

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté Des Sciences De L'ingénieur

Département De Chimie Industrielle



MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Master en génie des procédés

Spécialité : Technologie des matériaux

THÈME

Oxydation catalytique des composés organiques volatils en phase liquide sur catalyseur le palladium déposé sur charbon actif d'origine synthétique
(les Pneus)

Dirigé par :

Z. CHENNOUF

Élaboré par :

HEULLALI Samira

Devant le jury composé de :

O. MOHAMMEDI

Professeur, U. de Blida

Président

N. BOUCHENAFI

M.C.A., U. de Blida

Examineur

K. BEDDOUD

M.A.A., U. de Blida

Examineur

Blida 2011

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu « ALLAH » pour m'avoir permis d'arriver là où j'en suis, et de m'avoir donné la force, la santé et la capacité pour réaliser ce modeste travail.

Mes sincères remerciements à mes chers parents qui étaient toujours derrière mes réussites et mon avancement dans mes études.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements et ma profonde gratitude à Madame CHENNOUF Zohra mon encadreur, pour m'avoir dirigé et soutenu le long de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à madame BOUCHENAFI Naïma, pour son aide et son soutien pendant la réalisation de ce projet et sa disponibilité à tout moment.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Sans oublier tous les enseignants qui m'ont encadré durant mes années d'études.

Un grand merci à l'ensemble du personnel de département de chimie industrielle.

Et pour terminer, je remercie vivement mes camarades de la promotion 2011, mes collègues du laboratoire et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dedication

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents qui me sont les plus chers au monde.

À mes chères sœurs : Amina et son mari Abdelkader, Asma, Fethia et Zineb.

À mon cher frère : Abderrahim.

À toute la famille HEULLALI surtout ma jumelle Mounira.

À mon soleil de ma vie : Yasmina. Et à ma lune : Amel.

À mon compagnon de tous les jours : Fatima et sa famille.

À mes très chères amies : Melyara, Khadidja, Amina, Ahlem, Houria, Soumia, Sarah, Meriem, Manel.

**À tous mes amis, mes camarades de la promotion 2011,
et mes collègues du laboratoire.**

À tous ceux qui me sont chers.

Résumé

Au cours du présent document et dans le cadre d'élimination des polluants atmosphériques (Composés Organiques Volatils), nous traitons l'influence du catalyseur (métal noble (Pd)) ainsi que l'impact de la granulométrie du support (charbon actif) et la température d'activation de ce dernier sur la réaction d'oxydation du toluène en phase liquide, tout en marquant les étapes nécessaires à la préparation de ces catalyseurs (activation, imprégnation à sec et calcination). Nous tachons également de déterminer les fonctions caractéristiques de surface de notre charbon actif par divers méthodes telles que le dosage de Boehm, le point de charge nulle PZC, la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier FTIR et la diffraction des rayons X.

Mot clé : l'activation chimique ; charbon actif ; oxydation ; toluène ; palladium.

Abstract

In this paper, by the study of volatile organic carbon elimination, we discuss the influence of the catalyst (noble metal (Pd)), and the impact of the support's size (activated carbon) and the temperature of activation of the activated carbon on the oxidation reaction of toluene in liquid phase. Also we talk about the stapes of preparing the catalysts (activation, dry impregnation and ignition). We try also to determine the characteristics functions of our activated carbon surface through various methods such as Boehm's dosage, the point of zero charge PZC, Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy FTIR and the X-ray diffraction XRD.

Key-words: chemical activation; activated carbon; oxidation; toluene; palladium.

ملخص

من خلال العمل المقدم بين أيديكم و في إطار التخلص من الملوثات العضوية نشير إلى دراسة تأثير المحفز معدن نبيل (Pd) كما نتطرق إلى مدى أهمية الحجم الحبيبي لذرات الفحم المنشط في سير تفاعل الأكسدة الكاملة لمركب عضوي طيار في وسط سائل. مروراً بالطرق المستعملة في تحضير الفحم المنشط (التفعيل، التشريب الجاف والتكلس) زيادة إلى ما سبق نقوم بتحديد مميزات هذا الأخير بسبل شتى تمثلت في تركيز بوم، نقطة الشحنة المعدومة، تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء عن فورييه و انكسار الأشعة X.

الكلمات المفتاحية: التنشيط الكيميائي ; الفحم النشط؛ الأكسدة؛ طوليان؛ بالاديوم.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°1	: Les propriétés physiques du toluène	11
Tableau N°2	: Les constituants d'un pneu	16
Tableau N 3	: Les compositions chimiques des pneus	17
Tableau N°4	: Les groupements fonctionnels se trouvant sur la surface des charbons actifs	34
Tableau N°5	: Temps de rétention du toluène et du méthanol	36

LISTE DES FIGURES

Figure N° 1	: Sources d'émissions de COV	3
Figure N° 2	: Répartition des émissions anthropiques de COV	5
Figure N° 3	: Organigramme simplifié des principaux procédés de traitement de COV présents dans des émissions industrielles	7
Figure N° 4	: Structures et représentations du toluène	10
Figure N° 5	: Feuille de graphène	14
Figure N° 6	: Structure du charbon actif	14
Figure N° 7	: Composition d'un pneu	15
Figure N° 8	: Représentation schématique du dispositif catalytique	35
Figure N° 9	: Dispositif de titrage de CO ₂	37
Figure N°10	: Histogramme représentant le nombre de sites acides et basiques du charbon actif (poudre)	39
Figure N°11	: Histogramme représentant le nombre de sites acides et basiques du charbon actif (diamètre 2mm)	39
Figure N°12	: Courbe de variation du pH en fonction de la masse cumulée	40
Figure N°13	: Spectre infrarouge du CA (poudre, 400°C)	41
Figure N°14	: Spectre infrarouge du CA (poudre, 450°C)	41
Figure N°15	: Spectre infrarouge du CA (d2, 550°C)	42
Figure N°16	: Spectre infrarouge du CA (d2, 700°C)	42
Figure N°17	: Spectre de diffraction du CA (poudre, 450°C)	44
Figure N°18	: Spectre de diffraction du CA (d2, 550°C)	45
Figure N°19	: Courbe d'étalonnage	47
Figure N°20	: Variation de la concentration en fonction du temps pour la poudre	48
Figure N°21	: Variation de la concentration en fonction du temps pour le diamètre 2 mm	51
Figure N°22	: Conversion du toluène pour la poudre	52
Figure N°23	: Conversion du toluène pour le diamètre 2mm	53
Figure N°24	: Variation de la concentration du CO ₂ pour la poudre	54
Figure N°25	: Variation de la concentration du CO ₂ pour le diamètre 2 mm	54

SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

SO ₂	: Dioxyde de soufre.
NO _x	: Oxydes azotés (oxydes d'azote).
COV	: Composés Organiques Volatils.
HAP	: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.
BTEX	: Les aromatiques : Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylène.
INRS	: Institut National de Recherche et de Sécurité.
CA	: Charbon Actif.
CAP	: Charbons Actifs en Poudre.
CAG	: Charbons Actifs en Grains.
BET	: Brunnauer, Emmet et Teller.
U.I.C.P.A	: Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.
Pd	: Palladium.
Cr	: Chrome.
Co	: Cobalt.
DCO	: Demande Chimique en Oxygène.
UV	: Ultra-Violet.
FTIR	: Spectroscopie Infra Rouge par Transformées de Fourier.
PZC	: Point de Charge nulle (Point of Zero Charge).
CFC	: Carbone Fluoro-Chlorés.
PVC	: Poly Chlorure de Vinyle.
OVH	: Oxydation par Voie Humide.
OCVH	: Oxydation Catalytique par Voie Humide.
TOAs	: Techniques d'Oxydation Avancée.
OS	: Oxydation Supercritique.
TNT	: Trinitrotoluène
CPG	: Chromatographie en phase gazeuse

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution atmosphérique est l'une des inquiétudes majeures en termes d'environnement et de protection de la planète [1].

La liste des polluants atmosphériques est longue. Aux classiques habituels mais toujours réels polluants tels que les poussières, le SO₂, les NO_x, le CO, les métaux lourds, les composés organiques volatils, le fluor, l'acide chlorhydrique, etc... Sont venus s'ajouter progressivement d'autres substances telles que les gaz à effet de serre : le CO₂, le CH₄, et le N₂O, et d'autres substances telles que l'ozone, les organochlorés (dioxines et furannes), les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), etc.

Bien entendu les sources émettrices de polluants dans l'atmosphère sont fort nombreuses et concernent tous les secteurs relatifs aux activités humaines (domestique, industrie, agriculture, transports, etc.) ainsi que la nature. On constatera que la part des émissions dévolue à chaque secteur varie considérablement selon les constituants, notamment en ce qui concerne les secteurs principalement consommateurs d'énergie [2].

Notre étude est scindée en cinq chapitres :

Les trois premiers chapitres sont consacrés à une approche bibliographique. La problématique des émissions de composés organiques volatils dans l'atmosphère est présentée, ensuite la préparation et la caractérisation du charbon actif, ainsi que les procédés de traitement disponibles. Parmi ces derniers, le procédé d'oxydation catalytique.

Les résultats se rapportent à l'étude de l'oxydation catalytique du toluène en phase liquide sur un catalyseur : le palladium déposé sur charbon actif d'origine synthétique (les pneus).

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

CHAPITRE I

Les composés organiques volatils

CHAPITRE II

Le charbon actif

CHAPITRE III

Oxydation des composés organiques volatils

CHAPITRE IV

Partie pratique

CHAPITRE V

Résultats et discussions

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

Afin de mieux cerner la problématique des composés organiques volatils, il est important de maîtriser la définition chimique et législation de ces composés. Il apparaît ensuite opportun de connaître leurs sources d'émissions et leurs utilisations industrielles ainsi que leurs effets sur la santé et l'environnement qui ont conduit les pouvoirs publics à prendre des mesures réglementaires pour limiter leurs rejets [3].

1. DÉFINITION :

Les composés organiques volatils (COV) sont composés de carbone et d'hydrogène pouvant facilement se trouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Ils peuvent être d'origine anthropique ou naturelle.

Il y a ambiguïté dans la définition des COV selon leur composition chimique et leur réactivité photochimique.

Une définition souvent utilisée est celle de la directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 définit les composés organiques volatils comme suit : « Tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ». Et précise que le terme composé organique désigne : « Tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques ».

Ils peuvent également être définis selon leur utilisation : solvant, dégraissant, dissolvant, conservation, agent de nettoyage, disperseur, etc.

Les COV sont des précurseurs, avec les oxydes d'azote, de l'ozone troposphérique. Ce sont donc des gaz à effet de serre. Leur caractère volatil leur permet de se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission. Ils peuvent donc avoir des impacts directs et indirects [4].

Les divergences dans les définitions rendent difficile de dresser une liste exhaustive de ces composés. Ils incluent un éventail très large de différentes substances :

- **Les aliphatiques** : heptane, hexane, pentane...
- **Les aromatiques (les BTEX)** : Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylène.
- **Les alcools** : éthanol, méthanol, butanol...
- **Les cétones** : acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone...
- **Les esters** : acétates d'éthyle, acétates de butyle, acétates d'isopropyle...
- **Les chlorés** : perchloréthylène, trichloréthylène, dichloréthane...
- **Les composés azotés** : amines, nitriles...
- **Les composés soufrés** : mercaptans, diméthylsulfure...
- **Les aldéhydes** : formaldéhyde.
- **Les éthers** : 1,4-dioxane [5].

2. LES SOURCES D'ÉMISSIONS DES COV :

Il existe un grand nombre de sources de pollution appartenant à de multiples secteurs. La Figure 1 présente un inventaire des principales sources de composés organiques volatils :

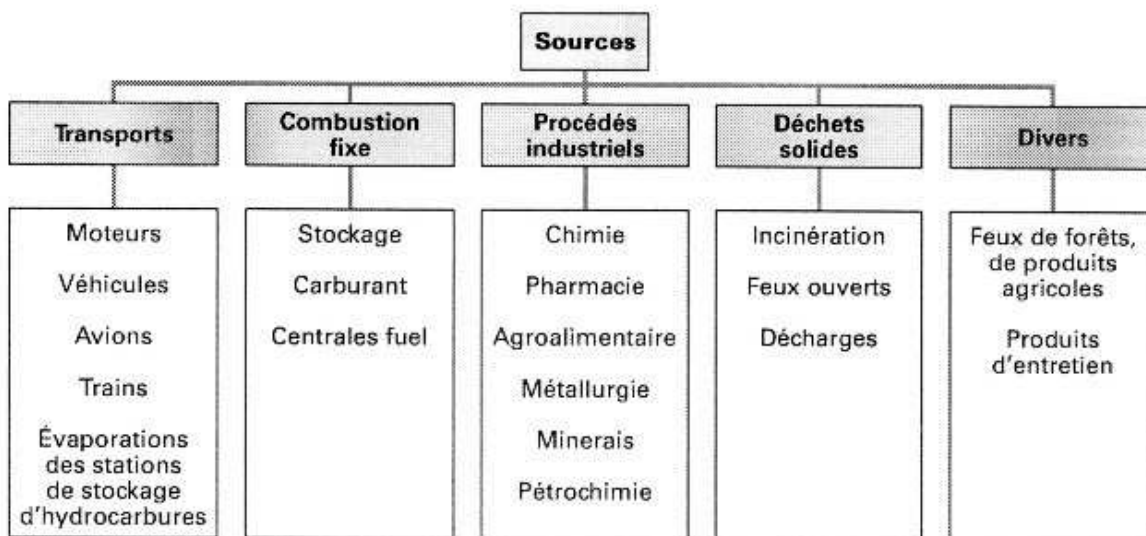


Figure N° 1: Sources d'émissions de cov

Les procédés industriels produisent une part importante des émissions de composés organiques volatils. Il s'agit aussi bien des industries employant des solvants (chimie de base et chimie fine, parachimie, dégraissage des métaux, application de peinture, imprimerie, colles et adhésifs, caoutchouc...) que les autres (tels que le raffinage du pétrole, l'utilisation de CFC, la production de boissons alcoolisées ou de pain...).

Concernant les combustibles utilisés dans les foyers, leurs contributions aux émissions de cov ne sont sans aucune comparaison avec les proportions indiquées pour le SO₂ et les NO_x. Le transport, surtout l'automobile, contribue assez fortement à augmenter les émissions de composés organiques volatils, comme le montre la figure 2, les principaux produits domestiques responsables des émissions de cov sont les peintures, les produits d'entretien, les parfums et cosmétiques, les journaux, le tabac, etc... [6].

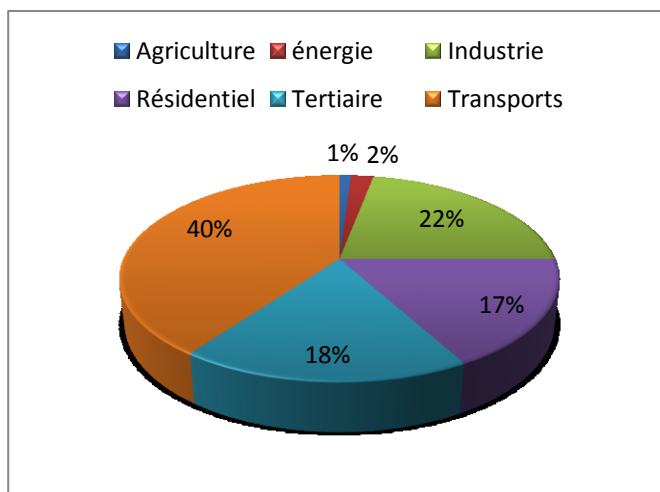


Figure N° 2 : Répartition des émissions anthropiques de cov [9].

3. LES EFFETS DES COV :

3.1. Environnement :

L'effet direct des composés organiques volatils sur les végétaux reste méconnu, leur impact est surtout indirect et étroitement lié à leurs propriétés de réactivité chimique. Dans la troposphère, c'est à dire entre sept et dix kilomètres du sol, et sous l'effet des rayonnements solaires, les composés organiques volatils et les oxydes d'azote réagissent pour former des polluants secondaires tels que l'ozone. C'est pourquoi les cov sont qualifiés de précurseurs photochimiques.

3.2. Santé :

Les composés organiques volatils affectent la santé selon deux voies : indirectement du fait de leur réactivité dans la troposphère (formation d'ozone) et directement sur l'organisme.

L'ozone généré affecte les capacités respiratoires et irrite les muqueuses (yeux, gorge). Les personnes les plus sensibles sont les enfants, et les personnes malades ou allergiques.

Les composés organiques volatils sont responsables d'un large panel d'affections décrites par les fiches toxicologiques de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) en France. L'importance des symptômes dépend du polluant, du type de contact (inhalation, voies percutanées, ingestion), de la concentration, de la durée de l'exposition ainsi que de la sensibilité du sujet. Les troubles identifiés sont classés sur une gamme allant de l'irritation de la peau ou des muqueuses, à des troubles cardiaques, psychomoteurs ou neurologiques. Certains COV sont soupçonnés d'effets tératogènes et cancérigènes [1].

4. LES PRINCIPAUX PROCÉDÉS DE TRAITEMENT :

L'impact sanitaire des composés organiques volatils sur l'environnement et la santé ayant été démontré, les autorités ont mis en place des réglementations strictes sur les rejets industriels de ces composés. Afin de diminuer les émissions de composés polluants, une limitation d'utilisation de solvants au cours du procédé peut être envisagée. Cependant, si cette réduction ne peut être mise en place, il est nécessaire de traiter les rejets avant leurs émissions dans l'atmosphère [7].

Plusieurs techniques de traitement existent. Le choix de l'une ou de l'autre d'entre elles dépend du débit, de la nature et de la température de l'effluent à traiter, ainsi que des moyens techniques et financiers disponibles [8].

