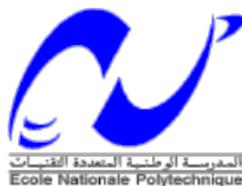


**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



**Département Génie Chimique**

**Mémoire de Master**

**Spécialité : Génie Chimique**

**Thème**

**ELABORATION DE CHARBONS ACTIFS : APPLICATION  
DANS LES PROCÉDES DE DEPOLLUTION**

**Proposé et dirigé par :**

Mme S.HADDOUM

Mme F.MEZIANI

**Etudié par :**

Mme Meryem Bounaas

Soutenu le 14 Juin 2015, devant le jury composé de :

M. T.AHMED ZAID	Pr (ENP)	Président
M. A. SELATNIA	Pr (ENP)	Examineur
Mme Y. TCHOULAK	MAA (ENP)	Examinatrice
Mme S.HADDOUM	MAA (ENP)	Promotrice
Mme F.MEZIANI	MAA (ENP)	Promotrice

Promotion 2015

## Dédicace

---

*Grace à notre bon dieu « ALLAH » le tout puissant que nous avons pu aboutir à ce modeste travail que je dédie:*

*A la source de tendresse, de patience, de sacrifices et de générosité, A mes chers parents*

*A mes frères CHOAIBE, ABDOU, RIDHA et unique sœur AFAF*

*A mon autre moitié et mon soutien, mon mari HAROUN*

*A ma belle-famille, père, mère et frères*

*A tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ce travail*

*A toute ma famille et toutes mes amies et tous ceux qui me sont chers*

*BOUNAAS Meryem*

# Remerciement

---

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

Ma gratitude à mes enseignantes et promotrices, Mme HADDOUM et Mme MEZIANI, pour leurs aides et leurs conseils utiles et fructueux et le grand souci dont elles ont montré pour la réalisation de ce travail.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant: Mr AHMED ZAID, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Toute ma gratitude et mes remerciements à Mme TCHOULAK et Mr SELATNIA pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail;

Je voudrais remercier également, Mr BAGHRICHE Oulide, Mr BELHAMDI Badreddine et Mr DAOUD Mounir pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

### ملخص

تعد عملية معالجة النفايات السائلة باستخدام الكربون المنشط احدى الطرق الأكثر شيوعا، إذ تستغل قدرته الادمصاصية في مجموعة متنوعة من التطبيقات في الوسط المائي وكذا الغازي. لذا ارتأينا أن نسلط الضوء في عملنا هذا على دراسة نظرية شاملة لهذه المادة بدءا بذكر عموميات حولها، نبذة تاريخية، خصائص وكذا طرق تصنيعها مرورا إلى ذكر أساليب تقييم خصائصها المختلفة من مساحة، حجم المسام، طبيعة السطح و ما إلى ذلك.... وصولا إلى جملة من تطبيقاتها وطرق تجديد المستعمل منها، وفي الختام قمنا بعرض لمحة عن التوجهات المستقبلية للبحث في مجال التنقية باستخدام الكربون المنشط.

### الكلمات المفتاحية :

معالجة النفايات السائلة، الكربون المنشط، القدرة الادمصاصية.

### Résumé

Le traitement d'effluents par usage de charbon actif, fait partie des méthodes les plus couramment utilisées. La capacité d'adsorption du charbon actif est mise à profit dans toute une série d'applications en milieux aqueux et gazeux. Dans notre travail, nous présenterons dans un premier temps une recherche bibliographique concernant des notions générales sur le charbon actif, son histoire, ses propriétés et ses méthodes de fabrication, puis dans un deuxième temps nous aborderons les méthodes d'évaluation des différentes propriétés telles que la surface spécifique, le volume poreux, les fonctions de surface, etc.... Nous donnerons également les différentes applications et les méthodes de régénération du charbon actif. Pour conclure, un aperçu sur les orientations futures de la recherche dans le domaine de la purification par charbon actif sera donné.

### Mots clés :

Traitement d'effluents, charbon actif, La capacité d'adsorption.

### Abstract

The treatment of effluent by activated carbon is one of the most commonly used methods. The activated carbon adsorption capacity is taking advantage in a variety of applications in aqueous and gaseous media. In our work, we will present at first a Literature with general notions on the activated carbon, its history, its properties and manufacturing methods, and secondly we will discuss the different methods of evaluating properties such as the specific surface area, pore volume, surface features, etc. ... We also give the various applications and methods of regenerating activated carbon. Finally, an overview on the future directions of research in the field of purification by activated carbon will be given.

### Keywords:

The treatment of effluent, activated carbon, adsorption capacity.

## Liste des tableaux

---

### Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b>	Chronologie des procédés utilisant le charbon actif .....	04
<b>Tableau I.2</b>	Les avantages et les inconvénients du CAP .....	05
<b>Tableau I.3</b>	Les avantages et les inconvénients de CAG .....	06

## Liste des figures

---

### Liste des figures

<b>Figure I.1</b>	Le charbon actif sous forme poudre (CAP)	05
<b>Figure I.2</b>	Le charbon actif sous forme granulaire (CAG)	06
<b>Figure I.3</b>	Le charbon actif sous forme extrudée (CAE)	07
<b>Figure I.4</b>	Le charbon actif sous forme sphérique (CAS)	07
<b>Figure I.5</b>	Le charbon actif en tissu (CAT)	08
<b>Figure II.1</b>	Modèle schématique de la structure d'un charbon actif	12
<b>Figure II.2</b>	Représentation schématique d'une Unité Structurale de Basse	13
<b>Figure II.3</b>	a) Structure tridimensionnelle du graphite b) structure turbostratique d'un matériau Carboné	13
<b>Figure II.4</b>	Schémas de la texture des carbones turbostratiques suivant leur aptitude à la graphitisation	14
<b>Figure II.5</b>	Différentes catégories de pores	15
<b>Figure II.6</b>	Représentation schématisée d'un grain poreux	15
<b>Figure II.7</b>	Représentation de la surface interne et externe d'un adsorbant	16
<b>Figure II.8</b>	Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse	18
<b>Figure II.9</b>	Différents groupes fonctionnels oxygénés de surface du charbon actif	19
<b>Figure II.10</b>	schéma du modèle multicouche B.E.T.	20
<b>Figure II.11</b>	Méthode de la «dérive» de pH pour obtenir le $pH_{PZC}$	22
<b>Figure II.12</b>	Groupes de surface du CA et leur décomposition par DPT	24

## Liste des abréviations

---

### Abréviations utilisées

<b>B.E.T.</b>	Brunauer, Emmet et Teller (modèle d'isotherme)
<b>CA</b>	charbons actifs
<b>CAC</b>	charbons actifs commerciaux
<b>CAE</b>	charbon actif sous forme extrudée
<b>CAG</b>	charbon actif en grains
<b>CAP</b>	charbon actif en poudres
<b>CAS</b>	Charbon actif sous forme sphérique
<b>CAT</b>	charbon actif en tissu
<b>COV</b>	Composés organiques volatiles
<b>FCA</b>	Fibres de charbon actif
<b>IRTF</b>	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>IUPAC</b>	Union International de la Chimie Pure et Appliquée
<b>MON</b>	la matière organique naturelle
<b>PAN</b>	polyacrylonitrile
<b>pH<sub>PZC</sub></b>	Le pH à charge nulle
<b>RCS</b>	la réduction catalytique sélective
<b>S<sub>BET</sub></b>	Surface spécifique calculé par la méthode BET
<b>X PS</b>	la spectrométrie photo électronique X

# Sommaire

---

<b>Sommaire</b>	
<b>Dédicace</b>	I
<b>Remerciements</b>	II
<b>Résumé</b>	III
<b>Liste des tableaux</b>	IV
<b>Liste des figures</b>	V
<b>Liste des abréviations</b>	VI
<b>Introduction générale</b>	01
<b>Chapitre I : Généralités sur les charbons actifs</b>	
I.1. Introduction	02
I.2. Aspect historique du charbon actif	03
I.3. Définition du charbon actif	04
I.4. Classification	04
I.4.1. Le charbon actif en poudre (CAP)	04
I.4.2. Le charbon actif granulaire (CAG)	05
I.4.3. Charbon actif extrudé (CAE)	06
I.4.4. Charbons actifs de forme sphérique (CAS)	07
I.4.5. Les charbons actifs en tissu (CAT)	07
I.5. Matières premières utilisées dans la production du charbon actif	08
I.6. Préparation de charbon actif	08
I.6.1. La carbonisation	08
I.6.2. L'activation	09
I.6.2.1. L'activation physique	09
I.6.2.2. L'activation chimique	10
<b>Références</b>	11
<b>Chapitre II : Caractérisation du charbon actif</b>	
II.1. Propriétés physico-chimiques et caractérisations	12
II.1.1. Propriétés texturales	12
II.1.1.1. Structure des charbons actifs	12
II.1.1.2. Porosité des charbons actifs	14
a) Nature des pores	14
b) Surface spécifique	15
c) Volume poreux	16
II.1.2. Propriétés chimiques	17
II.1.2.1. Composition globale du charbon actif	17
II.1.2.2. Fonctions chimiques de surfaces	17
a) Caractère acide des charbons actifs	18
b) Caractère basique des charbons actifs	18
II.2. Méthodes d'évaluation des différents paramètres caractéristiques	19
II.2.1. Détermination de la surface spécifique : Principe de la méthode BET	19
II.2.2. Détermination des fonctions de surface	21
II.2.3. Le pH à charge nulle (pH <sub>PZC</sub> )	21
II.2.4. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	23

# Sommaire

---

II.2.5. La Désorption Programmée en Température	24
<b>Références</b>	25
<b>Chapitre III : Application et régénération</b>	
III.1. Application du charbon actif	26
III.1.1. En milieu aqueux	26
III.1.1.1. Adsorption de composés organiques	26
III.1.1.2. Adsorption de composés inorganiques (Adsorption de métaux)	28
III.1.2. En milieu gazeux	30
III.1.2.1. Elimination des oxydes de soufre (SO <sub>x</sub> ) de l'air	30
III.1.2.2. Elimination des oxydes d'azote	30
III.1.2.3. Elimination du sulfure d'hydrogène atmosphérique : réaction d'adsorption- oxydation sur FCA	31
III.2. Régénération du charbon actif	32
III.2.1. Méthodes de régénération classiques	32
III.2.1.1. Régénération à la vapeur d'eau	32
III.2.1.2. Régénération thermique	32
III.2.1.3. Régénération par tirage à vide	33
III.2.1.4. Régénération chimique	33
III.2.1.5. Régénération biologique	33
III.2.2. Régénération par oxydation	33
<b>Références</b>	34
<b>Conclusion générale</b>	35

# **INTRODUCTION GENERALE**

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Le rejet brutal et massif de résidus toxiques dans le milieu naturel a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes, ainsi que pour l'homme qui est lui-même producteur de ces déchets et instigateur de ce grand déséquilibre. Ceci a donc encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales qui sont de plus en plus restrictives.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les rejets industriels ou domestiques. Ces techniques sont différentes les unes des autres et nous pouvons citer à titre d'exemple : l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, l'échange d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination de polluants. Grâce à sa grande capacité d'adsorption, le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé

Les charbons actifs sont des matériaux utilisés depuis longtemps, d'abord comme adsorbants et, ultérieurement, comme support de catalyseurs. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX<sup>ème</sup> siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches leur permettant de devenir un produit industriel conventionnel mais aussi de haute technologie. En effet, le développement des procédés d'adsorption sur les charbons actifs a mené les chercheurs à élaborer des charbons de plus en plus spécifiques. Un charbon non traité ne présente pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, ainsi, le terme "charbon actif" prend alors tout son sens.

