer un raisonnement expliquant son rôle pendant la réaction.

¹⁵⁷ C. Binkowski, J. Cabou, H. Bricout, F. Hapiot, E. Monflier, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 215, 23.

Partie 1 : Apports des charbons actifs en catalyse biphasique aqueuse.

I. La catalyse biphasique aqueuse.

I.1. Avantages et inconvénients.

Si la catalyse homogène permet de réaliser des réactions intéressantes, tant sur le plan de l'activité que sur celui de la sélectivité, la récupération du catalyseur y est néanmoins délicate dans la mesure où celui-ci est dissous dans les produits au terme de la réaction. Les techniques de séparation sont alors complexes. Dans ce contexte, la catalyse organométallique biphasique aqueuse est une méthode élégante et respectueuse de l'environnement permettant de contourner ces difficultés en utilisant un solvant non toxique et non inflammable : l'eau. Le catalyseur est immobilisé dans la phase aqueuse par les ligands hydrosolubles ce qui offre le double avantage de permettre l'extraction facile du (des) produit (s) formé(s), par décantation et le recyclage de la phase catalytique^{158,159,160,161,162} (figure 1).

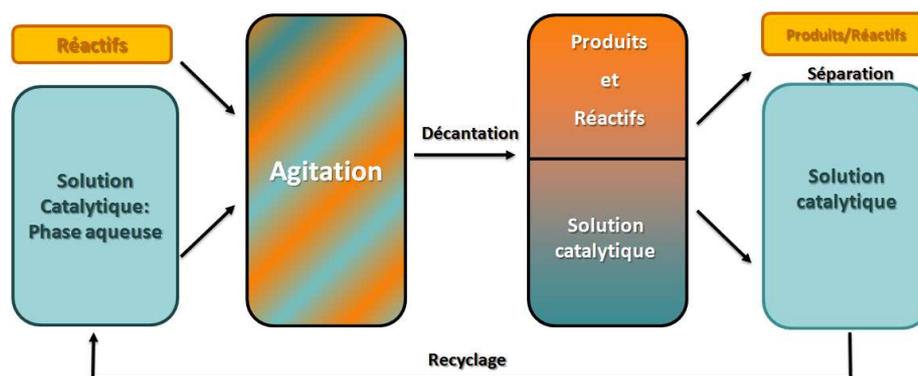


Figure 1. Principe de la catalyse biphasique aqueuse.

L'un des meilleurs exemples, d'un point de vue industriel, est le procédé Ruhrchemie-Rhône-Poulenc^{163,164} d'hydroformylation du propène en butyraldéhyde en présence de complexes de rodhium modifiés par le ligand hydrosoluble triphénylphosphine trisulfonée [TPPTS : $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$]. Cependant, bien que ce procédé soit approprié aux substrats hydrosolubles, il ne peut être généralisé aux cas des substrats hautement hydrophobes.

¹⁵⁸ W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1588.

¹⁵⁹ W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1524.

¹⁶⁰ B. Cornils, E. Wiebus, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1996**, 115, 211.

¹⁶¹ B. Cornils, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 143, 1.

¹⁶² S. Liu, J. Xiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 270, 1.

¹⁶³ B. Cornils, E. Wiebus, *Chemtech* **1995**, 25, 33.

¹⁶⁴ B. Cornils, E. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502,177.

En effet, lorsque la solubilité du substrat organique dans la phase aqueuse est trop faible, le transfert de matière entre les phases organique et aqueuse est insuffisant pour concevoir la moindre application industrielle.

1.2. Les solutions.

Pour pallier au problème de diffusion des réactifs entre les deux phases, plusieurs approches ont déjà été proposées dans la littérature dont les paragraphes suivants font une revue non exhaustive.

a) Ajout d'un cosolvant dans le milieu.

En modifiant la polarité de chacune des phases (phase aqueuse et phase organique), les cosolvants permettent d'augmenter le transfert de matière entre ces deux phases. Les cosolvants les plus utilisés sont le méthanol, l'éthanol, l'acétone, l'acétonitrile et le tétrahydrofurane. Néanmoins, en augmentant le transfert de matière, les cosolvants conduisent également à la solubilisation du catalyseur en phase organique, ce qui compromet le recyclage.

b) Utilisation de tensioactifs.

Les tensioactifs se placent à l'interface des deux phases liquides et sont susceptibles, au delà d'une certaine concentration (concentration micellaire critique), de former des micelles qui augmentent la solubilité du substrat hydrophobe en phase aqueuse. Toutefois, l'utilisation de tensioactifs conduit souvent, en fin de réaction, à la formation d'une émulsion stable qui empêche le recyclage de la phase aqueuse catalytique.

c) Catalyse de transfert de phase inverse ou catalyse interfaciale.

Le principe de ce type de catalyse consiste en l'utilisation d'un transporteur moléculaire, dont le rôle est de faciliter la rencontre entre le substrat se situant dans la phase organique et le catalyseur immobilisé dans la phase aqueuse. On trouve principalement les

calixarènes^{165,166} et les cyclodextrines^{167,168} avec lesquels le transport du substrat est gouverné par des processus de reconnaissance moléculaire. Dans le cas des CDs, il a été prouvé qu'un mécanisme de catalyse de transfert de phase inverse est préféré pour les substrats partiellement solubles dans l'eau (figure 2 A). En revanche, la réaction dans l'eau des substrats fortement hydrophobes est décrite comme se produisant selon un mécanisme de catalyse interfaciale (figure 2 B)¹⁶⁹.

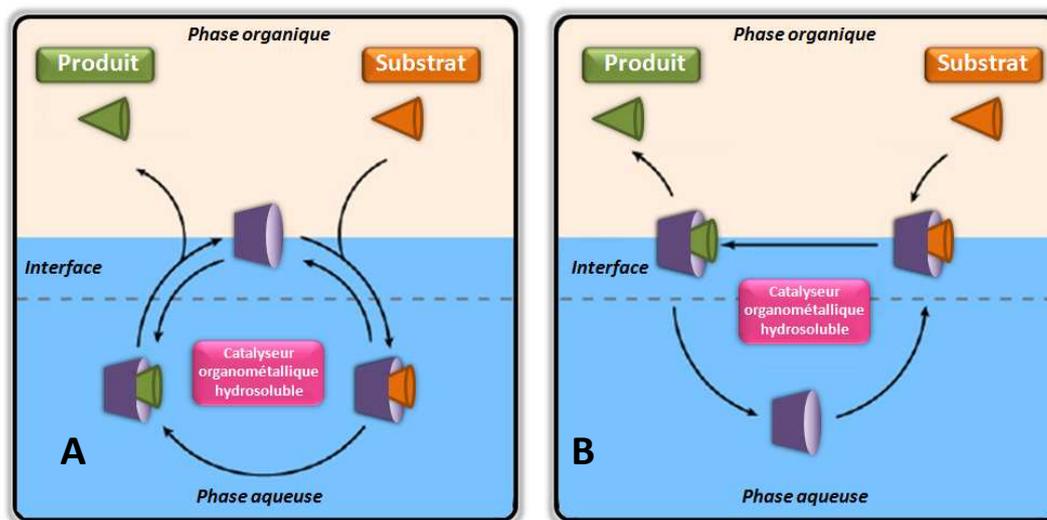


Figure 2. Principes de la catalyse biphasique aqueuse en présence de cyclodextrines.
(A) catalyse de transfert de phase, (B) catalyse interfaciale.

Parallèlement à leur application en catalyse biphasique, certaines CDs ont fait l'objet d'études spectroscopiques visant à mettre en évidence leurs interactions avec des systèmes catalytiques hydrosolubles. Par exemple, notre laboratoire a prouvé que lorsque la quantité de ligands introduite dans le milieu est supérieure à la quantité de CDs, une activité catalytique médiocre est obtenue. La formation d'un complexe d'inclusion entre la CD et la phosphine hydrosoluble rend le macrocycle moins disponible pour le substrat et diminue l'efficacité de transfert de matière entre les deux phases¹⁵⁷.

d) Hétérogénéisation du milieu.

Une stratégie attractive consiste à hétérogénéiser le milieu réactionnel *via* l'utilisation de matériaux poreux à grande surface spécifique. Dans ces procédés, la grande surface

¹⁶⁵ S. Shimizu, S. Shirakawa, Y. Sasaki, C. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1256.

¹⁶⁶ D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, L. Toupet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5810.

¹⁶⁷ E. Monflier, S. Tilloy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2959.

¹⁶⁸ S. Tilloy, F. Bertoux, A. Mortreux, E. Monflier, *Catal. Today*, **1999**, 48, 245.

¹⁶⁹ H. Bricout, F. Hapiot, A. Ponchel, S. Tilloy, E. Monflier, *Sustainability*, **2009**, 1, 924.

spécifique assure une grande interface entre l'espèce catalytique et les réactifs ce qui permet de compenser les limitations dues au transfert de masse, tout en facilitant la séparation des phases au terme de la réaction.

Dans la littérature, peu de ces procédés sont spécialement appliqués aux cas des catalyseurs solubles dans l'eau. L'exemple le plus répandu est celui de la catalyse de type SAP (Supported Aqueous-Phase catalysis) développé par Arhancet et coll.^{170,171,172}. Le principe est basé sur l'adsorption d'un fin film d'eau contenant le précurseur catalytique sur la surface d'un support poreux hydrophile comme la silice. Dans ce type de catalyse, il a été prouvé que le catalyseur immobilisé agit à l'interface des phases aqueuse/organique. Ainsi, les interactions entre les réactifs et le catalyseur sont favorisées par la grande interface liquide/liquide induite par la porosité du solide.

Bien que cette technique soit largement appliquée pour l'hydroformylation des oléfines^{173,174,175,176}, sa réussite peut être compromise par la difficulté à maintenir le catalyseur au sein du film aqueux. De plus, le contrôle du degré d'hydratation à l'intérieur des pores est un constant déficit. En effet, les travaux menés sur l'hydroformylation des oléfines montrent clairement que si la teneur en eau est trop élevée, on observe un déclin d'activité. Par exemple, Monflier et coll.¹⁷⁴ ont démontré que pour des substrats peu solubles dans l'eau (ex. propène ou acrylate de méthyle), les activités optimales étaient obtenues aux teneurs en eau faibles, c'est-à-dire quand les pores de la silice n'étaient pas totalement remplis.

Comparativement à la silice^{170-177,178} ou à un support minéral tel que le phosphate de calcium¹⁷⁹, l'utilisation de supports carbonés est bien moins étudiée dans ce type de catalyse. A notre connaissance, la seule étude détaillée traitant de l'utilisation combinée d'un charbon actif et d'un catalyseur métallique hydrosoluble stabilisé par des phosphines a été appliquée à

¹⁷⁰ J.P. Arhancet, M.E. Davis, J.S. Merola, B.E. Hanson, *J. Catal.*, **1990**, 121, 327.

¹⁷¹ J.P. Arhancet, M.E. Davis, B.E. Hanson, *J. Catal.*, **1991**, 129, 94

¹⁷² J.P. Arhancet, M.E. Davis, B.E. Hanson, *J. Catal.*, **1991**, 129, 100.

¹⁷³ I.T. Horváth, *Catal. Lett.*, **1990**, 6, 43.

¹⁷⁴ E. Monflier, G. Fremy, J.F. Carpentier, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1608.

¹⁷⁵ E. Monflier, G. Fremy, J.F. Carpentier, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1474.

¹⁷⁶ G. Fremy, E. Monflier, J.F. Carpentier, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Catal.*, **1996**, 162 339.

¹⁷⁷ Ph. Kalck, M. Dessoudeix, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 1185.

¹⁷⁸ U.J. Jáuregui-Haza, M. Dessoudeix, Ph. Kalck, A.M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today*, **2001**, 67, 297.

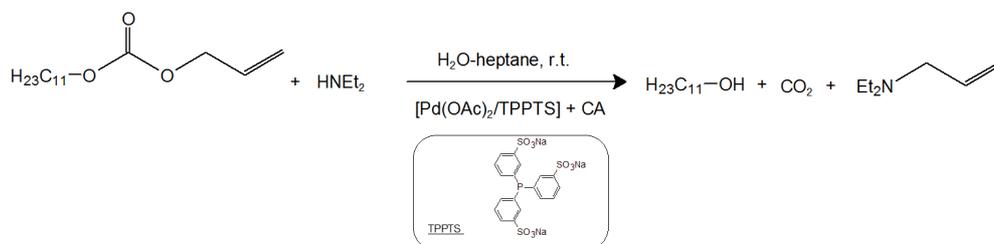
¹⁷⁹ M. Dessoudeix, U.J. Jáuregui-Haza, M. Heughebaert, A.M. Wilhelm, H. Delmas, A. Lebugle, Ph. Kalck, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 406.

l'hydroformylation de l'hexène¹⁸⁰. Dans cette étude, les auteurs ont proposé un mécanisme de type SAP, en rapport avec la forte dépendance de l'activité vis-à-vis de la teneur en eau (maximum d'activité constaté pour une teneur en eau de 2 % en masse par rapport au charbon actif).

Dans ce contexte et forts de nos précédentes études, nous avons cherché à tirer profit des capacités d'adsorption élevées des charbons actifs afin d'améliorer le transfert de masse de substrats hautement hydrophobes en catalyse biphasique aqueuse. En effet, bien que l'importance croissante des matériaux carbonés pour des applications environnementales soit maintenant largement identifiée, la possibilité d'employer le charbon actif comme promoteur du transfert de masse n'a étonnamment jamais été étudiée pour des applications en catalyse biphasique aqueuse. Pourtant, l'augmentation des quantités de composés hydrophobes dans l'eau par des suspensions aqueuses de charbons actifs a été décrite par Alper et coll. comme un effet de transport du charbon actif, au cours duquel une désorption partielle de l'espèce peut se produire en milieu aqueux⁸⁷. Ce phénomène semble donc prometteur pour faciliter sa rencontre avec un catalyseur hydrosoluble.

II. Résultats et discussion.

Pour explorer l'impact de la présence de charbons actifs en catalyse biphasique aqueuse, le clivage allylique a été choisi comme réaction modèle. Communément appelée réaction de Trost-Tsuji, le clivage allylique est une réaction classique de la catalyse homogène. Cette réaction est catalysée par le complexe Pd⁰(TPPTS)₃ décrit dans la littérature¹⁸¹ et généré à partir de l'acétate de palladium et d'un excès de TPPTS (9éq./Pd)¹⁸². Les études ont été réalisées avec le carbonate d'allyle et d'undécyle en tant que substrat modèle insoluble dans l'eau (annexe III).



Equation 1 : Réaction de clivage allylique du carbonate d'allyle et d'undécyle en présence de Pd⁰(TPPTS)₃.

¹⁸⁰ C. Disser, C. Muennich, G. Luft, *Appl. Catal. A*, **2005**, 96, 201.

¹⁸¹ W.A Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 389, 103.

¹⁸² C. Amatore, A Jutand, M.A. M'Barki, *Organometallics*, **1992**, 11, 3009-3013.

II.1. Le charbon actif, un nouvel agent de transfert de phase ?

a) Charbons actifs commerciaux.

Pour mettre en évidence les potentialités des charbons actifs dans la réaction de clivage allylique, l'étude suivante a été réalisée en présence des trois charbons actifs commerciaux précédemment décrits (cf. chapitre II, partie 2). Pour rappel, ils développent tous des surfaces spécifiques élevées mais des porosités différentes : le Sorbonorit B3 microporeux ($d_p = 2,0$ nm), le Norit SA-2 microporeux ($d_p = 2,4$ nm) et le charbon actif Nuchar WV-B micro et mésoporeux ($d_p = 3,1$ nm). La transformation du carbonate d'allyle et d'undécyle a été suivie en fonction du temps (figure 3).

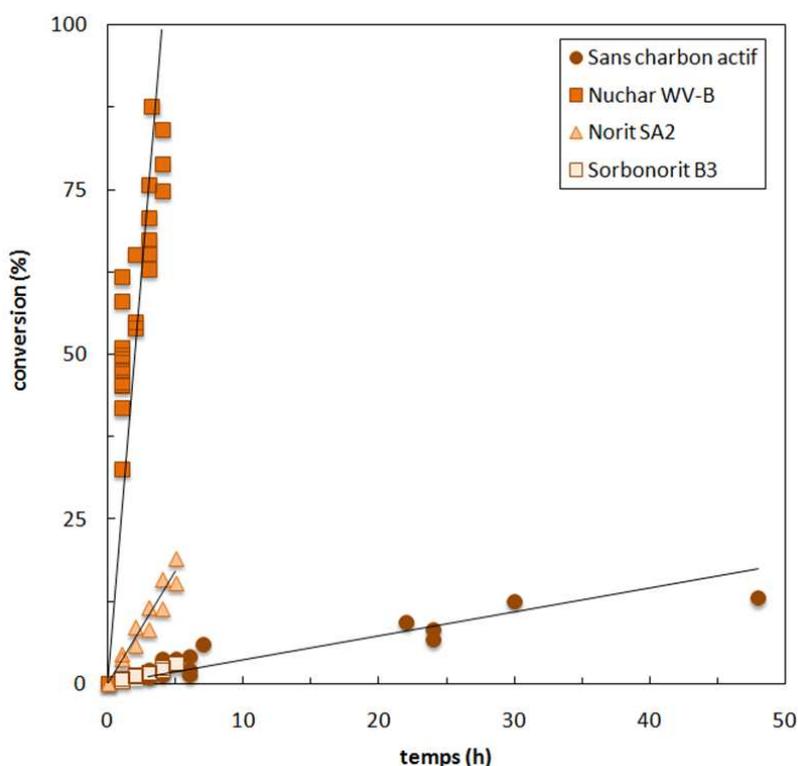


Figure 3. Influence de charbons actifs sur la vitesse de réaction de clivage allylique du carbonate d'allyle et d'undécyle.

Conditions expérimentales : 5 mg charbon actif ; 10,5 μmol $\text{Pd}(\text{OAc})_2$; 94,5 μmol TPPTS ; 2,0 g eau ; 0,64 mmol carbonate d'allyle et d'undécyle ; 1,28 mmol diéthylamine ; 0,32 mmol dodécane (étalon interne) ; 1,2 g heptane. Température ambiante ; 1250 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

En l'absence de charbon actif, la vitesse de transformation du carbonate d'allyle et d'undécyle en undécanol est très lente : la vitesse de réaction est de $4,5 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ce qui correspond à une conversion de 2 % obtenue en 3 heures. Cette faible activité est expliquée par la faible solubilité du substrat en phase aqueuse et confirme qu'il est nécessaire d'utiliser un agent de transfert.

Alors que le charbon actif Sorbonorit B3 ne présente aucun gain d'activité significatif, le support Norit SA-2 permet de multiplier la vitesse de réaction par un facteur environ égal à 7. Toutefois, le meilleur résultat est obtenu avec le solide Nuchar WV-B avec une réaction 83 fois plus rapide que sans transporteur !

b) Influence de l'agitation.

Il a été vérifié que le système étudié n'est pas en régime diffusionnel externe. Nous avons donc cherché à nous affranchir de l'influence de l'agitation pour la suite de l'étude (figure 4).