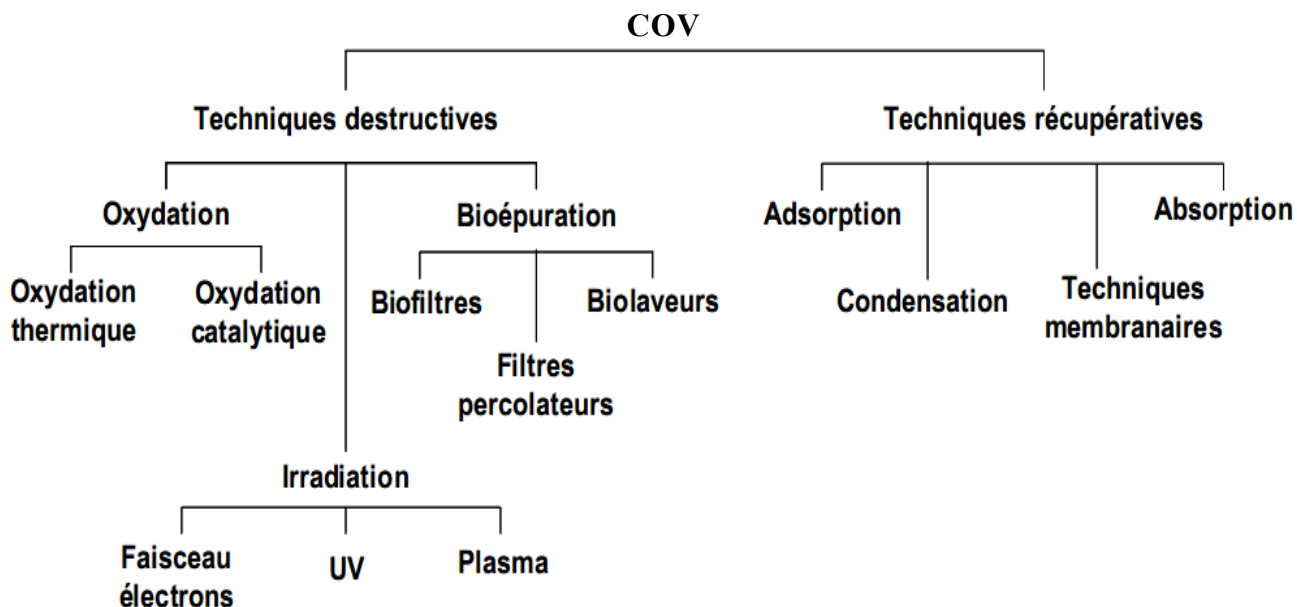


Figure N°3 : Organigramme simplifié des principaux procédés de traitement de COV présents dans des émissions industrielles.

4.1. La destruction par oxydation :

4.1.1. L'oxydation thermique ou catalytique :

L'oxydation thermique ou incinération est la technique de traitement des composés organiques volatils la plus employée. En France, environ 80% des COV traités sont détruits par incinération. L'oxydation thermique opère à plus de 750°C. Tous les COV peuvent être incinérés. Cependant, la présence de composés halogénés peut entraîner la formation de produits agressifs (acides) et toxiques (dioxines) qui nécessite d'apporter un soin particulier au choix des matériaux et d'installer un traitement des fumées supplémentaire.

La présence d'un catalyseur permet de ramener la température de traitement entre 200 et 450°C [8].

4.1.2. L'oxydation biologique :

Les composés organiques volatils, s'ils sont solubles dans l'eau, biodégradables et en concentration suffisante, peuvent être dégradés par des micro-organismes (essentiellement des bactéries) à qu'ils servent d'éléments nutritifs en présence d'oxygène. La dégradation s'effectue en deux étapes : absorption du COV dans la phase aqueuse, puis oxydation [8].

Les procédés biologiques permettent d'atteindre un rendement de dégradation supérieur à 90% et de respecter les valeurs limites d'émission réglementaires trois types de procédés sont disponibles :

* **Les biofiltres** : les micro-organismes sont fixés sur un matériau (tourbe, compost, écorces, copeaux de bois), formant un biofilm humide dans lequel les COV sont absorbés et oxydés [8].

* **Les filtres percolateurs** : le biofilm se développe à la surface d'un support fixe en matériau inerte et peut atteindre plusieurs millimètres d'épaisseur. Un arrosage continu, distribuant l'eau et le complément nutritif, crée autour du biofilm un film liquide dans lequel l'oxygène et les COV sont absorbés et transférés vers le biofilm. Pour une efficacité identique, le volume occupé est généralement moindre que celui d'un biofiltre [8].

* **Les biolaveurs** : l'absorption est effectuée dans une tour de lavage à pulvérisation et la biodégradation dans un bassin d'activation contenant la biomasse suspension (boues activées). Les biolaveurs présentent les mêmes avantages d'encombrement, de flexibilité et de contrôle que les filtres percolateurs. Ils offrent en outre la possibilité de traiter des composés peu solubles dans l'eau ou toxiques vis-à-vis des micro-organismes en utilisant une émulsion huile-eau [8].

4.2. La récupération par absorption :

L'absorption ou « lavage » consiste à mettre en contact le gaz polluant avec un liquide dans lequel il est soluble. Plus la température est élevée, plus la solubilité diminue ; il faut donc agir à la température la plus basse possible.

L'efficacité de l'absorption est généralement supérieure à 90% et peut atteindre 98%, ce qui permet de respecter les valeurs limites d'émission réglementaires.

Le procédé est surtout utilisé dans les industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques. Il convient bien à la récupération des produits lourds (kérosène, naphthalène, PVC, ...) et des cétones. Il est généralement utilisé en métallurgie (traitement des gaz de cokerie, récupération du kérosène dans le laminage à froid des métaux non ferreux) [8].

4.3. La récupération par adsorption :

L'adsorption consiste à éliminer les polluants par transfert de la phase gazeuse vers une phase solide, dans laquelle le gaz sera piégé, grâce à un matériau « adsorbant ». Pour les cov, les deux matériaux utilisés sont le charbon actif, tiré du bois ou de la noix de coco, et les zéolithes, solides cristallisés à base de silice et d'alumine.

L'efficacité de ce procédé est supérieure à 95%. Il permet donc de respecter les valeurs limites réglementaires, y compris celle fixées pour les composés chlorés. Cette technique est la seule technique adaptée au traitement de très faibles débits (événements, remplissage de réservoirs, ...). Autre avantage : l'adsorption est l'une des rares techniques économiquement supportable pour traiter les grands débits à faible concentration (cas des odeurs).

L'adsorption sur charbon actif avec désorption à la vapeur est la technique de traitement des cov la plus employée après l'oxydation thermique [8].

4.4. La récupération par condensation :

Cette technique consiste à faire passer les composés organiques volatils de la phase gazeuse à la phase liquide ou solide par abaissement de la température (entre -20°C et -80°C).

Les cov sont condensés sous forme de gouttelettes ou de particules solides qui, restant en suspension, peuvent facilement être éliminées, ce qui réduit les risques de bouchage. Ce procédé met en œuvre à la fois la condensation et l'absorption.

Bien que la condensation soit en théorie applicable à n'importe quel débit à traiter, les contraintes techniques et surtout économiques en limitent l'emploi à des débits inférieurs à 2000 Nm³/h avec des concentrations de cov supérieures à 10 g/m³. En condensation classique (froid mécanique), le taux de récupération ne dépasse pas 80 à 90%, mais il peut être supérieur à 99% en condensation cryogénique. Un traitement complémentaire par adsorption peut être mis en place en aval pour respecter les valeurs limites d'émission réglementaires, s'il y'a lieu [8].

4.5. La séparation par technique membranaire :

L'air chargé de composés organiques volatils est mis en contact avec l'une des faces d'une membrane réalisée en polymère dense (pas de cavité supérieure à 2 nm) tandis que la face aval est maintenue sous pression réduite. Le polymère facilite le passage des COV au détriment des molécules de plus petite taille (O_2 , N_2 , H_2 , ...). L'effluent s'appauvrit en composés alors que l'air en aval s'en enrichit. Le flux de transfert dépend essentiellement de la différence de pression entre les deux faces de la membrane et de sa perméabilité.

Ce procédé n'est actuellement envisageable que pour traiter des débits faibles (inférieurs à $1 \text{ m}^3/\text{sec}$), pour des effluents ne contenant qu'un seul COV et pour des concentrations supérieures à 1% en volume.

Employé seul, il permet difficilement de respecter les valeurs limites réglementaires, il a donc plutôt vocation à être couplé à un traitement par condensation (le plus souvent), par adsorption ou encore par incinération [8].

Parmi les composés organiques volatils qu'on a utilisé dans notre étude est le toluène.

5. LE TOLUÈNE :

Le toluène, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un hydrocarbure aromatique sous la forme d'un liquide transparent, très répandu et utilisé comme produit de départ industriel ou comme solvant. Il dissout un grand nombre d'huiles, graisses, résines (naturelles ou de synthèse). Il a une odeur caractéristique (type dissolvant pour peinture) [10].

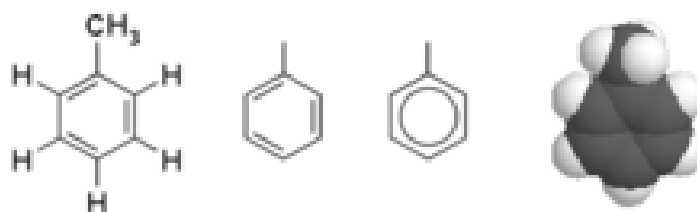


Figure N° 4 : Structures et représentations du toluène

5.1. Propriétés physiques :

Le toluène est un liquide aux conditions normales de pression et de température. Il est quasi-insoluble dans l'eau (0,535 g/l à 25°C), mais miscible à beaucoup de solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol...), et soluble dans l'acide acétique glacial. Sa vapeur est plus lourde que l'air, et forme avec ce dernier un mélange explosif [11].

Tableau N°1 : Les propriétés physiques du toluène

Masse molaire	92.14 g/mol
Point de fusion	- 95 °C
Point d'ébullition	110.6 °C
Densité (D_4^{20})	0.876
Densité de vapeur	3.14
Pression de vapeur	3.8 kPa à 25 °C
Masse volumique	0,8670 g·cm ⁻³
Température d'auto-inflammation	535 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) :	
Limite inférieure	1.2%
Limite supérieure	7.1%

5.2. Propriétés chimiques :

Le toluène est un produit stable dans les conditions normales d'utilisation. Il réagit avec de nombreux composés organiques. Les réactions peuvent être violentes avec des produits tels que l'acide nitrique concentré, le dichlorure de soufre, le tri- fluorure de brome, des mélanges acide nitrique/acide sulfurique. Le toluène peut former des mélanges explosifs avec le tétranitrométhane. Il peut réagir vivement avec les oxydants forts (risque d'incendie et d'explosion). Il ne corrode pas les métaux usuels. Par contre, certaines matières plastiques subissent des dégradations au contact du toluène : caoutchouc naturel, caoutchouc nitrile, polychloroprène, polyéthylène, PVC notamment, mais pas les polymères fluorés [12].

5.3. Fabrication et synthèse :

Le toluène est naturellement présent en faible proportion dans le pétrole brut. Il est habituellement produit par reformage catalytique dans le procédé de fabrication de l'essence. On l'obtient également par craquage dans le procédé de fabrication de l'éthylène. Sa purification finale se fait par distillation ou par extraction [11].

5.4. Utilisations :

Le toluène sert :

- À élever l'indice d'octane dans les carburants, mélangé avec du benzène et des xylènes. Il est donc présent dans divers carburants pétroliers.
- De solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique (parfum) et dans l'industrie pharmaco-chimique.
- Comme solvant ou élément de fabrication de peintures, vernis, laques, cires et encres (imprimerie...).
- De produit de départ pour divers procédés industriels : synthèse du caoutchouc, du phénol, du TNT, du diisocyanate de toluène (TDI) etc.
- Pour la fabrication d'adhésifs et de colles [11].

5.5. Toxicologie :

C'est un produit nocif et écotoxique (souvent présent dans certains sols industriels pollués). Sa toxicité aiguë est faible, mais il a comme premiers organes-cibles le système nerveux central (cerveau, moelle). C'est aussi un irritant pour la peau, l'œil et le système respiratoire [11].

1. DÉFINITION DU CHARBON ACTIF :

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir d'une grande variété de matières premières riche en carbone telles que le bois, la tourbe, etc. Il est dit actif après avoir subi des diverses opérations telles que l'oxydation ménagée ou la pyrolyse [14], qui a été soumis à des pressions et à des températures extrêmement élevées, de l'ordre 600°C en présence de certain gaz [15]. Divers agents de gazéification tels que CO₂, vapeur d'eau, gaz de combustion sont utilisés [16]. Ces opérations permettent de le rendre poreux et ainsi d'augmenter sa surface spécifique [17].

2. STRUCTURE :

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Ce dernier a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure N° 5).

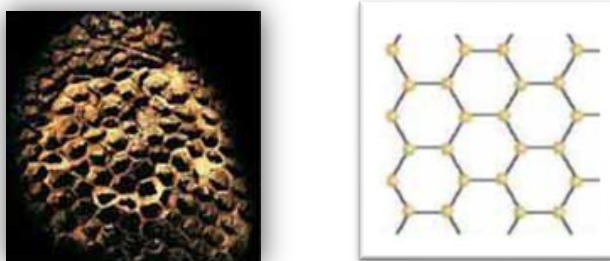


Figure N°5 : Feuille de graphène

L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs [18].

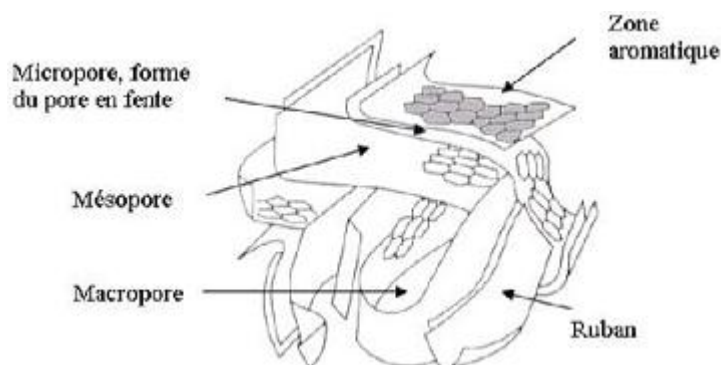


Figure N°6 : Structure du charbon actif [13]

3. L'ORIGINE :

Les charbons actifs peuvent être obtenus par traitement convenable d'une très grande variété de matériaux contenant du carbone organique. Parmi ces matériaux, on cite l'huile de palme, la houille, les polymères, les déchets synthétiques et les dérivés lignocellulosiques. Environ 50 % des charbons actifs sont produits industriellement, à partir de précurseurs d'origine botanique [19].

Le charbon actif utilisé dans nos études est d'origine déchets synthétiques plus particulièrement les pneus.

3.1. Définition du pneu :

Le pneu est un composite, c'est-à-dire un assemblage solidaire de matériaux aux propriétés très diverses dont la confection requiert une grande précision [20], il est composé de plus de 200 constituants d'origines :

- Végétale (caoutchouc naturel et rayonne), donc renouvelable ;
- Minérale (silice, renforts métalliques) ;
- Pétrolière (élastomères synthétiques, noir de carbone, produits chimiques) [21].

3.2. Composition du pneu :

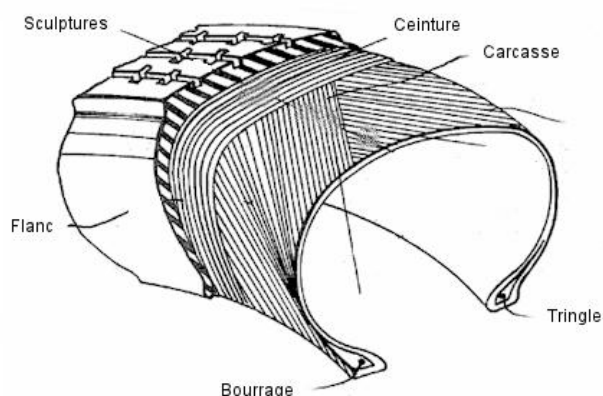


Figure N°7 : Composition d'un pneu [22]

a) La bande de roulement : est composée de caoutchoucs naturels (latex produit par l' hévéa) et synthétiques (obtenus par pétrochimie). Le tout est ensuite travaillé avec du soufre par vulcanisation et d'autres adjuvants pour constituer la gomme du pneu.

b) Les ceintures : sont garantes de la résistance du pneu, de la stabilité de la bande de roulement et elles protègent également la carcasse.

c) La carcasse : est composée, dans la majorité des pneus de voitures de tourisme actuels, de polyester. Elle peut aussi se composer de rayonne ou de nylon. Son rôle est de transmettre les charges, les forces de freinage et de direction entre la roue et la route.

d) La tringle : qui a une forme de cerceau, est composée de filaments d'acier hautement résistants qui forment un ruban recouvert de caoutchouc. Ce ruban est enroulé pour former un cercle maintenu par des attaches jusqu'à l'assemblage final avec les autres éléments du pneu. C'est la tringle qui maintient le pneu sur la jante et assure son étanchéité [23].

Les différentes substances ainsi que la composition chimique des pneus sont représentés dans les tableaux 2 et 3 respectivement.

Tableau N°2 : Les constituants d'un pneu [24]

Substances	Proportion pondérale (%)
Hydrocarbures polymérisés (caoutchouc synthétique et/ou naturel)	47
Noir de carbone	21,5
Acier	16,5
Tissu	5,5
Oxyde de zinc	1,0
Soufre	1,0
Autres	7,5

Tableau N 3: les compositions chimiques des pneus [24]

Élément / composé	Teneur
Carbone	70%
Fer	16%
Hydrogène	7%
Oxygène	4%
Oxyde de zinc	1%
Soufre	1%
Azote	0,5%
Acide stéarique	0,3%
Halogènes	0,1%
Liaisons cuprifères	200 mg/kg
Cadmium	10 mg/kg
Chrome	90 mg/kg
Nickel	80 mg/kg
Plomb	50 mg/kg

4. LES PROPRIÉTÉS DU CHARBON ACTIF :

La qualité d'un adsorbant dépend de ses caractéristiques physico-chimiques. Le choix d'un support poreux est basé sur des critères intrinsèques du matériau.

* **L'aire massique ou surface spécifique** est une des données les plus importantes puisqu'elle est reliée à la capacité d'adsorption d'un matériau, la molécule adsorbable venant en surface du matériau. Les charbons actifs développent des surfaces spécifiques de 500 à 2 000 m²/g [18].

* **Le volume poreux** et le rayon des pores sont déterminés à l'aide de porosimètres à mercure ou par la méthode BET (Brunnauer, Emmet et Teller) d'adsorption d'un gaz inerte du type hélium, azote en surface du matériau poreux. Ces valeurs sont à comparer avec la ou les tailles des molécules que l'on veut piéger. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois Catégories de pores ont été définies [18] :

- Les micropores ($r < 20 \text{ \AA}$).
- Les mésopores ($20 < r < 500 \text{ \AA}$).
- Les macropores ($r > 500 \text{ \AA}$) [25].

* **La dureté** est un paramètre important qui conditionne sa résistance au tassement, à l'attrition et aux vibrations. Elle permet d'évaluer la formation de fines (poussières), nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les tuyaux et vannes...) [26].

* **Les fonctions de surface** : Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels, tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau [26].

* **La taille des grains** conditionne la vitesse d'adsorption et la perte de charge [25].

5. PRÉPARATION DE CHARBON ACTIF :

La fabrication se décompose en deux étapes :

* Une première étape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse), à forte température, des produits constituants.

