

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention

Du diplôme de master en chimie industrielle

THÈME

**Oxydation catalytique totale des composés
organiques volatils en phase liquide sur
catalyseur les oxydes des métaux déposés sur
charbon actif.**

Réalisé par :

KHENDOUKI Fatima

Encadré par :

M^{me} Z.CHENOUF
Co-promotrice : M^{me} N.BOUCHNAFA

Soutenu en novembre 2011, devant le jury suivant :

- | | |
|---|-----------|
| - M ^{me} O. Mohammedi , professeur, U.Blida. | Président |
| - M ^r D. El.Hadi, MC, U.Blida. | Examineur |
| - M ^{me} S. Djedri, MA, U.Blida. | Examineur |

REMERCIEMENTS

Nous remercions avant tout notre Dieu, qui nous a donné la force, la patience et la volonté pour faire ce modeste travail.

Mes sincères 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 Naima 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, en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie vivement l'ensemble du personnel de département de chimie industrielle.

Un grand merci à mes collègues du laboratoire, à tous mes camarades de la promotion 2011.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin par leurs conseils et leurs informations.

Dedicace

Je dédie ce modeste travail à:

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

À mon mari lyés et sa famille.

À mes frères : Mourad, Mohamed, Rachid et Redha .

À ma sœur : Zahra et sa fille khawla.

À toute la famille KHENDOUKI et KHELIFI.

À mon oncle maternel : Hssene .

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

**À mes amies : Ahlem, Houria, Soumia, Lamia, Manel, Razika,
Sabiha, Fatiha, Asmaa, Jamila.**

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

À tous ceux qui me sont chers.

RESUME

Ce présent travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation d'un déchet synthétique : «les pneus». Ces derniers subissent une activation chimique à différentes température à savoir [400 et 450°C] pour la poudre et [550 et 700°C] pour les grains de diamètre de diamètre 2 mm, par l'acide phosphoriques.

Les charbons actifs résultants sont caractérisés par différentes techniques à savoir : le dosage de Boehm, titrage de masse et la spectroscopie infra-rouge (IRTF). Tous les résultats obtenus montrent que notre charbon actif à un caractère acide.

Les catalyseurs obtenus sont testés par la réaction d'oxydation du toluène comme élément représentatif des composés organiques volatils en phase liquide, en changeant à chaque fois soit la granulométrie ou le type de catalyseur. Il a été montré que pour le catalyseur chrome la conversion du toluène est totale 100% pour tous les charbons actifs au bout de deux heurs et le charbon actif activé à 450°C a donné de meilleurs résultats avec un temps de 105min tandis que le cobalt la conversion n'atteint qu'un maximum de 97,2%.

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

Abstract

This present work lies within the scope of the valorization of a synthetic waste: “tires”. The latter undergo a chemical activation at different temperature with knowing [400 and 450°C] for the powder and [550 and 700°C] for the grains from diameter with a diameter 2 mm, by the acid phosphoric. The resulting activated carbon are characterized by various techniques namely: the proportioning of Boehm, titration of mass and the infra-red spectroscopy (IRTF). All the results obtained show that our activated carbon with an acid character.

The catalysts obtained are tested by the reaction of oxidation of toluene like element representative of the volatile organic compounds in liquid phase, change some each time is the granulometry or the type of catalyst. It was shown that for catalyst the conversion of toluene chromium plates is total 100% for all the activated carbon at the end of two hours and the activated activated carbon with 450 °C given of better results with a time of 105min while cobalt conversion reaches only one maximum of 97,2%.

Key- words: chemical activation; activated carbon; oxidation; toluène; chromium plate; cobalt.

ملخص

هذا العمل يندرج في إطار ترمين فضلات اصطناعية «إطار دولاب». هذه الأخيرة تخضع إلى تنشيط كيميائي في درجات حرارة و هي (400-450° مئوية) بالنسبة للمسحوق الفحمي و (550-700° مئوية) للحبيبات ذو القطر 2مليمتر بواسطة العامل الكيميائي حمض الفسفور (H_3PO_4). تم تحديد خواص الفحم المنشطة الناتجة بواسطة تقنيات مختلفة تمثلت في تركيز بوم، نقطة الشحنة المدومة و تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء عن فورييه. كل النتائج المتحصل عليها برهنت أن الفحم المتحصل عليه ذو خاصية حمضية.

تم تطبيق العامل المساعد في تفاعل الأكسدة للمركب طوليان (Toluène) كمثال للمركبات العضوية الطيارة في وسط سائل. قمنا بتغيير قياس نسبة الحبيبات و نوع الحافز. وجدنا انه من اجل الحافز كروم التحويل تام 100% لكل الفحم حوالي ساعتين و الفحم المنشط في 450°م أعطى أفضل نتائج بوقت يقدر ب105دقائق بينما الكوبالت التحويل بلغ 97,2%.

الكلمات المفتاحية: التنشيط الكيميائي ; الفحم النشط; الأكسدة; طوليان; كروم; كوبالت.

SOMMAIRE

| | |
|---------------------------|----|
| Introduction | P2 |
|---------------------------|----|

Partie théorique :

1 les composés organiques volatils :

| | |
|--|----|
| 1.1. Définition..... | P4 |
| 1.2. Les principales familles de COV..... | P4 |
| 1.3. Les sources d'émissions des COV..... | P4 |
| 1.4. Les effets des COV..... | P5 |
| 1.4.1. L'impact direct : les effets sur la santé..... | P5 |
| 1.4.2. L'impact indirect : la formation d'ozone (pics de pollution)..... | P5 |
| 1.5. Le toluène..... | P6 |
| 1.6. Propriétés physiques..... | P6 |
| 1.7. Propriétés chimiques..... | P7 |
| 1.8. Utilisations..... | P7 |
| 1.9. Toxicologie..... | P7 |

2 le charbon actif :

| | |
|---|-----|
| 2.1. Introduction..... | P8 |
| 2.2. Définition..... | P8 |
| 2.3. Structure du charbon actif..... | P8 |
| 2.4. Propriétés..... | P9 |
| 2.5. Applications..... | P10 |
| 2.6. L'origine..... | P10 |
| 2.6.1. Définition du pneu..... | P11 |
| 2.6.2Composition du pneu..... | P11 |
| 2.7. Préparation des charbons actifs..... | P13 |
| 2.7.1. Activation physique..... | P13 |
| 2.7.2. Activation chimique..... | P14 |
| 2.8. Caractérisation du charbon actif..... | P14 |
| 2.8.1. Dosage de Boehm..... | P14 |
| 2.8.2. Point de charge nulle (Titration de masse)..... | P15 |
| 2.8.3. Spectrométrie Infra Rouge à Transformées de Fourier..... | P15 |

3 Oxydation en Voie Humide :

| | |
|--|-----|
| 3.1. Oxydation en Voie Humide (non catalytique)..... | P16 |
| 3.2. Oxydation Catalytique en Voie Humide..... | P17 |
| 3.2.1. Métaux nobles..... | P18 |
| 3.2.2. Oxydes métalliques..... | P18 |

Partie pratique

4 techniques expérimentales :

| | |
|--|-----|
| 4.1. Préparation des catalyseurs supportés sur le charbon actif..... | P20 |
| 4.1.1. Activation chimique..... | P20 |
| 4.1.2. L'imprégnation à sec..... | P20 |
| 4.1.3. Calcination..... | P21 |
| 4.2. Techniques expérimentales de caractérisation..... | P21 |
| 4.2.1. Dosage de Boehm..... | P21 |
| 4.2.2. Titrage de masse..... | P21 |
| 4.2.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformées de Fourier (FTIR)..... | P22 |
| 4.3. Tests catalytiques : Réaction d'oxydation catalytique du toluène..... | P23 |
| 4.3.1. Dosage de CO ₂ | P24 |
| 4.3.2. La chromatographie en phase gazeuse CPG..... | P24 |

5 résultats et discussions :

| | |
|---|-----|
| 5.1. Caractérisation des catalyseurs..... | P27 |
| 5.1.1. Dosage de Boehm..... | P27 |
| 5.1.2. Titrage de masse (PZC)..... | P29 |
| 5.1.3. La spectrométrie Infra Rouge à Transformées de Fourier..... | P31 |
| 5.2. Les tests catalytiques..... | P34 |
| 5.2.1. Choix du solvant..... | P34 |
| 5.2.2. La courbe d'étalonnage..... | P34 |
| 5.2.3. Variation de la concentration du toluène..... | P35 |
| 5.2.3.1. Pour le catalyseur Cr déposé sur CA..... | P35 |
| 5.2.3.2. Pour le catalyseur Co déposé sur CA..... | P36 |
| 5.2.3.3. Pour les deux catalyseurs Cr et Co à différentes granulométries et température..... | P38 |
| 5.2.4. Taux de conversion..... | p40 |

| | |
|---|------------|
| 5.2.4.1. Pour le catalyseur Cr déposé sur CA..... | P40 |
| 5.2.4.2. Pour le catalyseur Co déposé sur CA..... | P42 |
| 5.2.4.3. Pour les deux catalyseurs Cr et Co à différentes granulométries et température..... | P43 |
| 5.2.5. Dosage de CO ₂ | P45 |
| 5.2.5.1. Pour le catalyseur Cr déposé sur CA..... | P45 |
| 5.2.5.2. Pour le catalyseur Co déposé sur CA..... | P47 |
| 5.2.5.3. Pour les deux catalyseurs Cr et Co à différentes granulométries et température..... | P48 |
| Interprétation générale..... | P51 |
| Conclusion..... | P53 |

Sommaire

Introduction

Partie théorique

Partie pratique

Conclusion

Bibliographie

Annexes

Les composés organiques volatils

1.1. Définition :

La définition d'un composé organique volatil repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. En effet, ils sont tout d'abord des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, etc. De plus, ils se caractérisent par leur grande volatilité : ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions normales de température et de pression.

Ainsi, une définition précise, et souvent reprise, est celle de la directive européenne n° 1999/13/CE qui repose sur la pression de vapeur saturante. Cette directive définit un composé organique volatil comme « un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K (20°C) ».

Une autre façon de définir les COV est celle du décret n° 2006-623 qui repose sur la température d'ébullition. D'après ce décret, ils regroupent tous les composés organiques dont le point d'ébullition, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250°C [1].

1.2. Les principales familles de COV sont :

- **Les solvants :** composés aliphatiques (heptane, hexane, essences minérales...), hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylène...), cétones (acétones...), alcools (éthanol, méthanol...), esters (acétates de butyle, acétate d'éthyle...).
- **Les composés chlorés :** dichlorométhane, trichloroéthylène...
- **Les composés azotés :** amines, nitriles...
- **Les composés soufrés :** mercaptans... [2].

1.3. Les sources d'émissions des COV :

Les sources peuvent être naturelles (forêts, prairies) ou anthropiques (transports, industrie, élimination des déchets, etc.).

Les sources naturelles représentent près de 90 % des rejets à l'échelle planétaire et les sources anthropiques sont très nombreuses. Leurs émissions sont dues à certains procédés industriels (chimie, dégraissage des métaux, application de peinture, imprimerie, caoutchouc, raffinage du pétrole, etc.). On peut trouver aussi Les COV à l'état de traces dans les imbrûlés des installations d'incinération et de combustion (sous la forme de benzène, toluène, xylène et acétone) [3].

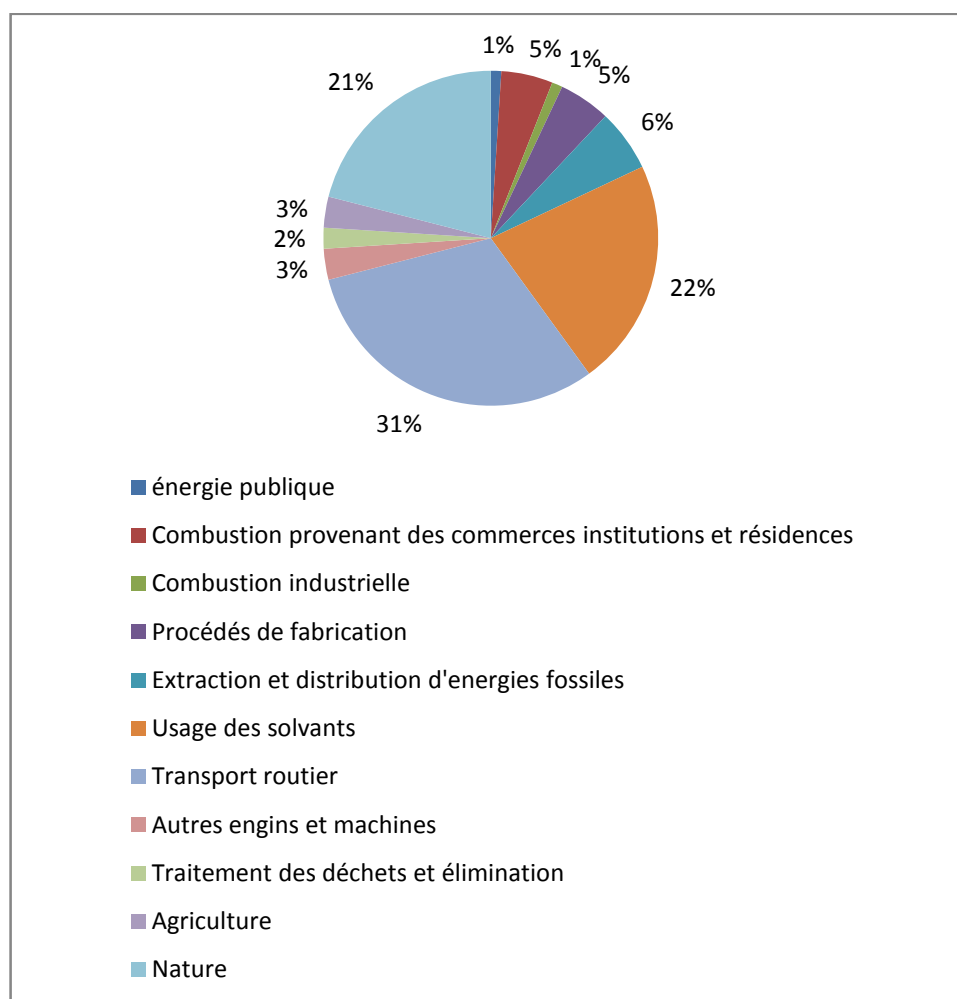


Figure 1.1 Les sources d'émissions des COV.

1.4. Les effets des COV :

1.4.1. L'impact direct : les effets sur la santé :

Les effets des COV sur la santé sont très différents selon le polluant envisagé. Ils peuvent générer une certaine gêne olfactive, une irritation voire une diminution de la capacité respiratoire. Le benzène provoque une dépression de l'immunité cellulaire, des atteintes du système nerveux et des leucémies. Le toluène et le xylène sont des irritants cutanés et peuvent provoquer des troubles du système nerveux central: troubles de la mémoire, insomnies, diminution des performances intellectuelles, troubles de la personnalité.

1.4.2. L'impact indirect : la formation d'ozone (pics de pollution) :

Les COV peuvent réagir avec les oxydes d'azote (NO_x) sous l'effet de la lumière pour former de l'ozone. Ceci se produit souvent dans les villes très polluées par le trafic routier, généralement l'été.

Il y a alors souvent, pic de pollution à l'ozone et dépassement des valeurs limites d'exposition, ce qui conduit les autorités à prendre des mesures (limitation de vitesse, information auprès des personnes sensibles, actions en faveur des transports en commun...) pour limiter les effets néfastes d'une telle pollution, très oxydante.

L'ozone ainsi formé provoque maux de tête, troubles respiratoires, crises d'asthme et allergies notamment chez les enfants et les personnes âgées, plus sensibles.

De plus, il a aussi un impact négatif sur le réchauffement climatique puisqu'il absorbe dans l'infrarouge et contribue donc à l'augmentation de l'effet de serre [4].

1.5. Le toluène :

Le toluène, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un liquide transparent, insoluble dans l'eau et se mélange à de nombreux solvants organiques (acétone, chloroforme, éthanol...), possédant une odeur caractéristique rappelant celle du dissolvant pour peinture [5].

C'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèse (huiles, graisses, résines...) [6].

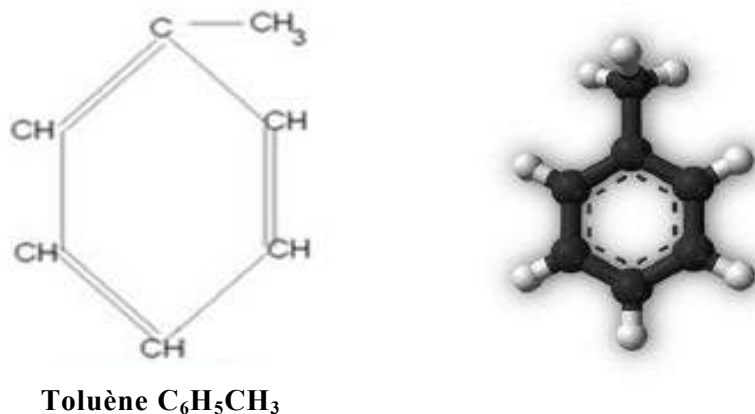


Figure I.2 Représentations du toluène

1.6. Propriétés physiques :

Le toluène est un liquide incolore, volatil, d'odeur aromatique. Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,535 g/l à 25 °C), miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol, méthanol...), soluble dans l'acide acétique glacial. C'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances naturelles ou de synthèses (huiles, graisses, résines...). Ses principales caractéristiques physiques [7] sont regroupées dans le tableau N°I.1:

Tableau I.1 Les propriétés physiques du toluène [7] :

| | |
|---|----------------------------------|
| <i>Masse molaire</i> | 92.14 g/mol |
| <i>Masse volumique</i> | 0,8670 g·cm ⁻³ a 20°C |
| <i>Point de fusion</i> | - 95 °C |
| <i>Point d'ébullition</i> | 110.6 °C |
| <i>Densité (D₄²⁰)</i> | 0.876 |
| <i>Pressions de vapeur</i> | 3.8 kPa à 25 °C |
| <i>Température d'auto- inflammation</i> | 535 °C |
| <i>Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)</i> | |
| <i>Limite inférieure</i> | 1.2% |
| <i>Limite supérieure</i> | 7.1% |

1.7. 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). Et 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 [7].

1.8. Utilisations :

- Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux produits : benzène, d'extraction dans l'industrie cosmétique, l'industrie pharmaceutique.
- Par ailleurs, le toluène est utilisé, non isolé, en mélange avec le benzène et les xylènes, comme additif de carburants pour en améliorer l'indice d'octane. Il est présent dans certains produits pétroliers [7].

1.9. 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 [8].

Le charbon actif

2.1. Introduction :

Parmi les supports adsorbants utilisés dans le traitement des COV, le charbon actif est de loin le matériau le plus utilisé. Cependant, des études ont été effectuées aussi sur des supports poreux synthétiques ou naturels afin de déterminer leurs capacités à piéger des molécules volatils. Quelque soit l'adsorbant, celui-ci est mis en œuvre industriellement sous la forme de filtre [9].

2.2. Définition :

Le charbon actif, également appelé charbon activé est un matériau à base de carbone qui a été traité pour la rendre très poreux, et donc d'avoir une très grande surface disponible pour l'adsorption [10], c'est pourquoi il est largement utilisé pour purifier, désodoriser, déchlorurer, filtrer,...il est aussi utilisé dans le domaine de la catalyse comme supports catalytiques [11].

2.3. Structure du charbon actif :

Le charbon actif est considéré comme étant un arrangement irrégulier de microcristaux. Chaque microcristal serait en fait, un fusionnement d'arrangements hexagonaux de carbone, identiques en structure au graphite, et formés de 5 à 15 couches de plans aromatiques.

Selon Bansal et Coll. [12], la structure du charbon se présente comme des paquets de feuilles de papier froissé [11] comme le suggère la figure II.1 :



Figure II.1 Représentation schématique des microstructures du charbon actif

2.4. Propriétés :

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif.

Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés par manométrie d'adsorption-désorption d'azote à 77 K (-196°C) et par porosimétrie au mercure. Il est important de connaître la distribution de taille des pores, c'est-à-dire leur répartition en fonction de leur largeur, pour établir les applications possibles du matériau [9]. Le réseau poreux formé dans le charbon actif admet généralement une distribution de la taille des pores classée Selon l'IUPAC (l'union internationale de chimie pure et appliquée) [13].

La porosité est divisée en trois domaines :

- La microporosité lorsqu'elle est inférieure à 2 nm,
- La mésoporosité lorsqu'elle est comprise entre 2 et 50 nm et
- La macroporosité lorsqu'elle dépasse 50 nm.

La surface spécifique : Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en m^2/g , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 1500 m^2/g . Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante.

Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET, à partir des mesures effectuées par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ou de dioxyde de carbone.

La dureté du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

Le taux de cendre est aussi à déterminer. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendres est bas, meilleur est le charbon actif. Ce taux augmente généralement avec l'étape de régénération.

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 [9].

2.5. Applications :

Les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique [14] du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal.

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. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons (Rodriguez-Reinoso et coll., 1990 ; Calafat et coll., 1996 ; Duprez et coll., 1996 ; Radovic et Rodriguez-Reinoso, 1997 ; Hu et coll., 1999 ; Gomes et coll., 2000 ; Trawczynski, 2003 ; Wu et coll., 2005 ; Quintanilla et coll., 2006, 2007 et 2008).

Et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation. (Coughlin, 1969 ; Radovic et Rodriguez-Reinoso, 1997 ; Rodriguez-Reinoso, 1998) [15].

2.6. L'origine :

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois [16,17], de pêches [18,19], les noyaux de dattes [20,21] les noyaux d'abricots [22,23],...

La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole, des huiles lubrifiantes et les déchets synthétique, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café (Boonamnuyvitaya et coll., 2004) ou de la pyrolyse de boues activées (Rio et coll., 2005) [15].

2.6.1. Définition du pneu :

Un pneu est un solide souple de forme torique formé de gomme et autres matériaux. Il est conçu pour être monté sur une roue ou une jante et gonflé avec un gaz sous pression, habituellement de l'air ou de l'azote. Il assure le contact de la roue avec le sol, procurant une certaine adhérence, un amortissement des chocs et des vibrations facilitant ainsi le déplacement des véhicules terrestres. Il est constitué de caoutchouc (naturel et artificiel), d'adjuvants chimiques (soufre, noir de carbone, huiles, etc.) et de câbles textiles et métalliques [8].

