

Équipements de protection

# Études et recherches

RAPPORT R-542



## Mise au point et validation d'un outil de calcul du temps de service des cartouches filtrantes pour vapeurs organiques

*Daniel Cossement  
Iheb Bellasfar  
Patrick-Daniel Dubois  
Tapan K. Bose  
Jaime Lara  
Daniel Drolet  
François Lemay  
Zélie Fortin*



Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

## NOS RECHERCHES

### Mission *travaillent pour vous !*

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

### Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour.

De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. [www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine Prévention au travail, publié conjointement par l'Institut et la CSST.  
Abonnement : 1-877-221-7046

### Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales  
2008

ISBN : 978-2-89631-217-7 (version imprimée)

ISBN : 978-2-89631-218-4 (PDF)

ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications  
505, boul. De Maisonneuve Ouest  
Montréal (Québec)  
H3A 3C2  
Téléphone : 514 288-1551  
Télécopieur : 514 288-7636  
[publications@irsst.qc.ca](mailto:publications@irsst.qc.ca)  
[www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)

Institut de recherche Robert-Sauvé  
en santé et en sécurité du travail,  
janvier 2008

Équipements de protection

# Études et recherches

RAPPORT R-542

## Mise au point et validation d'un outil de calcul du temps de service des cartouches filtrantes pour vapeurs organiques

### Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

*Daniel Cossement, Iheb Bellasfar, Patrick-Daniel Dubois et Tapan K. Bose  
Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières*

*Jaime Lara, Service de la recherche, IRSST,  
Daniel Drolet, Services et expertises de laboratoire, IRSST,  
François Lemay, Ressources informatiques, IRSST  
et Zélie Fortin, Services et expertises de laboratoire, IRSST*

Cliquez recherche  
[www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)



Cette publication est disponible  
en version PDF  
sur le site Web de l'IRSST.

**CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSS**

Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document  
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

## SOMMAIRE

Le but de cette activité étalée sur une période de 12 mois, était de fournir un logiciel disponible sur le site Web de l'IRSST permettant de calculer le temps de service de six cartouches filtrantes pour les vapeurs organiques pour des solvants réglementés au Québec. La mise au point de ce logiciel est le fruit d'une coopération entre l'IRSST, avec son expertise dans la caractérisation de la durée de vie des cartouches chimiques, et l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) via son expertise sur les charbons activés.

Le modèle de base pour estimer la durée de vie des cartouches est l'approche de Wood dont certains paramètres ont été établis statistiquement à partir de données expérimentales trouvées dans la littérature. Pour vérifier la justesse de l'approche de Wood et de l'outil mis au point, des tests, pour évaluer la durée de vie des six cartouches filtrantes avec dix solvants différents, soit soixante combinaisons cartouche-solvant, ont été réalisés. La base des données de l'outil contient des informations sur les caractéristiques physico-chimiques des 145 solvants organiques. Les charbons activés utilisés dans les cartouches filtrantes ont été caractérisés à l'IRH pour connaître leur porosité et également leur état de surface.

Les résultats des tests sur des cartouches et de caractérisation de leurs charbons nous ont permis d'avoir une bonne compréhension des phénomènes liés à l'adsorption des différents solvants sur les différents types de charbons. De plus, ceci nous a permis de modéliser l'adsorption de l'ensemble des solvants sur un charbon par une seule isotherme basée sur le modèle de Langmuir. Ces mêmes résultats nous ont également permis d'apporter certaines modifications à l'approche de Wood et de l'adapter spécifiquement à chaque charbon. Grâce à ces modifications, nous avons obtenu une bonne corrélation entre la quantité mesurée et calculée pour les solvants non solubles dans l'eau. L'écart entre le temps de claquage calculé et expérimental pour ces solvants varie entre 0 et 20 % environ, ce qui est tout à fait acceptable. Les valeurs de temps de claquage calculées suivant l'approche choisie dans cette activité sont toujours plus faibles ou égales à celles mesurées, ce qui donne un facteur de sécurité pour l'utilisateur. Le cas des solvants solubles dans l'eau demandera une adaptation de l'approche de Wood, les valeurs calculées étant toujours plus faibles que celles obtenues expérimentalement.

En ce qui concerne la facilité d'utilisation de l'outil de calcul, l'utilisateur devra seulement entrer les informations sur la concentration du solvant, le nom du solvant (ou des solvants) ou son numéro CAS, le type de cartouche utilisé parmi celles caractérisées dans cette étude ainsi que la température ambiante, le débit respiratoire et l'humidité relative. L'outil donnera la réponse en termes de durée de vie de la cartouche à 10% de claquage. Ces informations serviront à établir la séquence de remplacement des cartouches chimiques dans les milieux de travail. L'outil mis au point a comme avantage principal d'être simple et destiné aux utilisateurs plutôt qu'à des connaisseurs, comme c'est le cas de l'outil du site d'OSHA<sup>1</sup> intitulé « **Gerry O. Wood mathematical model** ». De plus, on trouve des informations sur des cartouches des différentes compagnies, ce qui n'est pas le cas des outils offerts par certaines compagnies.

---

<sup>1</sup> [http://www.osha.gov/SLTC/etools/respiratory/wood\\_table/wood\\_model/wood\\_model.html](http://www.osha.gov/SLTC/etools/respiratory/wood_table/wood_model/wood_model.html)



## TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE .....	i
TABLE DES MATIÈRES .....	iii
LISTE DES FIGURES .....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
1. INTRODUCTION .....	1
1.1 L'importance du sujet .....	1
1.2 Les approches pour estimer le temps de service des cartouches respiratoires.....	2
1.2.1 L'approche expérimentale .....	2
1.2.2 Les mélanges des polluants. L'approche IRSST .....	4
1.2.3 Les variables affectant la durée de vie des cartouches. Justification du choix des variables de l'étude.....	5
2. PARTIE EXPÉRIMENTALE .....	7
2.1 Caractérisation du charbon .....	7
2.1.1 Étude de la porosité du charbon.....	7
2.1.1.1 La surface spécifique (A).....	7
2.1.1.2 Le volume microporeux ( $W_o$ ) .....	8
2.1.1.3 Les isothermes d'adsorption .....	9
2.1.1.4 La distribution de la structure microporeuse .....	10
2.1.1.5 Étude de l'état de surface du charbon .....	12
2.2 La caractérisation des cartouches.....	13
2.2.1 Le choix des solvants .....	14
2.2.2 Description du montage expérimental pour caractériser le temps de service des cartouches .....	16
2.3 Résultats.....	19
2.3.1 La capacité de stockage des charbons.....	19
2.3.2 Présentation des résultats .....	19
2.3.3 Interprétation des résultats .....	22
2.3.3.1 Influence du charbon (surface spécifique).....	22
2.3.3.2 Influence du solvant (tension de vapeur).....	23
2.3.4 Description de l'isotherme de saturation .....	31
2.4 L'approche de Wood.....	33
2.4.1 Étude du premier terme.....	33
2.4.1.1 La capacité d'adsorption du charbon .....	33
2.4.2 Améliorations apportées au premier terme de l'équation de Wood .....	37
2.4.2.1 Définition du facteur de structure .....	37
2.4.2.2 Détermination du volume microporeux.....	41
2.4.2.3 Détermination du facteur de remplissage des charbons par les solvants.....	41
2.4.2.4 Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales .....	45

2.4.3	Étude du second terme .....	47
2.4.4	Exemples de résultats.....	51
3.	CONCLUSIONS.....	55
3.1	Améliorations pouvant être apportées à l'approche de Wood et travaux futurs.....	56
4.	RÉFÉRENCES .....	59

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Exemple des courbes de claquage et détermination du temps de service à 10 % de claquage. Le cas de l'acétone <sup>2</sup> .....	3
Figure 2 :	Exemple des courbes de claquage pour un mélange binaire de solvants. Le cas du mélange de 97 ppm d'acétone avec 892 ppm de styrène.....	4
Figure 3 :	Isothermes d'adsorption correspondantes aux charbons activés provenant des cartouches de différentes compagnies obtenues par la méthode BET .....	9
Figure 4 :	Distribution de la structure poreuse des charbons selon le modèle DFT .....	11
Figure 5 :	Distribution de la structure mésoporeuse des charbons selon le modèle BJH .....	11
Figure 6 :	Schéma du montage expérimental pour les tests de vérification de la durée de vie des cartouches pour les vapeurs organiques. Pour la description du montage se référer au texte de la section 2.2.2.....	18
Figure 7 :	Relation entre la capacité de stockage et la surface spécifique des charbons .....	23
Figure 8 :	Adsorption des solvants sur le charbon Willson en conformité avec la relation 13 (• : points expérimentaux, — : équation 13).....	24
Figure 9 :	Isotherme d'adsorption correspondante du charbon Willson (• : points expérimentaux, — : équation 12) .....	25
Figure 10 :	Adsorption des solvants sur le charbon North en conformité avec la relation 13 (• : points expérimentaux, — : équation 13).....	25
Figure 11 :	Isotherme d'adsorption correspondante du charbon North (• : points expérimentaux, — : équation 12) .....	26
Figure 12 :	Adsorption des solvants sur le charbon Scott en conformité avec la relation 13 (• : points expérimentaux, — : équation 13).....	26
Figure 13 :	Isotherme d'adsorption correspondante du charbon Scott (• : points expérimentaux, — : équation 12) .....	27
Figure 14 :	Adsorption des solvants sur le charbon MSA en conformité avec la relation 13 (• : points expérimentaux, — : équation 13).....	27
Figure 15 :	Isotherme d'adsorption correspondante du charbon MSA (• : points expérimentaux, — : équation 12) .....	28
Figure 16 :	Adsorption des solvants sur le charbon 3M en conformité avec la relation 13 (• : points expérimentaux, — : équation 13).....	28
Figure 17 :	Isotherme d'adsorption correspondante du charbon 3M (• : points expérimentaux, — : équation 12) .....	29
Figure 18 :	Adsorption des solvants sur le charbon Survivair en conformité avec la relation 13 (• : points expérimentaux, — : équation 13) .....	29



Figure 19 : Isotherme d'adsorption correspondante du charbon Survivair (• : points expérimentaux, — : équation 12).....	30
Figure 20 : Adsorption des solvants (mole/g) sur le charbon MSA sur base d'une adsorption molaire (volume gazeux) .....	30
Figure 21 : Isothermes de saturation en solvants des différents charbons .....	31
Figure 22 : Isothermes de saturation en solvant des différents charbons dans un graphe semi-logarithmique .....	32
Figure 23 : Capacité d'adsorption des différents charbons pour le MIBK en fonction de leur volume microporeux .....	35
Figure 24 : Capacité d'adsorption des différents charbons pour l'acétate d'éthyle en fonction de leur volume microporeux.....	36
Figure 25 : Capacité d'adsorption des différents charbons pour le chlorure de méthylène en fonction de leur volume microporeux.....	36
Figure 26 : Détermination de B et $W_o$ pour le charbon Willson.....	38
Figure 27 : Détermination de B et $W_o$ pour le charbon North .....	38
Figure 28 : Détermination de B et $W_o$ pour le charbon Scott .....	39
Figure 29 : Détermination de B et $W_o$ pour le charbon MSA.....	39
Figure 30 : Détermination de B et $W_o$ pour le charbon 3M.....	40
Figure 31 : Détermination de B et $W_o$ pour le charbon Survivair .....	40
Figure 32 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon Willson.....	42
Figure 33 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon North.....	42
Figure 34 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon Scott .....	43
Figure 35 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon MSA.....	43
Figure 36 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon 3M.....	44
Figure 37 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon Survivair .....	44
Figure 38 : Exemple des courbes de claquage. Le cas du perchloroéthylène à une concentration de 500 ppm et un débit d'air de 36 l/min pour les six cartouches .....	53
Figure 39 : Comparaison entre la courbe calculée et les points expérimentaux pour le claquage du styrène dans la cartouche MSA.....	54

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Porosité des charbons provenant des cartouches de différentes compagnies .....	10
Tableau 2 : pH des différents types de charbon .....	12
Tableau 3 : Énergies de liaison (eV) du carbone et des groupes fonctionnels qui lui sont reliés..	12
Tableau 4 : Les liaisons C1s des différents charbons (% atomique) .....	13
Tableau 5 : Caractérisation des cartouches .....	14
Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des solvants.....	15
Tableau 7 : Capacité de stockage des charbons par rapport au styrène .....	19
Tableau 8 : Capacité de stockage des charbons par rapport à l'AEG .....	20
Tableau 9 : Capacité de stockage des charbons par rapport au perchloroéthylène.....	20
Tableau 10 : Capacité de stockage des charbons par rapport au MIBK .....	20
Tableau 11 : Capacité de stockage des charbons par rapport à l'alcool isopropylique .....	20
Tableau 12 : Capacité de stockage des charbons par rapport au toluène.....	21
Tableau 13 : Capacité de stockage des charbons par rapport à l'acétate d'éthyle.....	21
Tableau 14 : Capacité de stockage des charbons par rapport au n-hexane .....	22
Tableau 15 : Capacité de stockage des charbons par rapport à l'acétone.....	22
Tableau 16 : Capacité de stockage des charbons par rapport au chlorure de méthylène.....	22
Tableau 17 : Valeurs de B et $W_o$ établies à partir de l'adsorption des solvants .....	37
Tableau 18 : Résultats comparatifs des charbons Willson et North .....	46
Tableau 19 : Résultats comparatifs des charbons Scott et MSA .....	46
Tableau 20 : Résultats comparatifs des charbons 3M et Survivair.....	47
Tableau 21 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon Willson .....	48
Tableau 22 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon North.....	49
Tableau 23 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon Scott.....	49
Tableau 24 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon MSA .....	50
Tableau 25 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon 3M .....	50
Tableau 26 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon Survivair .....	51

## 1. INTRODUCTION

### 1.1 L'importance du sujet

Les appareils de protection respiratoire sont utilisés lorsque les concentrations des polluants dans l'air excèdent les valeurs limites pouvant causer une altération à la santé ou confronter les travailleurs à une situation de DIVS (danger immédiat pour la vie ou la santé) et dans l'attente que des mesures correctives soient mises en place pour éliminer le risque<sup>1</sup>. Le domaine de la protection respiratoire étant très complexe, les travaux de recherche à l'IRSST ont été axés fondamentalement sur la question de la durée de vie des cartouches chimiques<sup>2,3,4,5,6</sup>. Cependant, des travaux ont été réalisés pour couvrir tous les aspects de la protection respiratoire sous la forme de guides, ainsi qu'un site Web ([www.prot.resp.csst.qc.ca](http://www.prot.resp.csst.qc.ca)) pour rendre les informations accessibles aux utilisateurs<sup>7,8</sup>.

En ce qui concerne les appareils de protection de type filtrant, ils sont parmi les plus importants dispositifs de sécurité utilisés de nos jours pour protéger la santé des travailleurs. Dans ces appareils, l'air ambiant chargé en polluants gazeux est aspiré au travers de cartouches filtrantes munies d'un produit adsorbant destiné à les retenir. Selon la nature des impuretés présentes dans l'air, leur rétention se fera par réaction chimique avec un produit neutralisateur présent à l'intérieur de la cartouche (absorption chimique) ou par adsorption dans une structure poreuse (adsorption physique). Les cartouches filtrantes ne peuvent pas être utilisées dans des situations constituant un DIVS ou lorsque la concentration de contaminant excède 1 000 ppm. D'autres limitations concernant l'utilisation des cartouches sont décrites dans le Guide des appareils de protection respiratoire utilisés au Québec<sup>7</sup>. L'utilisation des cartouches est limitée par le taux minimal d'oxygène qui est de 19,5 %<sup>7</sup>.

Les solvants organiques couramment utilisés dans l'industrie se présentent sous une forme liquide à température ambiante et pression atmosphérique avec une tension de vapeur ou pression de saturation plus ou moins élevée. La concentration admissible de ces solvants organiques dans un milieu de travail est réglementée<sup>1</sup> et des cartouches filtrantes contenant du charbon activé sont habituellement utilisées pour retenir ces solvants indésirables par adsorption physique.

L'adsorption étant un procédé qui consiste à accumuler le ou les solvants dans du charbon activé, celui-ci finit par se saturer, et la personne utilisant le masque respiratoire doit savoir après combien de temps la cartouche filtrante cessera de jouer son rôle protecteur. Depuis de nombreuses années, des scientifiques se sont penchés sur ce problème, et parmi ceux-ci, Gerry O. Wood<sup>9,10,11,12,13</sup> a proposé une équation, qui porte maintenant son nom, pour calculer le temps de service des cartouches ou leur temps de claquage pour n'importe quel solvant.

Le but de ce travail, étalé sur une période de 12 mois, a été de mettre au point un logiciel convivial permettant d'estimer le temps de service des cartouches filtrantes sur la base de l'équation de Wood pour les solvants organiques et pour les cartouches les plus utilisées au Québec. Cet outil sera greffé au site Web de l'IRSST ([www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)) en hyperlien avec le site sur les appareils de protection respiratoire de la CSST ci-haut mentionné, afin de le rendre accessible aux utilisateurs. Pour réaliser ce travail, et éventuellement apporter des améliorations

à l'équation de Wood, l'expérience accumulée à l'IRSST dans le domaine de la caractérisation de la durée de vie des cartouches chimiques et celle de l'IRH dans le domaine du charbon activé ont été mises en commun.

Bien qu'il existe un outil pour calculer le temps de service dans le site d'OSHA (voir le site <http://www.ehso.com/RespProtectionChange.htm>), leur utilisation est destinée seulement aux connaisseurs; pour obtenir une réponse, l'utilisateur doit avoir des informations sur la microporosité du charbon de la cartouche. Certaines compagnies produisant des appareils de protection respiratoire offrent aussi ce genre d'outil, mais dans ce cas, elles se limitent à donner de l'information sur leurs propres produits. L'avantage de l'outil mis au point dans le cadre de ce projet est d'être destiné aux utilisateurs non connaisseurs et il contient, pour l'instant, les caractéristiques des charbons utilisés dans les cartouches fabriquées par six compagnies différentes. Lors des projets futurs, cette base de données pourrait être augmentée à l'ensemble des cartouches disponibles au Québec.

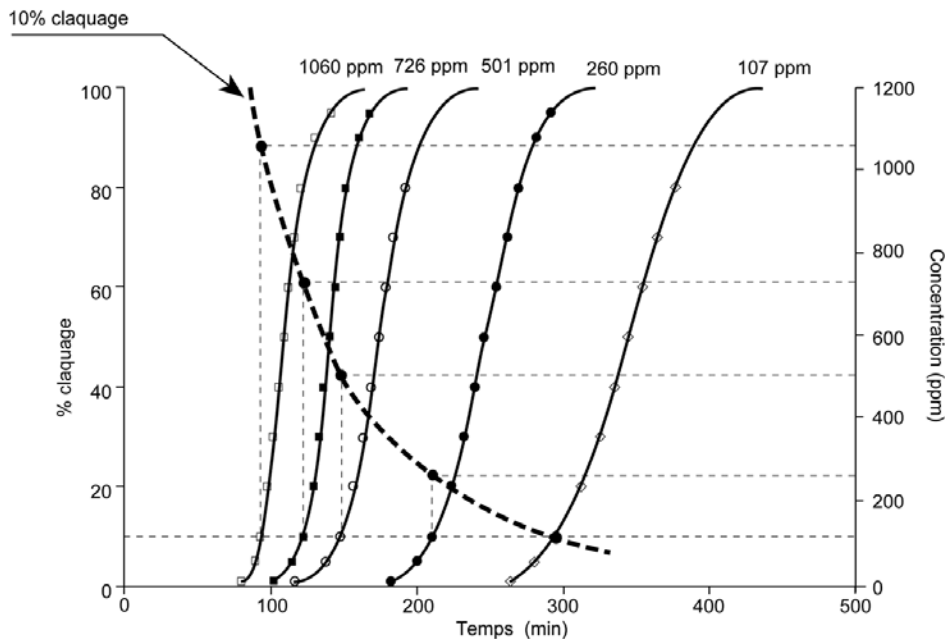
Ce rapport présente l'ensemble des travaux réalisés pour la mise au point de l'outil de calcul du temps de service de cartouches filtrantes des vapeurs organiques les plus utilisées au Québec. Pour ce faire, les charbons activés de chacun des six modèles de cartouches sélectionnés ont été caractérisés, tant du point de vue de leur structure microporeuse que de leur surface spécifique. Ces informations font partie de la base de données nécessaires au calcul du temps de service des cartouches. On y trouve aussi des informations concernant les propriétés physico-chimiques pour 145 solvants. Les résultats obtenus à l'aide des calculs ont été vérifiés par des tests de laboratoire pour dix solvants avec chacune des cartouches. Parmi les résultats expérimentaux obtenus à partir des tests de filtration, nous avons d'abord étudié la capacité de stockage des charbons en solvants pour constater certaines lacunes du modèle de Wood que nous avons corrigées. Ces résultats ont également été mis à profit pour constater que l'adsorption de l'ensemble des solvants sur un charbon suit une isotherme qui pourrait s'appeler l'isotherme de saturation de type Langmuir<sup>14</sup>. Une fois le modèle de Wood adapté à chaque charbon, nous avons comparé les résultats expérimentaux des courbes de claquage aux valeurs calculées pour constater des écarts pouvant varier entre 0 et 20% pour les solvants non solubles dans l'eau. Dans le cas des solvants solubles dans l'eau, les écarts sont beaucoup plus importants, pouvant atteindre dans certains cas un temps de claquage obtenu expérimentalement jusqu'à 50% plus faible que la valeur calculée. Ceci démontre que l'approche choisie est conservatrice et vise à assurer une meilleure protection des utilisateurs d'appareils de type filtrant.

## **1.2 Les approches pour estimer le temps de service des cartouches respiratoires**

### **1.2.1 L'approche expérimentale**

Depuis quelques années, de nombreuses recherches ont été faites afin de caractériser la capacité de filtration des cartouches avec différents types de polluants. Le travail le plus remarquable est celui réalisé par Gary Nelson<sup>15</sup>, qui a caractérisé la durée de vie des cartouches filtrantes avec 121 solvants organiques différents. Ces travaux ont démontré qu'il est possible de déterminer le temps de service des cartouches par des essais de laboratoire. Dans ce cas, les cartouches sont exposées à des concentrations de polluant constantes avec contrôle de l'humidité, du débit d'air

et de la température. La caractérisation du temps de service des cartouches à différentes concentrations de polluant permet de générer des courbes de claquage. La figure 1 donne un exemple des courbes de claquage des cartouches obtenues par de tels essais effectués dans des conditions contrôlées pour le cas d'un polluant simple, provenant d'une étude réalisée à l'IRSST<sup>2</sup>. Ces courbes de claquage sont obtenues pour des concentrations différentes du polluant, ce qui permet de générer une courbe du temps de service de la cartouche pour 10 % de claquage (le pourcentage de claquage est le rapport entre la concentration du polluant dans l'air ambiant et la concentration du polluant qui traverse la cartouche). Le choix de définir le temps de service des cartouches à 10 % de claquage est dû au fait qu'au-delà de cette valeur la saturation des cartouches se produit très rapidement. Ce type de courbe permet d'estimer le temps de service des cartouches et d'établir une séquence de remplacement, pourvu que la concentration du polluant dans l'air soit connue. Cette approche a été suivie dans cette activité et les valeurs de temps de service générées par l'outil de calcul correspondent en général à 10% du taux de claquage. Cependant, dans les cas où des valeurs d'exposition réglementées par le Règlement sur la santé et la sécurité du travail (RSST) sont plus faibles que celles de la concentration du polluant à 10% de claquage, une correction est réalisée pour tenir compte des valeurs limites d'exposition.