* Une deuxième étape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts [19] :

5.1. Activation physique :

Dans le cas des procédés dits physiques, le matériau brut est carbonisé à 600-700°C durant 6 à 8 heures puis activé à 800-1 000°C durant 24 à 72 heures en présence d'un oxydant du type vapeur d'eau ou CO₂. Cette dernière opération permet de créer la surface et le volume poreux donnant ses qualités d'adsorbants au charbon actif. Le rendement global de l'opération est d'environ 10%. À la différence du procédé physique qui se déroule en deux étapes, l'activation dite chimique s'effectue en une seule phase avec un rendement global de l'ordre de 40% [19].

5.2. L'activation chimique :

Dans ce type d'activation, la carbonisation et l'activation sont menées en une seule étape. Le matériau de base est d'abord imprégné avec un agent chimique (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $ZnCl_2$, KOH , $MgCl_2$, Na_2CO_3 , $AlCl_3...$) qui détruira sa structure cellulosique. La porosité dépendra alors de la nature du précurseur, celle de l'adjuvant chimique et de son taux d'imprégnation. Une pyrolyse est ensuite menée en absence d'oxygène (en général entre 400 et 600 °C) avant de procéder au lavage pour éliminer l'excès de l'adjuvant chimique [19].

6. APPLICATIONS DU CHARBON ACTIF :

6.1. Adsorbant :

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques [27].

6.2. Support catalytique :

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante (même si le charbon actif ne peut être employé en présence de H_2 au-dessus de 700 K, ni en présence d' O_2 au-delà de 500 K), variété de formes (poudre, granulés, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...), faible coût de production. De plus, après réaction, le CA peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres.

Les charbons actifs sont utilisés comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques [27].

6.3. Catalyseur :

Les propriétés catalytiques du charbon actif ont été mises en évidence, il y a plusieurs dizaines d'années. Coughlin (1969), dans sa revue, indique que le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) [27].

7. MÉTHODES DE PRÉPARATION DES CATALYSEURS :

La préparation des catalyseurs supportés par le charbon est effectuée principalement par imprégnation, ou par échange ionique, ceci implique le support en contact avec une solution de précurseur de catalyseur, et par conséquent, l'interaction de la solution avec la surface de carbone critique.

Les charbons actifs sont préparés d'une façon à exhiber un éventail de taille de pores, en facilitant de ce fait, l'accès de la phase active pendant la préparation du catalyseur et en réalisant des dispersions de catalyseur élevées.

Cependant, la structure chimique du charbon actif est également très importante parce que la capacité d'adsorption est déterminée par la structure poreuse et la nature chimique de la surface [28].

7.1. Imprégnation par échange d'ions :

C'est la méthode la plus sensible à la nature de la surface du charbon, à sa fonctionnalité chimique et à son interaction avec le précurseur du catalyseur. Elle consiste à faire contacter le charbon avec une solution de précurseur qui permet souvent d'établir un équilibre. La solution de précurseur est ensuite éliminée par filtration [29].

Le catalyseur résultant est retenu, lavé et séché et puis converti à une forme active par réduction avec de l'hydrogène, ou par un traitement chaud dans une atmosphère inerte. La préparation du catalyseur est ainsi dictée par la capacité d'adsorption ou d'échange ionique du support [30].

7.2. Imprégnation avec un excès de solution :

C'est la méthode la plus commune et la plus aisée. Le support est agité avec une solution de précurseur qui contient typiquement la quantité désirée du catalyseur à être transférée ou échangée sur le support. Un liquide qui facilite le mouillage est parfois ajouté. Après décantation, l'évaporation du solvant ou filtration (mais pas par lavage), une partie de précurseur de catalyseur est adsorbée sur la surface du support et l'autre partie peut être retenue à l'intérieur des pores des particules du support et dans l'espace entre les particules [31]. Après un séchage ultérieur, la majorité de l'espèce active reste sur la surface du support ce qui nous amène à dire que la distribution de taille des particules pourrait être tout à fait hétérogène [32].

7.3. Imprégnation à sec :

Elle est appelée aussi l'imprégnation du volume poreux du support carboné. La solution du précurseur catalytique dont la concentration correspond à l'imprégnation, volume du catalyseur est ajoutée au charbon goutte à goutte accompagnée par une agitation rigoureuse, jusqu'à ce que l'addition de la dernière goutte résulte la formation d'une boue épaisse, indiquant que le volume poreux a été entièrement rempli [33]. L'utilisation de cette technique de préparation conduit généralement à une dispersion meilleure et une distribution de taille de particule plus homogène que dans le cas d'une imprégnation humide [34].

7.4. Autres méthodes :

La désertion physique des vapeurs ou la désertion chimique des vapeurs de carbonyles est parfois une méthode préférée pour la préparation des catalyseurs supportés par le graphite [35].

La précipitation est parfois utilisée pour préparer les catalyseurs largement utilisés tels que le palladium déposé sur charbon (Pd/C) et le platine déposé sur charbon (Pt/C) [36].

8. LES AVANTAGES DU CHARBON ACTIF EN CATALYSE :

- La structure de carbone est résistante aux milieux acides ou basiques. Elle est stable à des températures élevées.
- La structure poreuse peut être travaillée pour obtenir la distribution de tailles des pores recherchés.
- La phase active peut être facilement récupérée des catalyseurs épuisés en brûlant le support carboné.
- Le coût des supports carbonés est généralement inférieur aux supports conventionnels tels que l'alumine et la silice [37].

9. LES DIFFÉRENTES FORMES DU CHARBON ACTIF :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG), soit sous forme de fibres [38].

Les charbons actifs en poudre 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 vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

La forme granulaire du charbon actif 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 [39].

Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre [18].

10. CARACTÉRISATION DES FONCTIONS DE SURFACE :

Les charbons actifs seront utilisés comme supports sont caractérisés par différentes techniques à savoir : le dosage de Boehm, le titrage de masse (PZC), spectroscopie Infra Rouge à Transformées de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX).

10.1. Dosage de Boehm :

Les groupements fonctionnels de surface du charbon actif peuvent présenter un caractère acide ou basique, ces sites acides ou basiques de surface sont neutralisables une fois le charbon mis en suspension dans une solution acide ou basique. Dans ce sens et afin d'estimer les propriétés de surface, Boehm a proposé une méthode de neutralisation sélective des charbons, en présence d'excès de trois solutions basiques de forces différentes ; il s'agit de la soude (NaOH), du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et du bicarbonate de sodium (NaHCO_3).

D'après Boehm, la base forte la soude (NaOH) neutralise toutes les fonctions acides de surface (sites acide carboxylique, sites lactoniques et les acides phénoliques), tandis que le carbonate de sodium (Na_2CO_3) neutralise les sites moyennement forts et forts (lactoniques et carboxyliques) et que le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) neutralise uniquement les sites acide forts (carboxyliques). Par titrage du filtrat, et par comparaison entre les résultats obtenus, nous pouvons déduire le nombre de sites acides de chaque type.

En procédant de tel nous pourrons aussi déterminer le nombre de sites basiques en utilisant trois acides de forces différentes [40].

10.2. Point de charge nulle (Titration de masse) :

Cette méthode consiste à déterminer le pH du charbon actif utilisé par l'ajout d'une quantité précise de ce dernier à un volume déterminé d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) à une concentration donnée, une mesure du pH est effectuée après 24 heures d'agitation à l'aide d'un pH mètre.

Après chaque mesure une masse de charbon actif est rajoutée à la solution jusqu'à la stabilisation du pH [41].

10.3. La spectrophotométrie infra-rouge à transformée de Fourier :

La spectrophotométrie infra-rouge est une méthode d'analyse classique d'étude des structures des solides. Elle permet d'obtenir des informations globales sur les structures moléculaires d'un composé donné. C'est un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires.

Les applications de la spectrométrie infrarouge se classent en trois grandes catégories basées sur les trois régions spectrales de l'infrarouge.

La région la plus utilisée est l'infrarouge moyen qui s'étend de 670 à 4000 cm^{-1} où l'on utilise les spectres d'absorption, d'émission et de réflexion. Quant au domaine, de 4000 à 14000 cm^{-1} , il est consacré à l'analyse quantitative de routine de certaines espèces [42].

10.4. La diffraction des rayons X :

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse physico-chimique fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres).

La diffraction des rayons X consiste à faire interagir un rayonnement X incident (de longueur d'onde λ connue) avec la matière, puis à mesurer les phénomènes d'interférence.

Le but de cette technique d'analyse est :

- D'identifier les différentes phases et déterminer leur structure cristalline après chaque étape d'élaboration.

- Mise en évidence du caractère cristallisé (structure périodique) ou amorphe (structure désordonnée).
- De suivre l'évolution des paramètres de maille [43].

11. RÉGÉNÉRATION DU CHARBON ACTIF :

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le charbon actif se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant [27].

Introduction :

En vue de minéraliser une charge organique (destruction de molécules organiques) par l'intermédiaire d'un oxydant, l'industrie opte pour des activateurs de réactions. Ceux-ci peuvent être des bactéries dans le cas d'un traitement biologique ou bien la température et dans ce cas nous parlons d'incinération. Le processus conventionnel d'oxydation biologique ne suffit pas pour détruire les polluants toxiques et réfractaires, et les technologies physico-chimiques telles que l'adsorption sur charbon actif ou le stripping à l'air les transfèrent seulement d'une phase à une autre sans minéralisation, les seuls moyens de destruction de ces polluants réfractaires sont donc l'incinération et l'oxydation en voie humide [27].

1. L'incinération :

Ce terme est souvent improprement attribué à l'oxydation vu que l'incinération est un procédé d'oxydation à très haute température, en présence d'un excès d'oxygène. La réaction de combustion est alors totale (en CO_2 , H_2O , ...) mais requiert une énergie importante et un traitement des fumées afin de réduire l'émission de poussières et de composés gazeux dangereux et, par conséquent, implique des coûts de fonctionnement importants. L'incinération devrait donc rester limitée à des effluents aqueux très concentrés ($\text{DCO} > 200 \text{ g.L}^{-1}$) [18].

2. Le procédé d'Oxydation chimique :

Le procédé d'oxydation chimique a un grand potentiel dans le traitement des eaux résiduaires, pour détruire les polluants dissous en phase aqueuse. Plusieurs méthodes d'oxydation en phase liquide peuvent être distinguées selon les oxydants, catalyseurs et conditions opératoires sélectionnés. En plus de l'OVH simple et catalytique, nous citerons : les techniques d'oxydation avancée (TOAs) et l'oxydation supercritique (OS) [18].

2.1. Les techniques d'oxydation avancées (TOAs) :

Les Techniques d'Oxydation Avancée (TOAs) sont particulièrement appropriées pour le traitement des effluents contenant des composés réfractaires, toxiques ou non-biodégradables. Les TOAs sont basées sur la formation d'espèces oxydantes très réactives. Utilisant des oxydants plus réactifs que l'oxygène (tels que l'ozone, peroxyde d'hydrogène etc.) [18].

Elles sont restreintes au traitement de polluants à concentrations relativement basses ($\text{DCO} < 5 \text{ g.L}^{-1}$) à cause du coût élevé des réactifs oxydants, les procédés d'oxydation avancée demandent souvent un investissement et des coûts opérationnels plus élevés qu'un traitement biologique. Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est disponible :

* **Procédés d'oxydation chimiques** : Utilisant le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone combinés, l'eau de Javel, le réactif de Fenton1 etc.

* **Procédés d'oxydation activée par les UV (photocatalyse)** : Les ultrasons ou la radiolyse gamma.

* **Procédés UV améliorés** : Tel qu'UV/Ozone, UV/Peroxyde d'hydrogène, UV/Air [18].

2.2. L'oxydation supercritique (OS) :

C'est un nouveau procédé d'oxydation travaillant au-dessus du point critique de l'eau (température de $374,15^\circ\text{C}$ et pression de 221,2 bar) où la réactivité est beaucoup plus importante qu'en eau liquide. L'avantage de l'OVH et de l'OS est de traiter les effluents trop concentrés et/ou toxiques pour les procédés biologiques et TOAs, et trop dilués pour l'incinération (DCO entre 20 et 200 g.L^{-1}) [18].

2.3. Oxydation en Voie Humide non catalytique (OVH) :

L'oxydation en voie humide est un traitement attractif pour les polluants organiques trop dilués pour être incinérés et trop concentrés pour un traitement biologique. Ce procédé consiste à oxyder à haute température (jusqu'à 600°C) et haute pression (jusqu'à 250 bar) un effluent aqueux ou une suspension, par mise en contact avec un agent oxydant (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène).

L'oxydation peut être totale ou partielle, jusqu'à la réduction désirée de la teneur en composés organiques et de la toxicité de l'effluent [27].

L'équation (1) décrit l'oxydation totale de composés organiques par l'oxygène :



Dans ces conditions, les composés organiques complexes et réfractaires sont oxydés jusqu'à la réduction désirée de la teneur en composés organiques et de la toxicité de l'effluent, en dioxyde de carbone, eau et produits d'oxydation intermédiaires, qui sont des composés organiques de faible masse molaire, principalement des acides carboxyliques [18].

Bien que le degré d'oxydation dépende des conditions du procédé (temps de rétention et composition d'alimentation), les composés de faible masse molaire s'accumulent souvent, en ayant tendance à être réfractaires à l'oxydation totale [18].

Afin d'améliorer l'efficacité du traitement et diminuer les conditions opératoires de fonctionnement, des catalyseurs peuvent être introduits dans le réacteur.

2.4. Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) :

L'oxydation catalytique en voie humide est un procédé identique à l'OVH présentée ci-dessus, mais en présence d'un catalyseur dans le milieu réactionnel. Le catalyseur peut être homogène (sels de cuivre, de fer...) ou hétérogène (oxydes métalliques, métaux supportés...) [27].

Le rôle du catalyseur est d'améliorer la vitesse de réaction et de permettre la destruction des intermédiaires réfractaires à l'oxydation non-catalytique. Ce procédé permet de travailler à des températures et des pressions plus basses que le procédé OVH, ce qui le rend également plus économique et plus attrayant pour les industriels. Comme nous l'avons vu précédemment, le charbon actif peut être utilisé dans un tel procédé [27].

Les catalyseurs hétérogènes étudiés en OCVH peuvent être de trois types : métaux nobles, oxydes de métaux et le charbon actif.

2.4.1. Métaux nobles :

L'utilisation des métaux nobles comme catalyseurs a été justifiée par l'augmentation de la vitesse de la réaction dans le traitement de différents polluants tels que des composés phénoliques et des acides carboxyliques, comme l'acide acétique. Les métaux nobles les plus utilisés sont Pt et Ru, mais Pd, Ir et Rh ont aussi été testés.

De nombreux métaux nobles sont disponibles pour la catalyse de l'oxydation catalytique en voie humide, cependant le métal le plus efficace dépend du polluant présent [18].

Dans le cas de l'oxydation du p-chlorophénol, Qin et coll. (2001) ont trouvé que l'activité catalytique diminue dans l'ordre : Pt > Pd > Ru, tandis que pour l'oxydation de l'acide acétique Barbier et coll. (1998) ont trouvé un ordre de réactivité selon : Ru > Ir > Pd.

Le support du métal noble influence aussi considérablement la performance du catalyseur. Les oxydes de métal, par exemple l'alumine ou les oxydes de cérium, titane et zirconium, aussi bien que le charbon actif, ont été beaucoup étudiés (Eftaxias, 2003) [18].

2.4.2. Oxydes métalliques :

Les oxydes métalliques, seuls ou en mélange, ont aussi montré une haute efficacité et une grande activité pour l'oxydation catalytique en voie humide comme : CuO, CoO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, TiO₂ [18].

2.4.3. Le charbon actif :

Les résultats des tests catalytiques ont mis en évidence que les catalyseurs, supportés ou non supportés, à base de métaux, ne sont pas utilisables, en raison soit de la lixiviation du métal actif et/ou de la désactivation rapide du catalyseur, soit du coût très élevé des métaux nobles utilisés. Pour améliorer l'économie du procédé, une solution efficace consiste à utiliser du simple charbon actif à la fois comme adsorbant et catalyseur (très peu coûteux). L'imprégnation des charbons actifs avec des métaux et leurs oxydes, dispersés dans des particules très fines, transforme l'adsorbant en catalyseur très efficace pour certains procédés industriels. Le rôle de catalyseur joué par les charbons actifs a été mis à profit dans différentes réactions d'oxydation, réduction, décomposition ou de combinaison.

Le charbon actif a été en effet utilisé le plus souvent comme un support de catalyseur pour les métaux actifs en OCVH. Mais, récemment, plusieurs études ont démontré que le CA seul peut se comporter avec succès comme un vrai catalyseur pour l'oxydation de plusieurs composés, comme le phénol, l'o-crésol, le 2-chlorophénol et d'autres composés organiques réfractaires. Il est remarquable que le CA puisse surpasser l'activité des catalyseurs supportés basés sur les métaux de transition (oxyde de cuivre) pour l'oxydation du phénol [18].

Cette performance pourrait être due à l'adsorption du phénol sur le CA qui peut améliorer les conditions de l'oxydation. Néanmoins, les performances de différents CA peuvent différer considérablement, ce qui suggère que ce n'est pas uniquement la capacité d'adsorption qui affecte leur comportement dans l'OCVH, mais aussi d'autres caractéristiques spécifiques des CA. Une analyse détaillée des performances d'OCVH est donc nécessaire pour chaque CA choisi comme catalyseur et pour chaque substrat pour concevoir correctement une installation de traitement. Les mécanismes qui sont responsables de l'activité catalytique du CA dans l'OCVH sont loin d'être bien compris.

L'oxygène s'adsorbe à la surface du charbon actif. Dans cet état il peut être activé par chimisorption. La quantité d'oxygène adsorbée dépend de sa pression. En effet, celle-ci augmente avec PO_2 [18].

1. SYSTÈMES ÉTUDIÉS :

Pour effectuer la décomposition des composés organiques volatils, nous avons étudié l'oxydation catalytique du toluène sur le catalyseur palladium déposé sur charbon actif d'origine synthétique (le pneu).

1.1. Choix du polluant :

La réaction d'oxydation du benzène est souvent utilisée pour mesurer l'activité oxydante d'un catalyseur métallique supporté, mais en raison de la forte toxicité du benzène, nous préférons d'utiliser le toluène.

1.2. Choix de l'oxydant :

L'utilisation d'un oxydant chimique pour dégrader des composés organiques dans des effluents aqueux est limitée par un impératif trivial : l'agent oxydant ne doit pas être plus nocif que les composés à éliminer. La solution la plus évidente est d'employer un produit qui forme un couple redox avec l'eau : ozone, peroxyde d'hydrogène, oxygène moléculaire. Parmi ces oxydants, l'oxygène présente l'avantage d'être beaucoup plus économique puisque il est présent en quantité illimitée dans l'air atmosphérique.

Plus le pouvoir oxydant de l'agent chimique sera important, plus l'oxydation des polluants sera facile. Alors l'oxydant est l'oxygène de l'air utilisé dans notre étude.