2.6.2Composition du pneu :

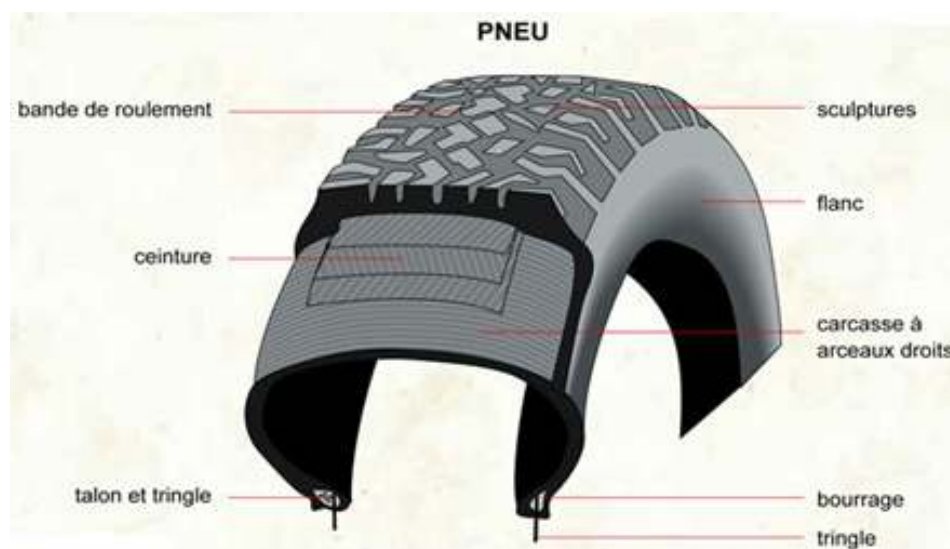


Figure II.2 Représentation schématique du pneu

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 [24].

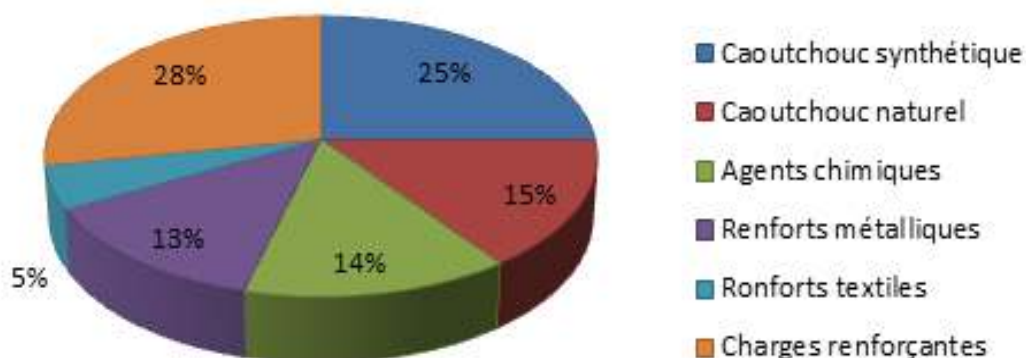


Figure II.3 Les constituants d'un pneu

Tableau II.1 Les compositions chimiques des pneus usagés

| Elément / 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 |

2.7. Préparation des charbons actifs :

Tous les procédés d'activation sont soit physiques, soit chimiques.

2.7.1. Activation physique :

Dans le cas de l'activation physique, il existe deux étapes majeures qui sont la carbonisation et l'activation de la matière première.

La carbonisation consiste en la décomposition thermique dans le but d'éliminer la plupart des espèces non carbonées. Cette étape se déroule sous flux de gaz inerte à des températures comprises entre 800 et 1100 °C.

Quant à l'étape d'activation, elle se déroule sous flux contrôlé de gaz oxydant tels que le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau et a pour objectifs la création d'une porosité et l'augmentation du diamètre des pores préalablement créés au cours de la carbonisation.

2.7.2. 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 , ZnCl_2 , KOH , Na_2CO_3 , H_2SO_4 ...), qui détruira sa structure. 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 générale entre 400 et 600°C) avant de procéder au lavage pour éliminer l'excès de l'adjuvant chimique [11].

2.8. Caractérisation du charbon actif :

Les groupements fonctionnels de surface du charbon actif influent sur son rendement dans une réaction en tant que catalyseur ou support et pour cela différentes études doivent être effectuées pour caractériser notre charbon actif à savoir le dosage de Boehm, le titrage de masse (PZC) et la spectroscopie Infra Rouge à Transformées de Fourier (FTIR).

2.8.1. Dosage de Boehm :

Tout charbon actif a des fonctions de surface qui présentent un caractère acide ou basique, afin de neutraliser ces sites soit acides ou basiques le protocole inflige de mettre une masse bien précise de charbon actif dans une solution acide et une autre basique à des volumes et concentrations bien déterminées. 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 pourrions aussi déterminer le nombre de sites basiques en utilisant trois acides de forces différentes.

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

Le titrage de masse détermine le pH du charbon actif utilisé et cela par l'ajout des masses de ce dernier à un volume déterminé d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) à une concentration donnée, après 24 heures d'agitation, une prise du pH du surnageant est effectuée 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.

2.8.3. Spectrométrie Infra Rouge à Transformées de Fourier :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

C'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. En rajoutant à cela que la spectrométrie FTIR est en elle-même un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires. Ses applications se classent en trois grandes catégories basées sur les trois bandes spectrales de l'Infra Rouge (proche, moyen et lointain IR).

La bande la plus utilisée est l'infrarouge moyen ($400-4000$ cm^{-1}), ou l'on utilise les spectres d'absorption, d'émission et de réflexion. Quant au domaine ($4000-14000$) cm^{-1} plutôt consacré à l'analyse quantitative [25].

Oxydation en voie humide

3.1. Oxydation en Voie Humide (non catalytique) :

Le procédé d'oxydation en voie humide est un procédé d'oxydation chimique, à grand potentiel dans le traitement des eaux résiduaires, pour détruire les polluants dissous en phase aqueuse. [26]

Le procédé d'OVH par l'air consiste à oxyder à haute température (de 160 à 300°C) et haute pression (de 20 à 250 bar) un effluent aqueux, 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, et à des températures élevées pour accélérer la réaction.

A titre d'exemple, l'équation (I) 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. Bien que le degré d'oxydation dépend 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 (Portela-Miguel et coll., 1997).

Un avantage de l'oxydation en voie humide est que la majorité des contaminants restent dans la phase aqueuse. Les effluents de l'OVH sont habituellement traités biologiquement, permettant ainsi à la majorité des composés organiques produits d'être dégradés. La plupart des unités d'oxydation en voie humide installées sont utilisées pour le traitement des boues de stations d'épuration. L'OVH a été aussi utilisée avec succès pour traiter des eaux résiduelles industrielles y compris les résidus de papeteries (Heimbuch et coll., 1985).

Au niveau économique, plus les températures et les pressions sont élevées, plus les coûts sont grands, non seulement à cause de l'énergie nécessaire pour atteindre ces valeurs élevées, mais aussi à cause des coûts de construction et de maintenance des équipements (les taux de la corrosion sont élevés à cause de la présence d'une grande gamme de composés oxygénés).

L'abaissement de la température et de la pression est un facteur important d'amélioration du procédé. La réponse à ces impératifs est souvent d'utiliser un catalyseur, on parle alors d'oxydation catalytique en voie humide (OCVH) (PhamMinh, 2006).

3.2. Oxydation Catalytique en Voie Humide :

L'oxydation sur un catalyseur solide des polluants organiques dilués en phase aqueuse offre une alternative à l'OVH non-catalytique pour purifier les eaux résiduaires (Pintar et Levec, 1995).

Dans ce nouveau procédé, les composés organiques sont oxydés en dioxyde de carbone et eau, à des températures et pressions relativement basses : moins de 200°C et 100 bar (Polaert et coll., 2002) et des composés inorganiques oxydables, tels que le cyanure et l'ammoniaque, peuvent être détruits.

L'incorporation d'un catalyseur peut être considérée en combinaison avec tous les types d'oxydants (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène et ozone).

Le catalyseur peut être homogène comme des sels de cuivre, de fer. ou hétérogène comme des oxydes métalliques, des métaux supportés etc. Moins fréquemment, le charbon actif (CA) a été utilisé comme un catalyseur (sans ajout d'éléments actifs) (Fortuny et coll., 1998 ; Tukac et Hanika, 1998 ; Stuber et coll, 2001 ; Nunoura et coll., 2002 ; Suarez-Ojeda et coll., 2005).

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes a montré des résultats prometteurs à l'échelle du laboratoire, mais les applications industrielles ont été ralenties par le manque de performances catalytiques stables sur des périodes suffisamment longues (Suwanprasop, 2005).

L'OCVH présente une efficacité bien plus grande que l'OVH. A titre d'exemple, Gomez et coll. (2004) ont étudié l'oxydation de l'aniline et ils ont trouvé une conversion totale de l'aniline après 60 min en présence d'un catalyseur platine supporté, mais seulement d'environ 40% après 120 min sans catalyseur, dans les mêmes conditions réactionnelles.

Une autre étude sur l'oxydation d'effluents de papeterie fait état d'un abattement plus grand du COT en présence de catalyseur ruthénium supporté qu'en absence de catalyseur (Pintar, 2001).

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.

Parmi ces oxydants, l'oxygène, s'il montre un pouvoir oxydant plus faible que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, présente l'avantage d'être beaucoup plus économique puisque présent en quantité illimitée dans l'air atmosphérique.

Le procédé d'OCVH est particulièrement adapté économiquement pour le traitement d'effluents fortement contaminés (demande chimique en oxygène DCO de 10 à 100 g.l⁻¹) ou contenant des composés n'étant pas encore biodégradables ou étant toxiques pour le traitement biologique. Les équipements d'oxydation catalytique en voie humide offrent également les avantages d'être automatisés pour un fonctionnement sans surveillance, d'occuper une surface au sol réduite et de pouvoir traiter des effluents de débits et de compositions variables.

Les catalyseurs hétérogènes étudiés en OCVH peuvent être :

3.2.1. 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. Les métaux nobles les plus utilisés sont Pt et Ru, mais Pd, Ir et Rh ont aussi été testés selon le polluant à traiter. Le support du métal noble influence aussi considérablement sur la performance du catalyseur.

3.2.2. Oxydes métalliques :

Les oxydes métalliques, seuls ou en mélanges, ont aussi montré une haute efficacité pour l'OCVH. L'oxyde de cuivre CuO a ainsi été largement étudié, seul, supporté sur alumine ou sur silice ou mélangé à d'autres oxydes, pour oxyder des boues de station d'épuration. A 235°C, sous 40 bar de pression totale, l'oxydant utilisé étant l'oxygène, 72% d'abattement de la DCO sont observés, par rapport à 58% en l'absence de catalyseur. L'activité catalytique des oxydes métalliques en oxydation d'un composé organique volatil suit l'ordre suivant : CuO > CoO > Cr₂O₃ > NiO > MnO₂ > Fe₂O₃ > YO₂ > Cd₂O₃ > ZnO > TiO₂ > Bi₂O₃ (Matatov-Meytal et coll., 1998) [26].

Techniques expérimentales

4.1. Préparation des catalyseurs supportés sur le charbon actif :

Les charbons actifs sont obtenus à partir des précurseurs d'origine synthétique (pneu). Ils sont lavés, séchés à l'étuve à 110°C pendant 12 heures puis broyés. Après tamisage, la fraction des diamètres (poudre, 2mm) sont destinés à l'activation en présence d'acide phosphorique.

4.1.1. 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). La porosité dépendra de la nature du précurseur, celle de l'adjuvant chimique et de son taux d'imprégnation.

L'imprégnation est réalisée à différents diamètres des particules pour les précurseurs à raison de 2ml/g. Le mélange est porté à reflux pendant deux heures ; temps estimé suffisant pour que l'acide phosphorique puisse occuper toute la surface du substrat. Le mélange est ensuite placé à la température voulue dans un four tubulaire programmable sous flux de N_2 , avec une montée de température de 5°C/min.

L'activation est maintenue pendant 1heure, à différentes températures, pour la poudre (400 et 450°C) et diamètre 2 mm (550 et 700°C). Les températures choisies ont été optimisées par M^{me} chennouf mette assistant, U.BLIDA. C'est un travail préalablement établie.

En premier lieu, le charbon est lavé et filtré à maintes reprises, en suite on le met dans une étuve à 120°C durant deux heures afin de le sécher.

4.1.2. L'imprégnation à sec :

Les catalyseurs utilisés passent tous par une imprégnation à sec, par les solutions $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, de volume égal au volume poreux 0,5 ml, en goutte à goutte 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 3% en oxydes (Cr et Co).

Pour assurer une bonne dispersion des catalyseurs, on mélange après chaque ajout jusqu'à l'adsorption totale de la goutte de solution d'imprégnation. Une trituration du charbon durant 20 minutes est nécessaire après avoir ajouté le volume de la solution d'imprégnation en totalité afin de s'assurer que notre charbon est saturé.

4.1.3. Calcination :

La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Le charbon imprégné par les solutions du Chrome et Cobalt ont été calciné à 500°C dans une étuve pendant deux heures.

4.2. Techniques expérimentales de caractérisation :

Les supports préparés sont caractérisés par différentes techniques à savoir : titrage de masse, le dosage acido-basique de Boehm et l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

4.2.1. Dosage de Boehm :

Dans un flacon fermé on met 30ml d'acide (HCl à 0,05M) et 0.3g de charbon actif. On laisse agiter durant 24 heures. Après filtration, on soustrait 5ml dans un bécher avec deux gouttes de phénolphtaléine et on titre (jusqu'à obtenir un virage rose) à l'aide d'une burette avec une solution basique (NaOH à 0,025M).

On relève le volume nécessaire pour la neutralisation ensuite par la méthode de Boehm on calcule le nombre de sites basiques N_B^T contenus en 100 g de charbon actif (nous procédons de la même manière pour déterminer N_A^T sauf qu'on met l'échantillon dans NaOH 0 à 0,05M et on titre par HCl à 0,025M).

4.2.2. Titrage de masse :

Afin de déterminer le pH de notre charbon actif et vérifier les résultats obtenus par le dosage de Boehm nous procédons au titrage de masse qui consiste à ajouter une masse de 0,1 g de charbon actif à 40 ml d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0,1M et laisser agiter durant 24 heures puis mesurer le pH du surnageant à l'aide d'un pH mètre de model BECKMAN équipé d'une électrode en verre. Après chaque mesure un ajout de 0,1 g de charbon actif et agitation pendant 24 heures jusqu'à stabilisation de la valeur du pH.

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

Les charbons imprégnés ont été dispersés dans le KBr à raison de 0.25% grâce à un broyage en continu durant 15 minutes, afin d'homogénéiser notre mélange, puis effectuer une pression au dessus afin d'obtenir une pastille très fine, celles-ci sont séchés à l'étuve à 120°C durant deux heures, avant d'être analysés dans un spectrophotomètre Shimadzu type FTIR-8900 relié à un ordinateur muni d'un logiciel Hyper-IR et subira des rayonnements infrarouges par la suite le spectrographe s'affiche sur l'écran de l'ordinateur donnant un balayage dans une gamme de nombre d'ondes s'étendant sur un intervalle de (400-4000) cm^{-1} .

Tableau IV.1 Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées sur les composés organiques

| 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 O-H | 1000 - 1220 | – | – |
| | 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 S=O | 740 - 690 | – | – |
| | 1100 - 1000 | – | – |
| Halogénure C-I | 525 - 485 | – | – |

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

A défaut d'effectuer la réaction d'oxydation sur tous les composés organiques volatils nous avons opté pour le toluène comme composé représentatif des COV et nous avons effectué sur ce dernier des tests catalytiques ou proprement dit une réaction d'oxydation catalytique en changeant à chaque fois soit la granulométrie du CA (poudre et diamètre 2 mm) ou le type de catalyseur Chrome ou Cobalt et la température d'activation, selon l'équation (II) :

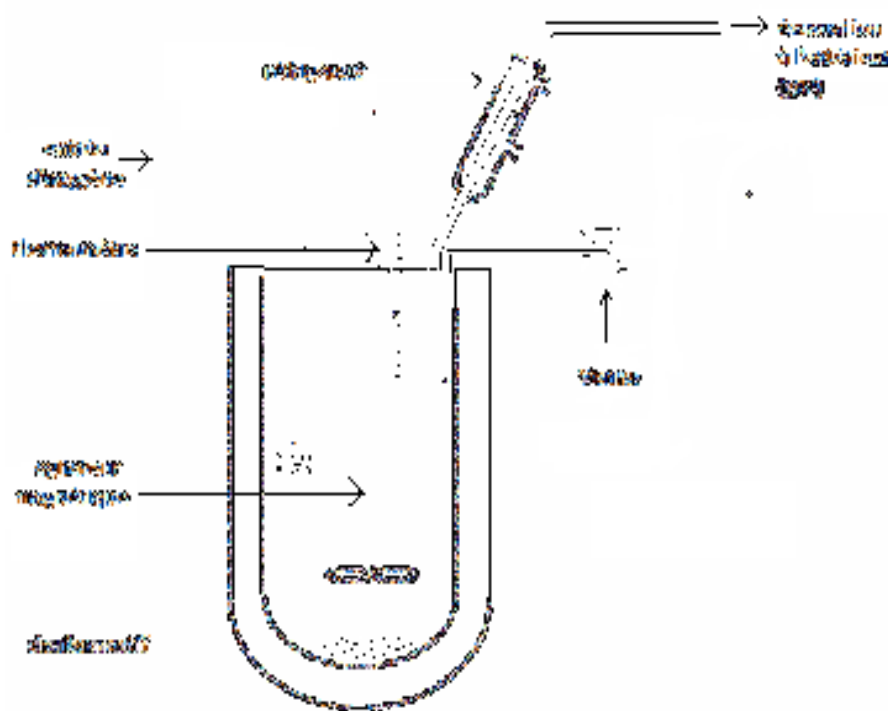
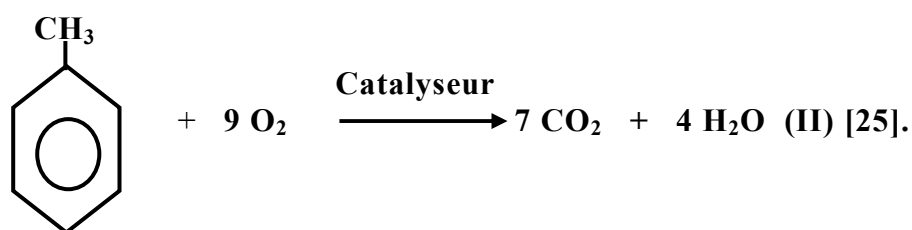


Figure IV.1 Représentation schématique du dispositif catalytique.

Ces tests sont réalisés en phase liquide en présence d'oxygène dans un réacteur fermé à double parois, à pression 1,4 bar et température égale à 30°C, le volume initial est 400 ml. On effectue plusieurs prélèvements, le plus rapidement possible pour minimiser les fuites et les défaillances existantes lors des prélèvements. Les échantillons prélevés subissent deux analyses :

4.3.1. Le dosage de CO₂ :

La première étant un dosage de CO₂ par l'ammoniaque 0.1M (NH₄OH) jusqu'à l'obtention d'un virage blanchâtre. Selon la réaction suivante :

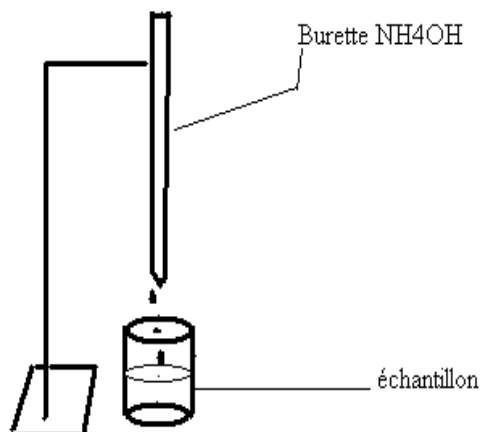


Figure IV.2 : Dispositif de titrage de CO₂

4.3.2. La chromatographie en phase gazeuse CPG :

La seconde est une analyse chromatographique en phase gazeuse 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 25m, 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.

L'analyse chromatographique est une méthode d'analyse physique qualitative et quantitative, utilisant un solvant organique polaire (le méthanol).

Nous donne sur les chromatogrammes deux pics le premier est attribué au méthanol et le second au toluène. Les surfaces respectives de ces pics nous informent sur la concentration de chaque constituant du mélange, les temps de rétentions sont donnés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 Temps de rétention du toluène et du méthanol

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

Les résultats de l'analyse chromatographique sont exploités en calculant pour chaque test réalisé le taux de conversion. La conversion ou taux de transformation globale du réactif soluble, est déterminé 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)

Résultats et discussions

L'oxydation catalytique des COV a largement été étudiée, il existe en revanche très peu d'articles sur le traitement de mélanges de COV. Pourtant, les polluants organiques sont principalement émis sous cette forme.

Les études effectuées ont mis en évidence des phénomènes de compétition sur les sites actifs du catalyseur (compétition à l'adsorption, compétition de réaction avec l'oxygène chimisorbé...). En effet, les différentes polarités des COV conduisent à des interactions plus ou moins fortes avec la surface du catalyseur donnant lieu à des compétitions d'adsorption. Suivant la nature des COV, certains pourront réagir directement en phase gaz avec l'oxygène chimisorbé sur la surface du catalyseur tandis que d'autres devront impérativement être adsorbés sur la surface du catalyseur afin d'être oxydés. L'adsorption des molécules à la surface du catalyseur tend à favoriser les phénomènes de compétition.

En effet, la plus grande mobilité des molécules réagissant directement en phase gaz conduit à une baisse de conversion des molécules nécessitant l'adsorption à la surface du catalyseur avant l'oxydation [32].

L'oxydation catalytique sur les oxydes de métaux a largement été étudiée [33]. Ils sont formés à partir des éléments des groupes VIB et IIB de la classification périodique. Ces catalyseurs sont généralement moins actifs et moins sélectifs en CO_2 que les métaux nobles. Cependant, ils sont moins chers et résistent mieux à l'empoisonnement.

Les oxydes métalliques les plus actifs en oxydation totale sont les semi-conducteurs de type P. La conduction se faisant à partir des trous positifs dans ce type de semi-conducteur, les électrons sont très mobiles et permettent d'adsorber facilement l'oxygène en surface sous forme anionique telle que O^- [34].

Les oxydes de chrome [35], cobalt, cuivre [36], nickel et manganèse [37] sont les plus couramment utilisés. L'ajout d'un métal noble peut augmenter l'activité de ces catalyseurs. Ainsi, il a été montré que les catalyseurs Au/ Fe_2O_3 étaient très actifs pour l'oxydation des COV [38].