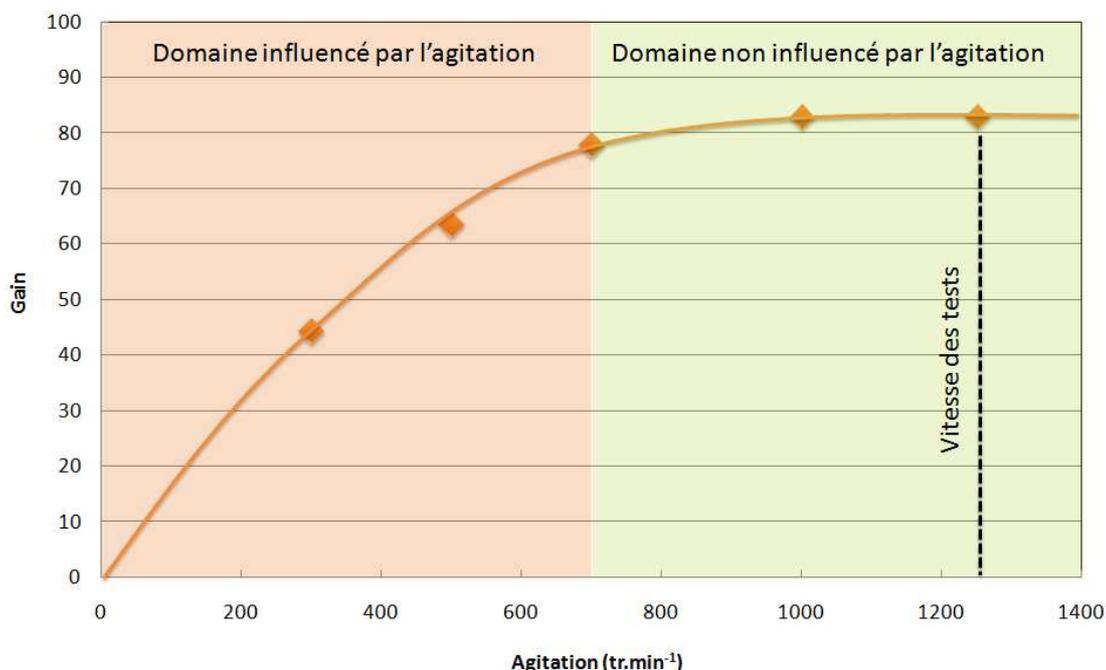


Figure 4. Influence de la vitesse d'agitation dans la réaction de clivage allylique du carbonate d'allyle et d'undécyle sur les gains d'activité en présence de Nuchar WV-B.

Conditions expérimentales : 5 mg Nuchar WV-B ; 10,5 μmol Pd(OAc)₂ ; 94,5 μmol TPPTS ; 2,0 g eau ; 0,64 mmol carbonate d'allyle et d'undécyle ; 1,28 mmol diéthylamine ; 0,32 mmol dodécane (étalon interne) ; 1,2 g heptane. Température ambiante.

La vitesse initiale de la réaction en présence de charbon actif Nuchar WV-B augmente proportionnellement avec la vitesse d'agitation de 0 à 700 tr.min⁻¹. Dans cette gamme d'agitation, la réaction est dans un régime diffusionnel externe : l'étape cinétiquement limitante est celle du passage du substrat hydrophobe de la phase organique vers la phase aqueuse qui contient le catalyseur. Le palier d'activité observé de 700 à 1250 tr.min⁻¹ correspond au domaine non limité par la diffusion externe. L'agitation sera donc par la suite de ce travail maintenue constante à 1250 tr.min⁻¹.

c) Validation du concept.

Nos premiers résultats semblent valider le fait que les charbons actifs Norit SA-2 et surtout le charbon actif Nuchar WV-B peuvent jouer le rôle d'agent de transfert de phase dans la réaction modèle de clivage allylique. Ce constat a été confirmé par l'étude de l'effet de la quantité de transporteur avec le charbon actif Nuchar WV-B. Les conversions observées après 30 minutes en présence de quantités croissantes de charbon actif ainsi que les gains d'activités correspondants sont présentés dans la figure suivante.

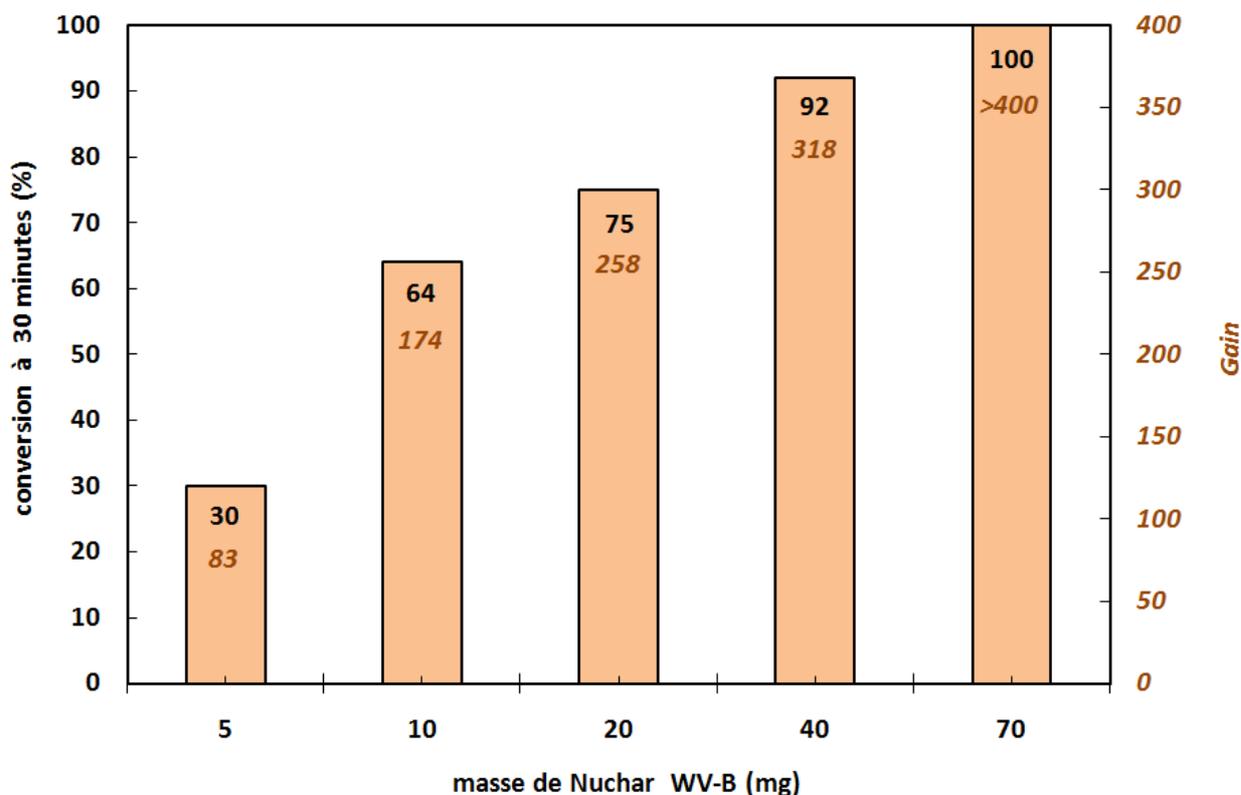


Figure 5. Influence de la quantité de charbon actif Nuchar WV-B sur les conversions et gains d'activité ^a en clivage allylique.

Conditions expérimentales : 10,5 μmol Pd(OAc)₂ ; 94,5 μmol TPPTS ; 2,0 g eau ; 0,64 mmol carbonate d'allyle et d'undécyle ; 1,28 mmol diéthylamine ; 0,32 mmol dodécane (étalon interne) ; 1,2 g heptane. Température ambiante ; 1250 tr.min⁻¹.

^a les gains d'activité correspondent au ratio des vitesses de réaction initiales déterminées à 60 min avec et sans charbon actif.

L'augmentation de la quantité de transporteur permet d'accroître proportionnellement la vitesse de réaction pour des masses inférieures à 10 mg. Au-delà, l'augmentation de la vitesse est moins nette car les conversions sont trop élevées (100 % de conversion à 30 minutes de réaction en présence de 70 mg de charbon actif).

En rapport avec les différentes porosités développées par nos charbons actifs, il a été prouvé que **les meilleurs résultats ont été obtenus avec le seul charbon actif présentant de la mésoporosité**. Ce constat peut être expliqué par une contrainte stérique due à la taille du carbonate d'allyle et d'undécyle, pour lequel la microporosité est inaccessible. En effet, la littérature relative au traitement de l'eau va parfaitement dans ce sens et montre que les charbons actifs proposant les plus larges tailles de pores sont préconisés pour l'adsorption de grosses molécules¹⁸³. De plus, les résultats relatifs à l'augmentation de la quantité de charbon actif montrent que **le taux de conversion global est commandé par les propriétés texturales du charbon actif** : sa surface spécifique et son volume poreux disponible. Néanmoins, dans le but de tirer avantage de la grande surface spécifique développée par les charbons actifs, un autre facteur important est à prendre en compte : l'impact des fonctions de surfaces.

II.2. Influence de la modification de surface du charbon actif.

Les meilleurs résultats ayant été obtenus en présence de Nuchar WV-B, nous avons entrepris une modification de surface de ce charbon actif afin d'étudier son impact sur les conversions catalytiques dans notre réaction. Avant de tester les différents solides en catalyse, nous les avons préalablement caractérisés.

a) Modification chimique du Nuchar WV-B.

Le charbon actif Nuchar WV-B a subi divers traitements à l'acide nitrique (HNO_3) puis les solides obtenus ont été caractérisés (tableau 1). La notation adoptée pour les différents solides préparés sera la suivante : AC-Nu-Hy, avec y correspondant à la concentration en mol.L^{-1} de la solution aqueuse de HNO_3 utilisée pour le traitement du solide.

En accord avec ce qui est généralement observé dans la littérature, le traitement à l'acide nitrique du charbon actif WV-B entraîne une augmentation des fonctions oxygénées de surface (tableau 1). Ainsi, plus le traitement est fort, plus le nombre de fonctions acides augmente. En conséquence, le charbon actif traité à la plus forte concentration (AC-Nu-H16, $[\text{HNO}_3] = 16 \text{ mol.L}^{-1}$, 1 heure à reflux) montre une acidité totale de $1421 \mu\text{mol.g}^{-1}$, ce qui correspond à une répartition des fonctions acides à 1,1 fonctions par nm^2 .

¹⁸³ M. Ahmedna, W.E. Marshall, R.M. Rao, *Bioresour. Technol.*, **2000**, 71, 103.

Tableau 1. Caractérisation physico-chimique des charbons actifs commerciaux et traités chimiquement ^a.

Charbon actif	Traitement	Temperature conditions	C _{HNO3}	S _{BET}	ξ ^c	Résultats de titration ^b (μmol.g ⁻¹)					
						(mol.L ⁻¹)	(m ² .g ⁻¹)	(mV)	Carboxyle	Lactone	Phénol
Sorbonorit B3	non	/	/	1224	-42,7	77	1	123	201	71	272
Norit SA-2	non	/	/	1207	-34,1	1	8	37	46	493	539
Nuchar WV-B	non	/	/	1575	-26,9	4	11	19	34	5	39
AC-Nu-H0,0001	oui	rt ^d	10 ⁻⁴	1540	-31,4	5	13	35	53	/	53
AC-Nu-H0,001	oui	rt ^d	10 ⁻³	1380	-32,8	10	10	70	90	/	90
AC-Nu-H0,01	oui	rt ^d	10 ⁻²	1286	n.d. ^e	50	20	151	221	/	221
AC-Nu-H0,1	oui	reflux	10 ⁻¹	917	-34,7	85	126	120	332	/	332
AC-Nu-H16	oui	reflux	16	776	-48,9	407	484	530	1421	/	1421

^a Conditions expérimentales du traitement : 5 g de charbon actif placés dans 50 mL une solution aqueuse d'acide nitrique à concentration connue pendant 1 heure.

^b Conditions expérimentales du titrage : 1 g de charbon actif placé dans 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique, de soude, de carbonate de sodium ou de bicarbonate de sodium à 0,05 M pendant 24 h puis filtré. 5 mL de chaque filtrat est titré par l'acide chlorhydrique ou la soude à 0,05 M en fonction du traitement initial.

^c Mesures de potential Zêta dans l'eau. Ecart type ±2 mV. Déterminées sur 3 essais.

^d Température ambiante.

^e Non déterminé.

En plus du changement dans la nature et la quantité de fonctions, le tableau 1 montre que la surface spécifique du Nuchar WV-B est également affectée par l'oxydation à l'acide nitrique. Cette diminution reflète l'altération de la surface par l'introduction de groupements oxygénés parfois en substitution d'atomes de carbone de la matrice carbonée¹⁸⁴.

Le tableau 1 présente également les valeurs de potentiel Zêta (ξ) mesurées en suspension aqueuse. Il est généralement postulé que pour des valeurs comprises entre + 30 mV et - 30 mV, les suspensions de particules sont considérées stables¹⁸⁵. Dans le cas du Nuchar WV-B non traité, le potentiel Zêta est le plus faible de toute la série (en valeurs absolue). De manière intéressante, nos résultats montrent que la tendance des valeurs de potentiel Zêta suit la tendance du nombre de sites acides de surface des charbons actifs selon Nuchar WV-B < AC-Nu-H0,0001 < AC-Nu-H0,001 < Norit SA-2 \approx AC-Nu-H0,1 < Sorbonorit B3 < AC-Nu-H16. Ces résultats peuvent clairement être reliés au caractère hydrophile croissant de la surface du charbon actif quand la densité des fonctions acides augmente, menant à l'affinité croissante entre la surface du matériau et l'eau.

D'autres évidences de l'augmentation des quantités de fonctions de surface après traitement ont été mises en lumière par des analyses spectroscopiques IRTF (figure 6).

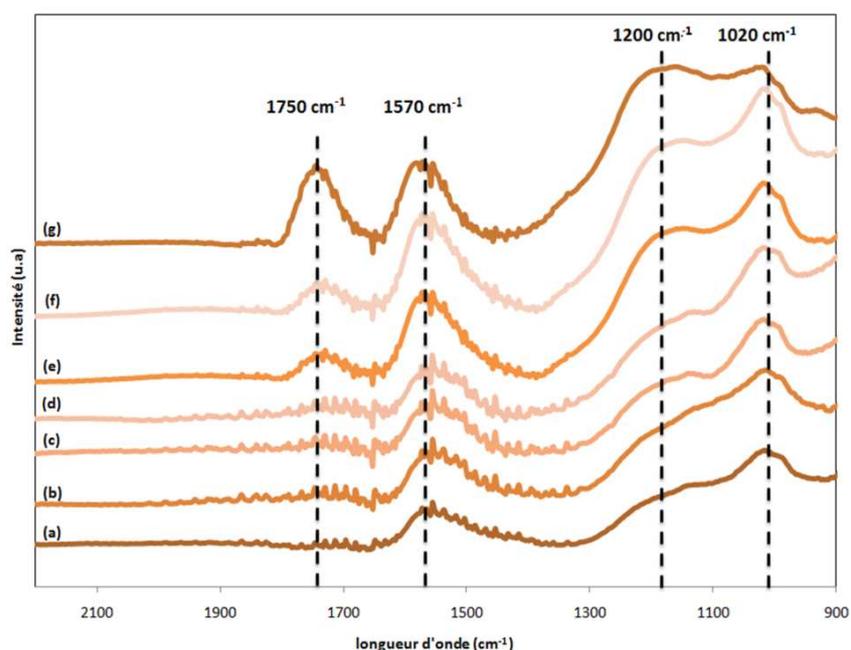


Figure 6. Effets de la modification par oxydation du charbon actif en IRTF. (a) charbon non traité et traité à différentes concentrations en acide nitrique, (b) 0,0001 ; (c) 0,001 ; (d) 0,01 ; (e) 0,1 et (f) 16 mol L⁻¹.

¹⁸⁴ A.A. El-Hendawy, *Carbon*, **2003**, 41, 713.

¹⁸⁵ T.M. Riddick, *Control of Colloid Stability through Zeta Potential*, Livingston Publishing Company, Wynnewood, Pennsylvania, **1968**, p. 372.

Le spectre du charbon actif Nuchar WV-B non modifié présente des faibles bandes d'absorption à 1570, 1200 et 1020 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ ou $\nu(\text{C}-\text{O})$)^{32,33,57,58,64}. Avec le traitement acide, toutes ces bandes sont amplifiées et l'on voit apparaître une bande supplémentaire à 1750 cm^{-1} caractéristique de l'apparition de groupements carboxyles et lactones sur la surface du charbon actif¹⁸⁶.

b) Utilisation des charbons actifs traités en catalyse.

L'ensemble des matériaux synthétisés ont été testés dans notre réaction témoin. Les résultats obtenus avec les charbons actifs commerciaux ont également été référencés à titre de comparaison (tableau 2).

Tableau 2. Réaction de clivage allylique du carbonate d'allyle et d'undécyle en présence de charbon actif^a.

Entrée	Charbon actif	Vitesse initiale ($\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) ^b	Gain	Vitesse réaction ($\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\mu\text{mol}_{(\text{Pd})}^{-1}\text{m}^{-2}$) ^d	Conversion (%) ^e
1	/	3,7	/	/	2,5
2	Sorbonorit B3	3,5	0,9	0,05	2,3
3	Norit SA-2	25,2	6,8	0,40	13
4	Nuchar WV-B	307	83	3,7	79
5	AC-Nu-H0.0001	262	71	3,2	56 ^f
6	AC-Nu-H0.001	210	57	2,9	50 ^f
7	AC-Nu-H0.01	21,0	5,7	0,3	10,5
8	AC-Nu-H0.1	5,3	1,4	0,1	3,3
9	AC-Nu-H16	0	/	0	0 ^g
10 ^h	AC-Nu-H16	/	/	/	100 ^f

^a Conditions expérimentales : 5 mg charbon actif ; 10,5 $\mu\text{mol Pd}(\text{OAc})_2$; 94,5 $\mu\text{mol TPPTS}$; 2,0 g eau ; 0,64 mmol carbonate d'allyle et d'undécyle ; 1,28 mmol diéthylamine ; 0,32 mmol dodécane (étalon interne) ; 1,2 g heptane. Température ambiante ; 1250 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

^b Défini comme le nombre de micromoles de carbonate d'allyle et d'undécyle converti après 1 h de test.

^c Les gains d'activité correspondent au ratio des vitesses de réaction initiales avec et sans charbon actif.

^d Défini comme le nombre de micromoles de carbonate d'allyle et d'undécyle converti après 1 h de test par micromoles de palladium et par m^2 (basé sur la surface BET).

^e Conversion (en %) après 4 h de test, sauf ^f après 2 h et ^g après 7 h.

^h Test 9, immédiatement suivi d'un ajout de 100 mg de $\text{RaMe}-\alpha\text{-CD}$.

¹⁸⁶ S. Biniak, M. Pakula, G.S. Szymański, A. Swiatkowski, *Langmuir*, 1999, 15, 6117.

Nos analyses soulignent tout d'abord le fait que le charbon actif Nuchar WV-B non traité (entrée 3) reste de loin le plus efficace dans la réaction de clivage. En revanche, les expériences menées en présence de Nuchar WV-B oxydés (entrées 5 à 9) révèlent une importante diminution linéaire de la vitesse de réaction initiale pour les quantités de fonctions acides comprises entre 0 et 220 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (figure 7).

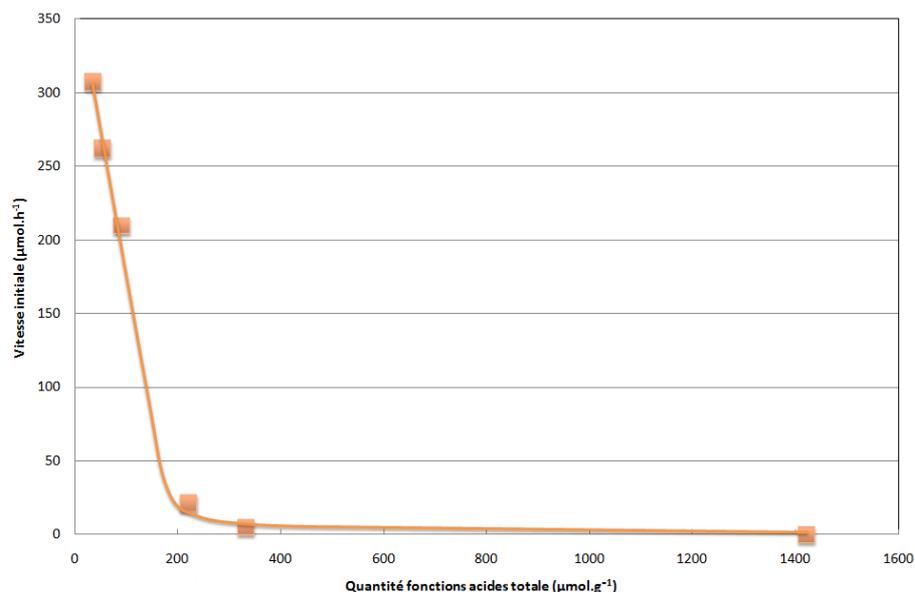


Figure 7. Effet de la fonctionnalisation de surface du charbon actif Nuchar WV-B sur les vitesses initiales de clivage allylique du carbonate d'allyle et d'undécyle.