La capacité d'adsorption remarquable de ces matériaux provient, entre autre, de leur surface spécifique élevée associée à une structure largement microporeuse. Cette capacité d'adsorption est mise à profit dans toute une série d'applications où il s'agit de retenir une substance, souvent nocive, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Elle intervient pour la filtration de gaz (récupération de solvants volatiles, séparation de gaz en tant que tamis moléculaire...) et pour la filtration de liquide (traitement de l'eau contaminée par les effluents,...).

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les charbons actifs**

## I.1. Introduction

Les charbons actifs (CA) sont des adsorbants couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles<sup>1</sup>. Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse. La diversité des CA en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications dans de nombreux secteurs tels que les traitements de l'eau, de l'air ou des gaz<sup>2</sup>. L'utilisation en phase liquide représente 82% de la consommation totale. On estime que la consommation de charbons actifs commerciaux (CAC) dans le monde est d'environ 400ktonnes par an<sup>3</sup>.

Les CAC sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micro-pollution dissoute (organique ou inorganique). Par exemple, les CAC permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides, organohalogénés) ou non (hydrocarbures), les odeurs, le goût et le chlore présents dans les eaux, qu'elles soient potables, domestiques et/ou industrielles. Ces adsorbants sont aussi utilisés pour purifier l'air dans des espaces clos (désodorisation), récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (or, argent...) et d'autres composés inorganiques dans l'industrie hydro métallurgique.

Les CA ont également une action catalytique sur la réaction de réduction du chlore libre, action qui peut être mise à profit dans les procédés de déchloration. Enfin, un autre intérêt majeur de l'utilisation de CA est de ne pas générer de sous-produits contrairement aux méthodes chimiques d'oxydation.

Dans le traitement des eaux, les CAC sont utilisés pour produire de l'eau potable, pour traiter des eaux de « process » et des eaux résiduaires urbaines ou industrielles.

Dans la filière de potabilisation d'une eau, les CAP sont utilisés pour traiter, par exemple, des pollutions accidentelles ou saisonnières de la ressource en eau, et les CAG sont utilisés pour l'affinage de la qualité de l'eau dans un traitement tertiaire.

Les CA interviennent aussi dans l'industrie pour la production et le recyclage des eaux de process ainsi que pour le traitement des eaux avant rejet.

L'intérêt croissant du public pour la qualité de l'eau potable distribuée a stimulé la demande en CA pour des filtres domestiques, qui peuvent être placés directement sur le robinet ou au point d'entrée de la canalisation d'eau de l'habitation. Ce secteur est actuellement en plein développement.

### I.2. Aspect historique du charbon actif

L'adsorption sur les charbons poreux a été décrite en 1550 avant Jésus-Christ sur un ancien papyrus égyptien et plus tard par Hippocrate et Pline l'Ancien, principalement pour des fins médicales. Au 18<sup>ème</sup> siècle, les charbons fabriqués à partir de sang, de bois et d'animaux étaient utilisés pour la purification des liquides. Tous ces matériaux, qui peuvent être considérés comme précurseurs du charbon actif, étaient seulement disponibles en poudre. La méthode d'utilisation typique était le travail par batch, où une quantité mesurée de charbon et de liquide à traiter étaient mélangés et, après un certain temps de contact, séparés par filtration ou sédimentation.

Au début du 19<sup>ème</sup> siècle, la capacité de décoloration qu'ont les os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre. Ce produit calciné provenant de la pyrolyse d'os était disponible sous forme de grains, ce qui permettait son utilisation en colonne, par percolation de la solution à traiter à travers le lit qu'on appelait « noir animal ». Cependant, la calcination des os produit principalement du phosphate de calcium et un petit pourcentage de carbone; ce qui limita son utilisation au raffinage du sucre.

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les premiers procédés industriels pour fabriquer des charbons actifs aux propriétés bien définies, ont été développés. Cependant, l'activation à la vapeur et les processus d'activation chimique ne pouvaient à cette époque produire que du charbon actif en poudre.

Pendant la première guerre mondiale, l'activation à la vapeur des coquilles de noix de coco a été développée aux Etats-Unis pour une utilisation dans les masques à gaz. Ce type de charbon actif a la capacité de développer une microporosité importante qui convient particulièrement aux applications en phase gazeuse.

Après la seconde guerre mondiale, CALGON CARBON Corporation (USA), la société mère de CHEMVIRON CARBON, est parvenue à développer des charbons actifs agglomérés en grains avec une structure de pores de transport et une bonne résistance mécanique. Cette combinaison a permis d'imposer le charbon actif dans les processus continus de décoloration. De plus, CALGON CARBON et CHEMVIRON CARBON ont été les premiers à travailler sur l'optimisation de la réactivation du charbon en grain.

Aujourd'hui, beaucoup d'utilisateurs sont équipés de colonnes d'adsorption en continu utilisant du charbon actif en grain, souvent en combinaison avec la réactivation du produit.

## Chapitre I : Généralités sur les charbons actifs

Grâce à cette évolution technologique, les utilisateurs s'inscrivent dans une démarche qui favorise le recyclage et la réduction des déchets.

Le **tableau I.1** ci-dessous représente une chronologie des procédés d'utilisation des charbons actifs.

**Tableau I.1 : Chronologie des procédés utilisant le charbon actif** <sup>3</sup>

Première utilisation par les médecins égyptiens	2000 ans avant J.C.
Premières utilisation pour la purification des gaz	En 1773
Première utilisation pour la décoloration des liquides.	En 1785
Utilisation à grande échelle pour les masques à gaz.	En 1914
Reconversion des usines pour la production du charbon actif utilisé en temps de guerre en usines de traitement de l'eau.	En 1924
Utilisation du charbon actif en grains pour éliminer le chlore.	Depuis 1930
Elimination des goûts et odeurs désagréables	Depuis 1955
Elimination des matières organiques	Depuis 1970
Utilisation du charbon actif biologique.	Depuis 1976

### I.3. Définition du charbon actif

Le charbon actif est un matériau carboné solide résistant aux hautes températures, avec une structure assez voisine de celle du graphite, il possède la plus grande force d'adsorption physique et le plus important volume d'adsorption de tous les matériaux naturels ou synthétiques connus, sa surface spécifique peut être supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/g. Cela signifie qu'une surface développée par 3g de charbon actif peut couvrir la surface d'un terrain de football.

### I.4. Classification

Il existe plusieurs catégories de charbon actif dont les plus importants sont :

#### I.4.1. Le charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre (figure I.1) présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide.

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.



**Figure I.1 : Le charbon actif sous forme poudre (CAP)**

Le **tableau I.2** ci-dessous représente les avantages et les inconvénients de l'utilisation des CAP.

**Tableau I.2 : Les avantages et les inconvénients du CAP <sup>4</sup>**

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé</li><li>• Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.</li><li>• L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.</li><li>• Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.</li><li>• Ne peut être utilisé pour des concentrations de polluants supérieures à <math>80 \text{ mg.L}^{-1}</math></li></ul>

### **I.4.2. Le charbon actif granulaire (CAG)**

La forme granulaire du charbon actif (figure I.2) est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.

## Chapitre I : Généralités sur les charbons actifs

Les charbons actifs en grains sont généralement préparés par activation physique à partir de différents matériaux comme le bitume et la lignite<sup>5</sup>, le pétrole, les huiles et les résidus lourds, les caoutchoucs naturels et synthétiques<sup>6</sup>.



**Figure I.2 : Le charbon actif sous forme granulaire (CAG)**

Le **tableau I.3** ci-dessous représente les avantages et les inconvénients de l'utilisation des CAG.

**Tableau I.3 : Les avantages et les inconvénients de CAG <sup>8</sup>**

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant</li><li>• Il est facile à manipuler</li><li>• Sa régénération est possible</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• La cinétique d'adsorption est lente.</li><li>• Il est plus coûteux que le CAP.</li></ul>

### **I.4.3. Charbon actif extrudé (CAE)**

Le charbon actif extrudé CAE (**figure I.3**) a une forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 à 5mm. Ce charbon est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.



**Figure I.3 : Le charbon actif sous forme extrudée (CAE)**

### **I.4.4. Charbons actifs de forme sphérique (CAS)**

*Katori et al.*<sup>7</sup>. et *Nagai et al.*<sup>8</sup>. ont développé le procédé de préparation des charbons actifs de forme sphérique (**figure I.4**) à partir de "pitch". Le pitch est fondu en présence de naphthalène ou de tétraline et converti en sphères. Les sphères, en présence du solvant naphthalénique, libèrent le naphthalène et créent la structure poreuse. Ces sphères poreuses sont donc chauffées à une température comprise entre 100 et 400°C en présence de gaz oxydants. Les charbons actifs ainsi créés possèdent une excellente capacité d'adsorption pour le SO<sub>2</sub> et le NO<sub>2</sub>.



**Figure I.4 : Charbon actif sous forme sphérique (CAS)**

### **I.4.5. Les charbons actifs en tissu (CAT)**

Les charbons actifs en tissu (CAT) (figure I.5) trouvent leur utilisation principale en phase gazeuse (séparation de gaz rares). Ils pourraient également, en phase liquide, servir à la récupération d'un solvant ou à l'extraction de l'or d'un minerai pauvre ou de la caféine du café. Les limites d'utilisation des CAT se situent au niveau des risques de déchirement pour des débits de fluide élevés. Il faut toutefois signaler que les charbons actifs ne sont pas les seuls matériaux à présenter une structure poreuse propice à l'adsorption ; on peut aussi utiliser les argiles et les zéolithes. Les argiles ont une structure feuilletée capable de piéger des

éléments en solution, mais elles développent une faible surface interne. Les zéolithes sont des minéraux dont la structure cristallographique présente des pores très réguliers mais de très faible diamètre. De ce fait, ils ne sont adaptés qu'à quelques applications bien définies, de plus leur surface interne est plus faible que celle des charbons actifs.



**Figure I.5 : Le charbon actif en tissu (CAT)**

### **I.5. Matières premières utilisées dans la production du charbon actif**

Pratiquement, n'importe quel produit ayant un taux élevé de carbone et un faible taux en composés inorganiques peut être utilisé comme source de matière première, tel que les produits agricoles (noyaux de fruits ou d'olives, la coque d'amande, les pépins d'oranges, etc....) ou les déchets industriels (pneus, bouteilles d'eau, les déchets carbonés, etc....). Cependant, l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des eaux fait appel à plusieurs qualités de produits pour répondre aux différentes applications. Ces qualités varient selon la matière première.

### **I.6. Préparation de charbon actif**

Les matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation.