**Figure 1 : Exemple des courbes de claquage et détermination du temps de service à 10 % de claquage. Le cas de l'acétone<sup>2</sup>**

Les études réalisées à l'IRSST ont démontré que les courbes du temps de claquage à 10 %, par rapport à la concentration d'exposition de polluant, obéissent à l'équation suivante;

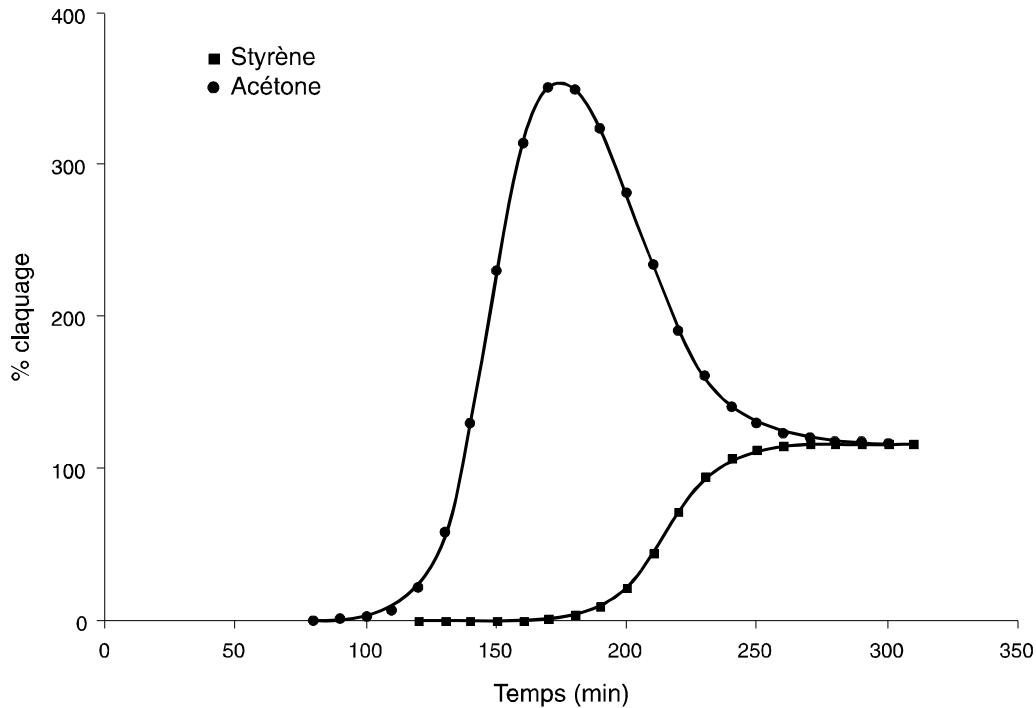
$$T_C (10\%) = a C^b$$

$T_C$  (10%) est le temps de claquage à 10 % de la concentration d'exposition, a et b sont des paramètres obtenus expérimentalement pour chaque paire solvant-cartouche, suite à des tests réalisés à au moins quatre concentrations différentes.

Dans cette activité, nous allons utiliser cette approche pour obtenir le temps de service des cartouches à 10 % de claquage pour la plupart des solvants. Ce sont ces valeurs qui sont rapportées par l'outil de calcul.

### 1.2.2 Les mélanges des polluants. L'approche IRSST

Les résultats des recherches à l'IRSST<sup>2-6</sup> ont démontré que dans le cas de mélanges de polluants, ceux-ci s'adsorbent simultanément à la surface du charbon et une sorte de compétition entre les solvants se met alors en place. Le solvant le moins volatil, ne trouvant plus de place pour s'adsorber à la surface du charbon actif, expulsera le plus volatil. Comme conséquence, la concentration du solvant volatil désorbé s'additionnera à la concentration du même polluant provenant de l'air ambiant, et traversant la cartouche saturée. Le total des deux fera que la concentration de claquage du polluant le plus volatil (pouvant se trouver à l'intérieur du masque de l'utilisateur) sera plus élevée que sa concentration dans l'air ambiant. Ce phénomène est représenté à la figure 2.



**Figure 2 : Exemple des courbes de claquage pour un mélange binaire de solvants. Le cas du mélange de 97 ppm d'acétone avec 892 ppm de styrène**

Dans l'exemple présenté à la figure 2, on peut voir que la concentration de claquage de l'acétone peut excéder plus de trois fois sa concentration dans l'air ambiant. Il a été démontré que ce phénomène est général, lorsqu'il y a plusieurs polluants dans l'air ambiant.

Comme résultat de ces études, les principes généraux suivants ont été dégagés pour estimer le temps de service des cartouches. Ces principes sont les suivants :

- Le temps de service des cartouches chimiques est déterminé par le temps de claquage du polluant le plus volatil.
- Pour estimer le temps de service des cartouches, il s'agit de connaître la concentration de tous les polluants dans l'air et de les additionner à la concentration du polluant le plus volatil.
- Le temps de service est déterminé à partir de la courbe à 10 % de claquage pour la concentration du polluant volatil calculée à l'étape précédente.

Cette approche, que nous avons proposée au début des années 90, a été adoptée par toutes les compagnies fabriquant des appareils de protection respiratoire et qui développent des outils de calcul de temps de service pour leurs produits, ainsi que par OSHA.

### **1.2.3 Les variables affectant la durée de vie des cartouches. Justification du choix des variables de l'étude**

Tel que mentionné précédemment, c'est Gary Nelson qui a effectué le travail expérimental le plus important concernant la caractérisation de la durée de vie des cartouches. Dans ses études l'effet du débit respiratoire, de la température et de l'humidité sur la durée de vie des cartouches a été caractérisé<sup>16,17</sup>. Il a établi que la durée de vie des cartouches était inversement proportionnelle au débit respiratoire, plus le débit est élevé, plus la durée de vie des cartouches est courte. Cette relation, qui est linéaire, est considérée dans l'outil de calcul du temps de service mis au point dans cette activité. Trois options sont offertes, débit faible (18 l/min), moyen (24 l/min) et élevé (36 l/min).

En ce qui concerne l'humidité relative de l'air, les temps de service des cartouches ont été caractérisés à des taux d'humidité relative (RH) de 0, 20, 50, 65, 80 et 90 % dans les travaux de Nelson. Les résultats ont démontré que lorsque l'humidité relative est inférieure à 50%, celle-ci n'a pas d'effet sur la durée de vie des cartouches aux concentrations de solvant auxquelles les tests ont été réalisés (1 000 ppm). Lorsque ce taux atteint une valeur de 65%, il y a une diminution du temps de service d'environ 5% et au-delà de 65%, l'effet de l'humidité relative sur la durée de vie des cartouches est beaucoup plus important, le temps de service des cartouches pouvant diminuer de moitié lorsque ce taux atteint 90%.<sup>11,16,18</sup>

Il est donc généralement accepté que l'effet de l'humidité sur la durée de vie des cartouches est faible jusqu'à un taux de 65%. Dans ce contexte, nous avons choisi d'effectuer les essais de vérification du temps de service des cartouches avec un taux d'humidité relative de 40%. D'un point de vue pratique, un tel taux est facilement contrôlable dans les laboratoires de l'IRSST.





## 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 2.1 Caractérisation du charbon

Le but de la caractérisation du charbon est de trouver un lien éventuel entre les différentes propriétés du charbon et sa capacité de rétention des solvants. La porosité du charbon a ainsi été étudiée, vu que c'est la présence de cette structure poreuse qui est à l'origine de l'adsorption des solvants. L'état de surface des charbons a également été étudié pour vérifier si la présence de groupes fonctionnels bien spécifiques favorise l'adsorption des solvants par le charbon. Les charbons provenant des six fabricants des cartouches respiratoires pour les vapeurs organiques ont été utilisés pour cette étude (voir tableaux 1 et 5).

#### 2.1.1 Étude de la porosité du charbon

La porosité du charbon est établie sur base de l'isotherme d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide (77 K). Un appareil de marque Quantachrome, type Autosorb MP-1, capable d'étudier la structure microporeuse du charbon a été utilisé à cet effet. La structure poreuse du charbon se définit par plusieurs propriétés, la surface spécifique, le volume microporeux et mésoporeux, de même que par la distribution de la structure poreuse. Une attention particulière sera adressée à la surface spécifique et au volume microporeux.

##### 2.1.1.1 La surface spécifique (A)

La surface spécifique se définit par la formation d'une monocouche d'azote sur toute la surface de l'échantillon et se calcule à partir de la relation de Brunauer-Emmett et Teller<sup>2</sup>. Cette relation s'écrit :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c \times \left(\frac{P}{P^o}\right)}{1 + c \times \left(\frac{P}{P^o}\right)} \quad (1)$$

n : nombre de moles adsorbées.

n<sub>m</sub> : nombre de moles nécessaires pour couvrir toute la surface de l'adsorbant d'une monocouche d'adsorbat.

P : pression

P<sup>o</sup> : pression de saturation de l'adsorbat (azote) à 77 K

c : constante reliée au potentiel d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Cette relation se définit également sous une forme linéaire :

<sup>2</sup> Brunauer, S., Emmett, P.H. et Teller, E., « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers ». Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319 (1938).

$$\frac{P/P^o}{n} = \frac{1}{c \times n_m} + \frac{1}{n_m} x P/P^o \quad (2)$$

En pratique, cette relation est linéaire à l'intérieur d'une gamme de pressions relatives comprises entre 0,01 et 0,30. L'ordonnée à l'origine donne la valeur de  $1/c \times n_m$  tandis que la pente donne la valeur de  $1/n_m$ . Il est alors possible d'en déduire la surface spécifique (A) par la relation :

$$A = n_m \times a_m \times L \quad (3)$$

$a_m$  : surface occupée par une molécule d'azote ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ).

L : nombre d'Avogadro.

### 2.1.1.2 Le volume microporeux ( $W_o$ )

Le volume microporeux se calcule d'après le modèle de Dubinin-Raduskevitch (DR), lequel décrit l'adsorption dans une structure microporeuse comme un remplissage de la structure plutôt que la formation de couches successives<sup>19</sup>. Un tel remplissage est fonction de l'énergie libre d'adsorption :

$$-\Delta G = RTL \ln \left( \frac{P^o}{P} \right) \quad (4)$$

Un autre paramètre important est le taux de remplissage de la structure poreuse :

$$\theta = \frac{W}{W_o} \quad (5)$$

où W est le volume rempli à la pression relative  $P/P^o$ . Un postulat fondamental est que le taux de remplissage est fonction de l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbant sur l'adsorbant et d'une constante de similitude, qui tient compte du type d'adsorbant comparativement à une référence :

$$\theta = \varphi \left( \frac{-\Delta G}{\beta} \right) \quad (6)$$

En supposant une distribution gaussienne de la structure microporeuse, DR en arrive à l'expression suivante :

$$\theta = \exp \left[ -k \left( \frac{-\Delta G}{\beta} \right)^2 \right] \quad (7)$$

où k est défini comme le facteur de structure du charbon. Cette relation devient :

$$\frac{W}{W_o} = \exp\left[-\frac{k}{\beta^2} R^2 T^2 \text{Ln}^2\left(\frac{P^o}{P}\right)\right] \tag{8}$$

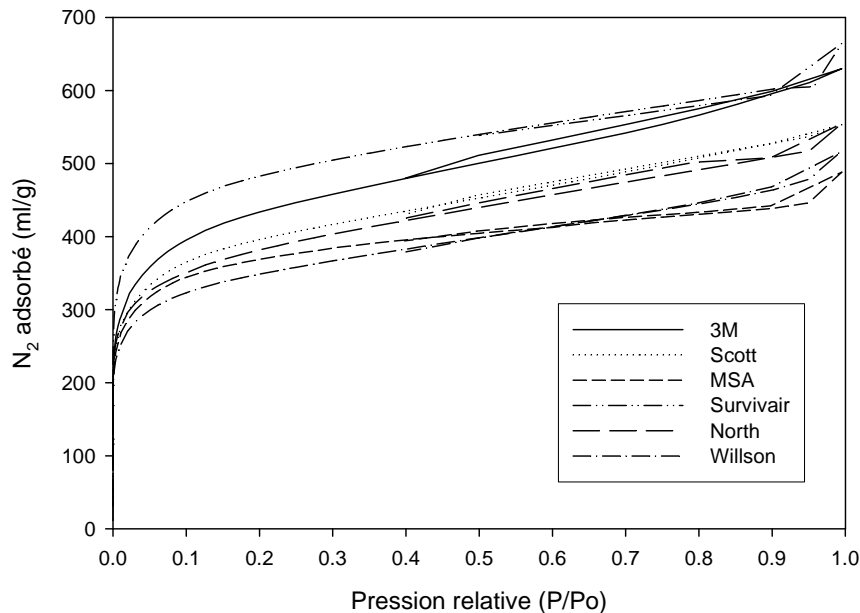
Sous forme logarithmique, cette relation devient linéaire :

$$\text{Ln}(W) = \text{Ln}(W_o) - \frac{k}{\beta^2} R^2 T^2 \text{Ln}^2\left(\frac{P^o}{P}\right) \tag{9}$$

Dans un diagramme  $\text{Ln}^2(P^o/P) - \text{Ln}(W)$ , l'ordonnée à l'origine de la droite nous permet de calculer le volume microporeux du charbon activé et la pente de la droite, la valeur de  $k/\beta^2$ .

### 2.1.1.3 Les isothermes d'adsorption

La figure 3 est une représentation des isothermes d'adsorption des 6 charbons testés dans le cadre du projet. Ces isothermes sont proches des isothermes de type I, typiques d'un charbon doté d'une structure uniquement microporeuse et présentant, de ce fait, un plateau horizontal qui correspond au remplissage de la structure en question. Le sommet du plateau horizontal correspond dès lors à la formation de la première monocouche. Dans le cas qui nous occupe, le plateau présente plutôt une légère pente avec une hystérèse, ce qui signifie l'addition d'une structure mésoporeuse à la structure microporeuse.



**Figure 3 : Isothermes d'adsorption correspondant aux charbons activés provenant des cartouches de différentes compagnies obtenues par la méthode BET**

Comme mentionné précédemment, à partir des données expérimentales, il est possible de calculer les différentes propriétés des charbons activés, surface spécifique, volume microporeux et mésoporeux et la distribution des structures poreuses.

Le tableau 1 décrit la structure poreuse des charbons ainsi que leur densité. La surface spécifique est analysée sur la base du modèle t qui consiste à comparer l'isotherme du charbon étudié à une isotherme d'un charbon équivalent, mais non poreux, pour séparer la surface spécifique totale (BET) entre sa composante microporeuse et sa composante externe, c'est-à-dire la proportion de gaz couvrant la surface externe de l'échantillon. Le volume mésoporeux ainsi que sa distribution se calculent à partir du modèle de Barrett, Joyner, Halenda (BJH)<sup>19</sup>. Les résultats démontrent que les charbons analysés peuvent être regroupés en fonction de leur densité comme suit : le charbon de la compagnie Willson avec une densité de 0,48, les charbons de MSA, North et Scott avec une densité apparente de 0,43 – 0,44 et les charbons de 3M et Survivair avec une densité apparente de 0,41 – 0,39. Nous constatons que la surface spécifique des charbons déterminée selon la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) augmente lorsque leur densité apparente diminue, avec cependant quelques particularités. Ainsi, la composante microporeuse de la surface spécifique est plus importante dans le cas des échantillons MSA et Survivair. Le volume microporeux déterminé selon le modèle de Dubinin-Radushkevich<sup>19</sup> (DR) augmente également inversement avec la densité des charbons, tandis que la détermination du volume mésoporeux est plus aléatoire, ce dernier étant le plus bas pour le charbon de la compagnie MSA.

**Tableau 1 : Porosité des charbons provenant des cartouches de différentes compagnies**

Compagnie	Densité	t-method				DR	BJH
	(g/ml)	BET (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>micr</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>mi</sub> /BET (%)	V <sub>micr</sub> (ml/g)	V <sub>més</sub> (ml/g)
Willson	0,48	1290	948	342	73	0,467	0,36
MSA	0,43	1377	1172	205	85	0,521	0,26
North	0,44	1397	1013	384	73	0,514	0,38
Scott	0,44	1466	1077	389	73	0,518	0,36
3M	0,41	1598	1115	483	70	0,553	0,44
Survivair	0,39	1795	1436	359	80	0,629	0,39

#### 2.1.1.4 La distribution de la structure microporeuse

Divers modèles peuvent être utilisés pour étudier la distribution de la structure microporeuse. La figure 4 représente la distribution de la structure microporeuse selon le modèle DFT pour Density Functional Theory<sup>19</sup>. Nous constatons que la structure microporeuse se situe surtout à l'intérieur d'une plage de dimension des pores comprise entre 6 Å et 14 Å pour tous les charbons, certains étant dotés d'une structure microporeuse fine, 6 Å – 10 Å, plus importante comme le charbon Survivair ou North.

La figure 5 représente la distribution de la structure mésoporeuse selon le modèle BJH. Nous constatons une distribution comprise principalement entre 20 Å et 100 Å. Les charbons 3M et

North ont une structure mésoporeuse la plus développée, suivis des charbons Survivair, Scott et Willson. Le charbon MSA a la structure mésoporeuse la moins développée.

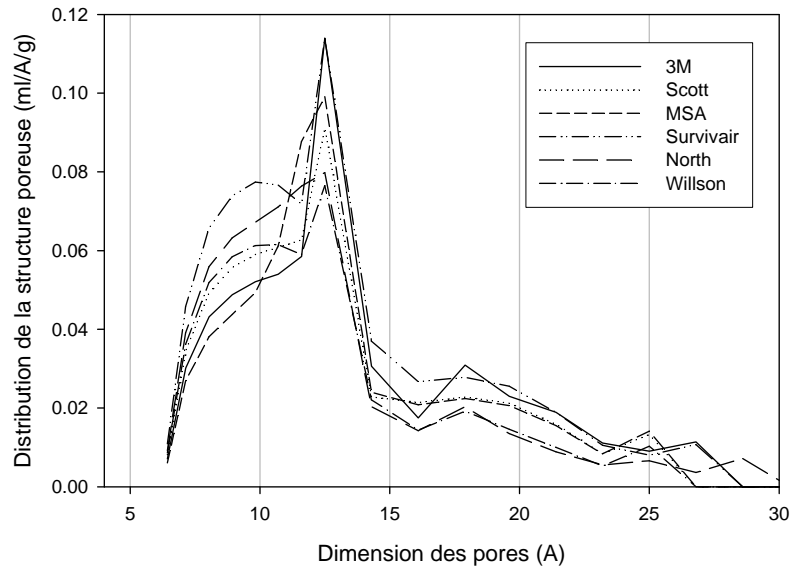


Figure 4 : Distribution de la structure poreuse des charbons selon le modèle DFT

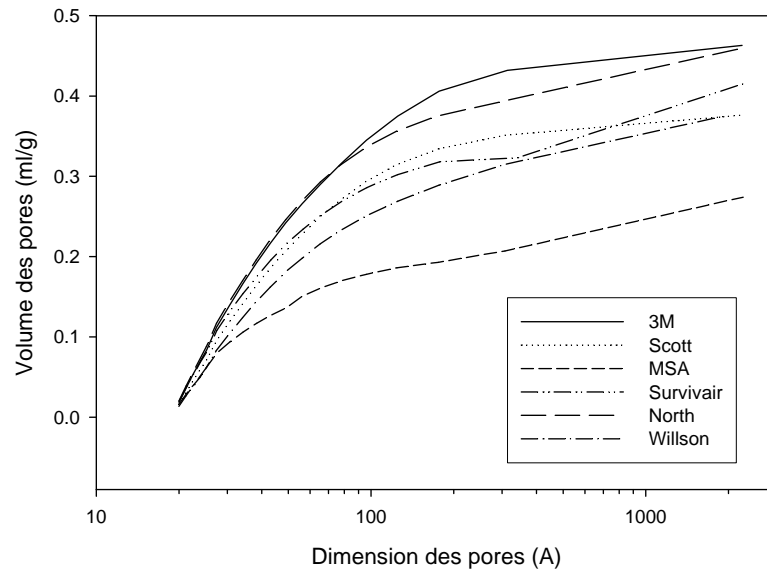


Figure 5 : Distribution de la structure mésoporeuse des charbons selon le modèle BJH

### 2.1.1.5 Étude de l'état de surface du charbon

Deux techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier l'état de surface du charbon, la mesure du pH et la caractérisation XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy. La mesure du pH a été faite selon la norme ASTM D3838 et les six charbons ont un pH compris entre 9,70 et 10,10, ce qui semble indiquer que le mode de production des différents charbons est similaire, soit l'activation physique de coquilles de noix de coco préalablement carbonisées (tableau 2). Un charbon basique est hydrophobe, contrairement à un charbon acide qui est hydrophile.

**Tableau 2 : pH des différents types de charbon**

	Survivair	North	Willson	3M	Scott	MSA
pH	9,73	10,10	9,28	9,70	10,09	9,47

Le principe de base de la caractérisation XPS est le suivant : soumis à un bombardement de rayons X de faible intensité (1,5 kV), l'échantillon émet des photoélectrons à partir des premières couches atomiques de sa surface. La différence entre l'énergie incidente ( $h\nu$ ) et l'énergie réfléchie ( $KE_e$ ) donne l'énergie de liaison de l'orbitale ( $KE_b$ ) à partir de laquelle l'électron a été éjecté.

$$KE_b = h\nu - KE_e \quad (10)$$

Comme chaque élément a ses propres orbitales, il est possible de déterminer les éléments purs, les éléments composés ainsi que les radicaux ou groupes fonctionnels qui y sont attachés.

Le spectre habituel C1s du carbone peut se décrire à partir du tableau 3. Il y a un pic principal correspondant à l'énergie de liaison C – C et dont la valeur est 284,6 – 284,8 eV. Ce pic est suivi d'un épaulement vers les plus hautes énergies et dont la déconvolution permet d'en déterminer les différents composants ou groupes fonctionnels<sup>20</sup>. La dernière colonne du tableau correspond au remaniement (shake up) des électrons  $\pi$ .

