



Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique

Imane Benhamed

► To cite this version:

Imane Benhamed. Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf (Algérie), 2015. Français. NNT : 2015INPT0037 . tel-04233323

HAL Id: tel-04233323

<https://theses.hal.science/tel-04233323>

Submitted on 9 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme IMANE BENHAMED

le vendredi 10 avril 2015

Titre :

AMELIORATION PAR AJOUT D'UN METAL DE TRANSITION DE LA
REGENERATION IN SITU D'UN CHARBON ACTIF PAR OXYDATION
CATALYTIQUE

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. HENRI DELMAS

M. RACHID KESSAS

Rapporteurs :

M. CLAUDE DESCORME, UNIVERSITE LYON 1

M. FRANK STUBER, UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI TARRAGONA

Membre(s) du jury :

Mme ANNABELLE COUVERT, ECOLE NATIONALE SUP DE CHIMIE DE RENNES, Président

M. HENRI DELMAS, INP TOULOUSE, Membre

Mme CARINE JULCOUR-LEBIGUE, INP TOULOUSE, Membre

Mme LAURIE BARTHE, INP TOULOUSE, Membre

M. PIERRE ALPHONSE, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

M. RACHID KESSAS, UNIV SCIENCES ET TECHNOLOGIE D'ORAN, Membre

A ma mère

*“La vie, c’est comme une bicyclette, il faut avancer pour ne pas perdre
l’équilibre.”*

Albert Einstein

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du département IRPI (Ingénierie des Réacteurs Polyphasiques Innovants) du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC, UMR 5503), en cotutelle avec l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.

Je remercie le professeur Rachid Kessas, mon directeur de thèse et également le responsable du parcours Génie Chimie à l'USTO qui m'a permis de faire cette thèse, je tiens à le remercier pour ses conseils et encouragements.

Je remercie le professeur Henri Delmas, de m'avoir accueillie au LGC au sein de son équipe, et pour son suivi tout au long de cette thèse, me faisant profiter de son expérience scientifique.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la présence de mes deux encadrantes Carine Julcour et Laurie Barthe. A leur contact, j'ai beaucoup appris tant dans le domaine scientifique que humain. Je tiens à les remercier pour leur suivi au jour le jour, leur temps accordé, leur patience et surtout leur soutien. Je m'estime très chanceuse d'avoir été si bien encadrée.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leurs contributions et pour avoir provoqué un échange scientifique très intéressant et enrichissant, les rapporteurs Frank Stüber et Claude Descorme pour leur lecture attentive de ce manuscrit et leurs conseils pertinents, Annabelle Couvert qui a présidé le jury de thèse, et Pierre Alphonse qui m'a aussi beaucoup aidé pour la préparation des catalyseurs et leur caractérisation en DRX, en m'accordant généreusement son temps pour des explications, analyses et discussions.

C'était très agréable de travailler au LGC, en présence de l'ensemble des techniciens (que j'ai souvent sollicités), particulièrement Jean-Louis Labat (The Magic), Jean-Louis Nadalin et Ignace Coghe, et les 4 « superwoman » du Service Analyses et Procédés, Marie-Line De Solan Bethmale, Marie-Line Pern, Gwenaelle Raimbeaux, et Christine Rey Rouch.

Mes remerciements vont également à David Riboul et Laurent Cassayre. Enfin, j'ai été ravie de travailler avec Florent Bourgeois que je tiens à remercier.

Un grand Merci à l'équipe administrative du LGC, Danièle Bouscary, Claudine Lorenzon, Christine Taurines et Jean-Luc Labeyrie pour leur aide et surtout leur gentillesse. Je tiens à remercier l'âme du LGC Alain Philipe pour son soutien, ses encouragements et pour sa présence au quotidien.

Je remercie également le personnel du département de Génie Chimique à l'USTO, qui m'a soutenu pendant les semaines passées à Oran, Hassiba, Boumediene, Souad et le directeur de la faculté de chimie M. Tchouar.

Je remercie mes amis et collègues pour m'avoir soutenue au long de ce chemin et pour tous ces agréables moments : Fifi (sinon ça serait grrrrave), Tuan (who is so cute, like ???), Rihab (qui a une thèse à finir), Benjamin (c'est pour remercier Marie), Antoine, Harold, Fabien, Gabi, Nicolas, Isariebel, Cathy, Katia, Emeline, Sandy, German, Jaouhar, Freddy, Pauline, Coralie, Benjamin, Marion, Ilyes, Badis, Fatima, Meriem, Sofiane, Louiza, Kheira, Angela, Wassila, Asma, Rafika, Mathieu, Renaud, Anastasia, Sébastien Wahl et Mon Sébastien qui est arrivé au moment de la rédaction (le plus important) et qui m'a beaucoup apporté.

Je remercie également ma Mima, Salima, Khatiba, Nezha, Mohamed, Manel, Ryma, Thanaa, Fadila. Sans oublier Marie-Claude et Raphael qui étaient beaucoup plus que des propriétaires.

Je serai toujours reconnaissante envers mon père pour m'avoir appris à ne jamais baisser les bras, et à ne jamais avoir peur des obstacles. Tu m'apportes beaucoup même si je ne te le dis pas très souvent.

Je remercie également mon « titfrère » Sofiane, pour ses beaux messages bien synchronisés et surtout ma sœur Wafa, pour la merveilleuse personne que tu es et bien plus, pour ton existence, rien n'aurait pu être pareil sans toi et sans mon Malik et bientôt les jumeaux.

Enfin, je remercie ma mère que j'aime tellement pour chacun de ses bonjour « bon courage » du matin et bonne nuit « demain sera un meilleur jour » du soir, ce travail est pour toi, et est le fruit de ton amour et de ta force.

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre I : Etat de l'art.....	5
1. POLLUTION DES EAUX.....	6
1.1. La pollution de l'eau	6
1.2. Effluents industriels aqueux.....	7
1.3. Techniques de traitement des eaux	8
1.3.1. Traitements physiques.....	9
1.3.2. Traitements thermiques	9
1.3.3. Traitements biologiques	9
1.3.4. Traitements chimiques	10
1.3.5. Traitements hybrides.....	11
2. ADSORPTION.....	11
2.1. Définition	11

2.2. Les différents types d'adsorption.....	11
2.2.1. Adsorption physique.....	12
2.2.2. Adsorption chimique	12
2.3. L'adsorbant	12
2.3.1. Structure poreuse et surface spécifique	12
2.3.2. Processus de transport	13
2.3.3. Différents types d'adsorbants	14
2.4. Le charbon actif.....	15
2.4.1. Procédés de fabrication	15
a. Choix du matériau d'origine	15
b. Carbonisation	15
c. Activation	16
2.4.2. Propriétés physico-chimiques	16
2.4.3. Adsorption du phénol et de ses dérivés	19
a. Nature des interactions mises en jeu	20
b. Adsorption irréversible du phénol.....	21
c. Adsorption des phénols substitués.....	21
2.5. Isothermes d'adsorption	22
2.5.1. Généralités	22
2.5.2. Différents types d'isothermes d'adsorption	23
a. Modèle de Langmuir.....	24
b. Modèle de Freundlich	24
2.5.3. Courbe de percée	25
3. REGENERATION DU CHARBON ACTIF.....	26
3.1. Différentes méthodes de régénération	26
3.1.1. Méthodes de régénération par déplacement de la pollution.....	26
3.1.2. Méthodes de régénération par destruction de la pollution	27
3.2. Régénération par oxydation (procédé AD-OX)	29
3.2.1. Régénération par oxydation à l'air	29
3.2.2. Régénération par oxydations avancées	32
4. OXYDATION A L'AIR EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE (OVHC) SUR CHARBON ACTIF	37
4.1. Mécanisme de l'OVHC sur charbon actif et effet des propriétés du charbon	37
4.2. Influence de l'incorporation de métaux	39
4.2.1. Métaux catalysant l'oxydation	40

4.2.2. Métaux de transition incorporés sur charbon	41
a. Dépôt de fer sur charbon actif	41
b. Dépôt de cuivre sur charbon actif	43
4.3. Effet de l'addition de H ₂ O ₂ comme co-oxydant	44
Chapitre II : Matériels et méthodes	49
1. TECHNIQUES ANALYTIQUES	50
1.1. Analyse des solutions	50
1.1.1. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) : dosage des métaux	50
1.1.2. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) : mesure de la concentration de phénol (en solution) et des intermédiaires réactionnels (sur le charbon)	51
1.1.2.1. HPLC/UV	51
1.1.2.2. HPLC/UV/MS.....	54
1.1.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO) : dosage global des polluants organiques en solution.....	56
1.1.4. Carbone Organique Total (COT) : dosage global des polluants organiques en solution .	57
1.1.5. Traitement des échantillons.....	59
1.2. Caractérisation des solides	59
1.2.1. Porosimétrie à gaz : mesure de la surface spécifique et du volume poreux total	59
1.2.2. Pycnométrie à hélium : mesure de la densité vraie	60
1.2.3. Analyse par ICP-AES après combustion et dissolution acide : dosage de la teneur en métaux.....	61
1.2.4. Microscopie Electronique à Transmission (MET) : observation des nanoparticules d'oxyde métallique déposées	62
1.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDX) : distribution du métal dans les particules	63
1.2.6. Diffractométrie de rayons X (DRX) : caractérisation de la structure cristalline des dépôts et de leur dispersion (taille des cristallites)	64
1.2.7. Thermogravimétrie (ATG) : fonctions de surface et oligomères formés par couplage oxydant sur les charbons	65
1.2.8. Réduction en Température Programmée (RTP) : mesure de la réductibilité	65
1.2.9. Mesure du pH au point de charge nulle : caractère acido-basique.....	66
1.2.10. Méthode de Boehm : titration des fonctions de surface.....	66
2. POLLUANT MODELE ET OXYDANTS UTILISES.....	67
2.1. Polluant modèle : le phénol	67
2.2. Oxydants utilisés	68

3. APPAREILLAGE EXPERIMENTAL	69
3.1. Réacteur autoclave agité	69
3.1.1. Description	69
3.1.2. Mode et conditions opératoires	70
3.2. Réacteur à lit fixe (mini pilote AD-OX)	72
3.2.1. Description	72
3.2.2. Mode et conditions opératoires	74
4. Conclusions	77
Chapitre III : Préparation des catalyseurs et première sélection	79
1. Méthode de préparation	80
1.1. Support et précurseurs métalliques utilisés	80
1.1.1. Support et adsorbant	80
1.1.2. Précurseurs métalliques	84
1.2. Imprégnation	90
1.3. Séchage et calcination	91
1.4. Réduction (catalyseur « $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$ »)	93
2. Caractérisation des catalyseurs	94
2.1. Propriétés texturales (porosimétrie à gaz)	95
2.2. Teneur globale en métaux (ICP-AES)	96
2.3. Analyse élémentaire locale » par microsonde (MEB/EDX)	97
2.4. Nature du dépôt et dispersion (DRX)	99
2.5. Observation des nanoparticules déposées (MET/EDX)	102
2.6. Analyses des fonctions de surface (ATG, méthode de Boehm et pH_{PZC})	106
2.6.1. Analyse thermogravimétrique	106
2.6.2. Titrations chimiques	110
3. Stabilité des Catalyseurs	112
Conclusion	114
Chapitre IV : Etude de la performance des catalyseurs	117
INTRODUCTION	118
1. REGENERATION PAR OXYDATION CATALYTIQUE A L'AIR HUMIDE (OCVH)	118
1.1. Régénération en mini réacteur à lit fixe AD-OX (CA Merck et catalyseurs associés)	118
1.1.1. Adsorption	119
1.1.2. Oxydation	124
1.1.3. Lixiviation du cuivre	129

1.1.4. Caractérisation des catalyseurs après usage	132
a. Examen des dépôts (MET et DRX)	132
b. Analyse thermogravimétrique	135
c. Effet de l'oxydation (en l'absence de polluant) sur les catalyseurs	137
d. Extraction des intermédiaires réactionnels	141
1.1.5. Modification du catalyseur : effet du support	143
1.2. OXYDATIONS EN REACTEUR AUTOCLAVE AGITE.....	146
1.2.1. Oxydations successives avec CA Merck, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$	146
1.2.2. Oxydation en présence de lixiviat de cuivre	151
1.2.3. Suivi du carbone émis en phase gaz	152
a. Comparaison des catalyseurs en terme de minéralisation	152
b. Effet de l'oxydation sur le solide	153
2. REGENERATION PAR OXYDATION A L'AIR HUMIDE PROMUE PAR AJOUT DE H_2O_2 (OCVH- H_2O_2)	
.....	155
2.1. REGENERATION EN MINI REACTEUR AD-OX A LIT FIXE	155
2.1.1. Adsorption.....	155
a. Choix des conditions opératoires de référence	155
b. Comparaison des catalyseurs	157
2.1.2. Oxydation.....	160
a. Effet des paramètres opératoires sur l'oxydation du CA Merck	161
b. Comparaison des oxydations selon le système catalytique.....	163
2.1.3. Caractérisation des solides usagés	166
a. Propriétés texturales et teneur globale en métaux (ICP-AES)	166
b. Analyse thermogravimétrique	168
c. Extraction des intermédiaires réactionnels	169
d. Examen des dépôts (MET et DRX)	170
2.2. OXYDATIONS EN REACTEUR AUTOCLAVE AGITE.....	171
3. PERFORMANCES DU CHARBON ACTIF IMPREGNE AU FER EN OXYDATIONS AVANCEES : PHOTO-FENTON ET OZONATION	176
3.1. Oxydation photo-Fenton	176
3.1.1. Protocole opératoire de l'oxydation.....	176
3.1.2. Résultats.....	177
3.2. Ozonation.....	180
Conclusion générale.....	187
Nomenclature.....	191

Références bibliographiques.....	193
Annexes.....	i

Introduction

La problématique de l'eau, tant au niveau du rejet dans la nature des effluents urbains, industriels ou agricoles que pour la production d'eau potable à partir des eaux naturelles, ne cesse de prendre de l'importance sous les effets du développement des pays émergents et du changement climatique. Dans les pays développés, en Europe en particulier, la prise de conscience de possibles dérives de la qualité des eaux naturelles s'est traduite par des renforcements significatifs de la législation sur les rejets aqueux, aussi bien en termes de pollution globale, par exemple DCO et DBO, que pour des classes de polluants spécifiques nocifs à faible concentration et le plus souvent réfractaires aux traitements classiques, en particulier biologique.

La grande majorité des effluents aqueux, en particuliers urbains, est envoyée vers un traitement biologique qui élimine une très grande partie de la pollution, conduisant à une pollution acceptable en DCO, mais qui dans certains cas contient des produits peu concentrés mais toxiques, appelés polluants organiques persistants (POP).

Dans certains cas de productions industrielles, au contraire, la pollution étant très spécifique, elle est traitée par un procédé dédié avant décharge directe ou passage dans une station biologique conventionnelle.

Les traitements biologiques étant mis en œuvre et continuellement améliorés depuis des décennies, la recherche académique s'est surtout focalisée sur le traitement des polluants réfractaires, et souvent toxiques, qui traversent les stations sans réduction suffisante. En ce qui concerne la pollution organique, deux types de traitements majeurs sont proposés : traitements chimiques, essentiellement oxydants, et adsorption. Les traitements par oxydation nécessitent l'apport d'oxydants, comme l'air, généralement peu efficace sur des produits très réfractaires (et nécessitant donc température et pression pour compenser l'activité modeste), ou beaucoup plus puissants comme le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le peroxyde et l'ozone combinés, l'eau de Javel, le réactif Fenton, avec ou sans UV, qui donnent lieu à des procédés spécifiques, dits procédés d'oxydation avancée (POA). Ces POA, très étudiés depuis une dizaine d'années, ont pour principal inconvénient un coût de réactif élevé et parfois des difficultés d'extrapolation (UV).

L'adsorption est un procédé beaucoup plus classique, très utilisé depuis longtemps et dans d'autres domaines, dont les avantages principaux sont la simplicité de mise en œuvre et la très grande efficacité, même à faible concentration, quand on utilise des adsorbants performants. Les deux grands inconvénients de l'adsorption résultent de la non-destruction de la pollution (seulement retenue sur l'adsorbant) et surtout de son accumulation sur l'adsorbant qui finit par le rendre inefficace quand il est saturé. L'élimination des polluants, permettant de régénérer cet adsorbant, est le plus grand défi à relever pour asseoir la compétitivité des procédés d'adsorption hors du domaine des polluants extrêmement dilués (micropolluants). Parmi les adsorbants performants, le charbon actif (CA) est de très loin le matériau le plus utilisé, vu son rapport performance/prix. De nombreuses techniques de régénération existent, avec des performances variées suivant l'adsorbant et l'adsorbat, mais pour l'instant, en traitement d'eau à l'échelle industrielle, seul un traitement à haute température (900°C) est validé, nécessitant des unités spécifiques rares et donc aussi des transports coûteux. Sans ce traitement ex situ onéreux le charbon actif usé est classé en déchet à incinérer.

Notre équipe du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, investi depuis longtemps dans cette problématique de traitement d'eau (fédérée dans un axe transversal « eau et effluents ») a cherché à développer un procédé de post traitement d'eau (après station d'épuration) basé sur l'adsorption sur CA et sa régénération « in situ » par oxydation en voie humide, le procédé AD-OX.

Sur le principe, ce procédé est très séduisant car il conjugue les avantages de l'adsorption, sans ses deux inconvénients principaux : non destruction de la pollution et nécessité de régénération « ex situ », grâce à l'oxydation en voie humide catalysée par le Charbon Actif, qui joue donc successivement le rôle d'adsorbant et de catalyseur de sa propre régénération. Par rapport à l'oxydation (OCVH) en continu, les étapes d'oxydation batch du procédé séquentiel AD-OX ne nécessitent que le chauffage d'une très faible partie de l'eau à traiter. En réalité, les études précédentes, en particulier Krou (2010) ont montré que la régénération est très partielle avec plus de 70% de perte de capacité d'adsorption dès la première oxydation, puis une stabilisation progressive à seulement 20% de la capacité initiale, que ce soit sur une eau polluée modèle ou sur un effluent industriel complexe. Cette perte d'efficacité en adsorption semble liée à une forte réduction de la surface spécifique consécutive au bouchage des pores par accumulation de produits organiques lourds produits par l'oxydation.

Face à cette forte perte d'efficacité du procédé séquentiel, et au vu de diverses publications faisant état d'une grande amélioration de l'OCVH sur des charbons actifs préalablement chargés en fer ou cuivre, nous avons décidé de tester le procédé AD-OX en comparant ses performances avec un charbon actif usuel, puis le même CA sur lequel on aura déposé un de ces métaux. L'effort portera non seulement sur l'adsorption, mais aussi sur l'oxydation catalytique et l'évolution du catalyseur qui sera suivie par un large éventail de caractérisations. Par ailleurs, nous testerons aussi l'ajout d'un oxydant plus puissant que l'oxygène (peroxyde d'hydrogène, ozone). Nous conserverons le phénol comme polluant modèle, car les nombreux travaux antérieurs publiés avec cette molécule de référence permettront des comparaisons plus pertinentes.

Notre mémoire comprend quatre parties :

- une analyse bibliographique étendue sur l'adsorption -et surtout la régénération des adsorbants- et sur les techniques d'oxydations en traitement des eaux,
- la présentation des dispositifs expérimentaux et techniques d'analyses,
- la préparation et la caractérisation des catalyseurs à base de charbon actif chargés en fer et cuivre,
- les résultats en traitement d'eau par le procédé AD-OX en analysant séparément les étapes d'adsorption et d'oxydation, puis pour une meilleure compréhension des phénomènes réactionnels les mêmes opérations adsorption et oxydation en réacteur autoclave. Comme indiqué plus haut, nous testerons l'ajout de fer et de cuivre sur le charbon actif, mais aussi l'ajout d'oxydants plus puissants.

Chapitre I : Etat de l'art

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur les différentes techniques de dégradation des polluants organiques présents dans les eaux.

Après quelques généralités sur les principaux polluants des eaux, les méthodes classiques de traitement sont décrites, en précisant leurs domaines d'application, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

La partie suivante est consacrée à l'adsorption, technique très utilisée et qui constitue la première étape du procédé AD-OX. Les principaux adsorbants sont présentés et les caractéristiques des charbons actifs, mis en œuvre dans cette étude, sont détaillées.

Les paragraphes qui suivent s'intéressent aux méthodes de régénération des charbons actifs après usage. Parmi elles, l'oxydation fait l'objet d'une description plus approfondie et l'effet de la présence de métaux déposés en surface est plus particulièrement examiné.

Enfin, après une brève synthèse des points abordés, les objectifs de la thèse clôturent ce chapitre.

1. POLLUTION DES EAUX

1.1. La pollution de l'eau

L'eau joue un rôle primordial pour les êtres vivants. Bien qu'une surface importante de notre planète soit recouverte d'eau, seulement 3% des réserves correspond à de l'eau douce, et est donc propre à la consommation ou directement utilisable pour les besoins domestiques, agricoles ou industriels. Sachant que 70% de l'eau douce est piégée dans les glaces ou située dans les nappes souterraines profondes, moins de 1% de l'eau sur la planète est donc accessible pour les besoins humains et peut être consommée, ce qui la rend si précieuse. L'eau propre potable devient un bien de plus en plus rare et il devient donc urgent de la préserver.

La pollution de l'eau peut être définie comme une altération de ses qualités naturelles qui peut être de nature physique, chimique ou biologique et qui rend sa consommation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. L'eau contaminée est devenue une réelle problématique mondiale et menace à la fois la qualité de vie et la santé publique. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) publie régulièrement des recommandations sur la qualité des eaux de boisson [World Health Organization, 2011].

En France, les critères d'une eau "propre à la consommation" sont définis par arrêté fixé par la Direction Générale de la Santé après consultation de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments et les limites imposées évoluent continuellement.

Les origines de la pollution de l'eau sont diverses, mais restent toujours liées aux activités humaines : pollutions domestiques et urbaines (eaux usées ménagères et hospitalières), industrielles (eaux contaminées par des produits chimiques tels que les métaux lourds ou les hydrocarbures) et agricoles (produits issus de l'épandage, engrais, pesticides, etc.). La pollution de l'eau la plus ancienne est celle due à la matière organique, suivi au début du XX^{ème} siècle par la pollution métallique engendrée par le développement industriel. Avec l'augmentation de la population, l'urbanisation, l'industrialisation et l'intensification agricole, de nouveaux types de polluants sont donc apparus comme les solvants organiques, les engrais, les pesticides et les produits pharmaceutiques.

Dans le but d'enrayer la croissance de la contamination des eaux, les effluents issus des activités industrielles doivent faire l'objet d'une attention particulière.

1.2. Effluents industriels aqueux

Un effluent industriel est un rejet liquide issu d'un procédé de transformation de matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation. Selon l'UNESCO, dans les pays en développement, 70% des effluents industriels sont encore rejetés directement dans la nature sans traitement. Ainsi, chaque année, 300 à 500 milliards de kilos de métaux lourds, boues toxiques, solvants et autres déchets dangereux sont déversés dans les mers par les industriels du monde entier. En France, l'industrie est responsable d'environ la moitié des rejets de polluants organiques et de presque la totalité des rejets de métaux lourds. Ces rejets sont de plus en plus encadrés et réglementés. Si les normes en vigueur se réfèrent le plus souvent à des paramètres globaux, comme les Matières En Suspension (MES), la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO)...., certains composés particulièrement toxiques sont maintenant visés. C'est l'objet de la Directive Cadre sur l'Eau, adoptée par le Parlement Européen, et qui définit à ce jour 45 substances prioritaires, appartenant à différentes familles comme les métaux, les dérivés du pétrole, les pesticides, les solvants et les détergents ... et dont les émissions doivent être réduites ou supprimées [Directive européenne 2013/39/UE].

Ainsi, des traitements de plus en plus performants doivent être mis en place pour répondre à ces nouvelles normes de rejets. Dans le cas des effluents industriels, une des difficultés tient à la diversité des composés qu'ils renferment : hydrocarbures, métaux, polymères, graisses, acides, bases, matières radioactives, etc.

1.3. Techniques de traitement des eaux

Pour faire face à cette pollution croissante et de plus en plus complexe, différentes techniques de traitement des eaux ont été développées ou sont encore à l'étude. On cherche aussi à mieux catégoriser le type de pollution présente, de façon à proposer les procédés les mieux adaptés. De plus, les niveaux de concentrations et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération. Pour ce qui concerne la pollution organique, les traitements peuvent être classés selon quatre types : procédés physiques, thermiques, biologiques, et chimiques. Hancock et coll. (1999) a proposé un diagramme d'application des trois dernières techniques en fonction de la charge en polluants organiques (mesurée par le Carbone Organique Total) et du débit à traiter (figure I.1). Sur ce diagramme, l'incinération et le traitement biologique s'opposent, la première réservée aux concentrations élevées de COT et faibles débits pour limiter son coût, le second aux concentrations relativement faibles pour rester efficace sans contrainte de débits. Entre ces deux procédés très souvent mis en œuvre, on trouve les oxydations avancées qui peuvent être combinées au traitement biologique pour des polluants bio-réfractaires. Ainsi la combinaison de plusieurs techniques, de façon simultanée ou consécutive, est de plus en plus souvent envisagée pour traiter les pollutions complexes [Tchobanoglous et coll., 2003]. Les paragraphes suivants détaillent ces techniques.

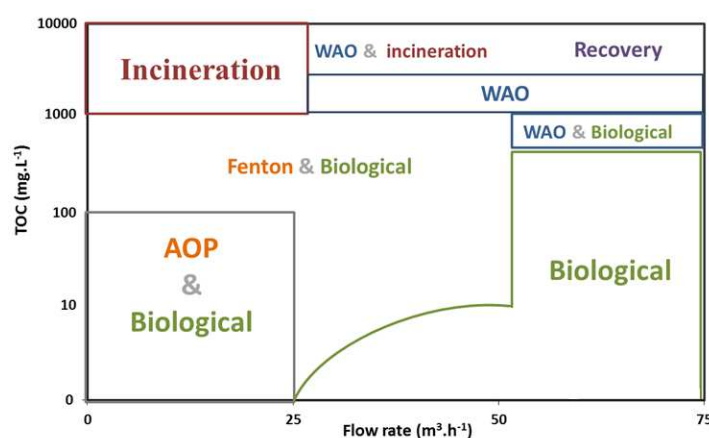


Figure I.1. Techniques de traitements en fonction de la concentration en polluant organique et du débit [Hancock, 1999].

1.3.1. Traitements physiques

Basés sur des techniques de séparation, les traitements physiques peuvent s'appliquer tout aussi bien aux solides en suspension, liquides non miscibles et polluants organiques dissous. Ils regroupent la décantation, la sédimentation, la floculation, la coagulation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction et l'adsorption.

Ces traitements présentent l'avantage de reposer sur des opérations simples et peu coûteuses, ce qui en facilite l'application. Leurs inconvénients résident pour certaines dans la consommation de produits chimiques (coagulants, floculants) et surtout pour toutes dans le fait qu'elles ne sont pas destructives : il s'agit d'un déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant cette destruction peut être effectuée séparément par un traitement complémentaire.

1.3.2. Traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer ou minéraliser les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération.

Ces procédés nécessitent un équipement coûteux, génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont l'enthalpie de combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, la formation de dioxines et les fumées émises représentent à leur tour une pollution atmosphérique qui nécessite un autre traitement.

1.3.3. Traitements biologiques

Les traitements biologiques sont basés sur l'action de microorganismes vivants. Ces procédés (boue activée, lagunage, lit bactérien) peuvent être menés en absence ou en présence d'air (procédé anaérobie ou aérobie) pour favoriser la dégradation totale ou partielle des polluants. Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus, ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble, tels que les sucres, graisses et protéines, pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre.

Ce sont des procédés largement répandus dans le traitement des eaux. Néanmoins, les procédés biologiques ne sont pas efficaces sur certains polluants, dits non biodégradables, ou ne peuvent pas être utilisés au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne, voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les

plus toxiques. Par exemple, les composés phénoliques peuvent inhiber la croissance des micro-organismes présents dans les boues activées dès que leur concentration dépasse 400 mg.L⁻¹ [Uygur et Kargi, 2004 ; Barrios-Martinez et coll., 2006].

1.3.4. Traitements chimiques

Ce type de traitement utilise des réactifs chimiques, éventuellement des catalyseurs et/ou des rayonnements UV pour détruire les micro-organismes pathogènes et dégrader les polluants organiques.

Pour la désinfection, la chloration (utilisant chlore gazeux, eau de Javel, ou bioxyde de chlore) est le procédé le plus répandu, mais on trouve aussi l'ozonation et l'irradiation UV.

L'oxydation en voie humide (OVH), utilisant l'oxygène de l'air, s'applique aux effluents dont la concentration en polluants organiques est trop faible pour l'incinération, mais trop élevée pour le traitement biologique, c'est-à-dire pour une gamme de DCO entre 5 et 150 g.L⁻¹. Le procédé Zimpro [Zimmermann, 1950] en constitue une des réalisations industrielles les plus connues. Pour être efficace, il doit être conduit à températures et pressions élevées, respectivement entre 150 et 300°C et de 2 à 30 MPa [Antonini, 2005], ce qui implique des coûts importants, à la fois en investissement et en fonctionnement. Néanmoins, pour des DCO supérieures à 20 g.L⁻¹, le procédé d'OVH devient autotherme et l'ajout d'un catalyseur permet aussi d'utiliser des conditions plus douces (température entre 120 et 250 °C).

Lorsque les concentrations des polluants organiques sont encore plus faibles (COT < 1000 mg.L⁻¹) et donc que les quantités d'oxydant requises pour leur destruction ultime sont raisonnables, les procédés d'oxydation avancée - opérant aux conditions ambiantes - constituent une voie de traitement envisageable. Les oxydants les plus utilisés à cet effet sont l'ozone, le permanganate, le chlore et ses dérivés, le ferrate, le peroxyde d'hydrogène [Gao et coll., 2014]. Cependant le coût de l'oxydant et une minéralisation souvent modeste (due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant) freinent l'utilisation de cette technique. Malgré tout une oxydation partielle peut être suffisante si on envisage les POA comme préalables au procédé biologique pour produire des molécules moins toxiques et plus biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de l'oxydation chimique avec l'irradiation UV ou des catalyseurs peut en améliorer nettement l'efficacité.

1.3.5. Traitements hybrides

Comme vu précédemment, chaque type de traitement présente des avantages et des limites. Un traitement unique peut parfois ne pas suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange de polluants d'origines diverses. Ainsi, le couplage de procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients [Gogate et Pandit, 2004]. C'est le cas du procédé AD-OX développé au sein du Laboratoire de Génie Chimique [Polaert et coll., 2002 ; Delmas et coll., 2009] et qui vise à exploiter la simplicité de l'adsorption et l'efficacité de l'oxydation. Il s'agit d'un procédé séquentiel utilisant l'Adsorption sur charbon actif pour traiter les eaux chargées de polluants organiques et l'Oxydation (à l'air et en voie humide) en vue de sa régénération. Les étapes de ce procédé sont détaillées dans les paragraphes qui suivent.

2. ADSORPTION

2.1. Définition

L'adsorption correspond à la fixation (réversible ou irréversible) d'une molécule de gaz ou liquide (appelée adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant). Ce phénomène de surface a pour origine des forces d'interactions intermoléculaires, de nature et d'intensité variées. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

L'adsorption est un procédé de séparation très utilisé dans divers domaines comme la chimie fine, la pétrochimie, le traitement d'effluents liquides et gazeux, de par sa simplicité de conception et d'exploitation, sa flexibilité et son faible coût [Pollard et coll., 1992 ; Dabrowski et coll., 2005].

Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaires, l'adsorption est en particulier mise en œuvre comme traitement tertiaire lorsque l'effluent est faiblement biodégradable. Elle permet ainsi d'éliminer une grande portion de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) résiduelle après traitement biologique (DCO dure, qui ne peut pas être métabolisée par les bactéries).

2.2. Les différents types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption selon la nature des interactions : la physisorption (adsorption physique) et la chimisorption (adsorption chimique).

2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques (forces de Van der Waals : forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et force d'orientation de Keesom) et d'interactions spécifiques comme les forces électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou présentant des groupements de surface (charbons) [Dubinin, 1987 ; Narasimhan et coll., 2003]. Résultant donc de forces intermoléculaires de faible énergie (inférieure à 40 kJ.mol^{-1}), elle est réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant.

2.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption : comprise entre 100 et 400 kJ.mol^{-1} . Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

2.3. L'adsorbant

2.3.1. Structure poreuse et surface spécifique

La capacité d'adsorption particulièrement importante d'un adsorbant est liée à sa structure poreuse très développée, conduisant à une valeur élevée de surface accessible aux molécules par unité de masse d'adsorbant, dite surface spécifique (exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Un tel solide peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide, appelé volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$).

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classe les pores en trois catégories selon leur taille : micropores (de diamètre $< 2 \text{ nm}$), mésopores (entre 2 et 50 nm) et macropores ($> 50 \text{ nm}$). Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption (figure I.2).

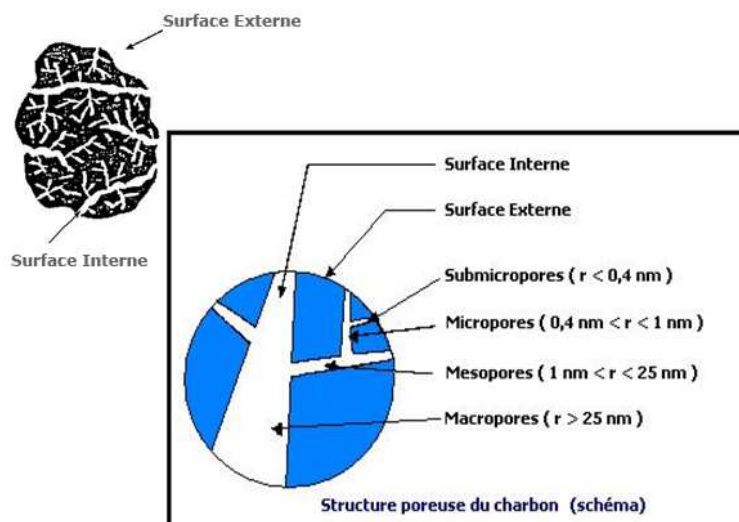


Figure I.2. Distribution de tailles de pores dans les charbons

[<http://www.asseau.com/fr/03-9.html>].

Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Ils contribuent à l'essentiel de la surface offerte à l'adsorption (tableau I.1).

Les macropores et les mésopores quant à eux constituent les voies de passage vers les micropores [Rodriguez-Reinoso et Molina Sabio, 1998; Eckhard Worch, 2012] : les premiers, essentiellement ouverts vers l'extérieur, jouent un très faible rôle, tandis que les seconds influencent la cinétique d'adsorption.

