

Chapitre II

Les Adsorbants

II. les Adsorbants :

II.1. Les adsorbants industriels

Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles sont les argiles et les terres décolorantes ; puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs.

Durant la première guerre mondiale, les gels de silice sont apparus, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945, sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolites naturelles et en 1950 les premières zéolites synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. [1]

II.2. Les adsorbants solides et usages

En théorie, tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques. [2]

Des adsorbants peuvent être classifiés selon la porosité. Les adsorbants non poreux sont les matériaux tels que les perles de verre et en acier et argile. Leurs surfaces adsorptives externes relativement petites limitent leur application commerciale. Les adsorbants poreux, en vertu de leur porosité, ont des surfaces adsorptives internes relativement grandes.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [3].

Tableau II-1. Différents adsorbants et leurs usages.

Adsorbants	Usages principaux
Terres décolorantes naturelles et activées.	Décoloration des huiles minérales, végétales, des huiles et graisses animales et des cires.
Noir animal (os).	Raffinage des sucres.
Charbons actifs : - Charbons décolorants - Charbons adsorbants - Charbons médicaux	- Décoloration et raffinage des sucres, purification des produits alimentaires et pharmaceutiques, purification de l'eau, récupération de métaux précieux. - Récupération des solvants, désodorisation, purification des gaz industriels, élimination des bactéries et des substances toxiques. - Elimination des bactéries et des substances toxiques, addition aux aliments pour le bétail
Alumine activée	Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, catalyse.
Bauxite activée	Traitement par percolation de pétrolatum, déshydratation des gaz.
Gel de silice	Déshydratation et purification de l'air, fractionnement des hydrocarbures.
Tamis moléculaires	Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, fractionnement des gaz et des hydrocarbures.
Echangeurs d'ions	Traitement des eaux, décentrage du sucre.
Magnésie	Traitement des essences, régénération des solvants pour nettoyage à sec.

II.3. Charbon actif

Le mot «charbon» est un terme générique qui désigne un mélange riche en carbone. C'est une substance compacte ou poreuse dont la couleur peut aller du brun au noir, constituée en général de carbone (83 – 98 %), d'oxygène (0.2 – 10 %) et en quantités moins significantes d'hydrogène, d'azote et de soufre. Il peut se former soit par la décomposition de résidus végétaux (charbon naturel), soit par l'action de la chaleur sur des substances organiques (charbon artificiel) [4].

II.3.1. Définition

L'expression «charbon actif» désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés. C'est l'extrême finesse de ses pores et le grand développement de sa surface interne, pouvant atteindre 2000 – 4000 m²/g qui lui confèrent cette propriété [4, 5].

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des mauvais goûts et odeurs, ainsi que les couleurs. Avec l'accroissement de la pollution son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants tels que les hydrocarbures, les pesticides et même certains métaux lourds [6].

II.3.2. Structure poreuse du charbon actif

La structure poreuse est en général caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Que ce soit pour le charbon actif en grain ou en poudre, la structure poreuse est hétérogène, elle comprend des macro-, méso- et micropores (tableau II-2).

Tableau II-2. Distribution de la taille des pores selon Dubinin [7]

Dénomination	Diamètre
Micropores	< 2 nm
Mésopores	2 – 50 nm
Macropores	> 50 nm

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre W_0 par unité de masse). Les micropores et mésopores sont produits par des burn-off inférieurs à 50 %, au delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micro et mésopores. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [8]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores. La structure tridimensionnelle de pore d'une particule de charbon actif typique est représentée sur la figure II-1.