#### **I.6.1. La carbonisation**

La carbonisation appelée "pyrolyse" est un procédé qui concerne généralement les précurseurs mous comme les matières ligno-cellulosiques et les matières plastiques qui contiennent initialement dans leur masse une certaine quantité d'eau chimisorbée. Ce procédé consiste à enrichir le précurseur en carbone au cours du chauffage thermique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 800°C, en le

débarassant de tous les produits volatils. A la fin de la carbonisation, on obtient un matériau solide dont les atomes restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets sont rangés d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux, ce qui donne naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Cette faible microporosité (pores trop petits ou en nombre restreint) doit être en fait accessible aux agents activants afin de la développer par la suite durant le processus d'activation. Dans le cas contraire, le développement de cette microporosité devient difficile voire impossible. Cependant, le développement de la texture poreuse et la performance de ces matériaux activés dépendent de quelques facteurs importants dont il faudrait tenir compte au cours du chauffage thermique du précurseur tel que la vitesse de chauffe, la température finale du traitement, la durée du maintien du précurseur à cette température, la décomposition thermique des composés chimiques et l'origine du précurseur ainsi que son état physique.<sup>9</sup>

### I.6.2. L'activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surface, qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées afin d'augmenter le pouvoir adsorbant du charbon actif.

En général, la réaction d'activation se fait à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure à la masse initiale. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off » qui caractérise la qualité de la porosité et qu'on définit par l'équation :

$$\text{Burn-off (\%)} = \frac{\text{Masse}(\text{initiale}) - \text{Masse}(\text{finale})}{\text{Masse}(\text{initiale})} \times 100$$

L'activation peut être physique, chimique ou mixte.

#### I.6.2.1. L'activation physique

L'activation physique est le procédé le plus ancien et est encore utilisée de nos jours<sup>10 11</sup>. Elle s'effectue entre 650°C et 900°C, sous atmosphère oxydante (dioxyde de carbone, vapeur d'eau, ou un mélange des deux)<sup>12</sup>. En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut différer<sup>13</sup>, par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges<sup>14</sup>.

Selon Sophie Lautrette<sup>15</sup>, la température de gazéification influence le développement de la porosité. Elle soutient que les basses températures favorisent le

développement de la microporosité, alors que les hautes températures favorisent plutôt le développement de la mésoporosité.

Plusieurs facteurs influent sur l'étape de gazéification, et donc sur les caractéristiques finales des charbons actifs telles que la présence d'impuretés inorganiques, la concentration en sites actifs de surfaces, la cristallinité et la structure du résidu carboné obtenu après pyrolyse.

Pastor A.C. et al<sup>16</sup> ont montré que dans certains cas, la carbonisation du précurseur entraîne une importante perte de masse (environ 80% par rapport au poids initial) et une perte considérable de flexibilité et de résistance. Afin de limiter ces effets négatifs, il a été proposé, comme méthode alternative, une activation chimique.

### **I.6.2.2. L'activation chimique**

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation sous atmosphère inerte entre 400°C et 700°C, après imprégnation du précurseur par un agent activant tel que : acide de Lewis ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,...), acide phosphorique ou carbonates de métaux alcalins<sup>17 18</sup>. On utilise également des agents basiques tels que la soude ( $NaOH$ ) et la potasse ( $KOH$ )<sup>19 20</sup>. Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer toute trace d'agent chimique restant.

Le traitement des précurseurs par ces agents activant a pour but de favoriser, la déshydratation et la carbonisation (à l'abri de l'air) ainsi que la réorganisation structurale du produit.

Cette réorganisation développe des micropores et des mésopores, tout en gardant partiellement la porosité initiale du précurseur.

Dans le cas de la viscose rayonne (ou cellulose régénérée), l'imprégnation par des agents chimiques entraîne plusieurs réactions venant contrebalancer la pyrolyse, et permet entre autre d'éviter la perte de masse trop importante observée lors de l'activation physique<sup>21</sup>. De plus, les charbons actifs obtenus par ce procédé sont plus résistants. Leur porosité est mieux développée. En effet, avec l'acide phosphorique, la microporosité du charbon sera prédominante, surtout pour de fortes concentrations en agent activant<sup>22</sup>.

### Références

- <sup>1</sup> Bansal, R.C, Donnet, J.B, Stoeckli, F, 1988, *Active carbon*, New York, Marcel Decker.
- <sup>2</sup> Baker, F.S M.C.E., Repik A.J., Tolles E.D., *Active carbon*, Kirk-Othmer Encyclopeda of Chemical Technology, 5th, ed. John Wiley & Sons 4 (2001) 741.
- <sup>3</sup> Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., Grulke, EA, 2001, *Carbon materials in environmental applications*, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York. 27, 1.
- <sup>4</sup> DEGREMONT, "Mémento. Technique de l'eau". 10<sup>ème</sup> édition copyright . 2005.
- <sup>5</sup> Johnson, B. C., Sinha, R. K., and Urbanic, J. E., U. S. Patent 4, 014, 817, Mar. 29, (1977)
- <sup>6</sup> Devong, G. J., U. S. Patent 3, 886, 088, May 27, (1975)
- <sup>7</sup> Katori, K., Nagaï, H. and Shūki, Z., U. S. Patent 4, 045, 368, Aug. 30, (1977)
- <sup>8</sup> Nagaï, H., Katori, K., Shūki, Z and Amagi, Y., U. S. Patent 3, 909, 449, Sept. 30, (1975)
- <sup>9</sup> K. Aissa; Thèse de Doctorat: Etude de la modification de la structure chimique et de la texture poreuse d'un charbon actif algérien par oxydation; Alger, 2010.
- <sup>10</sup> D. W. Mckee; *Carbon*. 20, (1982) 59
- <sup>11</sup> A. Zabaniotou, P. Medan, P. D. Oudenne, C. G. Jung, M.-P. Deplanck, A. Fontana; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72, (2004) 289.
- <sup>12</sup> M. M.Sabio, M. T. Gonzalez, F. R.Reinoso, A.S. Escribano; *Carbon*, 34, (1996) 505.
- <sup>13</sup> D. C.Amoros, C. S.A.Martinez, J. A.Monge, M. Gardner, A. North; J. Dore, *Carbon*, 36, (1998) 309.
- <sup>14</sup> A. Oya, S. Yoshida, J. A. Monge, A. L.SOLANO; *Carbon*, 33, (1995) 1085.
- <sup>15</sup> S. LAUTRETTE, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (2004).
- <sup>16</sup> A. C. Pastor, F. R.Reinoso, H. Marsh, M. A. Martinez; *Carbon*, 37, (1999) 1275.
- <sup>17</sup> T. Wigmans; *Carbon*, 27, (1989) 13.
- <sup>18</sup> J. H. Tay, X. G. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham; *Chemosphere*, 44, (2001) 45.
- <sup>19</sup> K. Babel, K. Jurwicz; *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 65, (2004) 275.
- <sup>20</sup> V. Fierro, V. T.Fernandez, A. Celzard; *Microporous and Mesoporous Materials*, 101 (3), (2007) 419.
- <sup>21</sup> J. J. Freeman, F. G. R. Gimblett, R. A. Roberts, K. S. W. Sing; *Carbon*, 26, (1988) 7.
- <sup>22</sup> M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. Mc.Enaney, F. Derbyshire; *Carbon*, 30, (1992) 1089.

## **Chapitre II**

# **Caractérisation du charbon actif**

### II.1. Propriétés physico-chimiques et caractérisations

De par ses origines variées et ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et de composition hétérogènes. Différentes propriétés physiques et chimiques le caractérisent, les plus cités sont les propriétés texturales et les propriétés chimiques.

#### II.1.1. Propriétés texturales

##### II.1.1.1. Structure des charbons actifs

La structure d'un charbon actif évolue au cours du processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C avec une augmentation de la teneur en carbone sous forme de cycles aromatiques condensés.

La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure solide. Cette dernière consiste en une association aléatoire des plans de carbone en formant ainsi une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéroatomes (Hydrogène, oxygène, soufre...). La figure II.1 présente le modèle proposé par Stoeckli<sup>1</sup> avec des plans de carbone formant les structures microporeuses.

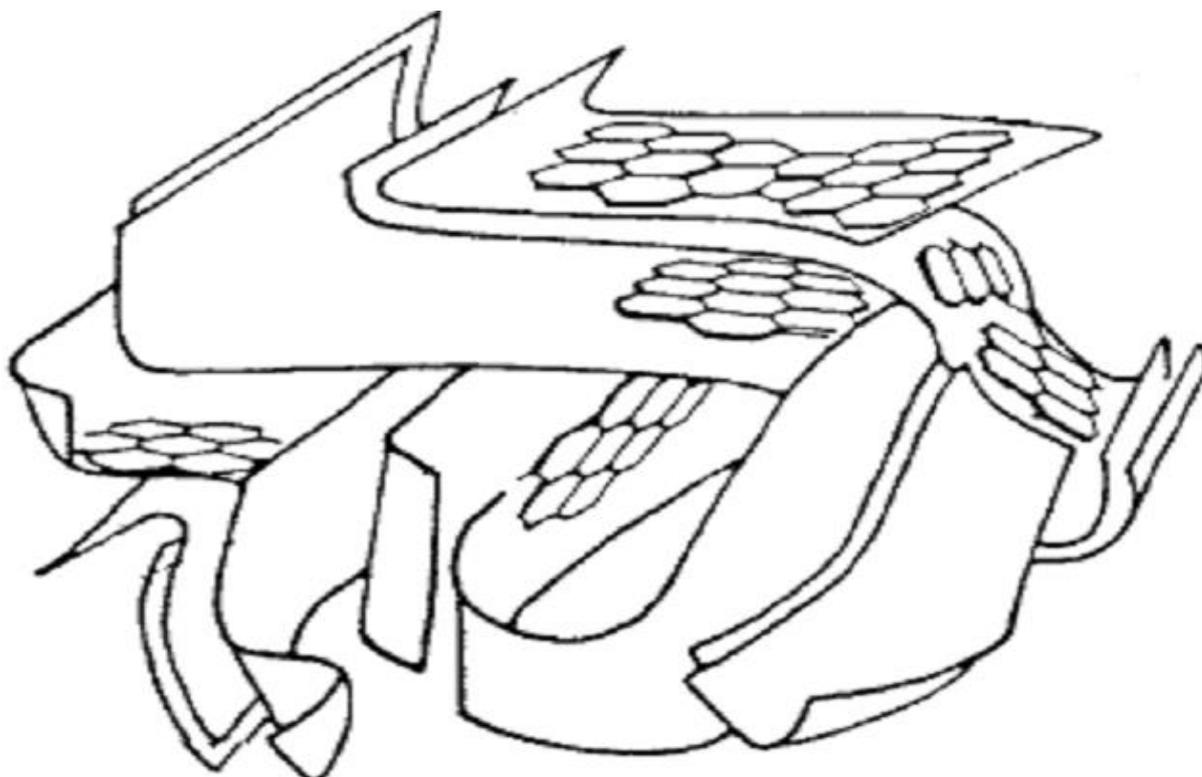


Figure II.1 : Modèle schématique de la structure d'un charbon actif.