Tableau I.1. Contribution typique des pores d'un adsorbant [Dubinin, 1979].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2-50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

2.3.2. Processus de transport

Au cours de l'adsorption d'une molécule sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre des particules d'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes.

Etape 1 : Transfert de matière externe, qui correspond au transfert du soluté du cœur de la phase fluide vers la surface externe des particules au travers de la couche limite diffusionnelle [Kay et coll., 1983]. Le transfert externe dépend des conditions hydrodynamiques et des propriétés physico-chimiques du milieu.

Etape 2 : Transfert de matière interne, qui correspond à la migration des molécules de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

En général, on distingue la diffusion dans le volume des pores pour les molécules en phase fluide (diffusion poreuse) et la diffusion à la surface des pores pour les molécules adsorbées [Spahn et Schlunder, 1974], mais d'autres mécanismes sont également reportés (convection dans les macropores, diffusion activée dans les micropores).

Etape 3 : Cinétique d'adsorption intrinsèque, qui correspond à l'adsorption en surface des pores à une vitesse finie.

2.3.3. Différents types d'adsorbants

La sélection d'un adsorbant dépend de l'application visée et des propriétés de l'adsorbat (taille moléculaire, polarité ...) qui vont orienter le choix de ses propriétés texturales et chimiques de surface. Cependant, les adsorbants ont généralement comme caractéristique commune de présenter des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les adsorbants industriels les plus courants sont les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les adsorbants carbonés [Gupta et coll., 2009].

Les zéolithes : Elles sont constituées d'un squelette microporeux cristallin d'aluminosilicate et se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Actuellement, il existe plus de 200 espèces de zéolithes différant de par leur structure cristallographique et leur caractère hydrophobe ou hydrophile, associé au rapport Si/Al. Elles sont surtout connues pour leur sélectivité, liée à leur taille de pores uniforme et proche de celle des molécules. Moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs, les zéolithes présentent une capacité d'adsorption plus limitée et un coût plus élevé.

Les alumines activées : Elles sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un solide poreux résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est recouverte de groupements Al-OH et l'adsorption se fait préférentiellement par liaisons hydrogènes. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, et possèdent une surface spécifique de l'ordre de $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Les gels de silice : Ils sont préparés par précipitation ou synthèse sol-gel. Les groupements Si-OH de surface conduisent à la formation de liaisons hydrogène avec les molécules polaires. La surface spécifique des gels de silice varie de 300 à $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Les argiles activées : Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente [Espantaleón et coll., 2003]. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

Les adsorbants carbonés : Ils se présentent sous forme de poudre, granulés, extrudés ou encore de tissus. Les matériaux carbonés sont hydrophobes et possèdent souvent une surface spécifique élevée ($> 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), atteignant les $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les charbons actifs. Il existe plusieurs centaines d'adsorbants carbonés suivant le précurseur et les conditions de traitement. Leur chaleur d'adsorption est plus faible que celle des autres adsorbants, ce qui rend leur régénération plus facile à température modérée (évitant leur combustion sous air).

Le charbon actif étant l'adsorbant que nous avons choisi d'utiliser dans ces travaux, le paragraphe suivant lui est consacré.

2.4. Le charbon actif

2.4.1. Procédés de fabrication

a. Choix du matériau d'origine

Tout matériau peu coûteux contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage de matière inorganique peut servir à fabriquer des charbons actifs (CA) [Rodriguez-Reinoso, 1998]. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, ou tourbe, mais aussi de sources plus inattendues comme les tiges de raisins ou la peau de litchi [Ozdemir et coll., 2014 ; Njoku et coll., 2014]. Ils peuvent être aussi issus de la valorisation de déchets de l'industrie du pétrole, de résidus de la fabrication du café [Boonamnuyvitaya et coll., 2005 ; Oliveira et coll., 2009] ou de la pyrolyse de boues activées [Rio et coll., 2005], en s'inscrivant dans une démarche de développement durable.

Ces matières premières sont transformées en charbon actif au terme de deux étapes détaillées ci-dessous : la carbonisation et l'activation. [Bansal et coll., 1988 ; Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1998 ; Ahmadpour et Do, 1996 ; Lozano-Castello et coll., 2001].

b. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières organiques, éliminant les autres espèces que le carbone. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600°C et 800°C [Lozano-Castello et coll., 2001]. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment élevée pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse inadaptée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La surface spécifique est augmentée durant le processus d'activation [Kercher et coll., 2003].

c. Activation

L'étape d'activation permet de développer la structure poreuse du charbon actif en éliminant les goudrons. Elle engendre aussi l'apparition de fonctions de surfaces (généralement oxydées), qui seront à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

L'activation est le plus souvent **physique**. Dans ce cas, elle permet de développer les pores existants, mais aussi d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800 et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou d'un mélange de ces gaz [Teng et Wang, 2000]. La température d'activation et la nature du gaz jouent un rôle majeur sur le développement de la surface spécifique du charbon actif [Jung et coll., 2014].

L'activation peut aussi être **chimique**. Elle consiste à imprégner le matériau d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, etc.) [Ahmadpour et coll., 1996]. Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400 et 800°C à l'abri de l'air ou sous micro-ondes [Njoku et coll., 2014], lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape [Ozdemir et coll., 2014]. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. L'activation chimique est particulièrement utilisée lorsque la matière première est du bois

A la fin de l'activation, le charbon actif a une structure poreuse polydisperse, qui dépend donc à la fois de la matière première utilisée et des conditions de cette dernière étape [Martinez Yuso et coll., 2014]. Pour caractériser le développement de la porosité au cours de l'activation, on définit le degré d'activation ou « burn-off » qui correspond simplement à la perte en masse du matériau.

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires, comme l'imprégnation de substances variées à des fins catalytiques.

2.4.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des charbons sont très variables et leurs relations avec la capacité d'adsorption et/ou l'activité catalytique de ces solides ne sont pas toujours bien connues. Cette partie présente un bref état des connaissances sur le sujet.

Tout d'abord, **la microstructure** des charbons actifs n'est pas régulière. La structure interne est un assemblage de cristallites polyaromatiques appelées Unités Structurales de Base (USB) et composées d'empilement de graphènes (figure I.3.a). L'ordre dans lequel les

graphènes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite créant entre les feuilles des interstices nommés pores qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (figure I.3b). Comme indiqué précédemment (cf. § 2.3.1.), les micropores, qui se situent entre les plaques de graphite, sur un espace d'environ 1 à 5 diamètres moléculaires, confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques, tandis que les pores plus gros (mésopores et macropores) vont influencer la cinétique d'adsorption [Rodriguez-Reinoso., 1998].

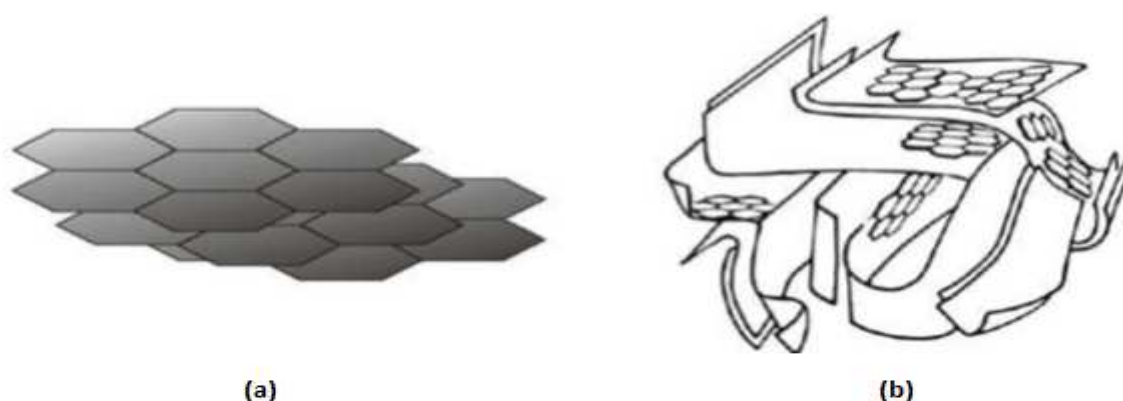


Figure I.3. Représentations (a) d'un modèle d'USB et (b) de la microstructure d'un charbon actif [Bansal et coll., 1988].

La granulométrie ou distribution de taille des particules influence aussi la vitesse d'adsorption : plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide car le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible.

La dureté 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 particules (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 cendres est la partie inorganique présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques, allant jusqu'à 15% de la composition du charbon actif [Bansal et coll., 1988]. Si les cendres contribuent peu à l'adsorption, les métaux qu'elles renferment peuvent catalyser différentes réactions et ainsi participer à l'activité catalytique des charbons. Le taux de cendres augmente lors de la régénération du charbon à haute température.

Les fonctions de surface : les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur ses caractéristiques de porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse [Terzyk, 2003]. 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 graphènes de charbon [Boehm, 1994] (figure I.4).

Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de la méthode d'activation [Biniak et coll., 1997], et détermine l'acidité ou la basicité du matériau. En augmentant le caractère hydrophile des charbons, leur présence contribue à l'adsorption des molécules polaires, mais gêne celle des molécules non polaires. En outre, ces hétéroatomes peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau. La méthode de dosage de Boehm [Boehm, 1966] est utilisée afin de connaître les fonctions de surface basiques et acides [Lopez-Ramon et coll., 1999]. Comme le montre la figure I.4, le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'est pris en compte le pH de la solution aqueuse de polluant [Dabrowski et coll., 2005]. Pour caractériser les éventuelles interactions électrostatiques mises en jeu, on définit le pH au point de charge nulle du charbon.

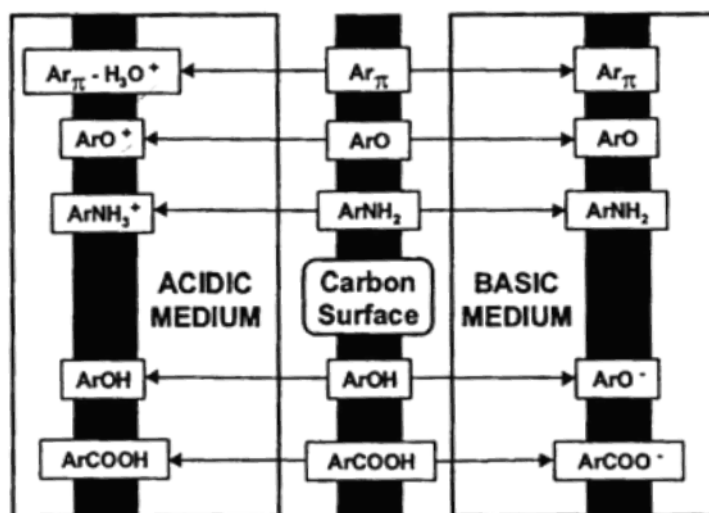


Figure I.4. Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif [Radovic et coll., 2000]

Le pH au point de charge nulle (Point of Zero Charge) est le pH pour lequel la charge totale de surface s'annule [Moreno-Castilla., 2004]. Il correspond donc au pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre, et définit

son caractère acide ou basique. Si à la fois le charbon et la molécule sont chargés, des interactions électrostatiques peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée [Franz et coll., 2000 ; Canizares et coll., 2006] :

- ✓ Si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ alors la charge nette est positive et l'adsorption d'espèces (partiellement) dissociées (telles que $\text{pH} > \text{pKa}$) est favorisée.
- ✓ Si $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ alors la charge nette est négative et il y a répulsion électrostatique avec les espèces anioniques.

➤ **Caractère acide d'un charbon actif** : une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O) et lactones. Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [Bansal et coll., 1988]. En particulier, les groupements carboxyliques et lactones ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [Franz et coll., 2000 ; Daifullah et coll., 2003 ; Alvarez et coll., 2005 ; Villacanas et coll., 2006].

➤ **Caractère basique d'un charbon actif** : son origine est encore mal connue. Certains auteurs l'associent à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [Moreno-Castilla., 2004]. D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons soit dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface [Xing et coll., 2014].

2.4.3. Adsorption du phénol et de ses dérivés

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toutes sortes de composés organiques et inorganiques. Comme indiqué précédemment, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa , groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH , force ionique, concentration en adsorbat).

Le polluant ciblé dans cette étude est le phénol. Ainsi, nous nous intéresserons particulièrement à son adsorption sur charbon actif, qui a fait l'objet de nombreux travaux [Jung et coll., 2001 ; Terzyk, 2003 ; Dabrowski et coll., 2005 ; Ahmaruzzaman, 2008].

a. Nature des interactions mises en jeu

Les principaux mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption physique du phénol sur le charbon sont au nombre de trois :

- **Interactions " π - π "**

Les interactions π - π ont lieu entre les électrons π du noyau aromatique (déficient en électrons) et les électrons π en surface du charbon actif (riche en électrons).

Certains auteurs pensent que ce mécanisme est favorisé dans les micropores de petites dimensions [Terzyk, 2003 ; Lin et coll., 2009].

Il est reconnu que la présence des groupements carboxyliques et hydroxyles inhibe l'adsorption du phénol [Franz et coll., 2000; Daifullah et coll., 2003; Alvarez et coll., 2005; Villacanas et coll., 2006 ; Lin et coll., 2009]. Ce sont les interactions π - π qui sont affectées. La présence de ces groupements attracteurs d'électrons a tendance à attirer les électrons du système π du charbon : il devient moins concentré en électrons et les interactions π - π sont moins fortes. Le même phénomène se retrouve lors de l'utilisation d'un charbon actif en milieu oxydant, résultant notamment de la transformation des fonctions carbonyles en fonctions carboxyliques [Coughlin et Ezra, 1968].

- **Formation d'un complexe donneur–accepteur**

Mattson et coll. (1969) ont développé une théorie selon laquelle l'adsorption du phénol serait due aussi à la formation d'un complexe donneur-accepteur. Le noyau aromatique du phénol, déficient en électrons, forme un complexe donneur-accepteur avec le groupement carbonyle C=O présent à la surface du charbon actif qui joue le rôle de donneur d'électrons.

- **Effet de solvant**

Un autre aspect, souvent négligé, est l'effet de solvant. D'après certains auteurs, l'influence de l'eau serait même prépondérante dans le mécanisme d'adsorption du phénol en solution aqueuse [Moreno-Castilla, 2004]. L'effet de solvant correspond dans ce cas aux interactions entre les fonctions carboxyliques (et hydroxyles) situées sur le charbon et les molécules d'eau [Franz et coll., 2000]. Certains auteurs précisent que la nature des interactions est la même pour l'eau et le phénol : une liaison hydrogène entre le proton de chacune de ces molécules et l'oxygène de la fonction acide sur le charbon [Garcia-Araya et

coll., 2003]. Les molécules d'eau sont ainsi adsorbées et certains sites ne sont plus accessibles au phénol [Laszlo et coll., 1999 ; Terzyk, 2003 ; Dabrowski et coll., 2005].

Cette compétition entre l'eau et le phénol a été notamment mise en évidence par Moreno-Castilla (2004), qui a étudié l'adsorption du phénol dans l'eau et le cyclohexane pour deux charbons ne différant que par leurs fonctions acides. Lorsque le cyclohexane est utilisé comme solvant, la quantité de phénol adsorbée est plus élevée pour le charbon le plus acide, contrairement à ce qui est observé en solution aqueuse.

b. Adsorption irréversible du phénol

Une partie du phénol adsorbée sur charbon actif ne peut être désorbée ni avec l'eau ni par traitement thermique [Dabrowski et coll., 2005]. Grant et King (1990) ont montré qu'en présence d'oxygène libre dissous, une réaction radicalaire appelée couplage oxydant se produit, qui est à l'origine de la formation de dimères et polymères. Ce phénomène est confirmé par Terzyk (2003) et Vidic et coll. (1993), qui montrent une diminution de l'adsorption irréversible en conditions anoxiques. Tessmer et coll. (1997) ont conclu que la présence de groupements basiques contenant de l'oxygène (chromène ou pyrone) est probablement un facteur clé dans la promotion de l'adsorption irréversible, tandis qu'elle serait inhibée par les fonctions acides. Selon Suzuki et coll. (1978), les régénérations thermiques contribueraient à la formation de ces polymères réduisant d'autant la capacité d'adsorption du charbon actif.

c. Adsorption des phénols substitués

La présence de substituants supplémentaires sur le cycle du phénol aura une influence sur les capacités d'adsorption du charbon. La plupart des auteurs mettent en évidence l'influence de quatre paramètres qui peuvent présenter des effets antagonistes : la solubilité de la molécule, son hydrophobicité (pour les solutions aqueuses), l'influence des substituants sur la densité électronique du noyau aromatique et le pH de la solution [Moreno-castilla et coll., 1995].

Les études montrent que la capacité d'adsorption va en général diminuer lorsque la **solubilité** de la molécule augmente [Garcia-Araya et coll., 2003]. Ce phénomène est dû à la compétition entre deux phénomènes : l'adsorption et la solubilisation. Singh et Yenkie (2006) ont ainsi constaté que des molécules très solubles comme le phénol (95 g.L^{-1}) ou l'o-crésol (27 g.L^{-1}) sont moins adsorbées que des composés de plus faible solubilité comme l'acide salicylique ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$) ou le p-nitrophenol (18 g.L^{-1}).

En solution aqueuse, l'**hydrophobicité** des substituants présents sur le noyau aromatique augmente les capacités d'adsorption sur le charbon actif. La mesure du coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$) permet de comparer l'hydrophobicité des phénols substitués. Singh et Yenkie (2006) ont montré qu'un substituant hydrophobe situé près du substituant -OH d'une molécule phénolique empêche la formation de liaison hydrogène avec l'eau, et augmente donc la capacité d'adsorption. D'après Moreno-Castilla et coll. (1995), la meilleure adsorption du p-nitrophénol, du m-chlorophénol et du p-crésol par rapport au phénol serait due au caractère hydrophobe de leurs substituants spécifiques.

Cependant, après avoir comparé l'influence de la solubilité et de l'hydrophobicité pour trois espèces - le phénol (solubilité = 95 g.L⁻¹ à 25°C ; $\log K_{ow}$ = 1,5), l'acide benzoïque (solubilité = 2,9 g.L⁻¹ ; $\log K_{ow}$ = 1,87) et le p-chlorophénol (solubilité = 28 g.L⁻¹ ; $\log K_{ow}$ = 2,39) - Monneyron et coll. (2002) ont conclu que les capacités d'adsorption ne dépendent pas exclusivement de la solubilité et de l'hydrophobicité. Ils ont montré que l'**effet donneur ou attracteur** d'électrons du substituant a une influence sur la fixation de la molécule sur le charbon actif. La présence de groupements attracteurs d'électrons (-Cl, -COOH ou -NO₂) favorise l'adsorption sur le charbon actif en diminuant la densité électronique du noyau aromatique, tandis que des groupements donneurs (-CH₃, -CH₂CH₃) la limitent.

Enfin, le **pH** de la solution peut favoriser l'adsorption d'une molécule par rapport à une autre lorsque des interactions électrostatiques entrent également en jeu. Les conditions de pH vont avoir une influence sur l'adsorption de ses dérivés substitués et sur la nature des interactions mises en jeu [Moreno-Castilla et coll., 2004]. Lorsque le pH est inférieur au pKa, les interactions sont de nature dispersive (interactions π - π complexe). Lorsque le pH est supérieur au pKa, les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique : les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes. Dans le cas de charbons actifs acides les effets de répulsion ont tendance à diminuer la capacité d'adsorption [Dabrowski et coll., 2005].

2.5. Isothermes d'adsorption

2.5.1. Généralités

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant (q_e) à la concentration restant en phase fluide après obtention de l'équilibre d'adsorption (C_e). Chaque point d'une isotherme est obtenu expérimentalement avec la formule suivante (équation I.1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m_{CA}} \quad \text{Equation I.1}$$

- où
- q_e est la quantité d'espèce adsorbée par masse de charbon actif ($\text{mol (ou g).g}^{-1}_{CA}$),
 - C_e est la concentration résiduelle de l'espèce en solution à l'équilibre (mol (ou g).L^{-1}),
 - C_0 est la concentration initiale de l'espèce en solution (mol (ou g).L^{-1}),
 - V est le volume de solution introduit au départ (L),
 - m_{CA} est la masse initiale de charbon actif (g).

L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est multiple. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement du lit fixe d'adsorbant, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

2.5.2. Différents types d'isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz, l'IUPAC répertorie six types d'isothermes, qui correspondent chacune à un type différent d'interaction adsorbat-adsorbant et de porosité. Dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide, Giles et Smith (1974) ont distingué quatre classes principales, éventuellement divisées en sous-groupes (figure I.5).

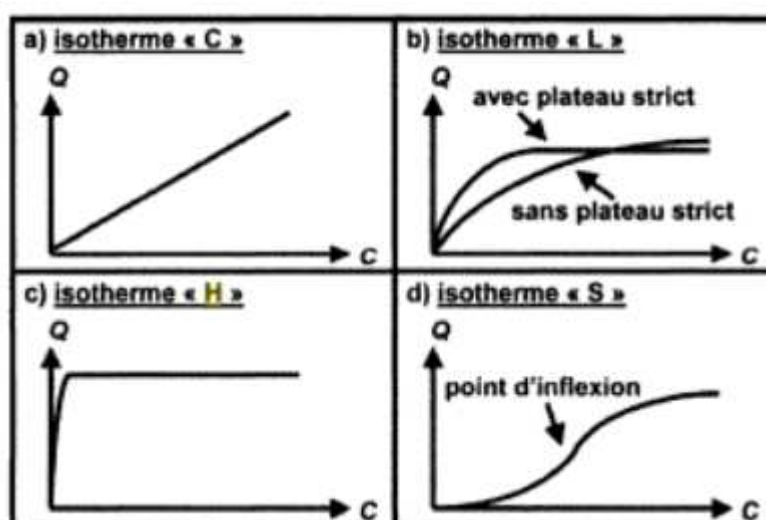


Figure I.5. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide
[Giles et Smith, 1974].

Les isothermes classiques en phase liquide sont celles de type L (Langmuir) et H (haute affinité). Le plus souvent, elles peuvent être représentées de façon convenable par des modèles mathématiques à deux paramètres : modèle de Langmuir et modèle Freundlich.

a. Modèle de Langmuir

Lorsque la montée rapide de l'isotherme est suivie d'une stabilisation sur un long plateau (phénomène de saturation), le modèle proposé par Langmuir (1918), initialement développé pour les mécanismes gaz-solide, peut être utilisé.

Il repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules (de gaz) sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, elles sont continuellement «bombardées» sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption se met en place.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former.
- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Ce modèle, dont les paramètres sont K_L et $q_{\max}$, est décrit par l'équation I.2 liant q_e à C_e :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equation I.2}$$

K_L est une constante dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption. Cette constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus K_L est élevée plus l'affinité est forte. $q_{\max}$ est la quantité maximale pouvant être adsorbée en monocouche par unité de masse de solide et correspond donc à une occupation totale des sites d'adsorption.

b. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) est un modèle empirique pour lequel la quantité adsorbée se calcule selon l'équation I.3 :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equation I.3}$$

où K_F et n sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température. Elles sont respectivement liées à l'affinité et à l'intensité d'adsorption (degré de non linéarité).

Ce modèle représente une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes (sites d'adsorption énergétiquement différents). La forme de cette équation suggère qu'il n'y a pas de limite pour q_e quand C_e augmente, ce qui est physiquement impossible, et elle n'est donc en fait utilisable qu'à concentration limitée.

2.5.3. Courbe de percée

La courbe de percée (figure I.6) correspond à l'évolution au cours du temps de la concentration en sortie d'un lit fixe, alimenté en continu par une solution de concentration C_0 .

La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente.

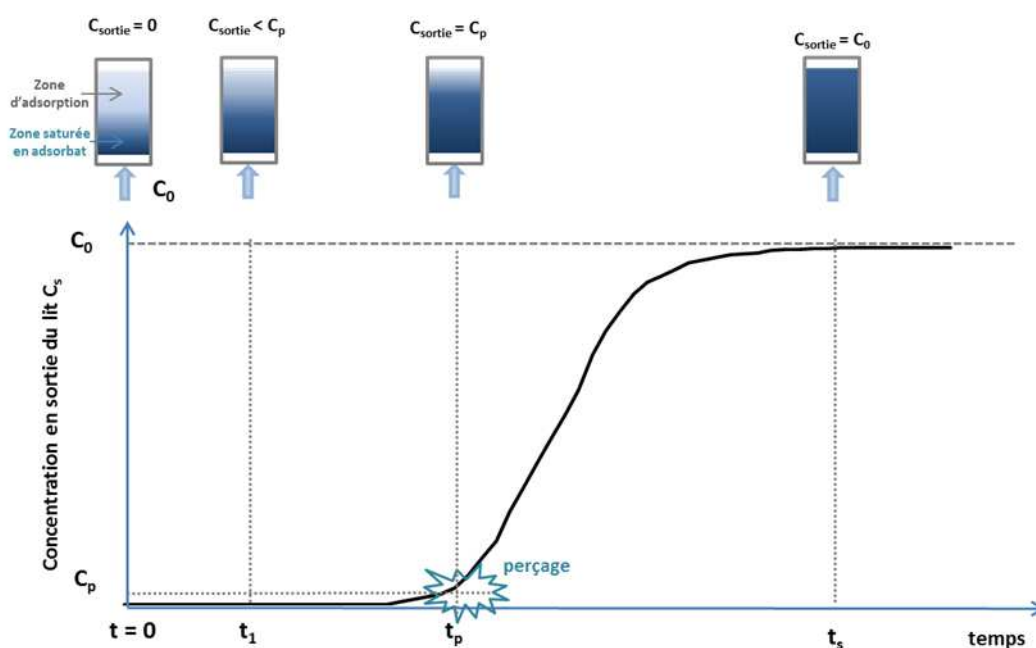


Figure I.6. Courbe de percée en lit fixe (C_{sortie} : concentration en sortie, C_0 : concentration d'alimentation, C_p : concentration de sortie maximale tolérée (percée)) [Thèse de Manole Creangă, 2007]

L'examen d'une courbe de percée doit se baser sur le **début de percée**, qui est le temps t_1 à partir duquel on détecte de l'adsorbé en sortie de lit, le **temps de percée** t_p , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être trop chargé car la concentration de

sortie atteint la limite fixée, et la **pente** de la courbe de percée. Une meilleure adsorption est caractérisée par un plus grand temps de perçage qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

3. REGENERATION DU CHARBON ACTIF

Utilisé en tant qu'adsorbant, le charbon actif se sature progressivement jusqu'à ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. D'un point de vue environnemental (et économique), il convient de régénérer cet adsorbant afin de pouvoir le réutiliser et ne pas en faire un déchet ultime.

Il existe un certain nombre de techniques de régénération des CA (figure I.7) : extractive, thermique, chimique, électrochimique ou encore biologique [Sheintuch et Matatov-Meytal, 1999 ; Sabio et coll., 2004 ; Zanella et coll., 2014]. La régénération thermique reste la plus classiquement utilisée à l'échelle industrielle.

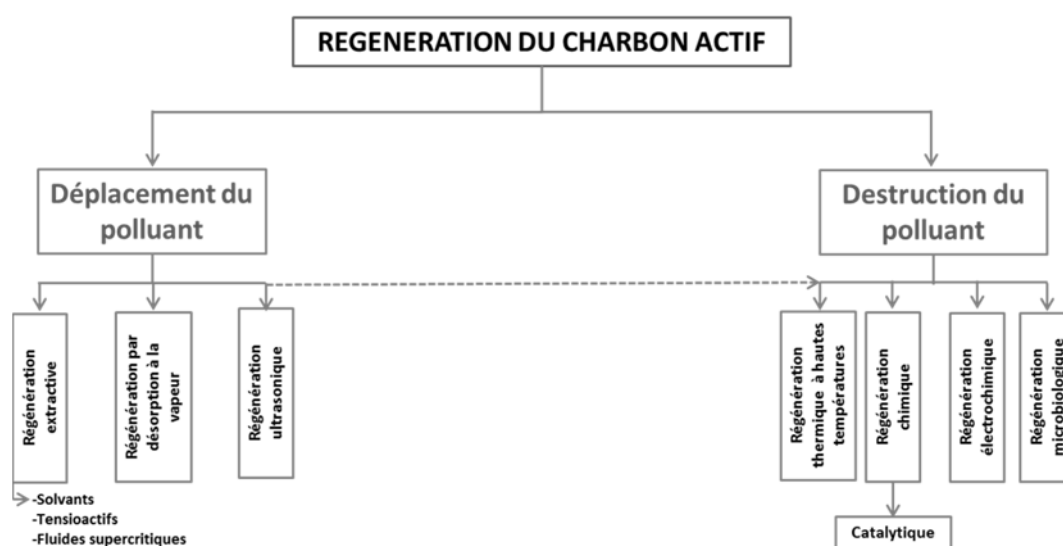


Figure I.7. Synthèse des techniques de régénération des CA (d'après Zanella et coll. (2014)).

3.1. Différentes méthodes de régénération

3.1.1. Méthodes de régénération par déplacement de la pollution

Elles mettent en jeu un simple transfert des polluants vers un autre milieu.

Régénération extractive : Cette technique peut mettre en jeu un solvant organique volatil [Ferro-García et coll., 1993], un fluide supercritique comme le CO₂ [Madras et coll., 1993] ou des solutions concentrées d'agents tensioactifs [Purkait et coll., 2005], pour extraire les polluants du charbon actif.

Des traitements ultérieurs sont ensuite nécessaires pour recycler le solvant (distillation par exemple) et détruire les polluants (le plus souvent par incinération). La présence de solvant résiduel peut aussi affecter les propriétés d'adsorption du charbon actif.

L'utilisation de CO₂ supercritique (qui présente aussi l'avantage d'être un bon solvant avec les caractéristiques de transfert d'un gaz) permet d'éliminer ce problème tout en facilitant la séparation ultérieure des polluants extraits (par simple abaissement de la pression). Cependant, sa mise en œuvre reste coûteuse même si certaines estimations la considèrent comme bien moins chère que les régénérations thermiques [Chihara et coll., 1997, Zanella et coll., 2014].

Régénération par désorption à la vapeur d'eau : Cette régénération thermique s'effectue à température assez faible, typiquement 105-140°C [Le Cloirec, 2003], permettant juste de déplacer l'équilibre d'adsorption. L'utilisation de vapeur d'eau assure que le mélange gazeux récupéré soit facilement condensable à une température de 15 à 20°C. Cette méthode est toutefois limitée à la régénération des charbons actifs qui ont adsorbé des composés très volatils.

Régénération ultrasonique : L'usage des ultrasons (US) est également étudié pour la régénération du charbon actif, mais plutôt à l'état de recherches. Les US peuvent aider à désorber les polluants par effet thermique et mécanique. Cette méthode peut être aussi considérée comme destructive, du fait de la formation associée de radicaux OH• à partir des molécules d'eau, qui viennent oxyder les polluants [Rege et coll., 2004 ; Lim et Okada, 2005 ; Quesada-Peñate et coll., 2012]. Cependant, la sonication reste une technique de désorption partielle du fait de la cavitation acoustique très limitée dans la structure microporeuse. De plus, aux basses fréquences généralement utilisées la production de radicaux est faible.

3.1.2. Méthodes de régénération par destruction de la pollution

Régénération thermique à hautes températures : La méthode la plus courante est de chauffer à environ 900°C le charbon actif sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer. Cette opération s'effectue dans des fours verticaux à plateaux. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle est très coûteuse, conduit à une perte en masse de charbon de l'ordre de 10%, et peut diminuer la porosité de l'adsorbant [Han et coll., 2014].

Régénération chimique : Elle s'effectue en présence de réactifs chimiques permettant la dégradation des polluants adsorbés, voire leur minéralisation totale en eau et dioxyde de carbone [Sheintuch et Matatov-Meytal, 1999].

Cette régénération est souvent une oxydation, réalisée en utilisant soit l'oxygène de l'air sous pression et température modérée (entre 100°C et 250°C), soit des oxydants puissants comme l'ozone [Alvarez et coll., 2009] ou le peroxyde d'hydrogène [Okawa et coll., 2007] aux conditions ambiantes, et éventuellement en présence d'un catalyseur métallique supporté ou non sur le charbon. Cette régénération oxydative étant l'objet de ce travail de thèse, elle sera détaillée dans la partie 3.2.

Régénération électrochimique : La régénération des charbons actifs par voie électrochimique peut être réalisée sous pression atmosphérique et à température ambiante, en présence d'électrolyte, tel que NaCl [Zhang, 2002], Na₂SO₄ ou NaHCO₃ [Narbaitz et Cen, 1994]. Une configuration assez souvent rencontrée utilise deux électrodes en platine et deux compartiments distincts. Les mécanismes impliqués correspondent à une électrodésorption des polluants (suivie de leur destruction en phase liquide) et/ou à leur dégradation directement en phase adsorbée. L'efficacité de la technique dépend de plusieurs paramètres comme le choix de l'emplacement du charbon actif (à la cathode ou à l'anode, le premier étant préféré) [Narbaitz et Cen, 1994], le choix l'électrolyte (NaCl conduisant à de meilleurs résultats mais à la formation de composés organochlorés toxiques), sa concentration et la densité de courant [Zanella et coll., 2014]. Des taux de régénération jusqu'à 80% sont reportés pour le cas de charbons saturés par du phénol [Narbaitz et Karimi-Jashni, 2012].

Régénération biologique : Elle est réalisée par l'action de microorganismes et résulterait de deux mécanismes principaux de biodégradation des polluants [Zanella et coll., 2014] : le premier en phase adsorbée, le second en phase liquide. Perrotti et Rodman (1974) proposent ainsi que les enzymes excrétées par les bactéries agiraient directement sur les polluants adsorbés en surface du charbon. Cependant, Xiaojia et coll. (1991) indiquent que ces exoenzymes ne peuvent diffuser que dans des pores de taille supérieure à 10 nm, excluant donc les micropores et certains mésopores, et que la biorégénération du charbon serait plutôt le résultat d'une désorption du polluant suivie d'une dégradation en phase liquide. Il faut noter que les microorganismes ne peuvent réaliser que les fonctions pour lesquelles ils ont été génétiquement programmés et ne sont généralement aptes à dégrader qu'un seul type de polluant. De plus, l'activité de ces organismes vivants est fortement dépendante des conditions opératoires (température, pH, présence d'oxygène dissous, de minéraux ...) et est

limitée en présence de polluants peu biodégradables ou lorsque les niveaux de concentration atteignent les seuils d'inhibition ou de toxicité. L'article de synthèse de Aktas and Çeçen (2007) explicite les différents mécanismes impliqués.

3.2. Régénération par oxydation (procédé AD-OX)

Plusieurs travaux font référence à l'oxydation comme technique de régénération des charbons actifs saturés en polluant. Cette oxydation peut se faire après désorption préalable des molécules [Levec et Pintar, 1995 ; Gonzalez et coll., 2002] ou directement sur le charbon [Matatov-Meytal et Sheintuch, 1998; Polaert et coll., 2002].