1.3. Choix du catalyseur :

Dans notre travail, nous avons utilisé comme catalyseur hétérogène (métaux supportés), le palladium déposé sur charbon actif d'origine synthétique plus particulièrement les pneus.

Le pneu a fait ses preuves dans plusieurs domaines et il a été appliqué dans des phénomènes tels que l'adsorption et l'oxydation. [44], [45], [46].

Le support catalytique étudié est du charbon actif, sous la forme (poudre et particules de diamètre 2 mm), obtenu après broyage et tamisage.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans la partie bibliographique les métaux nobles utilisés pour l'oxydation des composés organiques volatils sont généralement le platine et le palladium, ce dernier a été choisi dans nos travaux (disponible au laboratoire).

1. PRÉPARATION DES CATALYSEURS :

1.1. Préparation des supports :

Les pneus provenant des déchets synthétiques sont lavés plusieurs fois, séchés dans une étuve pendant 12 heures, broyés puis tamisés.

Les précurseurs sont hautement carbonés, ce qui justifie leur choix. Ils sont obtenus par activation chimique (H_3PO_4).

Ce protocole est appliqué sur des précurseurs préalablement divisés en particules de différents diamètres (poudre, diamètre 2 mm). L'étude vise à identifier l'effet de la température d'activation, la taille des particules des précurseurs sur la porosité des charbons actifs obtenus.

La fraction des pneus (la poudre et 2 mm) est retenue et imprégnée avec l'acide phosphorique avec un rapport de 2 ml/g.

Le mélange est porté à reflux pendant deux heures, ensuite placé dans une nacelle et introduit dans un four tubulaire programmable sous flux de N_2 . La montée de la température se déroule jusqu'à la température désirée avec une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Sur la base de ce protocole général, nous ferons varier certains paramètres tels que la température d'activation : poudre (400 et 450°C); diamètre 2mm (550 et 700°C). Les températures choisies ont été optimisées par M^{me} Chennouf (Maître Assistant, Université de BLIDA). C'est un travail préalablement établi.

La durée de l'activation à la température finale est d'une heure. Le charbon actif résultant est lavé dans un soxhlet à l'eau distillée bouillante jusqu'à un pH constant du filtrat, puis séché dans une étuve à 120°C pendant deux heures.

1.2. Préparation des catalyseurs au palladium déposés sur charbon actif (Pd/C) :

Tous les catalyseurs sont préparés par imprégnation à sec. La solution d'imprégnation H_2PdCl_4 (de volume égal au volume poreux : 0.5 ml) est additionnée goutte à goutte en 5 à 6 fois à l'aide d'une micropipette.

La concentration de la solution a été calculée de manière que les supports carbonés soient tous chargés à 5% en métal noble. Pour assurer une bonne dispersion du métal noble, et lors de chaque ajout, le mélange est trituré jusqu'à l'adsorption totale de la solution d'imprégnation.

Une fois la totalité du volume de la solution du précurseur ajoutée, le charbon subit encore une trituration pendant 20 minutes supplémentaires.

1.3. Calcination :

Pour notre charbon actif imprégné au palladium, nous avons opté pour une température égale à 300°C, dans une étuve pendant deux heures.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION :

Les charbons actifs seront utilisés comme supports sont caractérisés par différentes techniques tels que : le titrage de masse, le dosage de Boehm, l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX).

2.1. Dosage de Boehm :

Dans cette section, nous nous intéressons uniquement à l'acidité et la basicité totale des surfaces des charbons actifs. C'est donc la méthode simplifiée de Boehm qui a été adoptée. Ainsi, environ, 300 mg de charbon sont mis en suspension dans 30 ml de solution de NaOH 0.05M, puis agité pendant 24 heures. Après décantation et filtration, l'excès de NaOH est dosé en retour par HCl 0.025M.

La détermination des sites basiques se base sur le même principe, sauf que la suspension est réalisée dans une solution de HCl à 0.05M et le dosage en retour s'obtient par NaOH à 0.025M.

2.2. Point de charge nulle :

Des suspensions du charbon sont ajoutées à 40 ml de chlorure de sodium (NaCl) à 0.1 M, après 24 heures d'agitation le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH mètre de modèle de « BECKMAN » équipé d'une électrode en verre. Après chaque mesure une masse de 0.1 g du charbon est ajouté, jusqu'à la stabilisation du pH du surnageant.

2.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformées de Fourier (FTIR) :

Nos échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre Shimadzu de type FTIR-8900 muni d'un logiciel Hyper-IR. Ces échantillons sont sous forme de pastilles dans le KBr à raison de 0.25% de charbon actif.

Le tableau N°4 présente les groupements fonctionnels se trouvant sur la surface des charbons actifs.

Tableau N°4 : Les groupements fonctionnels se trouvant sur la surface des charbons actifs

Groupements fonctionnels	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)		
	400 - 1500	1500 - 2050	2050 - 3700
C-O dans les éthers	1000 - 1300	/	/
Les alcools	1049 - 1276	/	3200 - 3640
Groupements phénoliques :	/		
C-OH	1000 - 1220	/	/
O-H	1160 - 1200	/	2500 - 3620
Carbonates	1100 - 1500	1590 - 1600	/
C=C aromatique	/	1585 - 1600	/
Quinones	/	1550 - 1680	/
Acides carboxyliques	1120 - 1200	1665 - 1760	2500 - 3300
Lactones	1160 - 1370	1675 - 1790	/
Anhydrides carboxyliques	980 - 1300	1740 - 1880	/
C-H	/	/	2600 - 3000
Sulfone: C-S	690 - 740	/	/
S=O	1000 - 1100	/	/
Halogénure C-I	485 - 525	/	/

2.4. La diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type «D8-ADVANCE Bruker axs » qui utilise le montage Bragg-Brentano, c'est le montage le plus courant et qui présente l'avantage de récolter le plus d'intensité.

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplaniée dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction.

Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. ces derniers sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction.

Afin d'avoir notre diffractogramme, il sera enregistré. Pour faire notre analyse chimique, on aura besoin de logiciel « EVA », qui consiste à faire le traitement. Donc, on importe le fichier enregistré pour faire notre analyse, et par la suite nos mesures.

3. Tests catalytiques : Réaction d'oxydation catalytique du toluène :

Les tests impliquant la réaction d'oxydation du toluène comme molécule représentative de composés organiques volatils (COV) à l'aide d'un catalyseur Palladium déposé sur charbon actif, à différentes températures d'activation pour deux fractions (poudre et 2mm).

Ces tests sont réalisés en phase liquide dans un réacteur fermé à double parois, à 30°C et à pression 1,4 bar, avec un volume réactionnel de 400 ml.

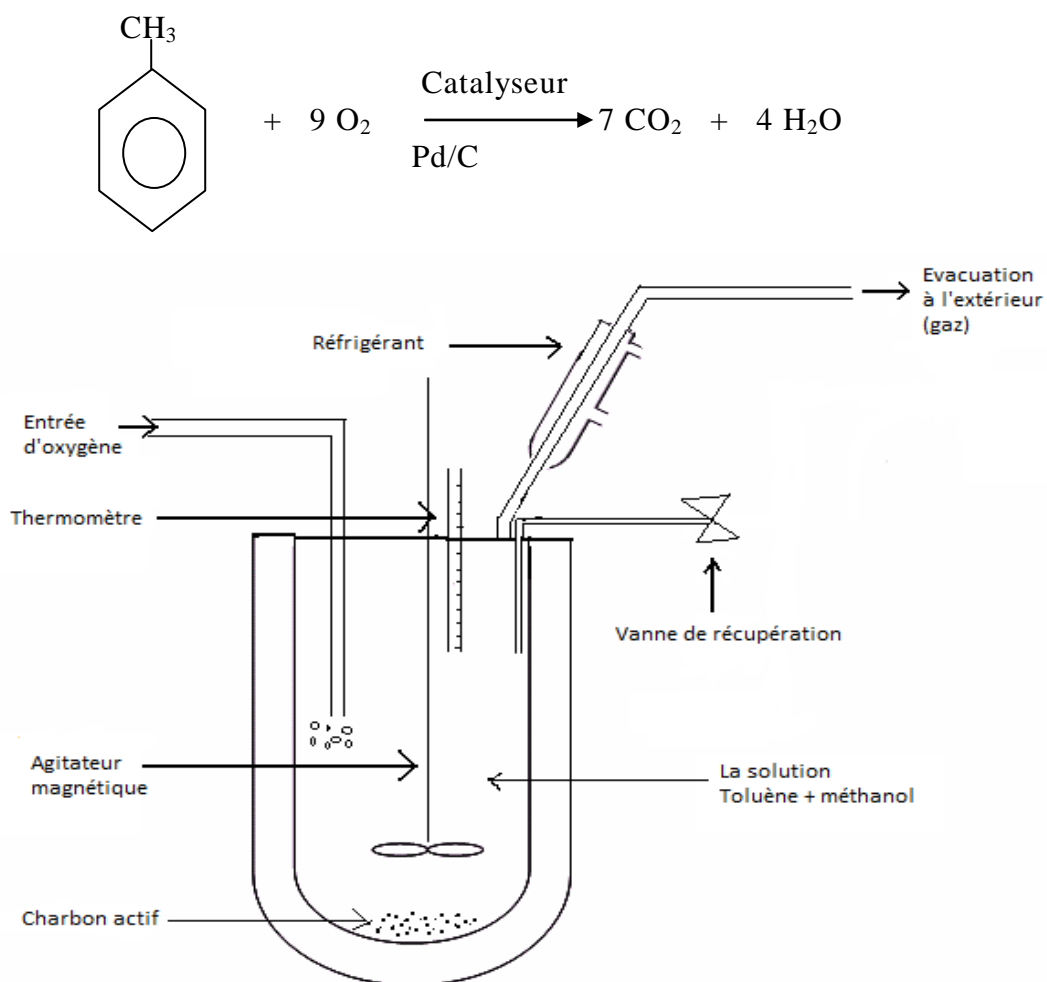


Figure N°8 : Représentation schématique du dispositif catalytique.

On effectue plusieurs prélèvements par la vanne de récupération, le plus rapidement possible pour minimiser les fuites et les défaillances existantes lors des prélèvements.

Les échantillons prélevés sont analysés par deux méthodes :

3.1. La chromatographie en phase gazeuse CPG :

Est une analyse physique qualitative et quantitative utilisant un CPG Shimadzu type GC 17 a muni d'un détecteur FID et d'une colonne capillaire OV17 de diamètre intérieur 0,25 mm et une longueur de 25 m, programmé sous les conditions opératoires ci-dessous :

- Température du détecteur : 220°C.
- Température de l'injecteur : 200°C.
- Débit du gaz vecteur (azote) : 20 ml/min et pression de 120 kPa.
- Plage de température : 60 à 130 °C avec une vitesse de 8 °C/min.
- Volume d'injection : 0,02 µl.

Le principe de cette technique consiste à vaporiser le mélange liquide à analyser dans un injecteur chauffé en amont de la colonne. Le mélange est ensuite poussé dans la colonne de chromatographie à l'aide d'un gaz vecteur (hélium). Les différentes molécules du mélange se séparent et sortent de la colonne les unes après les autres après un temps qui dépend de leur affinité avec la phase stationnaire et que l'on appelle temps de rétention. Ces molécules peuvent être quantifiées après étalonnage préalable grâce à un détecteur. Les produits pouvant être présents dans le milieu réactionnel lors de l'hydrogénation du toluène avaient fait l'objet d'une étude préalable par l'équipe de Rennes. Ils ont déterminé, selon les conditions de température et la vitesse du gaz vecteur, les temps de rétention de chaque produit.

Le solvant organique utilisé dans cette étude est le méthanol.

On a obtenu deux pics sur les chromatogrammes, le premier représente le méthanol et le deuxième le toluène. Les surfaces respectives de ces pics indiquent la concentration de chaque constituant du mélange, les temps de rétentions sont donnés dans le tableau n°5.

Tableau N°5 : Temps de rétention du toluène et du méthanol

Composés	Temps de rétention (min)
Méthanol	1,7
Toluène	2,2

En calculant pour chaque test réalisé le taux de conversion à partir de la mesure de sa concentration à l'instant t, par l'expression suivante :

$$\text{conversion} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \text{ exprimé en \%}$$

Avec :

C_0 = Concentration initiale du réactif (mole/l)

C_t = Concentration à l'instant t du réactif (mole/l)

3.2. Dosage de CO₂ :

La deuxième est un dosage de CO₂ par l'ammoniaque (NH₄OH) 0,1M jusqu'à l'obtention d'un virage blanchâtre. Selon la réaction suivante :

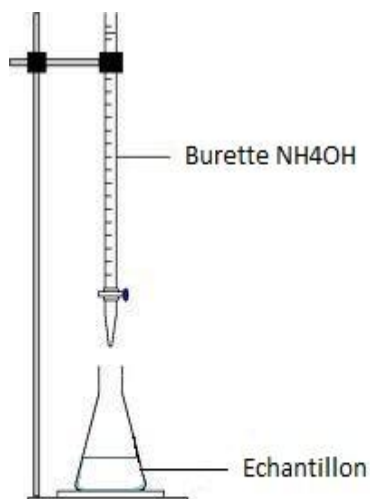
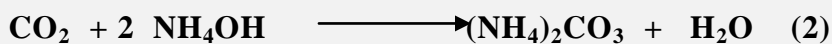


Figure N°9 : Dispositif de titrage de CO₂

1. Caractérisation des catalyseurs :

Le charbon actif est affecté lors de son utilisation en tant qu'adsorbant et/ou catalyseur. Il est donc intéressant de caractériser ses différentes propriétés physicochimiques avant et après son utilisation afin de déterminer les effets sur sa performance. Ces propriétés sont liées à sa structure ou sa composition.

L'hétérogénéité chimique du charbon actif est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique.

Les propriétés de surface du charbon peuvent être qualifiées et parfois même quantifiées par différentes analyses : mesure du pH au point de charge nulle, spectroscopie infrarouge et méthode de Boehm.

1.1. Dosage de Boehm :

Des mesures ont été effectuées selon la méthode de Boehm [47] pour déterminer les quantités de groupements basiques et acides de surface, et plus précisément pour ces derniers la proportion de groupements phénols, lactones et carboxyliques.

On rappelle que la quantité de sites acides est calculée en considérant que NaHCO_3 dose uniquement les fonctions acides carboxyliques, Na_2CO_3 les fonctions acides carboxyliques et les fonctions lactones et enfin NaOH l'ensemble des fonctions acides.

Les quantités des groupements fonctionnels sont reportées dans les histogrammes suivants :

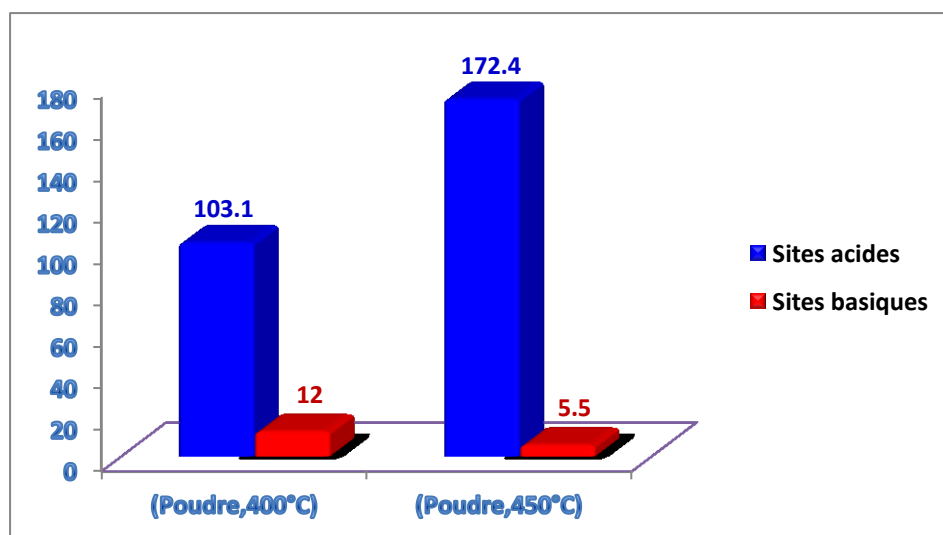


Figure N°10 : Histogramme représentant le nombre de sites acides et basiques du charbon actif poudre de pneus activé à la température 400 et 450°C.

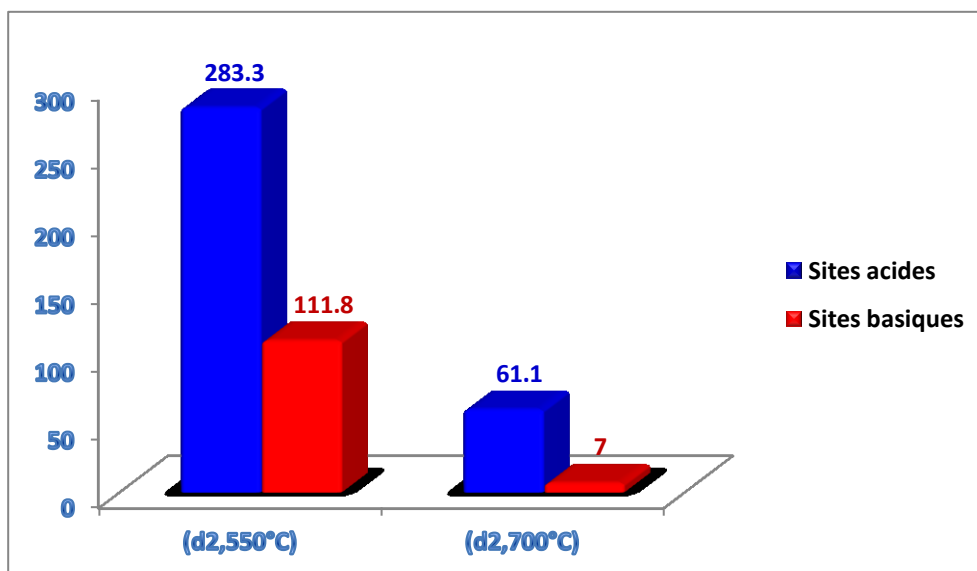


Figure N°11 : Histogramme représentant le nombre de sites acides et basiques du charbon actif pneus de diamètre 2mm activé à la température 550 et 700°C.

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.

Les résultats du dosage de Boehm nous permettent de constater que les teneurs des fonctions acides sont beaucoup plus importantes que celles des fonctions basiques pour tous les différents charbons actifs utilisés.

1.2. Titrage de masse (PZC) :

Le point de charge nulle se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un charbon et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter. Si à la fois le charbon et la molécule de polluant sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et explique une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée [48].

Les valeurs ci-après (figure N°12) ont été obtenues selon les procédures expérimentales et les calculs présentés dans le chapitre IV.