Ce comportement est relié au fait que les différents traitements acides mènent progressivement à des surfaces plus fonctionnalisées et donc plus polaires et hydrophiles, ce qui a pour conséquence de diminuer l'affinité de la surface avec le substrat hydrophobe. Cette interprétation est en accord avec des études traitant de la chimie de surface des charbons actifs et son effet sur l'adsorption des polluants organiques^{69,187}.

Toutefois, nos analyses attestent que les traitements acides n'entraînent aucune dégradation de l'espèce catalytique active, comme le montre les tests successifs 9 et 10. Alors qu'aucune activité n'est mesurée lors de l'utilisation du AC-Nu-H16 (entrée 9), un rétablissement complet de l'activité est obtenu après une simple addition d'un agent de transfert de masse bien connu pour cette réaction (RaMe- α -CD, entrée 10).

A ce stade de l'étude, l'ensemble de nos analyses montrent **que deux facteurs importants peuvent expliquer les meilleurs résultats catalytiques en présence de Nuchar**

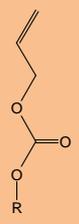
¹⁸⁷ C.O. Ania, B. Cabal, C. Pevida, A. Arenillas, J.B. Parra, F. Rubiera, J.J. Pis, *Water Research*, **2007**, 41, 333.

WV-B. Le premier est la **distribution des tailles de pores, qui doit être adéquate pour adsorber l'espèce visée.** En effet, nous avons précédemment démontré que le charbon actif Nuchar WV-B possédait la plus large distribution des tailles de pores avec notamment une gamme de porosité comprise entre 2 et 20 nm qui permettait une meilleure diffusion du substrat. Le deuxième facteur est la **quasi absence de fonctions oxygénées sur la surface.** En effet, les tests menés en présence de Nuchar WV-B oxydés ont montré clairement une diminution de l'activité sans détérioration du catalyseur. **Ces conclusions expliquent les résultats obtenus avec le Norit SA-2 et surtout le Sorbonorit B3 pour lesquels le transfert de masse est gêné par les pores trop étroits et les fonctionnalisations de surface plus importantes.**

II.3. Influence de l'hydrophobie du substrat.

Les résultats très satisfaisants obtenus avec le système catalytique Pd/TPPTS/Nuchar WV-B dans la réaction de clivage du carbonate d'allyle et d'undécyle nous ont amené à étendre l'étude à d'autres substrats portant une chaîne aliphatique de longueur différente (C4 à C16). L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 3.

Tableau 3. Influence de la longueur de chaîne dans la réaction de clivage allylique en présence de Nuchar WV-B ^a.

Entrée		Vitesse initiale sans charbon actif	Vitesse initiale avec charbon actif	Gain ^c	Conversion
		($\mu\text{mol.h}^{-1}$) ^b	($\mu\text{mol.h}^{-1}$) ^b		(%) ^d
1	C ₄ H ₉	628	630	1.0	100
2	C ₈ H ₁₉	40	433	11	68
3	C ₁₀ H ₂₁	12	326	26	51
4	C ₁₁ H ₂₃	0.35	307	83	48
5	C ₁₆ H ₃₃	0,06	280	467	44

^a Conditions expérimentales : 5 mg Nuchar WV-B ; 10,5 $\mu\text{mol Pd(OAc)}_2$; 94,5 $\mu\text{mol TPPTS}$; 2,0 g eau ; 0,64 mmol carbonate d'allyle ; 1,28 mmol diéthylamine ; 0,32 mmol dodécane (étalon interne) ; 1,2 g heptane. Température ambiante ; 1250 tr.min⁻¹.

^b Défini comme le nombre de micromoles de carbonate d'allyle converti après 1 h de test.

^c Les gains d'activité correspondent au ratio des vitesses de réaction initiales avec et sans charbon actif.

^d Conversion (en %) en présence de charbon actif après 1 h de test.

Nos résultats expérimentaux montrent que plus la chaîne alkyle est longue, plus la contribution du Nuchar WV-B comme agent de transfert de phase est marquée (figure 8). En accord avec les réactions limitées par le transfert de phase, ces résultats sont directement reliés à la solubilité des substrats dans l'eau. En effet, plus la chaîne alkyle est longue, plus le carbonate est hydrophobe et réagit donc lentement en l'absence de transporteur. Ainsi, le meilleur gain d'activité est obtenu avec le carbonate d'allyle et d'hexadécyle (entrée 5, tableau 3) tandis qu'aucune contribution n'est observée pour le substrat présentant la chaîne alkyle la plus courte (entrée 1). Dans ce dernier cas, il n'y a aucune limitation de transfert de masse car le carbonate d'allyle et de butyle est partiellement soluble dans l'eau. **Ces résultats sont donc caractéristiques d'un cas de catalyse de transfert de phase.**

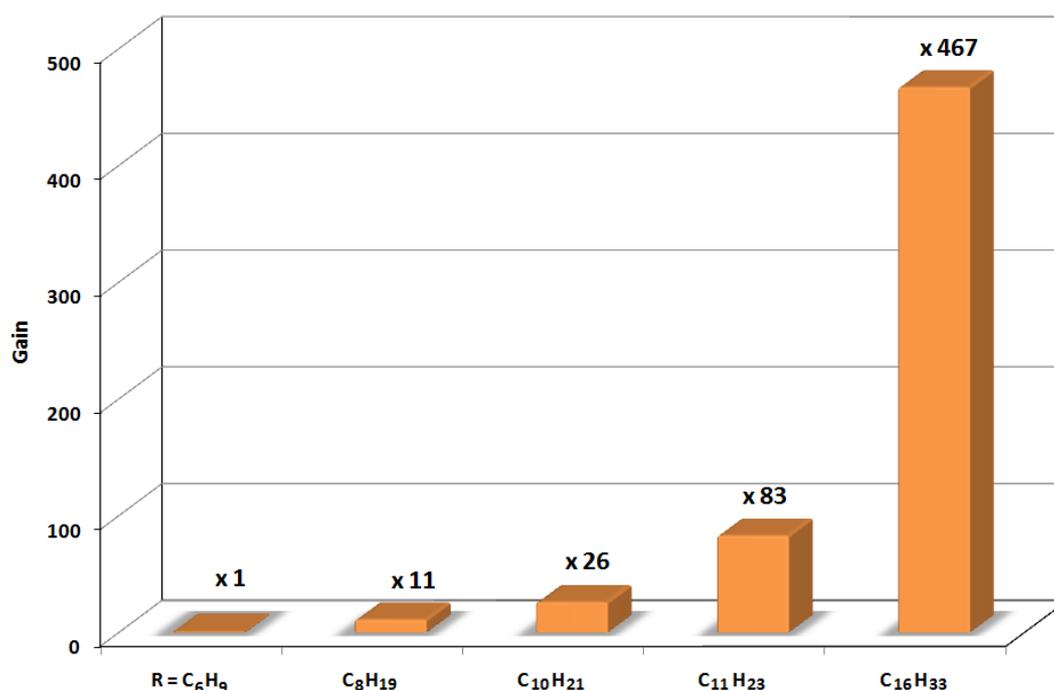


Figure 8. Influence de la longueur de chaîne sur les gains d'activité dans la réaction de clivage allylique en présence de Nuchar WV-B.

Conditions expérimentales : 5 mg Nuchar WV-B ; 10,5 μ mol Pd(OAc)₂ ; 94,5 μ mol TPPTS ; 2,0 g eau ; 0,64 mmol carbonate d'allyle et d'undécyle ; 1,28 mmol diéthylamine ; 0,32 mmol dodécane (étalon interne) ; 1,2 g heptane. Température ambiante ; 1250 tr.min⁻¹.

Au final, l'ensemble des résultats précédents peuvent être rationalisés en termes de capacités d'adsorption entre le charbon actif et les substrats. Les plus hautes performances obtenues avec le Nuchar WV-B sont reliées à sa capacité plus élevée à transférer les substrats à longue chaîne de la phase organique vers la phase aqueuse, par des processus d'équilibre d'adsorption/désorption favorables. Néanmoins, le rôle exact du charbon actif vis-à-vis de la réaction de clivage allylique menée en conditions biphasiques n'est pas totalement établi.

II.4. Influence de la teneur en eau.

Pour combler cette lacune, l'influence de la teneur en eau a été étudiée (figure 9) puisqu'elle est l'un des paramètres les plus importants permettant de différencier la catalyse de type SAP de la catalyse biphasique. Dans cette optique, notre choix s'est porté sur l'utilisation du Nuchar WV-B proposant les caractéristiques les plus efficaces dans la réaction étudiée.

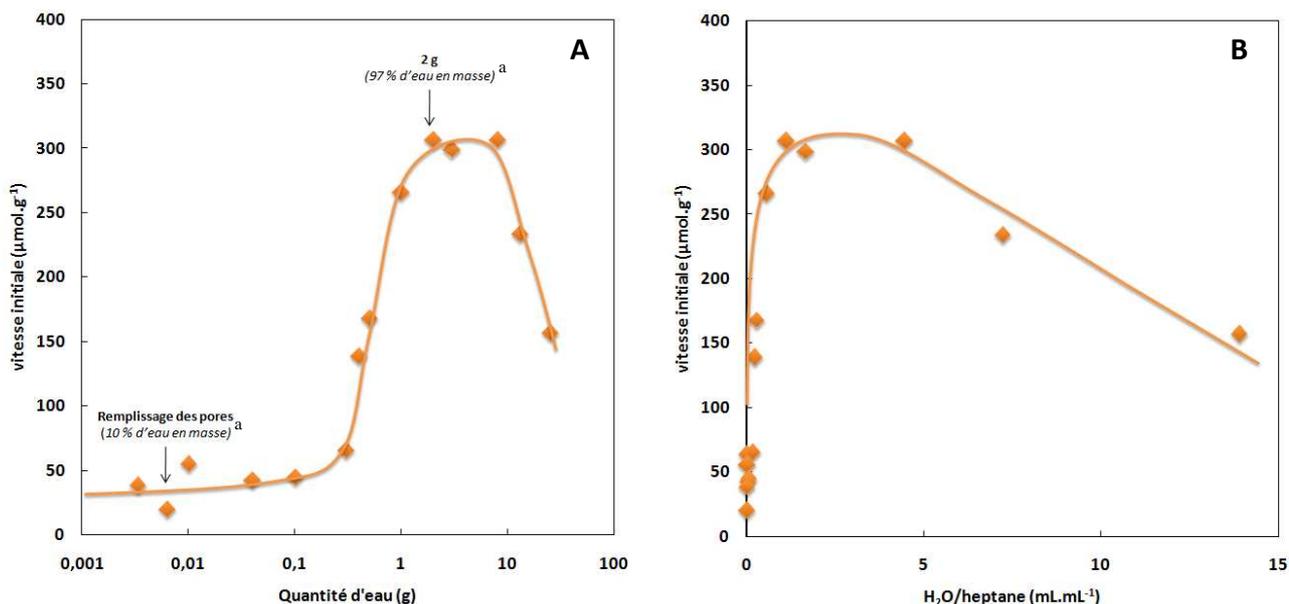


Figure 9. Influence du volume d'eau sur la vitesse de réaction de clivage allylique en présence de Nuchar WV-B.

(Volume poreux du charbon actif Nuchar WV-B = $1,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Conditions expérimentales : 5 mg Nuchar WV-B ; $10,5 \text{ } \mu\text{mol Pd(OAc)}_2$; $94,5 \text{ } \mu\text{mol TPPTS}$; $0,64 \text{ mmol}$ carbonate d'allyle et d'undécyle ; $1,28 \text{ mmol}$ diéthylamine ; $0,32 \text{ mmol}$ dodécane (étalon interne) ; $1,2 \text{ g}$ heptane. Température ambiante ; $1250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$.

^a La teneur en eau a été calculée de la façon suivante : Teneur en eau (%) = $100 \times (\text{masse eau} / \text{masse de la suspension catalytique (eau} + \text{Pd(OAc)}_2 + \text{TPPTS} + \text{Nuchar WV-B)})$. Dans notre teste référence, les 2 g eau correspondent ainsi à 97 %.

De façon très claire, l'évolution de l'activité initiale en fonction de la teneur en eau (figure 9 A) est totalement différente de celle généralement observée dans les procédés de catalyse de type SAP¹⁷⁰⁻¹⁷⁸. Cette affirmation est expérimentalement appuyée par le fait que dans notre cas, aucun optimum n'est observé pour une teneur en eau proche du volume poreux (10 % massique en eau). En effet, lorsque la quantité d'eau est comprise entre 0 et 0,1 g, la vitesse initiale reste faible et constante ($50 - 60 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$). Ce comportement pourrait indiquer un manque de mobilité pour le catalyseur hydrosoluble et par conséquent expliquer les faibles activités. De plus, la vitesse initiale maximale est obtenue loin du remplissage des pores (97 % contre 10 %), indiquant que seule une grande quantité d'eau peut assurer une interface élevée entre les deux phases.

Le tracé de l'activité catalytique initiale en fonction du ratio du volume d'eau sur celui d'heptane (figure 9 B) montre que les conditions catalytiques optimales sont obtenues pour des ratios compris entre 1/1 et 5/1. Nos analyses montrent que dans notre système triphasique, la compétitivité de l'eau avec les composés hydrophobes joue un rôle crucial sur les équilibres d'adsorption des réactifs. Ces quantités d'eau importantes pourraient faciliter la présence du catalyseur à proximité du support hydrophobe ce qui pourrait favoriser en contre balancement l'adsorption des réactifs hydrophobes.

Néanmoins, en présence de quantités d'eau trop importantes (> 10 g), la dilution du milieu entraîne une probabilité de rencontre des réactifs plus faible qui se traduit par une diminution de la vitesse réactionnelle.

III.5. Influence de la quantité de catalyseur.

Afin d'approfondir la compréhension des réactions biphasiques aqueuses menées en présence de charbon actif, nous avons étudié l'influence de la quantité de catalyseur (Pd/TPPTS : 1/9) vis à vis d'une quantité constante de Nuchar WV-B sur les résultats catalytiques (figure 10). Ainsi, si la réaction de clivage allylique du carbonate d'allyle et d'undécyle est limitée par une étape du cycle catalytique (cf. annexe III), sans aucune autre limitation (transfert de masse ou agitation), une modification de la quantité de catalyseur doit influencer proportionnellement les vitesses réactionnelles.

Contrairement à nos attentes, un comportement atypique est obtenu en augmentant la quantité de complexe. En effet, on constate qu'au-dessus de 5 μ mole de palladium, la vitesse de réaction initiale devient totalement indépendante de la concentration en palladium dans le milieu. **Ce comportement suggère que seule une partie du catalyseur est actif pendant la catalyse**¹⁸⁸.

Toutefois, on remarque qu'en dessous de 5 μ mol, une augmentation brutale de l'activité est mesurée. Ces résultats s'expliquent par une extraction du palladium par le nucléophile de la réaction : la diéthylamine. Ce phénomène est favorisé quand le rapport de HNEt₂/TPPTS est supérieur à 30.

¹⁸⁸ Ce point sera à nouveau discuté dans la deuxième partie de ce chapitre.

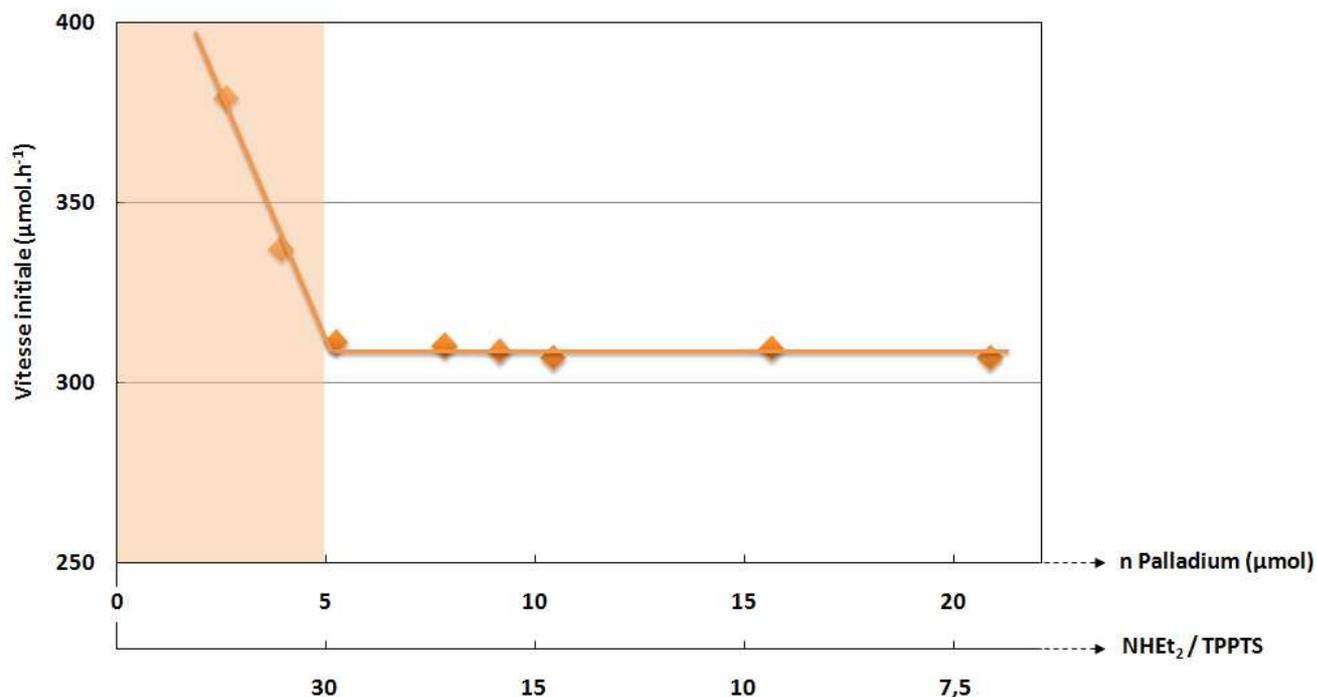


Figure 10. Influence la quantité de catalyseur sur la vitesse de réaction de clivage allylique.

Conditions expérimentales : 5 mg Nuchar WV-B ; 2,0 g eau ; 0,64 mmol carbonate d'allyle et d'undécyle ; 1,28 mmol diéthylamine ; 0,32 mmol dodécane (étalon interne) ; 1,2 g heptane. Température ambiante ; 1250 tr.min⁻¹.

Dès lors, se comportement peut s'expliquer par un changement de l'espèce catalytique par compétition entre les ligands hydrophiles et hydrophobes ce qui mène à l'extraction de palladium de la phase aqueuse vers la phase organique (équation 2). Cette interprétation a en effet déjà été mise en évidence par Riermeier dans des réactions de couplage de Heck et Suzuki¹⁸⁹.



Equation 2. Extraction du palladium par compétition entre les ligands hydrophiles (TPPTS) et hydrophobes (HNEt₂).

II.6. Evaluation des performances de catalyseurs métalliques supportés.

Les résultats précédents obtenus avec le système catalytique Pd/TPPTS/Nuchar WV-B dans notre réaction nous ont amené à vérifier les potentialités de catalyseurs métalliques supportés. Les différents résultats obtenus en présence de Pd/C commercial et en présence de nanoparticules de Pd(0) déposées sur le charbon actif Nuchar WV-B sont présentés dans le tableau 4.