3.2.1. Régénération par oxydation à l'air

Le procédé ZIMPRO d'oxydation à l'air humide (Zimmermann, 1950) a ainsi été associé au procédé PACT (Powdered Activated Carbon Treatment) qui combine traitement par boues activées et adsorption sur charbon actif. C'est le mélange de charbon en poudre épuisé et de biomasse qui est traité par **oxydation en voie humide** (OVH), à des températures comprises entre 150°C et 300°C et des pressions de 10 à 200 bar, assurant simultanément la destruction de la boue en excès et la régénération du charbon. Même à des températures de l'ordre de 200-250°C, la perte en masse du charbon est faible (entre 1 et 5%), car la présence des composés adsorbés le protège de l'oxydation. Autrement dit, l'oxygène attaque les composés adsorbés avant d'oxyder le charbon actif [Mishra et coll., 1995]. Dans ces conditions, les composés organiques complexes sont oxydés en dioxyde de carbone et eau, mais aussi en produits d'oxydation intermédiaires, notamment des acides carboxyliques qui ont tendance à s'accumuler car plus réfractaires à l'oxydation totale

Selon Mundale et coll. (1991), la réaction d'oxydation se déroule en phase liquide et le mécanisme de régénération du charbon implique les étapes élémentaires suivantes :

- désorption des espèces et diffusion intra-particulaire vers la surface externe,
- transfert de masse de la surface externe de la particule vers la solution,
- transfert de masse de l'oxygène de la phase gaz à la phase liquide,
- réaction entre l'oxygène dissous et les composés désorbés en phase liquide.

Ces auteurs ont traité par OVH des suspensions à 5% de charbon actif pré-saturé par du phénol, pour des températures variant entre 150°C et 200°C et une pression partielle d'oxygène de 0,5 MPa. Ils ont réussi à restaurer les capacités d'adsorption des charbons traités à 150°C avec une perte minimale de 5 à 10%, tandis qu'à 185°C ils n'ont obtenu

qu'une régénération partielle (de 70 à 80%) du fait de l'oxydation des fonctions de surface du charbon.

Ce même mécanisme a été repris par Gonzalez et coll. (2002) qui ont étudié la régénération de charbons chargés en p-nitrophénol dans des conditions similaires ($T = 150-180^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0,72$ MPa), mais pour des suspensions plus diluées (0,24% en volume). Les auteurs ont constaté une réduction de l'ordre de 25% de l'énergie d'activation de l'oxydation en présence de charbon, ce qu'ils ont attribué à la désorption de la molécule. Ils ont aussi observé une température optimale pour le traitement du charbon, avec jusqu'à 80% de régénération à 170°C . Comme dans l'étude précédente, la perte de capacité est attribuée à l'oxydation des fonctions de surface du charbon à haute température, qui défavorise l'adsorption ultérieure.

Dans le même ordre d'idée que le charbon ne participerait pas directement au processus oxydatif, Levec et Pintar (1993 et 1995) ont proposé le procédé CALIPHOX dans lequel la régénération du charbon est assurée par désorption à l'eau chaude et sous pression, suivie d'une oxydation des polluants désorbés dans un second réacteur catalytique (lit fixe d'oxydes métalliques) avant recyclage du liquide dans le lit d'adsorbant.

Cependant plusieurs études s'accordent sur le fait que les charbons actifs peuvent être des catalyseurs efficaces d'oxydation [Knopp et coll., 1978 ; Fortuny et coll., 1998 ; Stüber et coll., 2005 ; Suwanprasop et coll., 2005 ; Ayral et coll., 2010], éliminant *a priori* la nécessité d'utiliser un second catalyseur pour réaliser la destruction des polluants adsorbés en conditions modérées ($T < 200^{\circ}\text{C}$, $P \leq 50$ bar). C'est le principe du **procédé séquentiel AD-OX** qui a été développé au LGC il y a une dizaine d'années [Polaert et coll., 2002 ; Delmas et coll., 2009 ; Quesada et coll., 2012]. Ce procédé utilise le même lit de charbon actif, successivement comme adsorbant et catalyseur de sa propre régénération. La première étape du procédé correspond donc à l'adsorption des polluants sur le charbon actif à température ambiante : c'est l'étape de production d'eau propre que l'on peut rejeter en milieu naturel ou réutiliser. La seconde étape est une oxydation catalytique à l'air permettant la dégradation des composés organiques adsorbés et même temps la régénération du charbon actif comme adsorbant. Elle est éventuellement précédée d'une étape de drainage/rinçage, permettant le traitement d'effluents salins en milieu moins corrosif [Krou, 2010]. Par rapport à une oxydation directe de l'effluent, la consommation énergétique est bien plus faible car seule une petite partie de l'eau – recyclée une fois le temps de perçage atteint – est chauffée et mise sous pression, la totalité du flux ayant été traité préalablement à froid par adsorption. Par ailleurs, une minéralisation poussée de la pollution n'est pas forcément nécessaire.

Le procédé AD-OX à l'air a été étudié au sein de notre équipe dans le cadre de 4 thèses [Creanga, 2007 ; Ayrál, 2009 ; Quesada, 2009 ; Krou, 2010] et appliqué à différents polluants (phénol, paracétamol, colorant, mélange de phénols, effluent de STEP) et différents charbons (commerciaux ou issus de la pyrolyse de boue) en utilisant soit un contacteur à lit fixe, soit un réacteur agité pour étudier les phénomènes (adsorption-oxydation) de façon découplée [Manole Creanga et coll., 2009 ; Delmas et coll., 2009 ; Ayrál et coll., 2010 ; Julcour Lebigue et coll., 2010 ; Quesada-Peñate et coll., 2012 ; Julcour-Lebigue et coll., 2012]. De l'ensemble de ces travaux il ressort que les capacités d'adsorption ne sont que partiellement restaurées par le traitement oxydatif, du fait de la modification des propriétés de surface du charbon (un pré-traitement à l'air humide du charbon – en l'absence de polluant – conduisant à une réduction d'un peu plus de 10% de sa capacité d'adsorption), mais surtout du dépôt dans les pores de produits lourds formés lors de l'oxydation (condensation des molécules par couplage oxydant). C'est dès la première oxydation, qui suit la première adsorption en lit fixe, que le charbon perd une grande partie de son pouvoir adsorbant (de 60 à 80%) et catalytique. Les séries de cycles suivants (de 3 à 17) ne montrent pas d'évolution ultérieure significative, ce qui laisse une chance de viabilité à ce procédé de régénération à l'air humide. Ses performances sont apparues assez peu sensibles à la nature du polluant organique, même si en oxydation simple les réactivités peuvent être très différentes. La nature du charbon semble jouer un rôle plus important : par exemple, les charbons plutôt acides et mésoporeux conservent mieux leurs propriétés au cours des cycles AD-OX que les charbons basiques et essentiellement microporeux [Ayrál et coll., 2010 ; Quesada-Peñate et coll., 2012]. C'est donc peut-être à ce niveau que des améliorations peuvent être espérées. Cela constitue l'un des axes de ma thèse qui a examiné la possibilité de prolonger la durée de vie de l'adsorbant par dépôt d'un oxyde métallique, de préférence peu onéreux comme les oxydes de fer ou de cuivre. Ces derniers devraient accélérer les vitesses d'oxydation (permettant d'envisager des conditions plus douces et/ou des durées réduites de traitement) et ils devraient également limiter la formation d'oligomères en surface du charbon, comme rapporté par certaines études en oxydation continue (détaillées dans la partie 4.2. de ce chapitre).

Des procédés de régénération par **oxydation catalytique en phase gazeuse** ont aussi été développés, notamment par l'équipe de Sheintuch et coll. [Matatov-Meytal et Scheintuch, 1997 ; Sheintuch et Matatov-Meytal, 1999]. Pour le charbon vierge préalablement saturé par du phénol, le taux de régénération atteint 40% après traitement à 250°C sous air ou 5% d'oxygène (pour éviter l'auto-inflammation) et décline encore par la suite.

Par contre, l'incorporation dans le charbon d'oxydes métalliques mixtes à base de Fe_2O_3 (0,9-1,8%) et CuO (3,7-7,3%) permet de restaurer sa capacité d'adsorption, même après 10 cycles. Cependant, des pertes en métal sont observées ($\leq 10\%$) et la régénération est bien plus faible (autour de 25% après 2 cycles) lorsque l'adsorbat est un phénol avec un substituant halogéné. Un traitement préalable par hydrodéchloration permet d'améliorer notablement ces derniers résultats, mais nécessite l'incorporation d'un métal dédié, comme le palladium [Matatov-Meytal et Scheintuch, 2000].

3.2.2. Régénération par oxydations avancées

Plusieurs travaux se sont aussi intéressés à la possibilité de régénérer les charbons actifs aux conditions ambiantes en utilisant les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers sont basés sur la formation d'espèces oxydantes très réactives et non sélectives, en particulier les radicaux hydroxyles ($\text{HO}^\bullet$) de potentiel d'oxydation 2,8 V (contre 1,23 V pour O_2), qui décomposent la majorité des composés organiques en H_2O et CO_2 . Les POA se distinguent selon le type d'oxydant éventuellement utilisé (par exemple : ozone, peroxyde d'hydrogène), la présence ou non de catalyseur (homogène comme l'ion fer (II) en *oxydation Fenton traditionnelle* ou hétérogène comme le dioxyde de titane en *photocatalyse*) et l'utilisation ou non d'un apport d'énergie (rayonnement ultraviolet, ultrasons, énergie électrique ...) [Glaze et coll., 1987]. Ci-dessous sont reportés quelques exemples d'applications de ces techniques à la régénération de charbons :

- **Ozonation** [Lin et Wang, 2003 ; Álvarez et coll., 2004 et 2009 ; Valdés et Zaror, 2006 ; Guangzhou et coll., 2014]. L'ozone peut réagir soit sous forme moléculaire (O_3 de potentiel d'oxydation 2,08 V), soit plus probablement sous forme de radicaux ($\text{HO}^\bullet$ et/ou $\text{O}_2^{\bullet-}$) le charbon actif étant un catalyseur de sa décomposition [Jans et Hoigné, 1998 ; Beltrán et coll., 2002 ; Valdés et Zaror, 2006]. Lin et Wang (2003) ont étudié l'ozonation sur charbon actif de solutions phénolées en réacteur semi-batch et ont conclu à une régénération in-situ de l'adsorbant/catalyseur puisque ce dernier pouvait être recyclé trois fois sans perte significative d'activité pour l'élimination du polluant, voire de la DCO, à condition que la réaction soit poursuivie suffisamment longtemps (les acides carboxyliques produits étant plus réfractaires). Álvarez et coll. (2004 et 2009) ont proposé un procédé adsorption-ozonation sur charbon actif pour le traitement d'eaux polluées par des composés phénolés (phénol et acide gallique). La régénération est réalisée en lit fixe à température ambiante par un mélange ozone-oxygène (contenant 2 à 2,5% d'ozone en volume) après séchage préalable du charbon sous air.

Les auteurs ont montré qu'il existait une dose optimale d'ozone permettant d'éliminer le phénol adsorbé et la plupart des produits intermédiaires formés, tout en limitant les altérations de surface du charbon, et qu'elle était dépendante du type de charbon. Dans les conditions optimales, l'efficacité de régénération a atteint entre 75 et 90% au 1^e cycle (selon le type de charbon et de polluant) et a diminué de 15 à 25% lors des cycles suivants (jusqu'à 4 cycles). Cette régénération réduite de cycle en cycle s'explique par l'augmentation de groupements oxygénés (acides carboxyliques) en surface du charbon qui favorisent l'adsorption de l'eau au détriment des molécules organiques et par une destruction partielle de la microporosité résultant à la fois d'un élargissement des pores (augmentation du volume mésoporeux) et de l'obstruction partielle des plus petits pores par les nouvelles fonctions de surface oxygénées formées [Valdés et coll., 2002 ; Álvarez et coll., 2009]. Álvarez et coll. (2009) ont aussi appliqué ce procédé adsorption-ozonation à un effluent de STEP et ont observé une diminution notable de la quantité de DCO fixée de cycle en cycle. Les mêmes conclusions sur une modification de surface du CA et/ou une régénération partielle ont été rapportées par Valdés et Zaror (2006) et Guangzhou et coll. (2014) lors de la régénération de charbons saturés respectivement par du benzothiazole et du pentachlorophénol. Les premiers ont aussi constaté une réduction de la vitesse d'ozonation pour le charbon préalablement déminéralisé.

- **Oxydation par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)**, seul [Okawa et coll., 2007 ; Anfruns et coll., 2013] ou en présence d'irradiation UV [Horng et Tseng, 2008]. Comme pour l'ozone, le charbon actif peut décomposer H_2O_2 (potentiel d'oxydation 1,78 V) en radicaux libres encore plus puissants ($[HO^\bullet]$ et $[HO_2^\bullet]$) [Georgi et Kopinke, 2005]. Okawa et coll. (2007) ont obtenu des taux de régénération jusqu'à 70% après 3 cycles et 40% après 6 cycles pour des charbons saturés par du trichloroéthylène et traités à 180°C par H_2O_2 . Ils ont observé un effet positif de l'augmentation de la température de traitement (de 150 à 180°C) et de la diminution du pH de la solution (de 4,0 à 2,5). Le mécanisme de décomposition radicalaire est mis en évidence par l'ajout d'un inhibiteur de radicaux (t-butanol). La perte d'efficacité du procédé est attribuée une fois encore à l'oxydation de la surface du charbon, les propriétés texturales étant par contre bien conservées. Anfruns et coll. (2013) ont étudié l'efficacité du système charbon actif/ H_2O_2 pour la dégradation de composés aromatiques volatils – polaires et hydrophiles (butanone) ou peu polaires et hydrophobes (toluène et limonène) – préalablement adsorbés par le charbon actif. Dans le cas de la butanone ils ont constaté après 3 cycles une régénération totale du charbon actif par H_2O_2 ($COV:H_2O_2 = 1:14$) à température ambiante et au pH optimum de 3, tandis que l'efficacité chute à 17% pour le toluène et 29%

pour le limonène au pH optimum de 10. Avec le toluène l'efficacité se dégrade de cycle en cycle (64% au 1^{er} cycle), tandis qu'elle se maintient pour le limonène. Pour expliquer ces différences, les auteurs ont mis en évidence une interaction complexe de différents phénomènes : présence de polluant et sous-produits résiduels après oxydation pour les charbons saturés par les composés peu polaires (un traitement thermique ultérieur permettant d'améliorer notablement leur capacité d'adsorption, sans toutefois la restaurer complètement), augmentation de la taille des pores par le traitement oxydatif et effet protecteur des polluants adsorbés vis-à-vis de l'oxydation du charbon. Ce plus faible abattement des composés faiblement polaires est attribué à leur plus faible désorption dans la solution aqueuse lors du traitement. Horng et Tseng (2008) ont proposé un procédé séquentiel adsorption-oxydation par UV/H₂O₂ couplant un lit de charbon et un photo-réacteur (irradié à 254 nm) pour le traitement de solutions d'acétone ou d'isopropanol. Après 3 cycles, ils ont obtenu un taux de régénération entre 86 et 93%, un temps de traitement plus faible étant nécessaire lorsqu'il est précédé d'une phase de désorption préalable et que l'ajout séquentiel de H₂O₂ est réalisé à fréquence plus élevée.

- **Oxydations (pseudo-)Fenton** (H₂O₂/catalyseur à base de fer) et **photo-Fenton** (H₂O₂/catalyseur à base de fer/UV), utilisant comme catalyseur : Fe²⁺ [Toledo et coll., 2003 ; Huling et coll., 2005, 2009 et 2012 ; Muranaka et coll., 2010], des nanoparticules d'oxydes de fer non supportées [Bach et coll., 2008 ; Chiu et coll., 2013] ou incorporées au charbon [Kan et Huling, 2009 ; Do et coll., 2011]. Le fer (surtout à l'état d'oxydation II) est en effet un excellent catalyseur de décomposition de H₂O₂ en radicaux HO[•], permettant donc d'accélérer significativement les vitesses d'oxydation des polluants organiques par rapport à H₂O₂ seul [Walling, 1975 ; Gallard et coll., 1998]. Toledo et coll. (2003) ont utilisé le réactif de Fenton pour le traitement des charbons saturés par des organochlorés (chlorobenzène, tétrachloroéthylène, chloroforme, 1,2-dichloropropane). L'oxydation est effectuée au pH acide de 3 (nécessaire pour éviter la précipitation du fer) et à température ambiante avec les proportions suivantes d'oxydant et catalyseur : polluant:H₂O₂:Fe²⁺ = 1:25:0,6. Dans ces conditions, une régénération totale des capacités d'adsorption a été observée jusqu'à 5 cycles, malgré l'augmentation des fonctions de surface oxygénées (la structure poreuse n'étant elle pas affectée).

La même technique a été utilisée par Huling et coll. (2005, 2009 et 2012) pour le traitement de charbons saturés par du MTBE, mais avec les charbons préalablement imprégnés avec une solution de Fe²⁺ (après pré-traitement acide éventuel) dans les dernières études. Les auteurs

ont indiqué des taux de régénération compris entre 42 et 91% après 2 cycles. Dans le cas du phénol comme adsorbat, l'étude de Muranaka et coll. (2010), effectuée au sein de notre équipe, a permis d'atteindre un taux de régénération jusqu'à 56% après 2 cycles en appliquant un traitement de type oxydation photo-Fenton homogène utilisant un lit fixe associé à un photo-réacteur (comprenant une lampe à moyenne pression de mercure) et une quantité de H_2O_2 équivalente à 1,1 fois la stœchiométrie nécessaire pour la minéralisation totale du polluant présent dans le système. En l'absence d'irradiation, seules 40% des capacités d'adsorption sont restaurées du fait d'un taux de minéralisation plus faible, expliqué par une plus lente régénération des ions Fe^{2+} et la formation de complexes entre le fer et les acides carboxyliques produits immobilisant le métal (l'irradiation UV permettant la décomposition de ces complexes et la photo-réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}). Malgré tout, une réduction similaire de la surface spécifique du charbon est observée dans les deux cas, de l'ordre de 50% et associée notamment au dépôt d'oligomères, comme le p-phénoxyphénol mis en évidence par pyrolyse flash couplée à l'analyse GC-MS. Toujours en utilisant H_2O_2 comme oxydant mais des nanoparticules d'oxydes de fer non supportées comme catalyseur, Bach et coll. (2008) et Chiu et coll. (2013) ont pu restaurer après 4 cycles plus de 90% des capacités d'adsorption de leurs charbons, saturés par de l'éthylène glycol ou du phénol. Enfin, Do et coll. (2011) ont constaté une nette amélioration de la régénération par H_2O_2 d'un charbon saturé par du méthyl orange après incorporation de 10% de Fe_3O_4 au charbon, de moins de 10% sans dépôt à 65% avec (après 5 cycles).

- **Photocatalyse** [Liu et coll., 1996 ; Andriantsiferana et coll., 2014], en utilisant TiO_2 supporté ou non sur le charbon. Liu et coll. (1996) ont étudié en réacteur plan la photo-oxydation du p-dichlorobenzène et du trichloroéthène sur des charbons imprégnés par Pt- TiO_2 et ont observé une perte de leur capacité d'adsorption entre 30 et 40% après 4 cycles adsorption-oxydation. La régénération se révèle être limitée par la vitesse de réaction en début de traitement, puis par la désorption des produits. L'étude de Andriantsiferana et coll. (2014), effectuée dans notre équipe (thèse de E. Mohamed, 2011), a comparé l'efficacité de régénération par photocatalyse d'un charbon saturé par de la tartrazine, selon que TiO_2 est sous la forme de nanoparticules mélangées au charbon ou déposé en surface de ce dernier par dépôt chimique en phase vapeur. Après le 1^{er} cycle l'efficacité de régénération est de 64% dans le premier cas contre 78% dans le second, pour atteindre entre 45 et 51% après 2 cycles supplémentaires. Ces différences s'expliquent par une meilleure efficacité de la photocatalyse lorsque les sites d'adsorption et d'oxydation sont plus proches.

Il faut enfin noter que les ultrasons (US) et l'électrochimie, mentionnés précédemment pour la régénération de charbons actifs, peuvent également être considérés comme des procédés d'oxydation avancée, à condition qu'ils produisent une quantité significative de radicaux (cas des US à haute fréquence par exemple).

D'après ces différentes études, les oxydations avancées peuvent régénérer de façon efficace les charbons actifs. Cependant, elles présentent comme inconvénient l'utilisation de quantités relativement importantes d'oxydants plus coûteux (et/ou d'énergie) pour assurer une minéralisation suffisante des polluants adsorbés, et dans certains cas une altération irréversible des charbons. Dans ces conditions, il pourrait être intéressant de les coupler à l'oxydation à l'air en utilisant des doses sous-stœchiométriques d'oxydant puissant. Il s'agit du second axe d'étude de ma thèse où la régénération de charbons est également effectuée en ajoutant une faible dose de H_2O_2 lors de l'oxydation à l'air. Comme décrit dans le paragraphe 4.3. de ce chapitre, plusieurs études ont en effet indiqué que l'addition d'une faible quantité de H_2O_2 pouvait accélérer l'OVH de polluants sur charbon actif. Par ailleurs, l'incorporation de métaux de transition (fer ou cuivre) dans le charbon est également susceptible d'apporter un effet synergique en permettant l'initiation d'un mécanisme de type Fenton

Le paragraphe qui suit s'intéresse donc à l'oxydation à l'air en voie humide, éventuellement promue par l'incorporation de métaux et l'addition de H_2O_2 .

4. OXYDATION A L'AIR EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE (OVHC) SUR CHARBON ACTIF

Les exemples plus particulièrement développés dans cette partie concernent l'oxydation de phénols qui sont les polluants visés dans notre étude.

4.1. Mécanisme de l'OVHC sur charbon actif et effet des propriétés du charbon

Bien que souvent utilisés comme supports d'autres catalyseurs, les charbons actifs (CA) peuvent aussi avoir un **rôle catalytique** en oxydation, comme mentionné dans le paragraphe précédent, mais aussi en réduction, polymérisation, isomérisation, halogénéation, déshydratation ... Cette polyvalence s'explique par leurs propriétés électroniques particulières, tantôt de conducteur, de semi-conducteur ou d'isolant selon leur mode de préparation [Coughlin et Enza 1968].

C'est l'équipe CREPI de l'URV Tarragone qui a mis en évidence l'effet catalytique des charbons pour l'OVH de polluants organiques, avec des performances qui peuvent même être supérieures à celles de catalyseurs plus traditionnels comme $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour l'oxydation du phénol [Fortuny et coll., 1998]. Le **mécanisme de cette catalyse est complexe** et pas totalement éclairci [Stüber et coll., 2005 ; Figueiro et Pereira, 2008] : il pourrait être soit hétérogène, l'oxygène, le polluant et les divers intermédiaires réactionnels formés ne réagissant qu'en phase adsorbée, soit de type hétérogène – homogène, le charbon décomposant l'oxygène en espèces actives (probablement radicalaires) qui viendraient ensuite oxyder le polluant en solution [Santiago et coll., 2005 ; Suarez-Ojeda, 2005 ; Wang et coll., 2014] - comme déjà évoqué dans le cas des oxydations avancées impliquant le charbon actif, soit encore une combinaison des deux. Dans le premier cas, ce sont les mêmes propriétés que celles régissant l'adsorption qui seraient impliquées et les performances exceptionnelles du charbon actif comme catalyseur d'oxydation viendraient (en particulier) de sa capacité à concentrer les molécules de polluants à sa surface [Santiago et coll., 2005]. Dans le second cas, ce sont principalement les sites actifs capables de décomposer l'oxygène qui interviendraient. Il est aussi évident que les cendres du charbon, composées notamment de métaux, peuvent améliorer son activité catalytique, en particulier si elles contiennent du fer ou du cuivre [Baricot Mendoza, 2008].

Cela a été mis en évidence par les travaux de Santiago et coll. (2005) qui ont comparé l'activité de charbons actifs commerciaux (dont le CA Merck 2514) non modifiés et traités par HCl : les charbons actifs originels contenant le plus de cendres ont présenté une activité plus élevée lors de l'oxydation du phénol.

Néanmoins, les performances des CA ne sont pas universelles et peuvent différer considérablement en fonction de leurs caractéristiques et du polluant. Dans le but d'étudier le rôle des fonctions de surface du charbon actif sur l'oxydation catalytique du phénol, différents auteurs ont proposé de **modifier chimiquement ou thermiquement les charbons**. Santiago et coll. (2005) ont aussi traité leurs charbons par différents agents oxydants (HNO_3 , H_2O_2 et $(\text{NH})_4\text{S}_2\text{O}_8$). La surface spécifique a été peu affectée par ces traitements chimiques contrairement aux fonctions de surface : dans tous les cas, de nouveaux sites acides ont été créés au détriment des sites basiques. Même si le nombre des groupements phénoliques et carbonyles a augmenté, la majorité des nouveaux groupes fonctionnels créés sont des fonctions lactones et carboxyliques. Les auteurs ont alors comparé les performances catalytiques des différents CA et ont montré que ceux qui avaient été traités présentaient une activité moindre comparée aux CA originels. Cela suggère que l'efficacité des catalyseurs serait plutôt liée à leur caractère basique, ces fonctions étant supposées faciliter la génération de radicaux à partir d'oxygène dissous [Santiago et coll., 2005]. Toutefois, aucune généralité ne semble pouvoir être tirée de ce résultat. En effet, Quintanilla et coll. (2007) ont appliqué à ce même charbon Merck un traitement par HNO_3 qui a lui aussi permis d'augmenter de manière significative le nombre de groupements oxygénés (en particulier phénoliques, carbonyles et lactones). Par contre, les résultats obtenus lors de l'oxydation du phénol semblent contredire les précédents, car une amélioration significative de la dégradation du polluant a été observée avec ce charbon traité. Plus récemment, Wang et coll. (2014) ont conclu que c'est la présence d'acides carboxyliques en surface du charbon actif qui permet de promouvoir la production de radicaux libres pendant l'OVH du phénol.

Il n'y a donc **pas de consensus sur la nature des fonctions de surface qui expliquent l'activité catalytique des charbons**. En fait, il est d'autant plus difficile de corréler l'activité catalytique des charbons à leurs **propriétés physico-chimiques** que ces dernières **évoluent au cours de l'oxydation**. Quintanilla et coll. (2007-a) ont montré que la quantité de groupements oxygénés à la surface augmente après le processus d'OVH conduisant à une plus forte acidité du charbon.

Toutefois, ceci n'est pas le cas pour le charbon actif préalablement traité par une solution de HNO_3 , ce qui pourrait indiquer une faible stabilité thermique des groupements de surface créés par traitement chimique. De plus, les modifications occasionnées par l'oxydation ne se limitent pas aux fonctions de surface, comme cela a été en particulier mis en évidence pour les polluants phénolés. L'oxydation de ces molécules s'accompagne généralement d'une diminution importante de la surface spécifique et du volume microporeux, très probablement due à l'obstruction partielle des micropores par la formation de nouvelles fonctions de surface oxygénées lors de l'oxydation des molécules de phénol et/ou à l'adsorption (irréversible) de produits de condensation réfractaires à l'oxydation [Cordero et coll., 2008 ; Keav et coll., 2011]. Ceux-ci conduisent à une perte d'activité du CA lors de sa première utilisation en réacteur batch, puis un « équilibre » semble s'établir entre la formation de ces produits et leur décomposition, conduisant à une activité quasi stable lors des recyclages suivants [Stüber et coll., 2001 ; Suwanprasop, 2005 ; Cordero et coll., 2008]. Il en est de même en fonctionnement continu, couplant adsorption et oxydation en simultané, cette désactivation ayant lieu lors de la mise en régime avant que ne soit atteint un régime pratiquement stable d'activité du CA. L'oligomérisation serait favorisée par la présence de complexes oxygénés de caractère basique (pyrone ou chromène) [Grant et King, 1990 ; Tessmer et coll., 1997]), ce qui expliquerait le rôle bénéfique d'un pré-traitement acide constaté par Quintanilla et coll. (2007) : ces auteurs ont ainsi observé une réduction moindre de la surface pour les charbons modifiés par rapport au charbon natif. Elle dépend aussi de la nature des molécules en présence : plus le potentiel critique d'oxydation de la molécule est faible, plus elle aura tendance à former des oligomères. Dans le cas des phénols, ce potentiel est lié au caractère donneur ou attracteur d'électrons du second substituant [Lu et Sorial, 2007 ; Santos et coll., 2006 ; Ayral et coll., 2009].

4.2. Influence de l'incorporation de métaux

Comme indiqué précédemment, les charbons actifs ont été avant tout considérés comme de bons supports pour le dépôt de métaux actifs en oxydation. Qu'ils soient aussi catalytiques par essence devraient permettre d'additionner les deux effets (voire de créer des synergies) pour autant que ce dépôt ne vienne pas inhiber ces propriétés intrinsèques (blocage de la microporosité, modification des fonctions de surface ...).

4.2.1. Métaux catalysant l'oxydation

Les **métaux nobles** sont connus pour être des catalyseurs très efficaces de la destruction des composés phénolés. Les métaux les plus utilisés sont le platine, le ruthénium et le palladium [Liotta et coll., 2009]. Pour maximiser la surface de ces métaux on les disperse sous forme de nanoparticules sur un autre solide poreux : un oxyde métallique (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 ...) ou un charbon actif, en utilisant des teneurs inférieures à 5%. Dans le cas de l'oxydation du phénol catalysée par le ruthénium, Castillejos-Lopez et coll. (2009) ont d'ailleurs montré que le charbon actif constituait un meilleur support par rapport à ZrO_2 et au graphite, dû à sa plus grande capacité d'adsorption. Concernant l'activité comparée de ces métaux, les résultats varient d'une étude à l'autre. Avec un support de même type et pour la même réaction, Cao et coll. (2003) ont montré que le platine présente de meilleures performances catalytiques que le ruthénium, et qu'il serait plus stable et moins sensible aux effets du pH. D'un autre côté, Martín-Hernández et coll. (2012) ont obtenu des performances similaires pour des dépôts de Ru et de Pt sur TiO_2 et ZrO_2 lors de l'OVHC du p-nitrophénol, tandis que Barbier et coll. (2005) ont observé l'ordre d'activité suivant $\text{Ru/CeO}_2 > \text{Pd/CeO}_2 > \text{Pt/CeO}_2$ pour l'oxydation du phénol.

Bien que les métaux nobles soient des catalyseurs *a priori* très efficaces et peu sujets au phénomène de lixiviation, leur activité peut se retrouver fortement réduite par empoisonnement au contact d'impuretés présentes dans la charge à traiter (soufre, halogène, phosphore). Surtout ils sont d'un coût très élevé, ce qui explique que les **métaux de transition** leur sont souvent préférés, surtout dans le domaine du traitement de l'eau qui ne présente que peu de valeur ajoutée [Kim et coll., 2011]. Ils ont été utilisés sous forme de particules d'oxydes non supportées ou déposées sur un support. Pour illustrer le premier cas, on peut par exemple citer les travaux de Lei et coll. (1997) qui ont mis en œuvre divers oxydes (CuO , Fe_2O_3 , MnO_2) pour dégrader des colorants et encres d'imprimerie : les auteurs ont observé que le cuivre se distingue des autres métaux en présentant une activité accrue. L'ajout de CuO a permis d'obtenir 60% de minéralisation en 2 heures contre 54% pour Fe_2O_3 , 50% pour MnO_2 et 40% pour TiO_2 . L'utilisation directe d'un oxyde métallique en poudre pour le traitement d'eau impliquant des coûts supplémentaires liés à sa séparation, l'intérêt s'est porté sur les oxydes métalliques supportés sur des grains notamment de charbon actif. Là encore ce sont les oxydes de cuivre (CuO et CuO_2) qui ont été le plus largement étudiés et se sont révélés les plus efficaces.

Toutefois les conversions élevées obtenues avec cet oxyde pourraient être en partie dues à l'activité du cuivre homogène, une perte significative de ce métal passé en solution étant observée dans la majorité des études [Kim et coll., 2009].

4.2.2. Métaux de transition incorporés sur charbon

A la lumière des conclusions qui précèdent, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux dépôts à base de fer et de cuivre sur charbons actifs. En effet, le cuivre semble être le plus actif, mais les auteurs s'accordent sur une lixiviation notable de ce métal. Récemment, Moreno-Pirajan et Giraldo (2013) ont comparé l'activité de Fe/CA et Cu/CA pour l'oxydation du phénol et ont montré que le premier était plus efficace, et aussi plus stable lors de changements de température et de pH. Les paragraphes suivants décrivent les performances de ces charbons chargés en oxydes métalliques pour l'oxydation à l'air humide de polluants organiques (principalement le phénol), en particulier en référence au CA originel. L'effet de la procédure de synthèse de ces catalyseurs (nature du précurseur, température de calcination ...) sera abordé dans le chapitre III, beaucoup d'études se référant à l'oxydation par H_2O_2 .

a. Dépôt de fer sur charbon actif

Une étude approfondie de l'effet de l'ajout de fer sur des charbons actifs a été en particulier menée par Quintanilla et coll., de l'université autonome de Madrid [Quintanilla et, 2007-a], démontrant l'effet bénéfique qu'il peut apporter pour l'oxydation catalytique de phénols. Dans la première publication [2006-a], les auteurs ont effectué un dépôt de 2,4% en masse de fer sur le CA Merck 2514 et comparé l'activité de ce catalyseur à celle du CA originel pour l'oxydation continue de phénol (opérée en lit fixe). Une nette amélioration de la vitesse d'oxydation est observée en présence de fer, avec une dégradation totale du phénol et une réduction du COT de 80% pour un temps de contact (masse de catalyseur/débit de solution) de 0,3 h sous $P_{O_2} = 8$ atm, $T = 127^\circ C$ (concentration de phénol à 1 g.L^{-1}), contre respectivement 60% et 40% environ dans le cas du CA originel. Cette efficacité serait très similaire à celles obtenues avec des métaux nobles. Le catalyseur Fe/CA apparaît aussi comme très stable avec une efficacité conservée pendant 9 jours et une perte de métal en solution négligeable (ici inférieure à 2%), comparée à celle rapportée pour les catalyseurs à base de cuivre. Avec ce catalyseur Fe/CA, le chemin réactionnel d'oxydation du phénol passe par l'hydroxylation du phénol plutôt que par sa carboxylation (sachant que cette dernière voie est propre à l'utilisation de charbons).