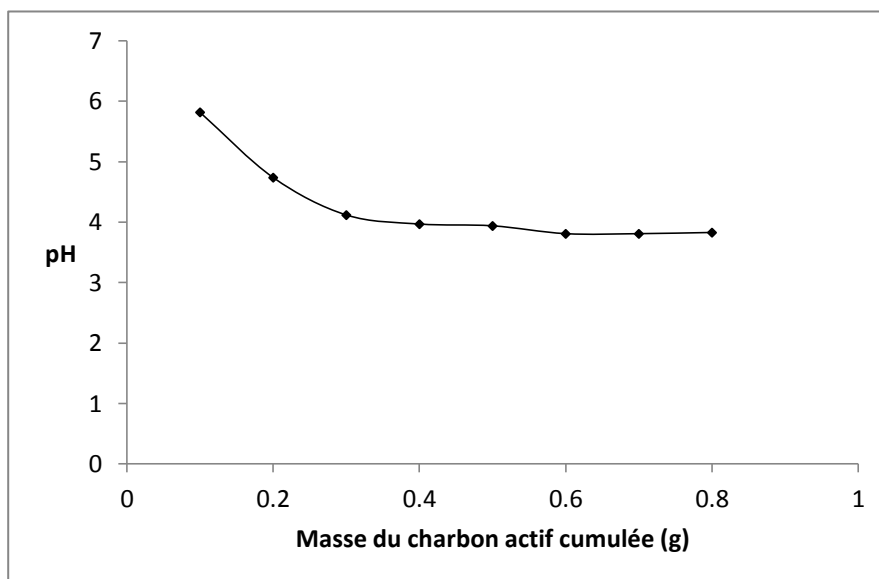


Figure N°12 : Courbe de variation du pH en fonction de la masse cumulée

Le titrage de masse vient confirmer les résultats révélés par le dosage de Boehm. Les valeurs des pH en fonction de la masse cumulée des charbons se stabilisent à une valeur fixe (3,83) dite le point de charge nulle, ce qui lui confère la propriété acide.

À cause de l'adsorption spécifique d'ions, la charge de surface effective d'un solide peut en effet varier. Un modèle simplifié de la surface représentée comme amphotère permet de mieux comprendre cette évolution de pH. Si le pH initial de la solution est inférieur au pH_{PZC} du charbon, ce dernier va (charger positivement) consommer des protons de la solution qui deviendra moins acide. Dans le cas inverse (notre cas), le charbon actif va céder ses protons à la solution qui deviendra plus acide.

La plupart des auteurs s'accordent pour conclure à une diminution du pH_{PZC} lorsque la teneur en oxygène des charbons augmente [49], [50], [51], ce qui tendrait à confirmer que l'acidité des charbons est plutôt liée aux fonctions oxygénées de surface.

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [52]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, et diminuer l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [53].

1.3. La spectrométrie Infra Rouge à Transformées de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de mettre en évidence différents groupements fonctionnels, mais cette technique reste qualitative.

Nous avons déterminé les spectres pour tous les charbons activés (activation chimique) et par l'agent chimique (acide phosphorique), ces derniers sont illustrés par les figures : 13, 14, 15 et 16.

L'examen de ces courbes montre une bande large entre 400 et 4000 cm^{-1} , qui résulte un chevauchement des différents pics :

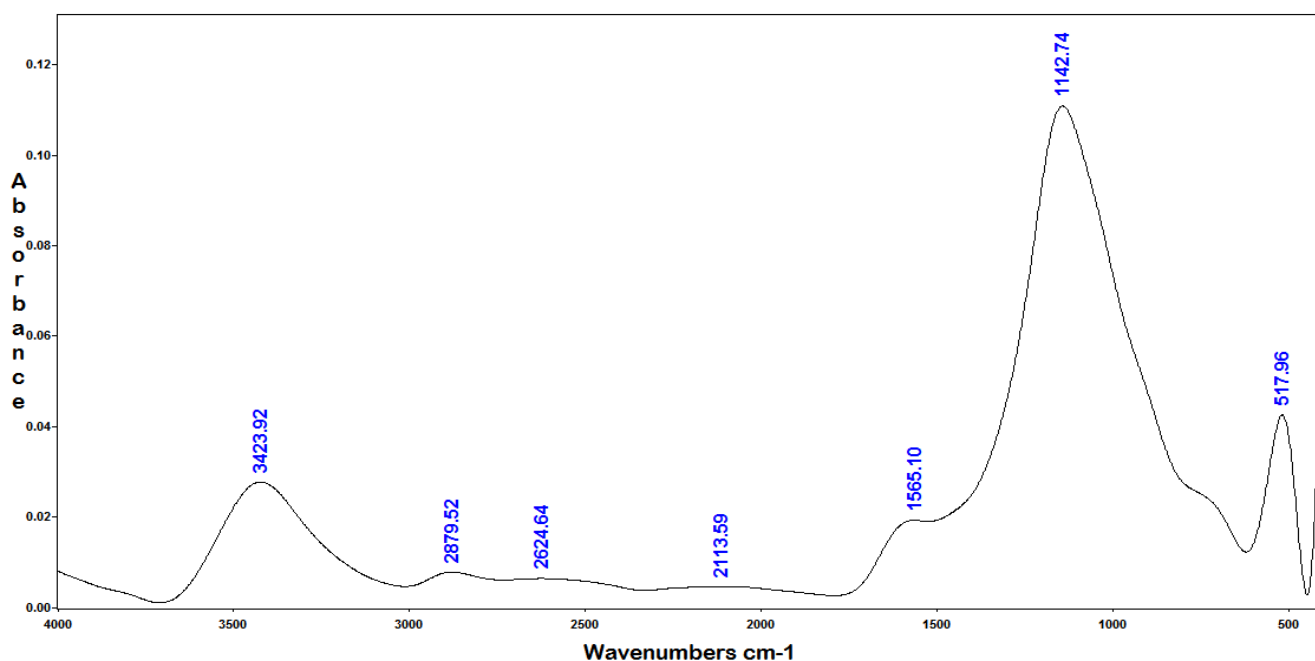


Figure N°13 : Spectre infrarouge du CA (poudre, 400°C)

La poudre du charbon activée à 400°C montre des petites bandes à 2650 cm^{-1} attribuables à la vibration de la liaison C-H. Et une petite bande à 1565 cm^{-1} qui correspond aux groupements du type Quinones.

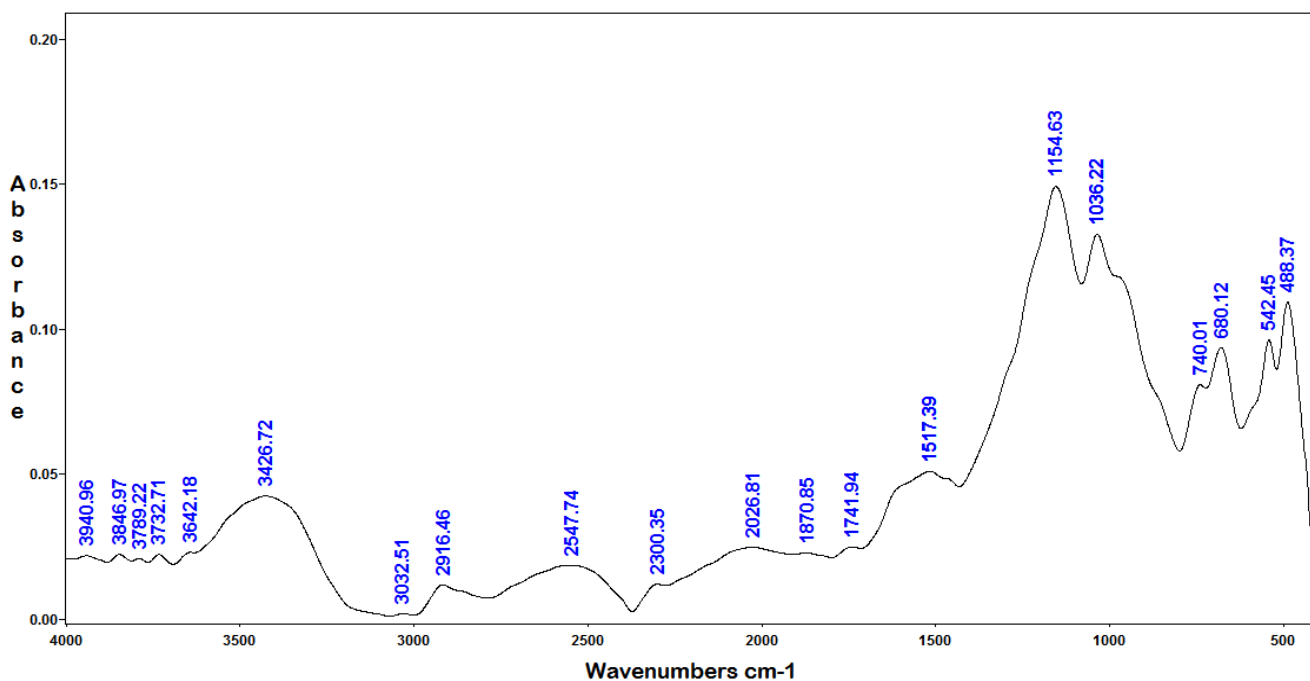


Figure N°14 : Spectre infrarouge du CA (poudre, 450°C)

Et celle activée à 450°C montre aussi des petites bandes à 2650 cm⁻¹ attribuables à la vibration de la liaison C-H.

Il apparait plusieurs bandes attribuables à la vibration de la liaison C-O dans les éthers et les halogénures C-I.

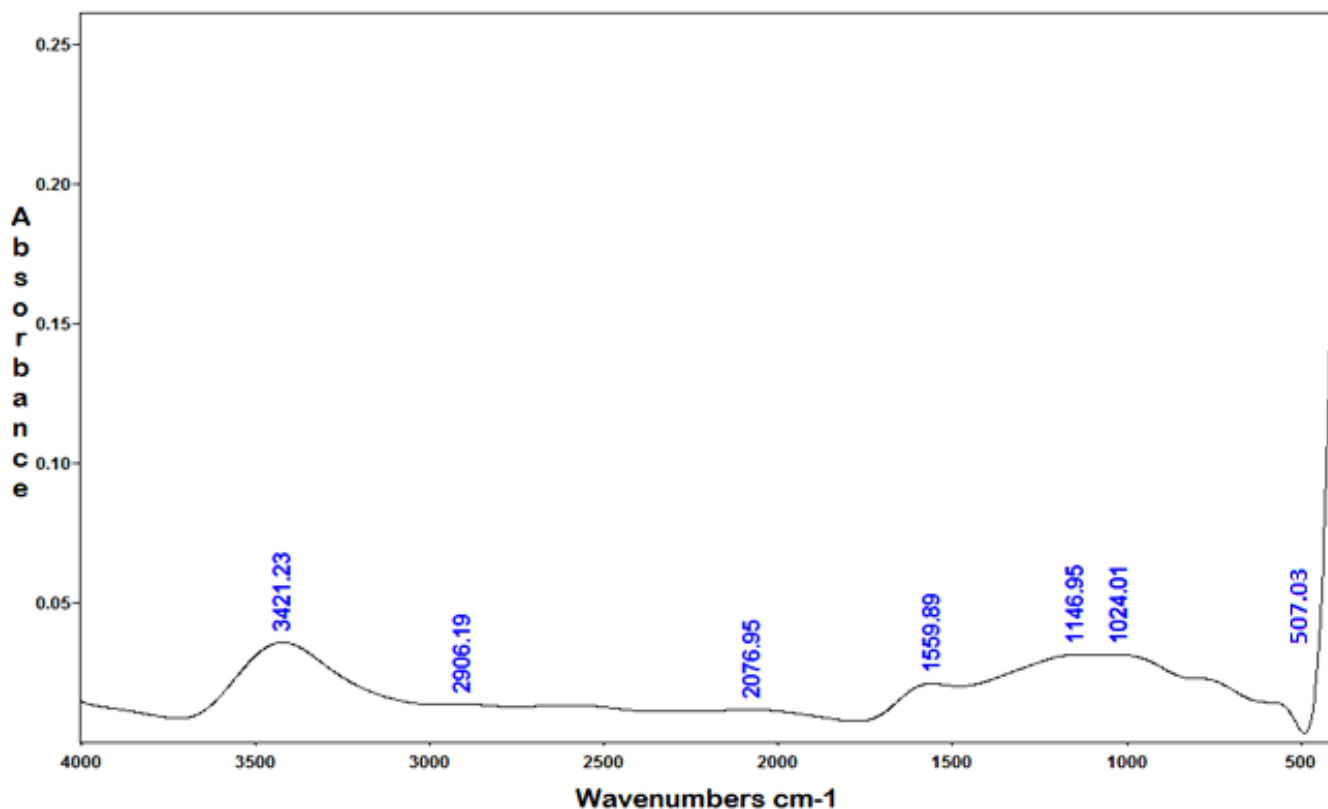


Figure N°15 : Spectre infrarouge du CA (d2, 550°C)

On remarque pour le charbon de diamètre 2 mm activé à 550°C des liaisons du type quinones et la liaison C-O dans les éthers.

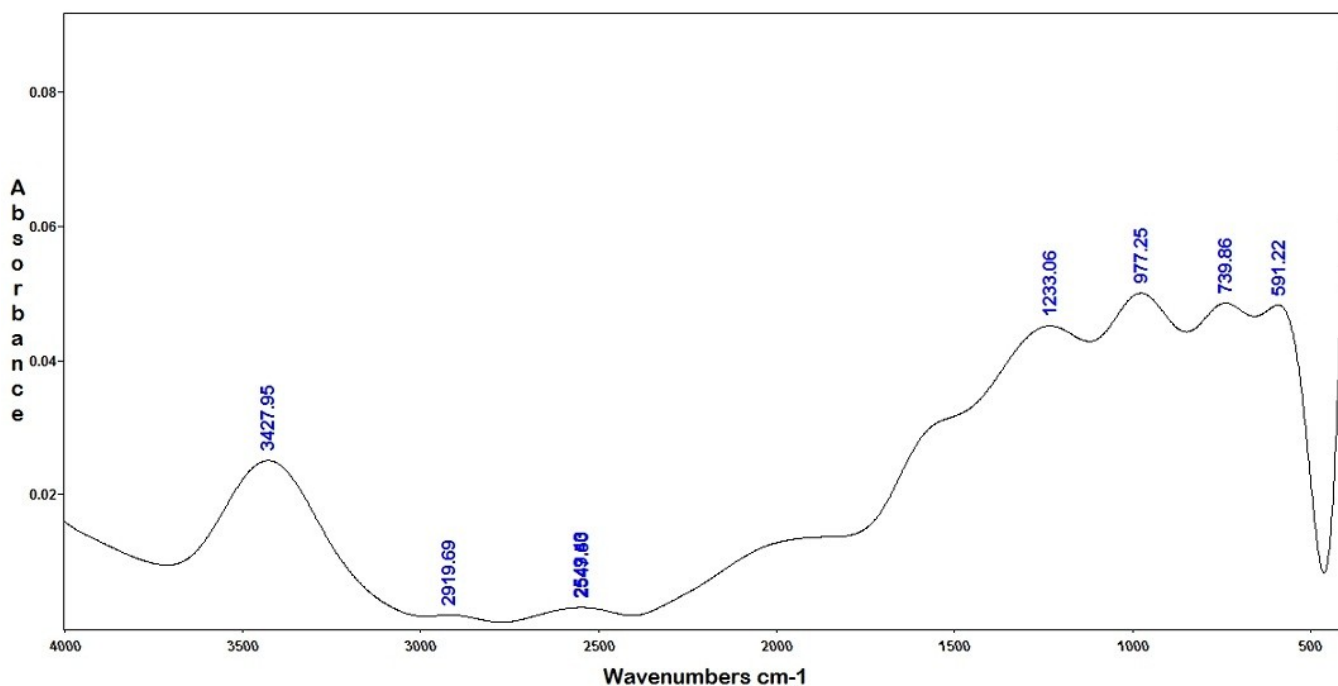


Figure N°16 : Spectre infrarouge du CA (d2, 700°C)

Et celui activé à 700°C, on observe deux bandes à 591 et 740 cm^{-1} qui correspondent respectivement au groupement halogénure C-I et sulfonique C=S.

L'interprétation de tous les spectres est compliquée du fait que plusieurs groupements absorbent dans la même longueur d'ondes, donc chaque bande peut inclure la contribution de divers groupements fonctionnels.

Tous les charbons montrent des larges bandes d'absorption à environ 3430 cm^{-1} attribuable à la vibration de la liaison OH, et plusieurs bandes dans le domaine (1000-1280) qui correspondent aux groupements phénoliques et les alcools.

La bande à 500 cm^{-1} se trouvant sur tous les charbons, est attribuable à la vibration de la liaison P-OH, ceci suggère qu'une petite quantité de l'acide phosphorique a été emprisonnée dans le charbon pendant l'activation.

Tous les spectrographes obtenus après l'analyse dévoilent la présence de plusieurs bandes correspondant aux groupements fonctionnels carboxyliques ce qui procure à tous les charbons actifs utilisés un caractère acide.

Lors de l'activation, ces fonctions oxydées (sites actifs) se forment à la surface des charbons [54].

Les charbons actifs prennent un caractère acide quand ils sont exposés à de l’oxygène ou à des oxydants tels que le peroxyde d’hydrogène, l’acide nitrique ou à des mélanges d’acides phosphoriques entre 200 et 700°C [54]. L’aromatisation progressive du matériau rend possible la perte d’une grande partie des groupes fonctionnels au fur et à mesure que la température de l’activation augmente.

La nature chimique de la surface est fortement influencée par la température d’activation.

1.4. La diffraction des rayons X :

Afin d’identifier les phases cristallisés de nos catalyseurs, nous avons effectué la diffraction des rayons X sur les catalyseurs suivants : le charbon actif en poudre activé à 450°C et le charbon actif de diamètre 2mm activé à 550°C.