L'explication résiderait dans la plus grande mobilité de l'oxygène du réseau de l'oxyde de fer (celui-ci étant impliqué dans un mécanisme de Mars Van Krevelen) qui serait augmentée par la présence d'or. Effectivement, la force des liaisons Fe-O situées à côté des atomes d'or est diminuée.

D'autre part, certains oxydes de métaux ont de meilleures performances que les métaux nobles. Ainsi, C. Lahousse et al. [39] ont montré que MnO_2 était plus performant que Pt/ TiO_2 pour l'oxydation de l'acétate d'éthyle, du benzène et du n-hexane. De plus, lorsque les COV sont en mélange, les interférences entre les composés rencontrés lors de la réaction d'oxydation sont moins importantes avec MnO_2 qu'avec Pt/ TiO_2 et la température de conversion totale pour chaque COV reste la même en mélange et en oxydation simple. La conversion des COV est aussi moins affectée en présence d'eau si l'oxyde de métal est employé plutôt que le platine [32].

Dans notre travail on a étudié l'oxydation catalytique en phase liquide du toluène comme élément représentatif des COV sur deux catalyseurs Chrome et Cobalt déposé sur charbon actif préparé à partir du précurseur d'origine synthétique (les pneus) pour deux fractions poudre et diamètre 2mm activé à différentes températures à savoir 400°C, 450°C pour la poudre et 550°C, 700°C pour le diamètre 2mm.

Pour que la réaction d'oxydation a 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.

5.1. Caractérisation des catalyseurs :

Le charbon actif préparé à partir du précurseur d'origine synthétique pneus est caractérisé par différentes analyses: mesure de pH au point de charge nulle, spectrométrie infra Rouge à transformées de Fourier et méthode de Boehm.

5.1.1. Dosage de Boehm :

Le titrage de Boehm est une technique qui sert à quantifier le nombre de sites oxygénés de surface des différents charbons actifs. Les résultats obtenus sont portés sur les histogrammes suivants :

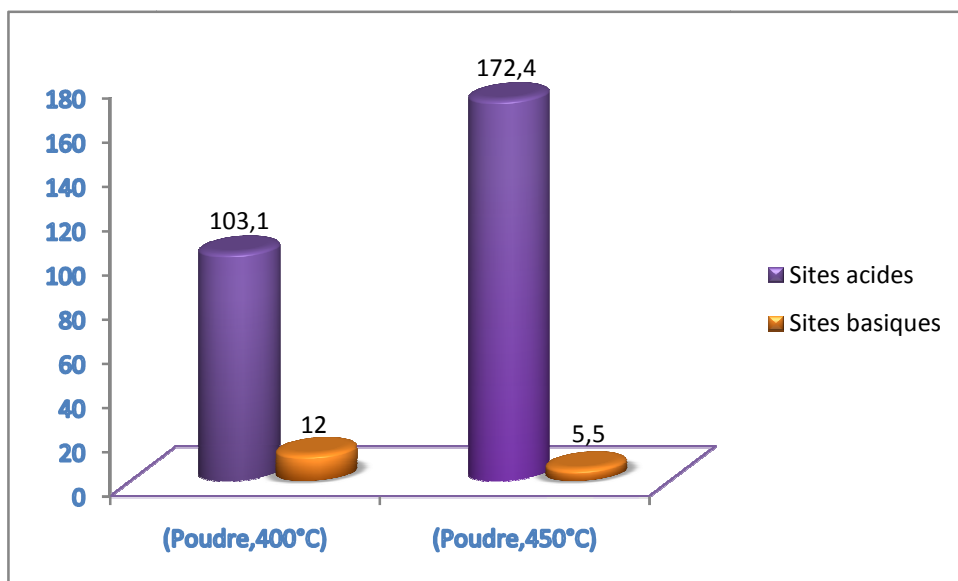


Figure V.1 Histogramme représentant le nombre de sites acides et basiques du charbon actif poudre de pneus activé à la température 400 et 450°C.

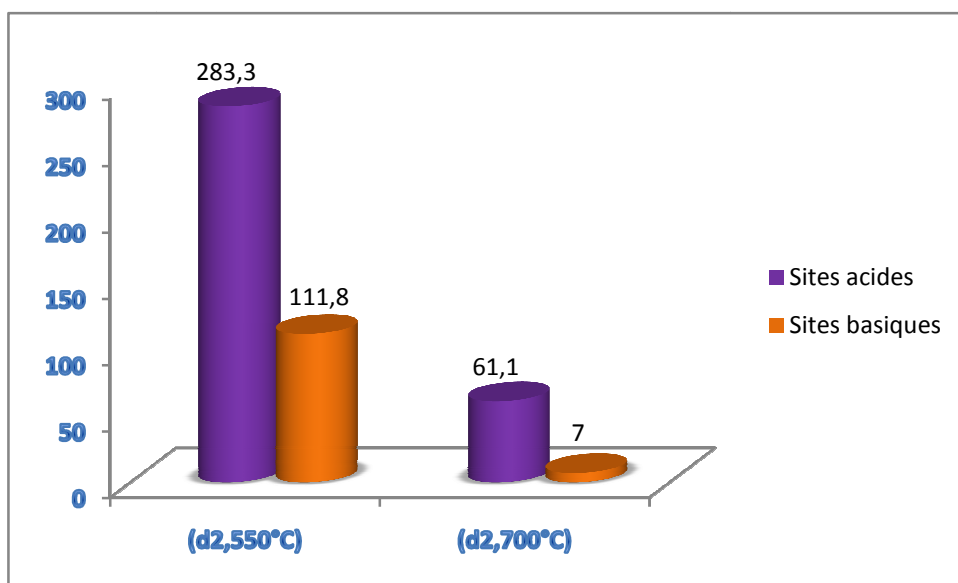


Figure V.2 Histogramme représentant le nombre de sites acides et basiques du charbon actif pneus de diamètre 2mm activé à la température 550 et 700°C.

L'analyse de ces fonctions de surface tapissant le charbon étudié a permis d'identifier selon Boehm [27] l'ensemble des groupements acides et basiques.

Nous remarquons que la nature de l'agent activant a un effet remarquable sur l'acidité de surface des charbons actifs. L'activité de ce dernier est due à la présence des fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence de d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface [28].

L'acide phosphorique (H_3PO_4) fait augmenter considérablement le nombre de groupes acides, il peut oxyder des atomes de carbone de surface et leur fait perdre des électrons pour être chargés positivement. En même temps, l'oxygène serait un anion qui pourrait se fixer sur les oxydes de surface [29]. Ce résultat est attendu, étant donné que l'acide phosphorique est considéré comme l'un des meilleurs oxydants [30].

Pour la poudre activé à 400 °C les fonctions acides sont supérieures de 8 fois que les fonctions basiques et celle activé à 450°C le rapport est plus important de 31 fois. Et pour le diamètre 2 mm le rapport est supérieur de 2 fois pour les deux températures d'activation 550 et 700°C.

Les résultats nous permettent de constater que les teneurs des fonctions acides sont beaucoup plus importantes que celles des fonctions basiques.

5.1.2. 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 il va présenter. Si à la fois le charbon et la molécule de polluant sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée. [Franz et coll., 2000 ; Canizares et coll., 2006][15].

Les résultats acquis par titration de masse sont regroupés dans le tableau 3 de l'annexe.

L'évolution du pH lors de titrage massique est représentée par la figure V.3.

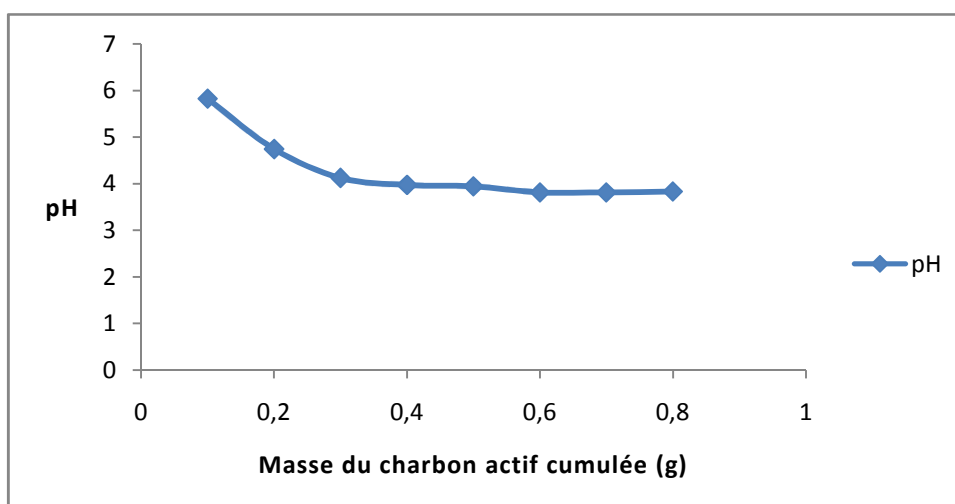


Figure V.3 Courbe de variation du pH en fonction de la masse cumulée du charbon actif pneus.

La charge de surface est variable selon le pH, prenant une valeur de 0 au point de charge nulle (PZC) (0 ne signifie pas qu'il y a absence de toute charge, mais plutôt la présence de quantités égales de charge positif et négatif (Kosmulski, 2009)), devenant négatif à des valeurs de $\text{pH} > \text{PZC}$, et positif à des valeurs de $\text{pH} < \text{PZC}$.

Le PZC indique l'intervalle dans lequel il y a un excès ou un déficit de proton à la surface.

En remarquant une diminution du pH avec l'ajout du charbon actif. Cette diminution est d'autant plus grande que la masse ajoutée est importante, le pH se stabilise enfin lorsque l'équilibre est atteint. Cette valeur finale du pH n'est autre que le point de charge nulle.

Le point de charge nulle de notre charbon actif étudié est de 3,83 se qui signifie que ce charbon est de caractère plutôt acide qui traduit le nombre important de sites acide introduit lors de l'oxydation.

Les résultats obtenus par le dosage de Boehm et le titrage de masse confirment que notre charbon actif d'origine déchets synthétiques (les pneus) a un caractère acide.

5.1.3. La spectrométrie Infra Rouge à Transformées de Fourier :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans le matériau.

Cette technique nous a permis d'identifier les différents groupements fonctionnels à la surface du charbon.

Les résultats obtenus par cette analyse sont illustrés par les spectres des figures, V.4, 5, 6 et 7.

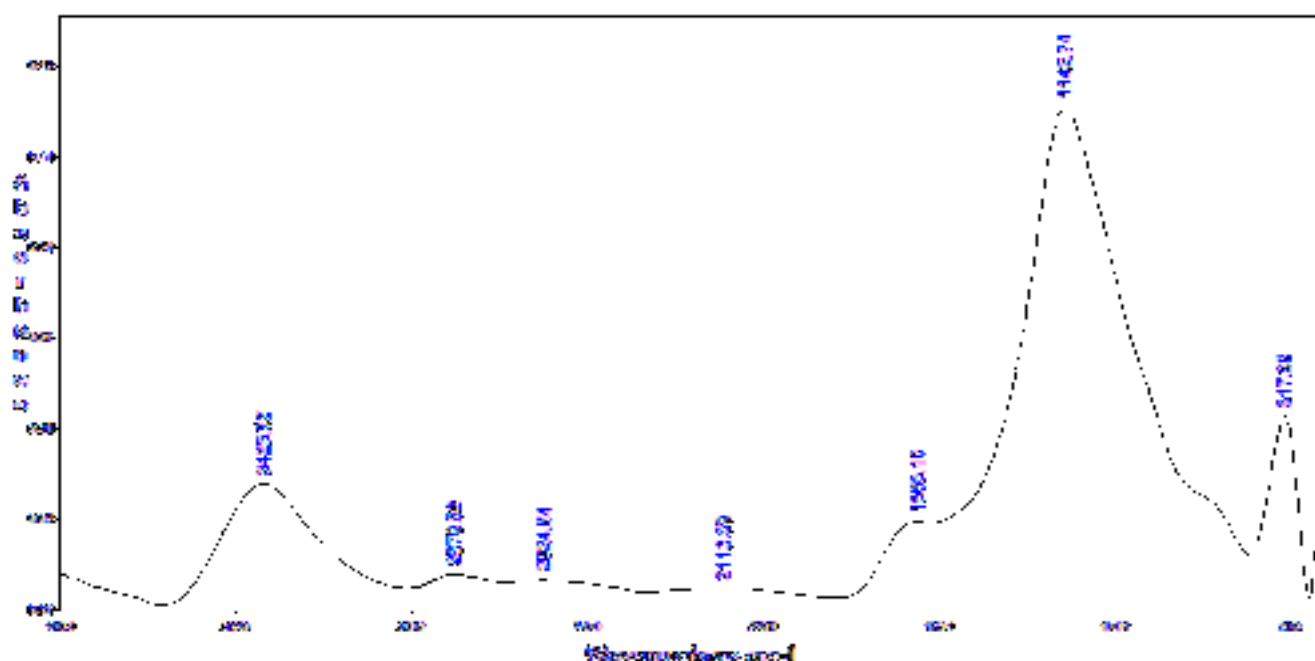


Figure V.4 Spectre infrarouge du CA poudre activé à la température 400°C.

La poudre du charbon activée à la température 400°C, montre une petite bande à 1565cm^{-1} qui correspond aux groupements du type Quinones. Et autre bande à 2624cm^{-1} attribuable à la vibration de la liaison C-H.

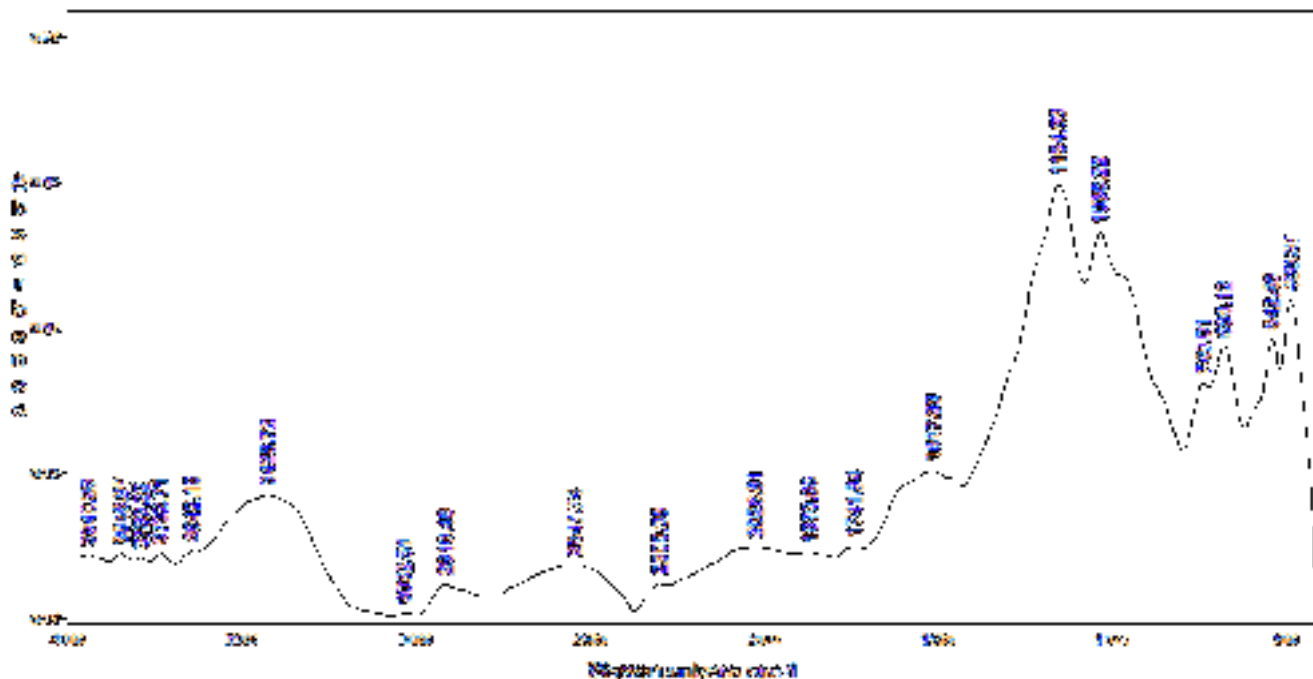


Figure V.5 Spectre infrarouge du CA poudre activé à la température 450°C.

Dans ce spectre le charbon actif poudre activé à 450°C, il apparait plusieurs bandes attribuables à la vibration de la liaison C-O dans les éthers [31] et les halogénures C-I. Il apparait aussi des petites bandes appartenant au domaine (2600-3000) cm^{-1} attribuables à la vibration de la liaison C-H.

Des vibrations correspondantes à des liaisons du type quinones et des liaisons C-O dans les éthers apparaissent pour le charbon actif de diamètre 2mm activé à la température de 550°C (figure V.6).

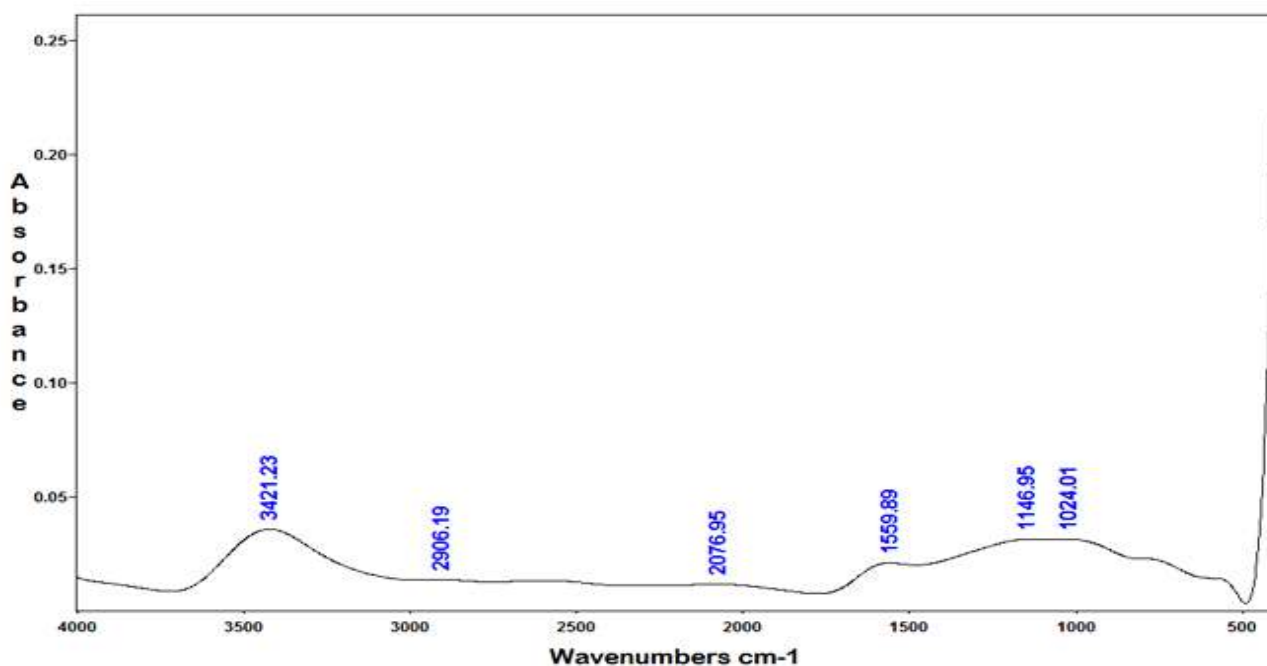


Figure V.6 Spectre infrarouge du CA de diamètre 2mm activé à la température 550°C.

Et celui activé à 700°C, on observe deux bandes à 591 et 740 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux groupements halogénures C-I et sulfoniques C=S.

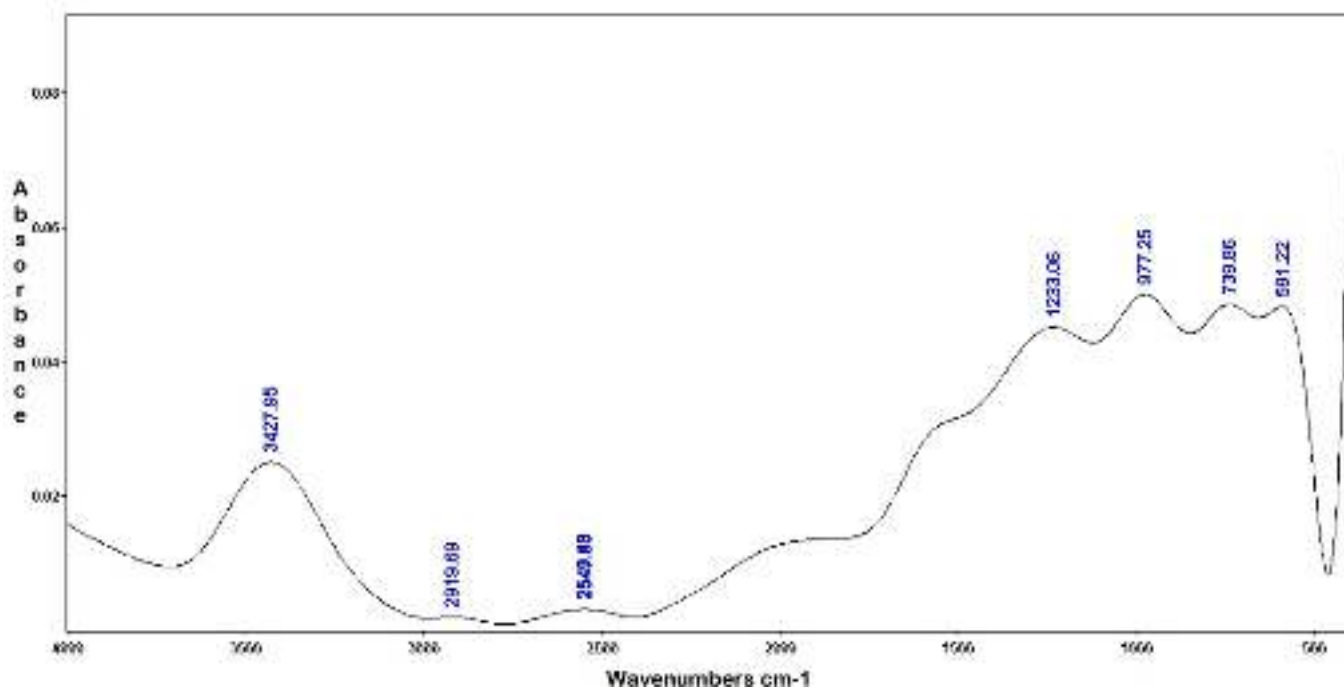


Figure V.7 Spectre infrarouge du CA de diamètre 2mm activé à la température 700°C.