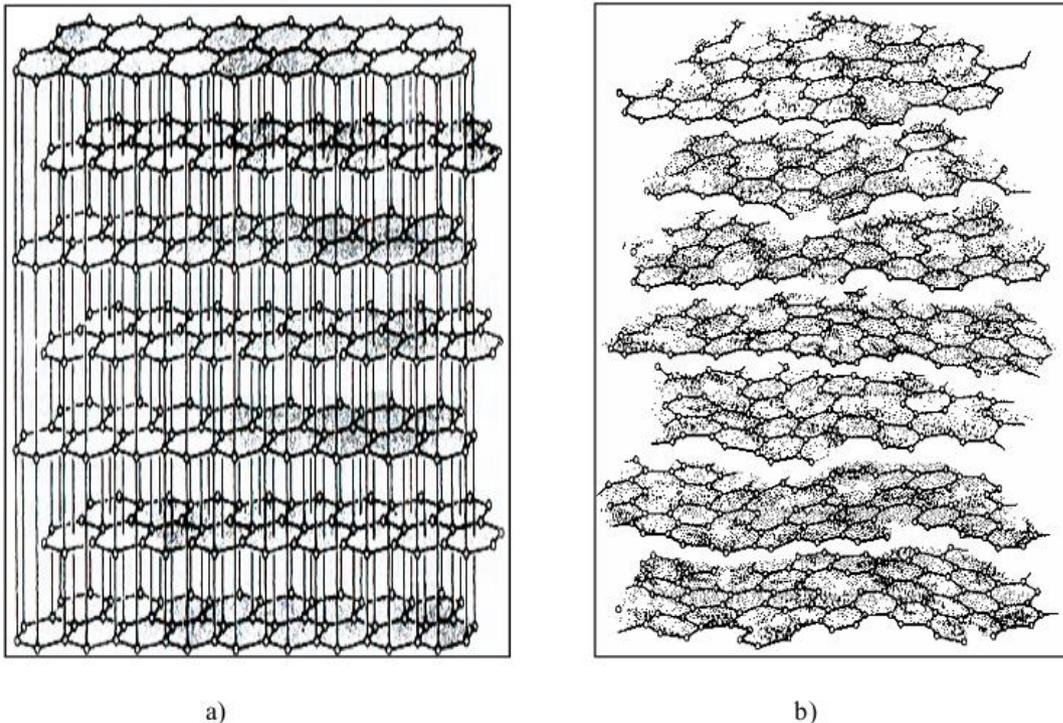
## Chapitre II : caractérisation du charbon actif

En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores et par conséquent leur volume diminue.

Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type turbostratique. La notion de carbone turbostratique a été introduite par Briscoe et Warren<sup>2</sup>. En revanche, l'ordre dans lequel sont arrangées ces cristallites appelée encore Unités Structurales de Base (USB) (**Figure II.2**) est moins parfait que dans le cas du graphite (**Figure II.3**). Cette structure imparfaite est, de ce fait, très poreuse. Le charbon actif est donc composé de pores de tailles différentes.

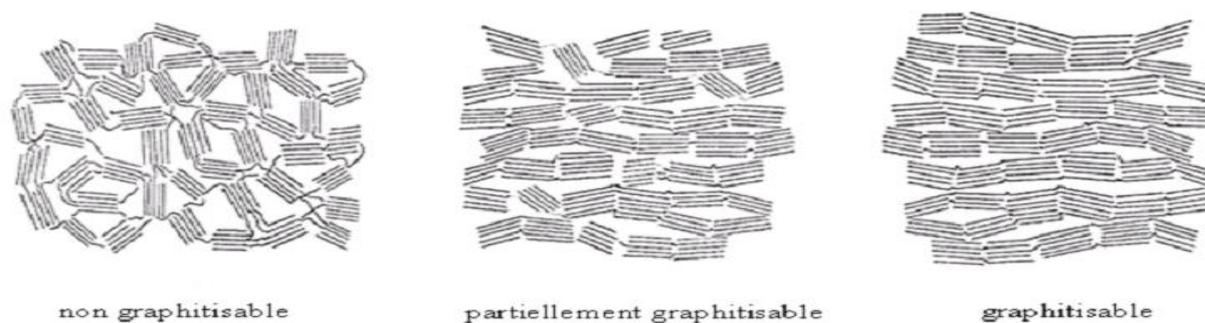


**Figure II.2: Représentation schématique d'une Unité Structurale de Base.**



**Figure II.3: a) Structure tridimensionnelle du graphite b) structure turbostratique d'un matériau Carboné.**

Sous l'effet d'un traitement thermique à très haute température ( $1000^{\circ}\text{C} < \text{THT} < 3000^{\circ}\text{C}$ ), un carbone turbostratique peut présenter une aptitude à évoluer vers une structure plus ou moins proche de celle du graphite. Le caractère graphitisable du solide est directement lié à l'ordre de grandeur de la distance des plans graphitiques en fonction du degré d'orientation des cristallites les uns par rapport aux autres. Franklin<sup>3</sup> distingue trois catégories : les carbones graphitisables, partiellement graphitisables ou non graphitisables (**Figure II.4**).



**Figure II.4 : Schémas de la texture des carbones turbostratiques suivant leur aptitude à la graphitisation.**

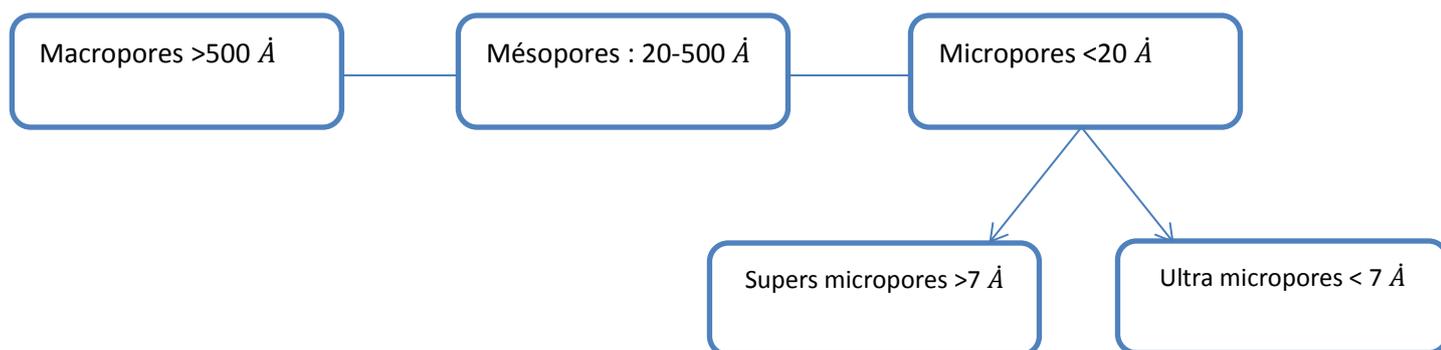
### II.1.1.2. Porosité des charbons actifs

Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux (plus profond que large) appelés pores dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Cette porosité dépend notamment de la méthode et des conditions d'activation ainsi que de la nature du précurseur utilisé<sup>4</sup>.

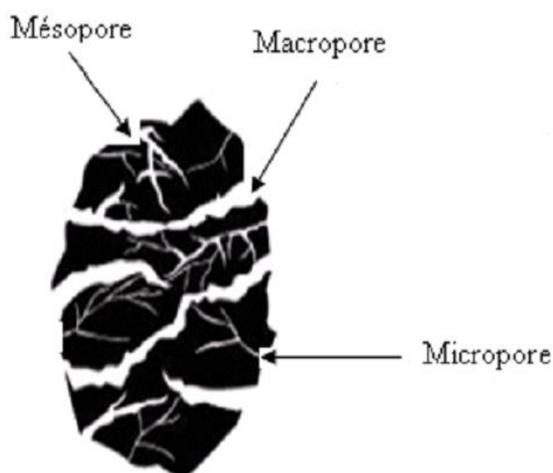
#### a) Nature des pores

La nature des pores est déterminée par rapport à la classification en taille établie par Dubinin<sup>2</sup> et adoptée par l'Union International de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC)<sup>3</sup>, ce qui permet de distinguer trois catégories de pores classés selon leur diamètre : les macropores, les mésopores et les micropores (**Figure II.5**). Les micropores peuvent quant à eux être divisés en deux sous catégories : les ultramicropores et les supermicropores.

Comme indiqué ci-dessous, la définition des différents types de pores est basée sur leur largeur qui représente la distance séparant les parois latérales d'un pore. Un schéma illustrant ces catégories de pores est représenté sur **la figure II.6**.



**Figure II.5: Différentes catégories de pores.**

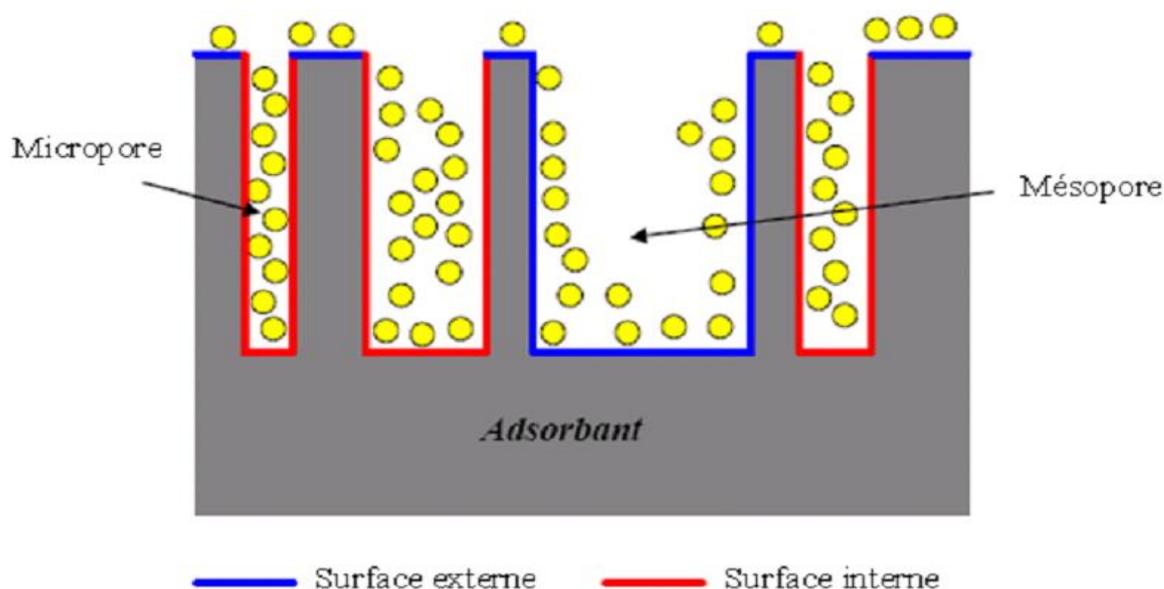


**Figure II.6: Représentation schématisée d'un grain poreux.**

Il convient de noter que seuls les micropores et, à un degré moindre, les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons actifs. En effet, les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actifs, les mésopores favorisent le transport de ce fluide jusqu'aux micropores qui constituent les sites d'adsorption. Les micro- et mésopores sont produits par des burn-off inférieurs à 50%. Au-delà de ce degré d'activation, les macropores se forment au détriment des micro- et mésopores.

### b) Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique, exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules d'adsorbat. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (**Figure II.7**).



**Figure II.7: Représentation de la surface interne et externe d'un adsorbant**

La surface interne est la surface microporeuse, représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  environ.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe se trouve dans de l'énergie d'adsorption. En effet celle-ci peut être deux fois plus élevée sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et dans les pores les plus larges réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle en multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T<sup>5</sup>.

### c) Volume poreux

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts. Ce dernier débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorbant et déterminé à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et par la porosimétrie au mercure<sup>4</sup>.

### II.1.2. Propriétés chimiques

#### II.1.2.1. Composition globale du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux,...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA.