¹⁸⁹ M. Beller, T.M. Riermeier, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6535.

Tableau 4. Utilisation de catalyseurs métalliques supportés dans la réaction de clivage allylique ^a.

Entrées	Agent de transfert	Source de palladium	TPPTS	Vitesse initiale	Conversion
				avec charbon actif	
				($\mu\text{mol.h}^{-1}$) ^b	(%) ^c
1	Nuchar WV-B	Pd(TPPTS) ₃	Oui	307	79
2	Pd/C ^d	Pd/C ^d	Non	0	0 ^f
3	Nuchar WV-B	Pd(0) NPs ^e	Non	0	0 ^f
4	Pd/C ^d	Pd/C ^d	Oui	18	11,1
5	Nuchar WV-B	Pd(0) NPs ^e	Oui	7	4,1

^a Conditions expérimentales : 5 mg de charbon actif ; 10,5 μmol de Pd ; 94,5 μmol TPPTS ; 2,0 g eau ; 0,64 mmol carbonate d'allyle ; 1,28 mmol diéthylamine ; 0,32 mmol dodécane (étalon interne) ; 1,2 g heptane. Température ambiante ; 1250 tr.min^{-1} .

^b Défini comme le nombre de micromoles de carbonate d'allyle converti après 1 h de test.

^c Conversions (%) après 4 h de test sauf ^f après 24 h.

^d Catalyseur commercial Pd/C (9 %, Acros Organics) dont la teneur en palladium a été vérifiée par analyse élémentaire au Laboratoire Central d'Analyse du CNRS (Vernaison).

^e Nanoparticules de palladium (0) déposées sur charbon actif Nuchar WV-B. Le protocole de synthèse est le suivant : le borohydrure de sodium solide (25 μmol) est ajouté à une solution aqueuse de 20 mL de Na_2PdCl_4 (10,5 μmol). La réduction se produit instantanément et est caractérisée par un changement de couleur de jaune au noir. Après 24 h, cette suspension est ensuite mise au contact du Nuchar WV-B (5 mg). L'ensemble est maintenu sous vive agitation pendant 24 h. Le solide obtenu est filtré et lavé abondamment à l'eau.

Nos analyses soulignent tout d'abord le fait que le charbon actif Nuchar WV-B dans nos conditions classiques de test (entrée 1) reste de loin le plus efficace dans la réaction de clivage. En revanche, aucune activité n'est mesurée en présence des deux catalyseurs métalliques supportés (entrées 2 et 3) même après 24 heures de réaction. Ce premier constat montre que nous ne sommes pas en présence d'une réaction de catalyse hétérogène dans laquelle l'espèce active serait du palladium (0) adsorbé sur la surface du charbon actif.

En effet, ces catalyseurs se révèlent être actifs en présence de TPPTS (entrées 4 et 5). La phosphine présente dans le milieu favorise le leaching du palladium adsorbé, ce qui permet la formation du complexe Pd(TPPTS)₃ en solution. Ce comportement a tout d'abord été confirmé par l'apparition d'une coloration jaunâtre de la phase aqueuse (couleur caractéristique de la présence de Pd(TPPTS)₃ en solution). De plus, des analyses RMN ³¹P{¹H} ont clairement fait apparaître la présence du catalyseur en solution (résultats non présentés).

II.7. Recyclabilité du système.

Finalement, la recyclabilité de notre système catalytique a été évaluée, en utilisant le carbonate d'allyle et d'undécyle comme substrat référence. Au terme des cycles catalytiques, les deux phases ont été séparées. Pour cela, la phase organique a été retirée par un transfert sous atmosphère inerte *via* une canule et remplacée par une nouvelle phase organique contenant le carbonate d'allyle et d'undécyle. L'opération a été répétée 4 fois de suite (figure 11).

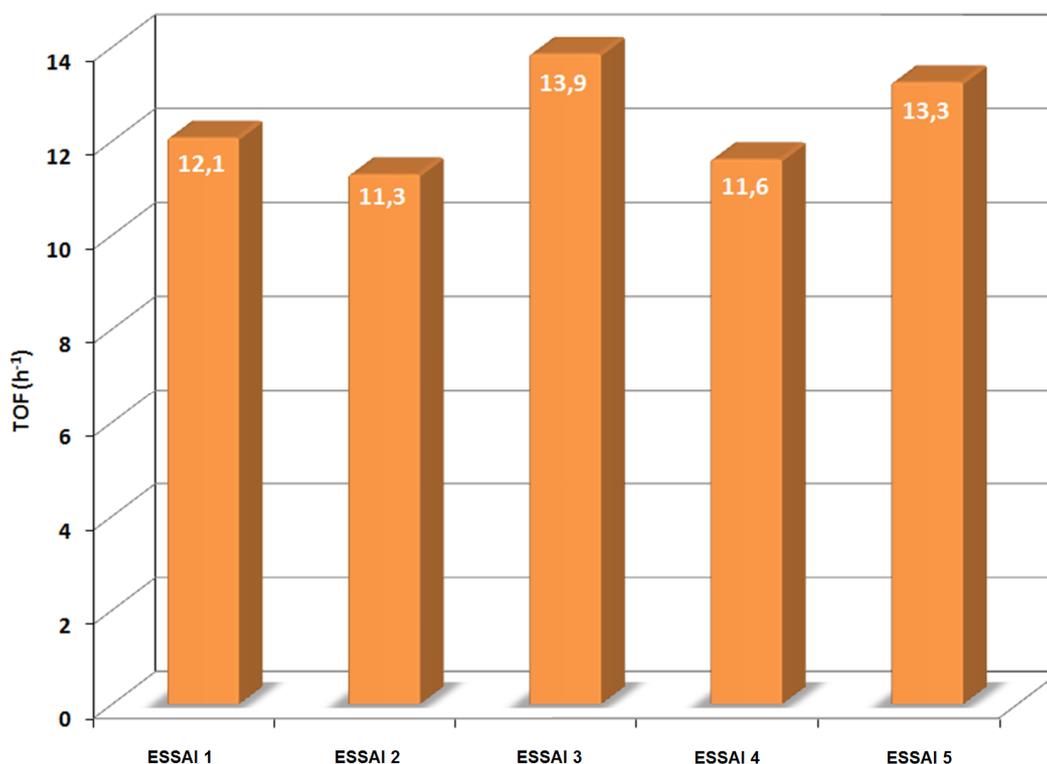


Figure 11. Recyclage du système catalytique Pd(TPPTS)₃/Nuchar WV-B dans la réaction de clivage allylique du carbonate d'allyle et d'undécyle exprimé en Turn Over Frequency ^a.

Conditions expérimentales : 5 mg Nuchar WV-B ; 10,5 μmol Pd(OAc)₂ ; 94,5 μmol TPPTS ; 2,0 g eau ; 0,64 mmol carbonate d'allyle et d'undécyle ; 1,28 mmol diéthylamine ; 0,32 mmol dodécane (étalon interne) ; 1,2 g heptane. Température ambiante ; 1250 tr.min⁻¹.

^a Le TOF est définie comme le nombre de mole de carbonate d'allyle et d'undécyle converti par mole de palladium par heure.

A la vue de ces résultats, aucune perte d'activité n'a été constatée après 4 recharges consécutives. Le temps nécessaire afin d'obtenir 100 % de conversion a été estimé à 4,6 heures en moyenne, pour les 5 tests. Ce résultat permet d'établir un TOF (Turn Over Frequency) en moyenne de 12,5 h⁻¹, ce qui veut dire qu'une mole de catalyseur permet de convertir 12,5 moles de carbonate d'allyle et d'undécyle par heure. Ainsi, ces résultats montrent clairement que **nous sommes en présence d'un système stable et recyclable.**

II.8. Synthèse des résultats.

Dans la première partie de notre quatrième chapitre, nous avons cherché à tirer profit des capacités d'adsorption élevées des charbons actifs afin d'améliorer le transfert de masse de substrats hautement hydrophobes en catalyse biphasique aqueuse. Il a été prouvé que cette **application originale était rendue possible en présence de charbons actifs mésoporeux et très faiblement fonctionnalisés, dans la réaction de Trost-Tsuji catalysée par un système palladium ligandé par la triphénylphosphine trisulfonée**. En outre, les tests effectués indiquent que la vitesse de réaction **est commandée principalement par les propriétés texturales du solide** à savoir la surface spécifique et le volume poreux disponible.

De plus, nos résultats expérimentaux ont montré que **l'influence de la teneur en eau est totalement différente de celle généralement rencontrée dans les procédés de catalyse de type SAP**. En effet, aucun optimum d'activité n'est observé pour une teneur en eau proche du volume poreux. Au contraire, dans notre cas, seule une quantité d'eau élevée peut assurer la présence du catalyseur à proximité de la surface du charbon actif et induire une activité catalytique maximale.

Néanmoins, **l'accroissement de la quantité de catalyseur organométallique ne s'accompagne pas d'une augmentation de la vitesse de réaction**. Dans ces conditions, il semble que seule une partie du catalyseur introduit dans le milieu réactionnel soit actif.

Pris dans leur globalité, ces constatations permettent d'envisager que les transformations catalytique puissent être localisées directement au sein du volume poreux du charbon actif. Ceci pourrait sous-entendre que **le catalyseur Pd(TPPTS)₃ puisse lui aussi diffuser dans les pores voire même s'adsorber**.

En conséquence, l'étude des interactions entre le catalyseur Pd(TPPTS)₃ et le charbon actif Nuchar WV-B a été le sujet de la deuxième partie de ce chapitre.

Partie 2 : Mise en évidence d'interactions entre le catalyseur et le charbon actif.

À partir des résultats catalytiques précédents, le charbon actif Nuchar WV-B semble être un support multifonctionnel dans notre système réactionnel triphasique, permettant le piégeage du substrat hydrophobe et la fixation de l'espèce catalytique active hydrosoluble. Par conséquent, nous pensons que ce système est régi par des interactions compétitives entre le catalyseur et les réactifs. Toutefois, à notre connaissance, il n'existe pas de travaux qui se soient intéressés aux phénomènes d'adsorption/désorption de catalyseurs organométalliques hydrosolubles sur charbons actifs en catalyse biphasique.

Par conséquent, nous nous sommes intéressés dans la suite de cette étude à mettre en évidence les interactions entre le charbon actif et le catalyseur *via* la microanalyse X, la spectroscopie de photoélectrons X, une étude d'adsorption et par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Cette étude s'est focalisée sur le charbon actif Nuchar WV-B proposant les meilleurs résultats dans notre réaction témoin.

I. Microanalyse X.

L'échantillon de charbon actif Nuchar WV-B a été mis au contact de notre catalyseur hydrosoluble dans les conditions standards de test. Brièvement, le support est placé dans une solution aqueuse contenant le catalyseur hydrosoluble pendant 17 heures. Par la suite, le surnageant est soutiré sous atmosphère inerte (filtration inverse), le solide est lavé par de l'eau déminéralisée dégazée. Après une seconde filtration inverse qui permet d'éliminer la majorité de la phase aqueuse, le solide est finalement séché sous vide ($\approx 70^\circ\text{C}$). Le matériau obtenu a été analysé en microanalyse X et comparé au support initial (figure 12).

Le spectre du charbon actif Nuchar WV-B, fait apparaître principalement une raie $\text{K}\alpha$ intense caractéristique du carbone vers 0,25 keV ainsi qu'une raie $\text{K}\alpha$ de l'oxygène vers 0,50 keV. En procédant comme précédemment décrit, l'analyse de l'échantillon après adsorption de la solution catalytique montre la présence de raies caractéristiques du palladium ($\text{K}\alpha$ vers 1,1 keV et $\text{L}\alpha$ vers 2,8 keV), du soufre ($\text{K}\alpha$ vers 2,4 keV) et du phosphore ($\text{K}\alpha$ vers 2,2 keV).

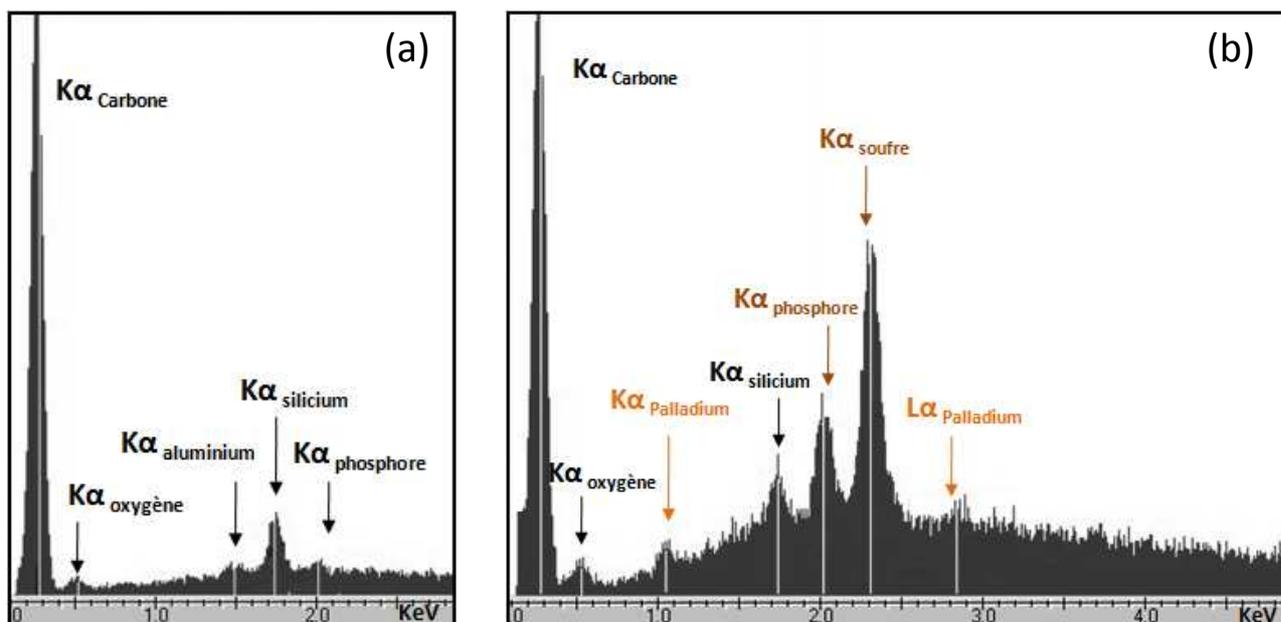


Figure 12. Spectres de microanalyse X du charbon actif Nuchar WV-B (a) et du Nuchar WV-B traité par la solution catalytique de Pd(TPPTS)₃ (b).

Ces résultats tendent à montrer que le ligand TPPTS et/ou le complexe métallique Pd(TPPTS)₃ s'adsorbe sur le support organique Nuchar WV-B. Toutefois, cette analyse ne permet pas de conclure de manière formelle sur le type de palladium adsorbé.

II. Spectroscopie de photoélectrons X.

Le précédent échantillon a également été analysé par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) afin d'étudier plus en détails le type de palladium présent sur le charbon actif Nuchar WV-B.

Le solide préparé a été analysé et comparé au support initial (figure 13, tableau 5). L'élément choisi pour calibrer les énergies de liaison est le carbone graphite solide à 284.6 eV.

Le spectre global du support seul ne met en évidence que la présence de carbone et d'oxygène, à respectivement 284.6 eV et 532,8 eV. D'un point de vue quantitatif, l'élément carbone est extrêmement majoritaire avec 94.4 % molaire, ce qui confirme que ce support possède très peu de fonctions oxygénée, en l'absence de traitement chimique.

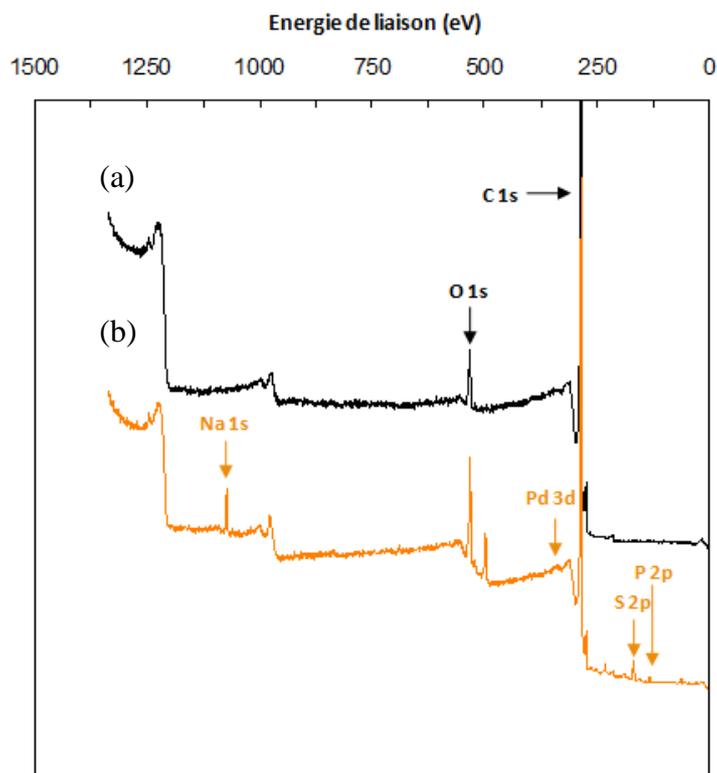


Figure 13. Spectres XPS du charbon actif Nuchar WV-B (a) et du Nuchar WV-B traité par la solution catalytique de Pd(TPPTS)₃ (b) référencés par rapport au carbone graphite solide à 284.6 eV.

Tableau 5. Energies de liaisons du Nuchar WV-B traité par la solution catalytique de Pd(TPPTS)₃ référencées par rapport au carbone graphite solide à 284.6 eV.

E ₁ C 1s	E ₁ O 1s	E ₁ P 2p	E ₁ S 2p	E ₁ Na 1s	E ₁ Pd 3d _{5/2}
eV	eV	eV	eV	eV	eV
284,6	532,8	132,8	168,0	1071,9	338,2

Le spectre de l'échantillon traité par le catalyseur montre clairement l'apparition des éléments sodium, palladium, soufre et phosphore. On constate que l'énergie de liaison du sodium 1s à 1071,9 eV est cohérente avec la présence d'ions Na⁺ à proximité de groupements sulfonates¹⁹⁰. De même, l'énergie de liaison du soufre 2p à 168,0 eV correspond parfaitement à du soufre dans des groupements sulfonates¹⁹⁰. Toutefois, il n'y a pas d'espèce vers 335,1 eV caractéristiques des complexes métalliques de palladium et de phosphines^{191,192}. Dans notre échantillon, le palladium est très oxydé en surface et se trouve vraisemblablement sous la

¹⁹⁰ C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, **1999**.

¹⁹¹ G. Kumar, J.R. Blackburn, W.E. Moddeman, R.G. Albridge, M.M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 296.

¹⁹² G.R. Cairns, R.J. Cross, D. Stirling, *J. Mol. Catal.*, **2001**, 172, 207.

forme PdO₂¹⁹³. L'oxydation du palladium dans l'échantillon est confirmée par un signal du phosphore non décomposable à 132,8 eV, caractéristique d'espèces phosphorées également oxydées (oxyde de TPPTS)¹⁹⁴.

Malheureusement, ces analyses ne permettent pas de conclure sur le type de palladium présent à la surface du charbon actif pendant les conditions de tests. Ces résultats confirment la fragilité des espèces palladium moléculaire et réduites vis-à-vis de l'oxydation. En effet, au cours de ces travaux, la préservation de l'espèce de palladium (0) a pu être compromise lors des manipulations (évaporation, séchage sous vide et analyse). Néanmoins, il faut noter que le potentiel catalytique des espèces adsorbées avait préalablement été vérifié dans des tests supplémentaires. L'échantillon traité par la solution catalytique a été testé seul (sans ajout de catalyseur) dans la réaction de clivage allylique et des conversions significatives ont été obtenues (23 % en 24 heures), prouvant ainsi la présence du complexe hydrosoluble adsorbé sur la surface du charbon actif Nuchar WV-B.