**Tableau 3 : Énergies de liaison (eV) du carbone et des groupes fonctionnels qui lui sont reliés**

Groupement	C – C	C – OH C – O – C	C = O	COOH	$\pi - \pi^*$
	Graphite	Alcool Éther	Carbonyle Quinone	Carboxyle Ester	Remaniement des électrons $\pi$
C1s	284,6-284,8	286,1-286,2	287,6-287,9	289,3-289,7	291,0-291,6
O1s		532,4-533,1	531,2-531,6	532,6	

Le tableau 3 montre également les énergies de liaison de l'oxygène présent dans ces mêmes groupements. Nous constatons que les énergies de liaison de l'oxygène dans les groupements alcool, éther, carboxyle et ester ne sont pas dissociables.

Les charbons présentant un caractère acide ont en surface des oxydes, tels le groupe carbonyle (C=O), le groupe carboxyle (COOH / O=C-OH), le groupement phénolique (COH / C-OH), le groupe lactone (COO / O-C=O) et le groupe quinone (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> / O=C-C=O). Le caractère basique des charbons est associé au groupement éther (C-O-C) et au groupement carbonyle (C=O) pour les radicaux contenant un oxygène. Le caractère basique d'une surface de carbone est également expliqué par la présence de sites de type  $\pi$  sur les plans basaux de graphite<sup>21</sup>. La configuration électronique du carbone est 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> avec 4 électrons sur sa couche périphérique. Le plan basal du carbone est un plan (002) dans une cellule hexagonale compacte où un carbone est relié à trois autres carbones par deux liaisons simples et une liaison double (système aromatique). Le carbone qui se trouve à l'extrémité du plan peut avoir deux électrons qui ne sont reliés à aucun autre élément. Ces électrons sont dénommés  $\sigma$  et/ou  $\pi$  et, par définition, une base de Lewis est une entité moléculaire capable de fournir une paire d'électrons. Comme un charbon activé est formé d'empilements grossiers de plans (002) ou basaux, la présence possible de bases de Lewis lui donnera donc un caractère basique.

Les résultats démontrent que les charbons activés analysés ont un caractère basique et le tableau 4 montre la présence de deux énergies de liaison provenant du remaniement (shake up) des électrons  $\pi$ .

**Tableau 4 : Les liaisons C1s des différents charbons (% atomique)**

Charbon/ Compagnie	C - C	C - O - C	C = O	COOH	$\pi - \pi^*$	$\pi - \pi^*$
		(basique)	(ac/bas)	(basique)	(basique)	(basique)
Willson	67,18	14,50	5,61	6,20	4,71	1,81
North	67,95	10,53	4,98	4,59	7,59	4,35
Scott	44,04	15,94	11,59	9,63	13,35	5,45
MSA	47,06	17,61	7,36	7,21	13,54	7,21
3M	70,29	12,27	4,82	5,11	5,12	2,39
Survivair	66,05	12,21	5,50	5,47	6,91	3,86

Selon l'analyse XPS, deux charbons, Scott et MSA ont un plus grand nombre de groupes fonctionnels en surface sans aucune influence, semble-t-il sur leur pH respectif. Le nombre de sites  $\pi$  est également plus important pour ces deux charbons.

## 2.2 La caractérisation des cartouches

La caractérisation des cartouches est essentielle, car elle comprend la pesée du charbon présent dans une cartouche et la mesure de sa section pour évaluer la vitesse de circulation de l'air chargé en solvant au travers de la cartouche. La teneur en humidité du charbon a également été mesurée. La masse est la valeur moyenne de la pesée du charbon de 5 cartouches par compagnie et la teneur en humidité a été évaluée par la différence de masse après passage du charbon dans un four à une température de 100 °C pendant vingt-quatre heures. Le tableau 5 résume l'ensemble des résultats.

**Tableau 5 : Caractérisation des cartouches**

<b>Cartouches Compagnie/modèle</b>	<b>Poids (g)</b>	<b>CV (%)</b>	<b>Humidité (% masse)</b>	<b>Section (cm<sup>2</sup>)</b>
Willson / T01 (OV)	58,94	2,21	1,32	47
North / N7500-1 (OV)	44,14	1,60	0,96	44
Scott / 642-OV	49,61	1,18	3,73	50
MSA / GMA-OV	42,17	0,37	4,16	42
3M / 6001 (OV)	46,44	1,16	2,41	64
Survivair / 100100 (OV)	45,90	0,91	2,24	53

Nous constatons que deux échantillons, Scott et MSA, ont un taux d'humidité plus élevé que les autres échantillons. Selon la caractérisation XPS, ces mêmes échantillons présentent également le plus grand nombre de groupes fonctionnels en surface.

### 2.2.1 Le choix des solvants

Le choix des solvants a été déterminé d'abord par leur occurrence en milieu de travail et ensuite pour couvrir la gamme la plus large des différentes propriétés pouvant influencer leur adsorption par les charbons activés. Le tableau 6 présente les dix solvants sélectionnés et quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques, telles que la masse molaire ( $M_w$ ), la densité liquide ( $d_L$ ), la tension de vapeur ( $P^o$  ou  $P_{sat}$ ) qui se détermine à partir des paramètres d'Antoine<sup>22</sup>, la polarisabilité molaire ( $P_e$ ), la température d'ébullition et la solubilité du solvant dans l'eau. Nous verrons, dans la suite du rapport, l'influence de ces propriétés dans l'adsorption des solvants sur les charbons activés. La tension de vapeur mentionnée dans le tableau correspond à une température de 25 °C.

L'établissement de la tension de vapeur à partir des paramètres d'Antoine se justifie par la sensibilité de cette variable vis-à-vis de la température. La relation liant la tension de vapeur du solvant à ses paramètres d'Antoine est la suivante :

$$\ln(P^o) = A - \frac{B}{C + T} \quad (11)$$

$P^o$  (mmHg)

T (K)

L'outil de calcul du temps de service des cartouches développé dans ce projet comportera les paramètres d'Antoine, ce qui permettra de calculer la tension des vapeurs des solvants se trouvant dans la base de données.



Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des solvants

Solvants	Acronyme	C.A.S	M <sub>w</sub> (g/mole)	P <sup>o</sup> (mmHg)	P <sub>e</sub> (ml/mole)	d <sub>L</sub> (g/ml)	T <sub>éb</sub> (°C)	Sol <sub>eau</sub> (g/l)
Acétate d'éthylglycol	<b>AEG</b>	111-15-9	132,16	2,34	33,2516	0,975	156,0	229
Styrène	<b>STY</b>	100-42-5	104,16	6,4	36,8826	0,906	145,0	0,31
Perchloroéthylène	<b>PERC</b>	127-18-4	165,83	18,5	30,3264	1,6227	121,3	0,15
Méthylisobutylcétone	<b>MIBK</b>	108-10-1	100,16	19,9	29,9392	0,8042	115,8	19
Toluène	<b>TOL</b>	108-88-3	92,14	28,4	31,2046	0,8636	110,6	0,526
Isopropanol	<b>ISOP</b>	67-63-0	60,1	45,4	17,5206	0,7851	82,5	Sol.
Acétate d'éthyle	<b>AcEt</b>	141-78-6	88,11	93,2	22,1959	0,902	77,0	80
n-Hexane	<b>nHEX</b>	110-54-3	86,18	153	30,1282	0,6548	68,7	0,009
Acétone	<b>ACE</b>	67-64-1	58,08	231	16,1789	0,7899	56,0	Sol.
Dichlorométhane	<b>DCM</b>	75-09-2	84,93	435	16,3634	1,3255	39,75	13

M<sub>w</sub>= masse molaire, P<sup>o</sup>= tension de saturation des vapeurs, P<sub>e</sub>= polarisabilité molaire, d<sub>L</sub>= densité liquide, T<sub>éb</sub>= température d'ébullition, Sol<sub>eau</sub>= solubilité dans l'eau

Les acronymes seront utilisés dans les tableaux pour le reste du présent document.

## **2.2.2 Description du montage expérimental pour caractériser le temps de service des cartouches**

Le montage expérimental pour évaluer le temps de service des cartouches filtrantes est représenté à la figure 6. Le montage est composé de quatre parties :

### **Système de génération composé :**

- d'un système de contrôle de température, de débit d'air et d'humidité de la compagnie Miller-Nelson, modèle HCS-301 (Miller-Nelson Research, Inc., Dublin, Calif.) [N°1]
- d'une chambre de génération de vapeurs des polluants constituée par une boîte en verre où un bécher contenant le solvant, génère les vapeurs grâce à un jet d'air à la surface du liquide [N°2] ;
- d'une chambre d'exposition constituée d'une boîte en plexiglas ayant un volume de 120 L et où la cartouche peut être exposée au polluant [N°3]. Pour homogénéiser la concentration dans la chambre, un petit ventilateur a été installé à l'intérieur de la chambre.

### **Système respiratoire**

Le système respiratoire est constitué d'une pompe travaillant en aspiration à débit constant [N°4]. Pour s'assurer d'obtenir un débit constant, un débitmètre a été installé à la sortie de la cartouche.

### **Système d'analyse composé**

- d'un sélecteur de valves [N°6 et N°9], contrôlé par ordinateur permettant d'échantillonner alternativement l'air de la chambre, l'étalon de référence et l'air qui traverse la cartouche;
- d'un chromatographe Varian, modèle 6000, avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) [N°5].

La température du détecteur est de 250°C et le gaz porteur est l'hélium. Le débit du gaz porteur est de 5,6 mL/min. Des courbes d'étalonnage ont été préparées pour chaque solvant. Les solutions étalons des solvants purs ont été préparées par dilution du solvant liquide dans l'air dans des sacs de Tedlar®. A chaque essai, un étalon du solvant de 500 ppm a été préparé et analysé. Cette information sert à ajuster la concentration du contaminant lors de la génération dans la chambre d'exposition.

Tous les essais ont été réalisés à une concentration de solvant d'environ 500 ppm et le débit d'air dans la plupart des cas a été de 24 L/min. Certains essais ont été réalisés avec un débit de 36 L/min avec des solvants de faible tension des vapeurs. La température des essais a été contrôlée à  $25,0 \pm 1,0$  °C et l'humidité relative (R.H.) à  $40 \pm 5$  %.

### Système d'acquisition et de traitement des données

Le système d'acquisition est composé d'un intégrateur développé spécialement pour l'IRSST, [N°7] et d'un ordinateur COMPAQ-DESKPRO [N°8].

Les courbes de claquage ont été obtenues à l'aide de ce montage pour les dix solvants et les cartouches provenant de six compagnies. Pour les détails concernant les courbes des claquages obtenues à l'aide de ce montage, nous recommandons la lecture du rapport de l'IRSST intitulé « *PROTECTION RESPIRATOIRE: Le temps de service des cartouches filtrantes avec des mélanges binaires de contaminants* »<sup>2</sup>. Les résultats expérimentaux ont servi à valider les calculs théoriques obtenus à l'aide du modèle de Wood modifié, qui est utilisé dans l'outil de calcul du temps de service des cartouches mis au point dans cette étude et qui fait l'objet de ce rapport.

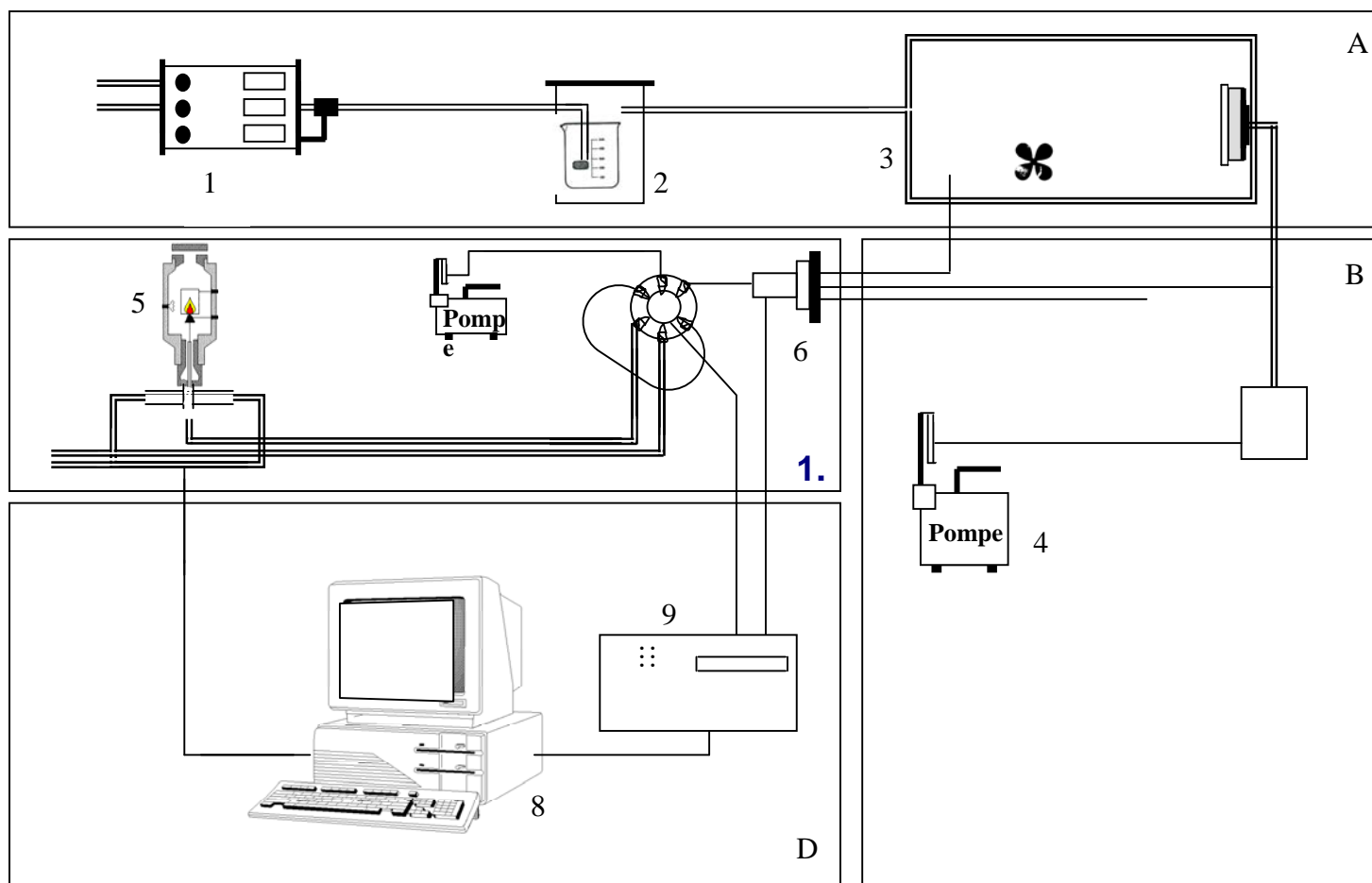


Figure 6 : Schéma du montage expérimental pour les tests de vérification de la durée de vie des cartouches pour les vapeurs organiques. Pour la description du montage se référer au texte de la section 2.2.2

## 2.3 Résultats

### 2.3.1 La capacité de stockage des charbons

Avant de déterminer le temps de claquage des cartouches en fonction du solvant, de sa concentration et de l'effort fourni par l'opérateur (débit d'air), il est utile de connaître leur capacité de stockage totale pour vérifier les liens entre les propriétés des charbons et leur performance.

### 2.3.2 Présentation des résultats

Les tableaux suivants (7 à 16) présentent les capacités de stockage des solvants pour les différents charbons. Nous y avons également ajouté la concentration des vapeurs du solvant à l'intérieur de la chambre expérimentale, car toute variation de cette concentration influence de manière significative la capacité de stockage des charbons surtout dans le cas de solvants présentant une tension de vapeur élevée. Une explication de ce phénomène sera présentée dans la suite du rapport. Les capacités de stockage ont été exprimées en trois unités différentes, g/g, ml/g, mole/g et ont été obtenues par mesure de la masse de la cartouche avant et après le test de caractérisation de la durée de vie des cartouches. Cette dernière valeur représente le point de saturation du solvant dans le charbon.

**Tableau 7 : Capacité de stockage des charbons par rapport au styrène**

Cartouche/ Compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	522	36	0,350	0,386	3,36
Willson	494	36	0,336	0,370	3,22
North	532	24	0,432	0,477	4,15
North	546	36	0,427	0,471	4,10
Scott	544	24	0,443	0,489	4,25
Scott	580	36	0,432	0,477	4,15
Scott	484	36	0,448	0,495	4,30
MSA	567	24	0,422	0,466	4,05
MSA	573	36	0,508	0,560	4,87
3M	563	36	0,463	0,511	4,45
3M	489	36	0,468	0,516	4,49
Survivair	539	24	0,437	0,482	4,19
Survivair	563	36	0,448	0,494	4,30
Survivair	457	36	0,450	0,497	4,32

**Tableau 8 : Capacité de stockage des charbons par rapport à l'AEG**

Cartouche/ compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	438	24	0,377	0,386	2,85
North	525	24	0,475	0,487	3,59
Scott	496	24	0,495	0,507	3,74
MSA	413	24	0,465	0,477	3,52
3M	448	24	0,513	0,526	3,88
Survivair	488	24	0,495	0,508	3,75

**Tableau 9 : Capacité de stockage des charbons par rapport au perchloroéthylène**

Cartouche/ compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	544	24	0,650	0,401	3,92
North	525	24	0,643	0,397	3,88
Scott	481	24	0,760	0,468	4,58
MSA	508	24	0,708	0,437	4,27
3M	530	24	0,797	0,491	4,81
Survivair	554	24	0,778	0,479	4,69

**Tableau 10 : Capacité de stockage des charbons par rapport au MIBK**

Cartouche/ compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	493	24	0,300	0,373	2,30
North	520	24	0,338	0,421	3,38
Scott	530	24	0,362	0,451	3,62
MSA	522	24	0,320	0,399	3,20
3M	527	24	0,375	0,466	3,74
Survivair	516	24	0,361	0,449	3,61

**Tableau 11 : Capacité de stockage des charbons par rapport à l'alcool isopropylique**

Cartouche/ compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	512	24	0,207	0,264	3,45
North	517	24	0,237	0,302	3,94
Scott	465	24	0,252	0,321	4,20
MSA	521	24	0,264	0,336	4,39
3M	518	24	0,333	0,425	5,55
Survivair	512	24	0,280	0,356	4,66

**Tableau 12 : Capacité de stockage des charbons par rapport au toluène**

Cartouche/ compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	520	24	0,260	0,301	2,82
North	553	24	0,324	0,375	3,52
Scott	534	24	0,340	0,394	3,69
MSA	500	24	0,313	0,362	3,39
3M	529	24	0,372	0,430	4,03
Survivair	546	24	0,362	0,419	3,93
Willson	492	40	0,266	0,308	2,89
North	494	40	0,323	0,374	3,50
Scott	494	40	0,361	0,419	3,92
MSA	498	40	0,296	0,343	3,22
3M	492	40	0,352	0,408	3,82
Survivair	481	40	0,359	0,416	3,90

**Tableau 13 : Capacité de stockage des charbons par rapport à l'acétate d'éthyle**

Cartouche/ compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	501	24	0,234	0,259	2,65
North	498	24	0,257	0,285	2,92
Scott	541	24	0,288	0,319	3,27
Scott A	519	24	0,263	0,291	2,98
MSA	471	24	0,229	0,254	2,60
3M	519	24	0,295	0,327	3,34
Survivair	524	24	0,271	0,300	3,07
Willson	518	40	0,211	0,234	2,40
North	513	40	0,256	0,284	2,91
Scott	503	40	0,271	0,300	3,07
MSA	514	40	0,215	0,239	2,44
3M	519	40	0,274	0,304	3,11
Survivair	510	40	0,279	0,309	3,17

**Tableau 14 : Capacité de stockage des charbons par rapport au n-hexane**

Cartouche/ compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	515	24	0,189	0,286	2,19
North	519	24	0,227	0,343	2,63
Scott	508	24	0,238	0,360	2,76
MSA	498	24	0,220	0,333	2,55
3M	506	24	0,240	0,364	2,78
Survivair	496	24	0,238	0,361	2,76

**Tableau 15 : Capacité de stockage des charbons par rapport à l'acétone**

Cartouche/ compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	504	24	0,089	0,113	1,54
North	616	24	0,104	0,131	1,78
Scott	512	24	0,102	0,129	1,75
Scott A	526	24	0,098	0,124	1,69
MSA	515	24	0,101	0,128	1,74
3M	587	24	0,130	0,165	2,24
Survivair	513	24	0,113	0,143	1,94

**Tableau 16 : Capacité de stockage des charbons par rapport au chlorure de méthylène**

Cartouche/ compagnie	Concentration (ppm)	Débit d'air (l/min)	Capacité de stockage		
			(g/g)	(ml/g)	(mmole/g)
Willson	447	24	0,088	0,067	1,04
North	530	24	0,099	0,075	1,17
Scott	474	24	0,095	0,072	1,12
MSA	541	24	0,097	0,073	1,14
3M	560	24	0,116	0,087	1,36
Survivair	476	24	0,088	0,067	1,03

### 2.3.3 Interprétation des résultats

#### 2.3.3.1 Influence du charbon (surface spécifique)

La figure 7 représente la relation entre la capacité de stockage en acétate d'éthylglycol (AEG) des charbons en fonction de leur surface spécifique. La capacité de stockage du charbon correspond en réalité au  $W_e$  du modèle Wheeler-Jonas comme nous le verrons dans la suite du rapport (équation 14). L'acétate d'éthylglycol a été choisi à cause de sa faible tension de vapeur, ce qui minimise l'influence des variations de pression à l'intérieur de la chambre expérimentale



pour les différents charbons. De plus, comme les différents tests avec ce solvant ont été effectués à la température de 24 °C, les résultats obtenus sont influencés uniquement par les caractéristiques du charbon. Nous constatons que la capacité de stockage augmente avec la surface spécifique des charbons, passe par un sommet correspondant à une surface spécifique proche de 1 600 m<sup>2</sup>/g pour ensuite diminuer, malgré une augmentation de la surface spécifique. Cette tendance est identique pour les autres solvants. Le tableau 1 présentant les caractéristiques des charbons activés nous montre que leur volume microporeux augmente avec la surface spécifique et donc, que le charbon présentant le volume microporeux le plus élevé n'aura pas automatiquement la capacité d'adsorption la plus élevée. Il est donc probable que la distribution de la structure microporeuse ou la répartition entre les ultramicropores ( $\leq 7 \text{ \AA}$ ) et les supermicropores (10 –20  $\text{\AA}$ ) influence directement la capacité d'adsorption du charbon en solvant. Nous verrons ci-après que le facteur de structure relatif du charbon Survivair est plus élevé, entraînant ainsi une diminution du rapport W/W<sub>0</sub> selon DR.