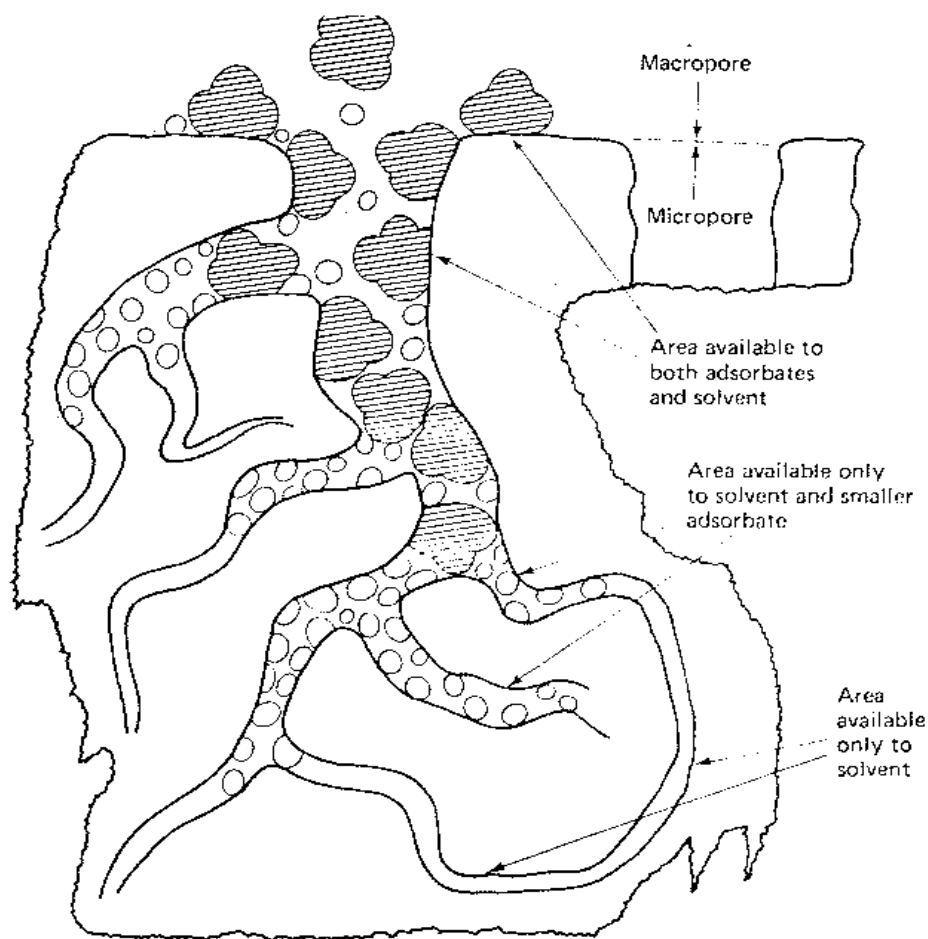


Figure II-1. Structure tridimensionnelle de pore d'une particule de charbon actif.

II.3.3. Différents types de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont souvent disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

II.3.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP.

II.3.3.1.1. Avantages du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

II.3.3.1.2. Inconvénients du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

II.3.3.2. Charbon actif granulé (CAG)

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulé varient considérablement selon les produits. Il peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [9]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0,84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0,42 mm).

II.3.3.2.1. Avantages du charbon actif granulé

La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.

- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

II.3.3.2.2. Inconvénients du charbon actif granulé

- Durée de vie limitée.
- Pré-filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un pré-traitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

II.3.4. Utilisation du charbon actif

II.3.4.1. Traitement de l'eau [10]

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau.

II.3.4.2. Traitement des effluents industriels

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides.

II.3.4.3. Récupération des solvants organiques

Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du solvant souvent très onéreux.

II.3.5. Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasses ou de sous-produits agricoles qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [11]. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour les procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [12].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose [13], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [14], les résines phénol formaldéhyde [15], les pneus automobiles usagés [16, 17], les boues [18] et le marc de café [19]. Le charbon actif préparé à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [20, 21, 22].

Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande [23,24, 25], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [26] et la coque de pécan [27, 28]. Les sous produits agricoles de grains d'haricots et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [27], cosses de riz et cosses de graines de soja [32] sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits. Le charbon actif peut être préparé à partir d'une diversité de matrices carbonées [28, 29, 30]

Des chercheurs ont mis au point un procédé efficace pour la préparation du charbon actif à partir des sciures de bois Ntola (*Gossweilerodendron balsamiferam*) et Lifaki (*entadrophragma*) et de la Bagasse de canne à sucre (*Saccharum officinarum*) par imprégnation de ces sciure dans l'acide phosphorique ou la soude caustique [31].

II.3.6. Caractérisation d'un charbon actif

II.3.6.1. Groupements fonctionnels et sites actifs

En peuss de la porosité du charbon actif, les groupements fonctionnels situés à la surface jouent un rôle très important dans la capacité d'adsorption.

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [31].

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [32]. Le caractère acide et ou basique de la surface d'un charbon activé est étudié par une variété de techniques [33, 34].

II.3.6.2. Détermination de la surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet,

de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. [35]

II.3.6.3. Indice d'iode

L'indice d'iode est la masse de l'iode (mg d'I_2) adsorbé par un gramme de charbon actif, lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, IAS2752). L'indice d'iode est aussi une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Å. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface de $4,4 \text{ Å}^2$, ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs parce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores).