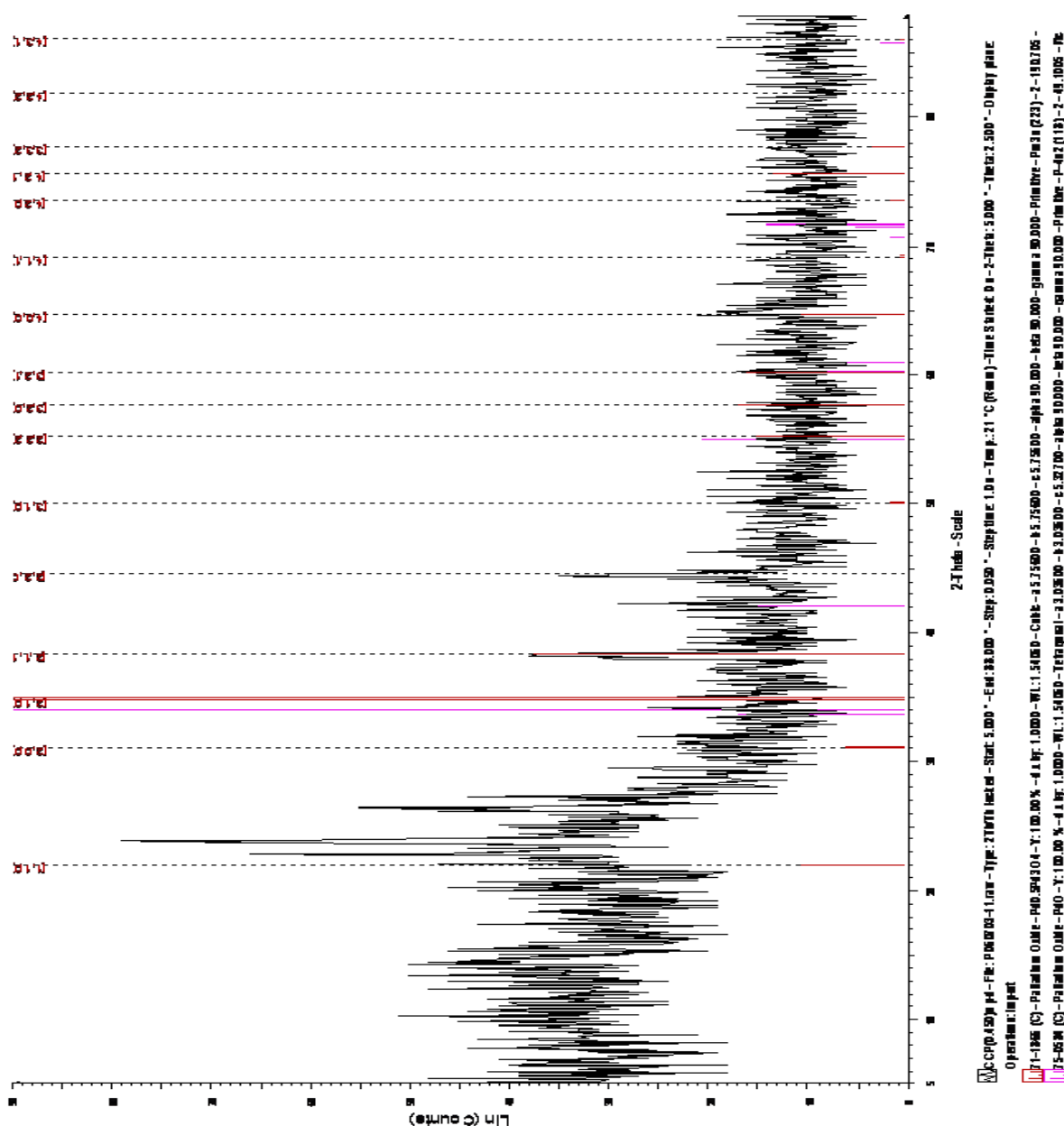


Figure N°17 : Spectre de diffraction du CA (poudre, 450°C)

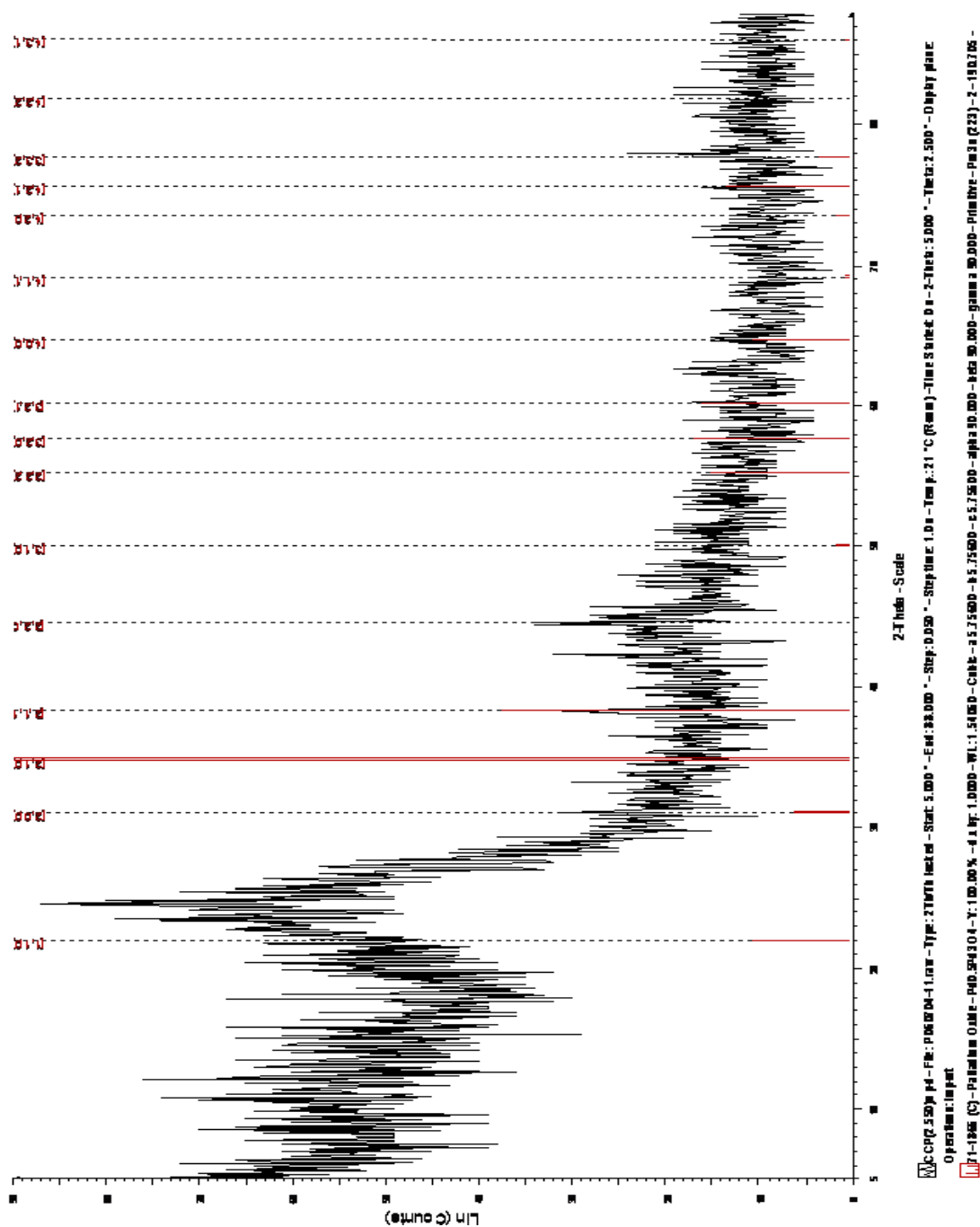


Figure N°18 : Spectre de diffraction du CA (d2, 550°C)

Les figures 17 et 18 représentent les spectres de la diffraction des rayons X représenté en intensité en fonction de 2θ .

Les diffractogrammes de nos charbons actifs (poudre à 450°C et diamètre 2 mm à 550°C) ont les caractéristiques d'un solide amorphe.

Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

Les espèces cristallisées détectées à la surface de ces charbons actifs sont $\text{PdO} \cdot 5\text{Pd}_3\text{O}_4$ et PdO à l'état oxydé.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le degré d'oxydation passe de l'état (0) à l'état (+3) pour le $\text{PdO} \cdot 5\text{Pd}_3\text{O}_4$ ainsi pour le deuxième il passe de (0) à (+2) ce qui signifie que notre métal le palladium est très actif confirmé par les résultats.

D'après les recherches étudiées dans ce sens ont montré que les états d'oxydation usuels du palladium sont 0, +1, +2 et +4. Bien qu'à l'origine on pensait que certains composés contenaient du Pd(III), bien qu'aucune preuve n'ait jamais justifié l'existence du palladium au degré d'oxydation +3. Par la suite, de nombreuses études par diffraction des rayons X ont montré que ces composés contenaient un dimère de palladium (II) et de palladium (IV) à la place.

2. Les tests catalytiques :

Parmi les différents polluants constituant les effluents industriels, le toluène qui est parmi les composés chimiques fréquemment rencontrés, du fait de son utilisation dans divers secteurs d'activité (pétrochimie, pharmacie, etc.).

Ce composé est toxique, difficilement biodégradable, et constitue un groupe de polluants prioritaires toxiques.

Le procédé d'oxydation catalytique par l'oxygène consiste à oxyder le toluène, par mise en contact avec un agent oxydant (air, oxygène) en phase liquide. Le procédé a lieu à des pressions élevées, pour augmenter la solubilité de l'oxygène dans la solution aqueuse et pour garder l'eau dans la phase liquide.

Afin d'améliorer l'efficacité du traitement et diminuer les conditions opératoires de fonctionnement, des catalyseurs peuvent être introduits dans le réacteur, dans notre cas le palladium déposé sur charbon actif.

L'influence des fonctions de surface sur l'activité des charbons est donc relativement complexe et ce d'autant plus que ces charbons subissent eux-mêmes des transformations, à la fois chimiques et morphologiques, au cours de l'oxydation catalytique.

L'objectif de cette partie est d'évaluer les performances de différents catalyseurs pour l'oxydation de toluène.

2.1. Choix du solvant :

Afin de choisir le meilleur solvant pour le réactif « Toluène » qui est une substance très réactif, plusieurs solvants tels que : les alcools, les oléfines, les paraffines ont été testés. Tous ces produits ont réagi avec le toluène.

Le méthanol a prouvé une grande stabilité vis-à-vis du toluène. Le méthanol présente l'avantage d'être un solvant polaire [3].

2.2. Variation de la concentration du toluène :

Pour réaliser les études sur l'effet de la nature du métal, de la taille des particules du support et encore la température d'activation sur l'oxydation du toluène, les conditions opératoires ont été les suivantes :

- Pression en O₂ de 1,4 bar.
- Température de 30°C.
- La masse du catalyseur de 1g.

Le suivi de la réaction catalytique a été réalisé par analyse des prélèvements effectués au cours du temps par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

2.3. La courbe d'étalonnage :

Nous avons préparé des solutions étalons à différentes concentrations du toluène (0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.15M, 0.2M, 0.25M, 0.3M) dans le méthanol ; le tracé de courbe concentration en fonction de la surface est présenté par la figure N°19.

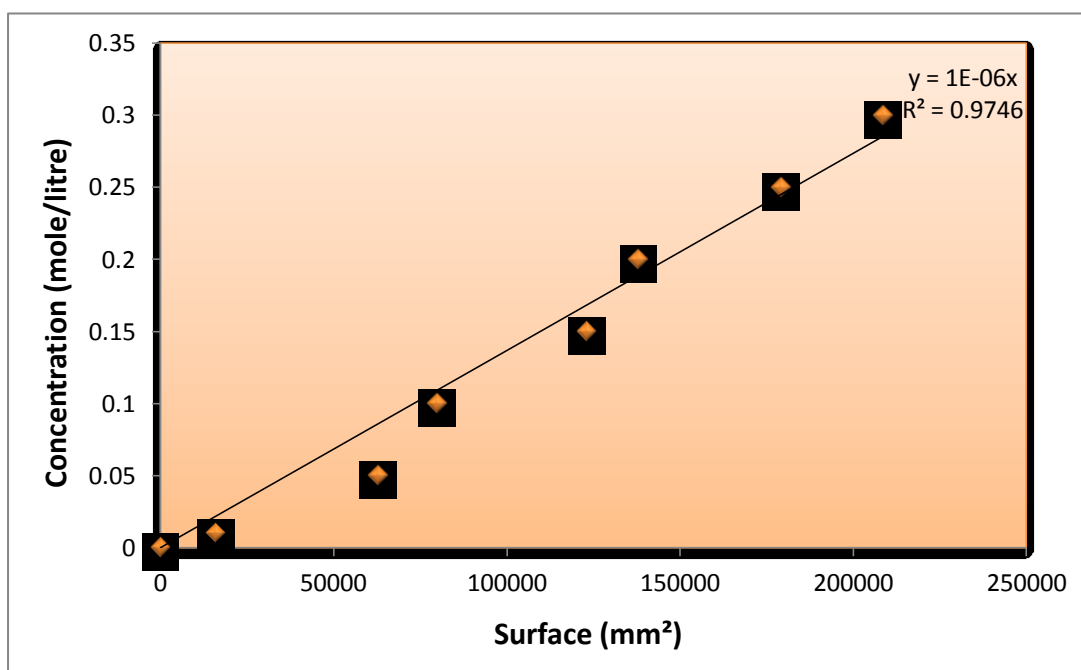


Figure N°19 : Courbe d'étalonnage du toluène dans le méthanol à différentes concentrations en fonction de la surface.

La figure N°20 représente la variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les réactions d'oxydation en présence des deux catalyseurs Pd/C activés à 400°C et 450°C en poudre.

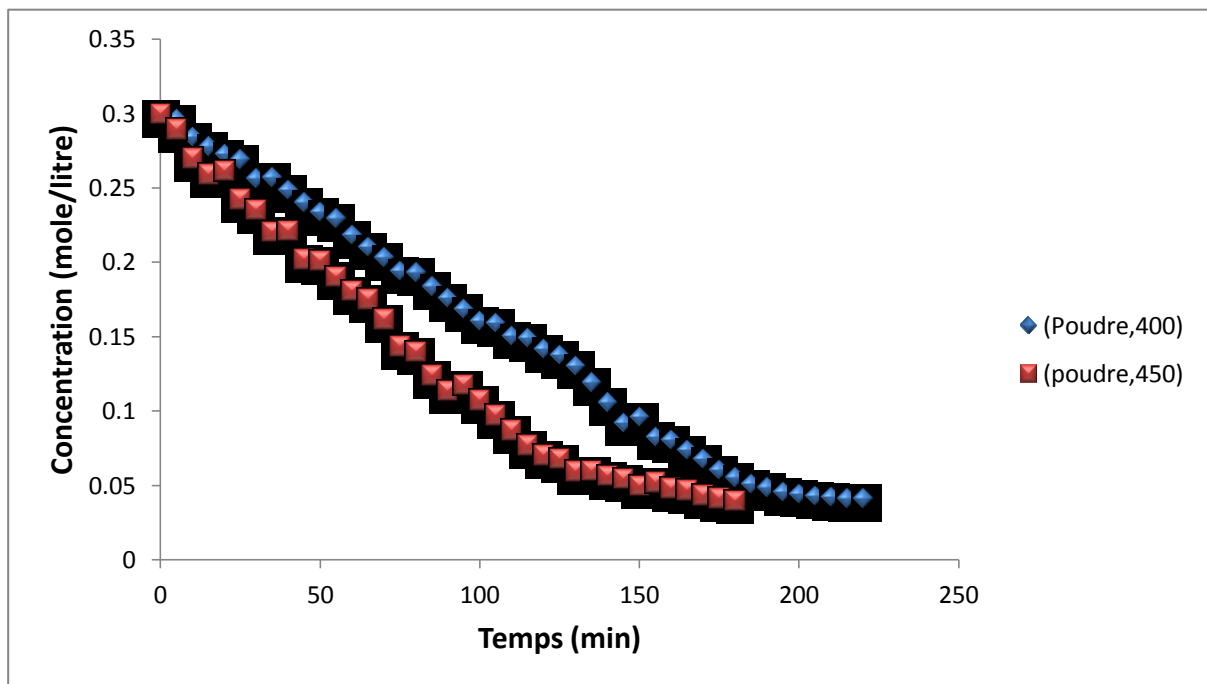


Figure N°20 : Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Pd/CA, poudre de pneus, T (400 et 450°C).

D'après cette figure, et avant les 25 minutes, nous observons une faible diminution de la concentration du toluène pour les deux charbons actifs, mais après 30 minutes nous remarquons une diminution plus rapide de cette concentration pour le charbon activé à 450°C que le charbon activé à 400°C au bout de trois heures.

Nous concluons que le catalyseur palladium déposé sur charbon actif (poudre activée à 450°C) donne de meilleurs résultats qu'à 400°C, avec une diminution de la concentration du toluène jusqu'à 0,04 mol/l

La figure N°21 représente également la variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les réactions d'oxydation en présence des deux catalyseurs Pd/C activés à 550°C et à 700°C de diamètre 2mm.

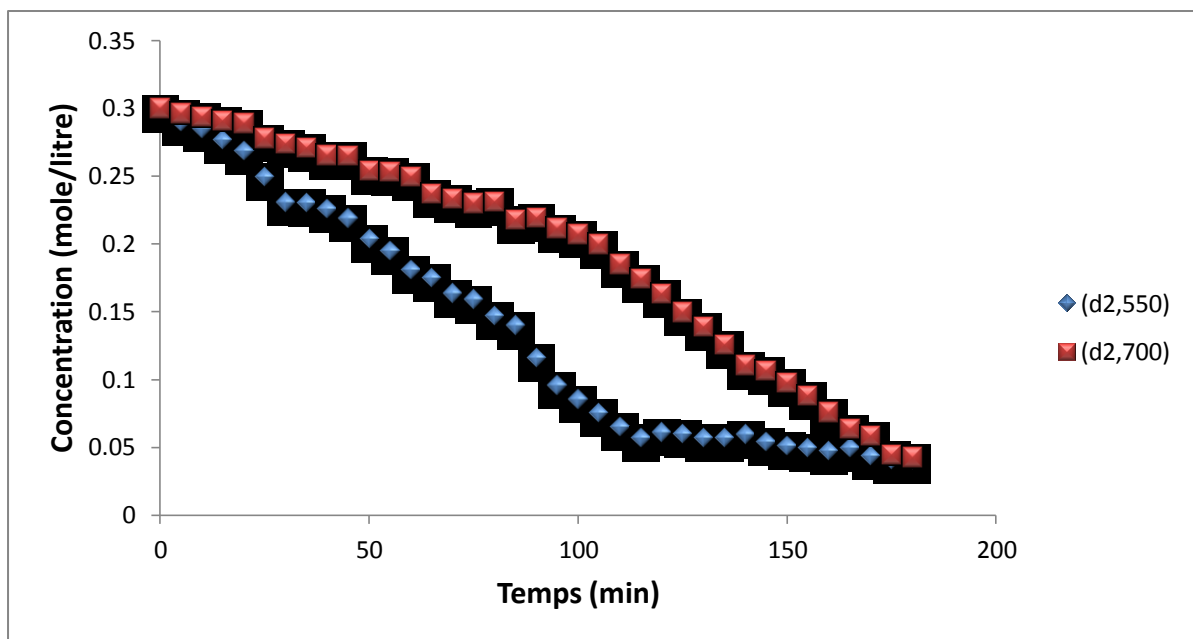


Figure N°21 : Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Pd/CA, diamètre 2mm, T (550 et 700°C).

Cette figure montre une nette diminution de la concentration du toluène à la température 550°C qu'à 700°C.