III. Isotherme d'adsorption par spectroscopie UV.

Sachant que le système catalytique est stabilisé par un excès de TPPTS, nous avons d'abord étudié les interactions entre la TPPTS et le charbon actif Nuchar WV-B. L'affinité de la TPPTS envers le charbon actif a été confirmée sans ambiguïté par le tracé d'une isotherme d'adsorption obtenue par spectrométrie UV (partie expérimentale I.2). L'évolution de la quantité de TPPTS adsorbée sur le charbon actif Nuchar WV-B en fonction de la concentration à l'équilibre est présentée en figure 14.

Ainsi, la quantité de TPPTS adsorbée tend vers la valeur de 300 mg de phosphines par gramme de charbon actif pour une concentration à l'équilibre de $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette isotherme traitée selon le modèle de Freundlich¹⁹⁵ conduit à une linéarisation satisfaisante des données (tableau 6, $r^2 = 0,9753$). De plus, une valeur $1/n$ de 0,379 est trouvée, suggérant que l'adsorption de la TPPTS est favorable sur le charbon actif. En effet, en accord avec la littérature, il a été montré que les isothermes de Freundlich peuvent être classées en différents

¹⁹³ K.S. Kim, A.F. Gossmann, N. Winograd, *Anal. Chem.*, **1974**, 46, 197.

¹⁹⁴ M. Pelavin, D.N. Handrickson, J.M. Hollander, W.L. Jolly, *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 1116.

¹⁹⁵ H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, **1926**, Methuen, London.

types de courbes selon la valeur $1/n$. Parmi elles, les valeurs comprises entre 0,1 et 0,5 décrivent des conditions d'adsorption favorables¹⁹⁶.

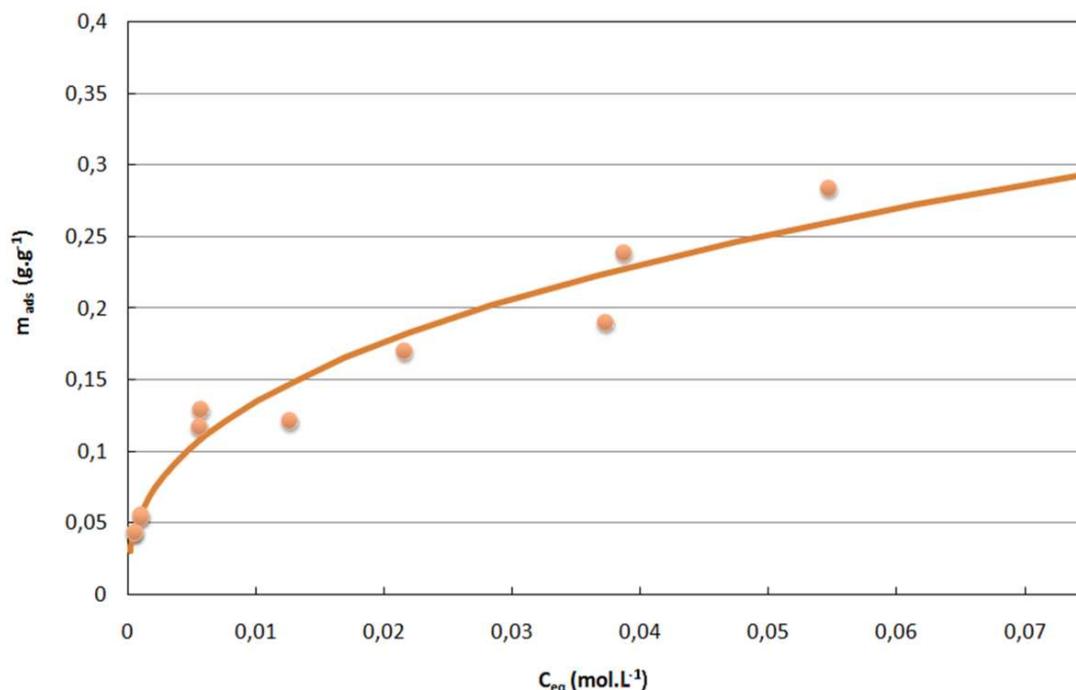


Figure 14. Isothermes d'adsorption de TPPTS sur charbon actif Nuchar WV-B linéarisée par Freundlich.
Conditions expérimentales : 50 mg de Nuchar ; 10 mL solution de TPPTS ; 4 h ; 20°C.

Tableau 6. Paramètres de Freundlich^a et Langmuir^b de l'adsorption de TPPTS sur charbon actif Nuchar WV-B.

	Equation d'isotherme	Paramètres	r ²
Freundlich	$m_{\text{ads}} = 69,4 \cdot (C_{\text{eq}})^{0,379}$	$1/n = 0,379$ $K_F = 69,4 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)(L.mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	0,9753
Langmuir	$m_{\text{ads}} = \frac{180,6 \cdot C_{\text{eq.}}}{(1 + 1,047 \cdot C_{\text{eq.}})}$	$m_m = 172,4 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L = 1,047 \text{ L.mg}^{-1}$	0,9386

^a Linéarisation de Freundlich : $\log m_{\text{ads}} = \log K_F + (1/n) \cdot \log C_{\text{eq}}$

^b Linéarisation de Langmuir : $\frac{C_{\text{eq.}}}{n_{\text{ads}}} = \frac{1}{K_L \cdot n_m} + \frac{C_{\text{eq.}}}{n_m}$

Ce résultat peut paraître surprenant étant donné la forte solubilité de la TPPTS. Toutefois, la présence des groupements phényles dans ce ligand peut favoriser les interactions avec la surface du charbon actif *via* des interactions de type π - π stacking.

¹⁹⁶ R.L. Tseng, F. C Wu, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 155, 277.

IV. Résonance magnétique nucléaire du phosphore.

Compte tenu des résultats précédents, l'adsorption du complexe du palladium (0) vis-à-vis du charbon actif Nuchar WV-B en solution aqueuse a été mise en évidence par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

IV.1. Génération du complexe du palladium (0).

Pour cela, le complexe palladié a été synthétisé selon la méthode décrite par Herrmann¹⁹⁷, c'est-à-dire par extraction du métal préalablement solubilisé dans une phase organique vers la phase aqueuse contenant le ligand sulfoné (figure 15).

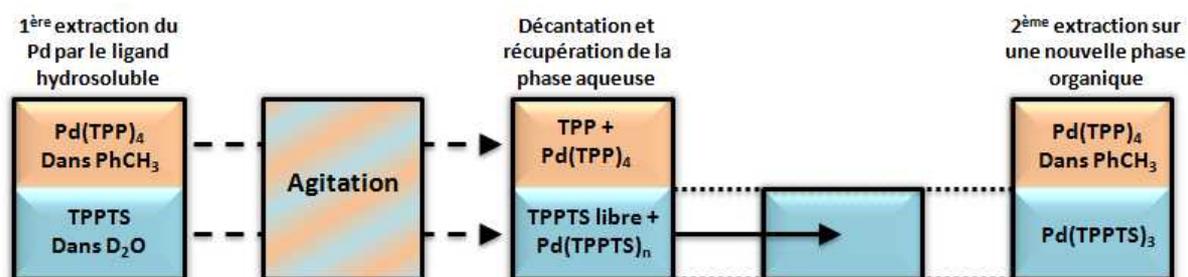


Figure 15. Synthèse de l'espèce palladiée hydrosoluble.

Suivant le protocole de synthèse de l'espèce organométallique, il reste toujours une certaine quantité de phosphines libres en solution (5-10 %). En général, il faut réaliser plusieurs extractions sur de nouvelles phases organiques pour obtenir une solution aqueuse contenant un minimum de phosphines libres. L'espèce hydrosoluble palladiée formée a été décrite par Herrmann¹⁹⁷ pour se présenter sous la forme $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$.

IV.2. Adsorption du complexe du palladium (0) en phase aqueuse.

La figure 16 montre les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ en présence de différentes quantités en charbon actif Nuchar WV-B, à température ambiante. Le tableau 7 présente la quantification des phosphines en solution obtenues par l'analyse des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (mode de calcul présenté en annexe IV).

¹⁹⁷ W.A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 389, 103.

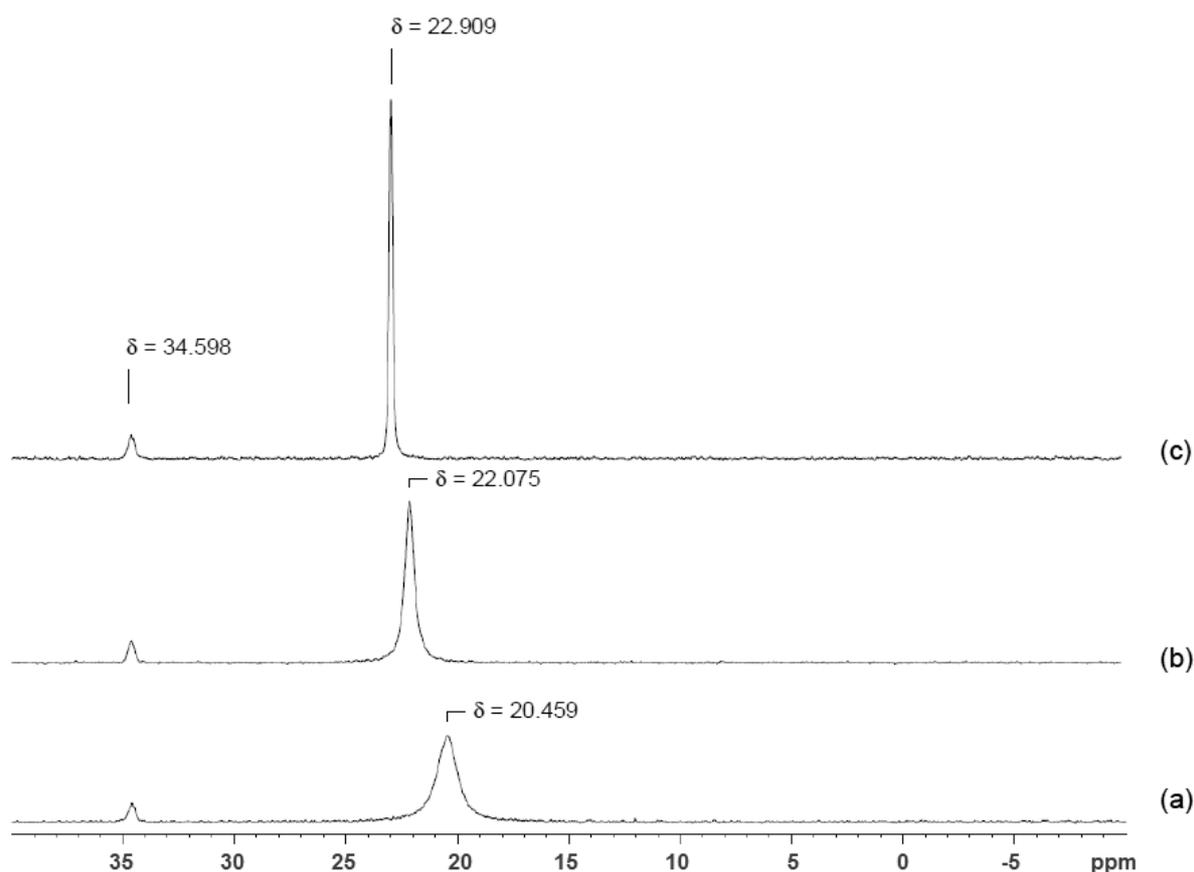


Figure 16. Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ en fonction de la quantité de Nuchar WV-B dans D_2O : (a) sans charbon actif, (b) en présence de 5 mg de charbon actif Nuchar WV-B et (c) en présence de 10 mg de charbon actif Nuchar WV-B.

Conditions expérimentales : masse $\text{TPPTS}_{\text{initiale}} = 19 \text{ mg}$ ($34 \mu\text{mol}$) ; $500 \mu\text{l D}_2\text{O}$; température ambiante.

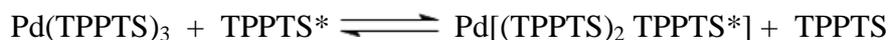
Tableau 7. Quantification par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des phosphines pour différentes quantités de Nuchar WV-B.

Nuchar WV-B	TPPTS libre	TPPTS coordonnée – Pd(0)	TPPTS adsorbée	TPPTS adsorbée
mg	%	%	%	mg.g ⁻¹
0	10	90	0	0
5	2,6	79	18,5	720
10	≈ 0	58	42	800

^a Les pourcentages relatifs de chaque type de TPPTS, c'est à dire libre et coordonné, sont déduits de l'intensité maximale intégrée et du déplacement chimique du signal δ_i dans les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. La quantité de TPPTS libre est calculée en supposant que le déplacement chimique est la moyenne pondérée des signaux caractéristiques du $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ et TPPTS libre à $\delta = 23$ et 6 ppm respectivement (cf. annexe IV).

Sans charbon actif, le spectre RMN fait apparaître deux signaux (spectre a). Le signal le plus blindé à $\delta_1 = 20,459 \text{ ppm}$ correspond au complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ en équilibre avec 10 % de TPPTS libres, alors que le plus déblindé à $\delta_2 = 34,598 \text{ ppm}$ correspond à l'oxyde de phosphine qui s'est formé lors de l'étape délicate d'extraction.

En accord avec la littérature, il est admis que la valeur de δ_1 correspond au signal moyen de la TPPTS coordonnée au palladium et de la TPPTS libre en échange rapide l'une avec l'autre :



Equation 3. Echanges de ligands sur le complexe Pd(TPPTS)₃.

Ce phénomène d'échange a déjà été observé et décrit dans les travaux de Kalck et coll.¹⁹⁸. Cette publication décrit également que le signal de l'espèce Pd(TPPTS)₃ seule est détecté à 23 ppm, alors qu'en présence d'un excès de TPPTS, ce signal se déplace vers les hauts champs.

De manière intéressante, l'introduction de 5 mg de charbon actif Nuchar WV-B dans le milieu entraîne un affinement du signal δ_1 ainsi qu'un shift vers les bas champs. (spectre b). Cet effet est encore plus visible en présence de 10 mg de charbon actif (spectre c).

Les changements observés suggèrent que le charbon actif induit une modification de l'équilibre des phosphines coordonnées et libres. En accord avec l'interprétation de Kalck¹⁹⁸, le déplacement progressif du signal δ_1 vers les bas champs indique une diminution progressive du pourcentage de TPPTS libres dans le milieu. Dans notre cas, nous expliquons ce comportement par l'extraction de la TPPTS de la solution aqueuse par le charbon actif Nuchar WV-B, comme illustré dans le tableau 5.

Cependant, l'analyse des résultats de quantification montre des quantités de TPPTS adsorbées supérieures à celles initialement libres. Par exemple, pour le test contenant le plus de charbon actif, nous avons estimé que 42 % de la quantité de TPPTS initialement introduite est adsorbée, ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 800 mg.g⁻¹. Ce comportement peut seulement être expliqué par l'adsorption spontanée de la TPPTS libre et du complexe *via* le ligand sur le charbon actif.

¹⁹⁸ F. Monteil, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 45, 482.

IV.3. Compétition d'adsorption des espèces TPPTS / substrat en biphasique.

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons effectué des expériences RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ supplémentaires en conditions biphasiques proches de la catalyse, afin de confirmer les capacités d'adsorption du charbon actif Nuchar WV-B. Notre objectif était ici de s'assurer que l'adsorption du catalyseur hydrosoluble ne soit pas inhibée par la présence des composés organiques (substrat ou solvant organique).

Pour clarifier cette question, l'adsorption compétitive de la TPPTS dans le milieu triphasé a été suivie en présence d'un compétiteur organique (substrat) de la manière suivante : 10 mg de TPPTS et 10 mg de charbon actif Nuchar WV-B (tous les deux dans 1 mL de D_2O) ont été ajoutés à un volume précis de la solution organique de carbonate d'allyle et d'undécyle (dissous dans l'heptane). Le mélange est agité pendant 4 heures à température ambiante et sous l'atmosphère inerte. La solution aqueuse est finalement extraite avant l'acquisition des spectres (figure 17).

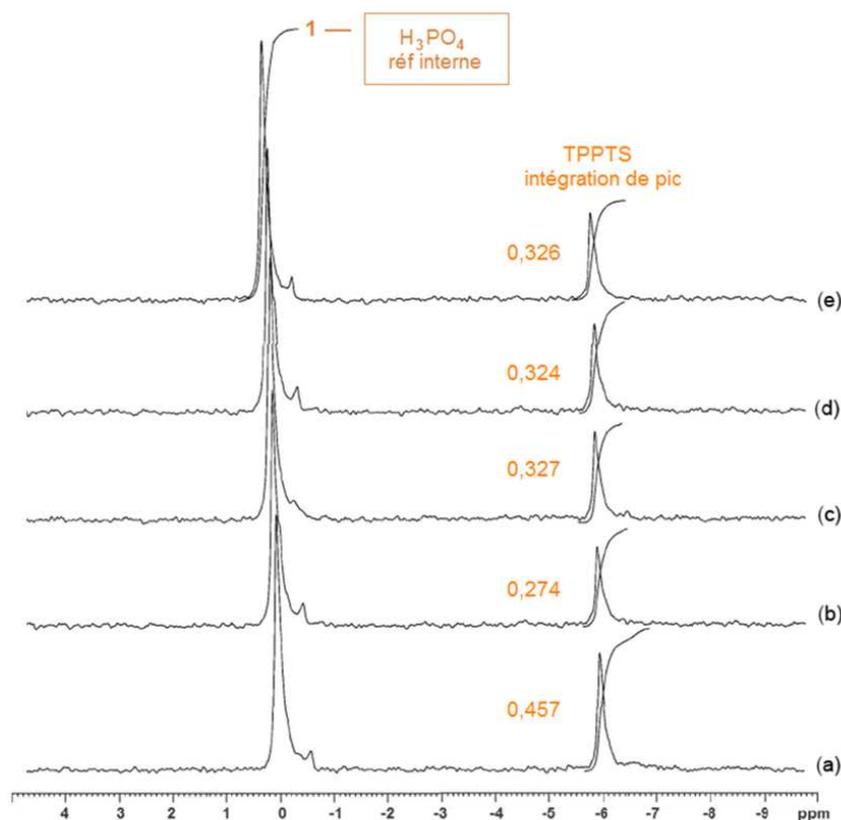


Figure 17. Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la TPPTS référencés par rapport à H_3PO_4 dans D_2O : (a) sans charbon actif ni phase organique, (b) sans phase organique, c'est à dire $V = 0$, (c) $V = 0,25$ mL, (d) $V = 0,75$ mL et (e) $V = 1$ mL.

Conditions expérimentales : masse TPPTS = 10 mg ; masse Nuchar WV-B = 10 mg ; 1 mL D_2O ; la solution organique contient 10 mg de carbonate d'allyle et d'undécyle dans 1 mL d'heptane ; température ambiante. La référence à l'acide phosphorique est introduite dans un tube capillaire lui-même introduit dans le tube RMN.

On constate que le déplacement chimique du signal de la TPPTS à $\delta = -6,0$ ppm est similaire dans l'ensemble des spectres. Les seules différences observées concernent la variation de l'intensité relative du signal. En intégrant les signaux, la comparaison des spectres avec et sans charbon (spectres a et b) confirment une nouvelle fois l'adsorption de la TPPTS sur le charbon actif Nuchar WV-B, avec 40 % de la TPPTS initialement présente qui est adsorbée¹⁹⁹.

Après la mise en contact de la solution organique avec la suspension aqueuse solide (spectres c à e), on constate que le pourcentage de TPPTS adsorbées sur le charbon actif n'est plus que de 29 %. Une partie de la TPPTS adsorbée a été substituée par les composés issus de la phase organique. Toutefois, la différence très peu marquée, suggère qu'une grande partie de la TPPTS adsorbée sur le charbon actif Nuchar WV-B est encore ancrée sur la surface, même dans ces conditions d'adsorption compétitives.