L'interprétation des spectres est compliquée du fait que plusieurs groupements absorbent dans la même longueur d'onde, 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 alcooliques.

La bande à 507 cm^{-1} se trouvant sur tous les charbons sauf celle qui a été activé à 550°C 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 dévoilent la présence de plusieurs bandes d'adsorption dans les domaines (1120-1200), (1665-1760) et (2500-3300) correspondant aux groupements fonctionnels carboxyliques ce qui procure à tous les charbons actifs utilisés un caractère acide.

5.2. Les tests catalytiques :

Le toluène est parmi les composés organiques volatils les plus toxiques. Il est donc essentiel d'étudier cette substance et d'en évaluer les risques sanitaires pour la population.

Le procédé d'oxydation catalytique en phase liquide est une méthode très utilisable pour le traitement de ce dernier utilisant ainsi un catalyseur supporté. Dans notre cas nous avons utilisé l'oxyde de Chrome et de Cobalt déposés sur charbon actif préparé à partir de précurseur d'origine synthétique (pneus) et un agent oxydant tel que l'oxygène.

5.2.1. 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 testé. Tous ces produits ont réagit avec le toluène.

Le méthanol a prouvé une grande stabilité vis-à-vis du toluène. Il présente l'avantage d'être un solvant polaire [25].

5.2.2. Courbe d'étalonnage de la solution (toluène dans le méthanol):

Des solutions étalons à différentes concentrations de toluène (0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.15M, 0.2M, 0.25M, 0.3M) dans le méthanol ont été préparées et analysées par chromatographie. Les surfaces obtenues et les concentrations sont illustrées par la figure V.8 :

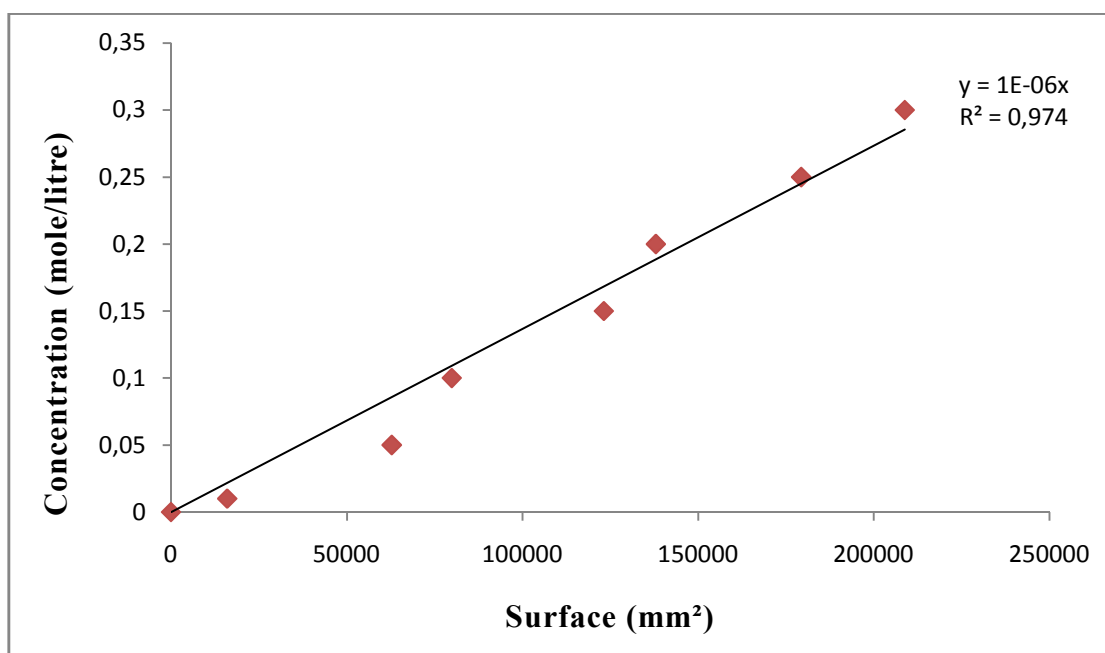


Figure V.8 Courbe d'étalonnage du toluène dans le méthanol à différentes concentrations en fonction de la surface.

5.2.3. Variation de la concentration du toluène :

L'étude de l'évolution de la concentration du toluène en phase liquide en fonction du temps permet de connaître les performances de différents catalyseurs supportés utilisés dans le procédé de traitement.

Les conditions opératoires sont les suivants

- pression d'O₂ de 1,4 bar.
- température de 30 °C.
- masse du catalyseur de 1 g.

Des prélèvements effectués au cours de la réaction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse pour les différents catalyseurs étudiés.

5.2.3.1. Pour le catalyseur Cr déposé sur CA :

La figure V 9 montre la variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Chrome déposés sur charbon actif poudre à différentes températures (400 et 450) °C.

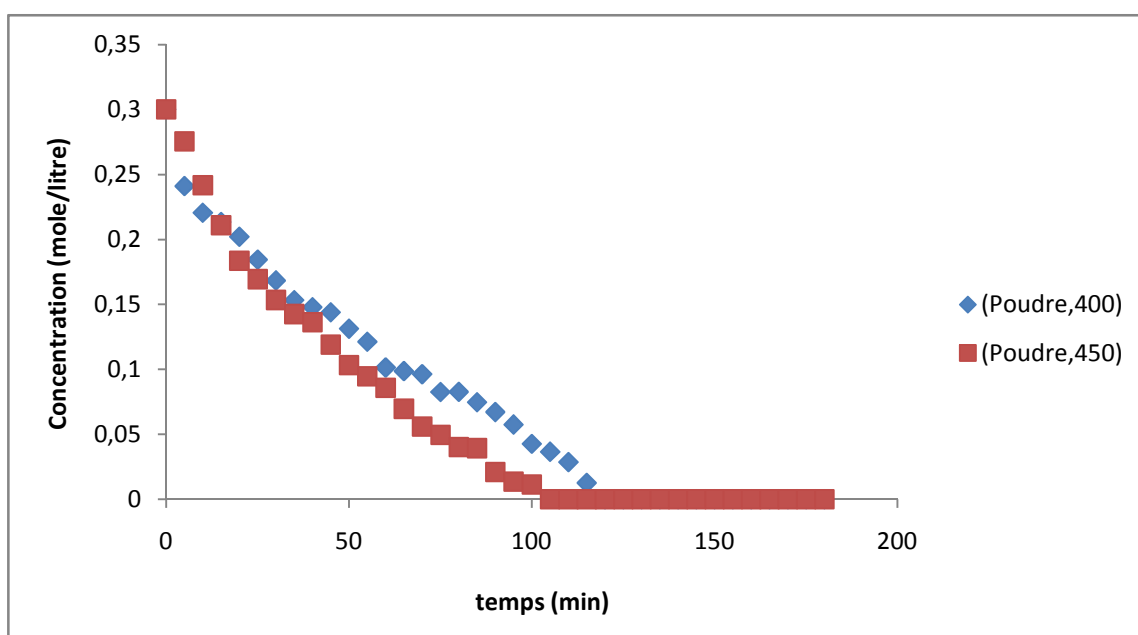


Figure V.9 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Cr /CA, poudre de pneus, T (400 et 450°C).

Pour les charbons actifs en poudre activés à 400 et 450°C, on observe une nette diminution de la concentration du toluène jusqu'à la disparition totale de ce dernier au bout de 2 heures, la poudre activée à 450°C donne de meilleurs résultats qu'à celle activée à 400°C pour un temps de 105 minutes.

La figure V.10 représente également la variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour la réaction d'oxydation en présence du catalyseur Cr/CA de diamètre 2 mm activé à des températures 550°C et 700°C.

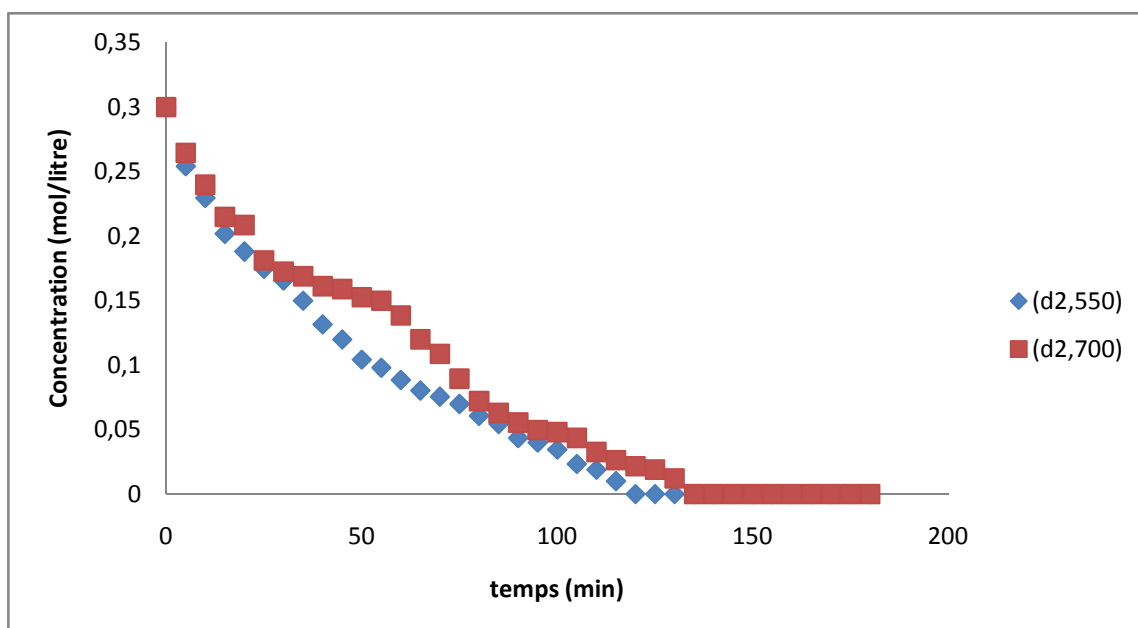


Figure V.10 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Cr /CA, diamètre 2mm, T (550 et 700°C).

La figure montre une nette diminution de la concentration du toluène à différentes températures d'activation, mais cette diminution est plus faible que le charbon actif poudre. La température d'activation (550°C) pour le charbon actif de diamètre 2mm donne de meilleurs résultats que celui activé à 700°C avec un temps de décomposition totale du toluène de 120 minutes.

5.2.3.2. Pour le catalyseur Co déposé sur CA :

Dans les mêmes conditions opératoires la réaction d'oxydation a été effectuée avec un autre catalyseur qui est le cobalt déposé sur charbon actif d'origine synthétique (pneus).

Les résultats de la variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les charbons actifs à différents granulométries et températures sont représentés par les figures V.11 et V.12.

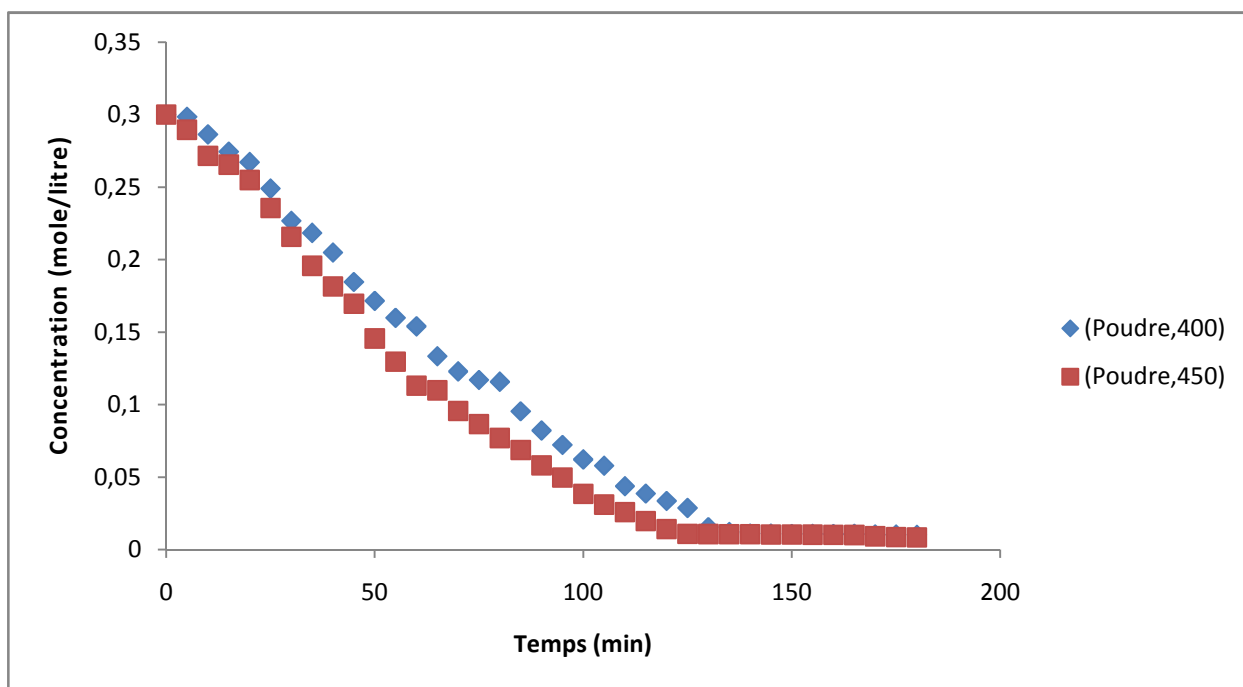


Figure V.11 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA, poudre de pneus, T (400 et 450°C)

La figure ci-dessus montre une diminution de la concentration pour les deux températures d'activation, mais après 3 heures de réaction le toluène n'est pas complètement décomposé.

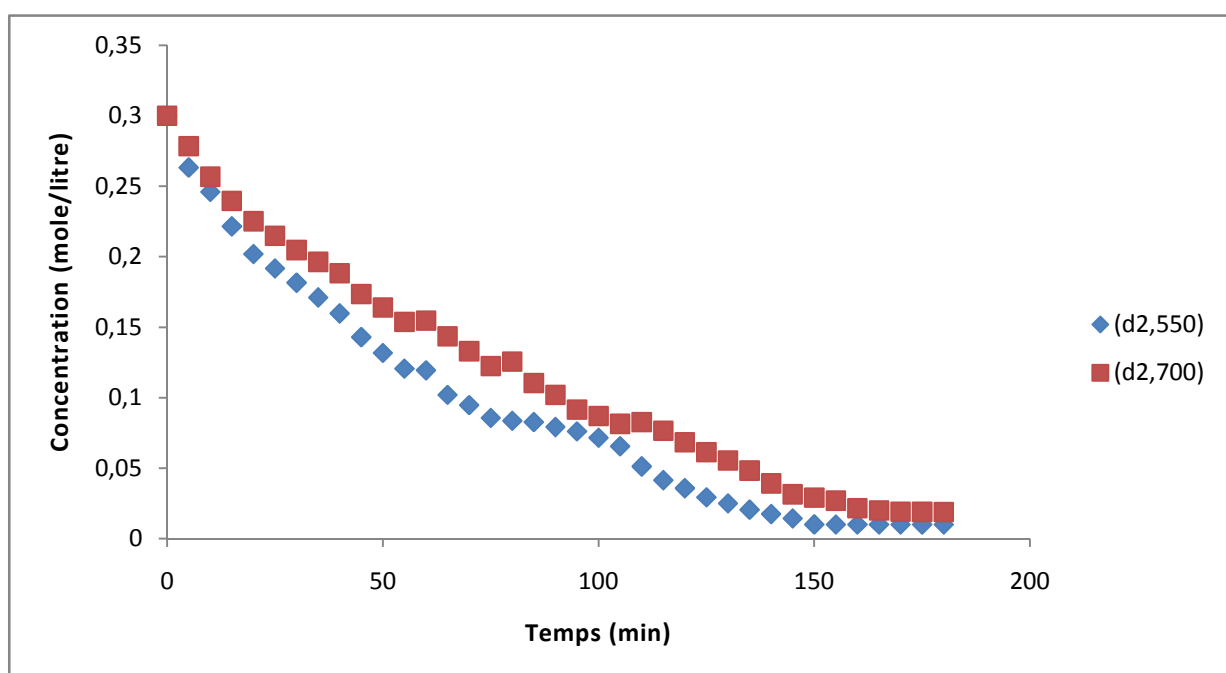


Figure V.12 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA, diamètre 2mm, T (550 et 700°C)

Le même raisonnement est entrepris pour le charbon actif de diamètre 2 mm, sauf que la décomposition du toluène est plus faible que dans le cas de la poudre.

5.2.3.3. Pour les deux catalyseurs Cr et Co à différentes granulométries et températures :

Les courbes ci-dessous montrent la performance des deux catalyseurs entre eux pour la même température d'activation et granulométrie.

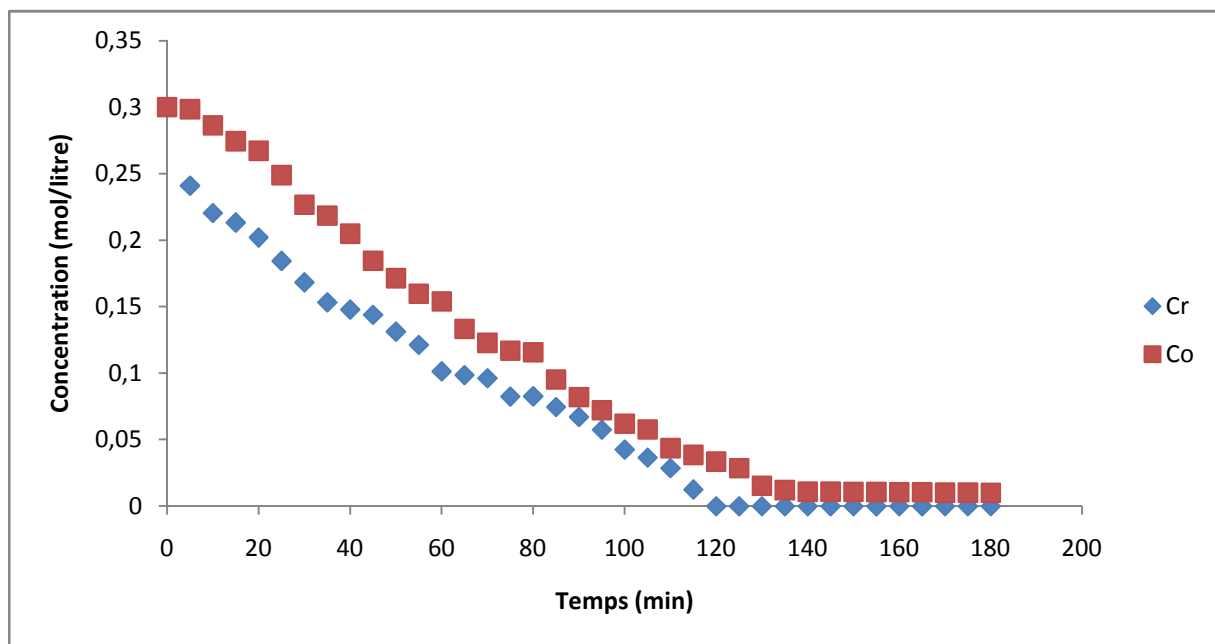


Figure V.13 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les deux catalyseurs Cr et Co déposés sur charbon actif poudre, T (400°C).

Cette courbe représente la variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les deux catalyseurs cités précédemment à la même température d'activation 400°C et la même granulométrie poudre.

On observe une nette diminution de cette concentration et une disparition totale du toluène pour le catalyseur Cr/CA que le catalyseur Co/CA.

Concernant le charbon actif poudre activé à 450°C. On remarque une forte diminution de cette concentration pour les deux catalyseurs Chrome et Cobalt.

Et pour la même température d'activation et granulométrie le catalyseur Chrome manifeste un effet plus rapide que le Cobalt (figure V.14).

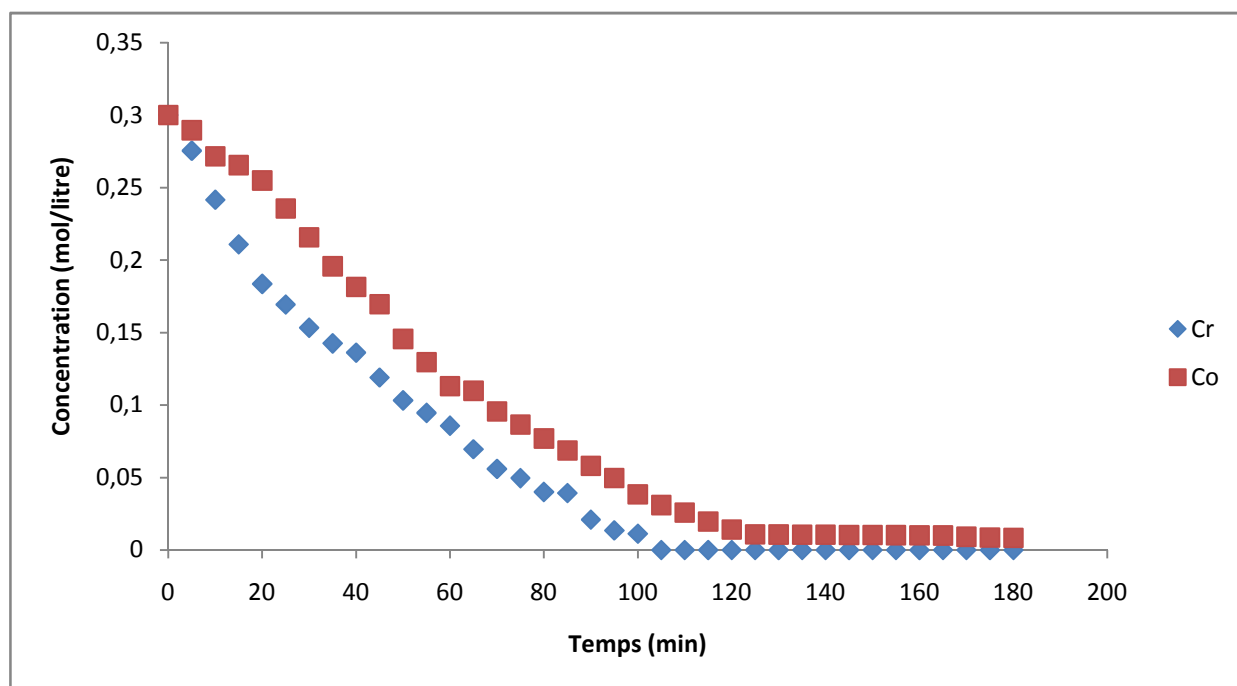


Figure V.14 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les deux catalyseurs Cr et Co déposé sur charbon actif poudre, T (450°C).