Même si cette voie conduit à la formation d'acide oxalique, agent complexant du fer favorisant son passage en solution, la perte de métal reste limitée car cet intermédiaire est facilement oxydé et sa concentration reste faible [Quintanilla et coll., 2006-b]. Par la suite, les auteurs ont comparé l'activité de charbons actifs ayant subi ou non un prétraitement oxydant (par de l'air appauvri ou HNO_3), et imprégnés ou non par du fer (à 2,5% en masse) [Quintanilla et coll., 2007-a]. Il ressort de cette étude que, même si l'acidité initiale des charbons actifs affecte fortement leur activité catalytique et les proportions des intermédiaires réactionnels, dans tous les cas l'introduction de fer est bénéfique sur la conversion de phénol et de COT, l'écart étant moins marqué pour le charbon pré-traité par HNO_3 . L'effet bénéfique du métal est en partie attribué à l'augmentation du caractère acide du charbon résultant du dépôt, qui, d'après les auteurs, favorise l'oxydation catalytique du phénol (cf. § 4.1.). Par contre, le catalyseur Fe/CA conduit à des maxima de concentration plus élevés pour les intermédiaires aromatiques et donc à une plus forte toxicité de l'effluent si le temps de contact n'est pas suffisant pour assurer leur dégradation (l'hydroquinone et la benzoquinone étant plus toxiques que le phénol). Concernant l'évolution des propriétés texturales des charbons, le fer aurait un rôle protecteur par rapport au phénomène de couplage oxydant, avec une réduction de la surface spécifique de 40% pour Fe/CA (non traité) contre 90% pour le charbon originel, ce qui pourrait en partie s'expliquer par le gain en groupements acides de surface dû au dépôt. Cette caractéristique du dépôt de fer nous intéresse tout particulièrement car le blocage de la microporosité est à l'origine de la plus grande perte de capacité d'adsorption lors des cycles AD-OX. Enfin, les auteurs ont observé un léger phénomène de frittage lors de l'oxydation (particules d'oxydes de fer passant de 7 nm ou moins jusqu'à 40 nm environ) et une perte du métal en solution, mais surtout significative si le charbon avait été oxydé avant dépôt. Fe/CA non traité serait donc le meilleur catalyseur aussi bien d'un point de vue efficacité que stabilité. Enfin, l'ordre de mise en contact des réactifs avec le catalyseur (phénol d'abord ou phénol et O_2 simultanément) affecte l'évolution des propriétés du catalyseur Fe/CA, avec moins de frittage et de couplage oxydant lorsque l'oxygène est introduit dès le début [Quintanilla et coll., 2008].

Baricot et coll. (2007) ont aussi déposé du fer sur le CA Merck 2514 après pré-traitement éventuel (par HNO_3 ou H_2SO_4). Ce dépôt n'a pas modifié significativement la capacité d'adsorption du charbon en phénol. Comme dans l'étude précédente, il a permis d'obtenir une conversion plus élevée du polluant, de 45% pour le CA vierge jusqu'à 75% pour les catalyseurs Fe/CA pré-oxydés, et également du COT de 30% jusqu'à 60% (temps de

contact de 0,12 h, $P_{O_2} = 2$ bar, $T = 140^\circ\text{C}$, solution à 5 g.L^{-1} de phénol). Toutefois, l'ancrage des particules de fer à la surface du CA s'est révélé variable selon le pré-traitement effectué sur le charbon (avec une perte en métal jusqu'à 50% au cours de l'oxydation dans le cas de l'utilisation de H_2SO_4).

b. Dépôt de cuivre sur charbon actif

Le cuivre a également fait l'objet de travaux dans le cadre de l'oxydation catalytique. Toutefois, la dissolution significative de ce métal a probablement un peu limité le nombre d'études menées.

Alvarez et coll. (2002) ont étudié la stabilité d'un catalyseur à 5% CuO/CA . Après une très bonne activité observée lors de la première utilisation en OVH du phénol, celle-ci a fortement baissé lors des recyclages. Une forte perte de cuivre (jusqu'à 60% de la quantité initiale après 6 utilisations) et un bouchage des pores ont été observés. La perte de cuivre serait due à la réaction entre l'oxyde de cuivre et les acides carboxyliques formés (notamment l'acide acétique) pour former des composés organométalliques (la dissolution étant par contre négligeable à pH acide dans les conditions de l'oxydation - mais sans polluant). Un phénomène de polymérisation de ces acétates de cuivre et/ou du phénol serait quant à lui à l'origine du blocage des pores. Une augmentation du pH de la solution (autour de 11) permet d'améliorer la stabilité du catalyseur en réduisant les concentrations d'acide acétique formé. Wu et coll. (2005) préconisent également l'ajout d'une solution tampon ($\text{pH} = 8$) et l'utilisation de faibles concentrations de phénol pour limiter l'accumulation d'intermédiaires acides carboxyliques et la perte de métal.

Le charbon actif semble jouer un rôle non négligeable dans l'activité catalytique de l'oxyde de cuivre déposé. En effet, Hu et coll. (1999) ont montré qu'un catalyseur 10% Cu/CA était bien plus efficace pour l'OVH d'effluents d'imprimerie et de teinture par rapport à un catalyseur $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ avec une dégradation du COT améliorée de plus de 35%. La nature du dépôt de cuivre sur le charbon (sous forme de Cu , CuO ou Cu_2O ou d'un mélange de ces phases) semble avoir un effet limité sur les performances. A noter que les auteurs n'ont pas mesuré l'activité du CA (Norit ROW 0.8 Supra) servant de « support ». Or, il faut rappeler que pour l'oxydation du phénol, Fortuny et coll. (1998) avaient observé une meilleure efficacité du CA Merck 2514 par rapport à un catalyseur commercial (Cu0803) constitué d'un dépôt d'oxyde de cuivre (10% en masse) sur alumine.

Silva et coll. (2005) ont comparé l'efficacité de catalyseurs d'oxydes de cuivre supportés sur des charbons activés obtenus à partir de matières premières d'origines différentes (source minérale, noyau d'abricot ou noyau d'olive) pour l'oxydation de solutions de bleu de méthylène. C'est le catalyseur obtenu à partir de noyaux d'olive qui présente la meilleure activité même si sa surface spécifique est la plus faible des trois, montrant ici encore que même si la porosité du charbon joue un rôle c'est la chimie de surface qui est prépondérante. Encore une fois dans cette étude, l'activité des charbons sans dépôt n'a pas été évaluée.

4.3. Effet de l'addition de H_2O_2 comme co-oxydant

Des mécanismes radicalaires étant *a priori* mis en jeu lors de l'oxydation à l'air humide, l'utilisation de peroxyde d'hydrogène comme un promoteur de radicaux libres a été étudiée afin d'améliorer la vitesse d'oxydation des polluants. Cette addition sous-stœchiométrique devrait permettre de réduire les temps de réaction et d'utiliser des conditions opératoires plus douces.

En l'absence de catalyseur, le mécanisme de l'OVH promue par H_2O_2 se déroule en deux temps : une première étape de réaction rapide associée à la consommation de peroxyde d'hydrogène, suivie d'une seconde, plus lente, qui se produit à une vitesse comparable à celle de l'oxydation à l'air humide conventionnelle [Rivas et coll., 1999]. L'effet de divers paramètres opératoires a été étudié par ces auteurs en oxydation du phénol. Ils n'ont pas observé d'influence significative de l'introduction de H_2O_2 (en une fois ou par ajouts successifs) sur la conversion du polluant ; ils ont obtenu des énergies d'activation respectives de 97 et 76 kJ.mol^{-1} pour chacune des deux étapes du processus, et un effet (positif) de la pression d'oxygène essentiellement pour la deuxième étape. Un pH très basique ralentit la première étape en catalysant la décomposition de H_2O_2 en H_2O et O_2 et la formation de HO_2^- qui est un inhibiteur de radicaux. Cependant, ce pH basique favorise aussi la formation d'ions phénolate qui sont plus réactifs et au total la dégradation de phénol se trouve améliorée. En présence de Cu^{2+} en solution, l'oxydation du phénol est fortement accélérée, mais l'effet bénéfique de H_2O_2 est bien moins marqué.

En présence de CA (Merck 2518) comme catalyseur, Rubalcaba et coll. (2007) ont montré que l'OVH de phénols pouvait être aussi promue par l'ajout de H_2O_2 (à 20% de la quantité stœchiométrique nécessaire pour la minéralisation). Le couplage de l'oxygène de l'air et de l'eau oxygénée permet de réaliser une meilleure conversion des polluants, mais aussi une minéralisation plus poussée (DCO et COT). Ainsi, les taux de conversion du phénol,

de l'o-crésol et du p-nitrophénol sont multipliés respectivement par 1,4, 1,9 et 3,3 par rapport à l'OVH simple, tandis que les taux de minéralisation correspondants sont plus que doublés ou triplés, améliorant notablement la biodégradabilité de l'effluent de sortie. Dans le cas du phénol, l'analyse par thermogravimétrie du charbon usagé révèle une plus grande perte en masse pour l'oxydation couplée que pour l'OVH simple, qui pourrait être le résultat d'un couplage oxydant majoré ; d'un autre côté cette tendance n'est pas retrouvée pour les deux autres polluants (même perte en masse totale à 900°C), donc H_2O_2 ne devrait pas promouvoir le phénomène de couplage oxydant. Enfin, un effet de synergie entre les deux oxydants est démontré d'après les prédictions réalisées à partir des résultats de l'oxydation avec H_2O_2 sous N_2 et de l'OVH simple : si la conversion des polluants peut être plus faible pour le procédé couplé que pour les deux oxydations réalisées successivement, celle du COT est toujours supérieure dans le premier cas (jusqu'à 17% plus élevée). Les auteurs attribuent cet effet à l'accélération initiale de la dégradation du polluant d'origine, conduisant à plus d'intermédiaires en solution qui sont ensuite préférentiellement oxydés par les radicaux oxygène.

Quintanilla et coll. (2010) ont détaillé le mécanisme de cette oxydation couplée ($O_2 + H_2O_2$, ici en quantité stœchiométrique) en présence de charbon (Merck 2514). Le même effet bénéfique est constaté à la fois pour la conversion de phénol et de COT, et de plus faibles quantités d'intermédiaires aromatiques sont obtenues (d'où une toxicité plus faible de l'effluent). Les intermédiaires classiques de l'OVH sur CA, hydroquinone et acide p-hydroxybenzoïque, ne sont pas détectés en solution : en présence de H_2O_2 comme promoteur, l'hydroxylation du phénol s'effectuerait donc en phase adsorbée, tandis que la carboxylation serait inhibée. L'effet de synergie entre les deux oxydants est confirmé par ces auteurs : la présence d'oxygène adsorbé sur le charbon limiterait la décomposition non contributive de H_2O_2 en H_2O et O_2 à la surface du CA, et la réaction entre O_2 adsorbé et H_2O_2 conduirait à la formation de radicaux $HO_2^\bullet$, à la fois en solution et en phase adsorbée. Ces radicaux hydroperoxydes contribueraient ensuite à l'oxydation du phénol (génération de radicaux $R^\bullet$), de même que les radicaux $^\bullet OH$ résultant d'une autre voie décomposition de H_2O_2 sur le CA ou sur les parois du réacteur. Le mécanisme de propagation (et donc de minéralisation du polluant) serait quant à lui essentiellement hétérogène. Le procédé couplé sur CA conduit à de meilleures performances que l'OVH sur Fe/CA, surtout aux faibles temps de contact. Par rapport au procédé séquentiel oxydation par H_2O_2 - OVH sur Fe/CA proposé par ces mêmes auteurs [Quintanilla et coll., 2007-b], les résultats du procédé couplé sur CA sont relativement

similaires, avec des vitesses initiales de dégradation du polluant et du COT quand même légèrement plus élevées pour le premier, attribuées à un mécanisme de type Fenton hétérogène entre le fer supporté et H_2O_2 . Toutefois, celui-ci s'accompagne d'une dissolution du fer correspondant à 20% de la teneur initiale après 50 h d'utilisation, résultant de la formation de complexes organométalliques avec les intermédiaires réactionnels, ce qui augmente aussi la toxicité de l'effluent.

Conclusion

Les polluants organiques sont de plus en plus présents dans les eaux, ce qui menace la disponibilité de l'eau potable dans l'avenir. Différentes techniques de traitement existent, dont les domaines d'application dépendent de la nature et la concentration des polluants, de la concentration en sels et des débits à traiter. Parmi elles, l'adsorption est une technique très utilisée, car efficace, simple à mettre en œuvre et très flexible vis-à-vis des changements de concentration ou de débit. L'adsorbant le plus populaire est le charbon actif en raison de sa forte capacité d'adsorption pour de nombreux polluants et sa grande disponibilité. Cependant l'adsorption ne fournit qu'une solution temporaire, déplaçant la pollution du milieu aqueux vers le charbon actif, ce qui nécessite une régénération du solide pour sa dépollution voire sa réutilisation. Pour ce faire, diverses techniques de régénération ont fait l'objet de travaux dans la littérature, mais la plupart requièrent une forte consommation d'énergie et / ou des équipements coûteux. L'oxydation à l'air en voie humide présente l'avantage de mettre en œuvre un oxydant peu onéreux et des conditions opératoires relativement douces si elle peut être catalysée par le charbon, ainsi que de permettre une régénération *in-situ* (dans la même colonne à lit fixe).

Dans ce contexte, un processus séquentiel adsorption / oxydation (ADOX) a été développé au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, combinant le faible coût opératoire de l'adsorption sur charbon actif (CA) pour traiter l'eau et la possibilité d'opérer une régénération au moins partielle de l'adsorbant par oxydation à l'air en voie humide. Ce procédé nécessite cependant une amélioration significative du rendement de régénération, qui bien que stable après plusieurs cycles est quand même très faible : de l'ordre de 20%, principalement du fait du blocage de la porosité par la formation d'oligomères du phénol au cours de l'oxydation.

L'incorporation de métaux de transition peu coûteux en surface du charbon actif apparaît comme une première piste, car les travaux précédents ont montré qu'elle pourrait aider à préserver sa structure poreuse tout en accélérant les vitesses de dégradation du polluant et en améliorant sa minéralisation. Le cuivre semble être le métal plus actif, même si sa dissolution significative pourrait poser problème, plus quant à la stabilité de ce catalyseur qu'à la pollution additionnelle liée au cuivre qui serait cantonnée à l'eau de procédé recyclée à chaque oxydation. L'autre métal de transition également beaucoup étudié est le fer, présentant une perte de métal beaucoup plus modérée. Une autre solution serait également d'utiliser un co-oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène pour promouvoir l'oxydation.

Ce dernier a permis d'obtenir de bons résultats en OVH, présentant même une synergie avec l'air. De plus l'ajout d' H_2O_2 en présence de dépôt de fer pourrait, dans de bonnes conditions, induire un mécanisme de type réaction Fenton hétérogène, très efficace pour dégrader le polluant et les intermédiaires réactionnels.

Ainsi, à la lumière des travaux antérieurs analysés ci-dessus, l'objectif de notre travail sera d'améliorer la régénération de charbon actif saturé par du phénol par oxydation catalytique à l'air humide - éventuellement promue par H_2O_2 - en déposant sur le charbon des métaux de transition tels que le fer et le cuivre.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Dans ce deuxième chapitre sont d'abord décrites les techniques analytiques nous ayant permis de caractériser les liquides (mélanges réactionnels) et solides (catalyseurs) de l'étude. Les propriétés de notre effluent modèle et des divers oxydants utilisés sont ensuite détaillées. A noter que les modes de préparation et caractéristiques des différents catalyseurs feront eux l'objet du chapitre III. Enfin, les deux pilotes expérimentaux mis en œuvre au cours de ce travail de thèse sont présentés (réacteur à lit fixe et réacteur autoclave agité).

1. TECHNIQUES ANALYTIQUES

1.1. Analyse des solutions

1.1.1. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) : dosage des métaux

L'analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ou ICP-AES de l'anglais *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) permet de quantifier différents éléments chimiques, dont les métaux, dans une phase liquide. Ce dosage nous a permis de suivre la perte du métal (fer ou cuivre selon le catalyseur utilisé) au cours des essais d'adsorption continue à froid ou d'oxydation à chaud, pour évaluer la stabilité du catalyseur au cours des cycles AD-OX. Il a été réalisé par Marie-Line DE SOLAN BETHMALE au moyen d'un spectromètre Ultima2 (HORIBA Jobin Yvon) au Service Analyse et Procédés du LGC.

Le principe de mesure est le suivant : l'échantillon liquide est transformé en aérosol (composé de gouttelettes microniques) par un nébuliseur. Cet aérosol est ensuite envoyé dans une torche à plasma d'argon à une température comprise entre 6000°C et 10000°C. Cette dernière doit être suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Les électrons des atomes excités, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie (et donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée. L'intensité lumineuse étant directement proportionnelle à la quantité d'élément présent dans l'échantillon, une analyse quantitative est possible au moyen d'une calibration.

Les limites de détection de la méthode utilisée sont inférieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le fer et à $4 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le cuivre et les limites de quantification respectives sont de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $12 \mu\text{g.L}^{-1}$.

1.1.2. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) : mesure de la concentration de phénol (en solution) et des intermédiaires réactionnels (sur le charbon)

1.1.2.1. HPLC/UV

Au cours des différents essais en réacteur agité et réacteur à lit fixe, l'évolution de la concentration en phénol dans la phase liquide a été suivie par chromatographie liquide à haute performance (HPLC de l'anglais *High Performance Liquid Chromatography*) couplée à une détection UV, au SAP-LGC.

L'HPLC est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Elle est basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile.

L'éluant (ou phase mobile) est un solvant ou un mélange de solvants qui parcourt une colonne contenant des particules poreuses ou une colonne capillaire recouverte à l'intérieur d'un film mince (phase stationnaire).

A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange ou solutés sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé dans le temps appelé chromatogramme. En présence du fluide porteur seul, le signal est constant, constituant la ligne de base. Au passage de chaque soluté séparé, le signal enregistré par le détecteur approprié prend la forme d'un pic. Dans des conditions chromatographiques données, le temps de rétention (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté) caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base, permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté après une procédure de calibration.

Au cours de cette étude, les analyses de routine ont été réalisées à l'aide de la chaîne chromatographique Thermo Finnigan composée de divers éléments (figure II.1) :

➤ **Dégazeur** : SpectraSystem SCM1000

➤ **Pompe d'injection** : pompe quaternaire haute pression SpectraSystem P1000XR. Elle est munie d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature du solvant. Elle permet de travailler :

o *en mode isocratique*, c'est-à-dire avec un éluant de composition constante tout au long de l'analyse, utilisé pour l'analyse des solutions après adsorption ;

o *en mode gradient*, avec une variation au cours du temps de la proportion des solvants dans le mélange éluant, utilisé pour l'analyse des solutions issues de l'oxydation et contenant plusieurs intermédiaires réactionnels.

➤ **Colonne chromatographique** : ProntoSIL C18 AQ de dimensions 250mm×4mm. Cette colonne, thermostatée à 30°C dans un four, est constituée de microparticules sphériques (5 µm) de silice greffées avec des chaînes alkyles à 18 carbones qui engendrent des interactions de type apolaires.

➤ **Injecteur et passeur automatique d'échantillons** : injecteur à boucle d'échantillonnage SpectraSystem AS3000. Ce système permet d'avoir un volume injecté constant, ce qui est important pour l'analyse quantitative en calibration externe. Pour les analyses, une boucle de 20 µL a été utilisée.

➤ **Détecteur** : détecteur UV/visible SpectraSystem UV2000 qui permet d'enregistrer l'absorbance à deux longueurs d'onde simultanément. La lampe au deutérium est utilisée pour des longueurs d'ondes variant de 190-350 nm. Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que :

o le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil; pour le phénol une longueur d'onde de 254 nm a été choisie, qui est caractéristique des aromatiques ;

o la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur ; c'est bien le cas pour l'éluant choisi, un mélange d'eau acidifiée et d'acétonitrile.

L'acquisition et le traitement des chromatogrammes sont réalisés à l'aide du logiciel CHROMQUEST 4.2.

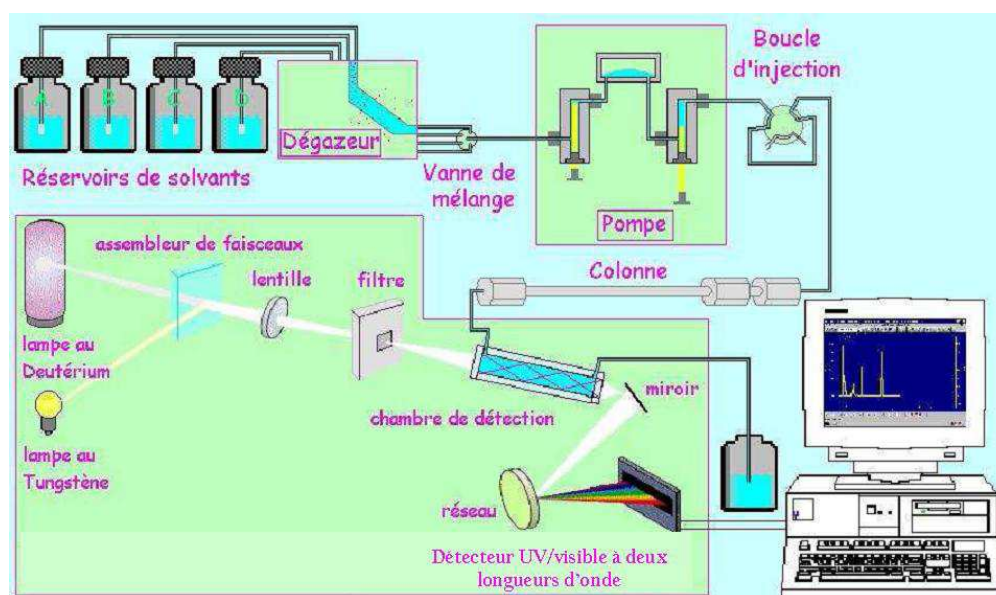


Figure II.1. Schéma de principe de la chromatographie liquide avec détection UV/visible.

Le tableau II.1 regroupe les conditions d'analyses. La phase mobile utilisée est de l'eau, dont la polarité est modulée par de l'acétonitrile. L'eau ultra pure est acidifiée avec H_3PO_4 pour avoir un pH de l'ordre de 2,2 (inférieur au pKa de la plupart des polluants et acides carboxyliques dérivés), et éviter l'ionisation des nombreux groupes hydroxyles des composés phénoliques pendant l'analyse, ce qui améliore à la fois la résolution et la reproductibilité.

Une courbe d'étalonnage est établie avant chaque analyse pour quantifier le phénol détecté. Les solutions peuvent être analysées sans dilution jusqu'à une concentration de 500 mg.L^{-1} en assurant la linéarité de la réponse (coefficient de la droite de régression $R^2 = 0,999$). La limite de quantification du phénol est de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tableau II.1. Méthode HPLC/UV pour le suivi de la concentration de phénol pendant les étapes d'adsorption et d'oxydation.

Méthode analytique	Adsorption	oxydation
Phase mobile (Aqueux/organique)	Eau acidifiée (pH=2,2) / Acétonitrile	
Débit (mL/min)	1	
Température (°C)	30	
Longueur d'onde (nm)	254	
Volume injecté (μL)	20	
Temps d'équilibre (min)	2	12
Gradient de solvants temps : composition volumique (Aqueux/organique)	Isocratique 60/40	Gradient : 0 – 3 min : 100/0 3 - 16 min : 80/20 16 - 25 min : 60/40

1.1.2.2. HPLC/UV/MS

Au cours de cette thèse, les intermédiaires réactionnels en solution ont été essentiellement suivis par analyse globale (DCO ou COT, cf. § 1.1.3. et 1.1.4.). Par contre, nous nous sommes intéressés aux intermédiaires présents sur le charbon à l'issue de l'étape d'oxydation des cycles AD-OX. Pour ce faire, des extractions successives par solvant et une analyse des extraits par HPLC/UV/MS ont été réalisées.

➤ **Extraction par solvant**

Les charbons actifs usagés sont mis en contact avec du méthanol (30 mL de méthanol pour 0,5 g de solide) pendant 2 jours, la suspension étant agitée régulièrement dans un bain à ultrasons. Jusqu'à 3 extractions successives sont effectuées jusqu'à ne plus détecter de quantités significatives d'intermédiaires. Le même traitement est appliqué au charbon neuf de façon à ne retenir lors de l'analyse que les produits de dégradation du phénol.

Après filtration, les solutions ont été analysées par David RIBOUL (LGC) sur une chaîne HPLC Ultimate 3000 (Thermo Scientific).

➤ **Analyse des extraits**

La chaîne est constituée d'une pompe à gradient 3 voies DGP-3600SD, d'un injecteur automatique thermostaté, et d'un détecteur UV-visible RSLC VWD-3400RS et elle est couplée à un spectromètre de masse de type Exactive (Thermo Fisher). Les séparations sont effectuées à 40°C sur une colonne Luna PFP 2 (150 × 2 mm, 3 µm) obtenue auprès de la société Phenomenex. La phase mobile, délivrée à 200 µL.min⁻¹, consiste en un mélange d'eau (0,1% V/V d'acide formique) (éluant A) et d'acétonitrile (éluant B) selon le gradient suivant : 0-5 min.: 10% de B, 5-25 min.: 95% de B, 25-30 min.: 95% de B, 30-31min.: 10% de B, 37 min.: 10% de B. Les analyses MS sont réalisées en mode positif et négatif. Le spectromètre de masse comprend une source électrospray (ESI) qui assure l'ionisation, une cellule de collision HCD et un analyseur Orbitrap à transformée de Fourier. Les principaux paramètres utilisés sont :

- Tension du cône : 3,00 KV (mode positif); -3,00 KV (mode négatif) ;
- Température du capillaire d'entrée : 350°C ;
- Débit du gaz principal de désolvatation : 50 (unités arbitraires) ;
- Débit du gaz auxiliaire de désolvatation : 20 (unités arbitraires) ;
- Gamme de masses : 50 à 600 m/z ;
- Résolution : 100 000 (à la masse m/z 200) ;
- Fréquence d'acquisition : 1 Hz ;
- Temps de remplissage maximum de la trappe : 100 ms ;
- Nombre maximum d'ions dans la trappe : 3·10⁶ ions.

Les spectres de masses sont acquis et traités (prévision des formules brutes) à l'aide du logiciel Xcalibur (version 2.0, Thermo Fisher) et du logiciel MetAlign (version 041011, Arjen Lommen) pour l'élimination du bruit et l'extraction des ions.

1.1.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO) : dosage global des polluants organiques en solution

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) a été mesurée selon la méthode colorimétrique Hach 8000 qui utilise une oxydation préalable par le dichromate de potassium. Le réacteur et le spectrophotomètre utilisés (de marque Hach) sont montrés sur la figure II.2.

La mesure de DCO permet une quantification globale de l'ensemble des polluants organiques présents dans une solution. Elle se définit par la quantité d'oxydant spécifique qui réagit avec un échantillon dans des conditions fixées et est exprimée en équivalent mg d'O₂ par litre de solution analysée. Plus la DCO est élevée et plus la pollution organique est élevée.

La DCO due au phénol pouvant être calculée à partir de sa concentration mesurée par HPLC/UV, il est alors possible de quantifier la contribution des intermédiaires d'oxydation à la pollution organique résiduelle. L'intérêt est de pouvoir suivre non seulement la dégradation du polluant visé, mais aussi celle des intermédiaires qui peuvent parfois être plus dangereux que le polluant initial.

La DCO théorique pour un polluant donné peut être déterminée à partir de l'équation correspondant à son oxydation totale ou minéralisation

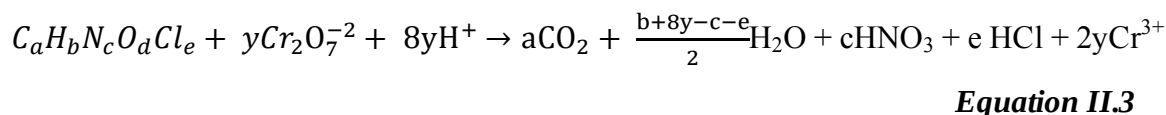
Dans le cas du phénol, la DCO est donc donnée par :

$$DCO_{C_6H_6O} = \frac{7 \cdot 32 \cdot C_{C_6H_6O}}{94,11} \cdot 1000 \quad \text{Equation II.1}$$

correspondant à l'équation d'oxydation totale :



L'analyse est effectuée en utilisant des tubes prédosés contenant la quantité de dichromate nécessaire pour réaliser l'oxydation des polluants pour une gamme de DCO donnée. L'oxydation est menée en milieu acide en présence de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure qui permet de précipiter les ions chlorures (Cl⁻) pour éviter qu'ils ne perturbent la mesure. La quantité de Cr³⁺ produite (cf. équation II.3 pour une molécule organique donnée) est mesurée par un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 620 nm et est directement traduite en termes de DCO (Standard Methods, 1997).



Des tubes DCO de gamme [1-1500 mg.L⁻¹] et fournis par Hanna Instruments ont été utilisés ici. Le protocole consiste à ajouter 2 mL de la solution à analyser aux réactifs présents dans le tube, puis à bien homogénéiser le mélange avant de placer le tube dans le réacteur préalablement chauffé à 150°C. L'oxydation est réalisée à cette température pendant deux heures. On laisse ensuite refroidir les tubes pendant 20 minutes dans le four jusqu'à 120°C environ. Ils sont alors retirés et retournés à plusieurs reprises. Une fois à température ambiante ils sont prêts pour la lecture, qui est précédée de la mesure d'un blanc réalisé avec de l'eau ultrapure.



Figure II.2 : Réacteur COD et spectrophotomètre Hach.

1.1.4. Carbone Organique Total (COT) : dosage global des polluants organiques en solution

En présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), des interférences perturbent la mesure de la DCO dans les solutions à analyser. Pour évaluer le taux de minéralisation durant la deuxième série d'expériences utilisant le H₂O₂ comme co-oxydant et qui sera présentée dans le chapitre IV, la mesure du carbone organique total (COT) a donc remplacé celle de la DCO.

Cette analyse a été effectuée au SAP-LGC à l'aide de l'analyseur TOC-L Shimadzu (figure II.3). Le carbone total (CT) est déterminé suite à la combustion catalytique à haute température de l'échantillon. Celle-ci produit du CO₂ qui est quantifié par spectrométrie infrarouge et permet de remonter à la valeur de CT.

L'échantillon aqueux contenant aussi du carbone inorganique (CI) sous la forme de carbonate (CO_3^{2-}), d'hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et de dihydrogénocarbonate (H_2CO_3), il est nécessaire soit d'en mesurer séparément la quantité, soit d'éliminer ce carbone inorganique avant la mesure de CT par acidification préalable et dégazage sous balayage d'azote (principe de la mesure NPOC pour *Non Purgeable Organic Carbon* qui a pour inconvénient d'éliminer aussi les composés organiques volatils). Dans notre cas, la concentration de carbone organique total (COT) a été obtenue par différence des concentrations de CT et CI.



Figure II.3. Analyseur de carbone TOC-L Shimadzu.

Chaque échantillon est analysé deux fois séparément (une fois pour déterminer le CT et une fois pour le CI). Le déroulement des mesures CT-CI est décrit ci-dessous :

➤ **Mesure du carbone total – CT** : L'échantillon est oxydé en totalité en CO_2 par combustion à 680°C grâce à un catalyseur à base de platine. Ce catalyseur est balayé en permanence par de l'air synthétique de grande pureté (qualité instrument 5.0), qui entraîne le CO_2 provenant de l'échantillon vers le détecteur infrarouge (après déshumidification du gaz).

➤ **Mesure du carbone inorganique – CI** : dans la seringue contenant l'échantillon est ajouté de l'acide HCl 2N qui transforme les ions carbonates et bicarbonates en dioxyde de carbone. La seringue est purgée avec de l'air synthétique et le gaz contenant le CO_2 libéré est envoyé vers un déshumidificateur, puis vers le détecteur infrarouge.

En configuration standard, chaque mesure est effectuée jusqu'à trois fois par l'appareil si le coefficient de variation entre deux mesures est supérieur à 2% et le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches. Les concentrations sont directement calculées par l'appareil après étalonnages préalables, réalisés avec des solutions standards de phénol (CT) et de carbonate et bicarbonate de sodium (CI).

Les limites de détection de l'appareil indiquées par le fournisseur sont : pour la mesure du CT - 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et pour la mesure du CI - 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

1.1.5. Traitement des échantillons

Certaines oxydations mettant en jeu un métal (sous forme d'oxydes déposés ou non supportés) ont été menées en présence de H_2O_2 (oxydation à l'air humide « promue » ou oxydation photo-Fenton). Or, les techniques d'analyse (HPLC/UV et COT) ne sont pas instantanées et il est nécessaire de bloquer la réaction au moment du prélèvement de l'échantillon. Selon le type d'analyse à effectuer, nous avons utilisé soit simplement un tampon phosphate (pour l'analyse HPLC/UV), soit une solution associant tampon et agents réducteurs et appelée « inhibiteur » (pour l'analyse COT). La composition de ces solutions est détaillée dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Composition de la solution tampon et de l'inhibiteur.

Nom	Produit chimique	Concentration (mol.L^{-1})
Solution tampon	KH_2PO_4	0,05
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	0,05
Inhibiteur	KI	0,10
	Na_2SO_3	0,10
	KH_2PO_4	0,05
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	0,05

Le rôle du tampon est de précipiter le fer dissous, et celui des agents réducteurs d'éliminer le peroxyde résiduel. Pour les échantillons destinés à l'analyse HPLC/UV, seul le tampon a été utilisé pour limiter l'introduction de sels dans la colonne. Le rapport de volume utilisé est de 2,3 entre échantillon et tampon, et de 3 entre échantillon et inhibiteur [Velichkova, 2014]. Après la précipitation du fer, les solutions sont filtrées sur membrane nylon 0,2 μm . Les échantillons sont agités et pesés à chaque étape.

1.2. Caractérisation des solides

1.2.1. Porosimétrie à gaz : mesure de la surface spécifique et du volume poreux total

La surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille des pores des solides (charbons actifs originels et catalyseurs supportés) ont été déterminés à l'aide de porosimètres multi-gaz : ASAP 2010 M (Micromeritics) et BELSORP-max (BEL Japan).

Ces analyses ont été réalisées par Gwénaëlle RAIMBEAUX au SAP-LGC. Elles reposent sur l'adsorption physique d'un gaz sur un solide.

L'échantillon est préalablement dégazé sous vide à 200°C pendant 2 h et sa masse est alors mesurée. Des pressions connues de gaz (généralement l'azote à 77 K) sont introduites séquentiellement dans la cellule de mesure et la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon est mesurée pour chacune d'entre elles. Le traitement de cette isotherme d'adsorption selon le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) [Brunauer et coll., 1938] permet de déterminer la quantité de gaz adsorbée en monocouche, puis de calculer l'aire de cette monocouche et donc la surface spécifique.