En conclusion, les mesures de microanalyse X, de spectroscopie de photoélectrons X et les études d'adsorption et de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont clairement montré **que le charbon actif Nuchar WV-B peut facilement et quantitativement adsorber l'espèce catalytique hydrosoluble de palladium ligandé par la triphénylphosphine trisulfonée**. En outre, nous avons démontré que ce processus d'adsorption est très peu modifié par l'introduction de la phase organique contenant le substrat hydrophobe. Pris dans leur ensemble, ces résultats confirment l'idée que l'ensemble des réactifs et le catalyseur sont adsorbés sur la surface du charbon actif.

¹⁹⁹ Le pourcentage relatif de TPPTS adsorbées est calculé à partir des valeurs d'intégrations déterminées en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, de la façon suivante : % TPPTS adsorbée = $[(I_{\text{TPPTS}}) / (I_{\text{TPPTS initial spectre (a)}})] \times 100$.

Dans ce quatrième chapitre, nous avons décrit un système catalytique respectueux de l'environnement pour la réaction de Trost-Tsuji. Celui-ci est **basé sur une utilisation originale du charbon actif dans l'eau en tant qu'agent de transfert de phase**. Cette méthode permet la séparation des produits du catalyseur par un simple procédé de filtration et l'utilisation multiple de la phase aqueuse a clairement démontré que le système catalytique était recyclable sans perte d'activité.

Un certain nombre de paramètres régissant les propriétés catalytiques de ce système triphasique eau-organique-charbon actif ont été identifiés. Ceux-ci incluent **une grande distribution des tailles de pores, une surface riche en carbone, une faible solubilité des réactifs et une teneur élevée en eau**. Il a également été clairement démontré que **le mécanisme catalytique mis en jeu diffère de celui généralement observé en catalyse de type SAP**.

Nos résultats suggèrent que la grande distribution des tailles de pores et la nature relativement apolaire du charbon actif Nuchar WV-B sont les paramètres déterminant pour permettre *i)* l'adsorption à la fois du catalyseur et des réactifs dans les pores et *ii)* favoriser leur mobilité dans le réseau poreux du solide. En particulier, ce travail nous a permis de mettre en évidence un type de catalyse particulier au cours duquel **les transformations catalytiques prennent place dans le volume poreux**. Ainsi, nous envisageons que **les cavités apolaires du charbon actif Nuchar WV-B puissent agir comme des poches nanométriques permettant le confinement des espèces**, comme illustré dans la figure 18.

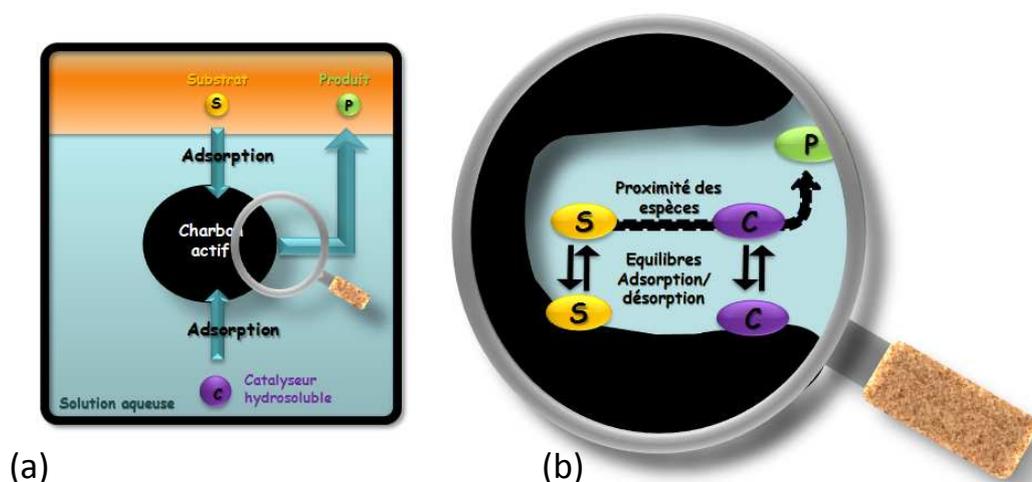


Figure 18. Principe de réaction catalytique biphasique (a) prenant place dans les pores d'un charbon actif (b).

Cette hypothèse a clairement été appuyée par la mise en évidence d'interactions entre le charbon actif Nuchar WV-B et le catalyseur hydrosoluble comme cela a été montré par microanalyse X, spectroscopie de photoélectrons X et par des études d'adsorption et de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Ainsi, le **confinement des espèces et les équilibres d'adsorption/désorption au sein des pores** font des charbons actifs mésoporeux apolaires des supports permettant d'obtenir des gains d'activité considérables en clivage allylique et leur utilisation semble prometteuse dans d'autres procédés de catalyse biphasique aqueuse.

Conclusion générale et perspectives

« *That's all folks* ».

Bosko [1929]

Les travaux qui ont été effectués dans cette thèse avaient pour objectif, la **réduction des émissions de composés organiques volatils par adsorption et adsorption/absorption** (techniques secondaires) *via* l'utilisation des charbons actifs. Pour cela, nous avons cherché à **combiner les propriétés adsorbantes des charbons actifs avec les propriétés complexantes des cyclodextrines**, dans le but d'augmenter les capacités de piégeage en composés organiques volatils.

Ainsi, nous avons **synthétisé des matériaux adsorbants originaux par adsorption de cyclodextrines sur le charbon actif**. La caractérisation de ces matériaux a clairement montré la présence de CDs sur le charbon actif et ce sans décomposition chimique de cette dernière. Cette adsorption s'est accompagnée d'une perte de surface spécifique traduisant l'occupation de sites d'adsorption du charbon actif par les cyclodextrines. En revanche, **la présence des oligosaccharides sur le support a entraîné une augmentation de son hydrophilie**, ce qui a permis d'obtenir des dispersions solides aqueuses plus stables.

Ces matériaux, appliqués à l'adsorption en lit fixe de composés organiques volatils, ont clairement démontré **la capacité de piégeage des cyclodextrines une fois déposées sur un support**, par comparaison avec le méthyl- α -D-glucopyranose dépourvu de reconnaissance moléculaire. Nos résultats ont également montré que les **cyclodextrines étaient les plus performantes à faible teneur** ($70 \mu\text{mol.g}^{-1}$) afin d'éviter l'agrégation et l'inaccessibilité de la cavité hydrophobe. Néanmoins, pour les constantes de formation de complexes CD/COV inférieures à 40 M^{-1} , **les cyclodextrines ont engendré la perte de sites d'adsorption du charbon actif, qui n'ont pas totalement été remplacés par la formation de complexes d'inclusions**. Toutefois, nos analyses ont montré que la β -CD native était la plus performante à faible teneur dans le matériau AC-Nu-70- β , et ce quelque soit le COV étudié (CB, CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , *c*-DCE, MVC). Malheureusement, nos analyses ont montré que ces matériaux n'étaient pas appropriés au piégeage de petites molécules faiblement reconnues par les cyclodextrines comme le CH_2Cl_2 , le *c*-DCE ou le MVC, avec lesquels la présence des oligosaccharides sur la surface a entraîné une dégradation des capacités de piégeage du charbon actif.

Ces matériaux, utilisés en adsorption/absorption, ont prouvé que la dispersion du charbon actif Nuchar WV-B *via* l'adsorption des CDs n'était pas le facteur primordial pour augmenter les capacités de piégeage dans l'eau. En revanche, il a été mis en évidence qu'il

était possible de coupler les phénomènes d'adsorption/absorption en excès de CDs modifiées (HP- β -CD et RaMe- β -CD) capables de **s'adsorber aux interfaces liquide/gaz, car ce phénomène favorise le transfert de matière entre la phase gaz et la phase liquide**. Finalement, des résultats encourageants ont été obtenus en présence d'un **charbon actif microporeux et de CDs méthylées** car celles-ci affectent peu la surface du solide adsorbant.

Toutefois, dans l'ensemble de l'étude visant à augmenter le pouvoir adsorbant des charbons actifs, nous avons toujours été **confrontés aux très fortes capacités d'adsorption initiales du charbon actif**. Ainsi, nous avons constaté dans le procédé d'adsorption/absorption, que les dispersions de **charbon actif sans cyclodextrines permettaient d'augmenter les quantités de composés hydrophobes en solution aqueuse**. Nous avons alors étendu nos travaux pour mettre à profit cette propriété en catalyse biphasique aqueuse.

L'efficacité d'un tel procédé a été démontrée vis-à-vis d'une réaction modèle de catalyse biphasique aqueuse développée au laboratoire : la réaction de Trost-Tsuji. Ainsi, cette extension nous a permis de décrire un système catalytique recyclable, stable et respectueux de l'environnement, utilisant le charbon actif dans l'eau en tant qu'agent de transfert de phase. Nos résultats ont mis en évidence un type de catalyse particulier, au cours duquel **les transformations catalytiques prenaient place dans le volume poreux**. Pour cela, un certain nombre de paramètres régissant les propriétés catalytiques du système triphasique eau-organique-charbon actif ont été identifiés. Ceux-ci incluaient une grande distribution des tailles de pores, une surface riche en carbone, une faible solubilité des réactifs et une teneur en eau élevée. Ces résultats ont suggéré que **les cavités apolaires du charbon actif entraînaient un confinement des espèces favorisant leur rencontre par des équilibres d'adsorption/désorption favorables**. Cette application originale a permis de mettre en évidence que les charbons actifs mésoporeux apolaires étaient des matériaux permettant d'obtenir des gains d'activité considérables en catalyse biphasique aqueuse.

Cette extension des travaux pourrait désormais s'inscrire dans le cadre d'une étude de réduction des émissions de composés organiques volatils *via* une technique primaire dite de « réduction à la source ». En effet, nous avons montré que les transformations catalytiques prenaient place dans l'eau, ce qui a permis de limiter l'utilisation de solvants organiques, l'une des principales sources d'émissions de composés organiques volatils.

En perspective des travaux sur le développement de matériaux à base de charbons actifs et cyclodextrines, il pourrait être envisagé d'éloigner la cyclodextrine de la surface du charbon actif afin d'éviter la perte de sites d'adsorption. Ceci pourrait être rendu possible par la synthèse de matériaux par greffage de cyclodextrines avec un bras espaceur. Par exemple, les fonctions acides carboxyliques pourraient être quantitativement contrôlées afin de réagir avec des cyclodextrines monosubstituées par le motif amine (figure A). Ce type de greffage s'est déjà montré efficace pour lier de façon covalente des calixarènes sur la surface de charbons actifs²⁰⁰ ou pour le greffage de cyclodextrines sur des nanotubes de carbone²⁰¹. Dans notre cas, la distance entre la surface du charbon actif et la cyclodextrine pourrait éviter l'occupation de surface et permettrait de coupler directement les phénomènes d'adsorption avec ceux de reconnaissance moléculaire en adsorption et adsorption/absorption en présence d'un charbon actif mésoporeux.



Figure A. Principe de synthèse de charbons actifs mésoporeux modifiés par des cyclodextrines par greffage.

Pour les travaux portant sur l'utilisation des charbons actifs en catalyse biphasique aqueuse, il serait intéressant d'étudier le comportement d'un charbon actif polaire, d'un catalyseur hydrophobe et d'un substrat hydrophile dans ce type de réaction. En effet, la réaction de Trost Tsuji pourrait être réalisée avec les charbons actifs AC-Nu-Hy en présence de complexes de palladium modifié par le ligand hydrophobe triphénylphosphine pour le clivage du carbonate de d'allyle et d'éthyle (figure B). La modification de ces paramètres permettrait de voir si, dans ces conditions inverses, le charbon actif préserverait ses capacités.

²⁰⁰ N. Toumi, I. Bonnamour, J.-P. Joly, G. Fingueneisel, L. Retailleau, R. Kalfat, R. Lamartine, *Mater. Sci. Eng., C*, **2006**, 26, 490.

²⁰¹ Y. Jin-Gang, H. Ke-Long, L. Su-Qin, T. Jin-Chun, *Physica E*, **2006**, 40, 689.

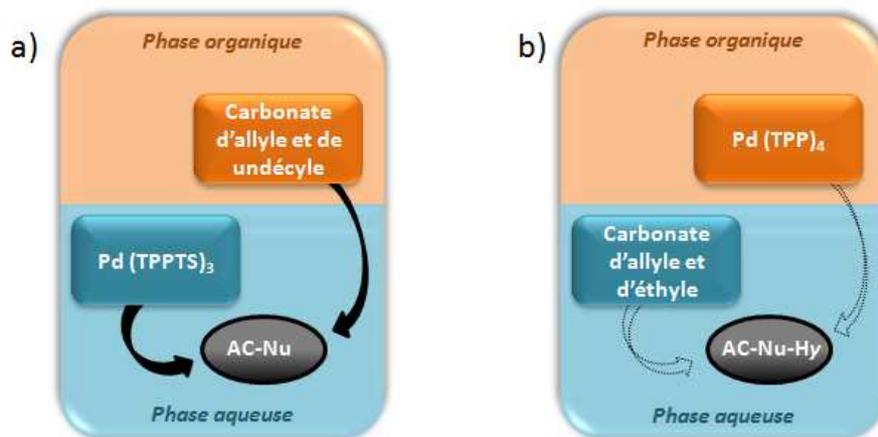


Figure B. Réaction de Trost-Tsuji en présence de charbon actif (a) dans les conditions standards et (b) en conditions inverses.

Enfin, une perspective à ce travail serait d'envisager l'utilisation de charbon actif pour la dégradation catalytique de composés organiques volatils en catalyse biphasique aqueuse. Par exemple, la réaction de Fenton constitue de nos jours une méthode approuvée permettant de lutter contre les polluants organiques présents dans les effluents industriels ou pour le traitement des eaux usées. Pour cela, le peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux produit des radicaux hydroxydes oxydants qui peuvent réagir avec la plupart des composés organiques²⁰². Néanmoins, bien que ce procédé soit approprié aux substrats hydrosolubles, il est difficilement généralisable aux cas des substrats hautement hydrophobes. L'efficacité d'agents de transfert de phase tels que les cyclodextrines ayant déjà été vérifié²⁰³, **l'emploi de charbon actifs en tant qu'agent de transfert permettrait de promouvoir son utilisation pour la destruction catalytique de composés organiques volatils, de plus dans l'eau.**

²⁰² F.J. Rivas, *J. Hazard. Mater.*, **2006**, 138, 234.

²⁰³ E. Veignie, C. Rafin, D. Landy, S. Fourmentin, G. Surpateanu, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 168, 1296.

Partie expérimentale

« Nous n'avons, pour achever l'évolution, qu'à apporter dans nos études de la nature et de l'homme l'outil décisif de la méthode expérimentale ».

Emile Zola [1840-1902]



I. Protocoles expérimentaux.	- 135 -
I.1. Isothermes d'adsorption par gravimétrie.	- 135 -
a) Protocole.	- 135 -
b) Traitement des résultats expérimentaux.	- 136 -
I.2. Isothermes d'adsorption par UV-visible.	- 136 -
a) Protocole.	- 136 -
b) Traitement des résultats expérimentaux.	- 136 -
I.3. Procédure des tests de piégeage de composés organiques volatils.	- 137 -
a) Adsorption.	- 138 -
b) Désorption.	- 139 -
I.4. Procédure du test catalytique de Trost-Tsuji.	- 139 -
II. Les analyses physico-chimiques.	- 139 -
II.1. Porosité.	- 139 -
II.2. Méthode de Boehm.	- 140 -
II.3. Microanalyse X.	- 141 -
II.4. Spectroscopie Raman.	- 141 -
II.5. Spectroscopie Infrarouge (IR-TF).	- 141 -
II.6. Turbidité.	- 142 -
II.7. Granulométrie laser.	- 142 -
II.8. Analyses chromatographiques.	- 142 -
a) Piégeage de COVs.	- 142 -
b) Catalyse.	- 143 -
II.9. Mesures Headspace.	- 143 -
II.10. Mesures de potentiel Zêta.	- 144 -
II.11. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).	- 144 -
II.12. UV-visible.	- 144 -
II.13. Spectroscopie de photoélectrons X.	- 145 -
III. Les produits commerciaux et de synthèse.	- 145 -
III.1. Produits commerciaux.	- 145 -
III.2. Produits de synthèse.	- 145 -
a) La RaMe- α -CD.	- 146 -
b) La RaMe- γ -CD.	- 147 -
c) Les carbonates d'allyles.	- 147 -
d) La triphénylphosphine trisulfonée.	- 147 -



I. Protocoles expérimentaux.

I.1. Isothermes d'adsorption par gravimétrie.

a) Protocole.

Les isothermes d'adsorption de CDs ont été réalisées par mise en contact du charbon actif avec des solutions de CDs aux concentrations initiales C_0 comprises entre 3 et 30 mmol.L⁻¹. Une masse m_0 (0,250 g) de charbon actif est placée sous vive agitation dans un flacon hermétique au contact d'un volume V_0 ($10 \cdot 10^{-3}$ L) de solution de CD pendant 4 heures. Après arrêt de l'agitation et décantation, le surnageant est récupéré et filtré sur membrane (0,22 microns). Un volume (V_f) de filtrat de $5 \cdot 10^{-3}$ L est évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif. La masse m_f de CD récupérée permet de calculer la concentration $C_{eq.}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) de la solution :

$$C_{eq.} = \frac{m_f}{M_{CD} \times V_f} \times 10^6$$

Une analyse RMN ¹H est effectuée sur la masse de CD récupérée pour confirmer la présence exclusive de CD.

b) Traitement des résultats expérimentaux.

Les différences de concentrations mesurées entre les concentrations initiales (C_0) et les concentrations après contact avec le charbon actif ($C_{eq.}$) permettent de dégager les masses de CD adsorbées par unité massique de catalyseur à l'équilibre (m_{ads}) :

$$n_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq.})}{m_{CA}} \times 10^{-6} \times V_0$$

L'isotherme obtenue est de type Langmuir. C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant.
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

Dès lors, il est applicable à la monocouche que :

$$n_{\text{ads}} = \frac{n_m \cdot K_L \cdot C_{\text{eq.}}}{1 + K_L \cdot C_{\text{eq.}}} \quad (1)$$

où n_{ads} est la quantité de matière d'entités adsorbées à l'équilibre (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$), C_{eq} leur concentration dans la solution au contact du sorbant ($\mu\text{mol.L}^{-1}$), n_m la quantité de matière d'entités adsorbées à la monocouche (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$) et K_L la constante de Langmuir.

La linéarisation peut se faire par transformation de l'équation (1) pour donner :

$$\frac{C_{\text{eq.}}}{n_{\text{ads}}} = \frac{1}{K_L \cdot n_m} + \frac{C_{\text{eq.}}}{n_m}$$

Le tracé de $C_{\text{eq.}}/m_{\text{ads}} = f(C_{\text{eq.}})$ donne une droite de pente $1/n_m$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/K_L \cdot n_m$.

I.2. Isothermes d'adsorption par UV-visible.

a) Protocole.

L'isotherme d'adsorption de la TPPTS a été réalisée par mise en contact du charbon actif avec des solutions de TPPTS aux concentrations initiales C_0 comprises entre 3 et 30 mmol.L^{-1} . Une masse m_0 (0,250 g) de charbon actif est placée sous vive agitation dans un flacon hermétique au contact d'un volume V_0 ($10 \cdot 10^{-3}$ L) de solution de TPPTS pendant 4 heures sous atmosphère inerte. Après arrêt de l'agitation et décantation, le surnageant est récupéré et filtré sur membrane (0,22 microns). Un volume (V_f) de filtrat de $1 \cdot 10^{-3}$ L dilué est analysé par UV ($\lambda = 202$ nm) et permet de calculer la concentration $C_{\text{eq.}}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) de la solution.

b) Traitements des résultats expérimentaux.