L'activation du précurseur à 400°C n'est pas suffisante pour la pyrolyse de celui-ci pour qu'il soit plus actif pour la décomposition du toluène. Les charbons activés à 400°C et 700°C présentent la même évolution de la concentration au cours du temps. Dans la gamme de température 450 et 550°C la diminution nette de la concentration du toluène en fonction du temps est beaucoup plus importante donc nous pouvons affirmer qu'à cette température d'activation est la plus adéquate pour la décomposition du toluène.

Avec l'augmentation de température d'activation, l'élimination du toluène augmente de manière significative, ce qui indique une augmentation de l'oxygène de surface.

À partir des chromatogrammes obtenus pour chaque prélèvement, nous pouvons donc identifier la nature des produits présents grâce à leur temps de rétention. Par ailleurs, l'aire de chaque pic est proportionnelle à la quantité de produit. L'évolution de la composition du milieu réactionnel peut ainsi être connue.

Pour chaque échantillon, on calcule le taux de conversion correspondant au pourcentage molaire de réactif converti lors de la réaction par l'expression suivante :

$$\text{conversion} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \text{ exprimé en \%}$$

2.4. Taux de conversion :

L'évolution de la conversion du toluène en fonction du temps pour la poudre du charbon actif et les grains de diamètre 2mm est reportée sur les figures 22 et 23 respectivement :

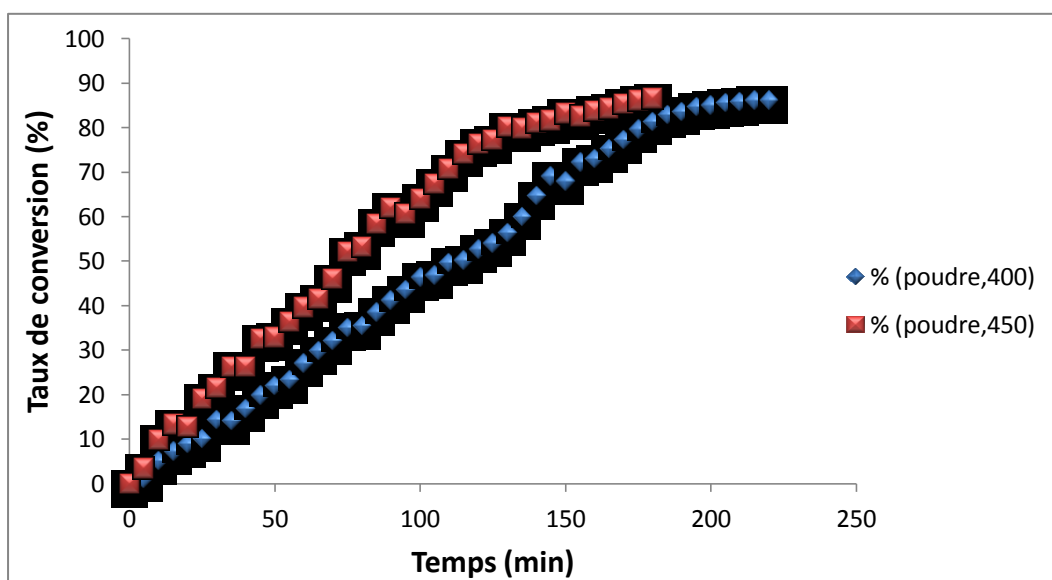


Figure N°22 : Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Pd/CA, poudre de pneus, T (400 et 450°C).

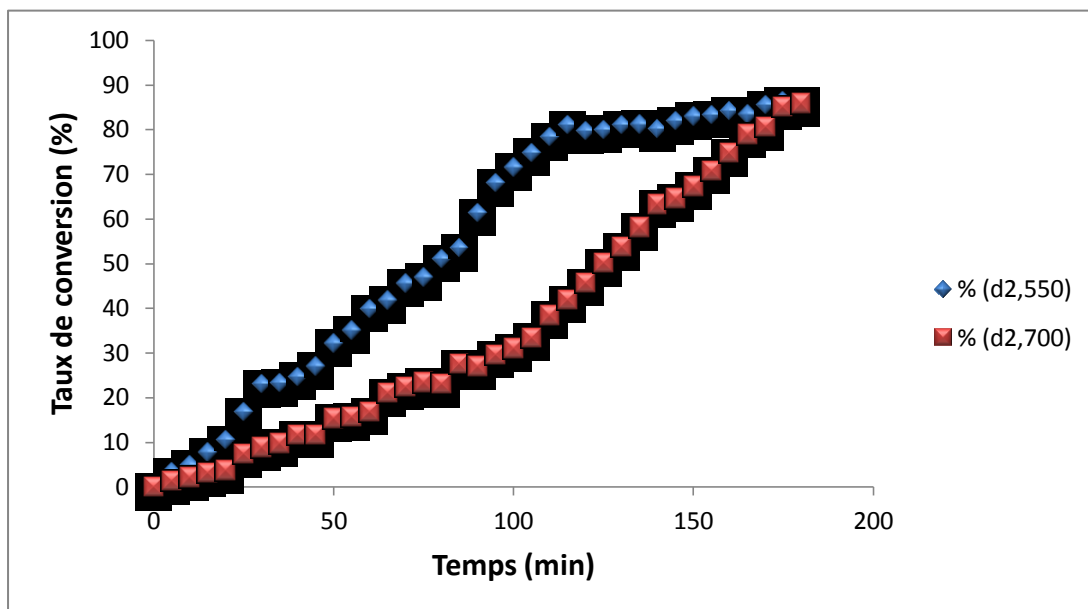


Figure N°23 : Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Pd/CA de diamètre 2mm, T (550 et 700°C).

Les résultats montrent un pourcentage de 86% après un temps de réaction de 3 heures compte tenu de la température d'activation et la granulométrie du charbon actif.

Les résultats indiquent aussi un pourcentage important de conversion du polluant de l'ordre de 86,64% après un temps de 180 minutes pour la poudre de pneu à 450°C qu'à 400°C, et de 86,49% pour les particules de diamètres 2mm à 550°C qu'à 700°C.

Ces résultats sont une confirmation des résultats des concentrations du toluène. Les courbes présentent une forme en S et se découpe en trois phases. Il apparaît que pendant les 25 premières minutes de réaction, période pouvant correspondre à la diffusion des réactifs, la cinétique est lente. Il semble donc qu'un temps d'amorçage est nécessaire puis la cinétique s'accélère. Enfin, on observe une diminution de la vitesse de réaction lorsque la conversion avoisine les 80% car la diffusion inverse du produit peut devenir limitante.

Par comparaison, on observe que les catalyseurs activés à 450°C et 550°C présentent une cinétique plus rapide. En effet, le temps de la réaction (lorsque la conversion est de 86%) est de 180 minutes pour les charbons pyrolysés à 450°C et 550°C.

2.5. Dosage de CO₂ :

À chaque palier de temps, des échantillons ont été analysés pour suivre la formation du CO₂. L'évolution de la production de CO₂ en fonction du temps est présentée sur les figures suivantes :

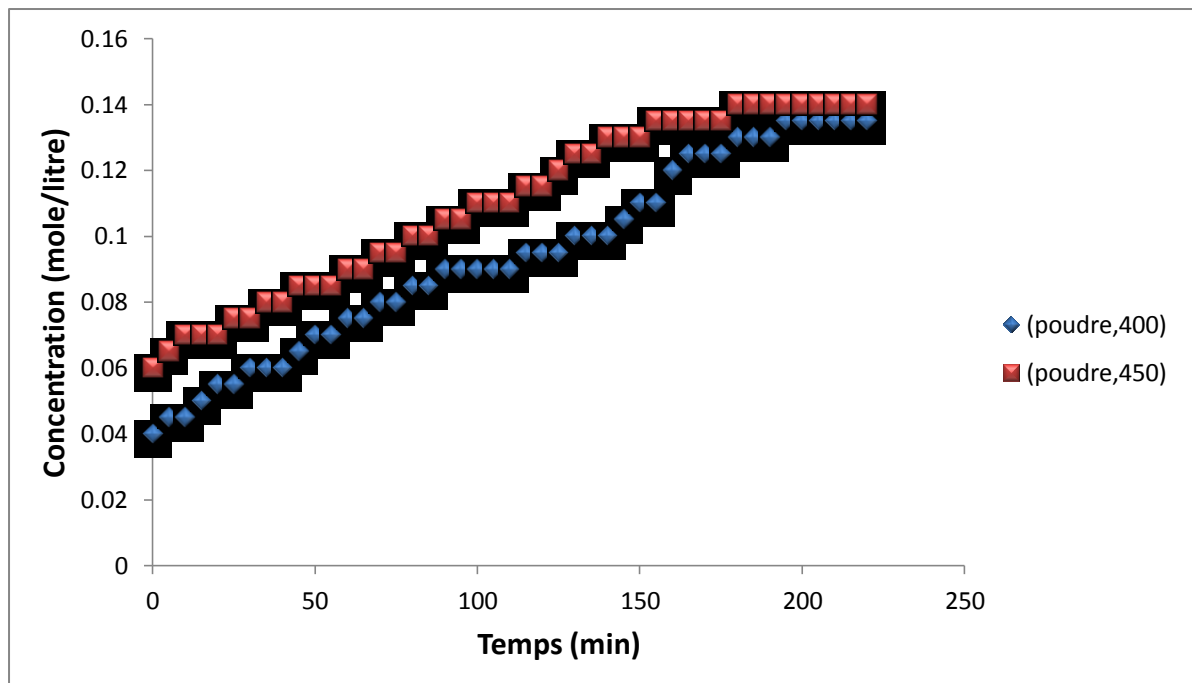


Figure N°24 : Variation de la concentration du CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur Pd/CA poudre, T (400 et 450°C).

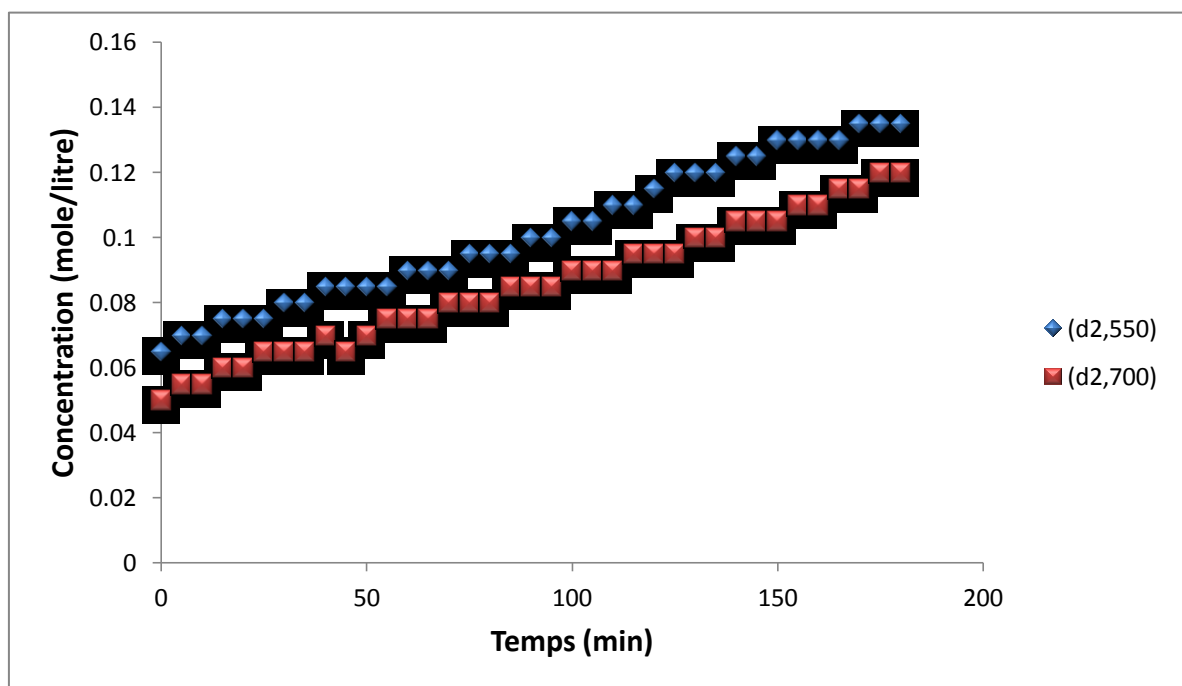


Figure N°25 : Variation de la concentration du CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur Pd/CA de diamètre 2mm, T (550 et 700°C).

Le dosage de CO₂ nous donne des valeurs qui confirment les résultats obtenus par la chromatographie en phase gazeuse, l'augmentation de la teneur de CO₂ est bien distinguée sur les courbes ce qui explique que le toluène s'oxyde en CO₂ et H₂O.

On constate que les catalyseurs activés à 450°C et 550°C, sont plus actifs. Ils permettent une cinétique plus rapide que celle obtenue pour les catalyseurs activés à 400°C et 700°C.

3. INTERPRÉTATIONS :

Toutes les figures montrent la variation de la concentration du toluène en phase liquide. Nous observons une diminution de cette concentration lors de la réaction d'oxydation.

Les échantillons prélevés sont analysés en chromatographie en phase gazeuse, pour évaluer les variations de concentration du polluant.

Pour que les réactions d'oxydation aient lieu, il faut tout d'abord que les espèces à oxyder s'adsorbent sur le catalyseur mais également que le métal puisse changer de degré d'oxydation.

La granulométrie du charbon actif joue aussi un rôle très important pour le bon déroulement de notre réaction, ce qui confirme les résultats obtenus que la poudre est préférable que les grains. Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide.

L'utilisation d'un support permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs. Pour cela, l'une des contraintes fixées est d'assurer une dispersion maximale des espèces actives, selon la réaction ciblée, à la surface externe ou interne du support.

Il est donc possible de classer nos catalyseurs suivant la granulométrie et la température d'activation du charbon actif de l'ordre suivant :

CA en poudre activé à 450°C > CA en grains de diamètre 2mm activé à 550°C > CA en poudre activé à 400°C > CA en grains de diamètre 2 mm activé à 700°C.

Les résultats montrent que les métaux nobles supportés sur le charbon actif à base des pneus activent considérablement l'oxydation du toluène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bayle S., « Traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils par oxydation biologique : approche écologique des communautés microbiennes » n° 106, (Juin 2005), 7-14.
- [2] Barbati S., « Application de l'oxydation par voie humide à la destruction du prion de l'ESB », (2008).
- [3] Ben Brahim F., Rahmoun A., « Oxydation catalytique totale des composés organiques volatils en phase liquide sur catalyseur /C » (2009), p 2.
- [4] Beauchet R., « Oxydation catalytique de divers composés organiques volatils (COV) à l'aide de catalyseurs zéolithiques », (2008), p 11.
- [5] Helene M. Université de Paris. « Analyse des composés organiques volatils et leur réglementation ». (Mars 2003), 36-37.
- [6] Le Cloirec P., « COV (composés organiques volatils). Les techniques de l'ingénieur », G 1835, (2004).
- [7] Chadha N., and Parmele C. S., « Minimize emissions of air toxics via process changes », (1993), Chem. Eng. Prog., 89, (1), p 37.
- [8] Mousel M., « La réglementation grand-ducale relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils et les exigences en matière d'établissements classés », EXP-321A-COV-220703, (2003), 20-31.
- [9] Troussier F., « Évolution spatio-temporelle des teneurs en composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine et contribution de leurs sources », (2006), p 15.
- [10] Touati M. « Étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires :(n-heptane + xylène + méthanol), (n-heptane + toluène+ méthanol), (n-heptane + xylène + sulfolane) et (n-heptane + toluène + sulfolane) », mémoire online.
- [11] <http://fr.wikipedia.org/wiki/tolu%C3%A8ne>
- [12] Fiche toxicologique FT 74, INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), édition 2008.
-

-
- [13] Couderc G., « Contribution l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », (2002), p 14.
- [14] Somsaluay S., « Oxydation catalytique en voie humide du phénol sur charbon actif », (2005).
- [15] Guil K., « Charbon actif, l'adsorption moléculaire », (2004).
- [16] Wanquer G. P. et Tambouze P., « Le raffinage du pétrole : procédés de séparation », (1992).
- [17] Antony K., « Le charbon actif comment ça marche », (2004).
- [18] Manole Creangă C., « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique » n°2479, (2007) 15-41.
- [19] Bouchenafa N., « Préparation de charbon actif à partir de noyaux de dattes ; caractérisation et application comme support catalytique au Pd dans la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène en phase liquide » (2005), 9-15.
- [20] [http://www.toutsurlamoto.com/le pneumatique.htm](http://www.toutsurlamoto.com/le_pneumatique.htm)
- [21] Zabaniotou A., Madau P., Oudenne P.D., Jung C.G, Delplancke M.-P, Fontana A., « Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H₂O–CO₂ mixture », J. Anal. Appl. Pyrolysis 72 (2004) 289–297.
- [22] <http://www.manuel-automobile.com/articles-auto/dossiers-conseils/S-321-composition-d-un-pneu-automobile.php>
- [23] <http://www.Allopneus.com/conseils-pneus/tourisme-4x4-camionnette/constitution-pneumatique.php>
- [24] Ordonnance du 10 décembre 1990 sur le traitement des déchets (OTD; RS 814.600).
- [25] Pierre Le Cloirec, « Les composés organique volatils dans l'environnement » Technique et documentation 1998, 441-442.
- [26] Barka N., « Étude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif », (2004), p 6.
- [27] Ayral C., « Élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif » (2009), 14-18.
-

-
- [28] Ben Ederi A., Cocco G., Pinna S., « Crystallite size effect of Pd/charcoal catalysts for benzene hydrogenation », *React Kint. Catal. Let.* (1980), 291.
- [29] Dulucq S., Lancon B. « Oxydation des effluents de l'industrie textile » (2004).
- [30] Foulloux P., Goupil D., Blanc B. and Richard D., « Preparation of catalysts V », (1991).
- [31] Moreno-Castilla C., Porcel-Jimenez A., Carasco-Marin F., Ultra-Hidalgo E., « Pt/carbon catalysts : effect of pretreatment on the dispersion and morphology of the Pt particulars, on their capacity to chemisorb H₂ and on the H₂/N-C₄H₁₀ reaction » *j. molec cata vol.66*, (1991), 329.
- [32] Hegenbenberger E., Wu N.L., Philips J., « Evidence of strong interaction between iron particles and an activated carbon support », *j. phys. Chem*, vol. 91, (1987), 5067-5071.
- [33] Leon y leon C. A., thèse de doctorat, the Pennsylvania State University, (1993).
- [34] Card R. J, Schemitt J.L., and Simpson J.M., « Palladium-carbon hydrogenolysis catalyst: The effect of preparation variables on catalytic activity » *j catal*, vol. 79, (1983), 13-20.
- [35] Torre T., Arico A.S., Alderucci V., Antonucci V. and Giordano N., «Analysis of the surface acide-base characteristics of Pt/C catalysts for phosphoric acid fuel cells », *App. Catal. A*, vol. 114, (1994), 257-272.
- [36] Radovic L.R. and Sudhakar C., « Introduction to carbon technologies », university of Alicante press, Alicante, Spain, (1996).
- [37] Andrezzi R., Caprio V., and Insola A., « Advanced Oxidation Process (AOP) for water purification and recovery », (1999), 51-59.
- [38] Somsaluay S., « I-Aromatisation de n-hexane et d'essence sur zéolithe ZSM-5
II- Oxydation catalytique en voie humide du phénol sur charbon actif », (2005).
- [39] Meljac L., « Étude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées
Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure
d'hydrogène », (2004), 22-24.
- [40] Chott M., «préparation de charbon actif à partir de noyaux d'olives -application comme support catalytique dans la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène- », (2008), p 47.
-