Le volume poreux total est calculé à partir du volume d'azote adsorbé jusqu'à une pression relative $p/p_0 = 0,98$ (avec p_0 la pression de liquéfaction du gaz à la température de la mesure). Le volume mésoporeux est obtenu par application du modèle B.J.H. (Barrett, Joyner et Halenda) [Barrett et coll., 1951] et le volume microporeux d'après le modèle de Horváth-Kawazoe [Horváth et Kawazoe, 1983].

1.2.2. Pycnométrie à hélium : mesure de la densité vraie

La mesure de la densité vraie des particules de charbons a été effectuée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (ACCUPYC 1330TC). Le principe de la mesure est de déterminer le volume d'un échantillon solide possédant ou pas une surface régulière. Connaissant la masse de l'échantillon étudié, on peut calculer sa masse volumique. La figure II.4 représente un diagramme simplifié de l'appareillage.

Une masse connue d'échantillon est introduite dans la chambre de mesure puis des cycles de purge sont lancés permettant de remplacer l'air emprisonné dans la cellule par de l'hélium. Lorsque la pression dans la chambre n'évolue plus (signe que le dégazage de l'échantillon est terminé), la série de mesures (une vingtaine) est activée. Avant chaque mesure, la cellule échantillon et la chambre d'expansion sont étalonnées en volume, à l'aide de billes métalliques de volume connu.

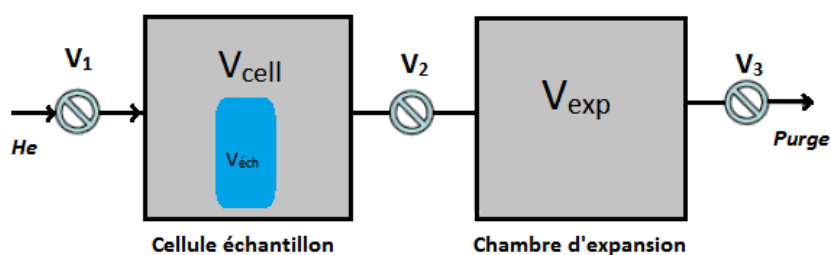


Figure II.4. Schéma de principe du pycnomètre à hélium.

La cellule échantillon et la chambre d'expansion sont initialement à la même pression (ambiante) et température, avec la vanne V_2 ouverte (les vannes V_1 et V_3 fermées). La cellule échantillon est chargée avec de l'hélium en ouvrant V_1 (les vannes V_2 et V_3 fermées). La pression augmente pour se stabiliser à une nouvelle valeur P_1 . Quand la vanne V_2 est ouverte (V_1 fermée), la pression chute et s'équilibre à une valeur intermédiaire P_2 . L'évolution des pressions est enregistrée et le volume réel de l'échantillon est calculé à partir de l'équation II.4.

$$V_{ech} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

Equation II.4

1.2.3. Analyse par ICP-AES après combustion et dissolution acide : dosage de la teneur en métaux

La masse de métal (fer ou cuivre) effectivement contenue dans les différents catalyseurs préparés et après leur utilisation dans le procédé AD-OX a été mesurée en utilisant la technique ICP-AES détaillée précédemment. Cette analyse étant effectuée en phase liquide, un traitement des solides est nécessaire pour extraire en solution la totalité des métaux qu'ils contiennent.

La préparation des échantillons à analyser se fait en deux parties :

➤ **Combustion des charbons actifs :** l'échantillon à analyser est précisément pesé. Il est ensuite placé dans un creuset en céramique et introduit dans un four à moufle programmable Nabertherm 30°C-3000°C. L'opération s'effectue à 900°C sous air pendant 6 heures, après une montée progressive de la température pour s'assurer de la combustion totale de la matière organique. De l'opération résultent des cendres constituées de matière inorganique et contenant les métaux que l'on souhaite doser.

➤ **Lixiviation et dissolution des cendres** : la lixiviation consiste alors à extraire les minéraux solubles du solide résiduel par une attaque acide. Les cendres sont mises en contact avec de l'acide nitrique (10 mL d'acide pour environ 20 mg de cendres) et de l'eau ultra pure (20 mL environ) dans des tubes à essai couverts pour éviter toute éclaboussure et donc perte en masse (figure II.5). La suspension est maintenue sous agitation pendant 2 h à température ambiante afin d'effectuer une première dissolution à froid. Les tubes sont ensuite placés dans un minéralisateur DigiPREP à 115°C pour 2 h supplémentaires. L'opération peut être répétée jusqu'à trois fois afin d'obtenir idéalement la dissolution totale de la suspension. Les lixiviats sont filtrés et complétés jusqu'à 50 mL avec de l'eau ultra pure avant l'analyse par ICP-AES.

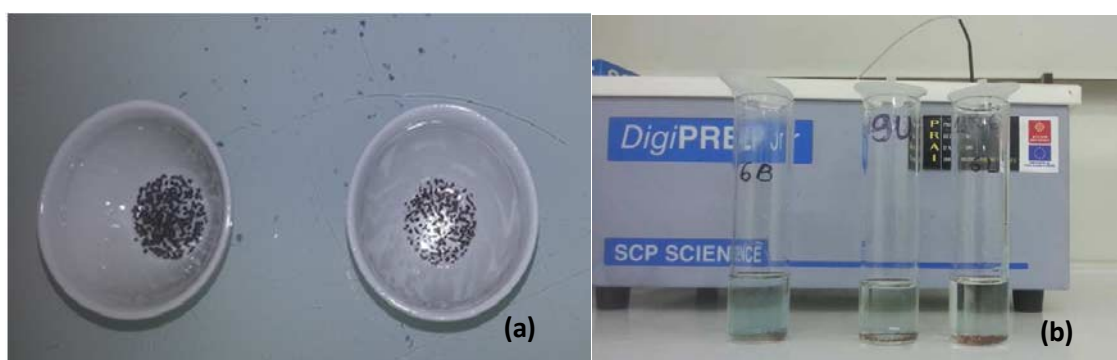


Figure II.5. Cendres avant (a) et après (b) une première minéralisation.

1.2.4. Microscopie Electronique à Transmission (MET) : observation des nanoparticules d'oxyde métallique déposées

L'observation des échantillons a été réalisée par Laurent WEINGARTEN au Service Commun TEMSCAN de l'UPS Toulouse, au moyen de deux appareils : MET JEOL JEM 1400 et MET JEOL JSM 2100F couplé à un micro-analyseur X à dispersion d'énergie ou EDX (détecteur SDD Bruker) pour l'identification des éléments.

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) consiste à observer un échantillon suffisamment mince (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) pour pouvoir être traversé par un faisceau d'électrons. Ceci permet d'obtenir des images à résolutions élevées. Couplée à la microanalyse X, elle permet de déterminer la composition chimique locale de l'échantillon et dans notre cas de déterminer la taille et la répartition des inclusions métalliques présentes dans les charbons actifs modifiés. Le principe de cette analyse par dispersion d'énergie consiste à détecter les photons émis par l'échantillon sous l'effet de l'impact des électrons incidents et à les trier suivant leur énergie. Chaque élément chimique

possédant un diagramme de niveaux d'énergie qui lui est propre, il est ainsi possible d'identifier les éléments contenus dans la matière.

Afin d'avoir des échantillons suffisamment fins, des coupes des particules ont été préalablement réalisées à l'aide d'une lame en diamant après inclusion dans une résine (ultramicrotomie faite par Isabelle FOURQUAUX au Centre de Microscopie Électronique Appliquée à la Biologie).

1.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDX) : distribution du métal dans les particules

L'observation de la surface, de coupes et « brisures » de particules par MEB/EDX nous a permis d'évaluer l'homogénéité du dépôt de métal à cette échelle. Elle a été réalisée à la fois sur un MEB « de paillasse » TM 3000 (Hitachi) avec analyseur EDX SwiftEd 3000 (Oxford), et sur un MEB-FEG JSM 7100F TTLS (Jeol) avec analyseur EDX ASDD X-Max (Oxford) pour une meilleure résolution (analyses sur MEB-FEG/EDX par Marie-Line DE SOLAN BETHMALE au SAP-LGC).

Basée sur les interactions électrons – matière, le principe du MEB consiste à balayer point par point puis ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau très fin d'électrons primaires. Le faisceau d'électrons va provoquer dans l'échantillon des phénomènes de diffusion, de diffraction d'électrons, d'émission d'électrons secondaires, etc. Ces électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs, le signal détecté est amplifié pour aboutir à une image de l'échantillon balayé. Lors de l'analyse EDX, un capteur spécifique mesure l'énergie émise par les atomes présents dans l'échantillon lors de leurs transitions énergétiques (photons X). Le spectre d'émission est traité et permet l'identification des atomes en fonction de leurs niveaux d'énergie. On peut ainsi obtenir une analyse qualitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon. L'intensité des raies caractéristiques étant proportionnelle à la concentration de l'élément dans le volume analysé, cette analyse est en théorie quantitative. Du fait de la faible épaisseur de pénétration des électrons incidents (de l'ordre du micron), il s'agit plutôt d'une analyse de surface de l'échantillon. Dans le cas de nos échantillons, non massifs, poreux et rugueux, l'analyse EDX est seulement semi-quantitative. La tension d'accélération utilisée pour l'analyse EDX est de 15 kV, la distance de travail entre la lentille objectif et l'échantillon est comprise entre 8 et 12 mm.

1.2.6. Diffractométrie de rayons X (DRX) : caractérisation de la structure cristalline des dépôts et de leur dispersion (taille des cristallites)

La structure cristalline des différents dépôts réalisés sur les charbons actifs a été caractérisée au CIRIMAT Toulouse par Pierre ALPHONSE. Les diagrammes ont été enregistrés, à température ambiante, avec un diffractomètre Bruker AXS D4 en configuration θ - 2θ avec une géométrie Bragg-Brentano. Les rayons X sont produits par un tube en cuivre; un filtre permet d'éliminer la raie $K\beta$. L'intensité du faisceau diffracté a été mesurée entre 10 et 100° (2θ) avec un pas de $0,02^\circ$ (2θ).

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg (équation II.5) est vérifiée :

$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Equation II.5}$$

où $d_{(hkl)}$ est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance séparant les plans d'indice (hkl) , θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié, n est l'ordre de la réflexion et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indices (hkl) . L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches JCPDS pour *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

La largeur des pics sur le diffractogramme est le résultat de plusieurs causes : instrumentales (dispersion de longueur d'onde du faisceau incident, aberrations optiques, électronique ...) et intrinsèques au matériau : taille submicronique des cristallites et présence de défauts (microcontraintes, dislocations, défauts ponctuels ...). A partir de la mesure de la largeur intégrale du pic considéré, différentes méthodes permettent de déconvoluer ces contributions et de calculer l'élargissement propre à l'effet de taille (β_L). Connaissant β_L , la formule de Scherrer permet de déterminer le diamètre moyen des cristallites correspondantes (d_c), selon :

$$d_c = K \cdot \lambda / (\beta_L \cdot \cos \theta) \quad \text{Equation II.6}$$

où K est un facteur de forme (qui vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope).

1.2.7. Thermogravimétrie (ATG) : fonctions de surface et oligomères formés par couplage oxydant sur les charbons

L'analyse thermogravimétrique (ou ATG) consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Dans le cas des charbons neufs, elle permet d'évaluer qualitativement les fonctions de surface présentes, ces dernières possédant des gammes caractéristiques de température de décomposition. Dans le cas des charbons usagés, elle permet de mettre en évidence par comparaison avec les précédents le dépôt de produits lourds dans les pores par couplage oxydant et/ou la modification des fonctions de surface.

Cette analyse a été effectuée au SAP-LGC sur une thermo balance SDT Q600 (TA Instruments) fonctionnant sous atmosphère contrôlée, ici sous azote pour éviter la combustion du charbon. Le CA à analyser (10 à 15 mg) est placé dans le creuset « échantillon » alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Une rampe de 10°C par minute est suivie d'un palier à 700°C durant une heure.

1.2.8. Réduction en Température Programmée (RTP) : mesure de la réductibilité

La réduction en température programmée sous dihydrogène (RTP-H₂) permet de suivre l'évolution de la réduction des métaux et du support en fonction de la température et bien entendu d'obtenir un échantillon réduit en fin d'analyse. Elle a été réalisée sur un des catalyseurs d'oxyde de fer sur charbon de façon à savoir à quelle température il pouvait être réduit en Fe⁰/CA par un mélange N₂/H₂. Après réduction, ce catalyseur a ensuite été analysé par la même technique pour vérifier l'efficacité du traitement appliqué (cf. chapitre III). Un analyseur de chimisorption Micromeritics AutoChem II a été utilisé à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) à cet effet (analyses effectuées par Laurie GRIMAUD et Florence EPRON).

Une quantité connue de catalyseur (250 mg) est introduite dans un réacteur en U contenant en sortie du perchlorate de sodium pour piéger l'eau formée pendant la réduction. Le catalyseur est chauffé sous 1% d'hydrogène (H₂) dans l'argon (Ar), en suivant une rampe de température (5°C/min) jusqu'à 600°C. La consommation de dihydrogène est déterminée à l'aide d'un détecteur TCD.

1.2.9. Mesure du pH au point de charge nulle : caractère acido-basique

Le pH au point de charge nulle d'un solide (pH_{PZC} ou *pH at the point of zero charge* en anglais) permet de déterminer le caractère acide ou basique de sa surface. La mesure du pH_{PZC} a été réalisée ici sur différents catalyseurs en suivant la méthode de Noh et Schwarz (1989) à masse croissante de solide dans l'eau (ou une solution d'électrolytes non adsorbés). Six suspensions à des concentrations de solide comprises entre 4 et 10 g.L⁻¹ ont été préparées avec de l'eau osmosée, dans lesquelles on a fait barboter de pour éliminer le CO₂ dissous. Elles ont été laissées sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. Chaque échantillon a ensuite été filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre nylon à 0,45 µm de seuil de coupure, et le pH de la solution a été mesuré. Au-delà d'une certaine concentration de solide, le pH ainsi obtenu tend vers une valeur unique, qui correspond au pH au point de charge nulle.

1.2.10. Méthode de Boehm : titration des fonctions de surface

Pour la détermination de fonctions de surface des charbons actifs, la méthode de titration chimique de Boehm [Boehm, 1994] a été utilisée. Les catalyseurs (environ 1 g) sont mis en contact avec 20 mL de solutions basiques (NaHCO₃, Na₂CO₃ et NaOH), chacune à une concentration de 0,1 N pour la détermination des fonctions acides, et 20 mL de HCl (0,1 N) pour la détermination des fonctions basiques.

La mise en contact dure 3 jours sous agitation et à température ambiante. Ensuite les solutions sont filtrées à l'aide d'un filtre nylon 0,45 µm. 5 mL de chaque filtrat est titré par une solution de HCl à 0,05 N pour doser les bases restantes, en présence d'hélianthine (méthylorange) pour les solutions de NaHCO₃ et Na₂CO₃, et de phénolphthaléine pour NaOH. Pour Na₂CO₃, le virage de l'hélianthine correspond à la seconde équivalence. L'acide restant est dosé avec NaOH (0,05 N) en présence de phénolphthaléine.

On considère que NaOH neutralise tous les groupements acides du charbon actif (carboxyliques, lactones et phénols), que Na₂CO₃ neutralise les groupements carboxyliques et lactones, que NaHCO₃ neutralise seulement les groupes carboxyliques, et enfin que HCl neutralise toutes les fonctions basiques de surface. Le résultat est exprimé en mmol.g⁻¹ ou méq.g⁻¹ de charbon actif.

2. POLLUANT MODELE ET OXYDANTS UTILISES

2.1. Polluant modèle : le phénol

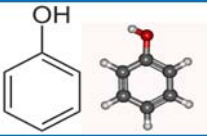
Egalement connu sous le nom d'acide carbolique ou d'acide phénique, le phénol est largement utilisé dans les industries de raffinage du pétrole, des matières plastiques, des fibres synthétiques, de la pharmacie et de l'agroalimentaire. Ses trois plus importantes applications sont : la fabrication du bisphénol A, des résines phénoliques, et du caprolactame. En 2008, la production mondiale de phénol était de 8,7 millions de tonnes, dont environ 2,5 millions pour l'Union Européenne [Société Chimique de France]. Fortement toxique, le phénol est connu pour sa persistance et son aptitude à la bioaccumulation. Par exemple, les valeurs de toxicité aiguë enregistrées correspondent à une CL_{50} ¹ après 96 h de 4 mg.L⁻¹ pour *daphnia magna* [Ewell et coll., 1986], celles de toxicité chronique à une CL_{50} après 5 à 9 j de 0,04 à 11,23 mg/L chez les amphibiens [Birge et coll., 1980] et une CL_{50} après 6,5 à 58 j de 0,07 à 2,67 mg/L chez les poissons [Birge et coll., 1979 ; DeGraeve et coll., 1980 ; Millemann et coll., 1984]. En France, le seuil de rejet des phénols dans le milieu naturel ou dans un réseau d'assainissement collectif urbain est fixé à 0,3 mg/L si le rejet dépasse 3 g/j ou à 1 mg/L sinon [arrêté du 14 février 2007, NOR : DEVP0700197A]. En 2013, les rejets de phénols en France étaient estimés à 90 t/an dans le milieu naturel (émissions directes) et à plus de 100 t/an vers les stations d'épuration (émissions indirectes) [iREP, 2015].

Les composants phénoliques font donc partie des principaux polluants retrouvés dans les eaux de procédé, et le phénol est l'un des composés modèles les plus étudiés dans la littérature sur le traitement des eaux [Mishra et coll., 1995 ; Pollard et coll., 1992 ; Ahmaruzzama, 2008] et au sein de notre équipe de recherche [Suwanprasop, 2005 ; Creanga, 2007 ; Ayral, 2009 ; Krou, 2010].

Le phénol utilisé ici est de pureté supérieure à 99,5% (Sigma-Aldrich). Ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau II.3. Pour l'alimentation du pilote AD-OX, des solutions à 0,5 g.L⁻¹ de phénol dans l'eau osmosée ont été préparées.

¹ CL_{50} : concentration létale qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée

Tableau II.3. Propriétés physico-chimiques du phénol.

Formule chimique	C ₆ H ₆ O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	94,11
Structure chimique	
pKa	9,994
Point de fusion sous pression atmosphérique (°C)	40,9
Température d'ébullition sous pression atmosphérique (°C)	181,8
Densité (d ₄ ²⁰) (g.cm ⁻³)	1,0722
Solubilité dans l'eau à 25°C (g.L ⁻¹)	94

2.2. Oxydants utilisés

Le premier oxydant utilisé lors de cette étude est l'oxygène de l'air, plus précisément issu d'un mélange synthétique Azote/Oxygène:80/20 fourni par Linde Gas. Par la suite, un oxydant plus fort a été associé, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), qui a été ajouté aux solutions en quantité sous-stœchiométrique lors des étapes de régénération du charbon par oxydation à l'air humide. Le peroxyde d'hydrogène, de potentiel d'oxydo-réduction 1,78 V (contre 1,23 pour O₂), est souvent utilisé dans les oxydations avancées en combinaison avec un métal, les ultraviolets ou l'ozone, qui contribuent à sa décomposition en radicaux hydroxyles (OH[•]), oxydants parmi les puissants (E⁰ = 2,81 V).

Les propriétés de la solution aqueuse de H₂O₂ commerciale (Fluka) sont fournies dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Propriétés de la solution de peroxyde d'hydrogène utilisée.

Qualité	Ph Eur (grade pharmaceutique)
Teneur en H ₂ O ₂ (% massique)	30
Masse volumique (kg.L ⁻¹)	1,1
Tension de vapeur à 30°C (mm Hg)	23,3

3. APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

Les essais expérimentaux ont été menés dans deux installations différentes :

- **un réacteur à lit fixe** permettant de mener plusieurs cycles d'adsorption continue et de régénération de l'adsorbant (charbon actif originel ou imprégné de métal) par oxydation à l'air (éventuellement activée par H_2O_2) ;
- **un réacteur autoclave agité** qui opère en mode discontinu pour le liquide et sous balayage d'air. Celui-ci utilise des rapports solide / liquide plus faibles que le précédent (1/200 contre 1/50), permettant ainsi de réduire la contribution de la phase adsorbée au cours de l'oxydation pour pouvoir mieux interpréter les cinétiques correspondantes.

3.1. Réacteur autoclave agité

3.1.1. Description

En complément aux cycles AD-OX réalisés sur le pilote à lit fixe, des expériences cinétiques ont donc été réalisées en réacteur autoclave pour pouvoir plus facilement comparer les activités catalytiques des différents solides étudiés. Le réacteur Parr Instrument (figure II.6), de 300 mL de capacité, est en hastelloy C276 résistant à la corrosion dans les conditions de l'oxydation catalytique en voie humide.

L'agitation est assurée par une turbine auto aspirante (1) à entraînement magnétique (15) ; l'arbre d'agitation (2) est creux et perforé à deux niveaux pour aspirer le gaz dans le ciel du réacteur et assurer sa recirculation dans le liquide sous forme de petites bulles au-delà d'une certaine vitesse d'agitation. Cette dernière a été fixée à 800 tr.min^{-1} de façon à assurer un transfert gaz-liquide efficace tout en évitant l'attrition du catalyseur.

Les grains de catalyseur (1 g) sont placés dans un panier (14), disposé sous l'agitateur et fixé au doigt de gant dans lequel est insérée la sonde de température (5). Il est de forme cylindrique, sa surface latérale étant constituée par une fine grille en hastelloy (de maille 0,8 mm). Le réacteur est équipé d'un système de contrôle de température : la température du liquide est régulée à 1 K près à l'aide d'un régulateur PID qui contrôle la puissance de chauffe du four annulaire (7) et l'ouverture de l'électrovanne alimentant le serpentin (6) en eau froide.

Le gaz (air ou azote) est introduit dans le réacteur à partir d'un réservoir de gaz sous pression, par le biais d'un manodétendeur (11) qui permet de conserver la pression souhaitée dans le réacteur (mesurée par un transmetteur de précision Keller PAA-33 (4)).

L'air doit être renouvelé en continu de façon à assurer une pression constante d'oxygène lors de l'oxydation. La sortie de gaz est donc équipée d'un débitmètre à flotteur (3), ainsi que d'un condenseur (13) pour contrebalancer la vaporisation du solvant. Au cours de la réaction, un échantillonnage régulier du liquide est effectué à l'aide du tube de prélèvement (12) pour analyse.

On effectue jusqu'à 3 recyclages du charbon de façon à suivre l'évolution de son activité.

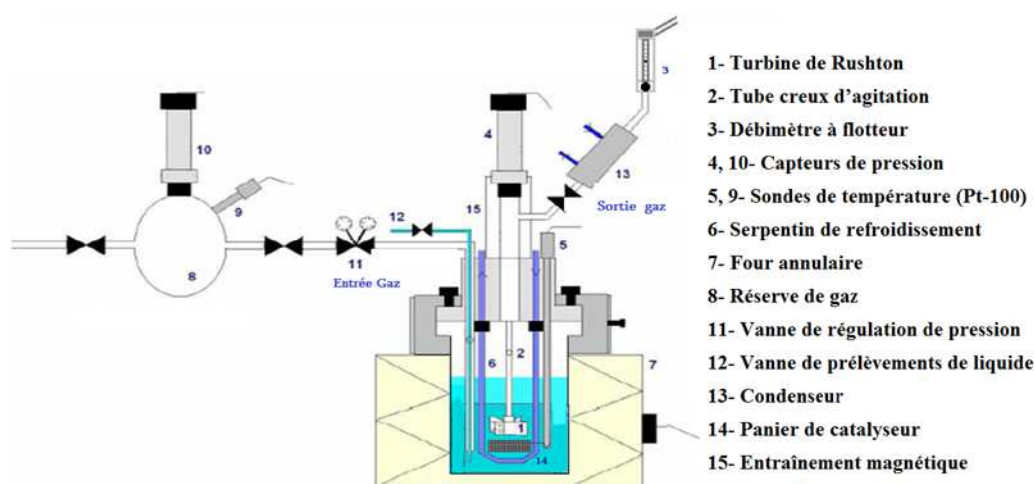


Figure II.6. Schéma du réacteur autoclave [Ayrat, 2009].

3.1.2. Mode et conditions opératoires

Les essais cinétiques sont réalisés avec 1 g de charbon actif (tamisé à la même granulométrie que pour les essais AD-OX en lit fixe, soit 1,25 mm -1,6 mm, et placé dans le panier) et 200 mL de solution de phénol à 1 g.L⁻¹.

Une adsorption à chaud précède chaque réaction d'oxydation, pour mettre le charbon actif en équilibre avec le polluant à la température de réaction et découpler au mieux les effets de l'adsorption et de l'oxydation sur la diminution de concentration en phase liquide. L'azote est introduit dans le réacteur jusqu'à une pression de 12 bar, puis le réacteur est isolé. L'agitation est démarrée ainsi que la chauffe jusqu'à atteindre la température de la réaction (150°C).

Cette mise en contact préalable dure 3 h, au bout desquelles un premier prélèvement est effectué (donnant la concentration initiale du polluant, autour de 0,5 g.L⁻¹ dans le cas des charbons neufs) et l'air est introduit pour démarrer l'oxydation.

Le changement de gaz est une opération délicate car il doit s'effectuer dans l'intervalle de temps le plus court possible, en évitant l'amorçage de la réaction avant que ne soit atteinte la pression partielle d'oxygène souhaitée (3,3 bar) et en ne perturbant pas la régulation de température. Dans le réservoir amont, l'azote est chassé et remplacé par de l'air sous 50 bar de pression. Le détendeur est réglé pour une pression aval de 20 bar. L'agitation est arrêtée brièvement, l'azote est purgé du réacteur jusqu'à 10 bar et une circulation d'air à un débit de 30 NL.h⁻¹ est établie. Dès que la pression de travail est atteinte (20 bar de pression totale), l'agitation est redémarrée (temps zéro de l'oxydation). Le débit d'air de 30 NL.h⁻¹ est choisi pour limiter l'entraînement du polluant et du solvant, mais assurer une pression partielle d'oxygène constante malgré le CO₂ formé et l'O₂ consommé. Des prélèvements sont effectués durant les 4 heures d'oxydation, plus fréquemment la première heure.

Afin de préciser l'activité des catalyseurs pendant l'oxydation, la quantité totale de CO₂ et composés volatils émis dans le gaz de sortie été déterminée pour quelques essais. Il s'agissait de réaliser un bilan carbone, la quantité éliminée de la solution pouvant se retrouver à la fois sous cette forme, mais aussi sur le charbon (adsorption physique et couplage oxydant). Pour ce faire, on a fait barboter le gaz émis dans deux fioles en série (250 mL chacune) contenant de la soude (1 g.L⁻¹), qui permet de piéger le dioxyde de carbone et les acides carboxyliques légers. A la fin de l'oxydation, le carbone total et le carbone inorganique dissous dans les deux solutions sont analysés. Nous avons vérifié que les concentrations mesurées dans la seconde fiole étaient bien plus faibles que dans la première.

En fin d'essai, le réacteur est isolé et refroidi jusqu'à 60°C. Le système est alors mis à l'atmosphère avant ouverture du réacteur et récupération de la solution finale.

La figure II.7 est une photographie de l'installation permettant de mieux représenter l'appareillage utilisé.

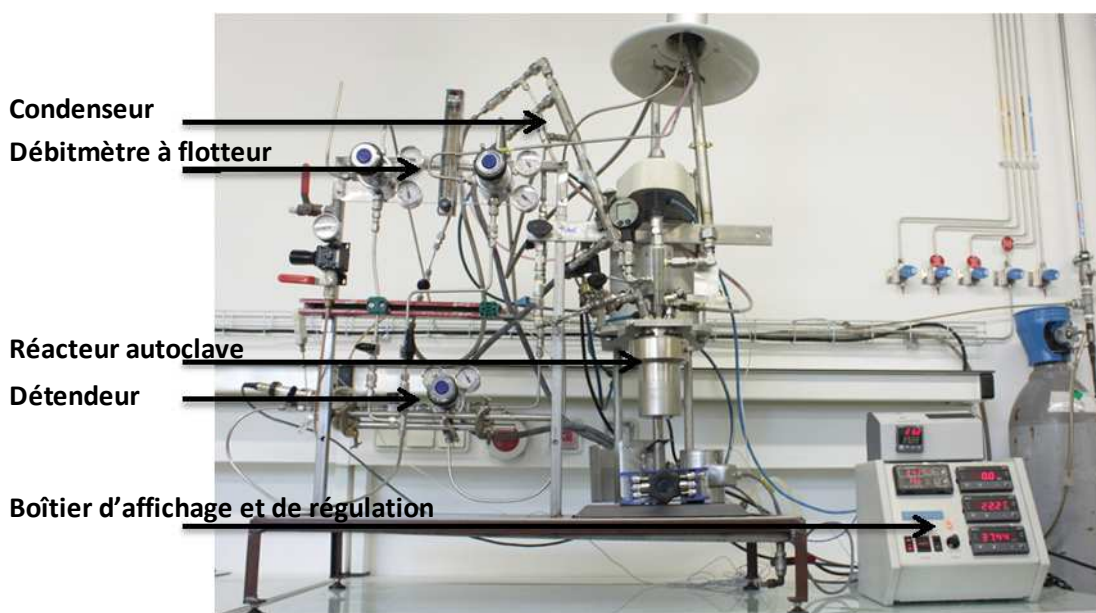


Figure II.7. Photographie du réacteur autoclave.

3.2. Réacteur à lit fixe (mini pilote AD-OX)

3.2.1. Description

Le petit pilote permettant d'enchaîner les cycles ADSorption-OXYdation est constitué d'un réacteur à lit fixe (K-101) muni d'une double-enveloppe (figure II.8). Ce réacteur, d'une capacité de $14,1 \text{ cm}^3$ (1 cm de diamètre et 18 cm de hauteur), est en acier inoxydable et résiste à la corrosion dans les conditions de l'oxydation du phénol (150°C et 50 bar). La circulation de la solution est assurée par la pompe doseuse à membrane P-101 et le débit est ajusté en réglant la course du piston et la fréquence de rotation du moteur sur le tableau de commande. Selon la position de vannes électropneumatiques situées en entrée et sortie du réacteur, la circulation du liquide au travers du lit de charbon se fait en simple passe ou en boucle fermée en utilisant un réservoir « tampon » de capacité de 475 mL.

Lors de l'étape d'oxydation, le débit de gaz est fixé à l'aide d'un contrôleur de débit massique (Brooks, gamme $0\text{-}100 \text{ NL.h}^{-1}$) et la pression du système est régulée par un déverseur à dôme piloté par convertisseur I/P (Tescom, gamme $0,7\text{-}103 \text{ bar}$). Avant d'entrer dans le réacteur le mélange gaz-liquide à co-courant ascendant passe dans un préchauffeur en acier inox ($L = 36 \text{ cm}$, $\varnothing = 1 \text{ cm}$) constitué d'un lit de billes de verre et d'une double-enveloppe. De l'huile préchauffée autour de 157°C par une résistance électrique (2 kW , $0,8 \text{ W/m}^2$) passe successivement dans les 2 doubles-enveloppes (préchauffeur et réacteur) en circulant à fort débit (autour de 20 L.min^{-1}) grâce à une pompe à engrenages (Kracht). La solution à traiter étant fortement diluée, le réacteur fonctionne ainsi de façon quasi-isotherme,

avec un écart de température max de 10°C entre l'entrée et la sortie. Deux séparateurs successifs S-101 et S-102 permettent de séparer les phases gaz et liquide à la sortie du réacteur, avant et après condensation des vapeurs (échangeur E-102 alimenté en eau glycolée à 20°C), les condensats retournant dans le bac liquide. L'installation dispose aussi d'un système d'instrumentation pour :

- Enchaîner les opérations : adsorption, remplissage du bac « tampon » et oxydation en commutant des vannes trois voies électropneumatiques (EV-i) situées sur le circuit du liquide à traiter ;
- Fixer les débits de gaz (contrôleur Brooks) et de liquide (variateur de fréquence) ;
- Réguler la pression (en ajustant le % d'ouverture du déverseur) et la température du réacteur (régulateur PID ajustant la puissance de chauffe de l'épingle sur le circuit d'huile selon l'écart entre la température d'entrée de la double-enveloppe du réacteur et la consigne, la température de sécurité de l'épingle étant fixée à 170°C).
- Afficher les températures et pressions mesurées à différents points de l'installation par des thermocouples (TT) et transmetteurs de pression (PT).

Une acquisition des données est effectuée à l'aide du logiciel DASYPALAB durant l'étape d'oxydation à chaud et sous pression, ce qui permet de suivre l'évolution des paramètres opératoires (température de l'huile, température du mélange gaz-liquide en entrée et sortie du réacteur, pression de l'installation, débit d'air ...).

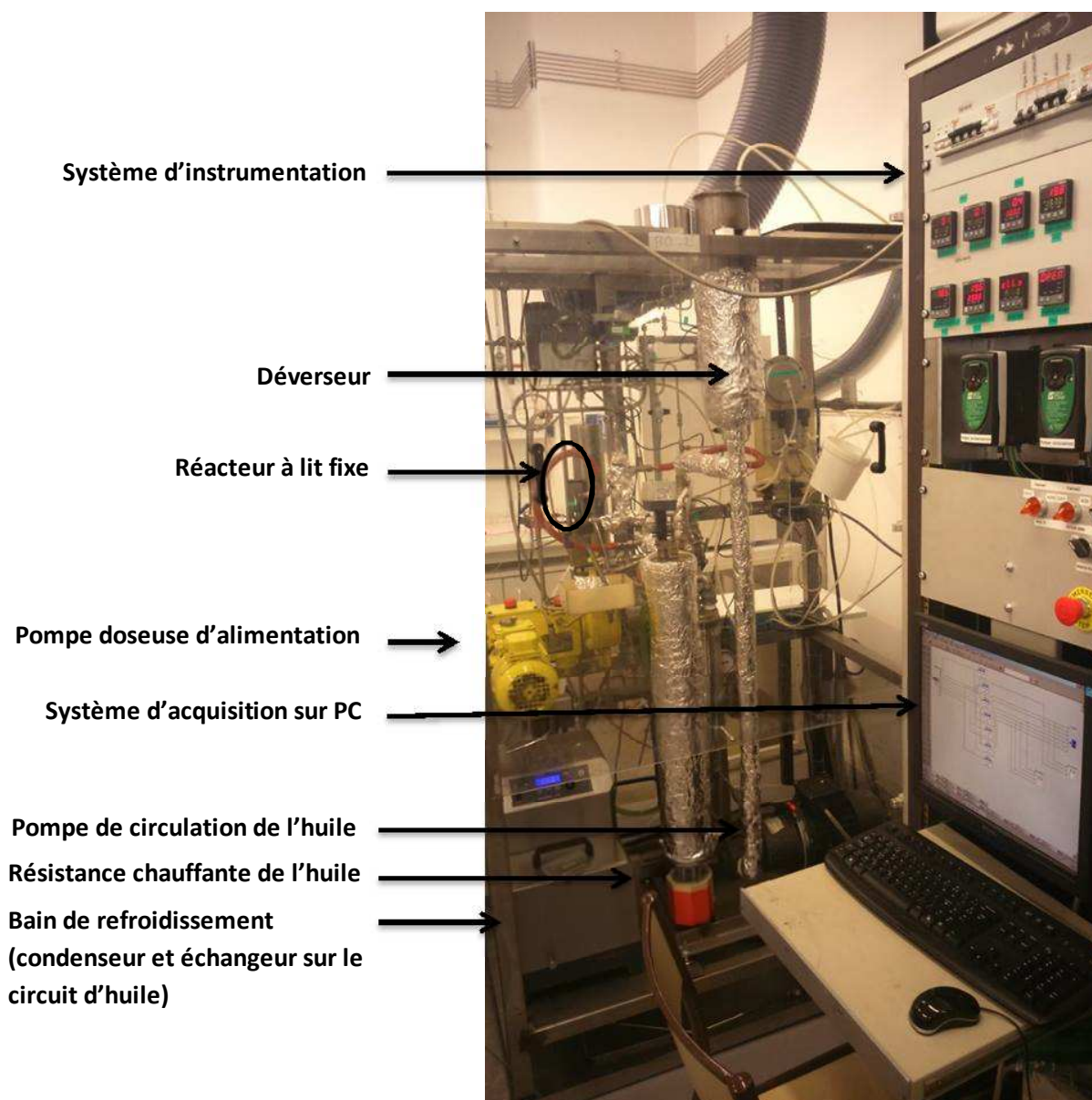


Figure II.8. Photo du mini-pilote ADOX.