II.3.6.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60. Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier (Figure II-2). Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique «sputtering» sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est

placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques.

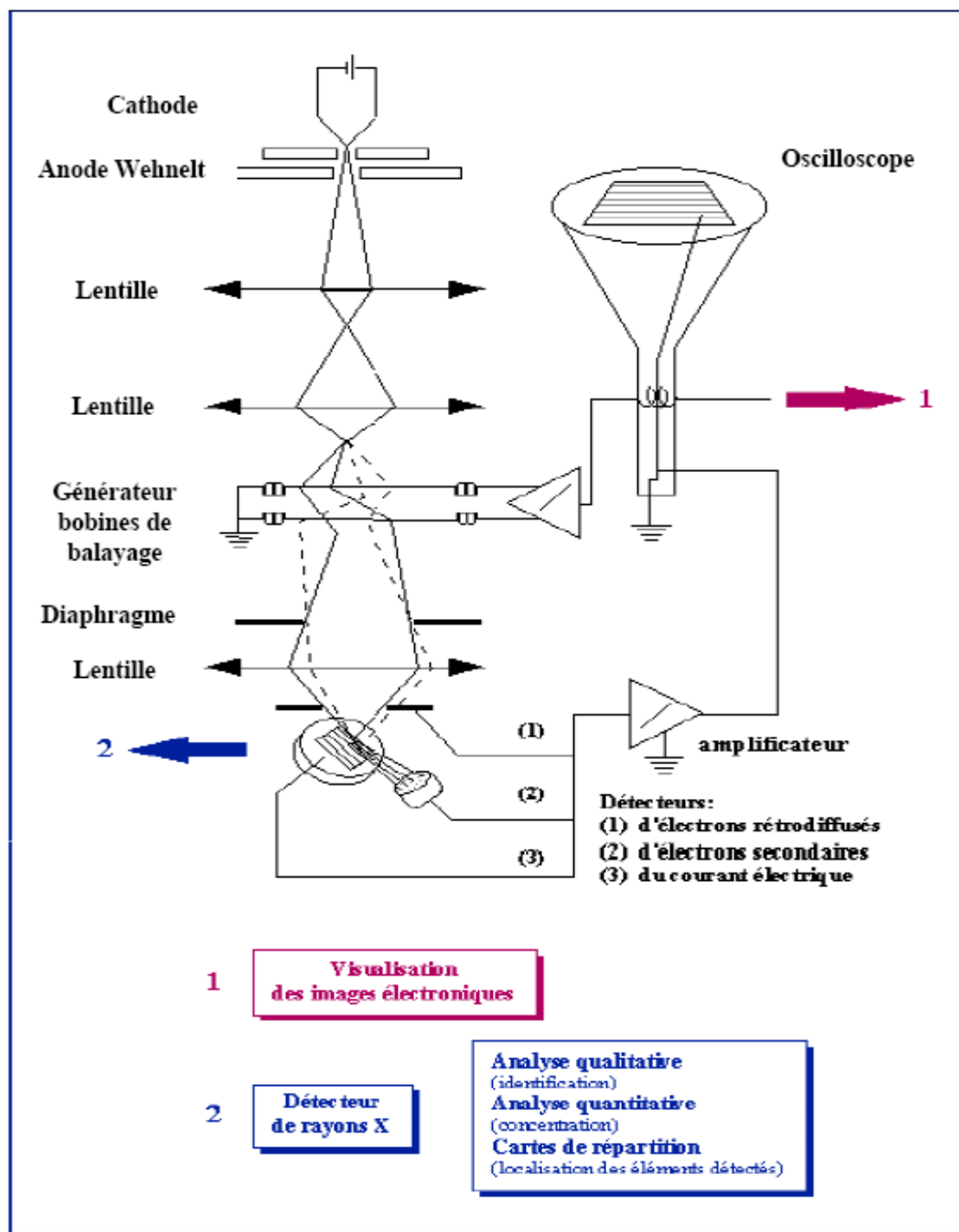


Figure II-2. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés ; ces derniers

serviront à construire l'image de la surface grâce aux détecteurs. L'impact du faisceau avec l'échantillon entraîne aussi d'autres types d'émission comme l'émission de rayons X et l'émission d'électrons Auger. Ces émissions permettent une analyse élémentaire qualitative de l'échantillon.

II.3.6.5. Analyse FTIR

II.3.6.5.1. La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun ». En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible il observe une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

II.3.6.5.2. Principe de l'analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10³ cm^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

II.3.6.5.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques.

L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [36].