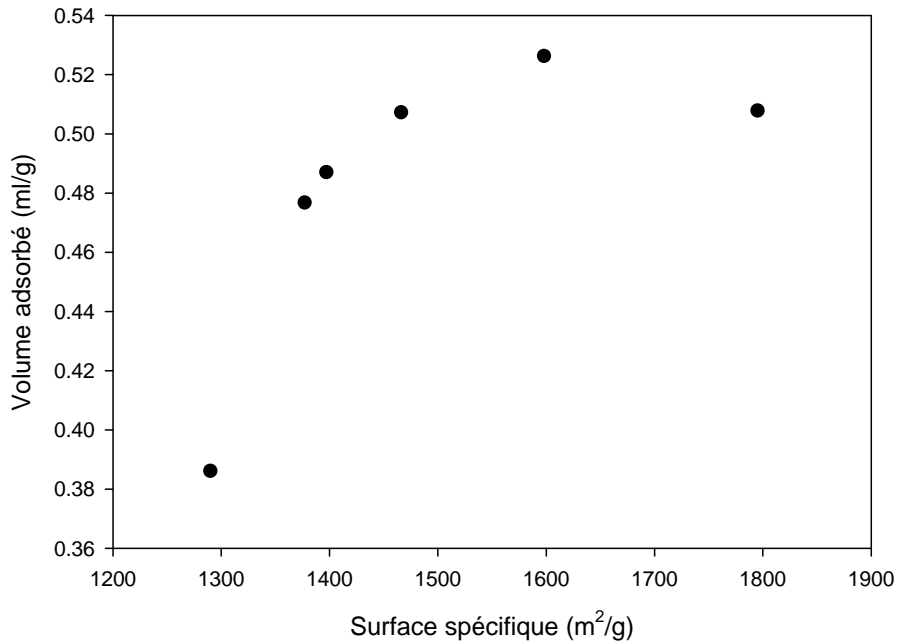


Figure 7 : Relation entre la capacité de stockage et la surface spécifique des charbons

### 2.3.3.2 Influence du solvant (tension de vapeur)

Les différents tableaux nous montrent qu'un charbon ne peut adsorber la même masse ou volume des différents solvants. Comment pouvons-nous expliquer ce phénomène? Nous savons que la structure poreuse des charbons étudiés est essentiellement microporeuse et que les solvants adsorbés le sont sous forme liquide à l'intérieur de cette structure. Selon l'interprétation classique<sup>19</sup>, la forme de cette isotherme de type I peut être décrite par le modèle de Langmuir, dont l'expression générale est la suivante :

$$V(\text{ml/g}) = \frac{A \times P/P^o}{1 + B \times P/P^o} \quad (12)$$

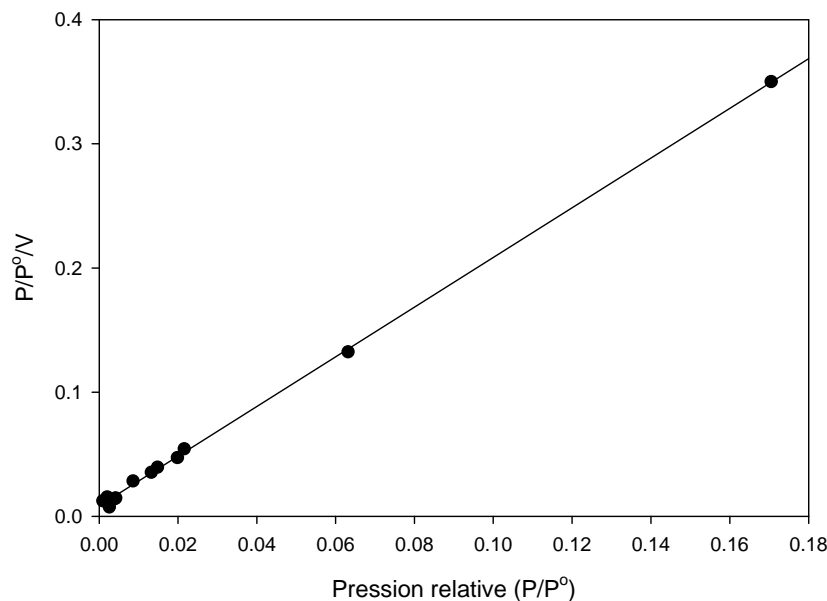
P : Pression partielle des solvants.

P<sup>o</sup> : Tension de vapeur ou pression de saturation des solvants.

ou

$$\frac{P/P^o}{V} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \times P/P^o \quad (13)$$

Les figures suivantes (8, 10, 12, 14, 16 et 18) nous montrent que les points expérimentaux d'adsorption des solvants sur les différents charbons obéissent bien à la linéarité de l'équation (13). Les autres figures (9, 11, 13, 15, 17 et 19) représentent les isothermes d'adsorption en solvant des charbons, selon le modèle de Langmuir et dessinées avec les valeurs de A et B déterminées à partir de l'équation (13). Nous supposons que tous les tests ont été effectués à une température de 25 °C. Un examen attentif des différentes isothermes montre généralement une bonne concordance entre les points expérimentaux et la courbe, sauf pour le n-hexane et dans une moindre mesure le perchloroéthylène. Nous constatons que la densité liquide de la majorité des solvants étudiés est comprise entre 0,8 et 1,0 g/ml, sauf pour le perchloroéthylène, le n-hexane et le chlorure de méthylène (tableau 6). L'adsorption des solvants définie à partir des modèles de Langmuir et DR sera étudiée plus en profondeur une fois les paramètres de structure du charbon et les coefficients β déterminés.



**Figure 8 : Adsorption des solvants sur le charbon Willson en conformité avec la relation 13**  
(• : points expérimentaux, — : équation 13)

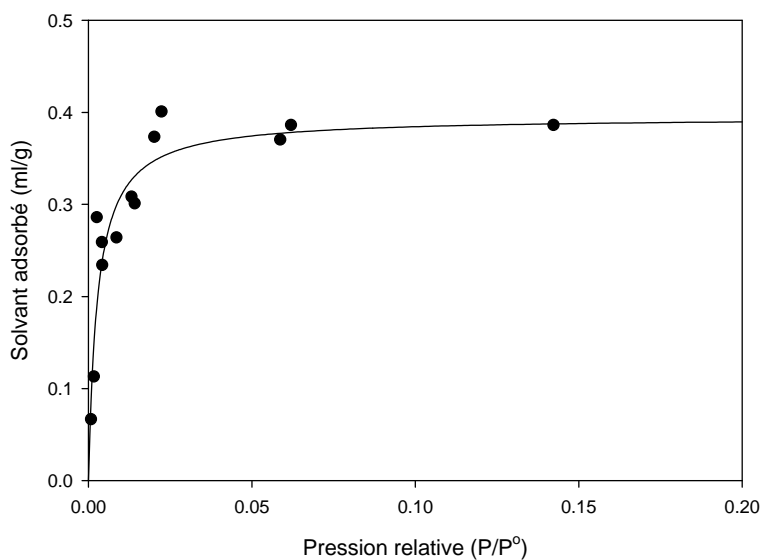


Figure 9 : Isotherme d'adsorption correspondante du charbon Willson (• : points expérimentaux, — : équation 12)

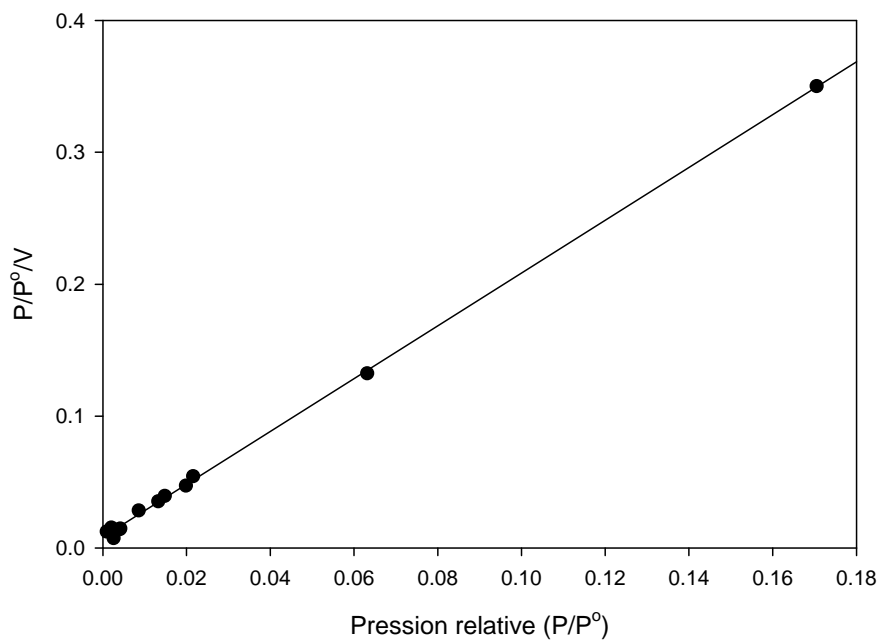


Figure 10 : Adsorption des solvants sur le charbon North en conformité avec la relation 13 (• : points expérimentaux, — : équation 13)

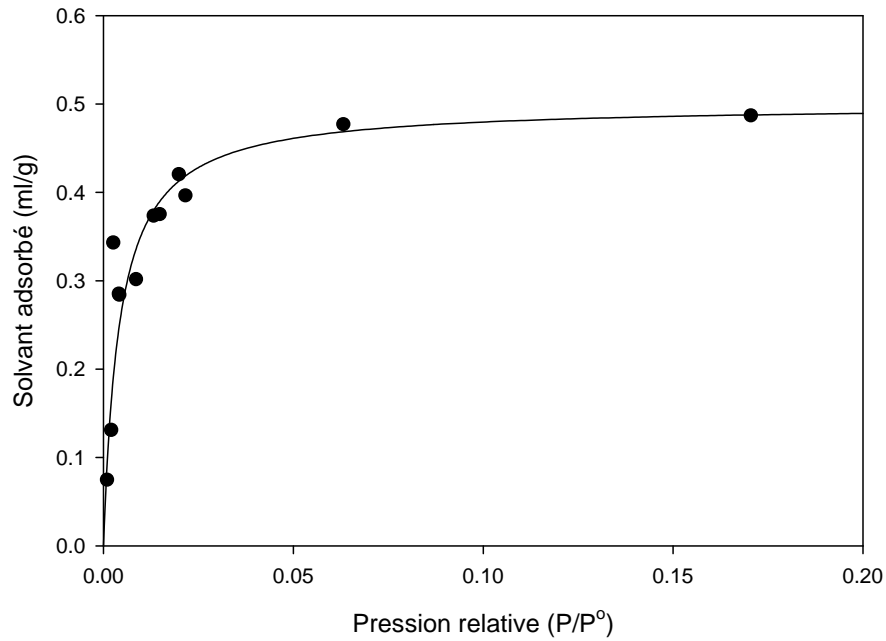


Figure 11 : Isotherme d'adsorption correspondante du charbon North (● : points expérimentaux, — : équation 12)

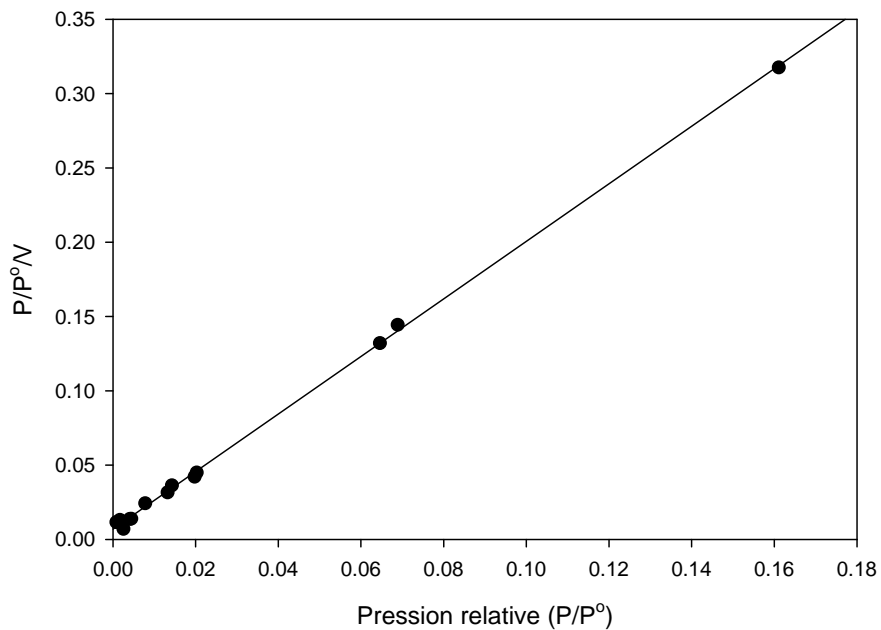


Figure 12 : Adsorption des solvants sur le charbon Scott en conformité avec la relation 13 (● : points expérimentaux, — : équation 13)

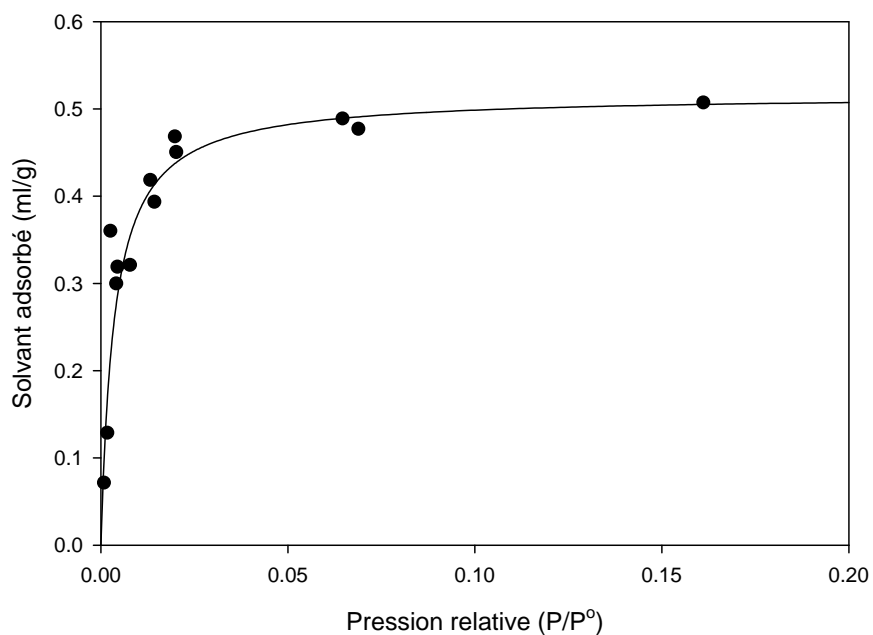


Figure 13 : Isotherme d'adsorption correspondante du charbon Scott (• : points expérimentaux, — : équation 12)

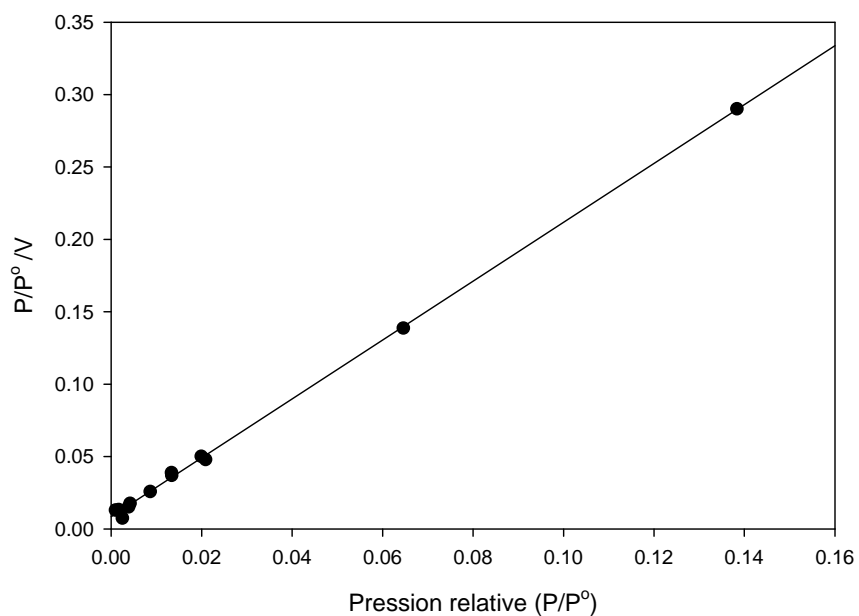


Figure 14 : Adsorption des solvants sur le charbon MSA en conformité avec la relation 13 (• : points expérimentaux, — : équation 13)

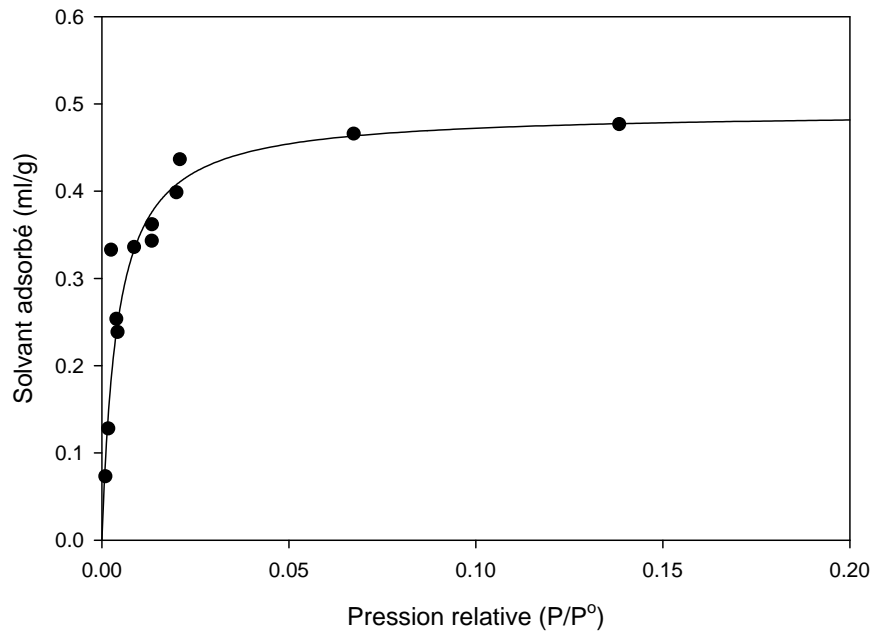


Figure 15 : Isotherme d'adsorption correspondante du charbon MSA (● : points expérimentaux, — : équation 12)

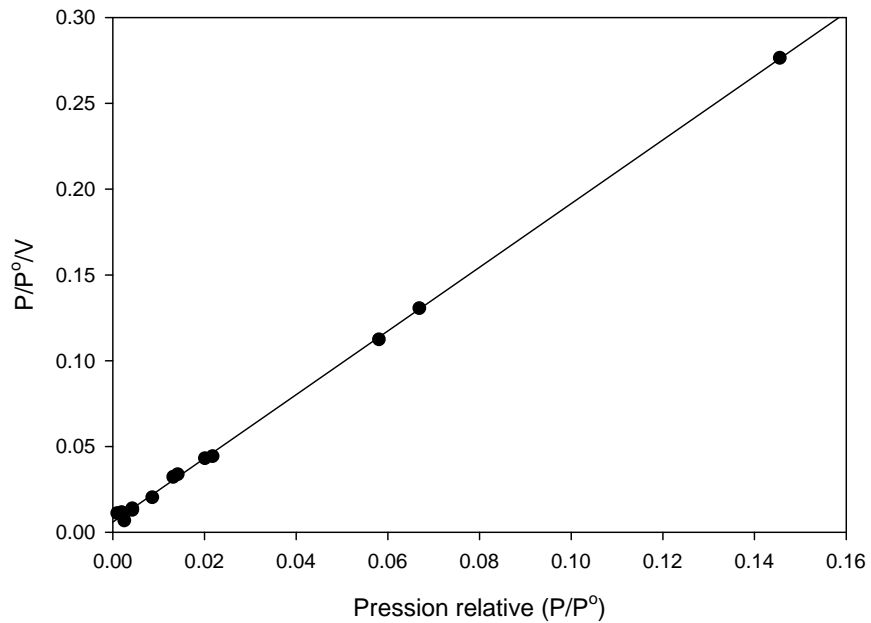


Figure 16 : Adsorption des solvants sur le charbon 3M en conformité avec la relation 13 (● : points expérimentaux, — : équation 13)

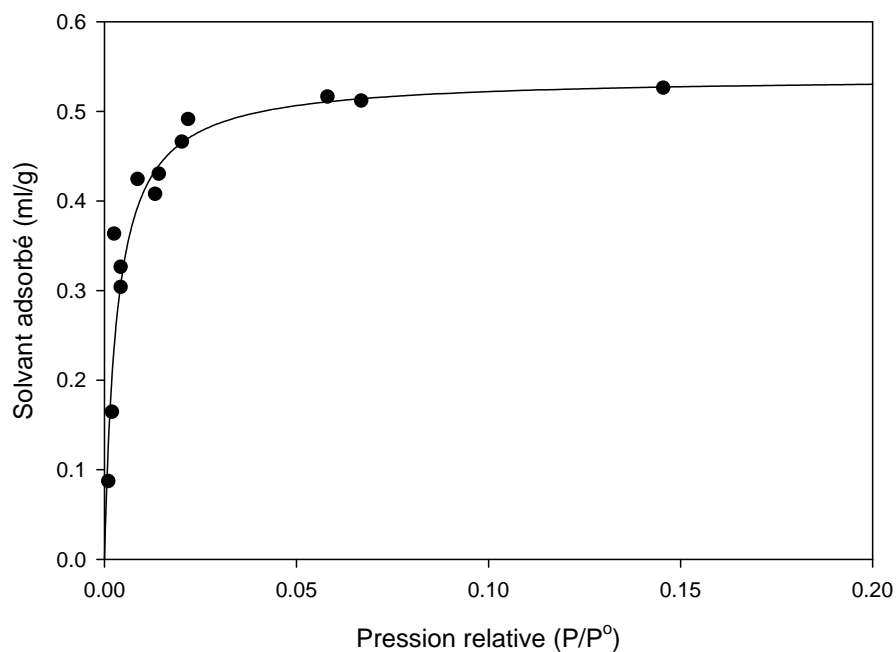


Figure 17 : Isotherme d'adsorption correspondante du charbon 3M (● : points expérimentaux, — : équation 12)