Le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un CA préparé à partir d'une matière première pure (cellulose, chitine ...) à plus de 10% massique dans le cas d'un CA à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs ces matières minérales peuvent avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon en oxydation de polluants<sup>6</sup>. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C. La composition de ces cendres peut être déterminée après lixiviation des éléments du charbon brut ou dissolution du résidu de combustion (le carbone étant difficile à mettre en solution), puis analyse chimique de la solution correspondante (torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse ou spectrométrie d'émission optique, spectrométrie d'absorption atomique...). Il existe d'autres techniques qui analysent directement le solide, comme la spectrométrie de fluorescence X.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon.

#### II.1.2.2. Fonctions chimiques de surfaces

Les performances d'un charbon actif ne sont pas uniquement liées à la surface et à la nature des pores mais aussi à la nature et à la concentration des groupements fonctionnels présents sur celle-ci et qui influent sur les propriétés adsorptives et catalytiques de surfaces de ces matériaux<sup>7</sup>.

## Chapitre II : caractérisation du charbon actif

Les fonctions oxygénées de surface (sites actifs) peuvent être introduites pendant le processus d'activation du charbon actif et, spontanément, lors de son exposition à l'air ambiant<sup>1</sup>. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

La chimie de surface peut jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du charbon actif dans un processus d'adsorption<sup>8</sup>. Selon la nature des groupements et le pH de la solution, la surface du charbon actif peut développer soit des charges positives soit des charges négatives, qui sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le charbon actif et le soluté (**Figure II.8**). Ces propriétés de surface influent donc sur la sélectivité du charbon actif vis-à-vis des espèces en solution. En effet les charbons possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique<sup>9</sup>.

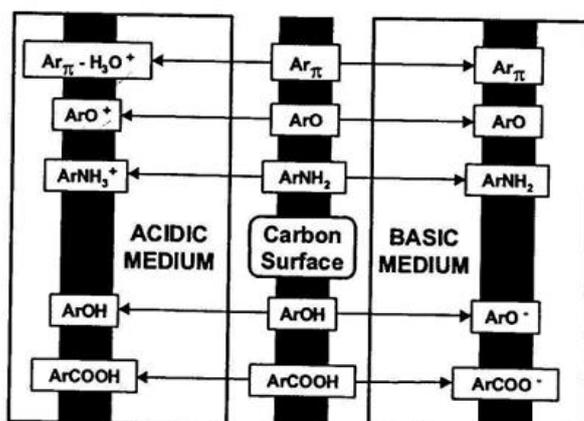


Figure II.8 : Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse<sup>10</sup>

### a) Caractère acide des charbons actifs

Une charge négative en surface du charbon actif résulte de la présence de groupes carboxyliques ( $Ar-COOH$ ), phénoliques ( $Ar-OH$ ) et carbonyles ( $Ar-C=O$ ). Ces fonctions donnent à la surface du charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles<sup>11</sup>. Les groupes carboxyliques et lactones ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse<sup>12</sup>.

### b) Caractère basique des charbons actifs

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence de régions riches en

## Chapitre II : caractérisation du charbon actif

électrons  $\pi$  des cycles aromatiques des couches de graphènes, d'autres l'associent à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agissent comme des bases de Lewis en acceptant des protons<sup>13</sup>. D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde ( $O_2^{2-}$ ). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques<sup>14</sup>.

Bien que la détermination de la teneur et de la nature chimique de ces surfaces (acides ou basique) aient débuté depuis près d'un demi-siècle, l'identification précise de ces fonctions n'est pas encore bien établie. Plusieurs tentatives d'identifications et d'estimations de ces groupements fonctionnels ont été faites en utilisant diverses techniques d'analyse physiques et chimiques et parmi elles nous citons : la neutralisation, la désorption des groupes fonctionnels de surfaces, la potentiométrie, la spectrométrie photo électronique X (XPS), la spectroscopie aux rayons-X, la spectroscopie infrarouge. Les résultats de ces investigations ont révélé l'existence de plusieurs structures de groupes fonctionnels oxygénés que nous présentons sur la **figure II.9**.

Néanmoins, il y a une majorité de groupes acides qui prédominent à la surface de ces adsorbants: ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, phénoliques, lactones, et carbonyles.

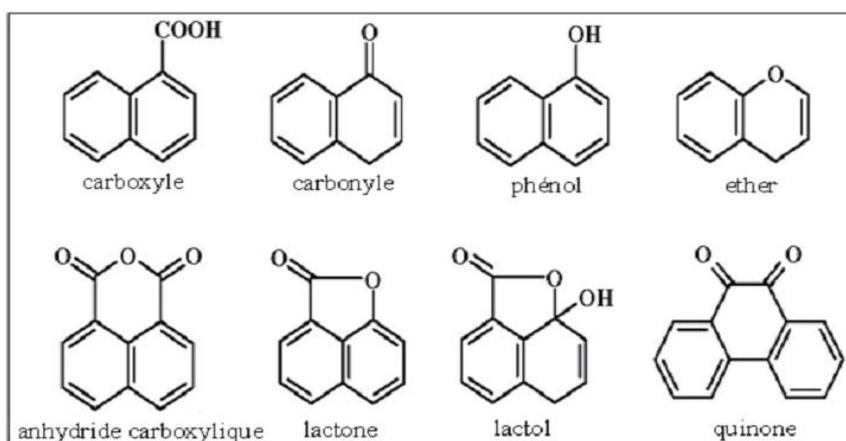


Figure II.9: Différents groupes fonctionnels oxygénés de surface du charbon actif.

## II.2. Méthodes d'évaluation des différents paramètres caractéristiques

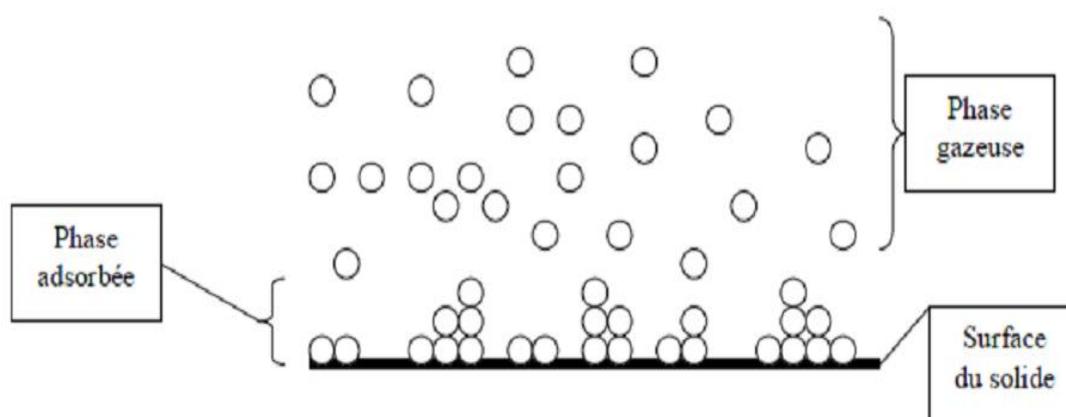
### II.2.1. Détermination de la surface spécifique : Principe de la méthode BET<sup>15</sup>

La surface spécifique peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température. Ce type de procédé repose sur les travaux de BRUNAUER,

## Chapitre II : caractérisation du charbon actif

EMMETT et TELLER (1938)<sup>15</sup> qui ont généralisé la théorie de LANGMUIR en 1918 (qui suppose un mécanisme d'adsorption en monocouche) à l'adsorption de multicouches (**figure II.10**) en considérant les hypothèses suivantes :

- les forces de Van Der Waals sont responsables du processus d'adsorption.
- le nombre de couches adsorbées n'est pas limité.
- La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- L'adsorption de la première couche se produit conformément à la théorie de Langmuir, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont identiques et qu'il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées.



**Figure II.10: schéma du modèle multicouche B.E.T.**

L'application du modèle BET conduit à la relation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Où  $V$  est le volume adsorbé,  $V_m$  le volume occupé par une monocouche,  $P$  la pression, et  $P_0$  la pression de vapeur saturante à la température considérée ( $\frac{P}{P_0}$  est la pression relative).  $C$  est une constante caractéristique du système gaz- solide étudié.

## Chapitre II : caractérisation du charbon actif

Le tracé de  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ , donne une droite de pente  $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m \cdot C}$ , qui permettent de déduire C et  $V_m$ .

L'équation B.E.T donne de bons résultats en accord avec l'expérience dans le domaine:  $0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$ .

La surface spécifique ( $m^2/g$ ) de l'échantillon est donnée par l'équation suivante:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{V_0} \quad (II.3)$$

Où

$V_m$  : Volume occupé par une monocouche

$V_0$  : le volume occupé par une mole de gaz dans les conditions normalisées de température et pression

N : le nombre d'Avogadro

$\sigma$  : Aire moléculaire de gaz utilisé

### II.2.2. Détermination des fonctions de surface

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif peuvent être réalisées par la méthode de Boehm<sup>16</sup>. Cette dernière est basée sur une titration acidimétrique. Les groupements oxygénés acides se différencient par leur force d'acidité.

Leur détermination s'effectue par neutralisation avec des solutions d'hydrogencarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ), de carbonate de disodium ( $Na_2CO_3$ ) et d'hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ) de forces basiques croissantes.

L'hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques).

Le carbonate de disodium ( $Na_2CO_3$ ) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques.

L'hydrogencarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ) neutralise uniquement les groupements carboxyliques.

Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution de HCl.

### II.2.3. Le pH à charge nulle ( $pH_{PZC}$ )

Le  $pH_{PZC}$  correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface du charbon actif est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes

## Chapitre II : caractérisation du charbon actif

d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les charbons actifs en adsorption en phase liquide). Le  $pH_{pzc}$  permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau.

Le principe de mesure du  $pH_{PZC}$  repose quant à lui sur l'établissement d'un équilibre entre la surface du charbon et la solution. Une première méthode consiste à mettre en contact une masse donnée de charbon avec des solutions électrolytiques (NaCl) de pH variable et à mesurer à nouveau le pH de ces solutions après stabilisation<sup>17</sup>. Le  $pH_{PZC}$  correspond alors au pH de la solution pour laquelle il n'y a pas eu d'évolution ou, en pratique, au pH pour lequel la courbe  $pH_{final}=f(pH_{initial})$  traverse la 1<sup>e</sup> bissectrice (Figure II.11).

Lorsque le pH initial de la solution est inférieur au  $pH_{PZC}$  du charbon, ce dernier va (pour se charger positivement) consommer des protons de la solution qui deviendra moins acide. Dans le cas inverse, le CA va céder ses protons à la solution qui deviendra plus acide.

Ainsi, quand le pH du milieu est inférieur au  $pH_{pzc}$ , la surface du charbon actif est chargée positivement et celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques, et quand le pH du milieu est supérieur au  $pH_{pzc}$  la surface du charbon actif est chargée négativement et favorise donc l'adsorption des espèces cationiques<sup>18</sup>.