Références bibliographiques

- [1]. Benharrat, L « Adsorption de colorant textile par une bentonite activée », mémoire de fin étude .Université de Mostaganem 2004-2005.
- [2]. Bernardo, E.C., Egashira, R., and Kawasaki, J. Decolorization of molasses wastewater using activated carbons prepared from cane bagasse. Carbon, 35, 9, 1217-1221. (1997).
- [3]. GOUMIDI, F et HADRI, Z « pyrolyse d'une plante saharienne pour l'adsorption de corps organiques et métaux lourds», université de Mostaganem 2000-2001.
- [4]. M.G. Lussier, J.C. Schull, D.J. Miller, Activated carbon from cherry stone, Carbon, vol 32, n°8, 1994, pp. 1493-1497.
- [5]. T. Otawa, R. Tanibata, M. Itoh, Production and adsorption characteristics of Maxsorb: high surface area active carbon, Gas Separation & Purification, vol 7, n°4, (1993) 241-245.
- [6]. L. Robert, Généralités sur l'adsorption, 1997, J2780-2040.
- [7] Dubinin M. M., Chemistry and Physics Carbon, 2, (1966) 51-120.
- [8] Omar Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de limoges, (2003).
- [9]. B. Bestani, Thèse de Doctorat ES Sciences : Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique. (2005)
- [10]. P. Le Cloirec, Adsorption de composés organiques volatils et regeneration de charbons actifs, Laboratoire Génie de l'Environnement, Centre de l'Environnement Industriel, École des Mines d'Alès, 1995.
- [11] Young, C.T. Nuts. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 17 (1996) 521-579.
- [12] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. Carbon 32, 4 (1994) 693-702.
- [13] Lambiotte, A. Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent # 2, (1942) 289- 917.
- [14]. Von Blucher, H. and De Ruiter De. Process for producing granulated activate carbon. US Patent # 5, 977, 016. (1999).
- [15]. Teng, H. and Wang, S-C. Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation. Carbon 38 (2000) 817-824.
- [16]. Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3, 822, 218. (1974).

- [17]. Teng, C.L. and Wang F-S. Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent # 5, 976, 484. (1999).
- [18]. Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. Synthesizing carbon from sludge. US Patent # 6, 030, 922. (2000).
- [19]. A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . Journal of Hazardous Materials, B119 (2005) 189-194.
- [20]. Laila B. Khalil, Adsorption Sci. and Technol., Vol.17, No 9, (1999).
- [21]. K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. Carbon 32, 4 (1994) 693-702.
- [22]. F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. Carbon 23, 1 (1985) 19-24.
- [23]. Laine, J. and Calafat, A. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. Carbon 29 (1991) 949-953.
- [34]. Mozammel, H.M. Marsahiro, O., and SC. B. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. Biomass and Bioenergy 22 (2002) 397-400.
- [25]. Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. Carbon 30 (1992) 1111-1118.
- [26]. Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. LSU Ag Center Bulletin 809. (2001).
- [37]. Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K. Activated Carbon feedstock. US Patent # 6, (2001) 225-256.
- [38]. Kifuani Kia Mayeko, Mukana Wa muanda, Noki vesituluta, Misibono eyul'anki, Nzuzi Panzi, Pungi Punzi, Kuyima Badibanga, adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales : préparation et caractérisation du charbon actif, Revue Congolaise des Science Nucléaire, Vol20, N°1/2, (2004) 216-223.
- [39]. Haguenoer J.M, Furon D, toxicologie et hygiène industrielles, tomeX, paris, 1983
- [30]. M.M. Tang and Roger Bacon. Carbon 2 (1964) 211-20.

- [31]. Mukana W. M, Kikuani K. M, Préparation des charbons actifs à partir des sciures de bagasse de canne à sucre, des bois de Ntola et lifaki imprégnés dans des solutions de soude caustique, Rev. Cong. Sci. Nucl, 16, 1, (2000) 84-92.
- [31]. V.A Garten, D.E Weiss, Rev. Pure Appl. Chem. 7 (197) 69.
- [32]. Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; volume 27; 4; 227-405; Marcel Dekker, Inc. 2000 ; New York, Basel
- [33]. Yoshinobu Otake and G. Jenkins. Carbon 31, 1 (1993), 109-121.
- [34]. H.P. Boehm. Third international conference on carbon black – Mulhouse (F), October 2000; 25-26.
- [35]. Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of Chemistry, University of Bristol, U.K. 1969.
- [36]. Sophie Gendault Derveaux, thèse de doctorat ès science en biochimie : Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine.2004.