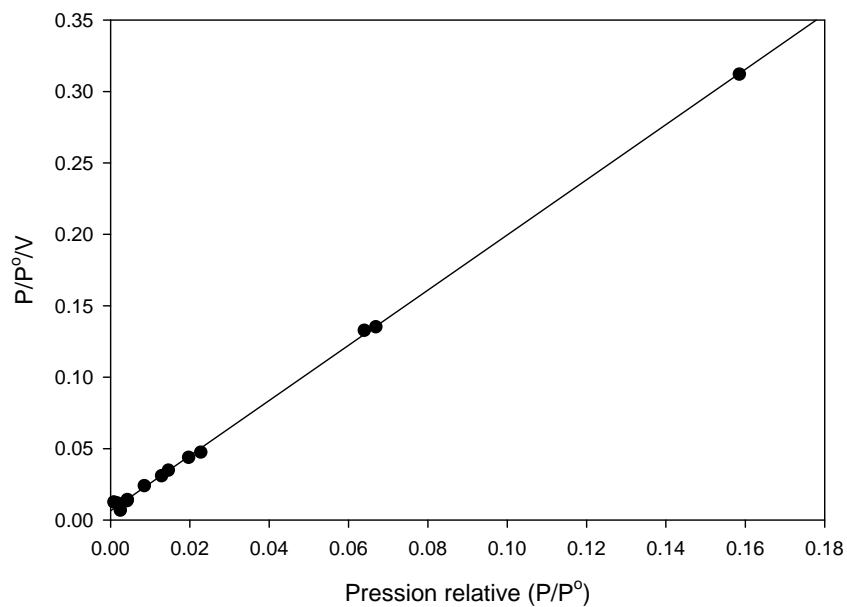
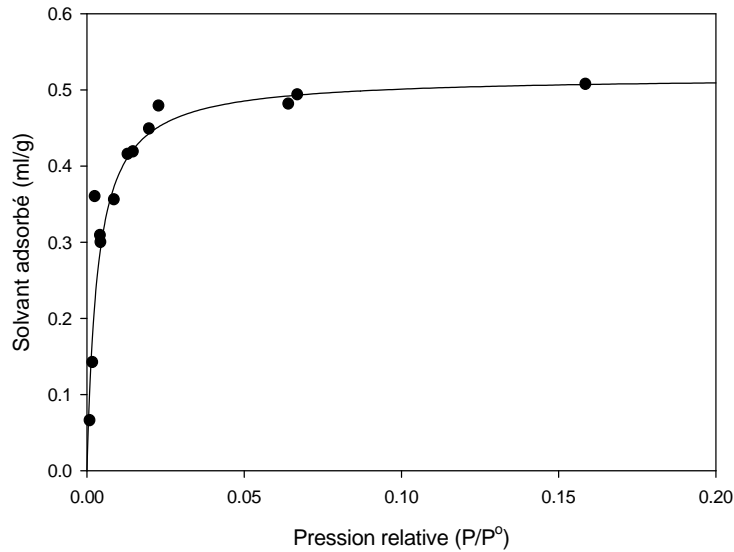
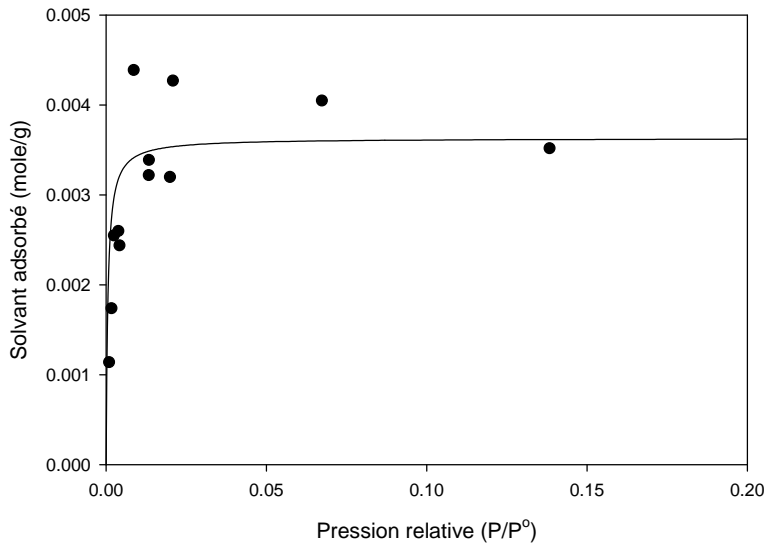


Figure 18 : Adsorption des solvants sur le charbon Survivair en conformité avec la relation 13 (● : points expérimentaux, — : équation 13)



**Figure 19 : Isotherme d'adsorption correspondante du charbon Survivair (● : points expérimentaux, — : équation 12)**

L'ensemble de ces figures, montrant une bonne corrélation entre les points expérimentaux et la relation de Langmuir, démontre bien l'influence de la tension de vapeur ou de la pression de saturation du solvant sur la capacité d'adsorption du charbon. Si, au lieu de considérer l'adsorption sous forme liquide (ml/g), nous la supposons suivre le modèle de Langmuir sous la forme molaire (mole/g) où l'adsorption se ferait alors en phase gazeuse, le même exercice donnerait une corrélation beaucoup moins bonne entre les points expérimentaux et la courbe calculée, tel qu'illustré à la figure 20.



**Figure 20 : Adsorption des solvants (mole/g) sur le charbon MSA sur base d'une adsorption molaire (volume gazeux)**



### 2.3.4 Description de l'isotherme de saturation

La figure 21 montre les isothermes d'adsorption des différents charbons. Cette figure est à comparer avec la figure 3 décrivant les isothermes d'adsorption en azote des mêmes charbons. Comme chaque isotherme représente la capacité d'adsorption maximale d'un charbon vis-à-vis des différents solvants, ces isothermes pourraient être qualifiées **d'isothermes universelles de saturation**.

L'isotherme de saturation se divise en trois zones, un plateau compris entre une pression relative de 0,03 et 0,20 (zone III), un genou compris entre une pression relative de 0,01 et 0,03(zone II) et une partie ascendante comprise entre une pression relative nulle et 0,01 (zone I). La figure 22 est une représentation des isothermes de saturation dans un graphe semi-logarithmique qui permet de mieux visualiser la zone I.

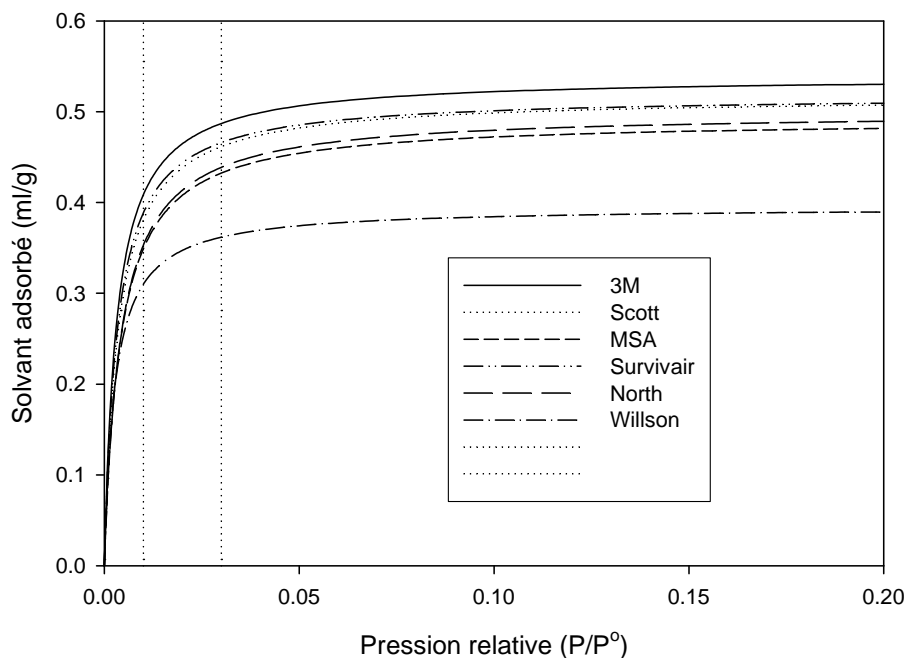
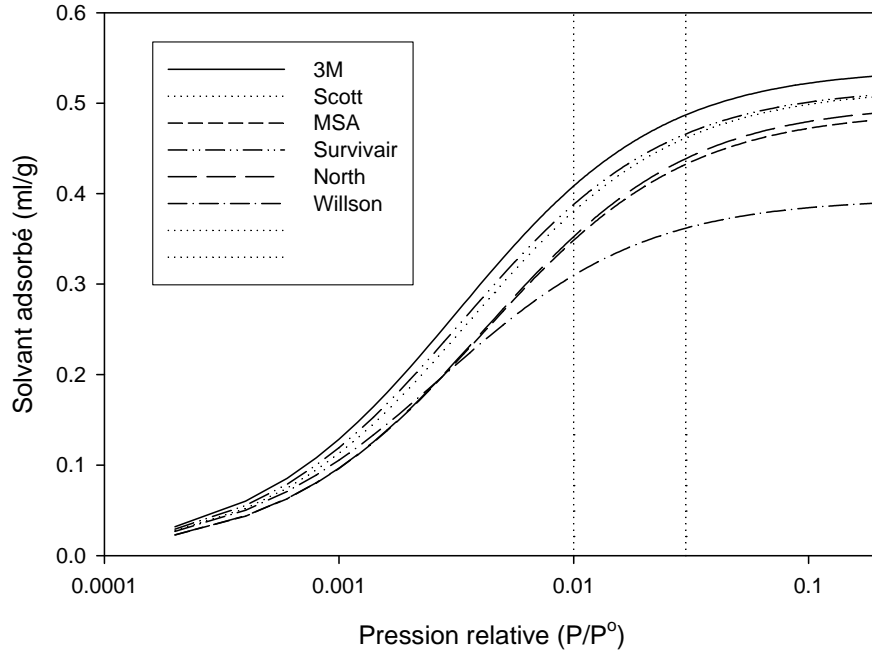


Figure 21 : Isothermes de saturation en solvants des différents charbons



**Figure 22 : Isothermes de saturation en solvant des différents charbons dans un graphe semi-logarithmique**

Si nous remplaçons la pression partielle ( $P$ ) du solvant (concentration dans le milieu de travail) par sa pression relative ( $P/P^0$ ), il nous est possible de le positionner directement sur le graphe représentant l'isotherme de saturation du charbon. Nous pouvons alors tirer quelques conclusions intéressantes

La capacité d'adsorption du charbon diminue avec la pression partielle du solvant. Ainsi, la capacité d'adsorption d'un charbon, dans le cas d'un solvant tel le MIBK, se trouve sur le plateau de l'isotherme (zone III), lorsque sa pression partielle est de 1 000 ppm ( $P/P^0 = 0,0380$ ) et sur la partie ascendante (zone I), lorsque sa pression partielle est de 10 ppm ( $P/P^0 = 0,0038$ ). La présence des solvants très toxiques ayant un faible point d'ébullition (tension de vapeur élevée avec  $P/P^0 < 0,01$ ) même sous forme de traces, ne peut pas être négligée, car ils seront peu adsorbés par les charbons (zone I).

Les solvants situés sur le plateau de l'isotherme (zone III) sont peu sensibles à de petites variations de pression partielle contrairement aux solvants situés sur la partie ascendante de l'isotherme (zone I). Les solvants qui ont une température d'ébullition inférieure à 80 °C (tableau 6) se trouveront systématiquement sur la partie ascendante de l'isotherme de saturation du charbon, quelle que soit leur pression partielle. La désorption de ce type de solvant piégé dans la cartouche est dès lors certaine, lorsque celle-ci passe d'un milieu chargé en solvant en un milieu moins pollué. D'où l'interdiction de réutiliser une cartouche filtrante dans un milieu de travail chargé avec un solvant, dont la température d'ébullition est inférieure à 65 °C.

Il serait utile de vérifier, lors d'un prochain projet de recherche, si l'établissement d'une isotherme de saturation pour chaque charbon, à partir de mesures d'adsorption d'un groupe de solvants, permettrait de calculer avec suffisamment de précision la capacité d'adsorption de ce charbon pour d'autres solvants et d'entrer ces données dans le modèle de Wood.

## 2.4 L'approche de Wood

Wood a développé une approche sur base de l'équation de Wheeler-Jonas dans le but de prédire la durée de vie des cartouches, connaissant certaines caractéristiques du charbon et du ou des solvants à éliminer<sup>23,24</sup>. L'équation est la suivante :

$$t_{cl} = \frac{W_e W}{C_o Q} - \frac{W_e \rho}{k_v C_o} \ln \left( \frac{C_o - C_x}{C_x} \right) \quad (14)$$

$t_{cl}$  : temps de claquage (min).

$W_e$  : capacité d'adsorption du charbon ( $g_{\text{solvant}} / g_{\text{charbon}}$ ).

$W$  : masse de charbon (g).

$C_o$  : concentration du solvant à l'entrée du masque (g/l).

$Q$  : débit de gaz à l'intérieur du masque (l/min).

$\rho$  : densité apparente du charbon (g/ml).

$k_v$  : coefficient du taux d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ).

$C_x$  : concentration du solvant à la sortie du masque.

Le premier terme correspond au temps nécessaire pour saturer la cartouche avec le solvant ( $C_x = C_o$ ) et il définit également le centre stœchiométrique de la courbe de claquage, correspondant au temps de la demi-saturation du charbon ( $C_x/C_o = 50\%$ ), tandis que le second terme tient compte de la vitesse d'adsorption du solvant par la cartouche ( $k_v$  et  $\rho$ ) et de la teneur admissible de solvant à la sortie du masque.

### 2.4.1 Étude du premier terme

Parmi les quatre paramètres du premier terme de l'équation 14, seule la capacité d'adsorption du charbon  $W_e$  demande une étude exhaustive, les autres paramètres se définissant directement. La masse du charbon est connue à partir des caractéristiques de la cartouche; la concentration de solvant dans le milieu de travail est une donnée mesurée et le débit d'air est défini en fonction du type de travail effectué, léger, moyen ou lourd.

#### 2.4.1.1 La capacité d'adsorption du charbon

La capacité d'adsorption du charbon se calcule à partir de l'équation (9), mais écrite sous une forme qui tient compte de la densité liquide du solvant :

$$W_e = W_o d_L \exp \left[ - \frac{k}{\beta^2} R^2 T^2 \ln^2 \left( \frac{P}{P^o} \right) \right] \quad (15)$$

$W_e$  : capacité d'adsorption du charbon ( $g_{\text{solvant}} / g_{\text{charbon}}$ ).

$W_o$  : volume microporeux (ml/g<sub>charbon</sub>).

$d_L$  : densité liquide du solvant (g/ml).

$k$  : facteur de structure du charbon

$\beta$  : coefficient d'affinité du solvant pour le charbon.

$R$  : constante des gaz parfaits = 1,987 cal/mole K

$T$  : température (K)

$P/P^o$  : pression relative ou le rapport de la pression partielle du solvant ( $P$  ou  $C_o$  de l'équation 14) sur sa tension de vapeur (pression de saturation).

Parmi les termes de cette équation, seul le facteur de structure du charbon et le coefficient d'affinité du solvant doivent encore être définis. Wood a établi une relation empirique liant le terme  $\beta$  à la polarisation molaire  $P_e$  du solvant:

$$\beta^2 \cong P_e^{1.8} \quad (16)$$

avec

$$P_e = \left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \frac{M_w}{d_L} \quad (17)$$

Cette définition est équivalente à la définition de la polarisabilité d'un solvant ( $\alpha$ ) établie par Lorentz-Lorenz<sup>25</sup> :

$$\left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \frac{M_w}{d_L} = \frac{4}{3} \pi L \alpha \quad (18)$$

la valeur de  $\alpha$  est tabulée.

$L$  : nombre d'Avogadro.

$n_D$  : indice de réfraction du solvant.

La relation 15 devient alors :

$$W_e = W_o d_L \exp \left[ - B P_e^{-1.8} R^2 T^2 L n^2 \left( \frac{P}{P^o} \right) \right] \quad (19)$$

avec  $B$  défini comme le facteur de structure relatif du charbon, que Wood relie uniquement à son volume microporeux par une constante universelle ( $b$ ) valable pour tous les charbons :

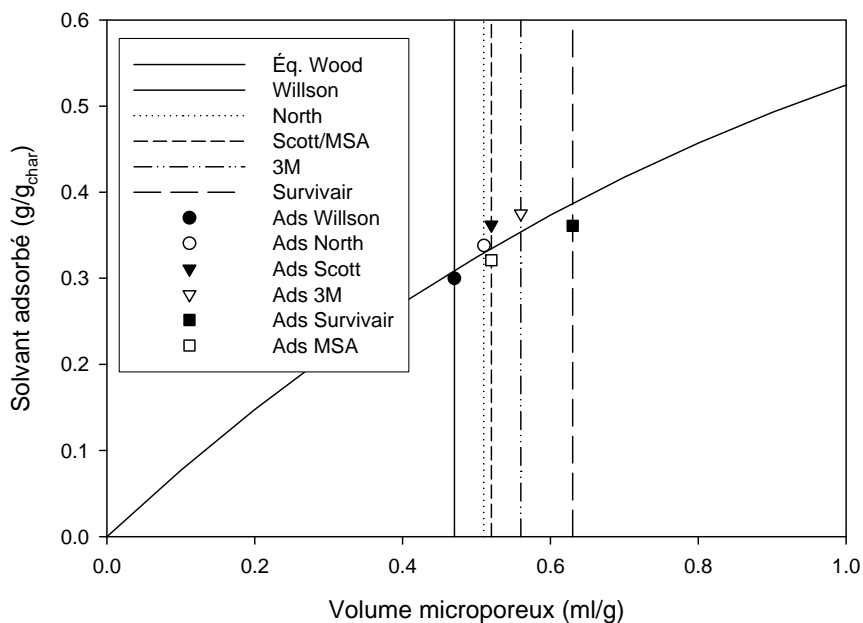
$$B = b W_o$$

$$b : 3,56 \times 10^{-5}$$

Si nous prenons comme variables, la quantité de solvant adsorbé ( $W_e$ ) et le volume microporeux des différents charbons ( $W_o$ ), nous constatons que cette relation passe par un sommet, dont les coordonnées sont fonction de la polarisation molaire ( $P_e$ ) du solvant et de la pression relative

( $P/P^0$ ), si tous les tests sont effectués à la même température. Les figures 25, 26 et 28 ont été établies pour 3 solvants différents : le MIBK, l'acétate d'éthyle et le chlorure de méthylène, dont les tensions de vapeur sont croissantes (tableau 6). La concentration a été fixée à 500 ppm, correspondant à une pression ( $P$ ) de 0,38 mmHg. Les courbes représentent la relation (20), tandis que les lignes verticales représentent les volumes microporeux des différents charbons étudiés (tableau 1). Les points (●, ○, ▼, △, ■, □) correspondent aux résultats expérimentaux et les valeurs calculées sont représentées par l'intersection entre les lignes verticales (volumes microporeux des différents charbons) et les courbes en ligne pleine obtenues par la relation de Wood (20).

Les trois figures montrent hors de tout doute que la position des valeurs calculées des capacités d'adsorption des différents charbons sur la courbe théorique dépendent du type de solvant analysé et que la bonne correspondance entre les points expérimentaux et les valeurs théoriques n'existe pas pour tous les solvants. Cette imprécision provient d'une définition incomplète du facteur de structure du charbon, car relier cette valeur uniquement au volume microporeux du charbon, sans tenir compte de la distribution de la structure microporeuse et de la présence d'une structure mésoporeuse, peut entraîner des erreurs importantes dans l'évaluation de la capacité d'adsorption. Il serait dès lors intéressant d'utiliser une autre approche, qui tienne compte du facteur de structure propre à chaque charbon.



**Figure 23 : Capacité d'adsorption des différents charbons pour le MIBK en fonction de leur volume microporeux**

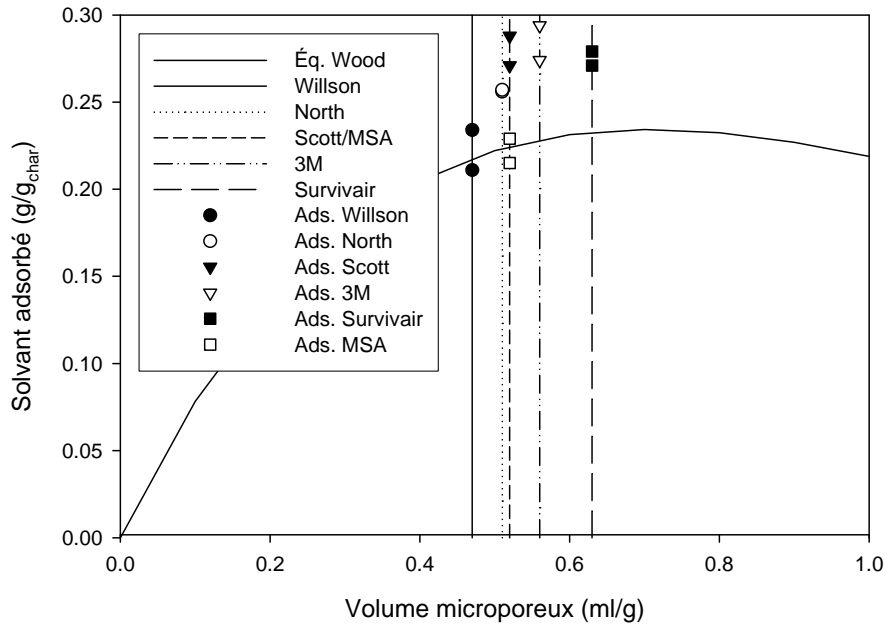


Figure 24 : Capacité d'adsorption des différents charbons pour l'acétate d'éthyle en fonction de leur volume microporeux

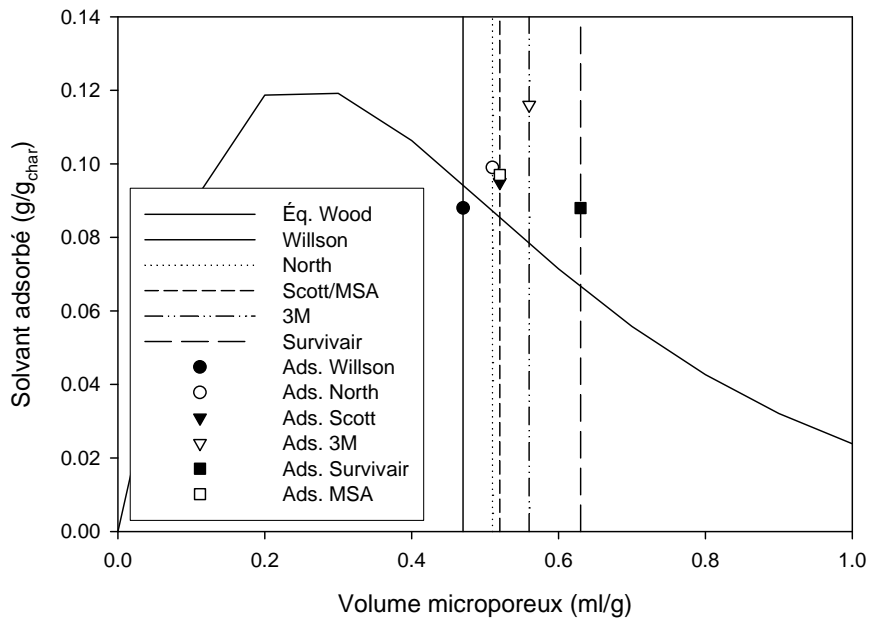


Figure 25 : Capacité d'adsorption des différents charbons pour le chlorure de méthylène en fonction de leur volume microporeux

## 2.4.2 Améliorations apportées au premier terme de l'équation de Wood

### 2.4.2.1 Définition du facteur de structure

L'équation (9) a été établie pour calculer le volume microporeux du charbon à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K qui représente l'azote adsorbé par l'échantillon en fonction de la pression relative de ce gaz. Cette même relation peut être utilisée pour calculer le facteur de structure du charbon ( $k$ ), si le coefficient d'affinité de l'adsorbé ( $\beta$ ) pour le charbon est connu. Les résultats des tests d'adsorption des solvants par les différents charbons nous donnent la quantité de solvant adsorbé à saturation et nous pouvons déterminer la pression relative du solvant ( $P/P^0$ ), connaissant sa tension de vapeur et sa pression partielle. L'introduction de ces valeurs dans l'équation (19) permet de déterminer les valeurs de  $W_0$  et  $B$ . Il est donc possible de placer les points expérimentaux dans un diagramme, dont l'axe des  $x$  correspond à la valeur  $R^2 T^2 P_e^{-1.8} \ln^2(P^0/P)$  et l'axe des  $y$  à  $\ln(W)$ . Si les différents points expérimentaux sont alignés sur une droite, la pente de celle-ci nous donne directement la valeur du facteur de structure  $B$  du charbon.