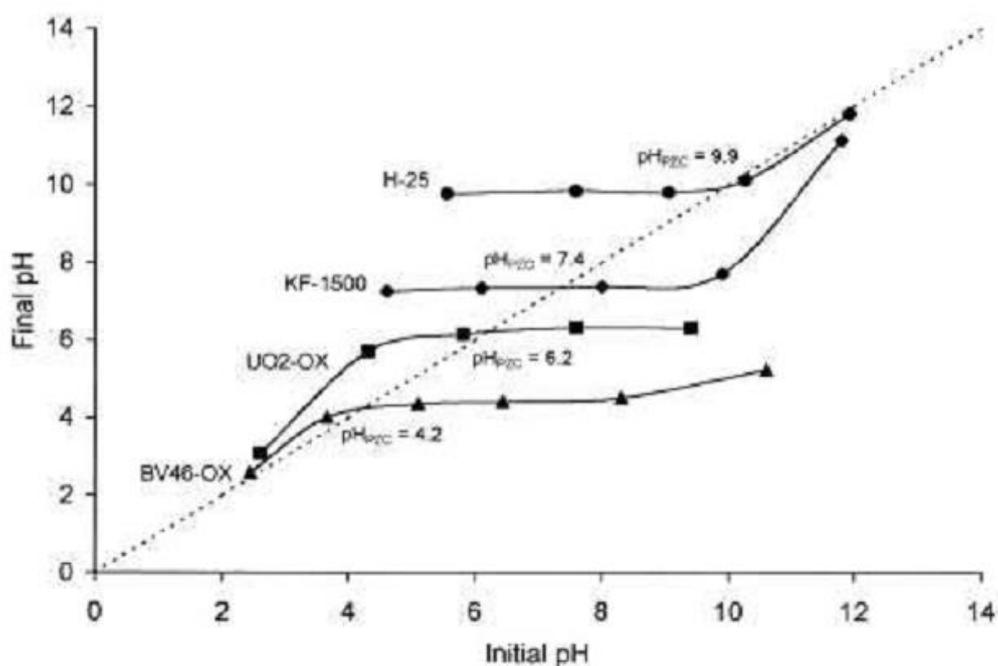


Figure II.11 Méthode de la «dérive» de pH pour obtenir le  $pH_{PZC}$

Plusieurs auteurs proposent des méthodes différentes<sup>19</sup>. Ainsi, Noh et Shwartz<sup>20</sup> utilisent plutôt une méthode basée sur la variation de la masse de charbon. Au-delà de 5-10% en masse de charbon, le pH stabilisé présente une valeur constante (indépendante du pH initial de la solution) et correspondant donc au  $pH_{PZC}$ .

La plupart des auteurs s'accordent pour conclure à une diminution du  $pH_{PZC}$  lorsque la teneur en oxygène des charbons augmente<sup>21</sup>, ce qui tendrait à confirmer que la basicité des charbons est plutôt liée aux sites riches en électrons  $\pi$  qu'à des fonctions oxygénées de surface.

### **II.2.4. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

L'utilisation de l'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des charbons actifs par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface. Cependant, cette méthode présente plusieurs inconvénients:

- le charbon est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie
- il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, en terminant dans la région de l'infrarouge<sup>22</sup>
- l'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une faible intensité du signal en raison du caractère de corps noir du charbon.

Dans la majorité des travaux publiés, on trouve généralement deux bandes aux environs de  $1750\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  et une troisième bande plus large centrée à  $1250\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1750\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones. La bande à  $1250\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers. La bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux fonctions carbonyle/quinone<sup>23</sup>, bien que certains auteurs l'associent aussi à la vibration d'élongation C=C dans des systèmes polyaromatiques<sup>24</sup>.

### II.2.5. La Désorption Programmée en Température

La Désorption Programmée en Température, couplée à une analyse par spectrométrie de masse des gaz sortants, permet en théorie de quantifier ces fonctions de surface car elles se décomposent généralement à des températures spécifiques en produisant plutôt du CO<sub>2</sub> ou du CO (**Figure II.12**). Néanmoins une déconvolution des différents pics observés sur les profils de CO ou CO<sub>2</sub> se révèle nécessaire et est assez délicate. Par ailleurs, les températures caractéristiques de décomposition des différents groupes varient souvent d'un auteur à l'autre. Il ressort malgré tout que ce sont les groupements carboxyliques qui se décomposent aux plus basses températures (en générant du CO<sub>2</sub>) et les carbonyles, éthers et quinones aux plus hautes (en générant du CO).

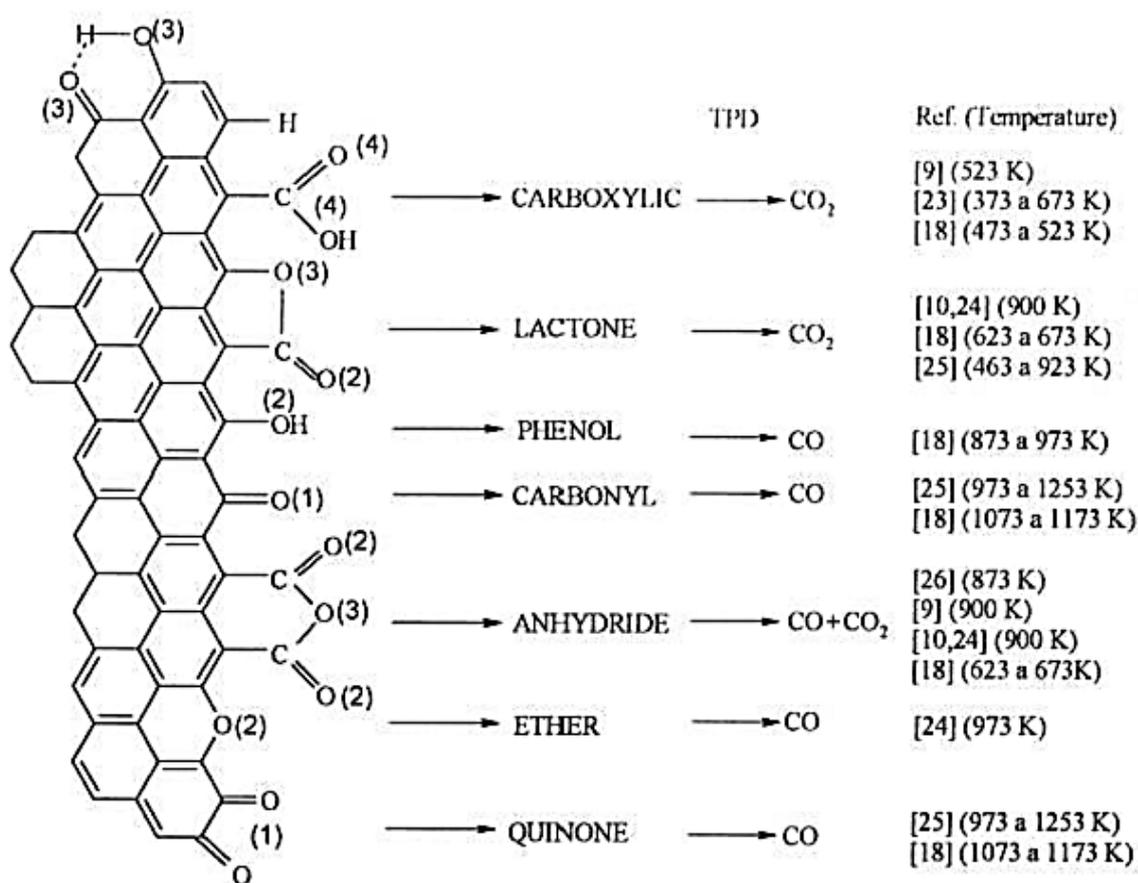


Figure II.12: Groupes de surface du CA et leur décomposition par DPT

### Références

- <sup>1</sup> R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli; Active Carbon, Marcel Dekker, New York, 1988.
- <sup>2</sup> M. M. Dubinin; Chemistry and Physics Carbon, 1966, 2, 51-120.
- <sup>3</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem., 57 (1985), 603.
- <sup>4</sup> A. Khelifi; Thèse de Doctorat: Etude de la modification de la structure chimique et de la texture poreuse d'un charbon actif algérien par oxydation; Alger, 2010.
- <sup>5</sup> S. J. Gregg, K. S. Sing; Adsorption, surface area and porosity; Academic Press, London, 1982.
- <sup>6</sup> Baricot-Mendoza, M.2008.Tailoring activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol. Thèse de l'Universitat Rovira i Virgili. Escola Técnica Superior d'Enginyeria Química (Espagne).
- <sup>7</sup> E. Dimotakis, M. Cal, Economy J., Rood M., Larson S.; Chemistry of materials, 1995, 7, 2269-2272.
- <sup>8</sup> M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencil, B. McEnaney, F. Derbyshire; Carbon, 30, (1992) 1089.
- <sup>9</sup> A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J. M. D. Tascon; Carbon, 2002, 40, 1493-1505.
- <sup>10</sup> L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla ; J. Rivera-Utrilla, Radovic, L.R, ed. Marcel Dekker New York, 27, (2000) 227.
- <sup>11</sup> C. A. Leon, J. M. Solar, V. Calemma, L. R. Radovic; Carbon, 1992, 30 (5), 797-811.
- <sup>12</sup> F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfão, J. L. Figueiredo; J. Colloid Interface Sci, 2006, 293, 128-136.
- <sup>13</sup> C. Moreno-Castilla; Carbon, 2004, 42, 83-94.
- <sup>14</sup> T. Nimali, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (France), 1996.
- <sup>15</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, E ; J. Amer. Chem. Soc, 60, (1938) 309.
- <sup>16</sup> H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok; Angew Chemistry, (1964) 669.
- <sup>17</sup> Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon37, 1215-1221.
- <sup>18</sup> M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfão, J. L. Figueiredo, coordonné par Crini G. et Badot P., 7, (2007) 268.
- <sup>19</sup> Carrott PJM, Ribeiro Carrott, Candeias E., Ramalho P. 1995. Numerical simulation of surface ionization and specific adsorption on a two site model of a carbon surface. Journal of the Chemical Society 91, 2179-2184.
- <sup>20</sup> Noh JS, Schwarz JA. 1989. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. Journal of Colloid and Interface Science 130, 157-164.
- <sup>21</sup> Fraga MA, Jordao E, Mendes MJ, Freitas MMA, Faria JL, Figueiredo JL. 2002. Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites. Journal of Catalysis 209, 355-364.
- <sup>22</sup> J. Zawadzki; Chemistry and physics of carbon. Thrower PA, ed. Marcel Dekker New York, 21, (1988) 147.
- <sup>23</sup> J.V. Driël, A. Capelle, F. de Voors; eds. Amersfoort Norit (1983).
- <sup>24</sup> M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfão, J.L. Figueiredo; Presses universitaires de Franche-Comté, 7, (2007) 279.

# **Chapitre III**

## **Application et régénération**

## Chapitre III : Application et régénération

---

### III.1. Application du charbon actif

Le charbon actif est d'un très grand intérêt en industrie. En effet, son utilisation pour la gestion et le contrôle des déchets polluants aqueux et gazeux est une méthode très efficace par rapport à d'autres procédés.

#### III.1.1. En milieu aqueux

Le charbon actif est très utilisé dans les stations d'épuration et de traitement de l'eau. C'est un très bon adsorbant qui peut capter plusieurs types de polluants tels les matières organiques, les métaux lourds, les pesticides, les entités biologiques, les colorants et d'autres matières minérales, le chlore et les nitrates en l'occurrence.

L'élimination par adsorption sur le charbon actif est destinée à traiter les polluants qui se trouvent à l'état de traces ou à de faibles concentrations, car dans le cas contraire, de fortes concentrations en polluants entraînent rapidement la saturation de la surface adsorbante. Ce qui nécessite des réactivations fréquentes qui peuvent s'avérer coûteuses.