3.2.2. Mode et conditions opératoires

➤ *Etape d'adsorption*

Le réacteur est rempli avec les particules de charbon ou de catalyseur préalablement tamisées (1,25-1,6 mm), puis on termine par une couche de billes de verre avant de placer une grille au sommet pour limiter l'attrition et la perte de charbon (la circulation des fluides s'effectuant à co-courant ascendant). Une fois tassé, le lit comprend environ 7 g d'adsorbant. La solution de phénol à traiter ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) est introduite dans un bac agité qui alimente le lit fixe à un débit de $0,23 \text{ L.h}^{-1}$, sous pression et température ambiante. A la sortie, la solution traitée est dirigée vers un bac de récupération (vannes EV-1 et EV-2 en position adsorption, figure II.9).

Des prélèvements réguliers sont effectués en sortie à l'aide de la vanne VM-4 et sont analysés par HPLC/UV afin de déterminer la concentration résiduelle de phénol. L'opération d'adsorption est ici poursuivie bien après le seuil de concentration désiré pour un traitement d'eau, de façon à mieux connaître les capacités d'adsorption du lit de charbon neuf ou régénéré : on suit en effet la courbe de perçage complète, c'est-à-dire jusqu'à atteindre en sortie la concentration d'entrée.

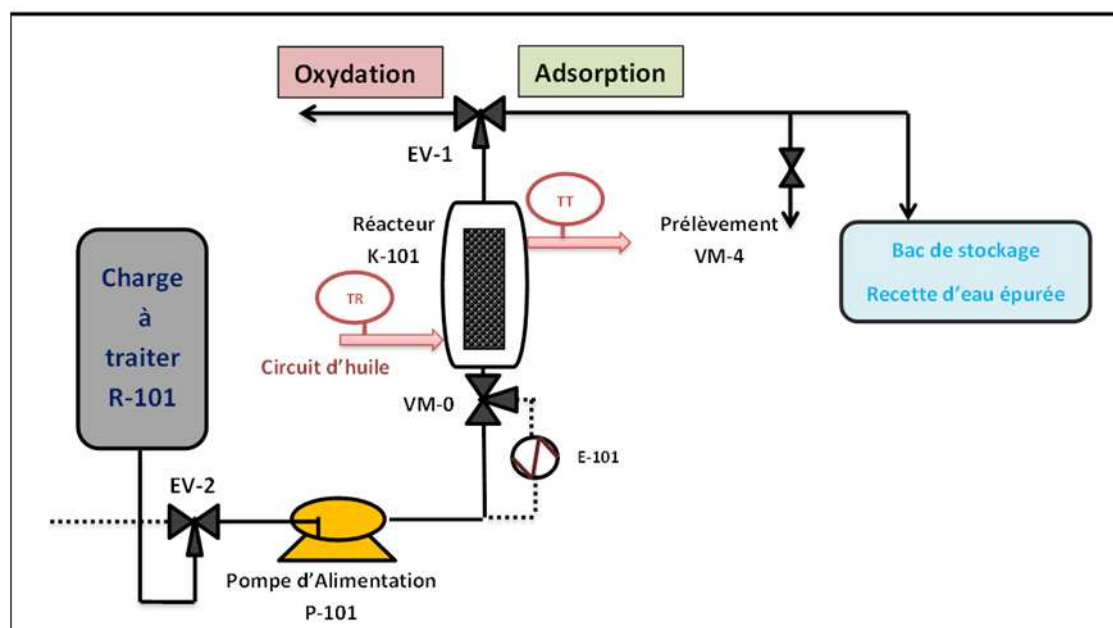


Figure II.9 : Schéma du procédé en mode adsorption.

➤ **Etape d'oxydation**

La régénération du catalyseur usagé est réalisée par oxydation à l'air humide sous pression et température modérées (50 bar de pression totale et 150°C). La circulation du liquide (à 1 L.h⁻¹) est ici effectuée en boucle fermée en passant par un réservoir « tampon » sous pression (R-103, figure II.10). Un échantillonnage régulier dans ce bac liquide permet de suivre la progression de l'oxydation du polluant. Dans le cadre d'un procédé réel, l'étape d'oxydation pourrait être aussi effectuée « à sec ».

On commence par remplir le réservoir « tampon » avec 350 mL de la solution de phénol à 0,5 g.L⁻¹ (le lit de charbon ayant été préalablement « saturé » à cette concentration à température ambiante). Une fois le remplissage achevé, c'est à partir de ce bac qu'est maintenant alimenté le réacteur. L'installation est alors mise sous 50 bar de pression par introduction d'air à un débit de 30 NL.h⁻¹ et réglage de l'ouverture du déverseur.

A la sortie du réacteur, le mélange diphasique est acheminé vers le 1^{er} séparateur de phases (électrovanne EV-1 en position oxydation) : la phase liquide est dirigée vers le réservoir R-103, tandis que la phase gaz passe dans un condenseur partiel puis un 2nd séparateur pour récupérer la vapeur condensée (renvoyée dans le réservoir R-103).

L'air est donc déjà introduit pendant la mise en température du réacteur à 150°C, qui dure environ 30 minutes. Durant toute la période d'oxydation qui suit (8 heures), des prélèvements réguliers sont réalisés au niveau du réservoir R-103. Un système de deux vannes en série séparées par un petit tube permet de recueillir l'échantillon à analyser sans perte significative de pression.

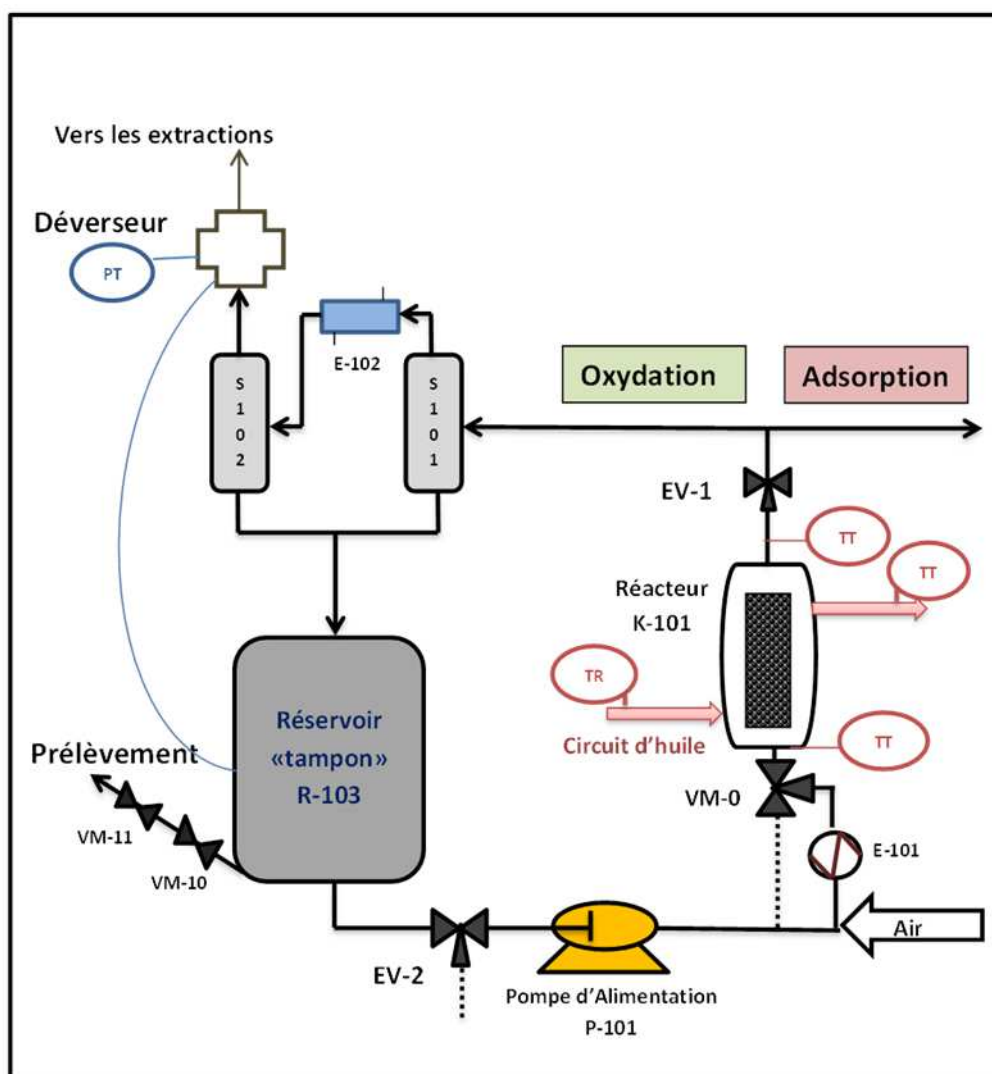


Figure II.10. Schéma du procédé en mode oxydation.

4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les différentes techniques analytiques utilisées pour caractériser aussi bien les échantillons liquides que les charbons ou catalyseurs étudiés dans ces travaux.

Les deux montages expérimentaux utilisés ont été aussi présentés. Ces deux dispositifs sont complémentaires car ils permettent soit d'approcher le procédé réel et de mesurer précisément le taux de régénération des charbons (mini pilote à lit fixe), soit de pouvoir mieux comparer à partir du suivi de concentration en phase liquide les activités catalytiques des différents solides en réduisant la contribution de la phase adsorbée (réacteur autoclave utilisant un rapport solide/liquide bien plus faible, avec adsorption préalable aux conditions de température de la réaction). A noter que pour le dernier dispositif, la variation de concentration mesurée lors des (ré)adsorptions initiales permet aussi d'estimer l'efficacité de la régénération oxydative.

Le chapitre qui suit présente les différentes méthodes utilisées pour la préparation des catalyseurs à base d'oxydes métalliques supportés sur charbon et leurs propriétés physico-chimiques.

Chapitre III : Préparation des catalyseurs et première sélection

Ce chapitre porte sur la préparation des catalyseurs, c'est-à-dire du charbon actif contenant un métal de transition (fer ou cuivre) à une teneur inférieure ou égale à 5% en masse. Le choix de ce type de métaux est basé sur leur faible coût par rapport aux métaux nobles, ainsi que sur leur efficacité en tant que catalyseurs d'oxydation du phénol rapportée dans la littérature.

La première partie détaille cette préparation, effectuée principalement par imprégnation du charbon avec une solution de précurseur et calcination. Tout d'abord, les propriétés du support et des précurseurs utilisés sont présentées, puis le mode opératoire et les conditions des deux étapes sont détaillés. Dans cette partie sont également indiquées les conclusions d'études précédentes, relatives à l'influence des différents paramètres de la préparation sur les caractéristiques des catalyseurs obtenus et leur efficacité en oxydation à l'air ou au peroxyde.

La deuxième partie regroupe l'ensemble des caractérisations faites sur les matériaux ainsi préparés, à l'aide des techniques analytiques décrites dans le chapitre précédent : porosimétrie, analyse DRX, analyse élémentaire globale (ICP-AES) et couplée à la microscopie (MEB/EDX et MET/EDX), thermogravimétrie et titrations chimiques.

Enfin la dernière partie présente une première étude de stabilité de ces catalyseurs, permettant de sélectionner les meilleurs candidats au procédé AD-OX. Ces derniers ont ensuite fait l'objet d'analyses plus complètes et de divers tests complémentaires, qui seront détaillés dans le chapitre IV.

1. Méthode de préparation

1.1. Support et précurseurs métalliques utilisés

1.1.1. Support et adsorbant

Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser comme principal support et adsorbant un charbon actif (CA) issu de bois de hêtre et commercialisé par la société **Merck** (référence **2514**, se présentant sous la forme de granulés d'environ 1,5 mm). Ce charbon a été choisi pour sa bonne capacité d'adsorption du phénol et ses propriétés catalytiques intrinsèques pour l'oxydation à l'air de ce polluant, démontrées lors de précédents travaux de l'équipe [Creanga, 2007 ; Ayral, 2009]. Rappelons que l'objectif est ici de mettre en évidence le gain éventuel pour sa régénération du dépôt d'oxydes métalliques. De plus, ce charbon a déjà été utilisé par différents groupes de recherche pour la préparation de catalyseurs supportés, conduisant à des performances *a priori* améliorées [Quintanilla et coll., 2007-a ; Baricot et coll., 2007 ; Duarte

et coll., 2011]. Enfin, même en l'absence de dépôt métallique, ce CA est capable de décomposer H_2O_2 sous forme de radicaux [Domínguez et coll., 2013], ce qui se révèle intéressant pour sa mise en œuvre dans un procédé oxydatif promu par H_2O_2 .

Ce charbon contient peu de cendres ($< 6\%$) et comporte des traces de chlore (< 500 ppm), de fer (< 500 ppm), de zinc (< 100 ppm), de plomb (< 20 ppm) et d'arsenic (< 5 ppm). Outre ces caractéristiques indiquées par le fournisseur, différentes propriétés physico-chimiques de ce charbon ont été mesurées au cours des précédentes études et de celle-ci, sachant qu'un lot différent a été ici utilisé. Le tableau III.1 indique ses propriétés texturales (réactualisées) et sa composition globale : il est à la fois micro- et méso-poreux, et présente une teneur relativement faible en hétéroatomes. A noter que la teneur en fer mesurée est supérieure à celle indiquée par le fournisseur.

Pour comparaison avec les catalyseurs supportés, non seulement les propriétés texturales, mais aussi les caractéristiques de surface de ce CA ont été évaluées à nouveau lors de cette étude : elles font apparaître un pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) égal à 6,2 et légèrement plus de fonctions acides ($0,42 \text{ mmol.g}^{-1}$) que basiques ($0,37 \text{ mmol.g}^{-1}$) d'après la méthode de Boehm (cf. tableau III.6, § 2.6.2.). Ces valeurs ont le même ordre de grandeur que celles rapportées dans les études précédentes : $C_{\text{gr. acides}} = 0,25 \text{ mmol.g}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,3$ pour Baricot et coll. (2007) ; $C_{\text{gr. acides}} = 0,21 \text{ mmol.g}^{-1}$, $C_{\text{gr. basiques}} = 0,46 \text{ mmol.g}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,9$ pour Ayral (2009) ; $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6,8$ pour Duarte et coll. (2011), et indiquent un charbon à caractère presque neutre.

Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques du charbon actif Merck 2514.

Propriétés texturales	
Densité vraie (g.L ⁻¹) ^a	2500
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹) ^b	959
Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹) ^{b, c}	0,38
Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹) ^{b, d}	0,17
Diamètre moyen de pores (Å) ^{b, e}	23
Composition globale ^f	
Composition CHNSO (%) ^g	C : 88,6 ; H : 0,4 ; N : 0,6 ; S : 0,6 ; O : 1,8
Teneur en Cu et Fe (ppm) ^h	Fe : 1070, Cu : 30

^a densité vraie mesurée par pycnométrie à l'hélium (Micromeritics Accupyc 1330TC) ;

^b surface BET et volumes poreux mesurés sur porosimètre à gaz (Micromeritics ASAP 2010) ;

^c volume microporeux calculé d'après le modèle de Horvath et Kawazoe (1983) ;

^d volume mésoporeux calculé d'après le modèle de Barrett, Joyner et Halenda (1951) ;

^e diamètre moyen calculé à partir du volume poreux total (V_p) et de la surface spécifique (S_{BET}), selon $d_{moy} = 4 \times V_p / S_{BET}$;

^f d'après Ayral (2009) ;

^g analyse CHNSO par combustion ou pyrolyse des charbons et analyse des gaz émis ;

^h teneurs déterminées à partir de l'analyse par ICP-AES (Jobin Yvon – Ultima 2R) des cendres mises en solution ;

Dans plusieurs de ces études, le charbon a été utilisé tel quel ou après un pré-traitement acide ou thermique. Baricot et coll. (2007) ont ainsi étudié l'influence d'un traitement préalable du CA par HNO₃ ou H₂SO₄ sur le rapport Fe/C de catalyseurs préparés par échange ionique, et leur performance en oxydation à l'air en voie humide (OVH) du phénol : ces charbons pré-traités ont fixé des quantités de fer 3 à 4 fois plus élevées que le charbon natif, conduisant à des performances catalytiques légèrement supérieures (augmentation de 15 à 25% des taux de conversion du phénol et du COT). Néanmoins pour le charbon traité avec H₂SO₄, la moitié du fer déposé est passée en solution au cours de l'oxydation, alors que la lixiviation est restée négligeable lorsque le charbon sans modification préalable a été utilisé. Quintanilla et coll. (2007) ont également utilisé pour la même réaction des catalyseurs Fe/CA préparés (par imprégnation « à humidité naissante »²) à partir de charbon Merck non modifié, traité avec HNO₃ ou traité à 700°C sous atmosphère faiblement chargée en oxygène (augmentant la quantité de groupes carbonyles et quinones). Ils ont obtenu une activité similaire pour les deux premiers et légèrement plus faible pour le dernier, mais une perte en fer bien plus élevée pour les CA pré-traités (de 11 à 23% contre moins de 2% pour le CA non modifié). Martinez et coll. (2011) ont également utilisé divers

² cf. paragraphe 1.2 : méthode mettant en contact le charbon avec un volume réduit de solution de précurseur (en très léger excès par rapport à son volume poreux)

pré-traitements acides de CA (par HNO_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) pour préparer par échange ionique des catalyseurs d'oxydation Fenton hétérogène. Comme Baricot, ils ont conclu à une meilleure fixation du fer pour le charbon le plus acide (le dernier), du fait de la formation de complexes ligand-métal avec les groupements acides. Ils ont également indiqué que la solution de précurseur (nitrate de fer III) est à un pH inférieur au pH_{PZC} des charbons conduisant à des répulsions électrostatiques entre le métal et la surface des CA (chargée positivement) ; ces dernières étant *a priori* moins importantes dans le cas du CA le plus acide, il peut mieux fixer le métal. Par contre, le charbon le plus acide ne se révèle pas le meilleur catalyseur pour l'oxydation Fenton du phénol, ce qui est attribué par les auteurs à la réduction de sa surface spécifique.

Au total, le bénéfice éventuel - mais non systématique - de l'acidification préalable des charbons sur l'activité des catalyseurs résultants ne suffit pas à contrebalancer ses effets négatifs liés à l'augmentation de la perte en métal et à la réduction attendue de la capacité d'adsorption. C'est donc le **charbon Merck non modifié** qui a été utilisé pour préparer nos catalyseurs.

Avant utilisation, le CA a été tamisé par un tamiseur Endecotts Minor, afin de ne garder que la **classe granulométrique comprise entre 1,25 et 1,6 mm**, adaptée à une utilisation en lit fixe. A noter que Duarte et coll. (2012) ont conclu à la fois à une moins bonne homogénéité du dépôt et une moins bonne dispersion du métal (taille des nanoparticules jusqu'à 10 fois plus élevée) lorsque le CA se présente sous la forme d'extrudés de 3×5 mm plutôt que sous forme finement divisée ($< 0,15$ mm). Par contre, la perte de métal mesurée en oxydation Fenton ($\text{pH} = 3$) est jusqu'à 10 fois plus faible dans le premier cas. Selon ces auteurs, une granulométrie dans la gamme 0,8 - 1,6 mm apparaît être un bon compromis entre activité catalytique satisfaisante et perte de métal réduite.

A noter qu'un autre charbon a été utilisé pour synthétiser l'un des catalyseurs : le CA **F22 de PICA**, produit à partir de houille. Il s'agit d'un charbon déjà étudié par Ayral (2009) et Krou (2010). Ses propriétés sont assez similaires à celles du Merck 2514 : $S_{\text{BET}} = 985 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($V_{\text{micro}} = 0,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_{\text{més}} = 0,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), $\%C = 84,4$, $\%O = 1,1$, pH_{PZC} mesuré = 8,6 (contre 9,0 pour Ayral (2009)), mais il contient plus de cendres : 12% (dont 580 ppm de Fe et 30 de Cu, ramenés à la masse de CA). Ayral (2009) avait montré qu'il présentait également des capacités d'adsorption du phénol similaires à celles du CA Merck, et des performances catalytiques aussi très voisines pour l'OVH de ce polluant. Le CA F22 a été utilisé dans les

mêmes conditions que précédemment, en particulier sans pré-traitement. Par contre, il a été tamisé à une taille légèrement inférieure à celle du CA Merck, entre 0,8 et 1 mm, du fait d'une granulométrie initiale plus faible du lot fourni par PICA.

1.1.2. Précurseurs métalliques

Pour la préparation des catalyseurs, deux métaux et trois précurseurs ont été utilisés. Il s'agit du chlorure de fer anhydre, du nitrate de fer nonahydraté et du nitrate de cuivre trihydraté. Le changement de précurseur dans le cas du fer nous permet d'étudier son influence sur les propriétés et la stabilité du catalyseur.

Quelques études antérieures se sont intéressées à l'**effet du précurseur sur le dépôt obtenu et ses performances en oxydation**. Rey et coll. (2008) ont comparé la répartition du fer et la perte de métal en oxydation pour des catalyseurs à 4% de fer supporté sur différents CA commerciaux et préparés à partir de deux précurseurs différents : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (en solution aqueuse) et $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (dissous dans l'hexane). Des analyses élémentaires globales et par XPS ont montré une répartition plus homogène du fer pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Pour $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, le métal est localisé soit plus profondément dans la structure poreuse qu'en surface des particules (cas du CA Merck 2514), soit plutôt en surface (cas des deux autres charbons étudiés). Une distribution similaire étant retrouvée pour l'oxygène dans les charbons d'origine, les auteurs attribuent les différences entre les deux précurseurs à des interactions électrostatiques entre Fe^{3+} et les groupes acides du CA dans le cas du précurseur nitrate, qui n'existent pas pour le précurseur carbonyle dont le fer est à l'état d'oxydation 0. Les catalyseurs préparés à partir de nitrate de fer sont aussi plus stables en présence d'acide oxalique du fait d'un meilleur ancrage du métal sur le charbon. Duarte et coll. (2013) ont utilisé trois précurseurs de fer différents - $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et FeSO_4 - pour préparer des catalyseurs à 7% de fer sur CA, par imprégnation à humidité naissante et calcination sous He à 300°C. Selon la nature du précurseur, la dispersion et la localisation des nanoparticules d'oxydes et d'hydroxydes a varié. La meilleure dispersion est obtenue pour $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ avec des nanoparticules < 4 nm (résolution de la DRX), localisées à la fois dans la micro- et la méso-porosité, mais sans conduire à une diminution notable de la surface spécifique.

Les particules issues de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sont légèrement plus grosses, mais conduisent à une réduction significative du volume des plus petits micropores : elles sont donc supposées être ancrées plus profondément dans le réseau poreux. Pour FeSO_4 des particules jusqu'à 100 nm et la diminution la plus forte de la surface BET sont observées, les auteurs l'attribuent au fait

d'un bouchage de certains mésopores bloquant l'accès à la microporosité sous-jacente. Testés pour l'oxydation Fenton de l'acide orange 7, le catalyseur préparé à partir de FeSO_4 a conduit à la meilleure dégradation du colorant, mais celui issu de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à la meilleure minéralisation et à la plus faible perte de fer en solution. D'un autre côté ce dernier a subi la plus forte réduction de surface au cours de l'oxydation. Dans tous les cas, le catalyseur préparé à partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a montré un comportement intermédiaire.

Il faut enfin noter que l'état d'oxydation du fer dans le précurseur ne présume pas de son état d'oxydation une fois déposé : même en partant de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ le fer déposé se trouve à l'état d'oxydation (III) après traitement sous air à 200°C [Rey et coll., 2008], tandis que pour les différents précurseurs testés par Duarte et coll. (2013) (à base de Fe^{2+} ou de Fe^{3+}) tous les dépôts montrent à la fois les états d'oxydation +II et +III : pendant le traitement thermique sous atmosphère inerte, une réaction d'oxydo-réduction se produit entre le fer et la surface du charbon, où le métal se trouve réduit et la surface du charbon oxydée.

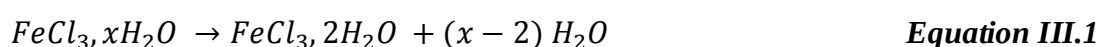
Dans notre cas, le fer se trouve au même état d'oxydation pour les deux précurseurs testés (+III) et le cuivre est à l'état (+II). Les produits utilisés, commercialisés par Sigma-Aldrich, ont les propriétés suivantes (tableau III.2) :

Tableau III.2. Propriétés des précurseurs de métaux.

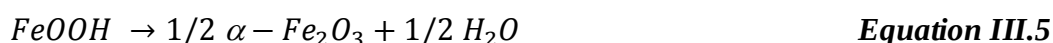
Précurseur	Chlorure de fer (III) anhydre	Nitrate de fer (III) nonahydraté	Nitrate de cuivre (II) trihydraté
Formule chimique	FeCl_3	$\text{FeN}_3\text{O}_9, 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuN}_2\text{O}_6, 3\text{H}_2\text{O}$
Pureté (%)	97%	$\geq 98\%$	$\geq 98\%$
Masse molaire (g.mol^{-1})	162,2	404,0	241,6

La **température de décomposition** du précurseur diffère selon la nature du métal et du contre-ion présent. Le mécanisme de décomposition des trois précurseurs étudiés a déjà fait l'objet de travaux dédiés :

- Kanungo et Mishra (1996) ont étudié la décomposition du *chlorure de fer polyhydraté* par ATG/ATD réalisée sous air avec différentes vitesses de montée en température. Après la fusion du solide autour de 35-40°C, deux grands pics endothermiques sont observés entre 60°C et 250°C. Le premier, dans la gamme de 120 à 180°C, s'accompagne de la perte d'environ quatre moles d'eau. Le second pic, situé entre 200°C et 255°C, conduit au dégagement de HCl et éventuellement à la perte d'eau résiduelle. Ils correspondent donc aux réactions suivantes (équations III.1 à III.3) :

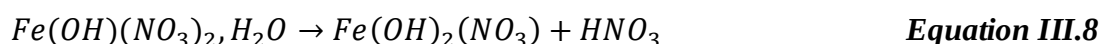
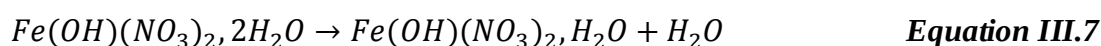
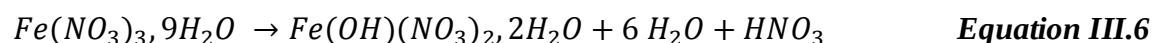


Du fait de la présence de vapeur d'eau, *FeOCl* anhydre n'est en fait pas formé. La montée en température de 300°C à 400°C s'accompagne de la décomposition de *FeOCl* hydraté en oxyhydroxyde de fer puis en oxyde de fer (III), avant qu'un palier de masse ne soit atteint (équations III.4 et III.5) :



Sous azote, les profils de décomposition sont indiqués comme similaires.

- Wieczorek-Ciurowa et Kozak (1999) ont effectué l'analyse thermique du *nitrate de fer nonahydraté* sous air : la figure III.1 présente les résultats de l'analyse ATG/ATD du précurseur réalisée avec une montée en température de 3°C.min⁻¹. Trois pics endothermiques peuvent être distingués : le premier s'étalant sur une large gamme de température [40°C-110°C] correspond à la fusion du solide, sa déshydratation partielle (6 moles d'eau) avec dégagement de HNO₃ (une perte en masse totale de l'ordre de 40%); les deux autres se produisent dans des gammes beaucoup plus étroites de température et à des valeurs très proches : autour de 150°C et 155°C respectivement. Ils correspondent à la décomposition d'espèces intermédiaires, *Fe(OH)(NO₃)₂* hydratés et *Fe(OH)₂(NO₃)*, pour former l'oxyhydroxyde de fer (avec une perte en masse totale de l'ordre de 35%). Les réactions suivantes sont donc associées à ces différents événements thermiques (équations III.6 à III.9) :



Entre 170°C et 320°C, la déshydroxylation très lente de FeOOH conduit à la formation de l'oxyde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite).

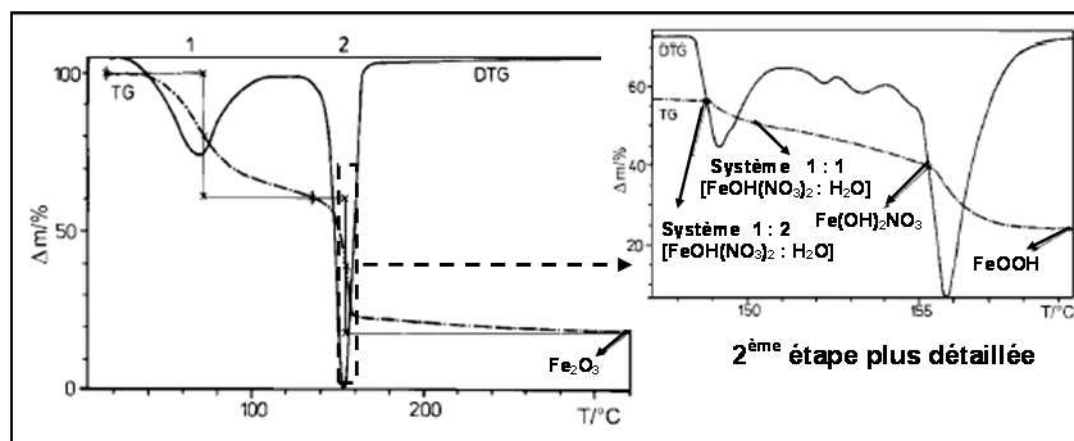
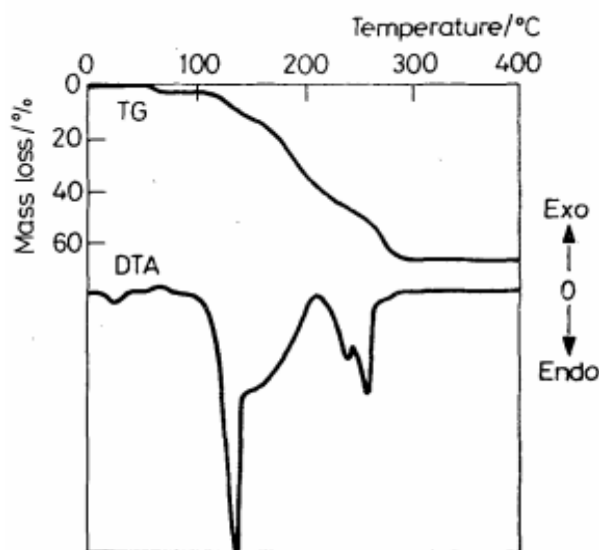
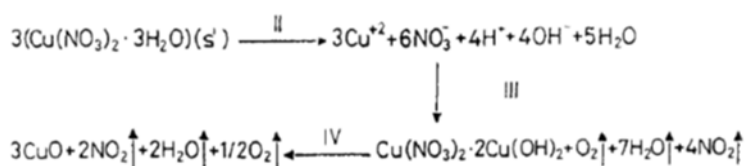


Figure III.1. Diagramme de décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ [Wieczorek-Ciurowa et Kozak, 1999].

- Mansour (1995) a étudié la décomposition du *nitrate de cuivre trihydraté* par ATG/ATD sous air, avec une montée en température de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. La décomposition du précurseur s'effectue en faisant apparaître quatre pics endothermiques avec des minima aux températures respectives de 50°C, 135°C, 160°C et 255°C (figure III.2.a). Le premier pic (sans perte de masse associée) est attribué à une transition de phase. Grâce à des analyses DRX et IR, l'auteur propose un schéma de décomposition pour les événements thermiques II à IV qui correspondent à une perte en masse totale de 67,5% et à la formation de CuO (figure III.2.b).