Les différences de concentrations mesurées entre les concentrations initiales (C_0) et les concentrations après contact avec le charbon actif ($C_{\text{eq.}}$) permettent de dégager les masses de CD adsorbées par unité massique de catalyseur à l'équilibre (m_{ads}) :

$$m_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq.}})}{m_{\text{CA}}} \times 10^{-6} \times V_0 \times M_{\text{CD}}$$

L'isotherme obtenue est de type Freundlich. Ce modèle consiste en un ajustement de l'isotherme à l'aide d'une loi de puissance exprimée par :

$$m_{\text{ads}} = K_F \cdot C_{\text{eq}}^{(1/n)} \quad (2)$$

où m_{ads} est la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre (en mg.g^{-1}), C_{eq} leur concentration dans la solution au contact du sorbant ($\mu\text{mol.L}^{-1}$), n le paramètre de Freundlich et K_F la constante de Freundlich. Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré, il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples.

La linéarisation de la fonction peut se faire par passage aux logarithmes népériens de l'équation (2) et donne :

$$\log(m_{\text{ads}}) = \log K_F + (1/n) \log C_{\text{eq}}$$

Le tracé de $\log(m_{\text{ads}}) = f(C_{\text{eq}})$ donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\log K_F$.

I.3. Procédure des tests de piégeage de composés organiques volatils.

Les tests d'adsorption et d'adsorption/absorption sont réalisés en continu à l'aide d'un montage développé dans le cadre de ces travaux de thèse. L'effluent gazeux contenant les COVs à traiter a été préparé de la façon suivante : lorsque les COVs étudiés sont sous forme liquide à température ambiante, ils sont placés dans une seringue montée sur un pousse seringue (KDS 100 series) nécessaire à la création de l'effluent gazeux à 700 ppm en volume (tableau 1). Le gaz vecteur utilisé est le diazote, régulé par un débitmètre massique installé sur la ligne d'entrée des gaz et permettant l'obtention d'un débit de 100 mL.min^{-1} . Ce gaz est purifié en amont du réacteur par un filtre positionné dans la ligne de flux.

Tableau 1. Débits volumiques des différents COVs étudiés injectés par l'intermédiaire du pousse seringue.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	CCl_4	HCCl_3	H_2CCl_2	<i>c</i> -DCE
Débits ($\mu\text{L.h}^{-1}$)	20	19	15	16	13

Dans le cas du MVC nous possédons une bouteille de gaz (700 ppm de MVC en volume dans l'azote), celle-ci est directement reliée au débitmètre.

En adsorption, 50 mg de matériau adsorbant (charbon ou charbon modifié) ainsi que 500 mg de carborundum (carbure de silicium) sont déposés sur le fritté du réacteur en verre possédant une forme de « U ». En adsorption/absorption, 50 mg de matériau adsorbant (charbon ou charbon modifié) ainsi qu'un volume de 130 mL d'eau ou de solution aqueuse de CDs à une concentration connue sont placés dans un flacon laveur muni d'un diffuseur poreux. Dans les deux cas, les mesures d'adsorption sont effectuées dans un bain d'huile thermostaté à 30°C. La quantification des taux d'adsorption a été effectuée par intégration des courbes d'adsorption ou désorption sur trois essais via le logiciel Origin Pro version 6.

a) Adsorption :

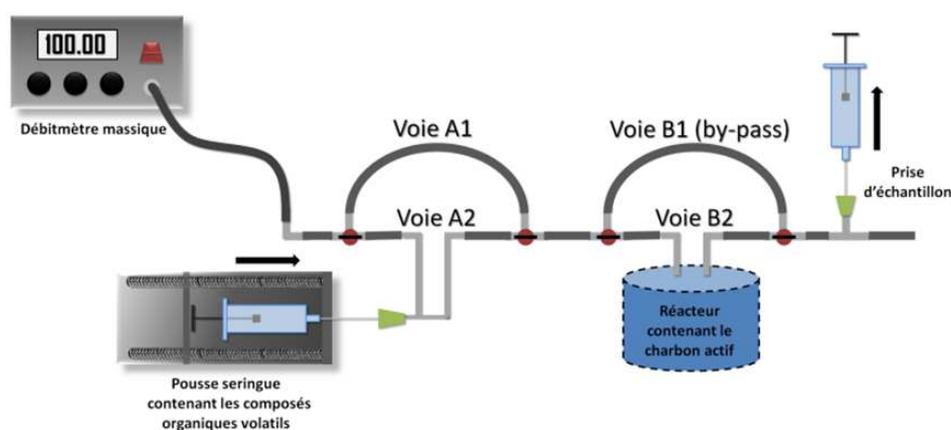


Figure 1. Schématisation du montage utilisé nécessaire au mode opératoire.

- (1) (Voies A1-B2) La ligne de flux est placée de façon à ce que le polluant ne soit pas entraîné, pendant 10 à 15 minutes. Ainsi, le montage est sous atmosphère inerte avant le début de l'analyse.
- (2) (Voies A2-B1) La phase de stabilisation débute lorsque le flux de diazote permet l'entraînement du substrat stocké dans la seringue. Il est nécessaire d'attendre la stabilisation du flux de polluant (45 à 60 minutes). Les gaz en sortie sont prélevés au niveau du septum du montage, au moyen d'une seringue à gaz pour être analysé par chromatographie gazeuse.
- (3) Lorsque la stabilité est atteinte, le flux de polluant est brusquement dirigé vers l'absorbant (Voies A2-B2) : c'est l'analyse d'absorption qui commence. En sortie le flux de polluant restant est prélevé à intervalles réguliers, toujours par l'intermédiaire du septum et injecté en chromatographie en phase gaz.

b) Désorption :

- (1) (Voies A1-B1) Suite à l'adsorption précédente, le système est purgé 15 minutes sous diazote.
- (2) Le réacteur est plongé dans le bain thermostaté à 50°C puis le flux de diazote est brusquement dirigé vers l'absorbant (Voies A1-B2) : c'est l'analyse de désorption qui commence. En sortie, le flux de présent est prélevé à intervalles réguliers, par l'intermédiaire du septum et injecté en chromatographie en phase gaz.

I.4. Procédure du test catalytique de Trost-Tsuji.

Tous les tests catalytiques ont été réalisés sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe à lignes séparées vide/diazote. Le réacteur (Schlenk) est un tube de verre pouvant supporter une pression de quelques bars. L'étanchéité est assurée par un joint torique en Téflon. Une tubulure latérale permet le dégazage et la mise sous atmosphère inerte au cours de la charge du réacteur et des prises d'échantillons.

L'acétate de palladium (10,5 μmol), la TPPTS (94.5 μmol , 9 $\text{éq.} / \text{Pd}$) et l'eau (2 g) sont placés sous diazote dans un tube de Schlenk et agités pendant 4 heures. La solution jaune obtenue est transférée à l'aide d'une canule dans un autre Schlenk contenant le charbon actif (5,0 mg). La suspension catalytique ainsi obtenue est agitée avec un barreau aimanté à température ambiante pendant 17 heures. Par la suite, un mélange de carbonate d'allyle et d'undécyle (0,64 mmol), de diéthylamine (1,28 mmol), de dodécane (0,32 mmol, utilisé comme étalon interne) et d'heptane (1,2 g) sous diazote est additionné au système catalytique. Le mélange est agité magnétiquement (1250 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$) à température ambiante (20°C). L'évolution de la composition du milieu réactionnel est suivie par analyse en chromatographie phase gaz d'échantillons prélevés au cours du temps.

II. Analyses physico-chimiques.**II.1. Porosité.**

Les mesures de porosité des matériaux secs ont été réalisées par adsorption de diazote à 77 K. Les opérations de conditionnement des échantillons et les mesures sont effectuées à l'aide d'un porosimètre NOVA 2200 Quanta Chrome. Analyses effectuées sur 20 mg de charbon actif préalablement dégazé sous vide à 100°C pendant une nuit.

Les paramètres de la méthode utilisée sont :

- adsorbat = diazote (THP)
- $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$
- température d'adsorption = 77,4 K
- tolérance = 0,10 mmHg
- temps de pression = 60 s
- temps de pause = 120 s

Pour la réalisation de l'isotherme, les volumes adsorbés et désorbés ont été mesurés selon les p/p_0 suivants :

Tableau 2. Valeurs des pressions relatives pour lesquelles le volume de diazote est mesuré.

		p/p_0			
		<i>Adsorption</i>			<i>Désorption</i>
0,002	0,125	0,760	0,990	0,710	0,280
0,005	0,180	0,840	0,925	0,650	0,200
0,008	0,250	0,900	0,900	0,580	0,150
0,012	0,325	0,925	0,840	0,500	0,100
0,020	0,400	0,950	0,820	0,460	0,075
0,038	0,480	0,990	0,800	0,420	0,050
0,060	0,600		0,780	0,380	0,025
0,090	0,680		0,750	0,350	

Pour déterminer la surface spécifique par la méthode BET, le volume adsorbé a été mesuré selon les p/p_0 suivants : 0,02 ; 0,033 ; 0,05 ; 0,08 ; 0,1 ; 0,12 ; 0,14 et 0,17.

Il nous faut préciser que nos conditions d'analyse ne nous permettaient pas de caractériser plus précisément la microporosité largement présente au sein des charbons actifs Sorbonorit B3 et Norit SA-2. En effet, l'appareil utilisé permet des mesures à partir d'une pression relative p/p_0 de $2,5 \cdot 10^{-3}$ en diazote (limite basse). Ces conditions expérimentales ne sont pas « optimales » pour caractériser parfaitement la microporosité (p/p_0 plus faibles nécessaires et utilisation d'un adsorbat de plus petite taille moléculaire).

II.2. Méthode de Boehm.

Le dosage des fonctions acides et basiques de surface des charbons actifs a été effectué selon le protocole établi par Boehm. Le charbon actif est mis en contact avec l'une des trois bases suivantes HCO_3Na ($\text{pKa} = 6,37$), Na_2CO_3 ($\text{pKa} = 10,25$) et NaOH ($\text{pKa} = 15,74$) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

pendant une nuit. Après filtration, on récupère la solution et on dose l'excès de base en retour par une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A partir des courbes de titrages, on déduit par la classification de Boehm, le type de sites acides présents sur la surface du charbon actif (cf. chapitre I). A l'inverse, les fonctions basiques sont quantifiées en plaçant l'échantillon à étudier en contact avec une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pendant une nuit. L'excès d'acide chlorhydrique est ensuite dosé par la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.3. Microanalyse X.

Les spectres de microanalyse X ont été obtenus à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi 2460N à pression variable de 1 à 270 pascals muni d'un canon à émission thermo-ionique et d'une cathode en tungstène. Il est équipé d'un dispositif de microanalyse X sigma de Kevex avec une diode en silicium dopé au lithium possédant une surface de 10 mm carré et une résolution spectrale de 146 eV.

II.4. Spectroscopie Raman.

Les analyses Raman ont été effectuées sur un spectromètre XY800 DILOR en configuration microsonde Raman Stokes. Une source monochromatique d'un laser à Argon Krypton à la longueur d'onde 514,5 nm a été utilisée pour les mesures. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante en rétrodiffusion avec l'objectif x 50 d'un microscope. Les temps d'acquisition ne dépassent pas 800 secondes et la puissance du laser 100 mW pour éviter toute dégradation des échantillons.

II.5. Spectroscopie Infrarouge (IR-TF).

Les analyses Infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Shimadzu Prestige 21. Ce dernier est muni d'un ATR (Réflexion Totale Atténuée) en germanium particulièrement adapté à l'analyse des échantillons noirs et permettant de couvrir une large gamme spectrale ($400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$). Grâce à la transformée de Fourier, la résolution atteint 1 cm^{-1} . Les produits sont directement placés dans la cellule ATR sans préparation préalable et pressés à la surface du cristal de germanium. Chaque spectre a été obtenu après 200 scans.



II.6. Turbidité.

Les analyses de stabilité de solution aqueuse des charbons actifs ont été effectuées sur un Turbiscan Classic MA 2000. Pour cela, l'échantillon (10 mg) et l'eau (7 mL) sont placés dans un tube en verre cylindrique à fond plat, fermé par un bouchon étanche. Le turbiscan effectue un balayage vertical de l'échantillon en émettant un faisceau dans le proche infrarouge ($\lambda = 880$ nm). Au cours du balayage, la tête de lecture du Turbiscan acquiert une mesure tous les 40 μm en rétrodiffusion et/ou en transmission des photons transmis à 0° de l'axe incident. Cette acquisition le long du tube a été répétée 5 fois toutes les 20 minutes et les flux lumineux sont exprimés en pourcentage transmis en fonction de la hauteur de la cellule (80 mm).

II.7. Granulométrie laser.

Les mesures granulométriques ont été réalisées avec un Mastersizer 2000E de chez Malvern. Cet appareil permet de déterminer la distribution en tailles de particules par diffraction de la lumière, en voie humide ou sèche sur une gamme de 0.02 μm à 2000 μm . Les données collectées ont été analysées à l'aide du logiciel Mastersizer 2000 (v. 5.60) également de chez Malvern. L'échantillon est introduit sous très vive agitation (2500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$) à température ambiante dans un bécher contenant 800 mL d'eau distillée, jusqu'à obtention d'un taux d'obscurité compris entre 10 et 20% (en moyenne 160 mg). Une fois ce taux d'obscurité atteint, l'analyse peut être effectuée.

II.8. Analyses chromatographiques.

a) Piégeage de COVs.

Le chromatographe utilisé est un appareil de la marque Perkin-Elmer à ionisation de flamme équipé d'une colonne capillaire Heliflex AT^{TM-1} avec une phase stationnaire 100 % diméthylpolysiloxane (60 m x 0,32 mm ; épaisseur du film : 0,10 μm) et couplé à un ordinateur doté du logiciel Turbochrome. Les conditions adoptées sont les suivantes : $T_{\text{injecteur}} = T_{\text{détecteur}} = 250^\circ\text{C}$, gaz vecteur = hélium, pression relative en tête de colonne = 0,75 kPa. Le programme de température est le suivant : isotherme à 200°C et injections successives sur le même chromatographe.

b) Catalyse.

Les analyses CPV ont été effectuées sur un chromatographe Shimadzu G-17A à ionisation de flamme équipé d'une colonne capillaire Valco VB-1 avec une phase stationnaire 100 % polyméthylsiloxane (30 m x 0,25 mm ; épaisseur du film : 0,25 μm) et couplé à un ordinateur doté du logiciel Shimadzu Class-VP. Les conditions adoptées sont les suivantes : $T_{\text{injecteur}} = T_{\text{détecteur}} = 250^{\circ}\text{C}$, gaz vecteur = azote, pression relative en tête de colonne = 0,75 kPa. Le programme de température est le suivant : isotherme à 220°C .

II.9. Mesures Headspace.

Les mesures Headspace ont été réalisées sur un appareil Genesis Autosampler de chez Varian. Pour cela, 10 mL de solution lavante (avec ou sans cyclodextrines) contenant différentes quantités de COVs (10-100 ppm en volume) ont été placées dans un flacon en verre hermétiquement fermé par un bouchon de silicone transperçable. Le flacon est ensuite thermostaté à 30°C . Après une période d'équilibre entre les phases en présence (30 minutes), une partie de l'espace de tête est prélevée (figure 2) par une seringue automatique dans la phase gazeuse (1 mL) et injectée automatiquement en chromatographie par une ligne de transfert. Cet échantillon est alors analysé par un chromatographe Perkin-Elmer Autosystem XL équipé d'un détecteur d'ionisation de flamme muni d'une colonne UptiBond DB 624 ($T_{\text{détecteur}} = 280^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{colonne}} = 60^{\circ}\text{C}$, temps d'analyse = 8 mn).

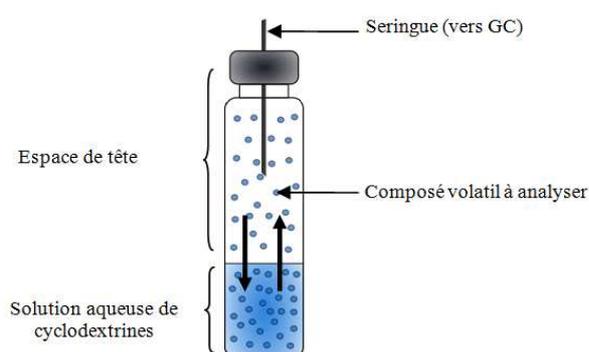


Figure 2. Principe de l'échantillonnage d'espace de tête.

Le système COV/CD est caractérisé par une méthode de titration. Différentes concentrations de CD sont employées tandis que la concentration initiale du COV est constante. Supposant que des

complexes (1:1) soient formés, le calcul de la constante de formation K_f est décrite comme suit^{101, 204} :

$$\text{COV} + \text{CD} = \text{COV/CD}$$

$$K_f = \frac{[\text{COV/CD}]}{[\text{COV}][\text{CD}]} = \frac{[\text{COV/CD}]}{([\text{COV}]_t - [\text{COV/CD}])([\text{CD}]_t - [\text{COV/CD}])}$$

Avec $[\text{COV}]$ la concentration en COV dans la phase gaz, $[\text{COV}]_t$ la concentration en COV totale (phase gaz et phase liquide) et $[\text{COV/CD}]$ la concentration en complexe dans l'eau.

II.10. Mesures de potentiel Zêta.

Les potentiels Zêta des suspensions aqueuses de charbon actif ont été mesurés sur un Zetasizer Nano ZS de Malvern Instrument. Les mesures sont réalisées sur des échantillons de 50 mg de charbon actif dans 200 mL d'eau distillée à 25°C. Les valeurs de potentiel zêta sont obtenues par conversion de la mesure de la mobilité électrophorétique des particules grâce à la relation de Helmholtz–Smoluchowski²⁰⁵.

II.11. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

Les analyses RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,49 MHz) ont été effectuées sur un spectromètre BRUKER DRX 300, muni d'une sonde QNP multinoyaux, couplé au logiciel XWIN-NMR. Les spectres ont été obtenus dans un solvant deutéré (D_2O). Les spectres sont référencés par rapport à H_3PO_4 dans D_2O . La référence est alors introduite dans un tube capillaire lui-même introduit dans le tube RMN. Toutes les séquences proviennent de la bibliothèque BRUKER.

II.12. UV-visible.

Les analyses UV-visible ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER Lambda 2S. La source est constituée d'une lampe au deutérium pour le rayonnement UV (175-319,2 nm), d'une lampe halogène au tungstène pour le visible (319,2-860,8 nm) et le proche Infra Rouge (NIR : 860,8-3200 nm). Le détecteur permute automatiquement entre les détecteurs. Les cuves

²⁰⁴ D. Landy, S. Fourmentin, M. Salome, G. Surpateanu, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, **2000**, 38, 187.

²⁰⁵ Helmholtz, *Wiss. Abhandl. physic. tech. Reichsanstalt I*, **1879**, 925, 186.

de 1 cm de côté contiennent 3 mL de solution et la température est maintenue constante à 25°C grâce à un bain thermostaté.

II.13. Spectroscopie de photoélectrons X.

Les spectres XPS ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de photoélectrons Leybold-Heraeus LHS 10 équipé d'un tube X à double anode d'aluminium et de magnésium. L'élément choisi pour calibrer les énergies de liaison est le carbone graphitique solide à 284.6 eV. L'ensemble de l'appareillage (chambre d'analyse et chambre de préparation) est installé en boîte à gants. Le vide, inférieur à 5×10^{-10} mbar, a été conservé sans interruption pendant toute la durée des expériences.

III. Produits commerciaux et synthétisés.

III.1. Produits commerciaux.

L'eau utilisée pour les différentes préparations est obtenue par déminéralisation lors d'un passage sur des résines échangeuses d'ions suivi d'une distillation. Cette eau est dégazée avant utilisation par barbotage de diazote pendant au moins 15 minutes.

Les charbons actifs de cette étude sont des produits commerciaux, le Norit SA-2 provient de Sigma-Aldrich, le Nuchar WV-B a été fourni par MeadWestvaco Corporation et le Sorbonorit B3 a été fourni par L.V.M. (Limburgse Vinyl Maatschappij), filiale du groupe Tessenderlo.