##### III.1.1.1. Adsorption de composés organiques

De nombreux composés organiques toxiques peuvent se retrouver dans les eaux potables de consommation ou dans les effluents industriels. On peut citer par exemple les pesticides qui font l'objet de polémiques actuellement. Différentes méthodes d'élimination de ces molécules organiques ont été développées<sup>1</sup>. Il est actuellement admis que l'adsorption sur charbon actif est une méthode de choix. En effet, le nombre de publications sur l'adsorption de composés organiques sur CA est très important<sup>2</sup>. Le composé organique le plus étudié est le phénol.

Le CA peut être appliqué sous forme de poudre (CAP) en processus discontinu ou sous forme granulaire (CAG) en colonnes. Bien que l'utilisation du CAP soit suffisamment flexible (elle permet d'ajuster les doses de charbon selon les nécessités), cette forme présente quelques difficultés dans la récupération du charbon. Le CAG est normalement utilisé en lits fixes ou fluidisés, ce qui permet des opérations cycliques permettant une régénération relativement plus facile<sup>3</sup>.

La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend de ses caractéristiques telles que les propriétés texturales, la chimie de surface, la présence de cendres, etc.... La capacité d'adsorption dépend, en particulier, de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores. Ainsi, l'adsorption de petites molécules comme le phénol se fait dans les micropores, celle de matière organique naturelle (MON) et de colorants plutôt dans les mésopores, alors que l'adsorption des bactéries se fait dans les macropores. La capacité d'adsorption d'un

## Chapitre III : Application et régénération

---

charbon actif dépend aussi des caractéristiques du polluant à adsorber comme sa masse molaire, sa solubilité, son pKa, sa taille moléculaire et ses groupements fonctionnels. On peut mettre en évidence le rôle important de la taille moléculaire qui donne une idée de l'accessibilité aux pores des CA, de la solubilité qui détermine les interactions hydrophobes et du pKa qui contrôle la dissociation de la molécule (s'il s'agit d'un électrolyte) et qui va définir les interactions électrostatiques. Les conditions de la solution à dépolluer comme le pH, la concentration du polluant, et la présence possible d'autres solutés sont aussi des paramètres importants à prendre en compte<sup>4</sup>.

L'influence de la texture et de la chimie de surface des CA sur l'adsorption de composés organiques a fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs décennies. L'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur les CA a été étudiée<sup>5</sup>, et il a été montré que les mécanismes spécifiques sont encore ambigus, faisant l'objet de débats contradictoires.

Toutes les études, depuis celles des travaux pionniers de Coughlin et Ezra<sup>6</sup>, et Matson et coll.<sup>7</sup> jusqu'à celles publiées plus récemment, montrent que la capacité d'adsorption est significativement influencée par la chimie de surface du charbon. Cette surface englobe le plan de base (qui représente environ 90% de la surface du charbon<sup>8</sup>), les fonctions de surface (surtout oxygénés) et les cendres inorganiques. Pour les composés aromatiques, la majorité de l'adsorption a lieu dans les plans de bases. Néanmoins, les fonctions de surface ont une plus grande activité et elles définissent les caractéristiques chimiques de la surface du charbon. Différentes études ont montré que les fonctions acides oxygénées en surface diminuent l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse, tandis que leur absence favorise l'adsorption, indépendamment de la polarité des composés<sup>9</sup>. Ceci a été justifié parce que l'eau est surtout adsorbée en surface via des liaisons hydrogène avec les fonctions de surface oxygénées, ce qui peut produire des clusters qui peuvent alors bloquer le passage des molécules de l'adsorbat aux micropores. Une autre justification implique le fait que les fonctions oxygénées réduisent l'hydrophobicité de la surface, et par conséquent les interactions hydrophobiques. Les forces d'attractions entre les solutés organiques (hydrophobes) et la surface hydrophobe du CA sont fortes.

Une revue de la littérature permet de dégager un schéma général d'interprétation du mécanisme d'adsorption des CA. Ce mécanisme fait appel à deux types d'interactions adsorbat adsorbant. Les interactions sont, soit de type ionique (forces coulombiennes agissant entre les espèces en solution et les charge à la surfaces du CA), soit de type non ionique (forces de van der Waals, liaisons hydrogène, interaction  $\pi$ - $\pi$ ). Il faut également ajouter des interactions de

## Chapitre III : Application et régénération

---

type donneur ou accepteur d'électrons car les groupements fonctionnels modifient la densité électronique graphitique.

L'adsorption d'un soluté organique sur un CA peut faire intervenir des interactions ioniques ou non ioniques. Si l'adsorbat est ionisé, les premières sont prépondérantes (sauf si le pH de la solution est égal au  $pH_{PZC}$ ). Dans le cas contraire seuls des interactions non ioniques sont possibles. C'est pourquoi, de nombreux auteurs font la distinction entre des interactions électrostatiques et les forces dispersives. En effet, les solutés aromatiques ont une grande affinité pour les plans de base en raison d'une possible interaction  $\pi$ - $\pi$  qui est considérée comme une interaction dispersive. Les interactions électrostatiques interviennent quand le soluté est dissocié dans les conditions expérimentales utilisées (fonction du pH notamment). Pour les interactions dispersives, différents mécanismes ont été proposés : un mécanisme d'interaction  $\pi$ - $\pi$ , un mécanisme de formation de liaisons hydrogène proposé par Coughlin et Ezra<sup>6</sup> et un mécanisme de complexation donneur-accepteur d'électron proposé par Mattson et coll<sup>7</sup>. Le mécanisme  $\pi$ - $\pi$  est le plus cité<sup>10</sup>.

Les fonctions de surface et le pH de la solution sont les facteurs les plus importants qui contrôlent le processus d'adsorption<sup>11</sup>. La plupart des polluants aromatiques se trouvent en solution aqueuse dans une forme moléculaire donnée dans une large gamme de valeurs de pH.

Dans ce cas, les interactions dispersives sont prédominantes, surtout en raison des attractions entre les orbitales  $\pi$  dans les plans de base du charbon et la forte densité électronique des anneaux aromatiques du soluté (interaction  $\pi$ - $\pi$ ). Cependant, lorsque le pH de la solution est très élevé ou très faible, des formes ioniques peuvent être présentes, ce qui entraîne alors la présence d'interaction électrostatiques entre les différentes formes, d'où le rôle important de la surface chargée.

### III.1.1.2. Adsorption de composés inorganiques (Adsorption de métaux)

L'adsorption sur CA est une des technologies le plus souvent utilisée pour extraire des composés inorganiques comme les métaux lourds présents dans les eaux et effluents pollués. Il existe un nombre important d'études décrites dans la littérature. Les métaux toxiques les plus étudiés (depuis plusieurs décennies) sont les suivants : chrome, aluminium, magnésium, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium, mercure et plomb. Plus récemment, sont apparues plusieurs études d'adsorption concernant des polluants comme les sulfures, cyanates, nitrates, chlorures, chlorates et bromates.

Les principes fondamentaux qui gouvernent l'adsorption des composés inorganiques sont les mêmes que ceux mentionnés précédemment pour l'adsorption des composés organiques.

## Chapitre III : Application et régénération

---

Cependant, l'adsorption des composés inorganiques est essentiellement due à des interactions de nature ionique. De plus, il est indispensable de prendre en compte les différentes formes sous lesquelles le soluté est présent en solution pour déterminer la charge électrique qu'il porte (c'est ce qu'on appelle la spéciation du soluté).

Les résultats dépendent des propriétés texturales et de la chimie de surface des adsorbants, du pH du milieu et des caractéristiques du polluant inorganique. Néanmoins, il a été montré que le facteur clé est le pH du milieu. Celui-ci joue plusieurs rôles importants :

- i) la charge superficielle du CA dépend directement du pH ;
- ii) le pH détermine la chimie du polluant présent dans la solution, en particulier sa spéciation ;
- iii) le pH effectif à la surface du charbon actif peut être différent du pH de la solution. Il faut aussi tenir compte de la présence d'autres électrolytes en solution qui peuvent entrer en compétition avec le métal pour les mêmes sites d'adsorption.

A ce propos, il est important de souligner ici le rôle de la force ionique de la solution. Les interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) peuvent être réduites en augmentant la force ionique de la solution. Ainsi, il y a une diminution de l'adsorption quand la force ionique est augmentée, indiquant que le processus d'adsorption est dû à des interactions électrostatiques de type attractif entre l'adsorbant et l'adsorbat. A de fortes forces ioniques, les sites d'adsorption sont entourés de contre-ions, qui perdent partiellement de leur charge, et ceci affaiblit la force de liaison par l'interaction électrostatique. La compétition des ions  $\text{Na}^+$  pour les liaisons métalliques est un autre facteur important qui résulte en une diminution de l'adsorption quand la force ionique est augmentée. De même, ce constat a été rapporté pour la biosorption du chrome. Il est souligné que la diminution de l'adsorption est insignifiante quand la concentration en sel est faible, cependant elle devient importante quand cette dernière est augmentée<sup>12</sup>.

D'une façon simplifiée, on peut aussi résumer le comportement prévu pour l'adsorption de composés inorganiques en prenant en compte les concepts présentés précédemment. Pour des valeurs de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface du charbon est chargée positivement (pour favoriser l'adsorption de composés anioniques), pour des valeurs de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface du charbon est chargée négativement (pour favoriser l'adsorption de composés cationiques).

## Chapitre III : Application et régénération

### III.1.2. En milieu gazeux

L'utilisation du charbon actif dans le traitement des gaz vise l'élimination de certains gaz nocifs comme les gaz soufrés ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ), les gaz nitrés ( $NH_3$ ,  $NO_2$ ) les gaz chlorés ainsi que certains solvants organiques volatils. On fabrique des monolithes qu'on place dans les cheminés afin de filtrer les gaz dégagés par les industries polluantes. Le CA est aussi utilisé dans les hottes, dans les réfrigérateurs industriels et comme garniture des masques à gaz.

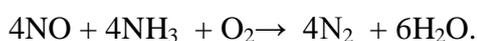
#### III.1.2.1. Elimination des oxydes de soufre ( $SO_x$ ) de l'air

L'élimination du dioxyde de soufre, par les fibres de charbon actif (FCA), issu des gaz d'échappement relargués dans l'atmosphère est une des priorités environnementales actuelles, celui-ci étant responsable entre autre des pluies acides. La désulfuration des gaz d'échappement en présence d'un matériau calcaire est l'une des principales méthodes commerciales existantes, mais ce procédé nécessite un milieu humide et génère du gypse comme sous-produit. Ainsi, de nouveaux procédés, en milieu sec, ont été développés en utilisant les FCA<sup>13</sup>. Le système basé sur les FCA s'est montré très efficace lors de l'adsorption oxydative du dioxyde de soufre et de sa conversion en  $H_2SO_4$ , mais son efficacité peut être plus ou moins importante en fonction du type de fibre utilisée, et plus précisément en fonction des propriétés chimiques (groupements de surface) de la FCA. Le procédé chimique est le suivant : entre 20°C et 200°C, le dioxyde de soufre réagit avec l'oxygène présent ( $1/2 O_2 + SO_2 \rightarrow SO_3$ ), puis en présence d'eau il y a formation d'acide sulfurique retenu alors dans les pores de la fibre ( $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$ ).