Des résultats similaires sont observés pour le charbon actif de diamètre 2 mm, la concentration du toluène diminue plus rapidement en présence du catalyseur Chrome que le Cobalt à la température 550°C (figure V.15 et V.16).

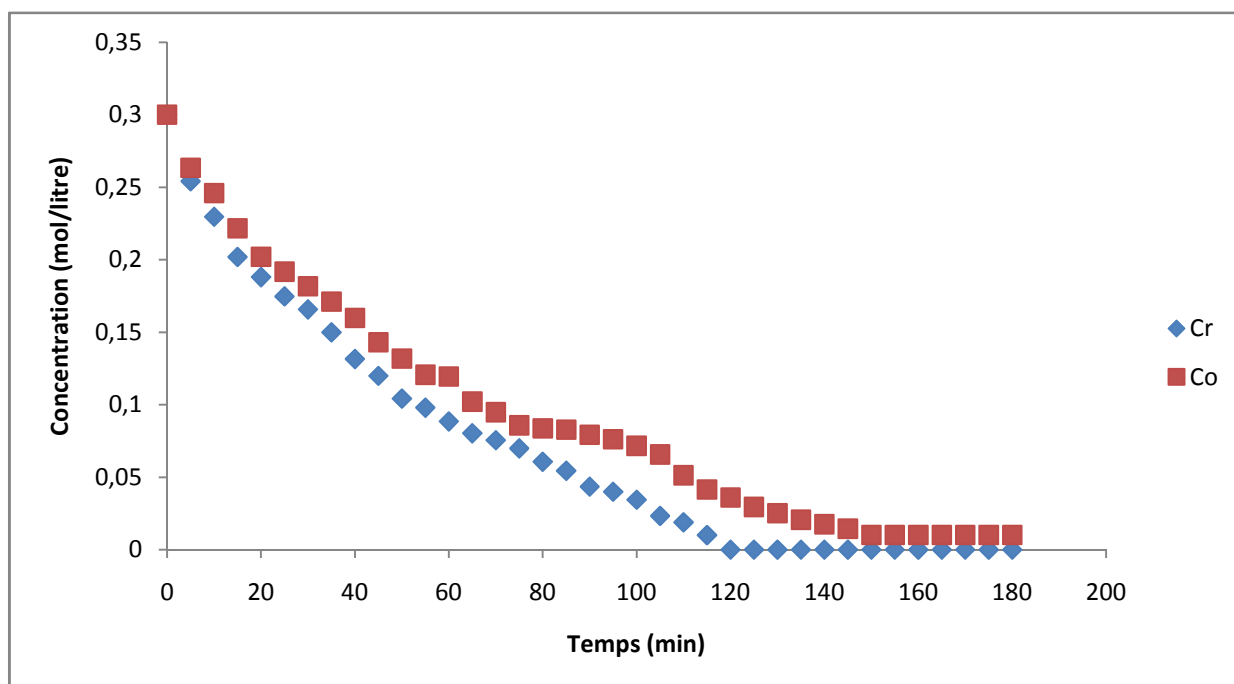


Figure V.15 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les deux catalyseurs Cr et Co déposé sur charbon actif de diamètre 2 mm, T (550°C).

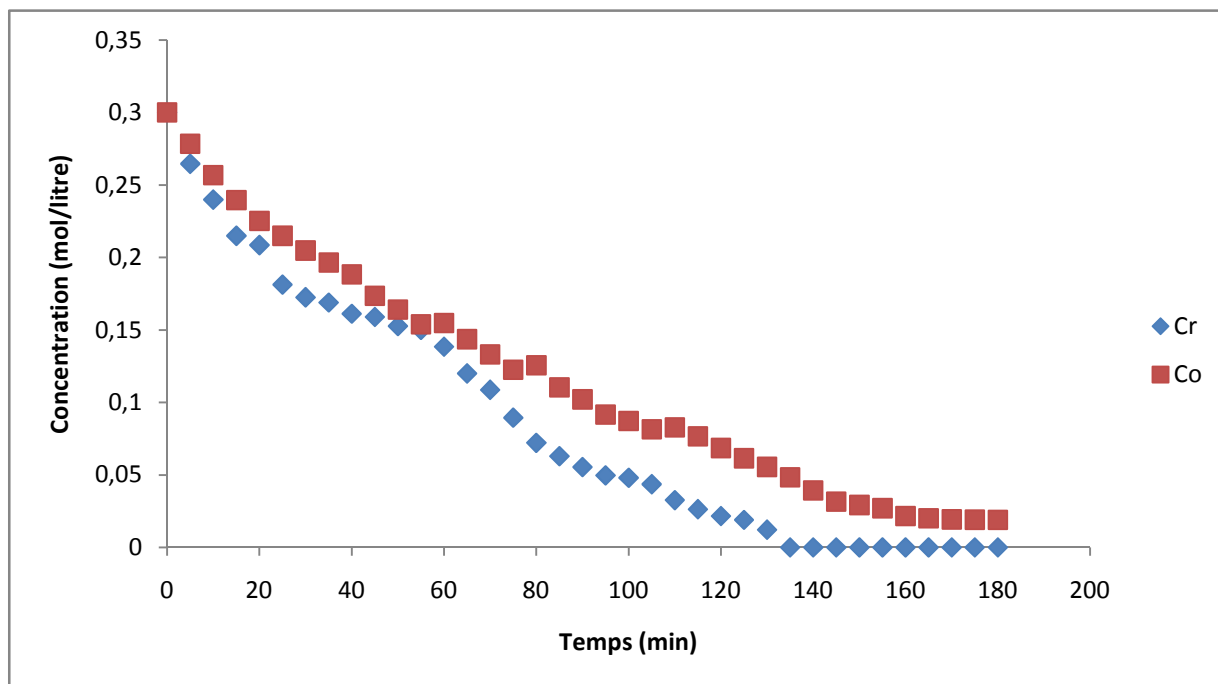


Figure V.16 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les deux catalyseurs Cr et Co déposés sur charbon actif de diamètre 2 mm, T (700°C).

La température d'activation 550°C, le catalyseur Cr/CA présente un effet plus rapide par rapport au catalyseur Co/CA à la température 700°C.

5.2.4. Taux de conversion :

On calcule pour chaque échantillon prélevé le taux de conversion du toluène correspondant au pourcentage molaire de réactif converti lors de la réaction d'oxydation par l'expression mentionnée dans le chapitre IV.

5.2.4.1. Pour le catalyseur Cr déposé sur CA :

L'évolution des taux de conversions du toluène en fonction du temps pour les charbons actifs en poudre et de diamètre 2 mm sont portés sur les figures ci-dessous.

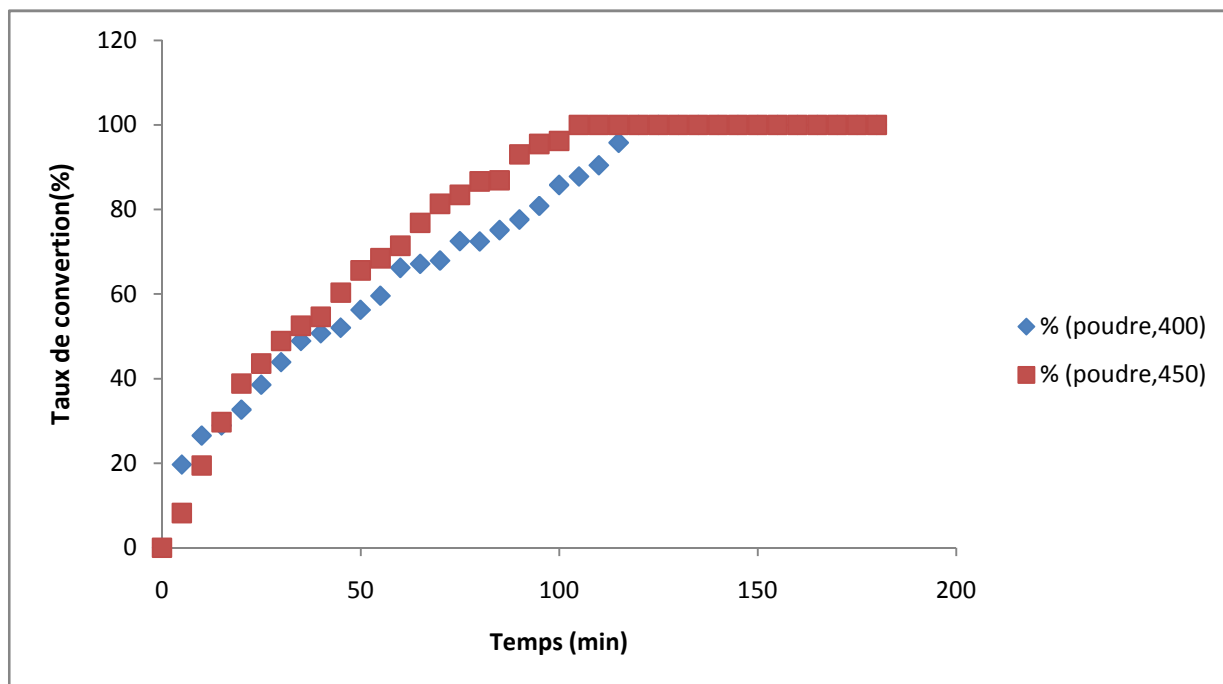


Figure V.17 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Cr/CA, poudre de pneus, T (400 et 450°C).

La figure V.17 montre une augmentation progressive du taux de conversion du toluène pour le Cr/CA, avec une conversion totale au bout de deux heures ; Celui activé à 450°C se converti plus rapidement avec un temps de 105 min alors que celui activé à 400°C ne se converti qu’après un temps de 120 minutes.

Les mêmes constatations ont été faites pour le charbon actif de diamètre 2 mm, les calculs des taux de conversion indiquent que le catalyseur Cr/CA activé à 550°C a converti plus rapidement qu’à 700°C avec un temps de conversion 120 minutes (Voir figure V18).

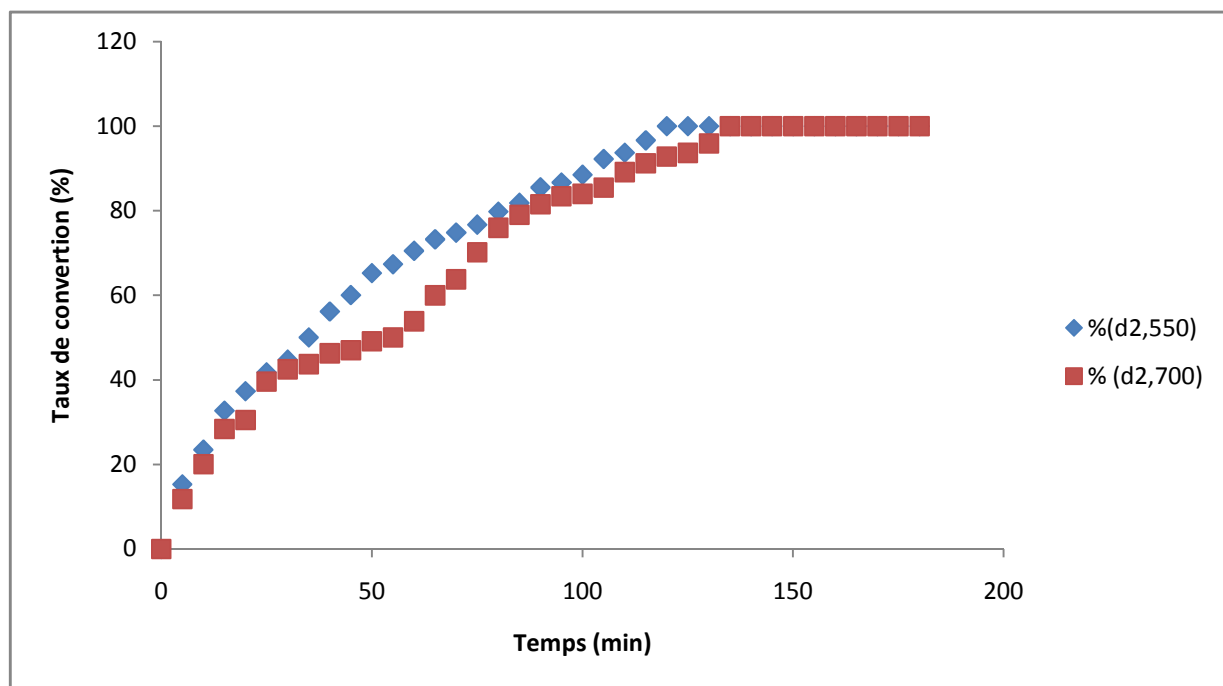


Figure V.18 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Cr/CA de diamètre 2mm, T (550 et 700°C).

5.2.4.2. Pour le catalyseur Co déposé sur CA :

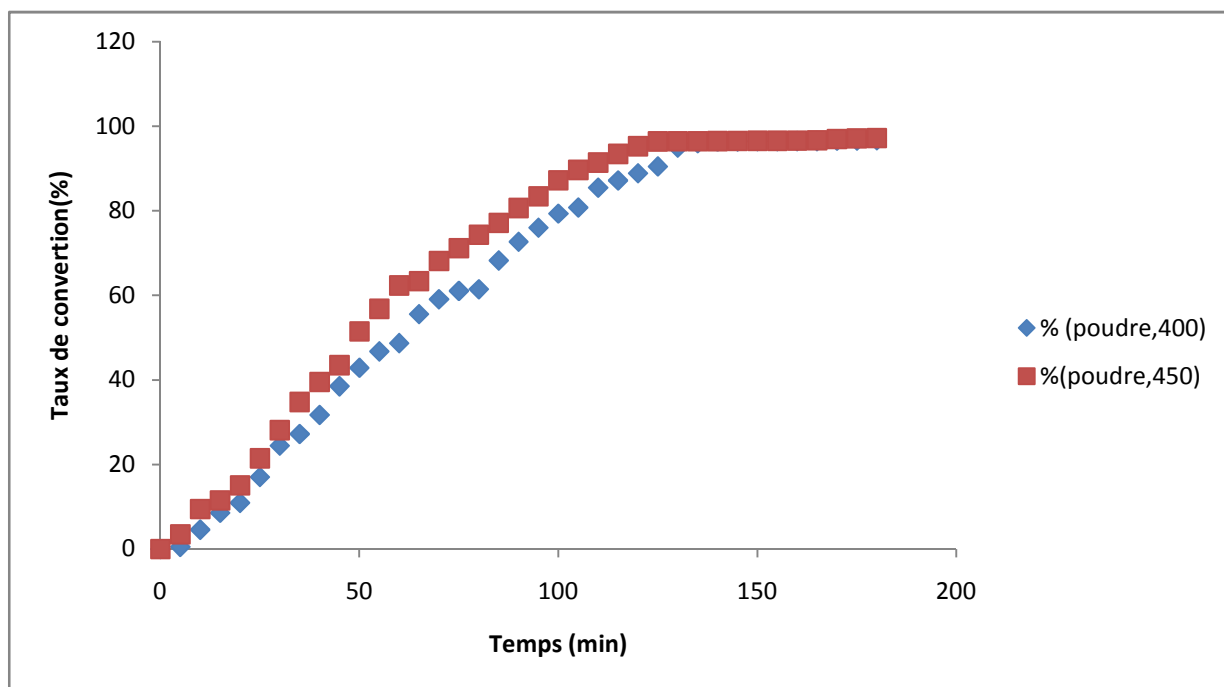


Figure V.19 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA poudre de pneus, T (400 et 450°C).

La figure montre l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction du temps. En remarque une augmentation assez importante de ce dernier pour le charbon activé à la température 450°C et il est de l'ordre 97,2%.

Pour le Co/CA de diamètre 2mm, une augmentation du taux de conversion du toluène est de l'ordre de 96% à 550°C alors que celui activé à 700°C est de 93%.

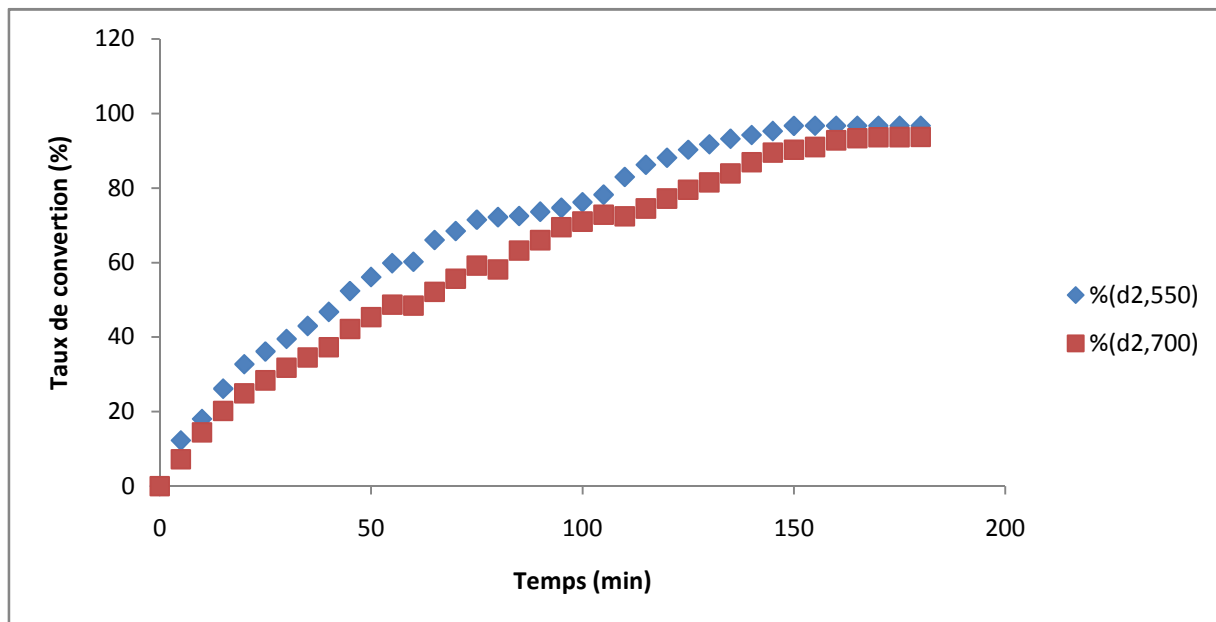


Figure V.20 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA de diamètre 2mm, T (550 et 700°C).

5.2.4.3. Pour les deux catalyseurs Cr et Co à différentes granulométries et températures :

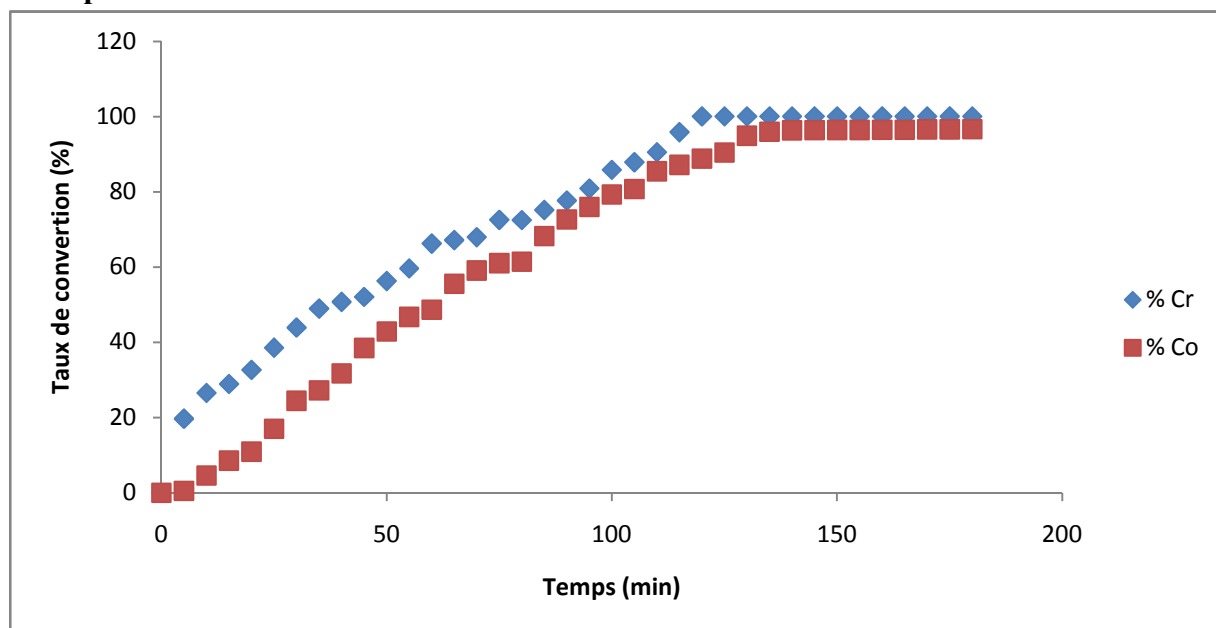


Figure V.21 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co déposés sur CA poudre de pneus, T (400°C).

Pour les deux catalyseurs Chrome et Cobalt et à la même température d'activation et granulométrie, le Chrome présente une conversion plus rapide que le Cobalt.