Une précaution s'impose toutefois concernant la solubilité des solvants dans l'eau, étant donné que leur adsorption se fera dans un environnement dans lequel existe une certaine humidité relative fixée par les conditions atmosphériques ou opératoires. Dans ces conditions, l'adsorption de solvants solubles dans l'eau sera favorisée. Par contre, l'adsorption des solvants peu solubles dans l'eau (hydrophobes), en particulier les solvants les plus volatils, sera diminuée. Une mesure plus conservatrice consistera à ne tenir compte que des solvants peu solubles dans l'eau pour déterminer la valeur de  $B$ . Pour cette raison, les solvants peu solubles dans l'eau (●), styrène, perchloroéthylène, MIBK, toluène, n-hexane et chlorure de méthylène, ont été séparés des solvants solubles (○), acétate d'éthylglycol, alcool isopropylique, acétate d'éthyle et acétone dans les figures 26 à 31.

Les droites correspondent aux régressions linéaires, dont la pente donne la valeur de  $B$ . Excepté pour le charbon Willson, nous constatons une bonne linéarité des points pour les solvants peu solubles dans l'eau. Parmi les solvants solubles, ceux qui sont solubles dans l'eau, l'alcool isopropylique et l'acétone se démarquent nettement des autres solvants. Les valeurs de  $B$  ont dès lors été établies à partir des données expérimentales des 8 solvants précités.

**Tableau 17 : Valeurs de  $B$  et  $W_0$  établies à partir de l'adsorption des solvants**

Cartouche/ compagnie	$B$ (x $10^{-5}$ )	$W_0$ (solvant) (ml/g)	$W_0$ (N <sub>2</sub> ) (ml/g)	$\Delta W_0$ (%)
Willson	1,58	0,424	0,467	9,21
North	1,69	0,507	0,514	1,36
Scott	1,75	0,552	0,518	-6,56
MSA	1,73	0,493	0,521	5,37
3M	1,68	0,560	0,553	-1,27
Survivair	1,82	0,560	0,629	10,97

Le tableau 17 représente les valeurs de B ainsi obtenues, qui sont spécifiques à chaque charbon. Ce facteur remplace le terme  $bW_0$  dans l'équation de Wood, où b est une constante universelle.

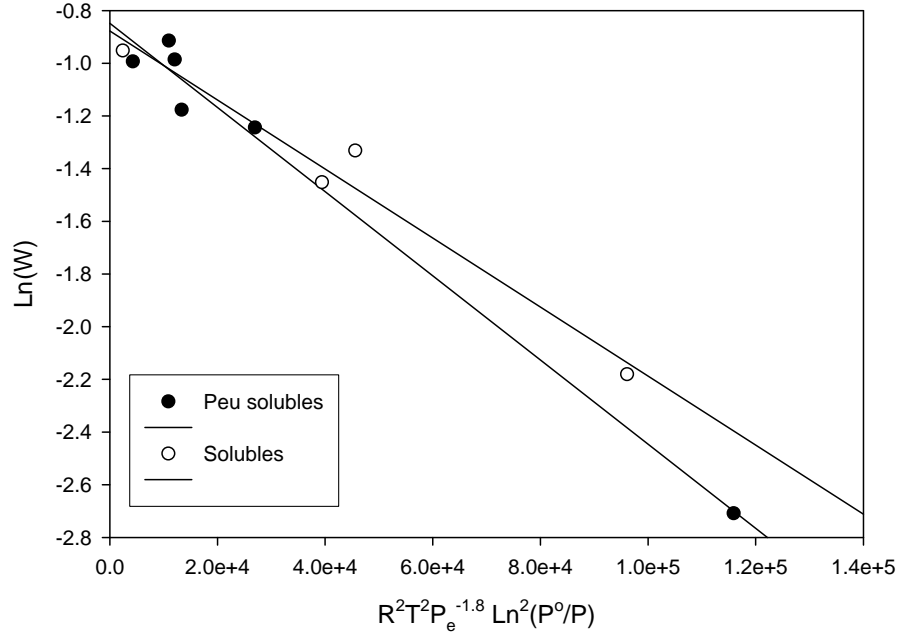


Figure 26 : Détermination de B et  $W_0$  pour le charbon Willson

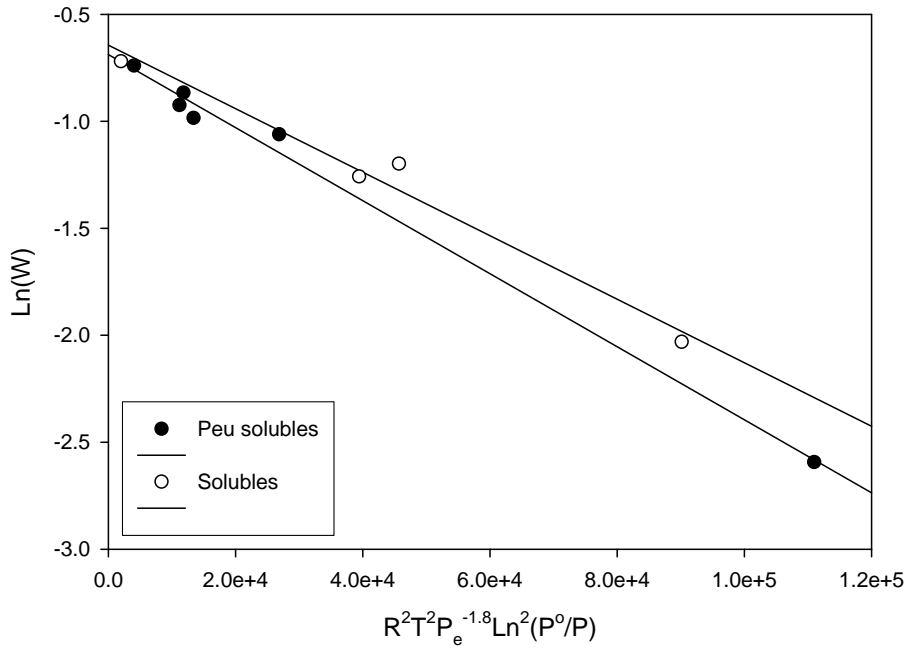


Figure 27 : Détermination de B et  $W_0$  pour le charbon North



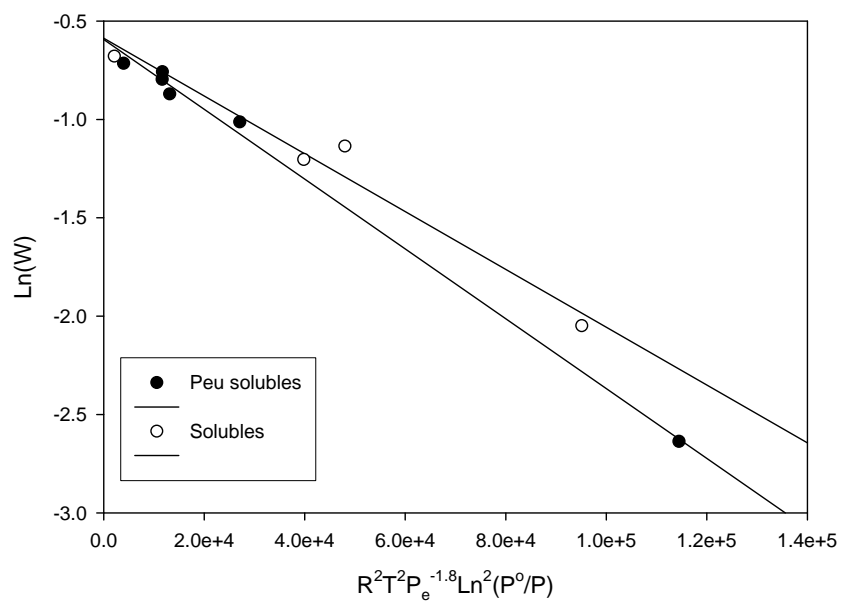


Figure 28 : Détermination de B et  $W_0$  pour le charbon Scott

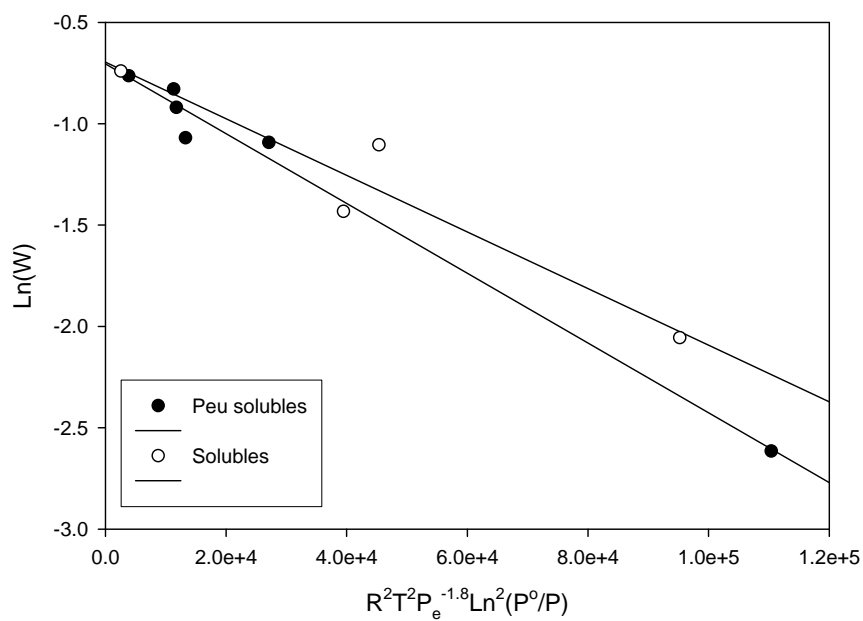
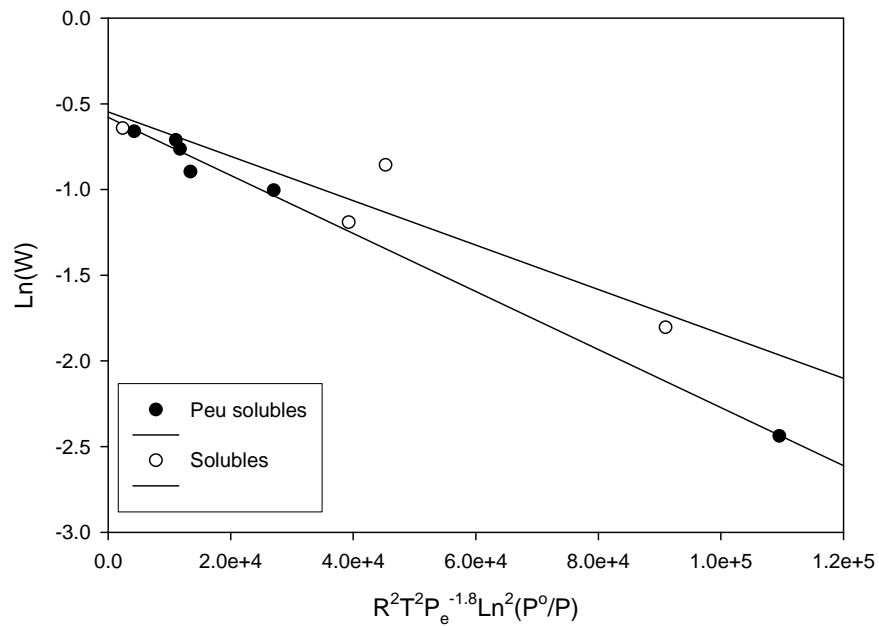
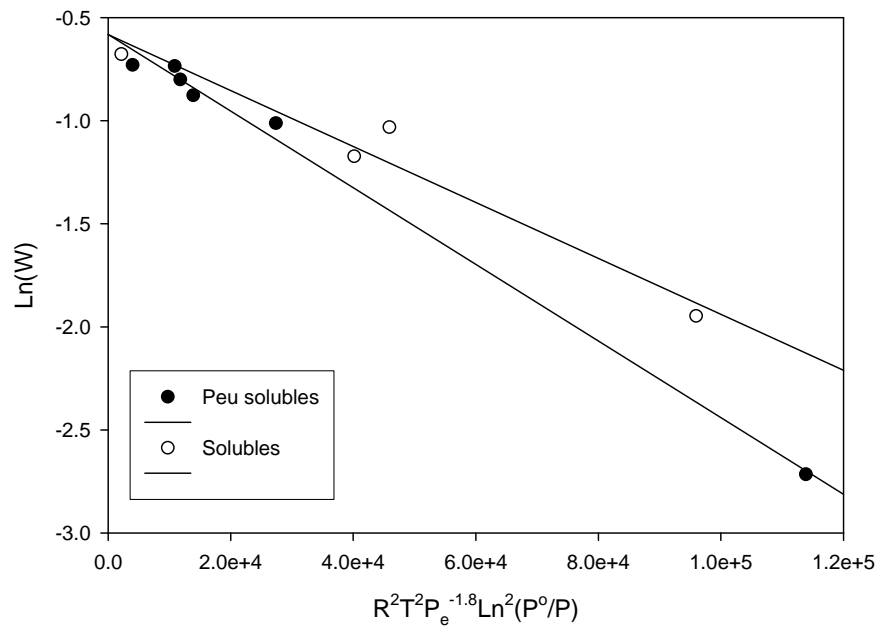


Figure 29 : Détermination de B et  $W_0$  pour le charbon MSA



**Figure 30 : Détermination de B et  $W_0$  pour le charbon 3M**



**Figure 31 : Détermination de B et  $W_0$  pour le charbon Survivair**

Bien que l'approche utilisée pour calculer les valeurs de B présentées au Tableau 17, en se basant seulement sur les valeurs expérimentales des solvants peu solubles dans l'eau, soit plus

conservatrice, nous l'avons préférée, car elle est en même temps plus sécuritaire. Des améliorations pourraient être apportées à cette approche lors d'une étude ultérieure.

### 2.4.2.2 Détermination du volume microporeux

L'équation (9) permet également de déterminer le volume microporeux du charbon à partir de la régression linéaire tracée sur les points expérimentaux. Il est défini à partir de l'intersection de la droite de régression avec l'axe y dans les figures 26 à 31. Le volume microporeux des différents charbons a ainsi été déterminé à partir des tests d'adsorption des solvants sur les charbons et le tableau 17 affiche ces résultats ainsi que les volumes microporeux déterminés à partir de l'adsorption de l'azote. La dernière colonne nous montre la différence trouvée entre les deux valeurs. Les discordances entre les deux valeurs sont partiellement dues à des imprécisions dans les mesures expérimentales, lorsque  $\Delta W_o$  est négatif ou de faible valeur. Dans le cas des charbons Survivair et Willson, la différence peut être attribuée en plus à la présence d'une structure microporeuse fine bien développée dans laquelle la densité des solvants adsorbés est relativement éloignée de leur densité liquide, d'où un volume microporeux inférieur. La figure 4 montre que les deux charbons mentionnés ci-dessus ont une distribution de leur structure microporeuse identique.

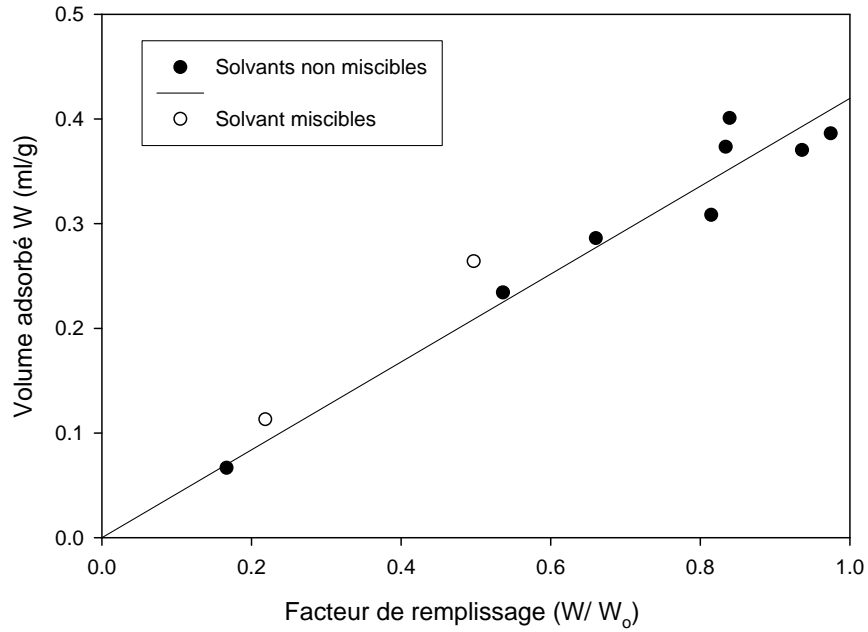
Vu que les valeurs de  $W_o$  obtenues par les deux approches se ressemblent, nous avons décidé d'introduire dans l'approche de Wood les volumes microporeux déterminés à partir de l'adsorption des solvants, plutôt qu'à partir de l'adsorption de l'azote. D'un point de vue pratique, l'analyse d'adsorption des solvants par les charbons activés, telle qu'effectuée à l'IRSST, permettrait de définir les paramètres du charbon, volume microporeux et facteur de structure, à introduire dans l'approche de Wood.

Lors d'un atelier de travail organisé par l'IRSST sur les capacités d'adsorption en solvants des cartouches, nous avons constaté que la compagnie 3M avait suivi la même approche pour déterminer le facteur de structure B et le volume microporeux de leurs charbons.

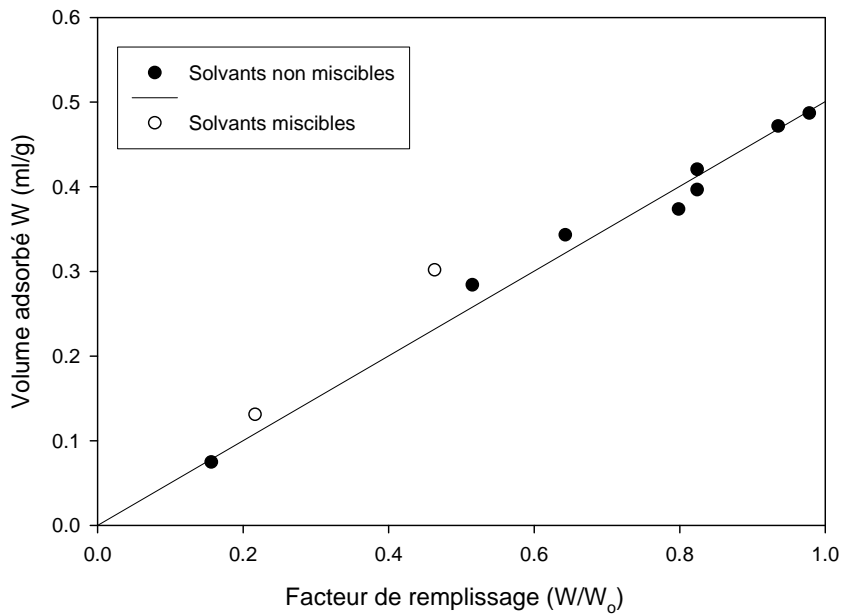
### 2.4.2.3 Détermination du facteur de remplissage des charbons par les solvants

Une fois les valeurs de B et  $W_o$  établies, il nous est possible maintenant d'expliquer pourquoi tous les solvants ne sont pas également adsorbés par un même charbon. Outre le volume microporeux, le modèle de DR définit également un facteur de remplissage ( $W/W_o$ ) représenté par la relation (8). Sur les figures suivantes (32 à 37), nous avons représenté le facteur de remplissage en fonction du volume de solvant adsorbé (ml/g) obtenu expérimentalement pour constater une bonne linéarité entre ces deux paramètres, du moins pour les solvants qui ne sont pas solubles dans l'eau (●). Cette linéarité entre le modèle DR et les résultats expérimentaux démontre que la pression relative est le facteur déterminant dans le remplissage de la structure poreuse et, dans une moindre mesure, la polarisation molaire du solvant. Par exemple, la capacité de stockage d'un charbon vis-à-vis du chlorure de méthylène sera donc de loin inférieure à celle de l'acétate d'éthylglycol, les valeurs  $P/P_o$  pour une concentration de 500 ppm seront respectivement de 0,0009 et de 0,16 et les facteurs de remplissage correspondants de 0,16 et de 0,96. La pente de la régression linéaire est une mesure directe du volume microporeux, dont la valeur est semblable à celles du tableau 17 obtenues avec les solvants. Cette linéarité démontre

également la similitude ente la capacité dynamique  $W_e$  de Wheeler-Jonas et la capacité statique  $W_o$  de Dubinin-Radushkevitch.