Le caractère basique d'une fibre sera très important dans la capture du dioxyde de soufre. Ainsi, des FCA issues de polyacrylonitrile (PAN) se sont avérées très efficaces dans l'élimination du  $SO_2$  de l'air en raison de leur forte basicité due aux groupements azotés (type pyridinique) présents au niveau de sa structure.

#### III.1.2.2. Elimination des oxydes d'azote

L'émission des gaz automobiles est l'une des principales sources de contamination de l'air par les oxydes d'azote ( $NO_x$ ). Le monoxyde d'azote relargué se transforme rapidement en dioxyde d'azote, gaz toxique s'infiltrant dans les alvéoles pulmonaires. L'une des méthodes principalement utilisée pour limiter la production de  $NO_x$  est la réduction catalytique sélective (RCS). Elle s'effectue par action réductrice de l'ammoniac à 300-400°C en présence d'un catalyseur ( $TiO_2$ , ...) selon la réaction



Le problème de ce procédé réside dans le fait qu'à de telles températures, les gaz d'échappements se retrouvent très concentrés en particules contaminantes, d'où l'intérêt de

## Chapitre III : Application et régénération

---

développer de nouveaux systèmes de RCS à des températures inférieures à 300°C. Les FCA ayant montré leur efficacité dans le traitement de l'air ont pu être facilement appliquées à l'adsorption des  $\text{NO}_x$ <sup>14</sup>.

Les fibres utilisées doivent présenter des nombreuses fonctions oxydées ou azotées de surface, et posséder plus précisément un caractère basique. Ces sites basiques peuvent agir soit en tant que site d'adsorption pour les espèces réactives à basse température (inférieure à 200°C), soit en tant que sites catalytiques à de plus hautes températures (200-400°C). Les FCA issues de PAN ont présenté la meilleure activité réductrice dans la RCS du monoxyde d'azote.

### III.1.2.3. Elimination du sulfure d'hydrogène atmosphérique : réaction d'adsorption-oxydation sur FCA

Le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) présent dans l'atmosphère est un gaz polluant qui attaque les matériaux et provoque leur corrosion. De plus même à faible concentration, ce gaz peut s'avérer très dangereux. En présence de charbon actif et à température ambiante, le sulfure d'hydrogène est oxydé en soufre, et en présence d'oxygène il peut être converti catalytiquement en eau et en soufre.

L'utilisation des FCA pour éliminer le sulfure d'hydrogène de l'air ambiant<sup>15</sup> conduit à un mécanisme d'oxydation-adsorption. Deux étapes cinétiques pouvant être alors observées : une première étape de réaction d'oxydation du  $\text{H}_2\text{S}$ , et une deuxième étape d'adsorption qui est limitée par la présence de sous-produits (tels que le soufre) qui réduisent l'accessibilité aux sites actifs du charbon. La présence de trace d'eau dans la phase gazeuse (dioxyde de carbone ou oxygène) conduit à l'acidification de la surface carbonée.

D'autres applications des FCA en traitement de l'air ont été mis en évidence, mais ces travaux sont très récents et nécessitent de plus amples études pour conclure à une réelle efficacité de ces fibres. On peut citer l'application des FCA au niveau de l'élimination de iode radioactif relargué dans l'atmosphère, et l'élimination par ces fibres du mercure issu des industries lourdes notamment<sup>16</sup>.

### III.2. Régénération du charbon actif

Une fois tous les sites d'adsorption occupés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle. D'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, une désorption pourra même se produire lorsque le matériau est mis en contact avec une solution moins concentrée, ou que la température ou l'hygrométrie varie (L'hygrométrie caractérise l'humidité de l'air, à savoir la quantité d'eau sous forme gazeuse présente dans l'air humide). Il faut donc changer le matériau adsorbant saturé et devenu inefficace ou le rendre de nouveau actif pour une nouvelle application. Il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle est de plus en plus courante dans une démarche environnementale soucieuse de recyclage et de réduction des déchets.

Plusieurs méthodes de régénération existent : les méthodes de régénération classique et la méthode de régénération par oxydation.

#### III.2.1. Méthodes de régénération classiques

Tous les charbons actifs qui possèdent une dureté suffisante peuvent être réactivés. Ils retrouvent ainsi leur efficacité initiale. Parmi les méthodes classiques qui sont même utilisées à échelle industrielle nous avons; la régénération à la vapeur d'eau, la régénération thermique, la régénération par tirage à vide, la régénération chimique ainsi que la régénération biologique.

##### III.2.1.1. Régénération à la vapeur d'eau

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont seulement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon. Par cette méthode, le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés désorbés.

##### III.2.1.2. Régénération thermique

La méthode la plus courante est de chauffer à environ 900°C le charbon actif sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer. Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux où le temps de séjour est de 90 minutes. Le charbon actif est alors

## Chapitre III : Application et régénération

---

refroidi à l'eau via un trommel (tamis cylindrique utilisé pour séparer les matériaux par taille) (pas de contact direct) tandis que les fumées subissent un traitement d'épuration humide. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle a quelques désavantages. En effet, elle est très coûteuse car nécessite l'achat de plusieurs fours et le transport du CA sur des centaines de km, voire plus. De plus, il y a une perte de charbon de l'ordre de 10 %.

### III.2.1.3. Régénération par tirage à vide

Une autre méthode de désorption est de tirer le lit au vide. L'abaissement de la pression partielle du COV dans le lit déplace le point de fonctionnement sur l'isotherme vers le point (0,0) et donc vers  $q = 0$ . Cette méthode est réservée à certaines applications où la concentration de COV à traiter est très élevée (vapeur pure sans gaz inerte) et utilise des charbons actifs adaptés.

### III.2.1.4. Régénération chimique

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C et à pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon actif (environ 1 %). Les polluants sont ensuite détruits par incinération. L'inconvénient principal de l'incinération est qu'elle transforme des pollutions liquides en pollutions atmosphériques souvent plus dangereuses.

### III.2.1.5. Régénération biologique

Elle consiste à utiliser des bactéries. Les bactéries sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. De plus, la dégradation d'un mélange d'hydrocarbures peut faire apparaître des phénomènes de compétition ou de co-métabolisme entre les différents composés.

### III.2.2. Régénération par oxydation

Plusieurs travaux font référence à l'oxydation (catalytique ou non) comme technique de régénération des charbons actifs saturés par des polluants organiques.

Cette oxydation peut se faire après désorption préalable partielle des molécules ou directement sur le charbon. Elle utilise soit des oxydants puissants - réactifs Fenton, ozone- soit l'oxygène de l'air<sup>17</sup>. Pour accélérer la décomposition des molécules adsorbées, le charbon peut également être imprégné par un catalyseur métallique.

### Références

- <sup>1</sup> Tchobanoglous, G, FLB, Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. Singapore McGraw-Hill, 1991.
- <sup>2</sup> Moreno-Castilla, C, 2004, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon, 42 (1), 83-94. [107] Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A.,
- <sup>3</sup> Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., Grulke, EA, 2001, Carbon materials in environmental applications, in Chemistry and Physics of Carbon, Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York. 27, 1.
- <sup>4</sup> Haghseresht, F., Nouri, S., Finnerty, J.J., Lu, G.Q, 2002, Effects of Surface Chemistry on Aromatic Compound Adsorption from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon, J, Phys, Chem B, 106, 10935-10943.
- <sup>5</sup> Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J, 2000, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: Chemistry and Physics of Carbon. Radovic, L.R, ed. Marcel Dekker New York, 27, 227.
- <sup>6</sup> Coughlin, R.W., Ezra, F.S, 1968, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, Environ, Sci, Technol, 2, 291-297.
- <sup>7</sup> Mattson, J.S., Mark Jr, H.B., Malbin, M.D., Weber Jr, W.J., Crittenden, J.C, 1969, Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, J, Colloid, Int, Sci, 31 (1), 116-130.
- <sup>8</sup> Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G, 2000, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, Carbon, 38 (13), 1807-1819.
- <sup>9</sup> Pendleton, P., Wong, S.H., Schumann, R., Levay, G., Denoyel, R., Rouquero, J, 1997, Properties of activated carbon controlling 2-Methylisoborneol adsorption, Carbon, 35 (8), 1141- 1149.
- <sup>10</sup> Haydar, S., Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P, 2003, Adsorption of *p*nitrophenol on an activated carbon with different oxidations, Carbon, 41 (3), 387-395.
- <sup>11</sup> Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Rarnón, M.V., Carrasco-Marin, F, 1995, Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, Carbon, 33 (6), 845-851.
- <sup>12</sup> Aksu, Z., Balibek, E, 2007, Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters, J, Haz, Mat, 145, 210-220.
- <sup>13</sup> Mangun C. L., DeBarr J. A., Economy J., Carbon, 39 , 2001, 1689-1696.
- <sup>14</sup> Muniz J., Marban G., Fuertes A. B., Applied Catalysis B : Environmental , 27 , 2000, 27-36.
- <sup>15</sup> Bouzaza A., Laplanche A., Marsteau S., Chemosphere, 54 , 2004, 481-488.
- <sup>16</sup> Hayashi T., Lee T. G., Hazelwood M., Hedrick E., Biswas P., Journal of the Air & Waste Management Association , 50 , 2000, 922-929.
- <sup>17</sup> Alvarez P., Garcia-Araya J., Beltran F., Masa F., Medina F. (2005). Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 283, 503-512.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Suite à notre travail de recherche bibliographique sur le charbon actif, nous faisons le choix de résumer les orientations futures de la recherche dans le domaine de la dépollution par celui-ci.

Durant près de 200 ans, le charbon activé a été l'une des solutions les plus efficaces aux problèmes de purification. Il y a un énorme investissement en termes de recherches dans le but de développer le domaine de traitement par charbon actif. De nombreux travaux sont prêts à quitter le laboratoire afin d'être utilisés dans l'industrie.

Des techniques de modification de surface ont été développées pour améliorer la capacité de réduction des composés organiques volatils (COV) et des métaux lourds. Les processus de filtrage utilisant le charbon activé à surface modifiée ont permis une performance d'environ trois à cinq fois plus élevée que celle obtenue en utilisant du charbon activé de façon traditionnelle. Cette approche va permettre aux concepteurs de systèmes de traitement de réduire la taille globale de leur installation tout en maintenant leur efficacité ou même l'améliorer considérablement.

Les nouvelles technologies, comme le traitement de plasma par exemple, sont également à l'étude pour modifier la surface de charbon actif. La technique de plasma est un procédé très efficace pour créer la charge souhaitée sur la surface du charbon actif, ce qui le rend plus efficace pour l'élimination de plusieurs espèces chimiques. L'oxydation plasma est un procédé dans lequel du charbon actif est exposé au plasma sous vide ou sous pression atmosphérique en présence d'oxygène de l'air.

Durant ce processus, les propriétés texturales du charbon actif sont complètement conservées alors que la chimie de surface de celui-ci a été modifiée en fonction de la nature et de la densité de l'atmosphère de plasma.

Les charbons de plasma traités représentent une source potentielle d'atomes de carbone pour l'élimination de contaminants ou de polluants spécifiques présents dans l'air ou dans l'eau.

La recherche devrait se concentrer sur les moyens d'exploiter le potentiel du traitement par plasma pour éliminer les contaminants ciblés (produits chimiques / métaux lourds / microbes).