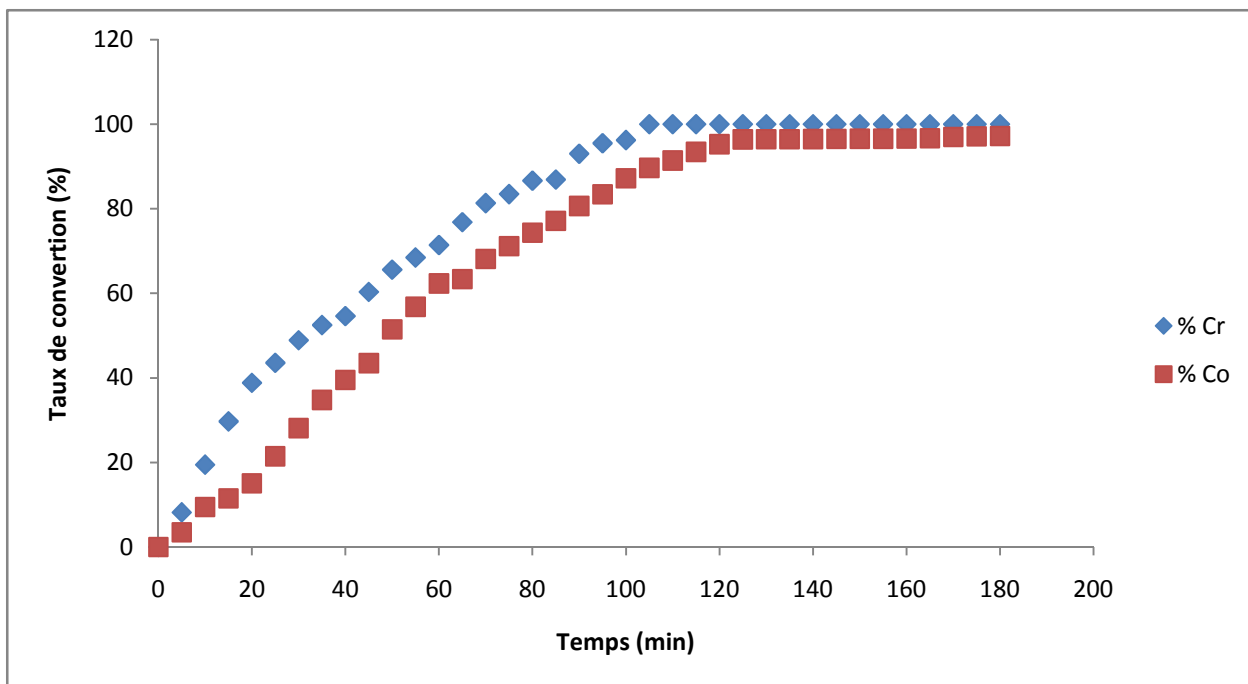


Figure V.22 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA poudre de pneus, T (450°C).

La conversion du toluène est totale à 100% au bout de 105 minutes en présence du catalyseur Cr/CA poudre (450°C) alors que pour le Co/CA, la conversion n'est pas totale.

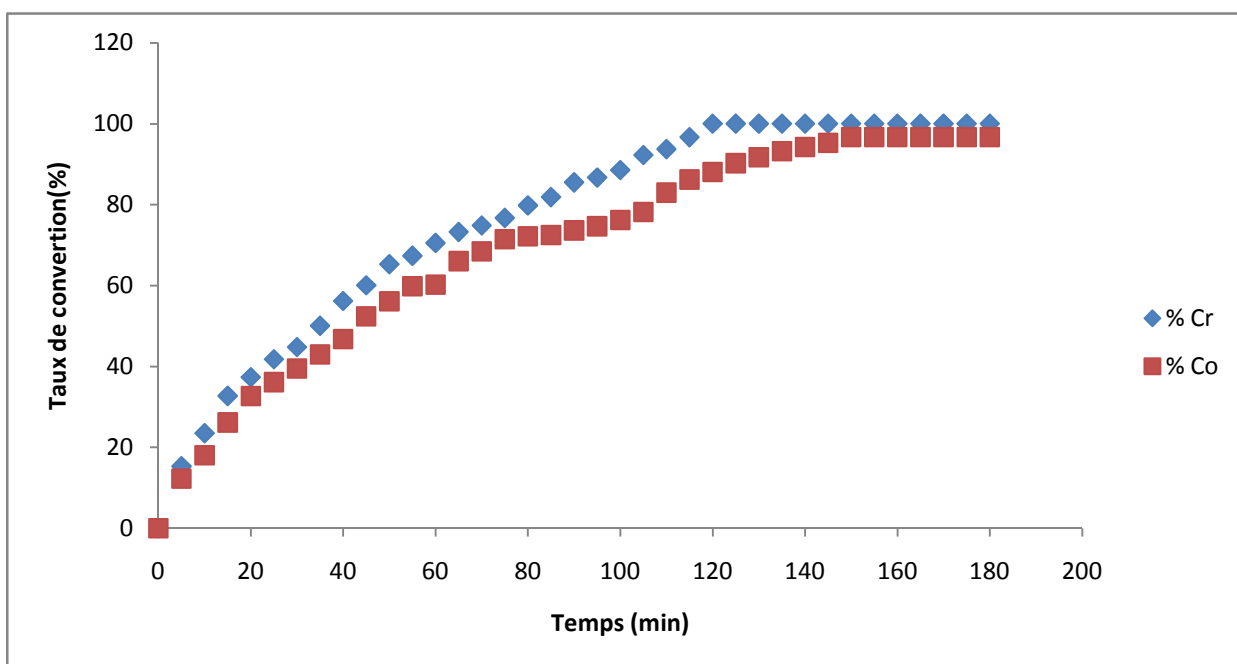


Figure V.23 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA de diamètre 2mm, T (550°C).

La figure V.23 montre une augmentation progressive du taux de conversion du toluène pour les deux catalyseurs de diamètre 2 mm cités précédemment. On observe que le catalyseur Co/CA à un effet plus faible que le Cr/CA

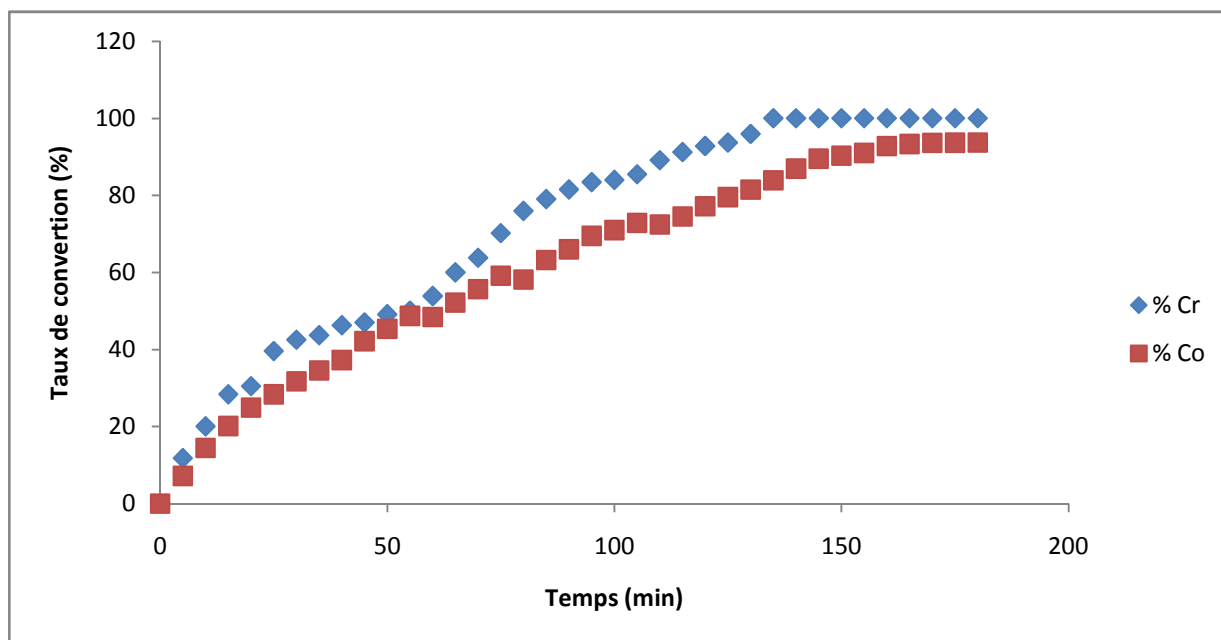


Figure V.24 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co déposés sur CA de diamètre 2mm, T (700°C).

La figure V.24 montre une augmentation du taux de conversion du toluène en CO₂ et H₂O pour les deux catalyseurs étudiés. Et pour les deux entre eux le Chrome manifeste des résultats satisfaisants avec une conversion totale.

5.2.5. Dosage de CO₂ :

Les échantillons prélevés ont été aussi analysés par le dosage de CO₂. Les résultats obtenus sont illustrés sous forme graphique ci-dessous :

5.2.5.1. Pour le catalyseur Cr déposé sur CA :

L'évolution de la concentration du CO₂ en fonction du temps pour le charbon actif en poudre et de diamètre 2 mm est portée sur les figures ci-dessous.

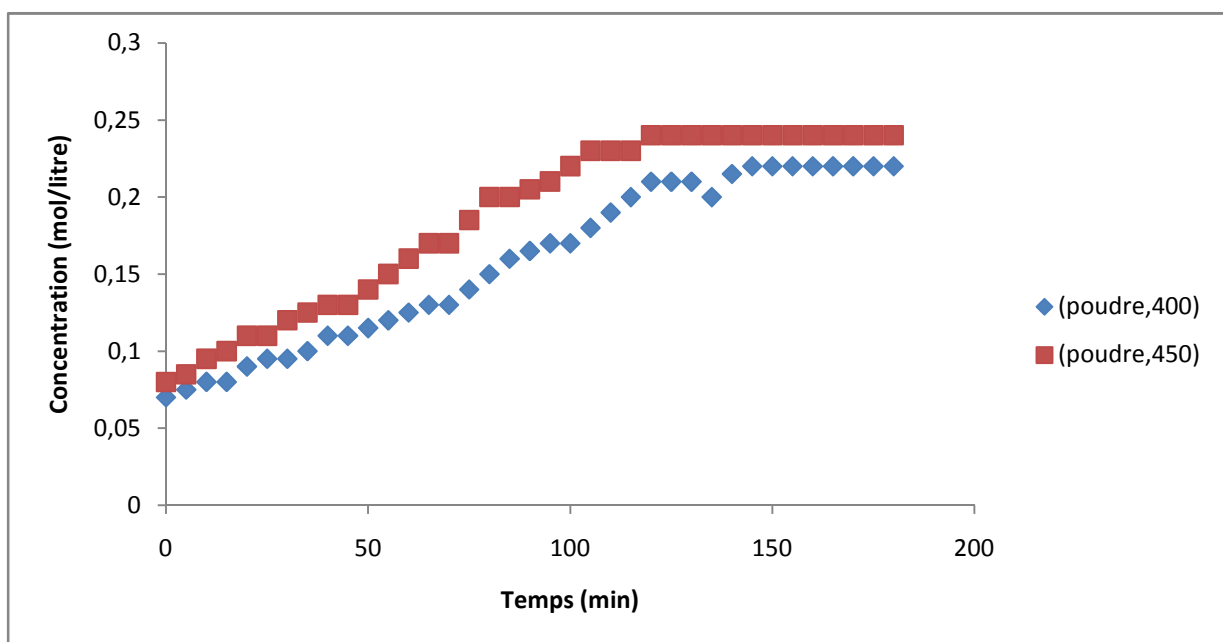


Figure V.25 Variation de la concentration du CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur Cr/CA poudre, T (400et 450°C).

La figure montre l'augmentation de la concentration du CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur Cr/CA jusqu'à sa stabilisation. Cette dernière signifie que le toluène est complètement oxydé en formant du CO₂ et H₂O, tandis qu'elle est plus rapide avec la poudre activé à 450°C.

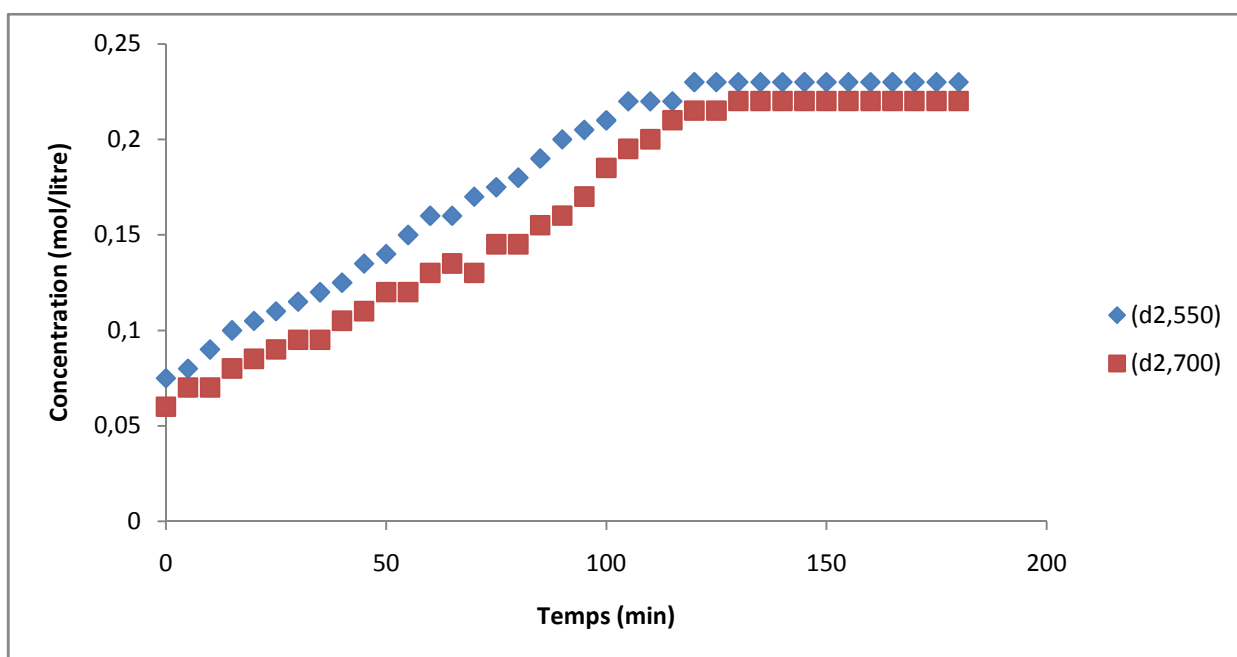


Figure V.26 Variation de la concentration du CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur Cr/CA de diamètre 2mm, T (550et 700°C).

Le même raisonnement est fait pour les particules de diamètre 2 mm mais dans ce cas la concentration du CO₂ augmente plus rapidement avec le charbon activé à la température 550°C.

5.2.5.2. Pour le catalyseur Co déposé sur CA :

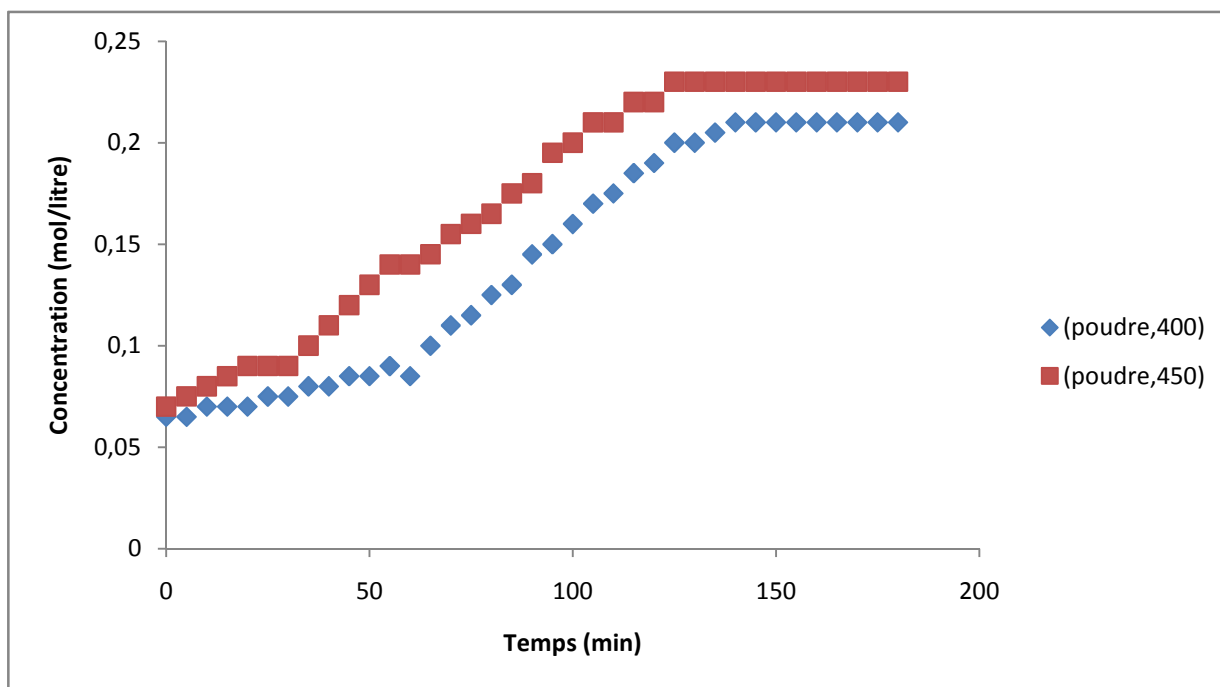


Figure V.27 Variation de la concentration du CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA poudre, T (400 et 450°C).

Figure V.27 montre l'augmentation de la concentration du CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA poudre à différentes températures d'activation à savoir 400 et 450°C.

L'augmentation de la teneur de CO₂ est bien distinguée sur la courbe ce qui explique que le toluène se décompose en CO₂ et H₂O.

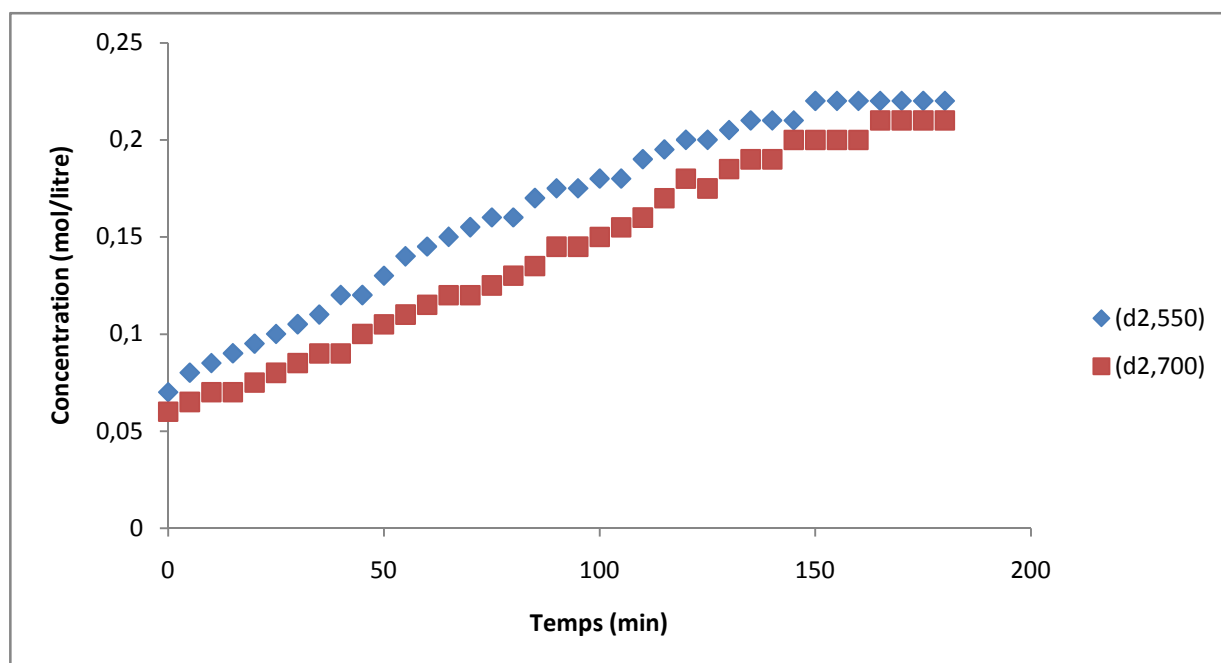


Figure V.28 Variation de la concentration du CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA, diamètre 2mm, T (550et 700°C).

Cette courbe représente l'augmentation de la teneur du CO₂ qui implique sa formation qui est due à la décomposition du toluène.

Le dosage de CO₂ nous donne des valeurs qui confirment les résultats obtenus par la chromatographie en phase gazeuse.

5.2.5.3. Pour les deux catalyseurs Cr et Co à différentes granulométries et température :

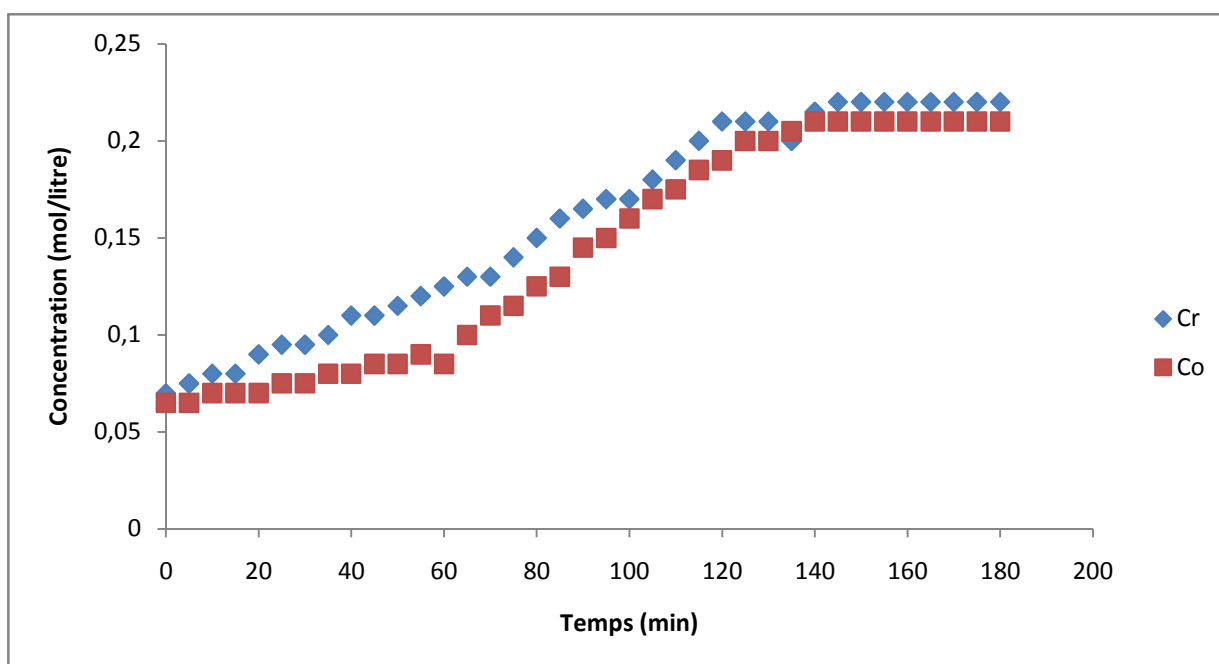


Figure V.29 Variation de la concentration du CO₂ pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA, poudre de pneus T (400°C).

La variation de la concentration du CO₂ évolue en fonction du temps pour les deux catalyseurs Chrome et Cobalt à la même température d'activation et granulométrie et pour les deux entre eux le Chrome à un effet plus rapide que le Cobalt en donnant du CO₂ et H₂O.