**Figure 32 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon Willson**



**Figure 33 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon North**

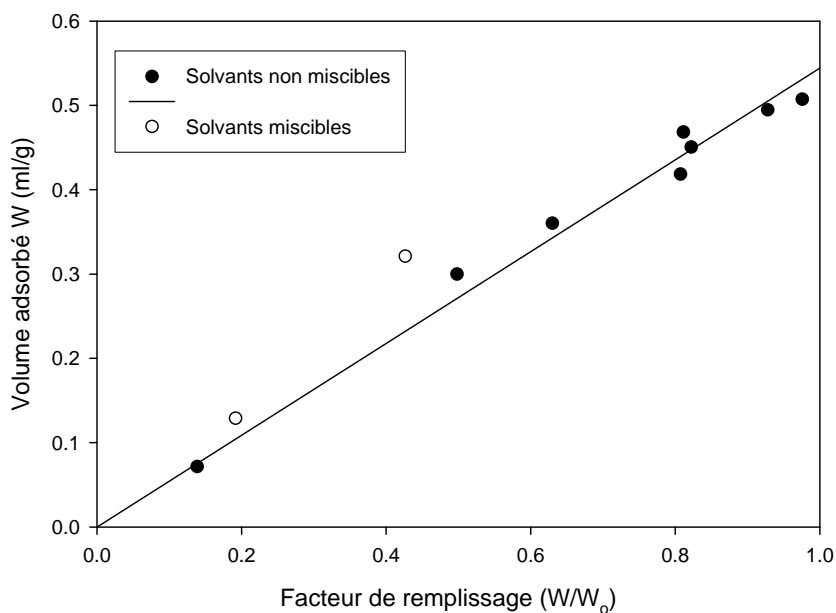


Figure 34 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon Scott

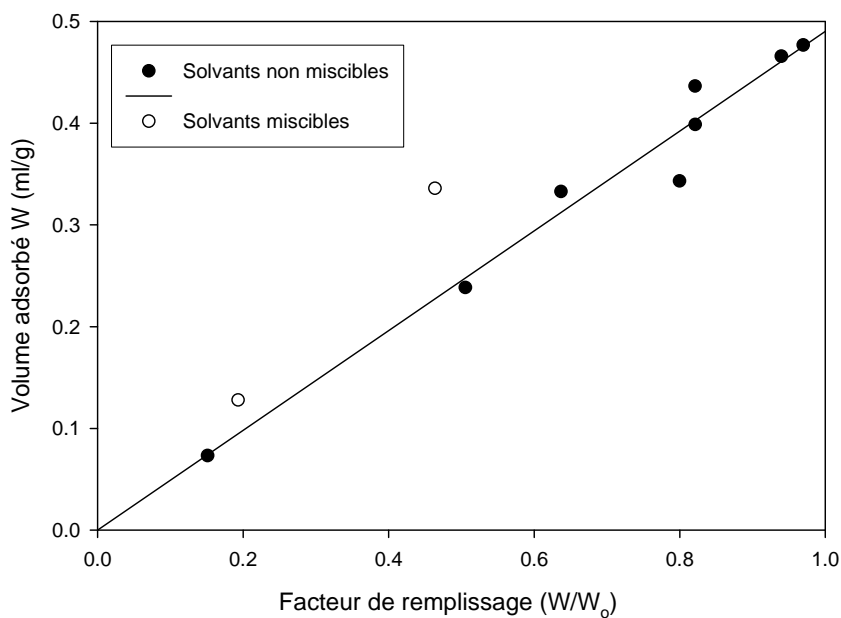


Figure 35 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon MSA

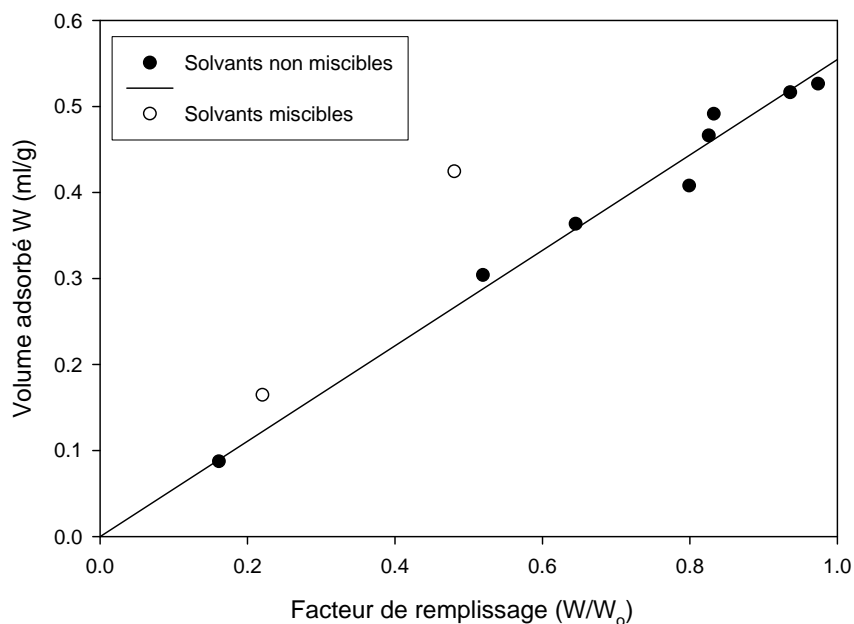


Figure 36 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon 3M

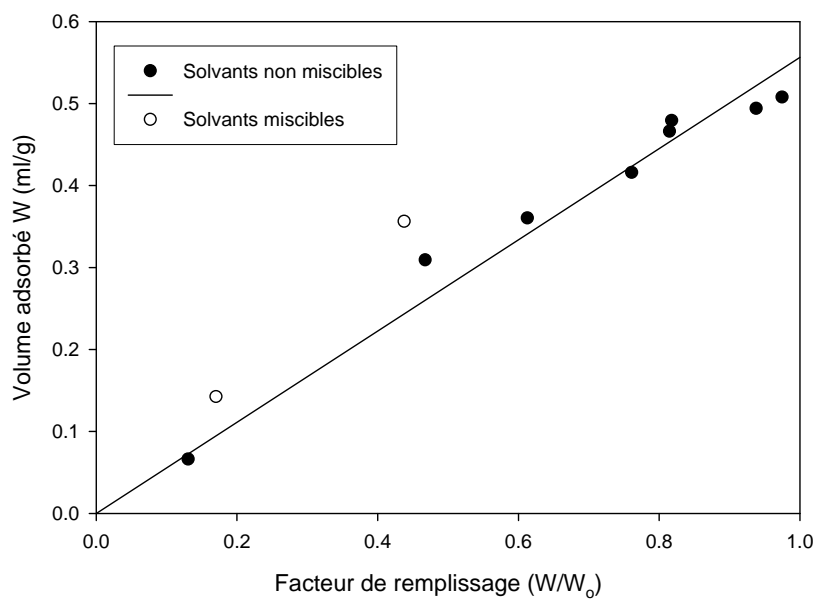


Figure 37 : Facteur de remplissage des différents solvants dans le charbon Survivair

#### 2.4.2.4 Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales

Suivant l'approche décrite auparavant, (les valeurs B et  $W_o$  calculées à partir des valeurs obtenues avec des solvants peu solubles dans l'eau) les capacités de stockage pour les charbons des six compagnies considérés dans cette étude ont été calculées et comparées avec les résultats expérimentaux. Les tableaux 18 à 20 montrent les écarts entre les valeurs calculées et mesurées du premier terme de l'équation de Wood. Ils montrent que la détermination du facteur de structure du charbon et de son volume microporeux, telle que décrite précédemment, a permis de calculer des quantités de solvant pouvant être adsorbées par les charbons proches des résultats expérimentaux obtenus par pesée. Seules les valeurs calculées des solvants solubles dans l'eau sont discordantes, à cause probablement d'une synergie entre l'humidité et le solvant qui augmente de manière substantielle la quantité adsorbée de solvant ou du mélange eau /solvant.

Dans la recherche des valeurs de B et  $W_o$  des différents charbons, la quantité de solvant adsorbé a été obtenue par la différence de masse de la cartouche avant et après le test d'adsorption. L'humidité relative a été fixée à 40 % pour toute la série de tests. Outre le solvant, le charbon condensera également dans sa structure poreuse une certaine masse d'eau, dont la valeur augmentera avec la température et l'humidité relative<sup>26,27</sup>. Pour une humidité relative de 40 %, la quantité d'eau adsorbée est faible, de l'ordre de quelques mg par g de charbon, ce qui augmente d'autant la masse de charbon après le test d'adsorption.

Une détermination plus précise de la quantité de solvant adsorbé à partir de la courbe de claquage permettrait de ne pas tenir compte de l'humidité adsorbée par le charbon et de préciser la valeur des deux paramètres du charbon à insérer dans l'équation de Wood. Ces données nous permettraient également de mieux percevoir le rôle joué par l'humidité, lors de l'adsorption des solvants solubles dans l'eau. Il serait alors possible d'imaginer l'utilisation de deux facteurs B, l'un pour les solvants solubles dans l'eau et le second pour les autres solvants. Les deux dernières lignes des tableaux 18 à 26 montrent les valeurs calculées avec le facteur B établi à partir des solvants solubles et la concordance entre les valeurs expérimentales et calculées est meilleure, mais l'écart reste cependant important pour le cas de l'alcool isopropylique. Cet exemple démontre que l'approche suivie est conservatrice, les valeurs prédites pour les solvants solubles dans l'eau sont plus faibles. Des recherches supplémentaires seront nécessaires pour l'améliorer.

**Tableau 18 : Résultats comparatifs des charbons Willson et North**

Solvant	Willson			North		
	Exper	Calcul	$\Delta$	Exper	Calcul	$\Delta$
	(g/g <sub>ch</sub> )	(g/g <sub>ch</sub> )	(%)	(g/g <sub>ch</sub> )	(g/g <sub>ch</sub> )	(%)
<b>AEG</b>	0,377	0,403	-6,99	0,475	0,484	-1,81
<b>STY</b>	0,336	0,360	-7,15	0,427	0,430	-0,54
<b>PERC</b>	0,651	0,578	11,24	0,643	0,678	-5,36
<b>MIBK</b>	0,300	0,284	5,26	0,338	0,336	0,71
<b>TOL</b>	0,266	0,298	-12,02	0,323	0,350	-8,34
<b>ISOP</b>	0,207	0,166	20,20	0,237	0,184	22,16
<b>AcEt</b>	0,211	0,205	2,89	0,256	0,236	8,08
<b>nHEX</b>	0,189	0,183	2,86	0,227	0,213	5,83
<b>ACE</b>	0,089	0,073	18,03	0,104	0,087	16,39
<b>DCM</b>	0,088	0,094	-6,00	0,099	0,105	-5,95
<b>ISOP*</b>	0,207	0,186	10,17	0,237	0,204	13,80
<b>ACE*</b>	0,089	0,095	-6,05	0,104	0,106	-2,51

\* :valeurs calculées avec un facteur B déterminé à partir de l'adsorption des solvants solubles.

**Tableau 19 : Résultats comparatifs des charbons Scott et MSA**

Solvant	Scott			MSA		
	Exper	Calcul	$\Delta$	Exper	Calcul	$\Delta$
	(g/g <sub>ch</sub> )	(g/g <sub>ch</sub> )	(%)	(g/g <sub>ch</sub> )	(g/g <sub>ch</sub> )	(%)
<b>AEG</b>	0,495	0,525	-6,17	0,465	0,466	-0,26
<b>STY</b>	0,448	0,464	-3,53	0,422	0,420	0,52
<b>PERC</b>	0,760	0,727	4,38	0,708	0,657	7,27
<b>MIBK</b>	0,363	0,365	-0,69	0,321	0,326	-1,56
<b>TOL</b>	0,363	0,385	-6,45	0,297	0,341	-14,84
<b>ISOP</b>	0,253	0,185	26,66	0,260	0,180	30,99
<b>AcEt</b>	0,271	0,248	8,35	0,215	0,225	-4,46
<b>nHEX</b>	0,238	0,228	4,25	0,220	0,206	6,38
<b>ACE</b>	0,102	0,084	17,88	0,101	0,075	25,62
<b>DCM</b>	0,095	0,102	-6,95	0,097	0,099	-1,96
<b>ISOP*</b>	0,252	0,210	16,54	0,260	0,208	19,95
<b>ACE*</b>	0,102	0,107	-5,50	0,101	0,103	-2,08

\*:valeurs calculées avec un facteur B déterminé à partir de l'adsorption des solvants solubles.



**Tableau 20 : Résultats comparatifs des charbons 3M et Survivair**

Solvant	3M			Survivair		
	Exper	Calcul	Δ	Exper	Calcul	Δ
	(g/g <sub>ch</sub> )	(g/g <sub>ch</sub> )	(%)	(g/g <sub>ch</sub> )	(g/g <sub>ch</sub> )	(%)
<b>AEG</b>	0,513	0,532	-3,63	0,496	0,532	-7,45
<b>STY</b>	0,468	0,475	-1,50	0,448	0,468	-4,38
<b>PERC</b>	0,797	0,757	5,12	0,778	0,743	4,49
<b>MIBK</b>	0,375	0,372	0,83	0,361	0,367	-1,58
<b>TOL</b>	0,352	0,386	-9,68	0,359	0,368	-2,45
<b>ISOP</b>	0,333	0,211	36,63	0,280	0,193	31,20
<b>AcEt</b>	0,274	0,262	4,34	0,279	0,236	15,34
<b>nHEX</b>	0,240	0,237	1,42	0,238	0,225	5,55
<b>ACE</b>	0,130	0,098	25,06	0,113	0,075	33,13
<b>DCM</b>	0,116	0,120	-3,46	0,088	0,097	-10,60
<b>ISOP *</b>	0,333	0,250	25,02	0,280	0,238	15,01
<b>ACE*</b>	0,130	0,138	-6,00	0,113	0,119	-5,24

\* :valeurs calculées avec un facteur k déterminé à partir de l'adsorption des solvants solubles.

### 2.4.3 Étude du second terme

Alors que le premier terme calcule le temps de claquage de la cartouche correspondant à la demi-saturation du charbon ( $C_x/C_o = 50\%$ ), le second terme qui se soustrait au premier prend en compte le taux de saturation acceptable de la cartouche ( $C_x/C_o = 10\%$  par exemple), l'effort fourni par l'opérateur ( $1/k_v$ ) et l'empilement du charbon dans la cartouche ( $\rho$ ). Parmi les paramètres utilisés dans le second terme de l'équation de Wood (14), la capacité d'adsorption du charbon ( $W_e$ ) et la concentration du solvant à l'entrée de la cartouche ( $C_o$ ) sont déjà présentes dans le premier terme de l'équation. Parmi les termes restants, la densité apparente du charbon ( $\rho$ ) est mesurée et la teneur admissible du solvant à la sortie du masque ( $C_x$ ) est fixée par des critères de sécurité, qui seront déterminés en fonction de leurs limites d'exposition ou de la réglementation existente<sup>1</sup>. Le coefficient du taux d'adsorption ( $k_v$ ) a été défini par Wood à partir de données expérimentales provenant de plusieurs laboratoires<sup>10,11</sup>.

$$\frac{1}{k_v} = \left( \frac{1 + 0.027 * v_L}{v_L} \right) * \left( I + \frac{S_b}{P_e} \right) \quad (20)$$

$v_L$  : vitesse linéaire de l'air au travers de la cartouche (cm/sec).

$I$  : 0,000825

$S_b$  :

$$S_b = 0.063 - 0.0058 \ln \left( \frac{C_o - C_x}{C_x} \right) \quad (21)$$

$P_e$  : polarisabilité molaire (ml/mole).

Nous avons alors utilisé l'équation de Wood modifiée pour calculer les temps de claquage des différents charbons vis-à-vis des solvants testés pour les comparer avec les résultats expérimentaux.

Sur les tableaux 21 à 26, nous avons d'abord représenté la quantité de solvant pouvant être adsorbée par le charbon jusqu'à saturation et les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales. Nous avons ensuite indiqué le temps stœchiométrique ( $t_{st}$ ) d'adsorption du solvant correspondant au temps de la demi-saturation du charbon ( $C_x/C_o = 50\%$ ) provenant du premier terme de l'équation de Wood. Le temps ( $\bar{t}$ ) correspondant au second terme de l'équation de Wood est soustrait du premier terme, et le temps de claquage ( $t_{cl} = t_{st} - \bar{t}$ ) est le temps nécessaire pour remplir la cartouche à un certain taux de claquage, 10% de la concentration initiale dans ce cas-ci. Les deux dernières lignes représentent le temps expérimental de claquage et l'écart entre la valeur calculée et expérimentale. Un écart positif signifie que les valeurs expérimentales sont plus élevées que les valeurs calculées.

**Tableau 21 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon Willson**

Solvant	$W_e$			$t_{st}$ (min)	$\bar{t}$ (min)	$t_{cl}$		
	Exp	Calc	$\Delta$			Calc	Exp	$\Delta$
	(g/g)	(g/g)	(%)	(min)	(min)	(min)	(min)	(%)
<b>AEG</b>	0,377	0,403	-6,99	416	60	356	363	1,93
<b>STY</b>	0,336	0,360	-7,15	280	42	238	241	1,24
<b>PERC</b>	0,651	0,578	11,24	385	59	326	354	7,91
<b>MIBK</b>	0,300	0,284	5,26	344	53	291	330	11,82
<b>TOL</b>	0,266	0,298	-12,02	236	40	196	210	6,67
<b>ISOP</b>	0,207	0,166	20,20	322	74	248	285	12,98
<b>AcEt</b>	0,211	0,205	2,89	161	35	126	164	23,17
<b>nHEX</b>	0,189	0,183	2,86	247	38	209	221	5,43
<b>ACE</b>	0,089	0,073	18,03	150	37	114	134	14,93
<b>DCM</b>	0,088	0,094	-6,00	144	35	109	117	6,84
<b>ISOP*</b>	0,207	0,186	10,17	362	83	279	285	2,11
<b>ACE*</b>	0,089	0,095	-6,05	195	47	147	134	-9,70

\*: valeurs calculées avec un facteur B déterminé à partir de l'adsorption des solvants solubles.

**Tableau 22 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon North**

Solvant	W <sub>e</sub>			t <sub>st</sub> (min)	t̄ (min)	t <sub>cl</sub>		
	Exp	Calc	Δ			Calc	Exp	Δ
	(g/g)	(g/g)	(%)			(min)	(min)	(%)
AEG	0,475	0,484	-1,81	312	53	260	274	5,11
STY	0,427	0,430	-0,54	228	39	188	218	13,76
PERC	0,643	0,678	-5,36	351	63	289	288	-0,35
MIBK	0,338	0,336	0,71	289	52	237	281	15,66
TOL	0,323	0,350	-8,34	208	41	166	200	17,00
ISOP	0,237	0,184	22,16	160	48	112	230	51,30
AcEt	0,256	0,236	8,08	140	35	105	139	24,46
nHEX	0,227	0,213	5,83	213	38	175	212	17,45
ACE	0,104	0,087	16,39	109	31	78	122	36,07
DCM	0,099	0,105	-5,95	102	29	74	84	11,90
ISOP*	0,237	0,204	13,80	177	53	124	230	46,09
ACE*	0,104	0,106	-2,51	134	38	96	122	21,31

\* :valeurs calculées avec un facteur B déterminé à partir de l'adsorption des solvants solubles.

**Tableau 23 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon Scott**

Solvant	W <sub>e</sub>			t <sub>st</sub> (min)	t̄ (min)	t <sub>cl</sub>		
	Exp	Calc	Δ			Calc	Exp	Δ
	(g/g)	(g/g)	(%)			(min)	(min)	(%)
AEG	0,495	0,525	-6,17	403	67	336	333	-0,90
STY	0,448	0,464	-3,53	311	53	258	270	4,44
PERC	0,760	0,727	4,38	462	82	381	394	3,30
MIBK	0,362	0,365	-0,69	346	62	284	328	13,41
TOL	0,362	0,385	-6,45	253	49	204	229	10,92
ISOP	0,252	0,185	26,66	201	59	142	290	51,03
AcEt	0,271	0,248	8,35	169	42	127	155	18,06
nHEX	0,238	0,228	4,25	262	46	215	232	7,33
ACE	0,102	0,084	17,88	142	40	102	143	28,67
DCM	0,095	0,102	-6,95	124	35	90	91	1,10
ISOP*	0,252	0,210	16,54	228	67	161	290	44,48
ACE*	0,102	0,107	-5,50	182	51	131	143	8,39

\*: valeurs calculées avec un facteur B déterminé à partir de l'adsorption des solvants solubles.

**Tableau 24 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon MSA**

Solvant	W <sub>e</sub>			t <sub>st</sub> (min)	t̄ (min)	t <sub>cl</sub>		
	Exp	Calc	Δ			Calc	Exp	Δ
	(g/g)	(g/g)	(%)			(min)	(min)	(%)
<b>AEG</b>	0,465	0,466	-0,26	366	61	305	319	4,39
<b>STY</b>	0,422	0,420	0,52	305	47	258	298	13,42
<b>PERC</b>	0,708	0,657	7,27	335	59	276	300	8,00
<b>MIBK</b>	0,321	0,326	-1,56	267	47	219	268	18,28
<b>TOL</b>	0,297	0,341	-14,84	190	37	153	157	2,55
<b>ISOP</b>	0,260	0,180	30,99	147	44	103	240	57,08
<b>AcEt</b>	0,215	0,225	-4,46	127	32	96	130	26,15
<b>nHEX</b>	0,220	0,206	6,38	204	36	168	187	10,16
<b>ACE</b>	0,101	0,075	25,62	108	30	78	122	36,07
<b>DCM</b>	0,097	0,099	-1,96	90	25	65	63	-3,17
<b>ISOP*</b>	0,260	0,208	19,95	171	51	120	240	50,00
<b>ACE*</b>	0,101	0,103	-2,08	148	41	107	122	12,30

\* :valeurs calculées avec un facteur B déterminé à partir de l'adsorption des solvants solubles.

**Tableau 25 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon 3M**

Solvant	W <sub>e</sub>			t <sub>st</sub> (min)	t̄ (min)	t <sub>cl</sub>		
	Exp	Calc	Δ			Calc	Exp	Δ
	(g/g)	(g/g)	(%)			(min)	(min)	(%)
<b>AEG</b>	0,513	0,532	-3,63	423	86	337	352	4,26
<b>STY</b>	0,468	0,475	-1,50	293	60	233	240	2,92
<b>PERC</b>	0,797	0,757	5,12	407	88	319	358	10,89
<b>MIBK</b>	0,375	0,372	0,83	332	72	260	327	20,49
<b>TOL</b>	0,352	0,386	-9,68	243	56	187	220	15,00
<b>ISOP</b>	0,333	0,211	36,63	193	68	125	299	58,19
<b>AcEt</b>	0,274	0,262	4,34	162	48	114	155	26,45
<b>nHEX</b>	0,240	0,237	1,42	255	55	200	227	11,89
<b>ACE</b>	0,130	0,098	25,06	135	46	89	138	35,51
<b>DCM</b>	0,116	0,120	-3,46	116	40	77	84	8,33
<b>ISOP*</b>	0,333	0,250	25,02	228	80	148	299	50,50
<b>ACE*</b>	0,130	0,138	-6,00	191	65	126	138	8,70

\* : valeurs calculées avec un facteur B déterminé à partir de l'adsorption des solvants solubles.

**Tableau 26 : Valeurs expérimentales et calculées correspondant au charbon Survivair**

Solvant	$W_e$			$t_{st}$ (min)	$t'$ (min)	$t_{cl}$		
	Exp	Calc	$\Delta$			Calc	Exp	$\Delta$
	(g/g)	(g/g)	(%)	(min)	(min)	(%)		
<b>AEG</b>	0,495	0,532	-7,45	384	64	320	315	-1,59
<b>STY</b>	0,448	0,467	-4,38	247	42	205	226	9,29
<b>PERC</b>	0,778	0,743	4,49	379	67	312	301	-3,65
<b>MIBK</b>	0,361	0,367	-1,58	330	59	271	318	14,78
<b>TOL</b>	0,359	0,368	-2,45	234	45	189	200	5,50
<b>ISOP</b>	0,280	0,193	31,20	175	52	124	253	50,99
<b>AcEt</b>	0,279	0,236	15,34	148	36	111	158	29,75
<b>nHEX</b>	0,238	0,225	5,55	245	44	201	236	14,83
<b>ACE</b>	0,113	0,075	33,13	119	33	85	132	35,61
<b>DCM</b>	0,088	0,097	-10,60	109	31	79	86	8,14
<b>ISOP*</b>	0,280	0,238	15,01	217	64	153	253	39,53
<b>ACE*</b>	0,113	0,119	-5,24	187	52	134	132	-1,52

\*: valeurs calculées avec un facteur B déterminé à partir de l'adsorption des solvants solubles.