Les substrats et solvants organiques sont des produits commerciaux (Sigma-Aldrich, Acros). Ils sont utilisés sans purification préalable. Les cyclodextrines α et γ natives, proviennent de chez Wacker Chimie S.A, les RaMe- β -CD et HP- β -CD de chez CycloLab. La β -CD provient de la société Roquette Frères. Toutes ces cyclodextrines sont utilisées sans purification préalable.

Les différents gaz (N_2 , H_2 , He) sont fournis par Air Liquide et sont utilisés à partir de leur bouteille de stockage.

III.2. Produits de synthèse.

Les synthèses décrites ci-dessous ont été effectuées sous atmosphère inerte. Lors de son utilisation, le THF est préalablement distillé sur du sodium métallique en présence de benzophénone.

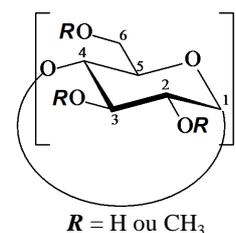
a) La RaMe- α -CD.

La RaMe- α -CD, analogue de la RaMe- β -CD mais avec 6 unités glucopyranose au lieu de 7, a été synthétisée en adaptant le mode opératoire décrit par le brevet relatif à la synthèse de la RaMe- β -CD²⁰⁶. Cette cyclodextrine est synthétisée en faisant réagir l' α -cyclodextrine native avec le sulfate de diméthyle dans une solution soudée selon le protocole suivant :

Dans un ballon de 2 L, la cyclodextrine native (20 g ; 20,6 mmol) est tout d'abord dissoute dans 225 mL d'une solution aqueuse soudée à 40 % (150 g ; 3,75 mol, proportion molaire de 182 par rapport à l' α -cyclodextrine). Le sulfate de diméthyle (352 mL, proportion molaire de 180 par rapport à l' α -cyclodextrine) est ajouté goutte à goutte et le mélange réactionnel est laissé 17 heures sous agitation. Le sulfate de diméthyle qui n'a pas réagi est décomposé avec 470 mL d'une solution concentrée d'ammoniaque, ensemble placé sous vive agitation pendant 6 heures. L'extraction de la cyclodextrine méthylée est effectuée par le biais de 800 mL de chloroforme. La neutralisation de la phase organique est alors assurée par des lavages aqueux successifs. Après obtention d'un pH voisin de 7, la solution est séchée sur Na₂SO₄ puis filtrée. Une fois l'évaporation du solvant réalisée, la purification du produit s'effectue par un traitement à l'éthanol chaud (100 mL) suivi d'un second traitement à l'aide d'eau portée à ébullition (200 mL). Le taux de méthylation des cyclodextrines synthétisées a été déterminé par intégration des signaux RMN¹H des substituants méthyles par rapport aux signaux correspondants aux H₁. On détermine ainsi un taux de substitution moyen de 14 méthyles / cyclodextrine aussi pour la RaMe- α -CD. Le produit obtenu est finalement séché sous vide.

Rendement de 73 %.

RMN¹H (D₂O), δ en ppm : 5,10 et 4,88 (m, H₁) ; 3,42 (s, MeOC₂ et MeOC₃),
; 3,28 (s, MeOC₆) ; 3,99 à 3,45 (m, H₂,H₃,H₄,H₅,H₆).



L'intégration donne un degré de substitution : DS = 2,3.

²⁰⁶ Y. Kenechi, M. Atsushi, T. Yukio, S. Mitsukatsu, Y. Yoshiaki, I. Tomoyuki , **1996**, JP8333406.

b) La RaMe- γ -CD.

La synthèse de la RaMe- γ -CD a été effectuée selon le même mode opératoire que la RaMe- α -CD en adaptant la quantité d'agent de méthylation au nombre d'unité glucosidique :

Réactifs	Quantités	
γ -cyclodextrine	20 g	15,4 mmol
NaOH	148 g	3,7 mol
Me ₂ SO ₄	350 mL	3,7 mol

Rendement de 86 %.

RMN¹H (D₂O), δ en ppm : 5,28 et 5,05 (m, H₁) ; 3,45 (s, MeOC₂ et MeOC₃) ;
3,30 (s, MeOC₆) ; 3,99 à 3,40 (m, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆).

L'intégration donne un degré de substitution : DS = 2,3.

c) Les carbonates d'allyles.

Les carbonates d'allyles ont été synthétisés en faisant réagir l'alcool désiré (ex : undécanol pour le carbonate d'allyle et d'undécyle) avec le chloroformiate d'allyle dans un mélange THF / pyridine selon le protocole suivant : L'alcool (0,03 mmol), la pyridine (0,12 mmol) et le THF (75 mL) sont introduits sous azote dans un ballon muni d'un barreau aimanté et placé dans un bain d'eau glacée. Le chloroformiate d'allyle (0,12 mmol) est ensuite ajouté goutte à goutte et le milieu est laissé 3 heures sous agitation. Le chlorure de pyridinium est éliminé par filtration puis le THF est éliminé par évaporation sous vide. Le carbonate d'allyle est ensuite repris dans l'éther diéthylique. Cette solution est lavée plusieurs fois à l'eau distillée, séchée par ajout de sulfate de magnésium, puis concentrée à l'évaporateur rotatif. La pureté du produit est vérifiée par chromatographie phase gaz (99%).

Rendement de 96 %.

d) La triphénylphosphine trisulfonée.

La triphénylphosphine trisulfonée a été synthétisée en accord avec le protocole décrit par Gärtner et coll.²⁰⁷. La pureté de la TPPTS a été contrôlée par des analyses RMN ¹H, ¹³C, ³¹P{¹H} et des analyses MALDI-TOF. Les analyses RMN ³¹P{¹H} indiquent que l'on obtient un produit contenant 98 % de phosphine et 2 % d'oxyde de phosphine.

Rendement de 81 %.

²⁰⁷ R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe, **1982**, DE patent no. 3235030.

Annexes

« Je le sais, parce-que Tyler le sait ».

Jack [...]

I. Classification des isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classées en cinq catégories selon la classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller appelée couramment la classification B.D.D.T. (figure 1). Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente pour l'échantillon analysé.

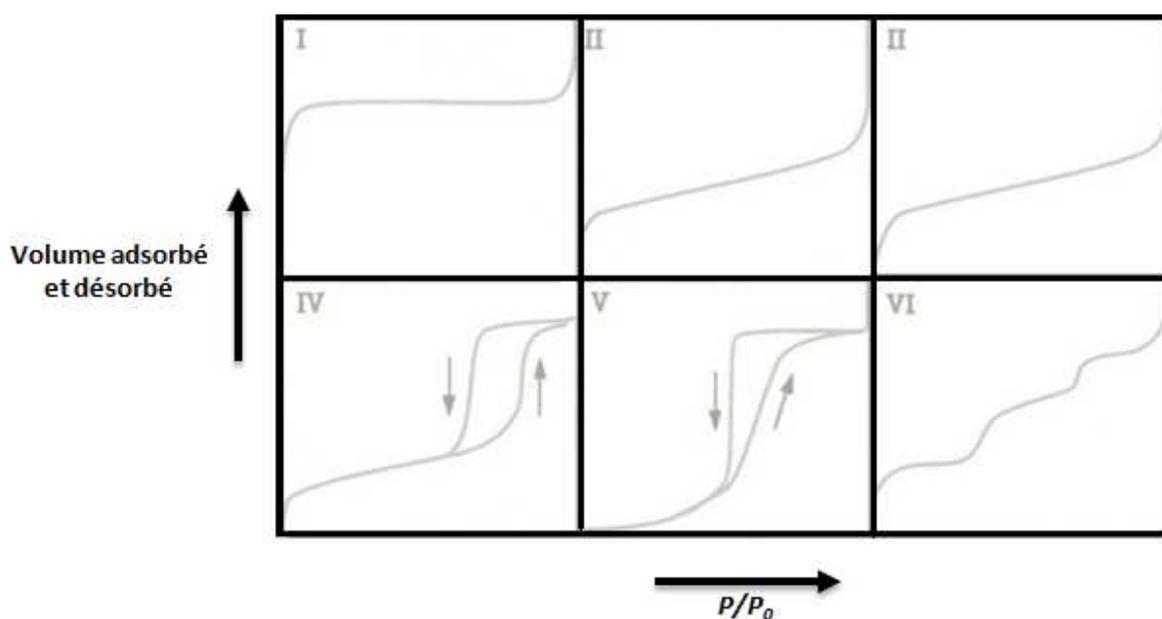


Figure 1. Isothermes physiques d'adsorption selon la classification BDDT²⁰⁸.

L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par une forte adsorption initiale puis par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression. Cette isotherme 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.

L'isotherme d'adsorption du type II est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement.

²⁰⁸ F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Techniques de l'Ingénieur*, P1050-20.

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. 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. Mais la désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, donc on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares. Elles 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.

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

II. Linéarisation des isothermes d'adsorption de cyclodextrines sur Nuchar WV-B.

CD		Equation d'isotherme	Paramètres	r ²
α-CD	Langmuir	$n_{\text{ads}} = \frac{7,48 \cdot C_{\text{eq.}}}{(1 + 1,16 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{eq.}})}$	$n_m = 645 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ $K_L = 1,16 \cdot 10^4 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,9998
	Freundlich	$n_{\text{ads}} = 1,79 \cdot 10^{-3} \cdot (C_{\text{eq.}})^{0,186}$	$1/n = 0,186$ $K_F = 1,79 \cdot 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/n}$	0,8191
β-CD	Langmuir	$n_{\text{ads}} = \frac{3,29 \cdot C_{\text{eq.}}}{(1 + 5,65 \cdot 10^3 \cdot C_{\text{eq.}})}$	$n_m = 581 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ $K_L = 5,65 \cdot 10^3 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,9924
	Freundlich	$n_{\text{ads}} = 1,08 \cdot 10^{-3} \cdot (C_{\text{eq.}})^{0,125}$	$1/n = 0,125$ $K_F = 1,08 \cdot 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/n}$	0,6956
γ-CD	Langmuir	$n_{\text{ads}} = \frac{2,31 \cdot C_{\text{eq.}}}{(1 + 5,5 \cdot 10^3 \cdot C_{\text{eq.}})}$	$n_m = 419 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ $K_L = 5,5 \cdot 10^3 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,9998
	Freundlich	$n_{\text{ads}} = 7,00 \cdot 10^{-4} \cdot (C_{\text{eq.}})^{0,104}$	$1/n = 0,104$ $K_F = 7,00 \cdot 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/n}$	0,9042
RaMe-α-CD	Langmuir	$n_{\text{ads}} = \frac{1,59 \cdot C_{\text{eq.}}}{(1 + 3,66 \cdot 10^3 \cdot C_{\text{eq.}})}$	$n_m = 434 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ $K_L = 3,66 \cdot 10^3 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,9997
	Freundlich	$n_{\text{ads}} = 1,20 \cdot 10^{-3} \cdot (C_{\text{eq.}})^{0,201}$	$1/n = 0,201$ $K_F = 1,20 \cdot 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/n}$	0,8088
RaMe-β-CD	Langmuir	$n_{\text{ads}} = \frac{2,40 \cdot C_{\text{eq.}}}{(1 + 6,58 \cdot 10^3 \cdot C_{\text{eq.}})}$	$n_m = 365 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ $K_L = 6,58 \cdot 10^3 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,9998
	Freundlich	$n_{\text{ads}} = 7,33 \cdot 10^{-4} \cdot (C_{\text{eq.}})^{0,1355}$	$1/n = 0,135$ $K_F = 7,33 \cdot 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/n}$	0,9437
RaMe-γ-CD	Langmuir	$n_{\text{ads}} = \frac{1,24 \cdot C_{\text{eq.}}}{(1 + 4,89 \cdot 10^3 \cdot C_{\text{eq.}})}$	$n_m = 254 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ $K_L = 4,89 \cdot 10^3 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,9993
	Freundlich	$n_{\text{ads}} = 3,18 \cdot 10^{-4} \cdot (C_{\text{eq.}})^{0,056}$	$1/n = 0,056$ $K_F = 3,18 \cdot 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/n}$	0,8573

$$^a \text{ Linéarisation de Langmuir }^{209} : \frac{C_{\text{eq.}}}{n_{\text{ads}}} = \frac{1}{K_L \cdot n_m} + \frac{C_{\text{eq.}}}{n_m}$$

$$^b \text{ Linéarisation de Freundlich }^{210} : \log n_{\text{ads}} = \log K_F + (1/n) \cdot \log C_{\text{eq.}}$$

²⁰⁹ Le modèle de Langmuir (*J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40, 1361) correspond à un processus d'adsorption avec un recouvrement en monocouche sur des sites de même nature avec une énergie d'adsorption uniforme. Son équation est exprimée avec n_{ads} la capacité d'adsorption à la monocouche ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L la constante d'équilibre d'adsorption et C_{eq} la concentration du milieu à l'équilibre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). En traçant $(C_{\text{eq.}}/n_{\text{ads}}) = f(C_{\text{eq.}})$, la linéarisation des données conduit à la valeur de n_m (pente⁻¹) et de K_L (pente/ordonnée à l'origine).

²¹⁰ Le modèle de Freundlich (*Colloid and Capillary Chemistry*, **1926**, Methuen, London) correspond à un processus d'adsorption avec un recouvrement en multicouches. Son équation est exprimée avec n_{ads} la capacité d'adsorption ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), K_F et n les constantes caractéristiques du système et C_{eq} la concentration du milieu à l'équilibre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). En traçant $(\log n_{\text{ads}}) = f(\log C_{\text{eq.}})$, la linéarisation des données conduit à la valeur de $1/n$ (pente) et de $\log K_F$ (ordonnée à l'origine).

III. Présentation de la réaction de clivage allylique.

Communément appelée réaction de Trost-Tsuji, le clivage allylique est catalysé par le complexe $\text{Pd}^\circ(\text{TPPTS})_3$ décrit dans la littérature²¹¹ et généré à partir de l'acétate de palladium et d'un excès de TPPTS (9éq./Pd)²¹² (figure 2). Les études ont été réalisées avec le carbonate d'allyle et d'undécyle en tant que substrat modèle insoluble dans l'eau. Les produits obtenus sont le undécanol, la diéthylallylamine et le dioxyde de carbone (figure 3).



Figure 2. Synthèse de l'espèce catalytique $\text{Pd}^\circ(\text{TPPTS})_3$.

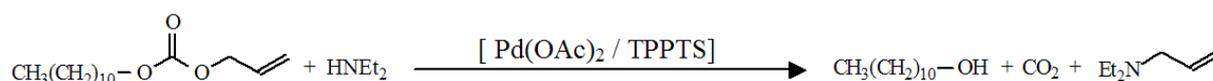


Figure 3. Clivage du carbonate d'allyle et d'undécyle.

Après association de la double liaison, l'étape d'addition oxydante conduit au complexe π -allylique cationique. Ce dernier subit l'attaque du nucléophile. Le produit de la réaction est ensuite libéré par dissociation en régénérant l'espèce catalytique (figure 4).

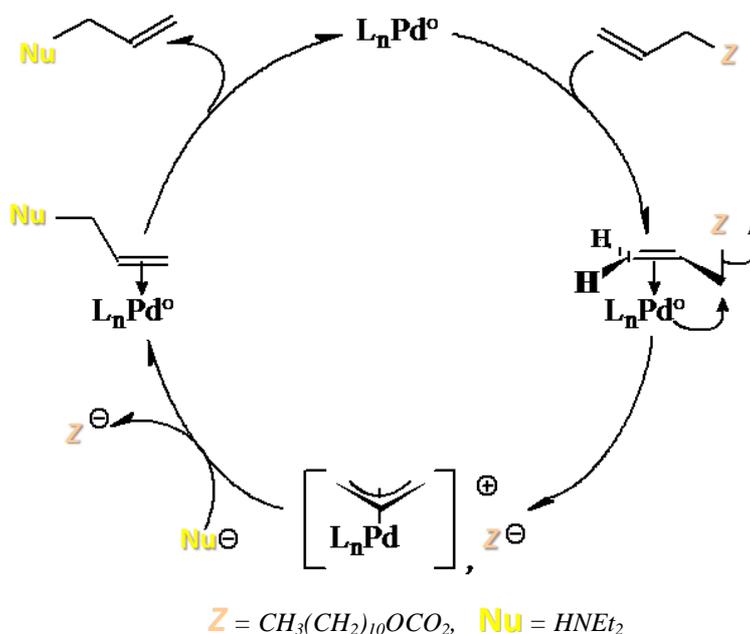


Figure 4. Cycle catalytique de la réaction de Trost-Tsuji²¹³.

²¹¹ W.A Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 389, 103.

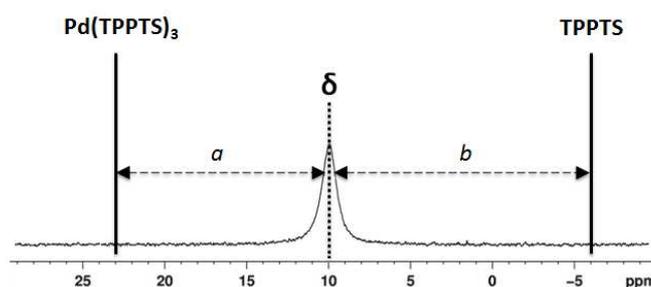
²¹² C. Amatore, A. Jutand, M.A. M'Barki, *Organometallics*, **1992**, 11, 3009-3013.

²¹³ C.G. Frost, J. Howarth, J.M.J. Williams, *Tetrahedron: asymmetry*, **1992**, 3, 1089.

IV. Détermination du pourcentage de phosphines libres par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ d'une espèce de type $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ en présence d'un excès de TPPTS se présente sous la forme d'un signal moyen de la TPPTS coordonnée au palladium et de la TPPTS libre en échange rapide l'une avec l'autre. Le signal de l'espèce $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ seule est détecté à 23 ppm et la phosphine seule à -6 ppm²¹⁴.

Exemple de spectre obtenu :



La différence de déplacement chimique a est proportionnelle au nombre de TPPTS libres et b proportionnelle au nombre de TPPTS dans $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$.

Ces données nous permettent d'établir que :

$$a = 23 - \delta = k \cdot x$$

$$b = \delta + 6 = k \cdot y$$

avec x le nombre de TPPTS libres, y le nombre de TPPTS sous forme $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ et k une constante de proportionnalité.

On obtient alors un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} \frac{y}{x} = \frac{(\delta + 6)}{(23 - \delta)} & (1) \\ x + y = 100 & (2) \end{cases}$$

En incorporant (1) dans (2) on obtient :

$$x = \% \text{ TPPTS libres} = \frac{(2300 - 100 \delta)}{29}$$

²¹⁴ F. Monteil, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 45, 482.

V. Publications réalisées.

Les publications suivantes ont été réalisées. Une collaboration avec l'équipe du Pr. A. Roucoux (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Equipe Chimie Organique et Supramoléculaire, UMR CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes, France) a permis de valoriser les isothermes d'adsorption de CDs sur charbon actif pour la synthèse de nanoparticules déposées sur support.

1) Publication N°1

Activated carbons as mass transfer additives in aqueous organometallic catalysis. N. Kania, B. Léger, S. Fourmentin, E. Monflier, A. Ponchel, *Chem. Eur. J.*, **2010**, , 16, 6138.

2) Publication N°2

Carbon-supported ruthenium nanoparticles stabilized by methylated cyclodextrins : a new family of heterogeneous catalysts for gas phase hydrogenation of arenes. A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, F. Wyrwalski, N. Kania, E. Monflier, A. Ponchel, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 8090.

3) Publication N°3

Chemically modified cyclodextrins adsorbed on Pd/C particles : New opportunities to generate highly chemo- and stereoselective catalysts for Heck reaction. A. Cassez, N. Kania, F. Hapiot, S. Fourmentin, E. Monflier, A. Ponchel, *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 1346.