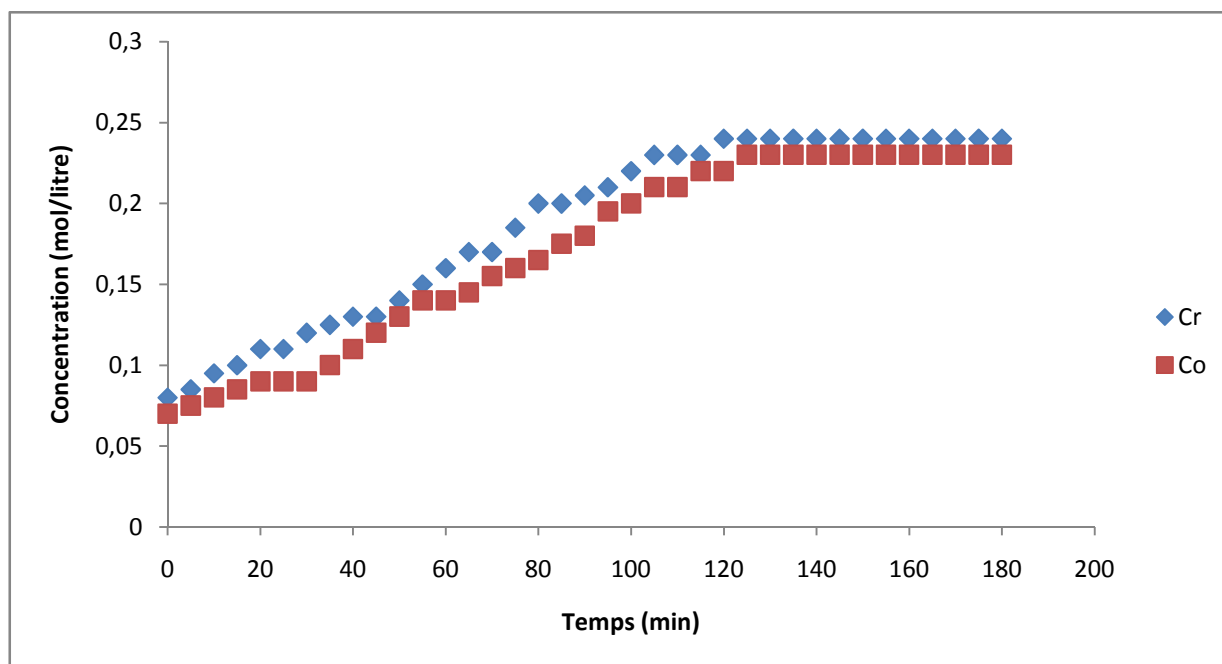


Figure V.30 Variation de la concentration du CO₂ pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA, poudre de pneus T (450°C).

Les deux courbes observées montrent une augmentation progressive de la concentration du CO₂ pour les deux catalyseurs à la température d'activation 450°C. Par comparaison, on observe que le catalyseur Chrome à un effet plus actif que le Cobalt.

A la température d'activation 550°C et pour le charbon actif de diamètre 2 mm, la teneur du CO₂ augmente au cours de la réaction jusqu'à sa stabilisation ce qui implique que le toluène ne reste plus dans la solution pour former le CO₂ et H₂O (voire figure V.31).

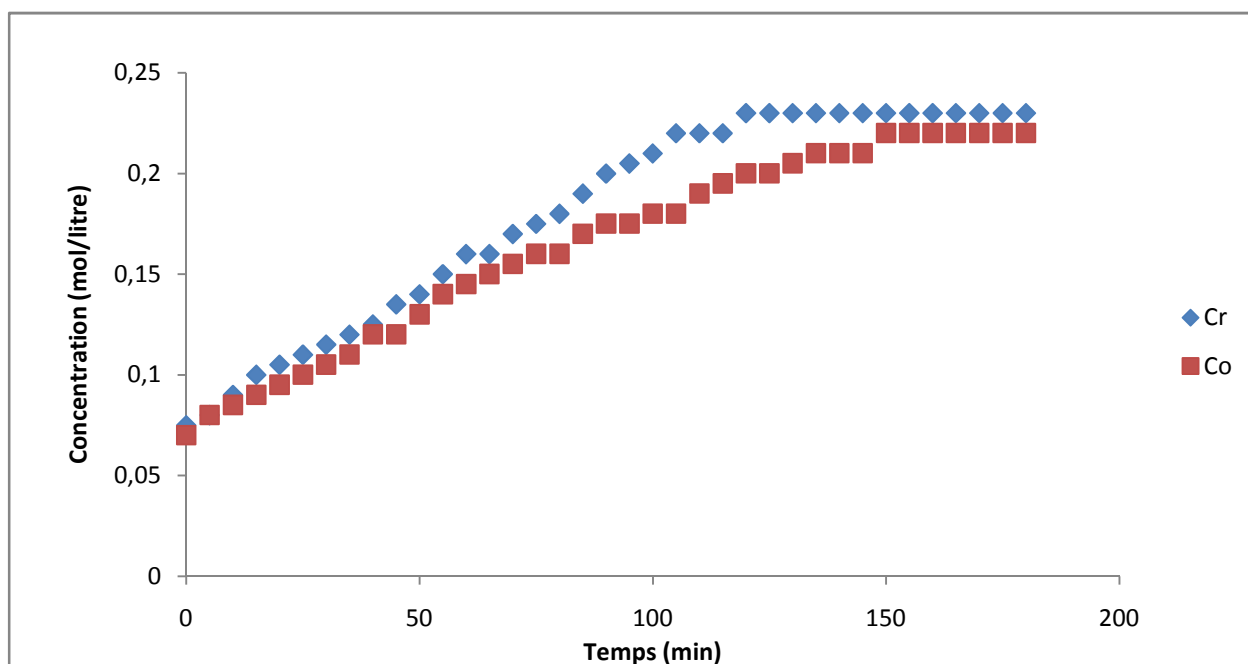


Figure V.31 Variation de la concentration du CO₂ pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA, diamètre 2mm, T (550°C).

Pour les particules de diamètre 2 mm activé à la température 700°C et par comparaison des deux catalyseurs, on observe que la concentration du CO₂ est plus importante en présence du catalyseur Chrome que Cobalt (figure V.32).

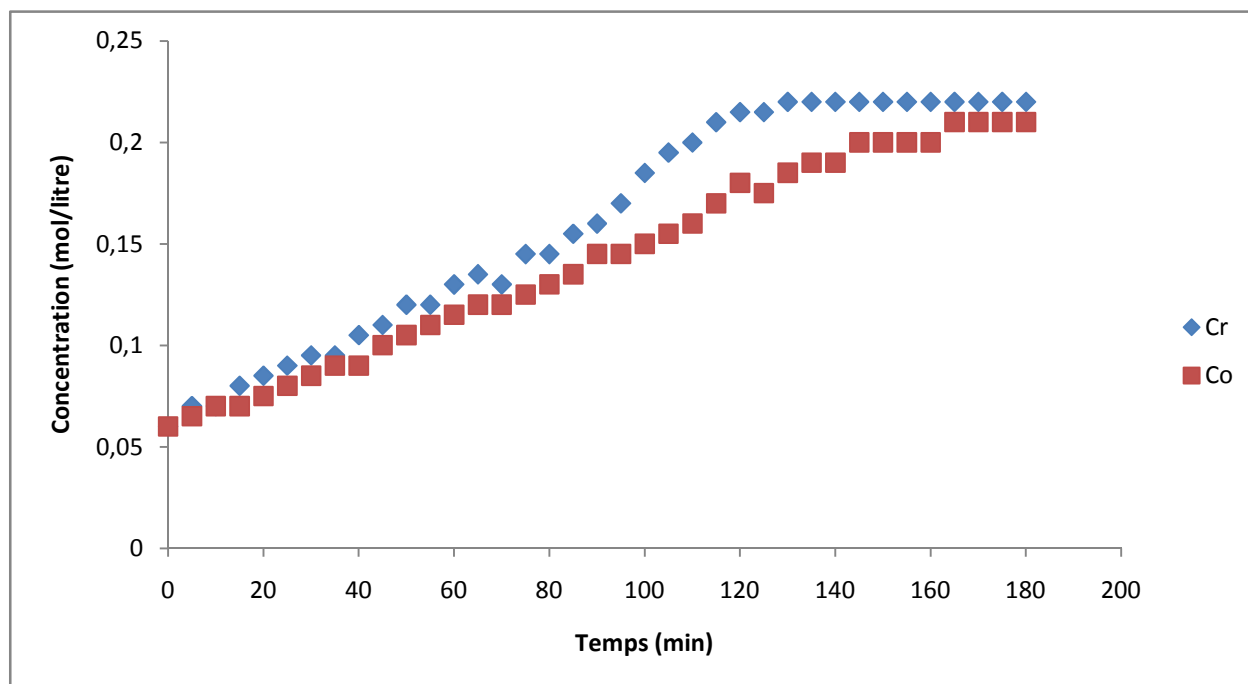


Figure V.32 Variation de la concentration du CO₂ pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA de diamètre 2mm, T (700°C).

Interprétation générale :

Pour les oxydes métalliques entre eux, plus le pouvoir oxydant de l'agent chimique sera important, plus l'oxydation des polluants sera facile, alors que l'activité du Chrome pour cette réaction est plus rapide à celle du cobalt à cause de son degré d'oxydation élevé par rapport au Cobalt.

Pour le catalyseur Chrome déposé sur charbon actif à différentes températures d'activation, la concentration diminue jusqu'à la disparition totale du toluène au bout de 2 heures, nous obtiendrons une nette diminution de cette concentration à la température 450°C pour un temps de 105 min. Concernons le cobalt même après 3 heures de réactions le toluène n'est pas complètement détruit.

La poudre du charbon activé à 450°C donne de meilleurs résultats que 400°C. Aussi bien que pour le diamètre 2mm à la température 550°C car ils ont les plus grandes surfaces spécifiques, donc une bonne répartition et dispersion des catalyseurs (oxyde de Chrome et de Cobalt) lors de l'imprégnation par conséquent un bon déroulement de réaction sur tout la surface du charbon.

Le catalyseur Cr/C se distingue avec une conversion totale du toluène au bout de deux heures pour les deux fractions poudre et diamètre 2mm du charbon actif, tandis que le Cobalt même après 3 heures de réaction, n'atteint qu'un maximum de 97% pour la poudre activé à 450°C.

A différentes granulométries et températures d'activation le Chrome manifeste un effet plus rapide avec une conversion totale par rapport au Cobalt.

Pour le Chrome la concentration augmente jusqu'à sa stabilisation au bout de 2 heures ce qui signifie que le toluène ne reste plus dans la solution pour donner du CO₂ et H₂O. Alors que pour le Cobalt la réaction d'oxydation n'est pas totale même après 3 heures.

Le dosage de CO₂ nous donnent des valeurs qui confirment les résultats obtenus précédemment, l'augmentation de la teneur en CO₂ est bien distinguée sur les courbes cela veut dire que le toluène s'oxyde en CO₂ et H₂O.

La granulométrie du CA joue aussi un rôle très important pour le bon déroulement de la réaction, tous les résultats obtenus indiquent que la poudre est préférable que les grains.

SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

COV : Composés Organiques Volatils.

NO_x : Oxydes azotés (oxydes d'azote).

PVC : Poly Chlorure de Vinyle.

TDI : Diisocyanate de toluène.

U.I.C.P.A : L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

BET : Brunnauer, Emmet et Teller.

CA : Charbon Actif.

Cr : Chrome.

Co : Cobalt.

Pd : Palladium.

PZC : Point de Charge nulle (Point of Zero Charge).

FTIR: Spectroscopie Infra Rouge par Transformées de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

OVH : Oxydation par Voie Humide.

OCVH : Oxydation Catalytique par Voie Humide.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

COT : Carbone organique totale.

ANNEXES

Caractérisation du charbon actif :

Dosage de Boehm :

Tableau 1 : Résultats obtenus par dosage de Boehm pour la poudre.

| | CA (poudre, 400°C) | CA (poudre, 450°C) |
|--------------------------|--------------------|--------------------|
| Nombre de sites acide | 103,1 | 172,4 |
| Nombre de sites basiques | 12 | 5,5 |

Tableau 2 : Résultats obtenus par dosage de Boehm pour le diamètre 2mm.

| | CA (d2, 550°C) | CA (d2, 700°C) |
|--------------------------|----------------|----------------|
| Nombre de sites acide | 283,3 | 61,1 |
| Nombre de sites basiques | 111,8 | 7 |

Titrage de masse :

Tableau 3 : 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 :

Courbe d'étalonnage :

Tableau 4 : Concentration en fonction de surface

| Concentration (mol/litre) | 0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.3 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Surface (mm ²) | 5,82 | 4,74 | 4,12 | 3,97 | 3,94 | 3,81 | 3,81 | 3,83 |

Variation de la concentration du toluène :**Tableau 5 :** Variation de la concentration en fonction du temps pour le catalyseur Cr déposé sur CA poudre.

| | | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| poudre, 400 | 0,3 | 0,220 | 0,202 | 0,168 | 0,147 | 0,131 | 0,101 | 0,096 | 0,082 |
| poudre, 450 | 0,3 | 0,241 | 0,183 | 0,153 | 0,136 | 0,103 | 0,085 | 0,055 | 0,040 |
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 0,067 | 0,042 | 0,028 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,020 | 0,011 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tableau 6 : Variation de la concentration en fonction du temps pour le catalyseur Cr déposé sur CA de diamètre 2mm.

| | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| (d2, 550) | 0,3 | 0,229 | 0,188 | 0,165 | 0,131 | 0,104 | 0,088 | 0,075 | 0,060 |
| (d2, 700) | 0,3 | 0,239 | 0,208 | 0,172 | 0,161 | 0,152 | 0,138 | 0,108 | 0,072 |
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 0,043 | 0,034 | 0,018 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,055 | 0,047 | 0,032 | 0,021 | 0,012 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tableau 7 : Variation de la concentration en fonction du temps pour le catalyseur Co déposé sur CA poudre.

| | | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| poudre, 400 | 0,3 | 0,286 | 0,267 | 0,226 | 0,204 | 0,171 | 0,153 | 0,122 | 0,115 |
| poudre, 450 | 0,3 | 0,271 | 0,254 | 0,215 | 0,181 | 0,145 | 0,112 | 0,095 | 0,076 |
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 0,082 | 0,061 | 0,043 | 0,03 | 0,015 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,01 |
| 0,058 | 0,038 | 0,025 | 0,014 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,009 | 0,084 |

Tableau 8 : Variation de la concentration en fonction du temps pour le catalyseur Co déposé sur CA de diamètre 2mm.

| | | | | | | | | | |
|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| (d2, 550) | 0,3 | 0,245 | 0,201 | 0,181 | 0,159 | 0,131 | 0,119 | 0,094 | 0,083 |
| (d2, 700) | 0,3 | 0,256 | 0,225 | 0,204 | 0,188 | 0,163 | 0,154 | 0,133 | 0,125 |

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 0,079 | 0,071 | 0,051 | 0,035 | 0,024 | 0,017 | 0,010 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| 0,102 | 0,087 | 0,082 | 0,068 | 0,055 | 0,039 | 0,029 | 0,021 | 0,019 | 0,018 |

Tableau 9 : Variation de la concentration en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co de (poudre, 400°C)

| | | | | | | | | | |
|---------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Cr | 0,3 | 0,220 | 0,202 | 0,168 | 0,147 | 0,131 | 0,101 | 0,096 | 0,082 |
| Co | 0,3 | 0,283 | 0,267 | 0,226 | 0,204 | 0,171 | 0,153 | 0,122 | 0,115 |

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 0,067 | 0,042 | 0,028 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,082 | 0,061 | 0,043 | 0,033 | 0,015 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,01 |

Tableau 10 : Variation de la concentration en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co de (poudre, 450°C)

| | | | | | | | | | |
|---------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Cr | 0,3 | 0,241 | 0,183 | 0,153 | 0,136 | 0,103 | 0,085 | 0,055 | 0,04 |
| Co | 0,3 | 0,271 | 0,254 | 0,215 | 0,181 | 0,145 | 0,112 | 0,095 | 0,076 |

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 0,020 | 0,011 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,058 | 0,038 | 0,025 | 0,014 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,009 | 0,008 |

Tableau 11 : La Variation de la concentration en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co de (d2, 550°C)

| | | | | | | | | | |
|---------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Cr | 0,3 | 0,229 | 0,188 | 0,165 | 0,131 | 0,104 | 0,088 | 0,075 | 0,06 |
| Co | 0,3 | 0,245 | 0,201 | 0,181 | 0,159 | 0,131 | 0,119 | 0,094 | 0,083 |

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 0,043 | 0,034 | 0,018 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,079 | 0,071 | 0,051 | 0,035 | 0,024 | 0,017 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |

Tableau 12 : Variation de la concentration en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co de (d2, 700°C)

| | | | | | | | | | |
|---------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Cr | 0,3 | 0,239 | 0,208 | 0,172 | 0,161 | 0,152 | 0,138 | 0,108 | 0,072 |
| Co | 0,3 | 0,256 | 0,225 | 0,204 | 0,188 | 0,163 | 0,154 | 0,133 | 0,125 |

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 0,055 | 0,047 | 0,032 | 0,021 | 0,012 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,102 | 0,087 | 0,082 | 0,068 | 0,055 | 0,039 | 0,029 | 0,021 | 0,019 | 0,018 |

Taux de conversion :

Tableau 13 : taux de conversion du toluène en fonction du temps Pour le catalyseur Cr déposé sur CA poudre :

| | | | | | | | | | |
|---------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| (Poudre,400)% | 0 | 26,52 | 32,65 | 43,89 | 50,72 | 56,26 | 66,21 | 67,92 | 72,46 |
| (Poudre,450)% | 0 | 19,47 | 38,81 | 48,88 | 54,61 | 65,59 | 71,42 | 81,35 | 86,64 |

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 77,63 | 85,80 | 90,47 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 93,02 | 96,25 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tableau 14 : taux de conversion du toluène en fonction du temps Pour le catalyseur Cr déposé sur CA de diamètre 2mm :

| | | | | | | | | | |
|-------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| (d2, 550) % | 0 | 23,47 | 37,32 | 44,76 | 56,17 | 65,26 | 70,51 | 74,83 | 79,79 |
| (d2 ,700) % | 0 | 20,04 | 30,48 | 42,50 | 46,28 | 49,11 | 53,85 | 63,77 | 75,96 |

| | | | | | | | | | |
|-------|-----|-------|------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 85,5 | 88 | 93,71 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 81,53 | 84 | 89,14 | 92,8 | 95,94 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tableau 15 : taux de conversion du toluène en fonction du temps Pour le catalyseur Co déposé sur CA poudre:

| | | | | | | | | | |
|----------------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Poudre,400)% | 0 | 4,56 | 10,93 | 24,45 | 31,72 | 42,86 | 48,69 | 59,08 | 61,45 |
| (Poudre ,450)% | 0 | 9,47 | 15,04 | 28,12 | 39,51 | 51,46 | 62,34 | 68,12 | 74,35 |

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 72,66 | 79,33 | 85,47 | 88,86 | 94,92 | 96,39 | 96,45 | 96,49 | 96,63 | 96,66 |
| 80,66 | 87,21 | 91,41 | 95,28 | 96,43 | 96,48 | 96,55 | 96,6 | 96,96 | 97,2 |

Tableau 16 : taux de conversion du toluène en fonction du temps Pour le catalyseur Co déposé sur CA de diamètre 2mm :

| | | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| (d2, 550) % | 0 | 18 | 32,68 | 39,47 | 46,73 | 56,09 | 60,21 | 68,43 | 72,15 |
| (d2 ,700) % | 0 | 14,41 | 24,91 | 31,74 | 37,24 | 45,33 | 48,41 | 55,65 | 58,13 |
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 73,6 | 76,16 | 82,94 | 88,07 | 91,68 | 94,2 | 96,66 | 96,66 | 96,66 | 96,6 |
| 65,98 | 70,96 | 72,41 | 77,17 | 81,51 | 86,91 | 90,28 | 92,8 | 93,59 | 93,68 |

Pour les deux catalyseurs Cr et Co à différentes granulométries et températures

Tableau 17 : Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour la poudre (400°C).

| | | | | | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Cr% | 0 | 26,52 | 32,65 | 43,89 | 50,72 | 56,26 | 66,21 | 67,92 | 72,46 |
| Co% | 0 | 4,56 | 10,93 | 24,45 | 31,72 | 42,86 | 48,69 | 59,08 | 61,45 |
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 77,63 | 85,8 | 90,47 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 72,66 | 79,33 | 85,47 | 88,86 | 94,92 | 96,39 | 96,45 | 96,49 | 96,63 | 96,66 |

Figure 18 : Conversion du toluène en fonction du temps pour la poudre (450°C).

| | | | | | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Cr% | 0 | 19,47 | 38,81 | 48,88 | 54,61 | 65,59 | 71,42 | 81,3 | 86,64 |
| Co% | 0 | 9,47 | 15,04 | 28,12 | 39,51 | 51,46 | 62,34 | 68,12 | 74,35 |
| 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
| 93,02 | 96,25 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 80,66 | 87,21 | 91,41 | 95,28 | 96,43 | 96,48 | 96,55 | 96,61 | 96,96 | 97,2 |

Figure 19 : Conversion du toluène en fonction du temps pour diamètre 2mm (550°C).

| | | | | | | | | | |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Cr% | 0 | 23,47 | 37,32 | 44,76 | 56,17 | 65,26 | 70,51 | 74,83 | 79,79 |
| Co% | 0 | 18 | 32,68 | 39,47 | 46,73 | 56,09 | 60,21 | 68,43 | 72,15 |

Tableau 24 : dosage de CO₂ pour le Chrome Cr sur CA (2mm, 700°C)

| | | | | | | | | | | | | |
|------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| T | 0 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| c | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,085 | 0,09 | 0,095 | 0,095 | 0,105 | 0,12 | 0,13 | 0,13 | 0,145 |
| 90 | 100 | 110 | 115 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 175 | 180 | |
| 0,16 | 0,185 | 0,2 | 0,21 | 0,215 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | |

Tableau 25 : dosage de CO₂ pour le Cobalt Co sur CA (poudre, 400°C)

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|
| T | 0 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| c | 0,065 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,075 | 0,075 | 0,08 | 0,08 | 0,085 | 0,085 | 0,11 | 0,125 |
| 90 | 100 | 110 | 115 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 175 | 180 | |
| 0,145 | 0,16 | 0,175 | 0,185 | 0,19 | 0,2 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | |

Tableau 26 : dosage de CO₂ pour le Cobalt Co sur CA (poudre, 450°C)

| | | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| T | 0 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| c | 0,07 | 0,08 | 0,085 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,1 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,155 | 0,165 |
| 90 | 100 | 110 | 115 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 175 | 180 | |
| 0,18 | 0,2 | 0,21 | 0,22 | 0,22 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | |

Tableau 27 : dosage de CO₂ pour le Cobalt Co sur CA (2mm, 550°C)

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|
| T | 0 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| c | 0,07 | 0,085 | 0,09 | 0,095 | 0,1 | 0,105 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,145 | 0,155 | 0,16 |
| 90 | 100 | 110 | 115 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 175 | 180 | |
| 0,175 | 0,18 | 0,19 | 0,195 | 0,2 | 0,205 | 0,21 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | |

Tableau 28 : dosage de CO₂ pour le Cobalt Co sur CA (2mm, 700°C)

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|
| T | 0 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| c | 0,06 | 0,07 | 0,07 | 0,075 | 0,08 | 0,085 | 0,09 | 0,09 | 0,105 | 0,115 | 0,12 | 0,13 |
| 90 | 100 | 110 | 115 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 175 | 180 | |
| 0,145 | 0,15 | 0,16 | 0,17 | 0,18 | 0,185 | 0,19 | 0,2 | 0,2 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | |

Les spectrogrammes du CPG

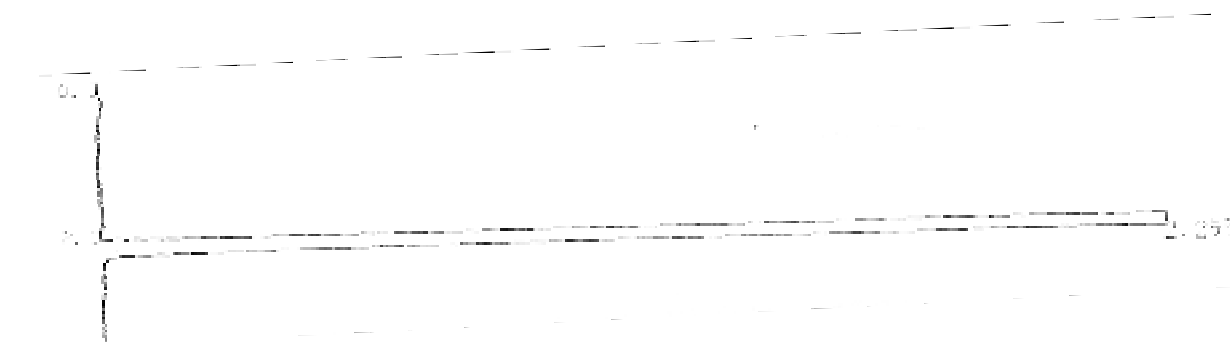


Figure N°1 : Spectre CPG du toluène.