-
- [41] Khelifi A., Temdrara L., Addoun A., « Effet de la texture poreuse et de la structure chimique sur l'adsorption du bleu de méthylène par des charbons actifs oxydes », *J.Soc.Alger.Chim.*, 2009, 19(1), 13-25.
- [42] Skoog H. N., « Principe d'analyse instrumentale », Ed. De Boek université, (2003).
- [43] Campesi R., « Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites poreux/métaux-alliages », (2008), 46-51.
- [44] A. Zabaniotou, P. Madau, P.D. Oudenne, C.G. Jung, M.-P. Delplancke, A. Fontana; Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H₂O–CO₂ mixture. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (2004) 289–297
- [45] Edward L.K. Mui, Danny C.K. Ko, Gordon McKay, Production of active carbons from waste tyres—a review. *Carbon* 42 (2004) 2789–2805.
- [46] G. Lopez, M. Olazar, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao. “Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008.
- [47] Boehm HP. 1966. Chemical identification of surface groups, vol. 16, p. 179–274. Dans Eley DD, Pines H, Weisz (éd.), *Advances in catalysis*. Academic Press, New York.
- [48] Franz M, Arafat HA, Pinto NG. 2000. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon* 38: 1807-1819.
- [49] 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. *Carbon* 37: 1215-1221.
- [50] Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F. 1988. *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York.
- [51] Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, 1215-1221.
- [52] Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40, 2085–2100.
-

- [53] Y. GUO, D. A. ROCKSTRAW (2006), Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. Carbon 44, 1464 – 1475
- [54] LISOVSKII, A., SHTER, G.E., SEMIAT, R. et AHARONI, C. (1997) Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid : II. Effect of preheating on the adsorption properties. Carbon 35 (10-11) : 1645-1648.
-

ANNEXE

RÉSULTATS PRATIQUES :

- Caractérisation du charbon actif :

◆ Dosage de Boehm :

Tableau 1 : Résultats obtenus par dosage de Boehm

	(Poudre, 400°C)	(Poudre, 450°C)
Sites acides	103.1	172.4
Sites basiques	12	5.5

	(d2, 550°C)	(d2, 700°C)
Sites acides	283.3	61.1
Sites basiques	111.8	7

◆ Titrage de masse :

Tableau 2 : Résultats obtenus par PZC

Masse rajoutée (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
pH	5,82	4,74	4,12	3,97	3,94	3,81	3,81	3,83

- Tests catalytiques :

Tableau 3 : Variation de la concentration en fonction du temps pour la poudre à 400°C

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
C	0.3	0.296	0.284	0.278	0.272	0.269	0.256	0.257	0.249	0.240	0.233
55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110
0.229	0.218	0.210	0.203	0.194	0.193	0.184	0.176	0.169	0.160	0.159	0.150
115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170
0.149	0.141	0.137	0.130	0.119	0.105	0.092	0.096	0.083	0.081	0.074	0.068
175	180	185	190	195	200	205	210	215	220		
0.060	0.055	0.051	0.048	0.045	0.044	0.043	0.042	0.041	0.041		

Tableau 4 : Variation de la concentration en fonction du temps pour la poudre à 450°C

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
C	0.3	0.289	0.270	0.259	0.261	0.242	0.235	0.220	0.221	0.202
50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
0.201	0.190	0.180	0.175	0.161	0.143	0.139	0.124	0.113	0.117	0.107
105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155
0.097	0.087	0.077	0.070	0.067	0.059	0.060	0.056	0.054	0.050	0.052
160	165	170	175	180						
0.048	0.046	0.043	0.041	0.040						

Tableau 5 : Variation de la concentration en fonction du temps pour le catalyseur du diamètre 2mm à 550°C

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
C	0.3	0.290	0.285	0.276	0.268	0.249	0.230	0.230	0.225	0.218
50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
0.203	0.194	0.180	0.174	0.163	0.159	0.146	0.139	0.115	0.095	0.085
105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155
0.075	0.065	0.056	0.060	0.059	0.056	0.056	0.059	0.054	0.050	0.049
160	165	170	175	180						
0.047	0.049	0.043	0.040	0.040						

Tableau 6 : Variation de la concentration en fonction du temps pour le catalyseur du diamètre 2mm à 700°C

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
C	0.3	0.296	0.293	0.290	0.288	0.277	0.273	0.270	0.265	0.264
50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
0.253	0.253	0.249	0.236	0.232	0.229	0.230	0.217	0.219	0.211	0.206
105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155
0.199	0.184	0.174	0.163	0.149	0.138	0.125	0.110	0.106	0.097	0.087
160	165	170	175	180						
0.075	0.063	0.058	0.044	0.042						

◆ **Dosage du CO₂ :**

Tableau 7 : Dosage du CO₂ pour le Pd/CA (poudre à 400°C)

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
C	0.04	0.045	0.045	0.05	0.055	0.055	0.06	0.06	0.06	0.065	0.07
55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110
0.07	0.075	0.075	0.08	0.08	0.085	0.085	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170
0.095	0.095	0.095	0.1	0.1	0.1	0.105	0.11	0.11	0.12	0.125	0.125
175	180	185	190	195	200	205	210	215	220		
0.125	0.13	0.13	0.13	0.135	0.135	0.135	0.135	0.135	0.135		

Tableau 8 : Dosage du CO₂ pour le Pd/CA (poudre à 450°C)

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
C	0.06	0.065	0.07	0.07	0.07	0.075	0.075	0.08	0.08	0.085	0.085
55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110
0.085	0.09	0.09	0.095	0.095	0.1	0.1	0.105	0.105	0.11	0.11	0.11
115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170
0.115	0.115	0.12	0.125	0.125	0.13	0.13	0.13	0.135	0.135	0.135	0.135
175	180	185	190	195	200	205	210	215	220		
0.135	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14		

Tableau 9 : Dosage du CO₂ pour le Pd/CA (diamètre 2mm à 550°C)

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
C	0.065	0.07	0.07	0.075	0.075	0.075	0.08	0.08	0.085	0.085
50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
0.085	0.085	0.09	0.09	0.09	0.095	0.095	0.095	0.1	0.1	0.105
105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155
0.105	0.11	0.11	0.115	0.12	0.12	0.12	0.125	0.125	0.13	0.13
160	165	170	175	180						
0.13	0.13	0.135	0.135	0.135						

Tableau 10 : Dosage du CO₂ pour le Pd/CA (diamètre 2mm à 700°C)

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
C	0.05	0.055	0.055	0.06	0.06	0.065	0.065	0.065	0.07	0.065
50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
0.07	0.075	0.075	0.075	0.08	0.08	0.08	0.085	0.085	0.085	0.09
105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155
0.09	0.09	0.095	0.095	0.095	0.1	0.1	0.105	0.105	0.105	0.11
160	165	170	175	180						
0.11	0.115	0.115	0.12	0.12						

◆ **Taux de conversion** :

Tableau 11 : Taux de conversion pour la poudre à 400°C :

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40
%	0	1.141	5.109	7.308	9.03	10.153	14.436	14.192	16.925
45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
19.860	22.008	23.402	27.128	29.830	32.139	35.17	35.544	38.572	41.289
95	100	105	110	115	120	125	130	135	140
43.651	46.368	46.82	49.718	50.239	52.727	54.068	56.419	60.104	64.715
145	150	155	160	165	170	175	180	185	190
69.200	67.918	72.303	72.986	75.300	77.329	79.701	81.410	82.964	83.707
195	200	205	210	215	220				
84.764	85.129	85.602	85.806	86.172	86.192				

Tableau 12 : Taux de conversion pour la poudre à 450°C :

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40
%	0	3.455	9.984	13.474	12.791	19.153	21.575	26.376	26.201
45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
32.646	32.980	36.492	39.671	41.586	46.030	52.146	53.358	58.547	62.044
95	100	105	110	115	120	125	130	135	140
60.673	64.152	67.544	70.861	74.253	76.493	77.38	80.153	79.966	81.202
145	150	155	160	165	170	175	180		
81.76	83.32	82.613	83.93	84.396	85.493	86.248	86.640		

Tableau 13 : Taux de conversion pour le (2 mm à 550°C) :

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40
%	0	3.306	4.93	7.736	10.526	16.82	23.079	23.32	24.736
45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
27.005	32.094	35.082	39.806	41.803	45.593	46.936	51.046	53.423	61.383
95	100	105	110	115	120	125	130	135	140
68.089	71.489	74.878	78.269	81.013	79.698	80.046	81.085	81.135	80.224
145	150	155	160	165	170	175	180		
81.955	83.014	83.383	84.17	83.452	85.476	86.386	86.499		

Tableau 14 : Taux de conversion pour le (2 mm à 700°C) :

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40
%	0	1.287	2.160	3.045	3.683	7.36	8.759	9.773	11.647
45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
11.679	15.348	15.616	16.81	21.015	22.380	23.39	23.006	27.512	26.967
95	100	105	110	115	120	125	130	135	140
29.585	31.028	33.450	38.376	41.912	45.662	50.107	53.739	58.178	63.253
145	150	155	160	165	170	175	180		
64.58	67.391	70.744	74.783	78.882	80.602	85.151	85.795		

Les spectrogrammes de la chromatographie en phase gazeuse :



Figure N°1 : Spectre de la chromatographie en phase gazeuse du toluène.

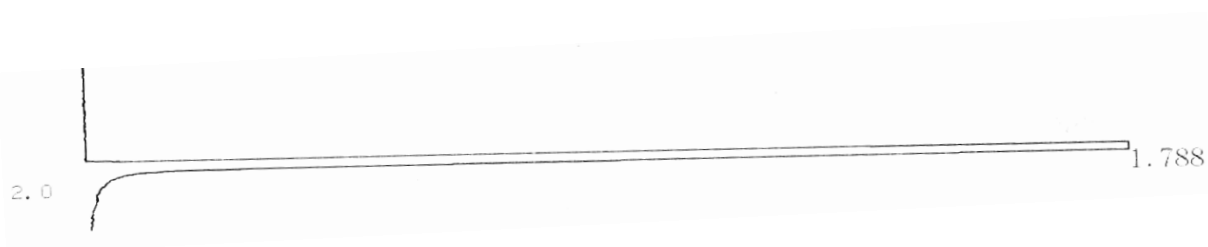


Figure N°2 : Spectre de la chromatographie en phase gazeuse du méthanol.

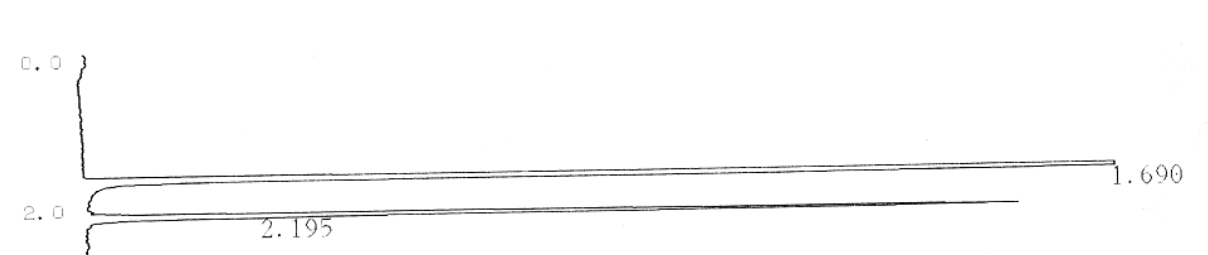


Figure N°3 : Spectre de la chromatographie en phase gazeuse du toluène pour le catalyseur Pd/CA (poudre, activé à 400°C)

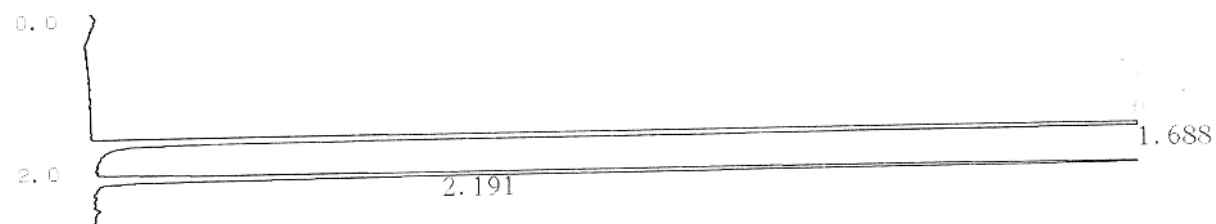


Figure N°4 : Spectre de la chromatographie en phase gazeuse du toluène pour le catalyseur Pd/CA (poudre, activé à 450°C)

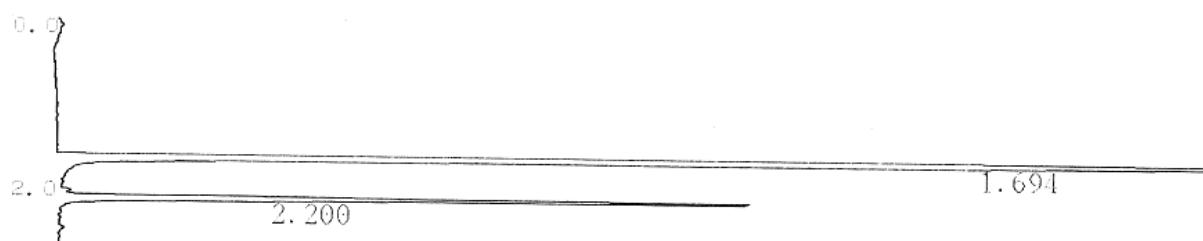


Figure N°5 : Spectre de la chromatographie en phase gazeuse du toluène pour le catalyseur Pd/CA (les grains de diamètre 2mm, activé à 550°C)

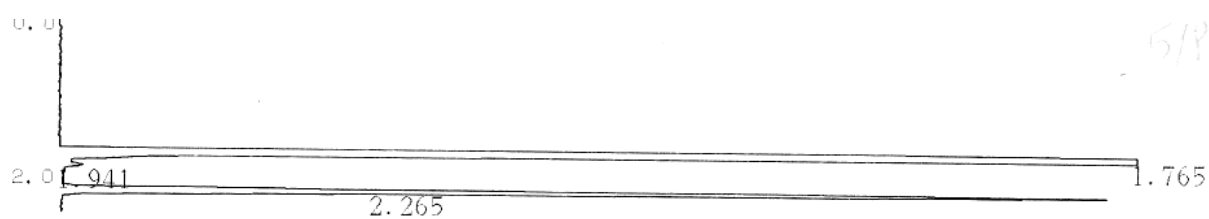


Figure N°6 : Spectre de la chromatographie en phase gazeuse du toluène pour le catalyseur Pd/CA (les grains de diamètre 2mm, activé à 700°C)

CONCLUSION

Le charbon actif imprégné a fait ses preuves surtout lorsqu'il est allié au Palladium, ajoutant le critère de taille qui augmentera le rendement de nos réactions plus la taille est petite plus les résultats sont satisfaisants, de plus au fait que l'on puisse le régénérer et réutiliser ultérieurement.

On peut conclure que le catalyseur utilisé est actif et que notre technique de préparation est donc intéressante.

Le dosage de Boehm, le titrage de masse ainsi que l'analyse infrarouge nous confirment l'une comme l'autre que notre charbon actif a un caractère acide soit par le nombre de sites acides élevé (la teneur des fonctions acides comparée à celle des fonctions basiques), ou le $\text{pH} = 3,83$ déterminé par la PZC, aussi par les spectrographes qui dévoilent la présence de fonctions surfaciques acides.

L'aromatisation progressive du matériau rend possible la perte d'une grande partie des groupes fonctionnels au fur et à mesure que la température de l'activation augmente. La nature chimique de la surface est fortement influencée par la température d'activation.

Dans la gamme de température 450 et 550°C la diminution nette de la concentration du toluène en fonction du temps est beaucoup plus importante donc on peut affirmer que cette température d'activation est la plus adéquate pour la décomposition du toluène (le polluant).

La granulométrie du charbon actif joue aussi un rôle très important pour le bon déroulement de notre réaction, ce qui confirme les résultats obtenus que la poudre est préférable que les grains. Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide.

Avec l'augmentation de température d'activation ce qui indique une augmentation de l'oxygène de surface, donc l'élimination du toluène augmente de manière significative.

Il est donc possible de classer nos catalyseurs suivant la granulométrie et la température d'activation du charbon actif de l'ordre suivant :

CA en poudre activé à 450°C > CA en grains de diamètre 2mm activé à 550°C > CA en poudre activé à 400°C > CA en grains de diamètre 2 mm activé à 700°C.

Le travail présenté au cours de ce document nous mène à conclure que l'oxydation catalytique en phase liquide, en plus du fait de son rendement élevé et économique, est une solution écologique si elle se réfère aux supports issus des déchets synthétiques plus particulièrement aux pneus, l'oxydation en phase liquide est le procédé le plus sollicité actuellement de part de sa performance et son innocuité pour l'environnement (destruction des polluants ou récupération sous formes moins toxiques).

Bien que les résultats soient satisfaisants le développement de la technologie ne cessera de chercher la perfection et pour cela différents points doivent être étudiés, tels que :

- L'efficacité d'autres catalyseurs (étude plus approfondie pour d'autres oxydes de métaux tels que le CuO , YO_2 , Cd_2O_3 ...).
- Combinaison avec d'autres supports (zéolites, les adsorbants à base de polymère, alumine.....).
- Influence du pH du milieu réactionnel.
- Influence de la quantité du catalyseur (la masse optimale pour un rendement maximal).
- L'influence de la teneur du charbon actif imprégné (imprégnation à de faible ou de grandes quantités de catalyseurs à 5% ou à plus, l'intervalle de rendement optimal).
- Influence de la concentration du polluant.
- Possibilité de traitement de mélange de polluants (souvent les polluants issus des industries se trouvent sous forme de mélange plusieurs composés organiques volatils et non pas un seul à traiter).
- Influence du débit de l'oxygène.

Pour une amélioration et satisfaction aussi bien à l'échelle industrielle qu'au niveau du laboratoire.