Dans le cas des solvants solubles dans l'eau, l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales est important, pouvant même atteindre 50 % et plus. De tels résultats étaient prévisibles, étant donné l'écart important constaté dans la quantité de solvant adsorbé entre les valeurs calculées et expérimentales.

Pour les autres solvants, certains résultats montrent que le temps stœchiométrique calculé ( $t_{st}$ ) est quasi identique au temps expérimental de claquage à 10 % de la concentration initiale ( $C_0$ ) alors qu'il y a une bonne corrélation entre la valeur calculée et la valeur mesurée de la quantité de solvant adsorbée. Un petit écart dans le débit de gaz (1 l/min) peut influencer de manière significative le résultat final, surtout pour les faibles débits. Mais ce paramètre ne peut expliquer à lui seul les écarts entre les valeurs expérimentales et calculées. Une étude critique du deuxième terme de l'équation de Wood devrait être entreprise pour essayer d'optimiser également cette approche statistique de Wood.

Dans l'outil de calcul, seulement la valeur du temps à 10% de la concentration d'exposition (ou 10% de claquage) sera utilisée. Pour la plupart des solvants la valeur d'exposition maximale pour l'utilisation des cartouches chimiques est de 1 000 ppm, alors la courbe du temps de claquage en fonction du temps (voir exemple à la Figure 38) devra avoir un maximum à l'axe de Y de 1 000 ppm. Cependant, dans les cas des solvants ayant des valeurs d'exposition inférieures à cette valeur, comme par exemple le cas du toluène (VEMP de 50 ppm), la valeur maximale du graphique sera de 500 ppm, soit 10 fois la VEMP du RSST<sup>1</sup>.

#### 2.4.4 Exemples de résultats

Les figures 38 et 39 présentent des exemples de courbes de claquage issues de cette étude. La figure 38 montre des courbes de claquage obtenues expérimentalement pour le perchloroéthylène à une concentration de 500 ppm avec un débit respiratoire de 36 l/min avec les six cartouches utilisés dans cette étude. La figure 39 est la comparaison entre une courbe de claquage obtenue

expérimentalement et une simulation de courbe de claquage obtenue avec l'équation mathématique utilisée dans l'outil de calcul (l'approche de Wood modifié) pour du styrène à 500 ppm avec un débit de 36 l/min avec la cartouche MSA. Dans ce cas, le temps de service de la cartouche calculé à 10% de claquage est inférieur de 13,4% au temps de claquage déterminé expérimentalement. Dans la grande majorité des cas présentés dans ce rapport, les valeurs de temps de claquage calculées sont plus faibles que les valeurs expérimentales (voir tableaux 21 à 26). Dans les autres cas, les valeurs calculées sont très rapprochées des valeurs expérimentales.

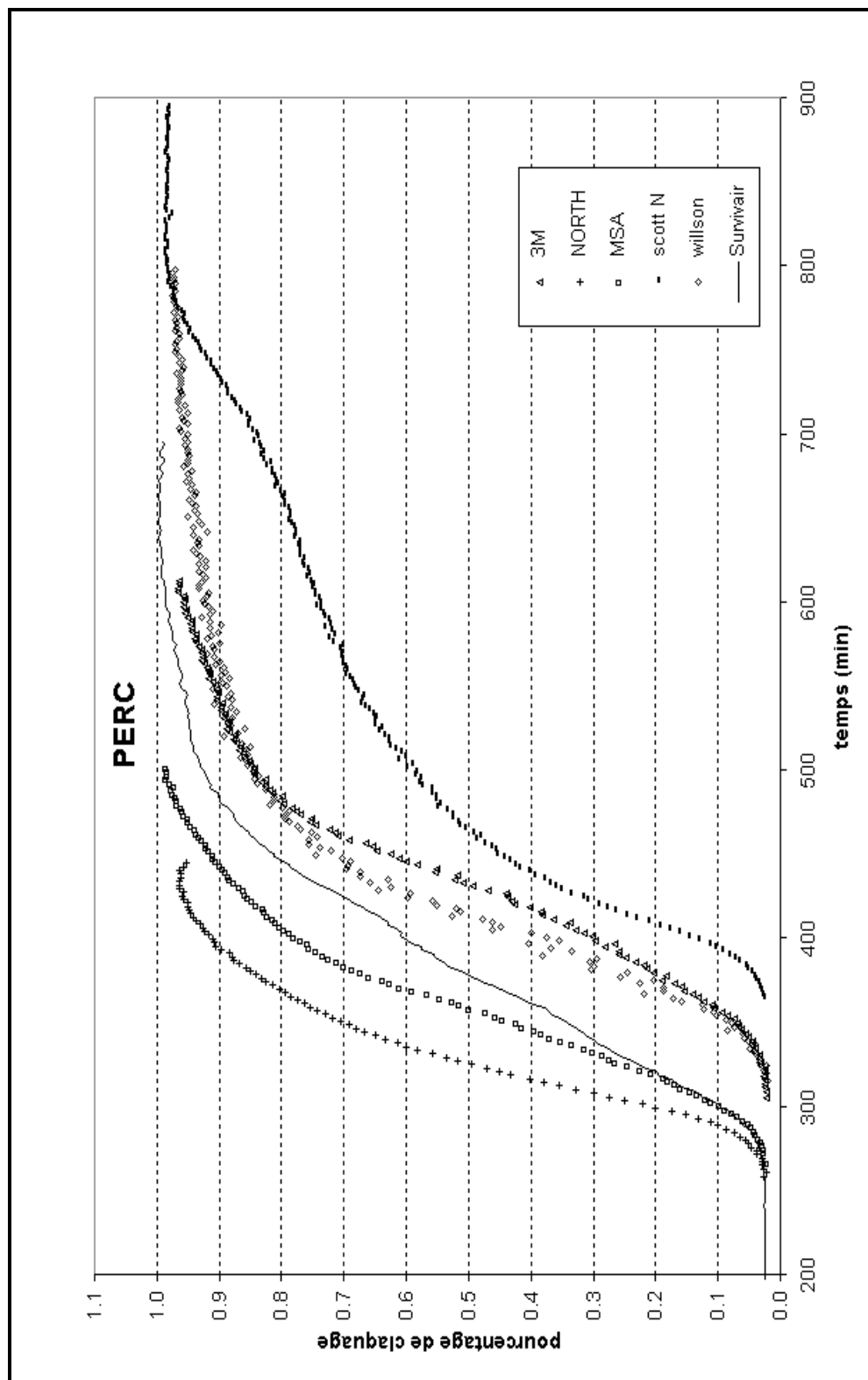
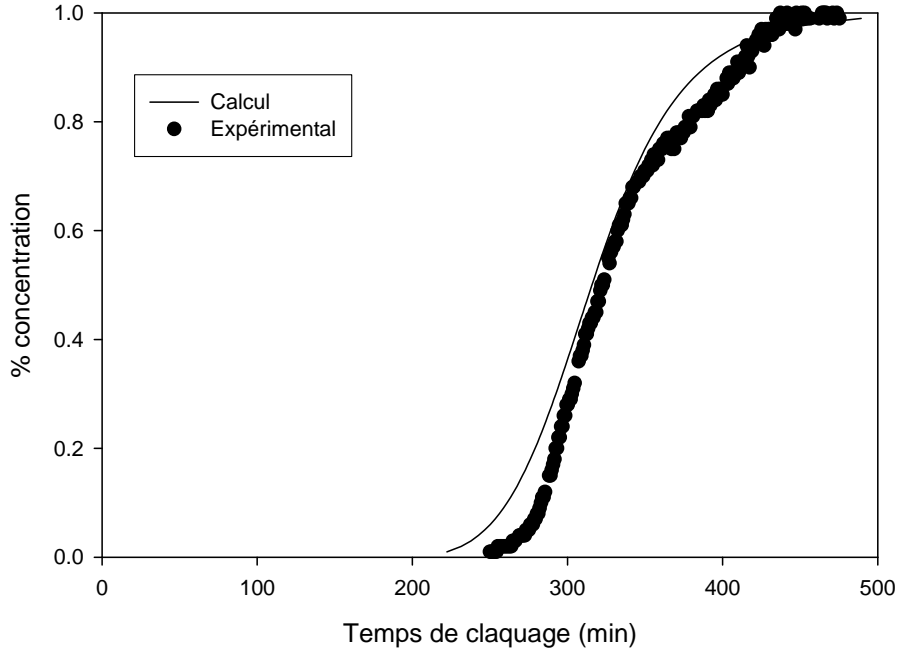


Figure 38 : Exemple des courbes de claquage. Le cas du perchloroéthylène à une concentration de 500 ppm et un débit d'air de 36 l/min pour les six cartouches



**Figure 39 : Comparaison entre la courbe calculée et les points expérimentaux pour le claquage du styrène dans la cartouche MSA.**

La courbe théorique de la figure 39 a été obtenue en utilisant l'équation 14, qui correspond à l'approche de Wood et qui fait l'hypothèse que les courbes de claquage sont toujours symétriques. Ceci a été le cas pour les courbes obtenues lors d'une étude précédente avec un charbon de la compagnie Scott Aviation (voir figure 1). Cependant, dans l'étude présente, nous avons constaté que les courbes de claquage pour plusieurs charbons sont asymétriques, du type de celle montrée à la figure 39. Lors de travaux récents publiés après la fin des nos travaux, Wood a proposé une modification à son équation pour tenir compte de l'asymétrie observée dans les courbes de claquage. Nous avons préféré maintenir notre approche, puisqu'elle est plus conservatrice et les temps de claquage prédits à 10% de claquage sont toujours plus courts que ceux obtenus expérimentalement.



### 3. CONCLUSIONS

L'originalité de ce travail est l'étude comparative de l'adsorption des solvants par certains des charbons disponibles sur le marché québécois, sous les mêmes conditions opératoires. Cette étude est la première du genre et la sélection des solvants englobe les caractéristiques d'une large variété de solvants disponibles sur le marché.

Les tests expérimentaux sur les cartouches respiratoires pour les vapeurs organiques joints à une meilleure compréhension des phénomènes liés à l'adsorption des solvants sur les charbons activés nous permettent de tirer des conclusions intéressantes.

De manière générale, l'adsorption des solvants sur un charbon activé suit une isotherme de saturation définie selon le modèle de Langmuir et la capacité d'adsorption de ce charbon, pour un solvant bien déterminé ou le taux de remplissage de la structure microporeuse du charbon, sera fixée par la pression relative du solvant (modèle DR).

La connaissance de la seule structure microporeuse du charbon ne permet pas d'évaluer sa capacité d'adsorption d'un solvant. Une étude de la distribution de la structure microporeuse peut expliquer pourquoi un charbon doté de la plus grande surface spécifique ne sera pas nécessairement le charbon ayant la plus grande capacité d'adsorption en solvant, à cause d'une structure microporeuse fine trop développée.

Les charbons utilisés pour la filtration des solvants doivent avoir impérativement un caractère basique qui les rend hydrophobes, pour éviter une trop grande adsorption de l'humidité de l'air par les charbons.

Une variation de la quantité de groupes fonctionnels (caractérisation XPS) à la surface des charbons ne semble pas affecter de manière significative l'adsorption des solvants, probablement à cause de leur condensation dans la structure microporeuse des charbons.

Les tests d'adsorption d'une série de solvants, dont la pression relative couvre une fourchette allant de 0,00 à 0,20, permettent de déterminer les paramètres du charbon, le facteur de structure et le volume microporeux, utilisés dans l'équation de Wood.

Les solvants peuvent se partager en deux catégories, les solvants solubles dans l'eau et les solvants plus ou moins solubles dans l'eau. L'approche de Wood sous-estime la quantité d'un solvant soluble pouvant être adsorbée par un charbon et, de ce fait, le temps de claquage calculé est inférieur au temps de claquage réel. Le facteur sécuritaire par rapport à l'utilisateur des appareils de protection respiratoire s'en trouve donc renforcé.

Dans le cas des solvants non solubles, la précision de la quantité de solvant adsorbée à saturation est située à l'intérieur d'une fourchette comprise entre - 7% et + 7%, dans la majorité des cas. Par contre, la différence entre le temps de claquage calculé et mesuré peut être supérieure à 20% dans certains cas, ce qui est causé par des imprécisions reliées au second terme de l'équation de Wood. Il est à rappeler que le coefficient du taux d'adsorption dans cette équation a été défini à partir des données expérimentales. Il est reconnu que les variations de résultats provenant des mesures expérimentales (par exemple, différences des poids de charbon dans les cartouches, des

débits respiratoires ou des difficultés à maintenir la concentration de vapeur organique constante lors des essais) peuvent être la cause des erreurs sur les mesures de temps de claquage. Des améliorations pouvant être apportées à cette équation sont discutées à la section suivante.

Parmi les paramètres du premier terme de l'équation de Wood utilisés pour déterminer le temps de claquage à 50% de la cartouche, l'évaluation du débit d'air au travers du masque (Q) est susceptible de générer l'incertitude la plus importante.

### 3.1 Améliorations pouvant être apportées à l'approche de Wood et travaux futurs

Plusieurs améliorations pourraient être apportées à l'approche de Wood moyennant quelques travaux futurs.

La quantité stœchiométrique de solvant adsorbé par le charbon a été déterminée par la différence de masse mesurée avant et après le test d'adsorption. L'évaluation de la quantité de solvant adsorbé à partir de la courbe de claquage, soit par mesure directe, soit par détermination du centre stœchiométrique de la courbe de claquage devrait lever l'incertitude concernant la masse de solvant, qui est due à la condensation de l'humidité présente dans l'air. Cette mesure devrait également nous permettre de vérifier s'il existe une relation entre la quantité d'humidité adsorbée et la solubilité du solvant dans l'eau. Une mesure plus précise de la masse de solvant adsorbé permettra d'affiner la détermination du volume microporeux du charbon et son facteur de structure.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés montre également que le second terme de l'équation de Wood demanderait une meilleure compréhension physique, étant donné que certaines valeurs ont été établies statistiquement sur base de données numériques.

Nous avons démontré que l'adsorption des solvants obéit à une isotherme de saturation propre à chaque charbon. Il serait utile de vérifier si l'utilisation de cette isotherme pour déterminer la quantité totale de solvant pouvant être adsorbée par un charbon pourrait remplacer la formulation utilisée par Wood (relation 20).

Nous avons constaté un écart important entre les valeurs calculées et expérimentales dans le cas de solvants solubles dans l'eau. Les tests nous ont montré également qu'il est possible de définir un deuxième facteur de structure du charbon qui tienne compte de la synergie entre l'humidité et le solvant, lors de leur adsorption sur le charbon activé. Une étude approfondie du comportement du charbon vis-à-vis de ces solvants serait utile pour évaluer le rôle exact joué par l'humidité dans leur adsorption. Dans les travaux futurs, on devra aussi tenir compte des travaux récents de Wood et d'autres chercheurs, afin d'optimiser l'outil de calcul<sup>28,29</sup>.

En pratique, il arrive que plusieurs solvants doivent être adsorbés simultanément et des résultats expérimentaux intéressants avaient été obtenus sur les mélanges binaires<sup>2</sup>. Suite à une meilleure compréhension des phénomènes d'adsorption des différents solvants qui suivent une isotherme de saturation propre à chaque charbon, il serait probablement intéressant de revoir ces résultats expérimentaux pour améliorer notre compréhension de l'adsorption simultanée de solvants. De plus, NIOSH s'intéresse à cette question et un projet est en cours de réalisation, dont G. Wood

est le principal chercheur (voir <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2005-106/>). Ce sujet est très en demande parmi les utilisateurs de masques à cartouches filtrantes.

Finalement, voici quelques commentaires qui permettent de départager l'approche que nous avons choisie pour le développement de l'outil de calcul du temps de service des cartouches et celui de Gerry Wood. L'approche de Wood se base sur un modèle purement prédictif. L'évaluation de la capacité du charbon est basée sur l'équation de Dubinin-Radushkevich où la valeur du coefficient d'affinité du solvant ( $\beta$ ) est reliée à la polarisation molaire  $P_e$  et le facteur de structure du charbon ( $k$ ), à son volume microporeux. Le coefficient d'adsorption ( $k_v$ ) à introduire dans l'équation décrivant le taux d'adsorption du solvant est une fonction empirique incluant la polarisation molaire, la vitesse du flux et une fraction de la courbe de claquage. Les courbes de claquage obtenues expérimentalement à l'IRSST ont permis de rendre cette approche plus descriptive, notamment en déterminant à partir des capacités totales d'adsorption en solvants des différents charbons leur facteur de structure qui, de cette manière, tient compte de la distribution de la structure microporeuse qui peut varier d'un charbon à l'autre pour un volume microporeux semblable. Il est également possible, à partir de ces mêmes valeurs, de déterminer le volume microporeux des charbons. Comme le coefficient d'adsorption  $k_v$  dépend de l'asymétrie éventuelle des courbes de claquage, nous comptons utiliser les mêmes courbes que précédemment pour vérifier s'il est possible d'affiner la valeur du coefficient d'adsorption en faisant intervenir cette asymétrie dans la détermination de ce coefficient.

En ce qui concerne l'outil de calcul du temps de service mis au point dans le cadre de cette activité, un document vulgarisé avec la description de son fonctionnement a été préparé<sup>30</sup> et l'outil sera logé dans le site de l'IRSST ([www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)) en lien avec la page Web sur la protection respiratoire ([www.prot.resp.csst.qc.ca](http://www.prot.resp.csst.qc.ca)).



## 4. RÉFÉRENCES

- <sup>1</sup> Gouvernement du Québec. 2001. [S-2.1, r.19.01] *Règlement sur la santé et la sécurité du travail (RSST)*, Éditeur officiel du Québec.
- <sup>2</sup> Lara, J., Yoon, Y.H. et Nelson, J.H., PROTECTION RESPIRATOIRE: « Le temps de service des cartouches filtrantes avec des mélanges binaires de contaminants », Rapport IRSST, avril (1993).
- <sup>3</sup> Yoon, Y.H., Nelson, J.H., Lara, J., Kamel, C. et Fregeau, D., « A Theoretical Interpretation of the Service Life of Respirator Cartridges for the Binary Cartridges Acetone/m-Xylene System », *American Industrial Hygiene Association Journal*, vol. 52, p. 65-74, (1991).
- <sup>4</sup> Yoon, Y.H., Nelson, J.H., Lara, J., Kamel, C. et Fregeau, D., « A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life for Binary Systems: Application to Acetone/Styrene Mixtures », *American Industrial Hygiene Association Journal*, vol. 53, p. 493-502 (1992).
- <sup>5</sup> Lara, J., Yoon, Y.H. et Nelson, J.H., « The Service Life of Respirator Cartridges with Binary Mixtures of Organic Vapors », *Journal of the International Society for Respiratory Protection*, vol. 13, p. 7-26 (1995).
- <sup>6</sup> Yoon, Y.H., Nelson, J.H. et Lara, J., « A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life for Mixtures: Application to Ternary and Quaternary Systems », *American Industrial Hygiene Association Journal*, (septembre 1996).
- <sup>7</sup> Lara, J. et Vennes, M., « Les appareils de protection respiratoire utilisés au Québec », Guide réglementaire, IRSST-CSST.
- <sup>8</sup> Lara, J. et Vennes, M., « Guide pratique de protection respiratoire », Guide technique R-319, 2002, 56 pages.
- <sup>9</sup> Wood, G. O., « A Model for Adsorption Capacities of Charcoal Beds: I. Relative Humidity Effects », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 48(7): 622-625, (1987).
- <sup>10</sup> Wood, G. O., « A Model for Adsorption Capacities of Charcoal Beds: II. Challenge Concentration Effects », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 48(8): 703-709, (1987).
- <sup>11</sup> Wood, G. O., « Estimating Service Lives of Organic Vapor Cartridges », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 55(1): 11-15, (1994).
- <sup>12</sup> Wood, G. O., « A Review and Comparison of Adsorption Isotherm Equations used to Correlate and Predict Organic Vapor Cartridge Capacities », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 52(6): 235-242, (1991).
- <sup>13</sup> Wood, G. O., « Adsorption Rate Coefficients for Gases and Vapors on Activated Carbons », *Carbon*, vol. 31, no 1, 195-200, (1993).
- <sup>14</sup> Langmuir, I. "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids", *J. Am. Chem. Soc.* 38:2221-2295 (1916).
- <sup>15</sup> Nelson, G.O., and Correia, A.N. (1974): Respirator Cartridge Efficiency Studies: V. Effects of Solvent vapor. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 35:391-410.
- <sup>16</sup> Nelson, G.O., Correia, A.N. and Harder, C.A., « Respirator Cartridges Efficiency Studies : VII. Effect of Relative Humidity and Temperature », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 37:280-288 (1976).
- <sup>17</sup> Nelson, G.O., and Correia, A.N., "Respirator Cartridge Efficiency Studies: VIII. Summary and Conclusions". *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 37:514-525 (1976).
- <sup>18</sup> G.O. Wood., "Estimating Service Lives of Organic Vapor Cartridges II. A Single Vapor at all Humidities", *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, (2004) 1:472-492.
- <sup>19</sup> Adsorption, Surface Area and Porosity, S.J. Gregg and K.S.W. Sing, Academic Press, (1982).
- <sup>20</sup> S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkowski, *Carbon*, **35**, 12, (1997), 1799.
- <sup>21</sup> K. László, K. Josepovits, E. Tombác, *Analytical Science*, Vol 17 supplement, (2001), 1741.

- <sup>22</sup> Chemical Engineering Dynamics, J. Ingham, I.J. Dunn, E. Heinzle, J.E. Přenosil, Wiley-VCH, (2000).
- <sup>23</sup> G. O. Wood, Carbon, **30**, 4, (1992), 593.
- <sup>24</sup> G.O. Wood and J.F Stampfer, Carbon, **31**, 1, (1993), 195.
- <sup>25</sup> Dielectric Properties and Molecular Behaviour, N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davies, Van Nostrand Reinhold Company Ltd, (1969).
- <sup>26</sup> P. Lodewijckx and E.F. Vansant, (1996), 310-311.
- <sup>27</sup> P. Lodewijckx, D. Van Rompaey, L. Verhoeven, E.F. Vansant, Letters to the Editor / Carbon, **39**, (2001), 309-310.
- <sup>28</sup> G.O. Wood, "Quantification and Application of Skew of Breakthrough Curves for Gases and Vapors Eluting From Activated Carbon Beds", Carbon, 40 (2002) 1883-1890.
- <sup>29</sup> G.O. Wood and Lodewyckx, P., "An Extended Equation for Rate Coefficients for Adsorption of Organic Vapors and Gases on Activated Carbons in Air-Purifying Respirator Cartridges", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 64 (2003) 646-650.
- <sup>30</sup> Lara, J., Cossement, D., Lemay, F. et Drolet, D. « Outil de calcul du temps de service des cartouches pour les vapeurs organiques » <http://www.irsst.qc.ca/files/Outils/tsc/intro.html>