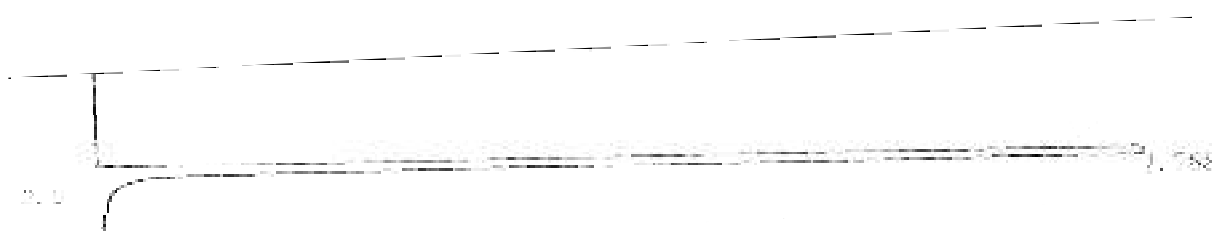


Figure N°2 : Spectre CPG du méthanol.



Figure N°3 : Spectre CPG de la solution toluène dans le méthanol avec le catalyseur Cr déposé sur charbon actif poudre activé à 400°C.

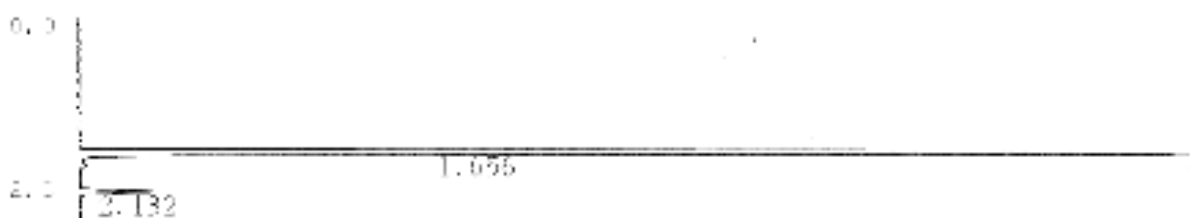


Figure N°4 : Spectre CPG de la solution toluène dans le méthanol avec le catalyseur Cr déposé sur charbon actif poudre activé à 450°C.

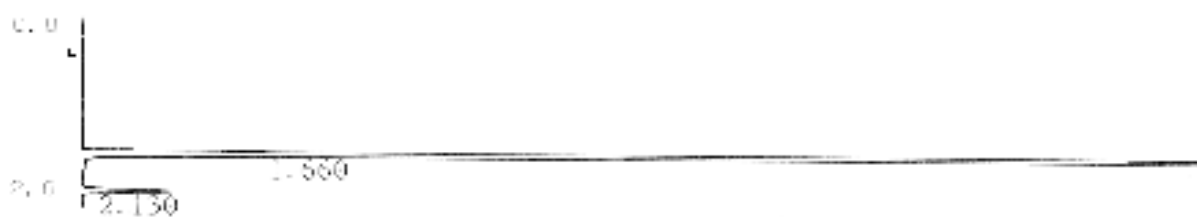


Figure N°5 : Spectre CPG de la solution toluène dans le méthanol avec le catalyseur Cr déposé sur charbon actif de diamètre 2 mm activé à 550°C.



Figure N°6 : Spectre CPG de la solution toluène dans le méthanol avec le catalyseur Cr déposé sur charbon actif de diamètre 2 mm activé à 700°C.



Figure N°7 : Spectre CPG de la solution toluène dans le méthanol avec le catalyseur Co déposé sur charbon actif poudre activé à 400°C.



Figure N°8 : Spectre CPG de la solution toluène dans le méthanol avec le catalyseur Co déposé sur charbon actif poudre activé à 450°C.

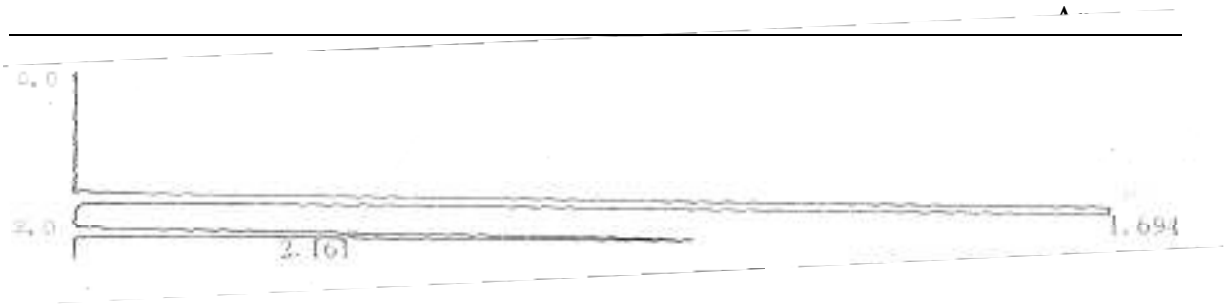


Figure N°9 : Spectre CPG de la solution toluène dans le méthanol avec le catalyseur Co déposé sur charbon actif de diamètre 2 mm activé à 550°C.

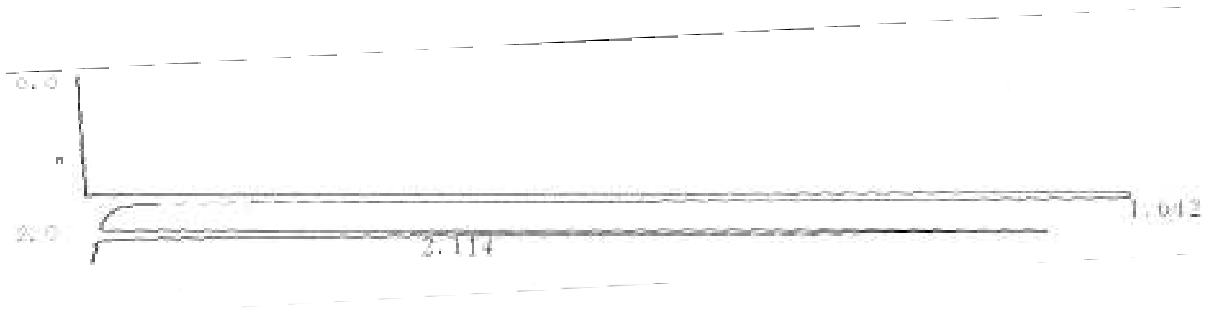


Figure N°10 : Spectre CPG de la solution toluène dans le méthanol avec le catalyseur Co déposé sur charbon actif de diamètre 2 mm activé à 700°C.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Grange D., Host S., « Les composés organiques volatils », (COV) ORS (Observatoire régional de santé). D'Ile-de-France. Décembre 2007. P9-13
- [2] Marie H. « Analyse des composés organiques volatils et leur réglementation », Université de Paris. Mars 2003. P36-37.
- [3] « Les composés organiques volatils», Observatoire régional de la santé, Rhône-Alpes, 2007. p2
- [4] http://bicyclicaire.sree.fr/images/photos/cov_from_where_maxi.png
- [5] Touati M. « Etude 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). ». Université de Biskra - ingénieur d'état.
- [6] <http://www.travailler-mieux.gouv.fr/danger-et-risques.html>.
- [7] Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, O. Schneider. « fiche toxicologique » Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles, édition 2008.
- [8] <http://sr.wikipedia.org/wiki/tolu%T3%A8NE>.
- [9] Cloirec, P, « Les composés organique volatils dans l'environnement » Technique et documentation 1998.
- [10] www.conforteteau.com/glossaire.htm
- [11] 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), p5
- [12] R.C.Bansal ; J-B.Donnet and F. Stockeli, « Active Carbon », Marcel Dekker, New York(1988),p.119,ISBN 0-8247-7842-1
- [13] K.S.W. Sing ; D.H. Everett ; R.A.W. Haul ; L. Moscou and R.A. Pierotti et al. Pure Appl. Chem. 57(4) (1985) 603
- [14] E. Aiuer ; A. Freund ; J. Pietsh and T. Tacke, Appl. Catal. A: General 173 (1998) 259

- [15] Ayral C., « Élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif » (2009), 48
- [16] H. Asfour ; O. Fadali ; M. Nassar and M. El Feundi, J. Chem. Technol. Biotechnol. 35 A (1985) 21
- [17] M. Molina-Sabio ; F. Rodriguez-Reinoso ; F. Cartula and M.J. Selles, Carbon 33 (1995) 1105
- [18] K.Gergova and S.Eser, Carbon 34 (1996)879
- [19] C.A. Philip and B.S. Girgis, J. Chem. Technol. Biotechnol. 67 (1996) 248
- [20] A.A.M. Daifullah and B.S. Girigs, Colloid and Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects 214 (2003) 181
- [21] J.A.F. Mac Donald and D.F. Quinn, J. Porous Mater. 1 (1995) 43
- [22] F. Banat ; S. Al-Asheh and L. Al-Makhadmeh, Process. Biochem. 39 (2003) 193
- [23] H. Almana and R. Mahmoud, Ecol. Food. Nutr. 32 (1994) 261
- [24]http://www.allopneus.com /conseils-pneus/tosisme-4*4-camionette/constitution-pneumatique.php
- [25] Bentahar, L« Oxydation catalytique totale de composés organiques volatils (toluène) en phase liquide sur charbon actif d'origine déchets agricoles » 2010 .p9-10
- [26] Esplugas, S , Giménez, J. Contreras, S., Pascual, E. , and Rodriguez, M ; « Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation»,(2002)., Water Research, 36, 1034-1042.
- [27] H.B.Boehm, carbon 32 (1994)
- [28] Manole Creangă C., « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique » n° 2479, (2007)
- [29] J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, M.A.Ferro-Garcia, Colloid Interface Science, vol. 1 (1997).
- [30] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia and J.M.D. Tascon., 'synthetic Carbon Activated With Phosphoric Acid, Surface Chemistry and Ion Binding properties, 'Carbon,.N°40, pp. 1493 - 1505, 2002.

- [31] V. Gomez Serrano, F. Piriz Almeida, C.J. Duran Valle , J. Pastor Villegas. carbon Tesis fernandese. 37 (1999), 1517-1528. p56.
- [32] Romain BEAUCHET, « oxydation catalytique de divers Composes organiques volatils (COV) a L'aide de catalyseurs zeolithiques » décembre 2008.
- [33] V.D. Sokolovskii, Catal. Rev. Sci. Eng., 32 (1990) 1
- [34] J.J Spivey, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 2165
- [35] S. Vigneron, P. Deprelle and J. Hermia, Catal. Today, 27 (1996) 229
- [36] E.M. Cordi, P.J. O'Neill and J.L. Falconer, Appl. Catal., 14 (1997) 23-26
- [37] L.M. Gandía, M.A. Vicente and A. Gil, Appl. Catal., 38 (2002) 295-307
- [38] S. Minico, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore and S. Galvagno, Appl. Catal., 2(2000) 245-25.
- [39] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides and X.E. Verykios, J. Catal, 178 (1998) 214-225

Conclusion

Au terme de ce travail, il a été montré que les pneus ont un excellent potentiel comme matériaux de base, pour la préparation de charbon actif. Ces derniers ont aussi prouvé leur performance lorsqu'ils sont utilisés comme supports catalytiques.

L'étude systématique des paramètres d'activation (température d'activation et taux d'imprégnation) par voie chimique, en présence d'acide phosphorique a été entreprise.

Le travail présenté au cours de ce document nous mène à conclure que l'oxydation catalytique en voie humide, en plus du fait de son rendement élevé, est une solution écologique si elle se réfère aux supports issus des déchets synthétiques (les pneus), l'OCVH est le procédé le plus sollicité actuellement de part sa performance pour l'environnement.

L'étude de l'oxydation du toluène sur charbon actif a donné des résultats relativement comparables à ceux obtenus en oxydation du phénol.

Le charbon actif a fait ses preuves aux oxydes métalliques chrome et cobalt, plus précisément le premier, a cause de son pouvoir d'oxydation élevé pour une oxydation totale des COV (toluène dans notre cas), ayant aussi une durée de vie en tant que catalyseurs supérieure à celle des autres catalyseurs qui se dégradent rapidement et perdent leurs forces catalytiques. Ajoutant à cela la granulométrie du CA, on constate que la poudre est préférable que les grains Pour un bon rendement et déroulement de la réaction.

Le dosage de Boehm, le titrage de masse (PZC) ainsi que l'analyse infrarouge nous confirment que notre charbon actif a un caractère plutôt acide soit par le nombre de sites acides élevé (la teneur des fonctions acides comparée à celle des fonctions basiques est dans le rapport approximatif de trois fois), et par les résultats du pH = 3.83 déterminé par le PZC, aussi par les spectrographes qui dévoilent la présence de fonctions surfaciques acides.

Les résultats obtenus pour la destruction du toluène montrent également une grande activité du charbon à l'aide d'un catalyseur Chrome et Cobalt dans l'ordre (Cr/c>Co/c).

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'étude d'autres catalyseurs (plus approfondie d'oxydes de métaux tels que le CuO, Cd₂O₃...).
- L'utilisation et l'application 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 CA imprégné (imprégnation à de faible ou de grandes quantités de catalyseurs à 3% 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 COV et non pas un seul COV à traiter).
- Influence du débit de l'oxygène.

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

Introduction

Les Composés Organiques Volatils (COV) font partie des principaux polluants atmosphériques. Ils sont souvent évoqués dans le cadre de la surveillance de la pollution atmosphérique, de même que les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre ou encore l'ozone.

Cependant, la définition des composés organiques volatils reste floue. Le benzène fait partie des COV les plus connus, il s'agit du seul composé réglementé à l'heure actuelle. Mais il existe une multitude de substances répondant à la définition de composé organique volatil. Ces derniers constituent un groupe de substances hétérogènes, pour la plupart encore mal connues et possédant des propriétés variées. Les études concernant les composés organiques volatils sont très variables d'un composé à l'autre : parmi eux sont bien étudiés, d'autres très peu. Or ils sont susceptibles d'avoir des effets sur la santé humaine : des effets aigus liés à une exposition à une forte dose sur une courte période, mais aussi des effets chroniques liés à des expositions à de faibles doses sur le long terme, tels que des effets cancérogènes ou toxiques pour la reproduction et le développement de l'homme. Leur présence dans l'atmosphère peut également entraîner des réactions chimiques, qui peuvent aboutir à la formation ou l'accumulation dans l'environnement d'autres composés nocifs, tels que l'ozone. Il est donc essentiel d'étudier ces substances et d'en évaluer les risques sanitaires pour la population [1].

Les objectifs de ce travail sont multiples, mais nous pouvons les regrouper en cinq chapitres.

Les trois premiers chapitres sont consacrés à une approche bibliographique, étudié séparément :

- 1- Les Composés Organiques Volatils.
- 2- Le charbon actif.
- 3- L'oxydation catalytique.

Les deux derniers chapitres traitent l'oxydation catalytique du toluène en phase liquide par les oxydes des métaux (Chrome et Cobalt) déposés sur charbon actif d'origine synthétique (les pneus).

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|-----|
| Tableau 1.1 Les propriétés physiques du toluène..... | P7 |
| Tableau II.1 Les compositions chimiques des pneus usagés..... | P13 |
| Tableau IV.1 Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées sur les composés organiques..... | P22 |
| Tableau IV.2 Temps de rétention du toluène et du méthanol..... | P25 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|-----|
| Figure 1.1 Les sources d'émissions des COV..... | P5 |
| Figure I.2 Représentations du toluène..... | P6 |
| Figure II.1 Représentation schématique des microstructures du charbon actif..... | P8 |
| Figure II.2 Représentation schématique du pneu | P11 |
| Figure II.3 Les constituants d'un pneu | P12 |
| Figure IV.1 Représentation schématique du dispositif catalytique..... | P23 |
| Figure IV.2 Dispositif de titrage | P24 |
| Figure V.1 Histogramme représentant le nombre de sites acides et basiques du charbon actif poudre de pneus activé à la température 400 et 450°C..... | P28 |
| Figure V.2 Histogramme représentant le nombre de sites acides et basiques du charbon actif pneus de diamètre 2mm activé à la température 550 et 700°C..... | P28 |
| Figure V.3 Courbe de variation du pH en fonction de la masse cumulée du charbon actif pneus..... | P30 |
| Figure V.4 Spectre infrarouge du CA poudre activé à la température 400°C..... | P31 |
| Figure V.5 Spectre infrarouge du CA poudre activé à la température 450°C..... | P32 |
| Figure V.6 Spectre infrarouge du CA de diamètre 2mm activé à la température 550°C..... | P32 |
| Figure V.7 Spectre infrarouge du CA de diamètre 2mm activé à la température 700°C..... | P33 |
| Figure V.8 Courbe d'étalonnage du toluène dans le méthanol à différentes concentrations en fonction de la surface..... | P34 |
| Figure V.9 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Cr /CA, poudre de pneus, T (400 et 450°C)..... | P35 |
| Figure V.10 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Cr /CA, diamètre 2mm, T (550 et 700°C)..... | P36 |
| Figure V.11 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA, poudre de pneus, T (400 et 450°C)..... | P37 |
| Figure V.12 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA, diamètre 2mm, T (550 et 700°C)..... | P37 |

| | |
|---|-----|
| Figure V.13 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les deux catalyseurs Cr et Co déposé sur charbon actif poudre, T (400°C)..... | P38 |
| Figure V.14 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les deux catalyseurs Cr et Co déposé sur charbon actif poudre, T (450°C)..... | P39 |
| Figure V.15 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les deux catalyseurs Cr et Co déposé sur charbon actif de diamètre 2 mm, T (550°C)... | P39 |
| Figure V.16 Variation de la concentration du toluène en fonction du temps pour les deux catalyseurs Cr et Co déposé sur charbon actif de diamètre 2 mm, T (700°C)... | P40 |
| Figure V.17 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Cr/CA, poudre de pneus, T (400 et 450°C)..... | P41 |
| Figure V.18 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Cr/CA de diamètre 2mm, T (550 et 700°C)..... | P42 |
| Figure V.19 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA poudre de pneus, T (400 et 450°C)..... | P42 |
| Figure V.20 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA de diamètre 2mm, T (550 et 700°C)..... | P43 |
| Figure V.21 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA poudre de pneus, T (400°C)..... | P43 |
| Figure V.22 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA poudre de pneus, T (450°C). | P44 |
| Figure V.23 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA de diamètre 2mm, T (550°C)..... | P44 |
| Figure V.24 Taux de conversion du toluène en fonction du temps pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA de diamètre 2mm, T (700°C). | P45 |
| Figure V.25 Variation de la concentration du CO ₂ en fonction du temps pour le catalyseur Cr/CA poudre, T (400et 450°C)..... | P46 |
| Figure V.26 Variation de la concentration du CO ₂ en fonction du temps pour le catalyseur Cr/CA de diamètre 2mm, T (550et 700°C)..... | P46 |
| Figure V.27 Variation de la concentration du CO ₂ en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA poudre, T (400 et 450°C)..... | P47 |
| Figure V.28 Variation de la concentration du CO ₂ en fonction du temps pour le catalyseur Co/CA, diamètre 2mm, T (550et 700°C)..... | P48 |
| Figure V.29 Variation de la concentration du CO ₂ pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA, poudre de pneus T (400°C)..... | P48 |

| | |
|---|-----|
| Figure V.30 Variation de la concentration du CO ₂ pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA, poudre de pneus T (450°C)..... | P49 |
| Figure V.31 Variation de la concentration du CO ₂ pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA, diamètre 2mm, T (550°C). | P50 |
| Figure V.32 Variation de la concentration du CO ₂ pour les catalyseurs Cr et Co déposé sur CA de diamètre 2mm, T (700°C)..... | P50 |