(a)

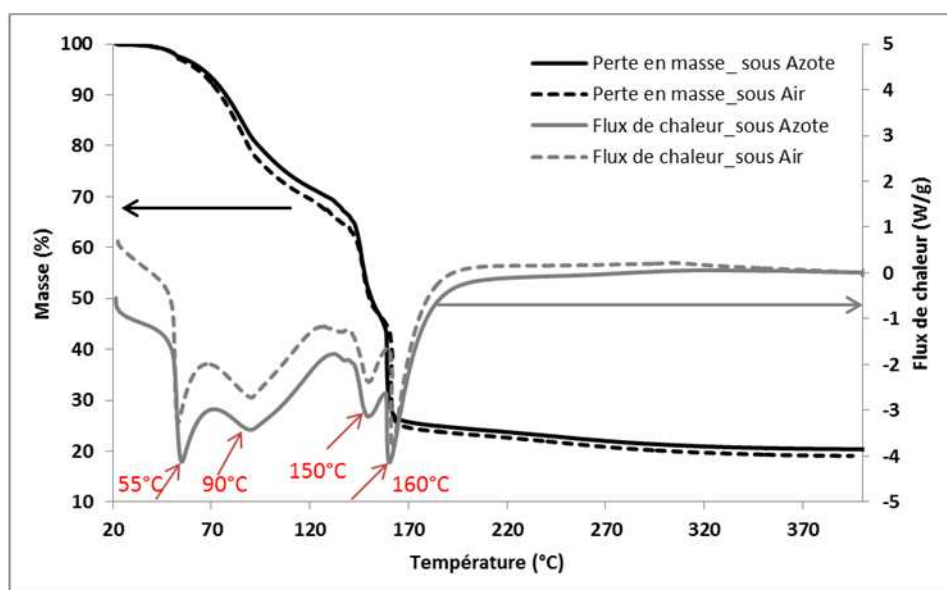


(b)

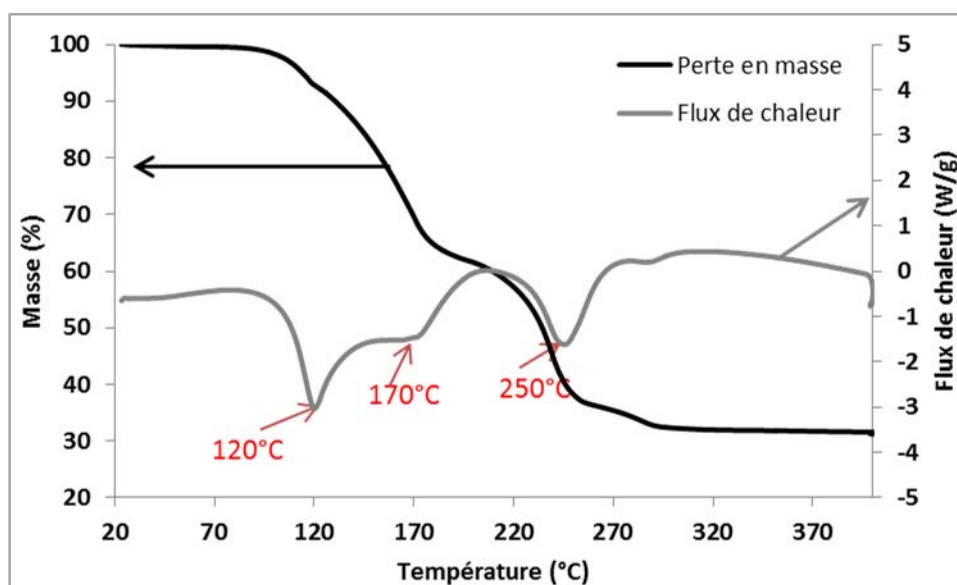
Figure III.2. Décomposition thermique de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
[Mansour, 1995] : (a) thermogramme, (b) schéma de décomposition proposé.

Pour s'assurer des températures de décomposition sous atmosphère inerte des deux derniers précurseurs ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), leurs analyses thermiques ont été aussi effectuées sous azote, en utilisant une montée en température de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Sur la figure III.3.a sont comparées ainsi les ATG/ATD de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sous air et sous azote : on retrouve sous air un diagramme similaire à celui de Wieczorek-Ciurowa et Kozak (1999), avec juste des pics différenciés dans la zone $[40^\circ\text{C}-110^\circ\text{C}]$ correspondant à différents événements thermiques. Sous azote, la décomposition du précurseur est quasiment identique.



(a)



(b)

Figure III.3. Diagrammes de décomposition thermique de (a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sous air et azote, (b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous azote.

Pour $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ décomposé sous N_2 , figure III.3.b, on ne retrouve pas le premier pic à 50°C mentionné par Mansour (1995). Les trois pics suivants sont bien visibles à des extrema légèrement différents. Une perte en masse totale de 68,8% est mesurée au dernier palier, correspondant bien à la formation de CuO (67%).

On peut donc considérer que $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est entièrement décomposé à 160°C (d'abord en oxyhydroxyde), tandis que pour $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ une température supérieure semble requise : de l'ordre de $250\text{-}300^\circ\text{C}$.

Par la suite, nous utiliserons le préfixe « N_ » pour indiquer un catalyseur préparé à partir de nitrate et le préfixe « Cl_ » pour celui synthétisé à partir de chlorure.

1.2. Imprégnation

La première étape de préparation de nos catalyseurs est l'imprégnation en voie humide. Elle consiste en la mise en contact du charbon avec la solution contenant le précurseur métallique pendant un temps donné. L'imprégnation peut être mise en œuvre de deux façons selon la quantité de solution contenant le précurseur employée : soit **en excès de solution** en immergeant le charbon dans un volume de solution largement supérieur au volume poreux, soit **à humidité naissante** (ou encore nommée « à sec ») en introduisant un volume de solution d'imprégnation égal (ou très légèrement supérieur) au volume poreux. Lorsque la solution de précurseur est mise en large excès, le solvant peut être ensuite évaporé ou la solution filtrée après équilibre d'adsorption [Toebes et coll., 2001 ; Bitter et de Jong, 2009]. Dans le premier cas (évaporation), un mécanisme de type diffusionnel se met en place et le risque est de retrouver le précurseur principalement en périphérie (catalyseur de type « coquille d'œuf »). Dans le second cas (filtration), la quantité fixée dépend de la capacité d'adsorption du charbon en ion métallique (fonction également du pH de la solution, déterminant la charge de surface du charbon). On parle alors de fixation par « **échange d'ions** ». Pour fixer le maximum de précurseur, il faut donc utiliser une solution de concentration correspondant au palier de l'isotherme et un temps de contact suffisant [Hu et coll., 1999], sinon on prend le risque de ne pas maîtriser *a priori* la quantité d'éléments déposés. La quantité de métal déposée reste quand même limitée car une adsorption multicouche n'est pas possible, à moins de réaliser des imprégnations successives avec calcination intermédiaire. Cette imprégnation par échange d'ions est souvent utilisée pour la préparation de catalyseurs à faibles teneurs en métal et lorsqu'une dispersion élevée est désirée [Pinna, 1998].

L'imprégnation à humidité naissante correspond à un mécanisme de type capillaire, où l'on « force » la teneur en élément à déposer. Au moment de la mise en contact avec le support sec, la solution contenant le précurseur dissous pénètre dans les pores et chasse l'air initialement présent. Ses limitations tiennent à la solubilité du précurseur métallique (impliquant des imprégnations successives si une teneur élevée en métal est visée) et à une dispersion généralement plus faible [Perego et Villa, 1997].

Ces deux voies d'imprégnation ont été utilisées pour le dépôt de métaux de transition, par exemple :

- échange d'ions par Baricot et coll. (2007) et Martínez et coll. (2011) pour Fe/CA, par Hu et coll. (1999) et Martínez et coll. (2009) pour Cu/CA,
- humidité naissante par Quintanilla et coll. (2007) et Duarte et coll. (2013) pour Fe/CA, par Molina-Sabio et coll. (1994) pour Cu-Cr/CA.

Elles ont également été testées dans ce travail, mais finalement la seconde a été retenue car permettant de bien mieux maîtriser la teneur du dépôt et donc ensuite d'effectuer plus facilement des comparaisons entre les différents catalyseurs.

Le protocole utilisé a consisté à mettre en contact, à température ambiante, 10 g de charbon actif avec un volume de solution ferrique ou cuivrique équivalent à 110% du volume poreux du charbon : soit $6,05 \text{ cm}^3$ de solution de précurseur pour 10g de CA Merck, de volume poreux $0,55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La teneur en fer ou cuivre visée étant de 5% massique, cela correspond à des concentrations respectives de 239,7, 597,8 et $314,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{solution}}$, pour le chlorure de fer anhydre, le nitrate de fer nonahydraté et le nitrate de cuivre trihydraté. Ces valeurs sont bien en-deçà de la solubilité de ces sels à 20°C : respectivement 919, 1368 et 1659 g pour 1 kg d'eau [Handbook of Chemistry and Physics, 2014]. La solution est ajoutée très lentement sur le charbon qui est constamment remué à l'aide d'une spatule pendant une heure avant d'être séché.

1.3. Séchage et calcination

Après imprégnation, les solides sont séchés à l'étuve pendant 12 h à 110°C . Cette opération a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant (ici l'eau) contenu dans le solide humide.

Pour la plupart des catalyseurs que nous avons élaborés, la préparation s'est terminée par l'étape de calcination, réalisée sous air ou sous atmosphère inerte, normalement à une température permettant d'assurer la décomposition du précurseur en oxyde. Cependant l'utilisation du charbon comme « support » limite fortement les températures maximales

admissibles sous air du fait de sa combustion. C'est d'autant plus vrai en présence de métal : Zazo et coll. (2009) ont ainsi montré par ATG que si leur charbon était stable jusqu'à 550°C sous air, sa combustion démarrait à 350°C lorsqu'il était imprégné à 4% de fer (en utilisant $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Ces auteurs ont par ailleurs étudié l'influence de la température de calcination, réalisée sous air entre 150°C et 300°C, sur l'efficacité de leur catalyseur en oxydation Fenton. Les catalyseurs obtenus à plus haute température sont plus efficaces pour décomposer H_2O_2 en radicaux, conduisant à une meilleure dégradation du phénol et du COT. Ces meilleures performances seraient dues à l'augmentation des groupements oxygénés de surface et à la modification de leur répartition (entre groupes lactones et acides carboxyliques), conduisant à une meilleure dispersion de métal et inhibant la décomposition de H_2O_2 en H_2O et O_2 . Hu et coll. (1999) ont quant à eux observé un effet de la température de calcination – réalisée sous azote – surtout sur la nature du dépôt formé : ils ont obtenu uniquement du Cu^0 à 550°C et des oxydes à des températures inférieures (350°C et 450°C). Par contre, cela n'a que peu affecté l'efficacité de leur catalyseur lors du traitement par oxydation à l'air humide d'effluents d'imprimerie et de teinture.

Au début de ce travail, les limitations du matériel disponible pour réaliser nos catalyseurs (four statique) nous ont conduits à travailler à faible température (200°C) pour protéger le charbon actif : ceci constitue la méthode « A ». Pour le CA Merck imprégné de nitrate de fer ou de cuivre, une calcination sous air à 350°C avait en effet conduit à n'obtenir que des cendres, tandis qu'à 250°C la perte en masse par rapport à la masse de CA avant dépôt atteignait jusqu'à 10%. Par la suite, l'acquisition d'un four à moufle pouvant travailler sous balayage d'azote nous a permis d'utiliser une température plus élevée : 350°C (méthode « B »). Dans le premier cas, il s'agissait aussi de reproduire le protocole proposé par Quintanilla et coll. (2007), dont le catalyseur Fe/CA avait donné d'excellents résultats en oxydation à l'air par rapport au charbon d'origine. Les auteurs avaient préparé leur catalyseur à partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et il est possible que pour les deux autres précurseurs que nous avons étudiés (FeCl_3 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), la température de 200°C ait été trop faible pour assurer leur décomposition totale en hydroxyde et oxyde (cf. § 1.1.2.). Les protocoles de ces deux méthodes sont détaillés ci-dessous :

Méthode « A » sous air : montée en température jusqu'à 200°C pendant 2 heures (la 1^e heure avec une rampe de 0,67°C.min⁻¹ et la 2^e heure à 1,67°C.min⁻¹), suivie d'un palier de 4 heures à 200°C.

Méthode « B » sous atmosphère inerte (sous azote) : montée en température jusqu'à 350°C pendant 220 min avec une rampe de 1,5°C.min⁻¹, suivie d'un palier de 4 heures à 350°C. La vitesse de montée en température est donc proche de celle du protocole A.

Par la suite, nous adjoindrons les suffixes « _A » ou « _B » au nom du catalyseur selon la procédure de calcination qu'il a subie.

1.4. Réduction (catalyseur « Fe⁰@Fe₃O₄/M »)

A partir du catalyseur préparé avec le nitrate de fer et calciné selon la méthode B, nous avons synthétisé un nouveau catalyseur contenant cette fois le fer à l'état réduit, que nous nommerons « Fe⁰@Fe₃O₄/M » suite à son analyse par DRX (cf. § 2.4.).

La réduction a été effectuée sous hydrogène par M. Pierre ALPHONSE au CIRIMAT Toulouse, en utilisant un réacteur tubulaire en pyrex de diamètre 30 mm, équipé d'un thermocouple qui plonge dans la poudre. Le protocole correspondant est décrit ci-après. Tout d'abord, le catalyseur est chauffé jusqu'à 400°C sous flux d'hydrogène pur, en utilisant un débit de 100 mL.min⁻¹ et une montée en température de 5°C.min⁻¹. Un palier à cette température est maintenu pendant une heure. Le catalyseur est ensuite refroidi sous hydrogène. Après retour à la température ambiante, l'hydrogène est remplacé par de l'argon. Le réacteur est maintenu pendant 24 h sous flux d'argon avec un débit de 40 mL.min⁻¹. Pour éviter une violente réoxydation du catalyseur au contact de l'air, on augmente ensuite graduellement la concentration d'oxygène dans le gaz de balayage. Toujours à température ambiante, on introduit d'abord 0,5% vol d'oxygène dans de l'argon avec un débit réajusté à 100 mL.min⁻¹. Cette introduction entraîne presque immédiatement une augmentation de la température du catalyseur de 25°C à 40°C, signe d'une réoxydation partielle. Au bout de 20 min, la température étant revenue à 25°C, la concentration en oxygène est augmentée à 1% vol. De nouveau, la température augmente mais jusqu'à 30°C seulement cette fois-ci. Après 10 min, la température étant revenue à 25°C, la concentration en oxygène est encore une fois augmentée à 2%, sans provoquer alors de variation de température.

La concentration en oxygène est enfin progressivement augmentée jusqu'à 20%. Comme on pourra le voir au paragraphe 2.3, cette procédure permet de passiver juste en surface les nanoparticules de fer métallique.

Pour déterminer la température nécessaire à la réduction de l'oxyde de fer, une réduction programmée en température (sous H₂) du catalyseur N_Fe/M_B a été préalablement effectuée (cf. chapitre II, § 1.2.8). La figure III.4.a montre l'évolution du signal TCD en fonction de la température, faisant apparaître un pic majeur de réduction autour de 400°C et un second pic

autour de 500°C. La réduction de l'hématite Fe_2O_3 (dépôt obtenu sur N_Fe/M_B, cf. § 2.4) s'effectue en plusieurs étapes, d'abord vers la magnétite Fe_3O_4 , puis la wustite FeO jusqu'à Fe^0 . En l'absence de support ces transformations se déroulent autour de 350-400°C. Même si cela n'a pas été ici confirmé par analyse DRX, il semblerait d'après les conclusions de la littérature que le premier pic observé corresponde à la transformation de l'hématite en magnétite et le second à la suite de réductions successives, la wustite étant peu stable [Prinsloo et coll., 2001 ; Castro et coll., 2009]. Cependant en utilisant un traitement sous hydrogène à 400°C pendant 3 heures, Messele et coll. (2015) ont réduit leur dépôt de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 en Fe^0 . Nous avons donc adopté la même température et effectué ensuite une nouvelle analyse par RTP- H_2 du catalyseur obtenu (figure III.4.b) : en dehors d'un faible épaulement autour de 300°C, on n'observe plus de pics marqués, la quantité d'hydrogène consommée – correspondant probablement à la réduction de la surface du charbon – étant aussi plus faible qu'avant le traitement réducteur, sachant que pour la seconde analyse le double de masse de catalyseur a été utilisé. Il semblerait donc que grâce au protocole adopté la réoxydation des particules soit effectivement faible.

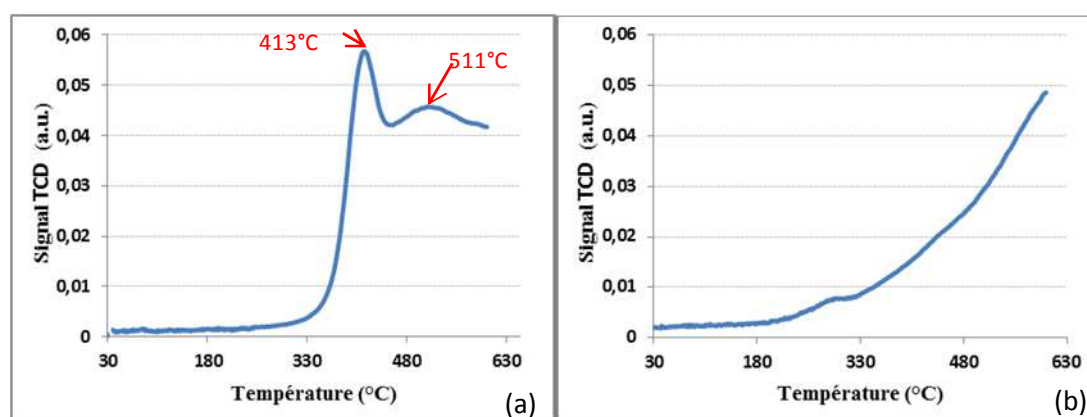


Figure III.4. RTP- H_2 du catalyseur N_Fe/M_B (a) avant et (b) après réduction sous hydrogène à 400°C (et passivation de surface).

2. Caractérisation des catalyseurs

Les propriétés physico-chimiques de ces différents catalyseurs ont été ensuite caractérisées, à savoir : leurs propriétés texturales, leur teneur en métal globale et locale, la nature des phases déposées, la dispersion des nanoparticules et la quantité de fonctions de surface.

2.1. Propriétés texturales (porosimétrie à gaz)

Dans un premier temps, nous avons mesuré la surface spécifique et la distribution de porosité des catalyseurs pour évaluer les modifications résultant du dépôt métallique et déterminer sa localisation dans la structure poreuse. Le tableau III.3 regroupe les propriétés texturales des différents catalyseurs préparés.

Les trois premières lignes de ce tableau, correspondant au chlorure de fer et à la méthode de calcination à basse température, montrent comme attendu une diminution de la porosité (à la fois dans les domaines micro et méso) en fonction de la quantité de métal déposée. Cette diminution est ici pratiquement linéaire si l'on se réfère à la quantité théoriquement déposée avec une pente plus marquée pour la microporosité, qui décroît (comme la surface spécifique) d'environ 8% par % de métal fixé.

Tableau III.3. Propriétés texturales des catalyseurs.

Nom du catalyseur ^a	Teneur théorique en métal (% massique)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux ^b (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux ^b (cm ³ .g ⁻¹)
M (support) Merck		959	0,38	0,17
Cl_Fe1/M_A	1,7	827	0,33	0,15
Cl_Fe2/M_A	3,6	695	0,28	0,14
Cl_Fe3/M_A	5,3	555	0,22	0,12
N_Fe/M_A	5	925	0,36	0,15
N_Fe/M_B	5	868	0,34	0,13
N_Cu/M_A	5	920	0,35	0,17
N_Cu/M_B	5	862	0,34	0,15
Fe⁰@Fe₃O₄/M	5	970	0,31	0,34

^a préfixe « N_ » ou « Cl_ » pour indiquer la nature du précurseur (nitrate ou chlorure), suffixe « _A » ou « _B » pour la méthode de calcination, ^b volume microporeux calculé d'après le modèle de Horvath et Kawazoe (1983), volume mésoporeux calculé d'après le modèle de Barrett, Joyner et Halenda (1951).

L'influence de la nature du précurseur sur les propriétés du charbon actif imprégné de fer est notable. En comparant Cl_Fe3/M_A et N_Fe/M_A (à même teneur théorique de fer, autour de 5%, et même protocole de calcination), on constate que le chlorure de fer a conduit à une diminution beaucoup plus importante de la surface spécifique (plus de 40% de réduction) que le précurseur nitrate (4% seulement). Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de comparaison relative à ces deux précurseurs pour le charbon actif, mais les

travaux de Rubaskov et coll. (1972) indiquent - avec la silice comme support - une plus faible dispersion pour FeCl_3 que pour $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, attribuée à la température plus élevée de décomposition de ce précurseur [Topsoe et coll., 2013]. Cette moins bonne dispersion explique sûrement le blocage plus prononcé de la porosité avec FeCl_3 .

Par contre, des résultats très proches ont été obtenus pour les deux nitrates (fer et cuivre) quelle que soit la méthode de calcination ; seule la mésoporosité est à peine plus faible avec le dépôt de fer. Pour ces précurseurs, le protocole de calcination B à plus haute température diminue de nouveau légèrement plus la surface spécifique (10% de perte pour N_Fe/M_B contre 4% pour N_Fe/M_A). Les faibles variations de microporosité associées font penser que ces dépôts se situeraient plutôt dans les mésopores. La légère réduction des micropores pourrait être alors due aux NO_x dégagés lors de la décomposition des précurseurs nitrate, qui conduiraient à l'élargissement de ces pores en gazéifiant leur paroi, et ce d'autant plus que la température est élevée [Duarte et coll., 2013].

Après réduction à 400°C (catalyseur « $\text{Fe}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$ »), le charbon N_Fe/M_B a vu sa mésoporosité augmenter très largement (par un facteur 2,6) sans réduction très significative de sa microporosité. Ce traitement à haute température sous hydrogène a donc créé de la porosité en gazéifiant partiellement le charbon, ce qui explique une partie de la consommation d'hydrogène observée lors de la RTP- H_2 . Ce phénomène avait déjà été observé par Baricot (2007) sur le CA Merck.

Enfin pour le charbon F22, le dépôt de fer réalisé de façon identique au catalyseur N_Fe/M_B a conduit à une réduction beaucoup plus importante de la surface spécifique : de 955 à $755 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, le volume microporeux passant de 0,41 à $0,24 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et le volume mésoporeux de 0,11 à $0,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ces modifications des propriétés texturales semblent indiquer un dépôt localisé plutôt dans la microporosité et également un élargissement des plus petits pores.

2.2. Teneur globale en métaux (ICP-AES)

La teneur globale en métaux de chacun des catalyseurs préparés a été vérifiée par ICP-AES après combustion de la matière carbonée et dissolution par attaque acide des cendres. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau III.4. Teneur en métaux des catalyseurs.

Nom du catalyseur	Teneur théorique (% massique)	Teneur mesurée (% massique)
Cl_Fe1/M_A	1,7	1,3
Cl_Fe2/M_A	3,6	3,4
Cl_Fe3/M_A	5,3	4,7
N_Fe/M_A	5,0	4,2
N_Fe/M_B	5,0	4,3 ± 0,05
N_Cu/M_A	5,0	4,2
N_Cu/M_B	5,0	4,0 ± 0,1

Pour l'ensemble des catalyseurs, on constate que la teneur en métal mesurée est un peu inférieure à celle attendue d'après la quantité introduite dans la préparation. Cette tendance systématique s'explique par la difficulté à dissoudre les cendres lors de l'attaque acide, un faible résidu solide étant toujours obtenu, nécessitant une étape de filtration avant l'analyse ICP-AES. De façon un peu surprenante par rapport à la lixiviation significative mentionnée dans les études précédentes, cette dissolution s'est révélée d'autant plus difficile pour les cendres riches en cuivre, qui ont nécessité une deuxième minéralisation pour réduire au maximum les insolubles. On ne peut pas aussi complètement exclure le fait d'avoir utilisé un léger excès de solution de précurseur lors de l'imprégnation pour expliquer ces différences entre teneur théorique et mesurée.

Pour deux des catalyseurs (N_Fe/M_B et N_Cu/M_B), l'analyse a été effectuée sur trois échantillons distincts (0,5 g chacun) du même lot (10 g) : l'écart maximal entre ces mesures n'a pas excédé 5%, montrant que la solution de précurseur s'est bien répartie dans tout le volume de charbon lors de l'imprégnation.

2.3. Analyse élémentaire locale » par microsonde (MEB/EDX)

Pour vérifier l'homogénéité du dépôt à l'échelle de la particule, des analyses par microsonde à dispersion d'énergie de rayons X ont été réalisées en surface et sur des coupes de grains pour les catalyseurs N_Fe/M_B et N_Cu/M_B. Rappelons qu'elles intègrent une profondeur de l'ordre du micron (épaisseur de pénétration des électrons incidents). Même si les valeurs « locales » de teneur en élément doivent être ici considérées avec précaution du fait des défauts de surface (aspérités, pores), cela donne quand même une bonne idée de la répartition du métal. La figure III.5 montre les clichés MEB des grains coupés et l'analyse EDX de quelques régions en surface et sur la section.

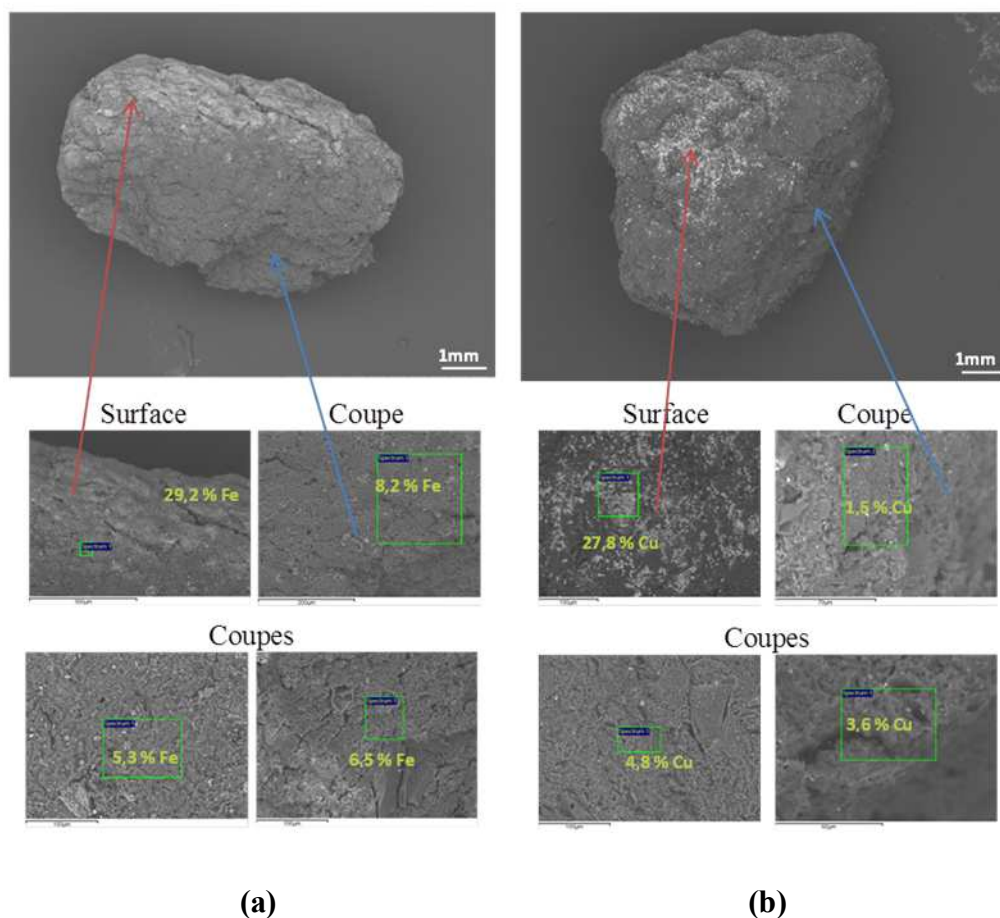


Figure III.5. Images MEB et analyses EDX (en surface et sur une coupe) d'un grain, et deux coupes de deux autres grains de (a) N_Fe/M_B et (b) N_Cu/M_B.

Elle fait apparaître plusieurs zones étendues de dépôt en surface, très probablement liées à l'excès de volume de solution utilisé lors de l'imprégnation. Malgré tout, on retrouve bien l'ordre de grandeur attendu pour la teneur en métal lorsque l'on pénètre dans le grain, avec des valeurs de 2 à 8%.

Des cartographies X ont aussi été réalisées sur des brisures de grains disposées aléatoirement sur une pastille carbone ou incluses dans la résine et découpées par ultramicrotomie (limitant les défauts de surface). Quelques-uns des rapports sont fournis en annexe III.1. Ils montrent que le métal déposé est bien présent partout (alors que l'on n'en retrouve pas de traces sur le charbon vierge à la résolution de l'appareil), avec par exemple pour le catalyseur N_Fe/M_B des teneurs moyennes en fer sur $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ variant entre 3 et 17% selon la zone examinée et pour le catalyseur N_Cu/M_B des teneurs en Cu entre 6 et 9% au grossissement le plus élevé (zones de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$).

Tout ceci indique donc une répartition assez uniforme des dépôts à l'intérieur des particules. Cela diffère des observations de Rey et coll. (2008) qui avaient obtenu une distribution du métal plutôt de type « egg-yolk » pour le même précurseur et le même charbon (mais avec une calcination sous air à 200°C).

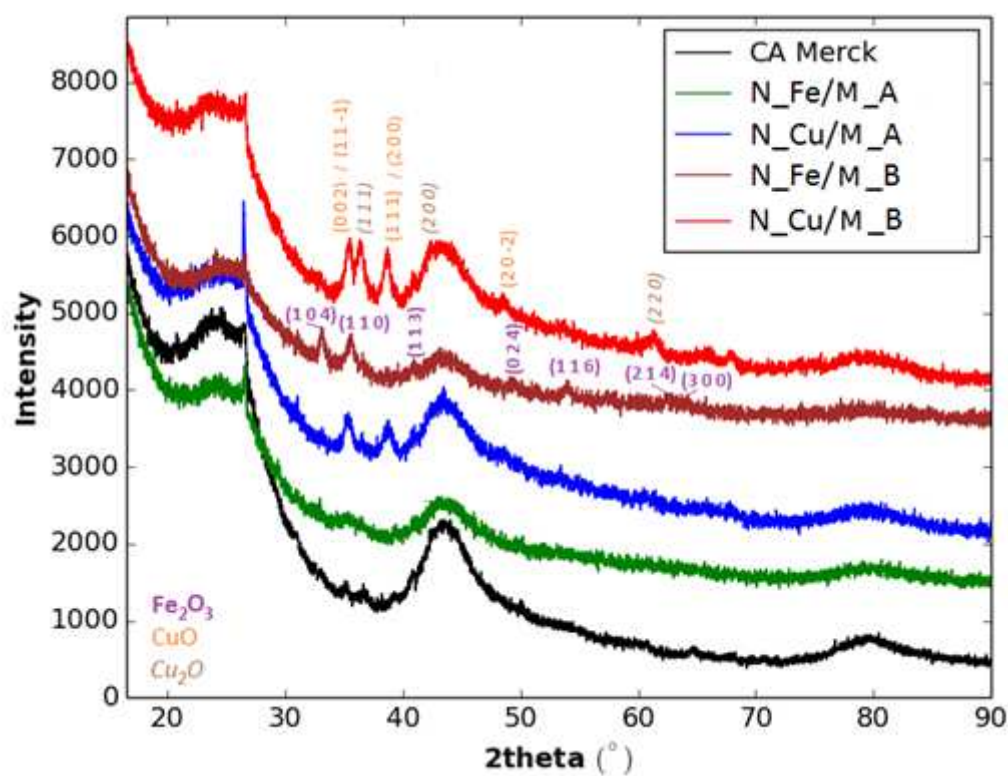
2.4. Nature du dépôt et dispersion (DRX)

Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur les catalyseurs de façon à identifier les phases déposées et estimer la taille moyenne des cristallites correspondantes.

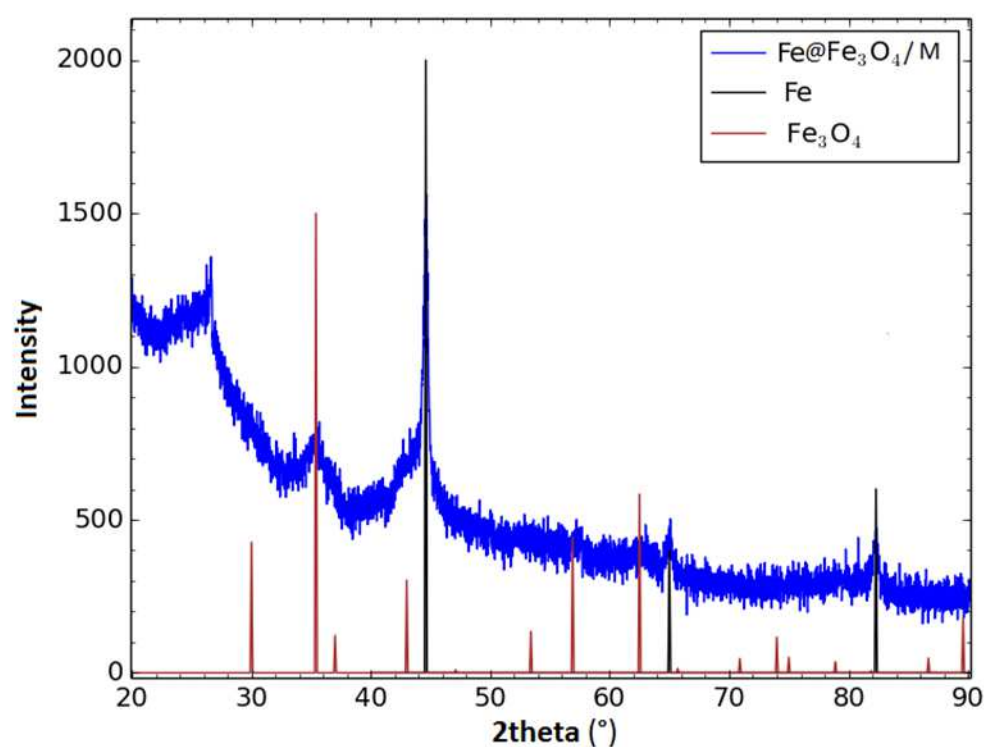
Les diffractogrammes du support et des catalyseurs préparés à partir des précurseurs nitrates, selon les deux méthodes de calcination, sont superposés sur la figure III.6.a. A l'exception du charbon Merck (calciné à 200°C ou non traité) (annexe III.2) et du catalyseur N_Fe/M_A (calciné à 200°C), ils font apparaître des pics coïncidant avec les raies caractéristiques d'oxydes métalliques (cf. annexe III.2 montrant la superposition des raies principales de ces oxydes aux diffractogrammes). Concernant le N_Fe/M_A, cette absence de pic pourrait s'expliquer par une faible cristallinité du dépôt ou une taille des nanoparticules inférieure à quelques nanomètres, conduisant à un élargissement des pics tel qu'ils ne soient plus visibles. N_Fe/M_B (calciné à 350°C) est constitué principalement de particules d'hématite Fe_2O_3 déposées sur le charbon, comme attendu d'après l'ATG du précurseur qui montre la formation de cette phase entre 170°C et 320°C (cf. § 1.1.2).

Le diffractogramme du catalyseur obtenu de façon analogue à ce dernier, mais sur le charbon F22 (N_Fe/Fe22_B), est montré en annexe III.2. Les pics caractéristiques de l'hématite sont à peine visibles, rendant peu sûre l'identification de cette phase. Par contre, on peut nettement observer la présence de fines inidentifiables, associées probablement aux cendres du charbon lui-même.

Cl_Fe3/M_A, un des catalyseurs préparés à partir du précurseur chlorure, a aussi été analysé par DRX, mais son diffractogramme n'a pas permis de détecter des pics coïncidant avec les raies caractéristiques d'oxydes métalliques (cf. annexe III.2). Une décomposition incomplète du précurseur est soupçonnée ici.



(a)



(b)

Figure III.6. Diffractogrammes X (a) du charbon Merck et des catalyseurs préparés à partir des précurseurs nitrate et juste calcinés (non réduits), (b) du catalyseur au fer réduit.

Quant aux catalyseurs imprégnés au cuivre (N_Cu/M_A et N_Cu/M_B), leurs diagrammes RX respectifs montrent un mélange de CuO et Cu₂O, plus riche en Cu₂O dans le cas du catalyseur calciné avec la méthode B. Cela est dû à la réduction partielle de CuO par la surface du charbon sous atmosphère inerte. On observe donc pour le nitrate de cuivre imprégné sur charbon une décomposition en oxyde dès 200°C, contrairement à ce que pouvait laisser présager l'ATG de ce précurseur seul. Néanmoins, Ryu et coll. (2004) ont également conclu à la formation de CuO dès 200°C pour ce même précurseur déposé sur des fibres de charbon actif, puis à la formation de Cu₂O entre 230°C et 255°C et à sa transformation en Cu à partir de 300°C. Dans notre cas, il semble que cette dernière réduction soit déplacée vers des températures supérieures. On pourra remarquer au chapitre IV (figure IV.8 a) qu'au potentiel où CuO et Cu₂O co-existent, on ne retrouve pour le fer que Fe₂O₃ comme oxyde.

Enfin, la figure III.6.b présente le spectre DRX du charbon N_Fe/M_B après réduction : il coïncide avec les phases Fe⁰ et Fe₃O₄ (magnétite) confirmant à la fois la réduction totale du métal sous hydrogène à 400°C et la passivation de surface suite à la lente réintroduction de l'oxygène (avec de larges raies pour Fe₃O₄ par rapport à celles de Fe).

Le diagramme RX du charbon ne pouvant être soustrait de celui des catalyseurs du fait des modifications de sa structure par le traitement thermique en présence de précurseur, l'estimation de la taille des cristallites (d_c) a été faite directement sur les diffractogrammes bruts : après soustraction de la ligne de base, une fonction pseudo-Voigt (ou lorentzienne) a été ajustée sur les pics principaux pour déterminer leur largeur intégrale β . Comme indiqué au chapitre II, l'élargissement de pics résulte en fait de plusieurs phénomènes : taille des grains, mais aussi déformations élastiques (micro-contraintes) et contribution instrumentale. Pour l'application de la formule de Scherrer (équation II.6), la largeur instrumentale a été soustraite de β , mais nous n'avons pas tenu compte de l'effet possible de micro-contraintes. Cela implique donc une sous-estimation de la taille des cristallites. Rappelons aussi que cette formule est surtout adaptée pour décrire une distribution monomodale de taille.

Le tableau III.5 indique la taille des cristallites ainsi obtenue et la raie (ou les raies) sur laquelle (lesquelles) le calcul a été fait. Il indique des valeurs relativement proches (autour de la dizaine de nanomètres) pour les catalyseurs préparés en utilisant les précurseurs nitrates. Pour le dépôt de cuivre, la méthode de calcination ne paraît pas avoir eu d'effet important sur la dispersion.

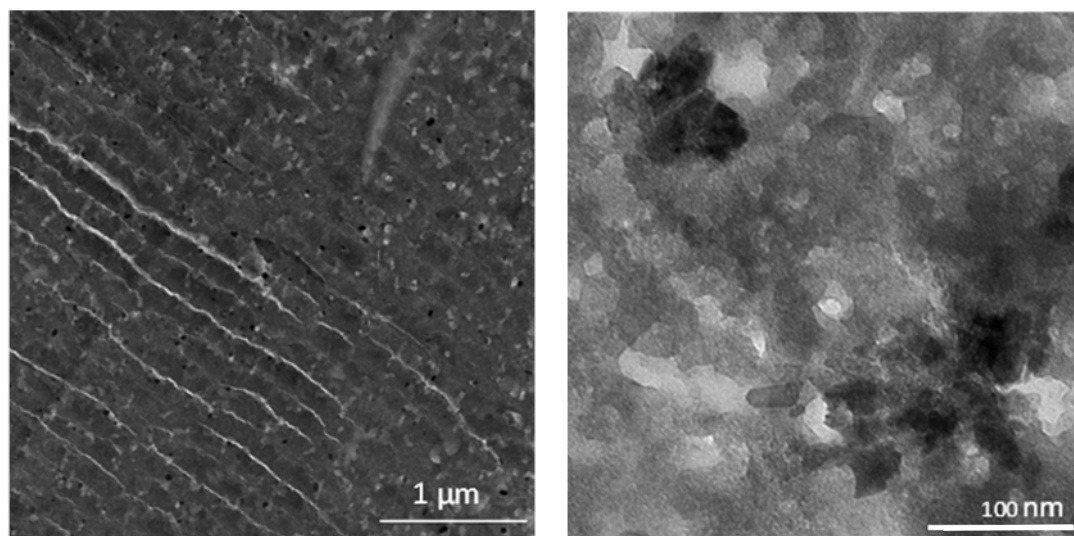
Tableau III.5. Taille des cristallites déposées, estimée d'après l'analyse DRX.

Nom du catalyseur	Taille moyenne de cristallite (nm)
Cl_Fe3/M_A	Pas de raie identifiée
N_Fe/M_A	Pas de raie identifiée
N_Fe/M_B	15 (Fe ₂ O ₃ , moyenne raies (104) et (110))
N_Cu/M_A	9 (CuO, raie (11 -1)) 17 (Cu ₂ O, raie (111))
N_Cu/M_B	12 (CuO, raie (11 -1)) 11 (Cu ₂ O, raie (111))
Fe ⁰ @Fe ₃ O ₄ /M	22 (Fe ⁰ , raie (110))

2.5. Observation des nanoparticules déposées (MET/EDX)

Après préparation par ultramicrotomie, les coupes de catalyseurs ont été observées au microscope électronique à transmission. Sur certaines zones, des analyses EDX ont été réalisées pour confirmer la différenciation chimique apparente, où les éléments les plus foncés à l'image correspondent au dépôt d'oxyde métallique. Les clichés MET sont présentés sur les figures III.7 à III.11, respectivement pour Cl_Fe3/M_A, N_Fe/M_A, N_Fe/M_B, Fe⁰@Fe₃O₄/M et N_Cu/M_B (les catalyseurs N_Cu/M_A et N_Cu/M_B présentant des dépôts assez similaires d'après la DRX, seul le dernier a été observé).

Concernant les catalyseurs à base de fer, les photographies du Cl_Fe3/M_A (figure III.7) font apparaître des dépôts assez grossiers avec des particules de l'ordre de 50 nm, individuelles ou sous la forme d'agrégats de quelques entités.

**Figure III.7.** Images MET de Cl_Fe3/M_A.

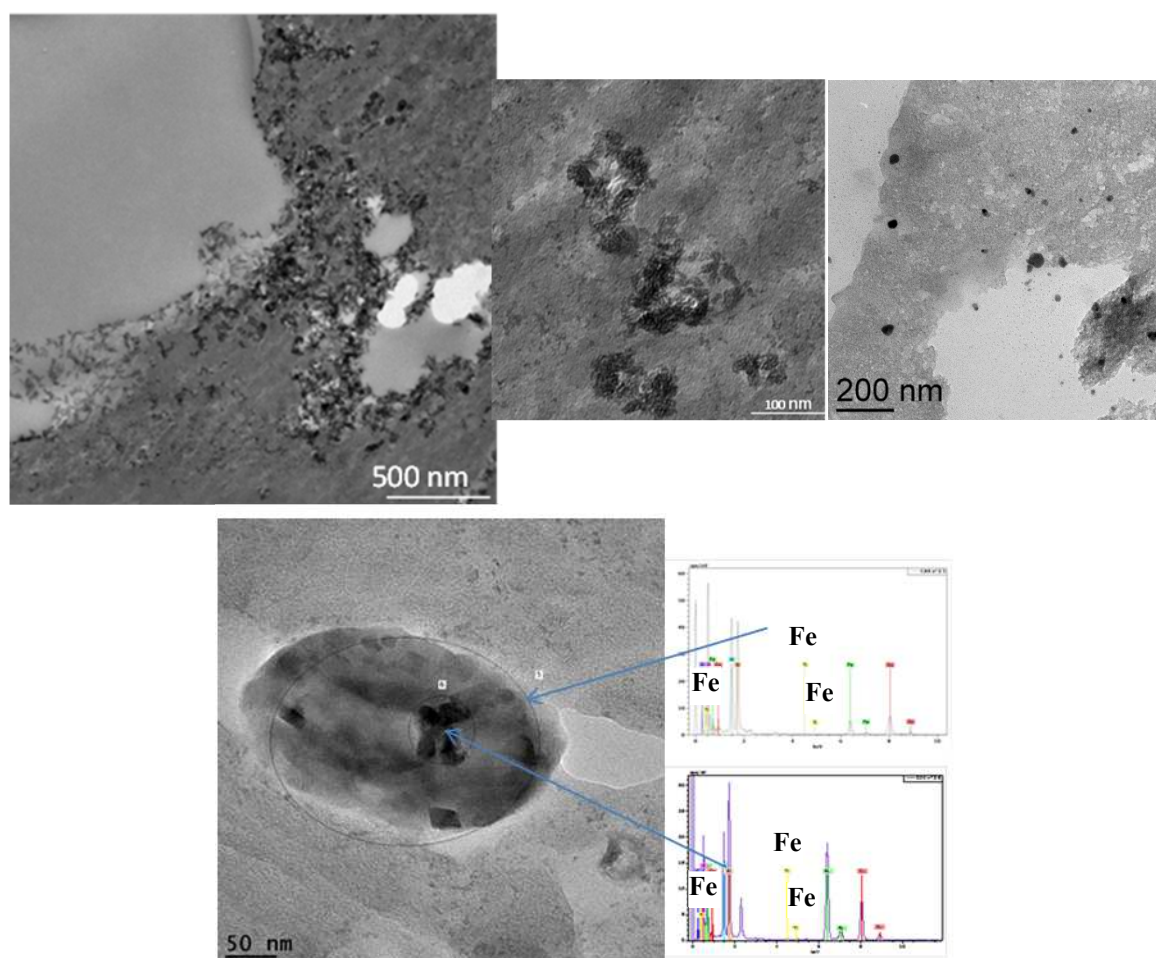


Figure III.8. Images MET de N_Fe/M_A (et spectres EDX de quelques zones)³.

Pour N_Fe/M_A nous pouvons remarquer la présence de nanoparticules, autour de 20 nm, le plus souvent sous forme d'amas (figure III.8). Le fait que ce dépôt ne soit pas visible à la DRX ne semble donc pas dû à une dispersion élevée. Quant à N_Fe/M_B, obtenu après calcination à plus haute température, ce catalyseur se distingue par une répartition plus homogène des nanoparticules d'oxyde de fer, de l'ordre de la dizaine de nm (figure III.9), en accord avec la valeur estimée par la formule de Scherrer. Même pour le précurseur nitrate de fer qui se décompose facilement, l'augmentation de la température de calcination de 200°C à 350°C apparaît donc avoir un effet bénéfique à la fois sur la structure du dépôt, son homogénéité et sa dispersion. Cela va dans le sens de ce qu'avaient conclu Zazo et coll. (2009) pour ce même précurseur.

³ Les pics de cuivre présents sur le spectre EDX correspondent à la grille sur laquelle est déposée la coupe correspondante.

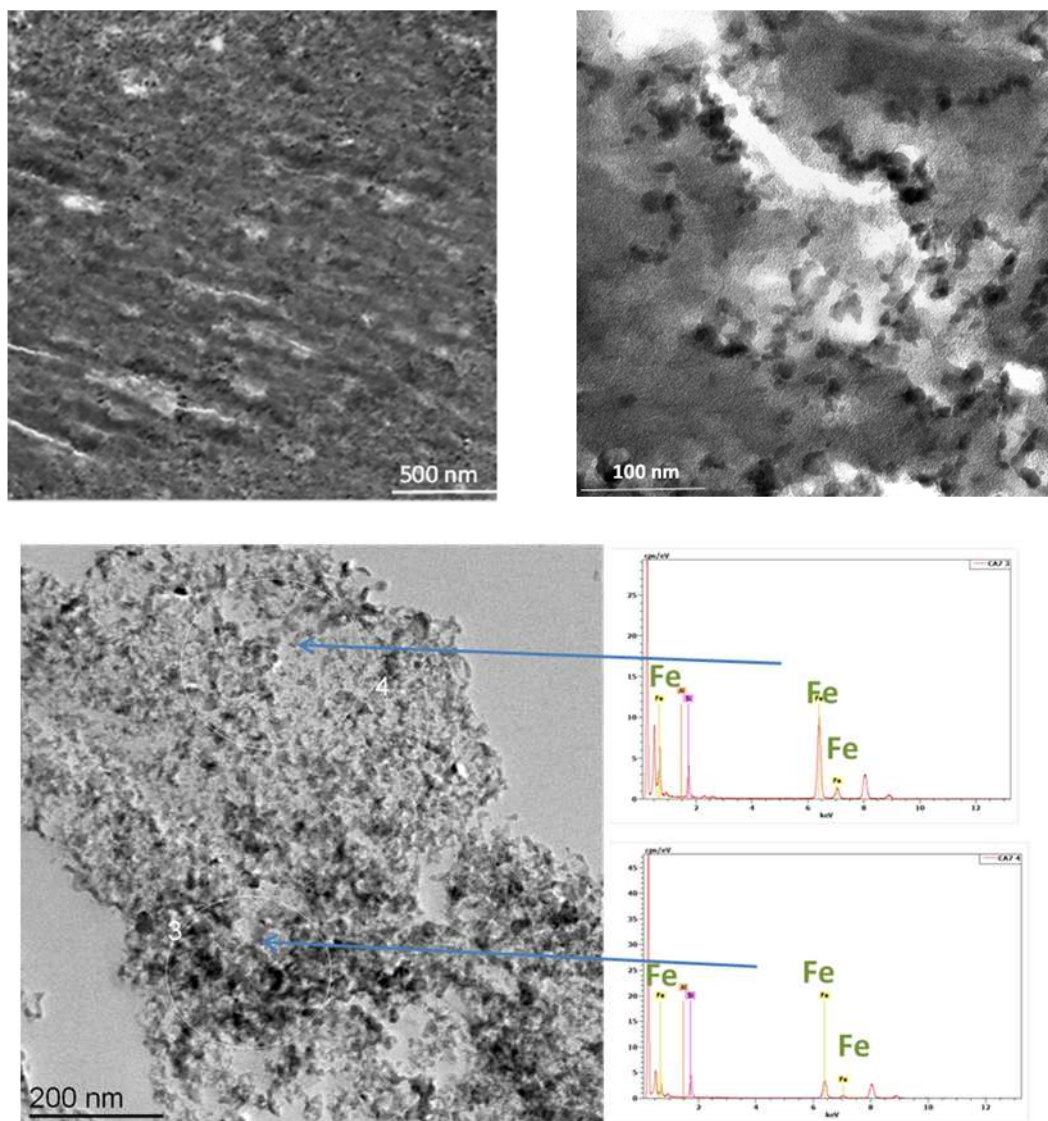


Figure III.9. Images MET de N_Fe/M_B (et spectres EDX de quelques zones).

Sur les images présentées sur la figure III.10 pour $\text{Fe}^0 @ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$, on peut voir des particules bien différenciées autour de 30 nm de diamètre, et qui présentent une structure cœur-coquille très nette. Le cœur correspond donc au fer métallique (diamètre estimé à environ 20 nm par la formule de Scherrer), et l'enveloppe à une couche de passivation composée de magnétite (cf. analyse DRX), résultant de la lente réintroduction de l'oxygène après la réduction.

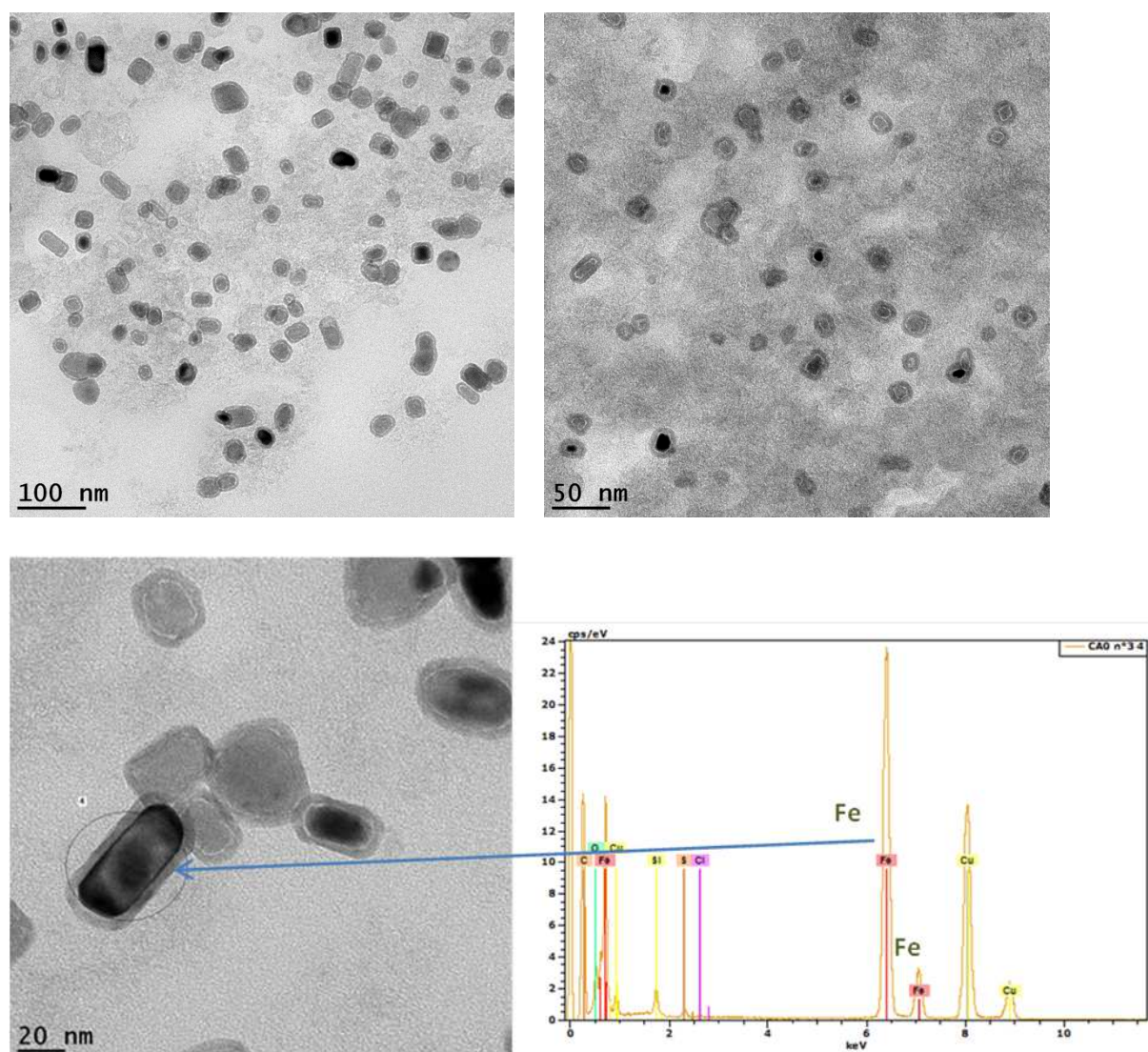


Figure III.10. Images MET de N_Fe/M_B après réduction (et spectre EDX d'une particule)².

Enfin, pour le catalyseur à base de cuivre préparé selon le protocole de calcination B, on retrouve bien comme pour le fer des nanoparticules individuelles entre 10 et 20 nm (figure III.11), et aussi quelques amas discrets. Une fois encore cela semble corroborer l'estimation de taille faite d'après la DRX.

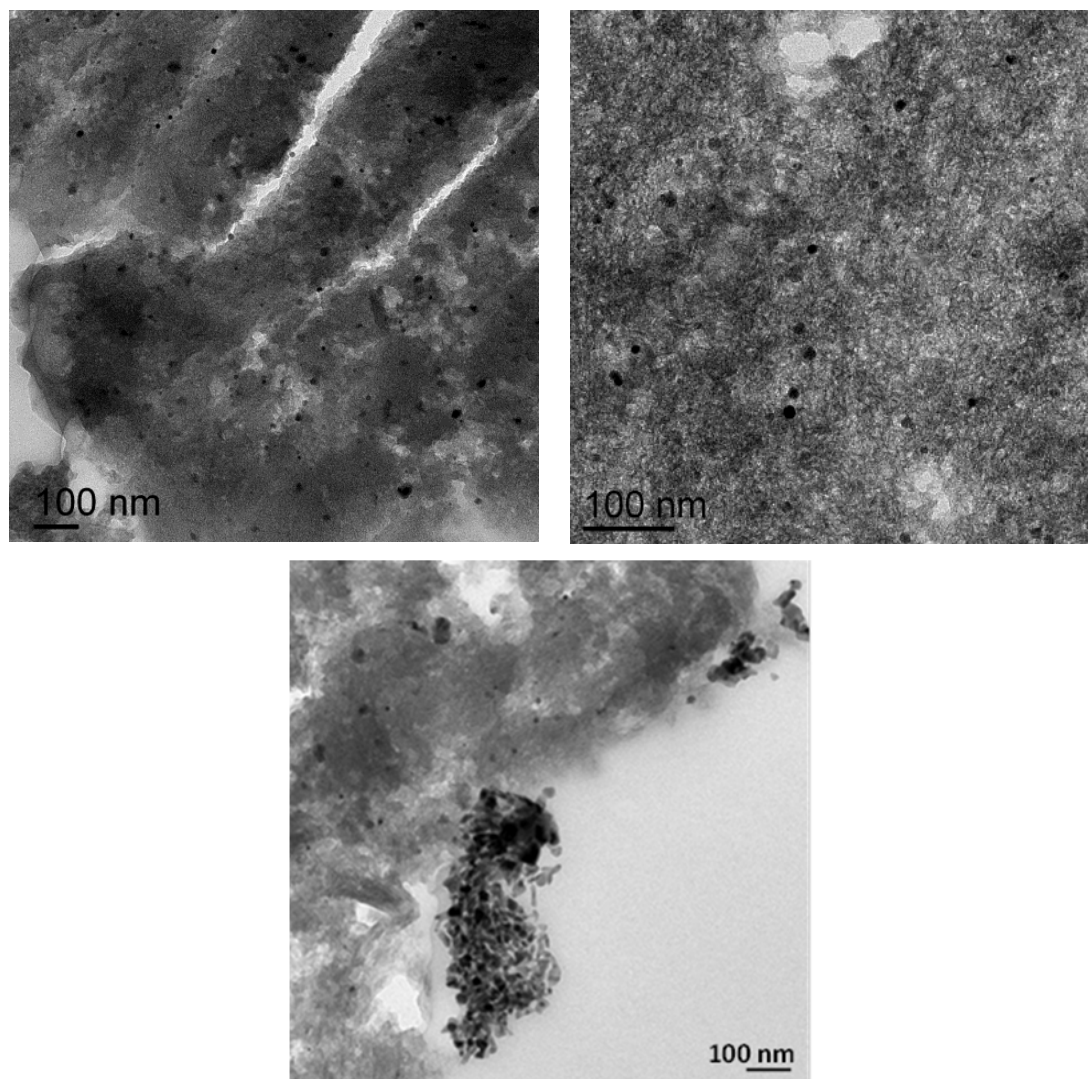


Figure III.11. Images MET de N_{Cu}/M_B.

Au vu des tailles obtenues (le plus souvent entre 10 et 50 nm), ces dépôts métalliques sur CA Merck doivent effectivement être localisés plutôt dans la mésoporosité.

2.6. Analyses des fonctions de surface (ATG, méthode de Boehm et pH_{PZC})

2.6.1. Analyse thermogravimétrique

Le suivi de la perte en masse des catalyseurs en fonction de la température permet d'évaluer (au moins qualitativement) comment évolue la distribution des fonctions oxygénées en surface du charbon suite au dépôt, car celles-ci se décomposent dans des domaines de température assez différents : par exemple les groupements carboxyliques aux plus basses températures (entre 150°C et 400°C) et les carbonyles, éthers et quinones aux plus hautes (> 700°C) [De la Puente et coll., 1997 ; Figueiredo et coll., 1999].

Les figures III.12 et III.13 représentent les thermogrammes (réalisés sous azote) du CA Merck et des catalyseurs à base de fer et de cuivre, respectivement.

Une première perte de masse est observée de la température ambiante jusqu'à 150°C, qui correspond à l'élimination de l'humidité. Le CA Merck et le catalyseur $\text{Fe}^0@Fe_3O_4/M$ se distinguent des autres par une perte en masse très faible (de 1,4 et 3,1% respectivement), alors qu'elle atteint jusqu'à 20% pour N_Fe/M_B . Il s'agit déjà d'un indicateur de la modification de surface du charbon par les dépôts et traitements thermiques : les catalyseurs préparés par simple calcination sont beaucoup plus hydrophiles que le support et la réduction opérée pour $\text{Fe}^0@Fe_3O_4/M$ modifie à nouveau ce caractère.

Entre 150°C et 400°C (domaine de décomposition des groupes carboxyliques), on observe en effet une perte en masse bien plus prononcée pour l'ensemble des catalyseurs juste calcinés par rapport au CA Merck (de 3 à 7 fois plus élevée). La différence observée entre Cl_Fe_3/M_A et N_Fe/M - méthode A ou B (4,2% contre 1,6-1,8%) pourrait être le signe d'une décomposition seulement partielle du précurseur chlorure lors de la calcination à 200°C. Compte-tenu de la masse de précurseur déposée par gramme de charbon, la réaction correspondant à la décomposition de l'oxychlorure de fer hydraté en oxyhydroxyde (et se produisant entre 300°C et 400°C), équation III.4, conduirait à une perte en masse de 2,9% si le métal se trouvait entièrement sous la première forme.

Cette décomposition partielle semble confirmée par l'analyse DRX qui n'a pas permis de détecter de pics coïncidant avec les raies caractéristiques d'oxydes métalliques. Le fait que l'on trouve également une perte en masse légèrement plus importante pour le catalyseur au cuivre calciné à 200°C par rapport à celui calciné à 350°C (alors que la différence est négligeable pour ceux préparés à partir du nitrate de fer) pourrait avoir la même origine. La DRX a montré dans les deux cas la présence d'oxyde, mais avec une proportion différente de CuO et Cu_2O . La formation plus importante de Cu_2O pour N_Cu/M_B devrait aussi s'accompagner d'une oxydation plus importante de la surface du CA et donc potentiellement de plus de fonctions oxygénées (dont des fonctions carboxyliques). Pour $\text{Fe}^0@Fe_3O_4/M$ enfin, on ne retrouve plus de perte de masse dans ce domaine : la réduction sous hydrogène aurait donc détruit les fonctions carboxyliques.

Le domaine de température 400°C-700°C est commun à la décomposition de plusieurs groupements de surface : lactones, phénols et anhydrides [Figueiredo et coll., 1999]. Ces fonctions seraient encore une fois plus nombreuses pour les catalyseurs juste calcinés que pour le CA Merck. $\text{Fe}^0@Fe_3O_4/M$ se comporte ici de façon similaire à N_Fe/M_B , avec même une perte légèrement supérieure : le traitement réducteur a donc dû transformer les

fonctions les plus acides en d'autres fonctions oxygénées. Dans cette zone encore, Cl_Fe3/M_A est celui qui perd le plus de masse. Même si la décomposition partielle de ce précurseur est vérifiée, la transformation de l'oxyhydroxyde de fer en oxyde ne suffirait pas ici à expliquer ces différences engendrant seulement une perte en masse supplémentaire de 0,74%. Cela suggérerait que l'utilisation du chlorure de fer entraînerait une modification plus importante des propriétés de surface du charbon que dans le cas du nitrate de fer.

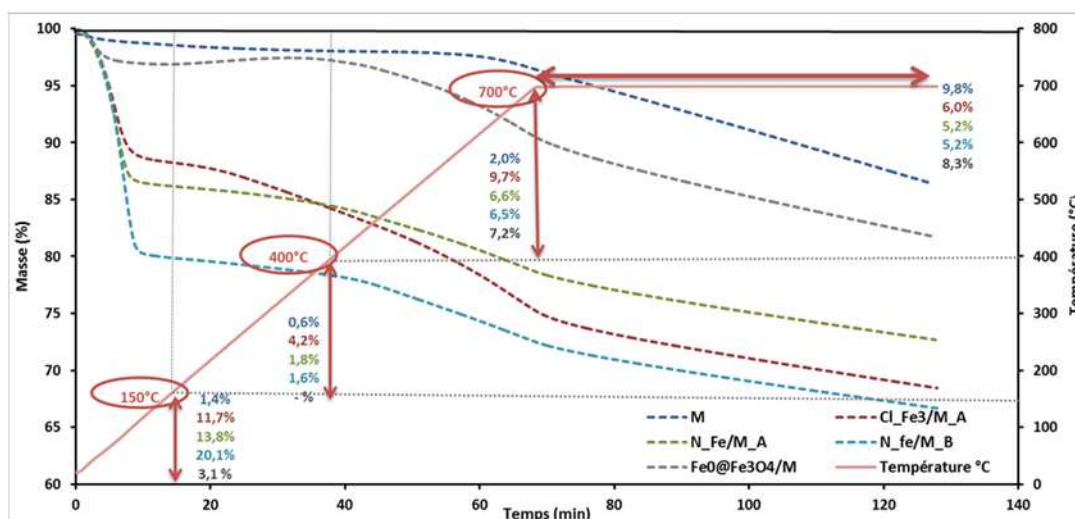


Figure III.12. ATG (sous N₂) du CA Merck et des charbons actifs imprégnés au fer.

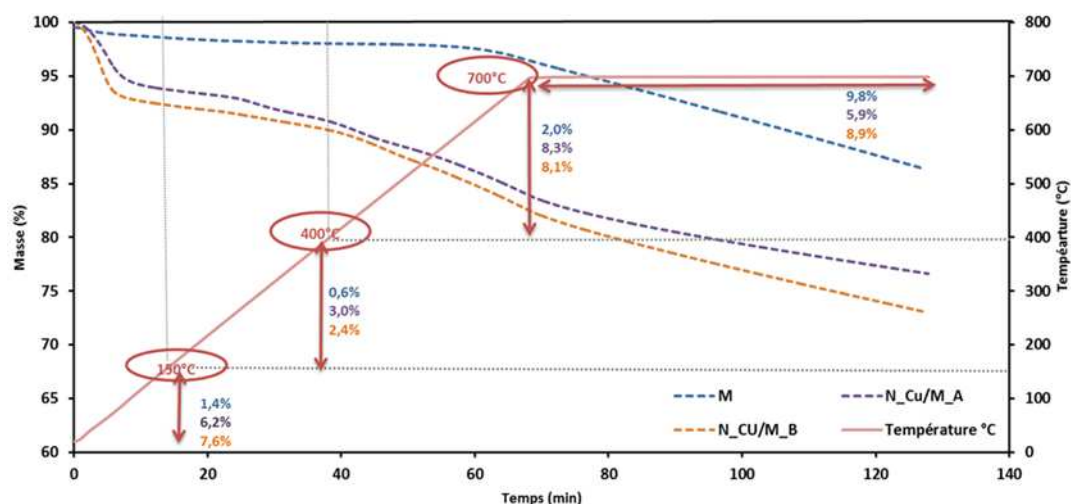


Figure III.13. ATG (sous N₂) du CA Merck et des charbons actifs imprégnés au cuivre.

A 700°C, on remarque enfin que la pente de perte en masse de l'ensemble des catalyseurs est plus faible que celle du charbon originel, signe d'une plus faible proportion des fonctions correspondantes (carbonyles, éthers et quinones).

A ce stade on peut conclure que les dépôts et traitements thermiques associés ont modifié la répartition et la quantité de fonctions oxygénées (perte en masse totale plus élevée pour les catalyseurs que pour le CA Merck dans le domaine 150°C-700°C). Pour les précurseurs nitrates - et en particulier pour $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, que la calcination ait été effectuée sous air ou sous N_2 (à 200°C / 350°C) n'a pas eu d'effet significatif sur la surface du charbon. On voit par contre plus de variations liées à la nature du précurseur, en particulier si l'on compare nitrate et chlorure de fer (il y a aussi de légères différences selon le métal pour le précurseur nitrate). Pour vérifier que c'est bien la présence de métal et/ou la décomposition du précurseur (avec dégagement de HNO_3 / HCl) qui a/ont contribué à ces modifications, une ATG a été aussi réalisée sur le CA Merck vierge, calciné selon la méthode A : la figure III.14 montre que l'effet de la calcination seule (même en présence d'oxygène) est quasi-négligeable avec juste une augmentation de la perte en masse (0,7 % en absolu) entre 400°C et 700°C et une pente un peu plus faible à 700°C. Cela met donc bien en évidence le rôle du dépôt sur ces modifications de surface et rejoint les conclusions de Quintanilla et coll. (2007) sur cet effet.

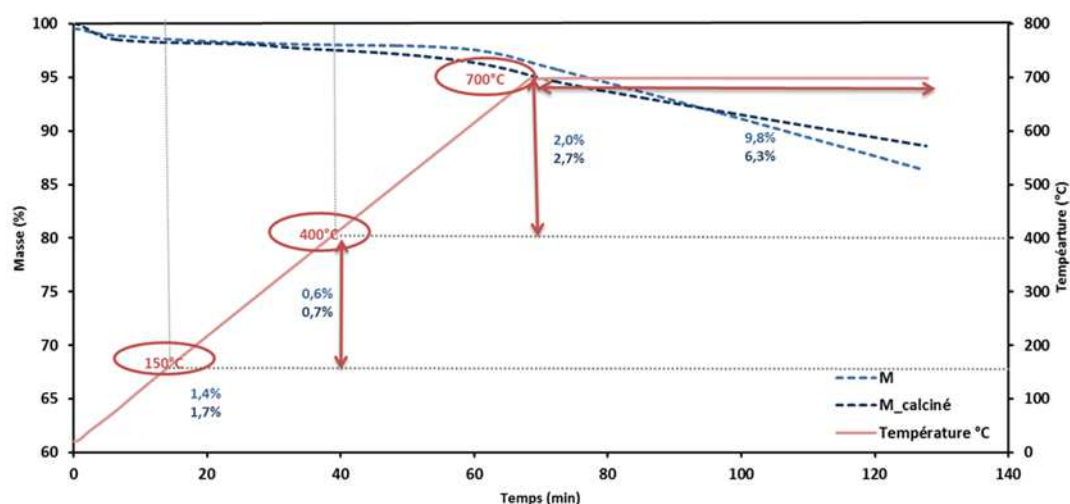


Figure III.14. ATG (sous N_2) du CA Merck avant et après calcination selon le protocole A (200°C sous air).

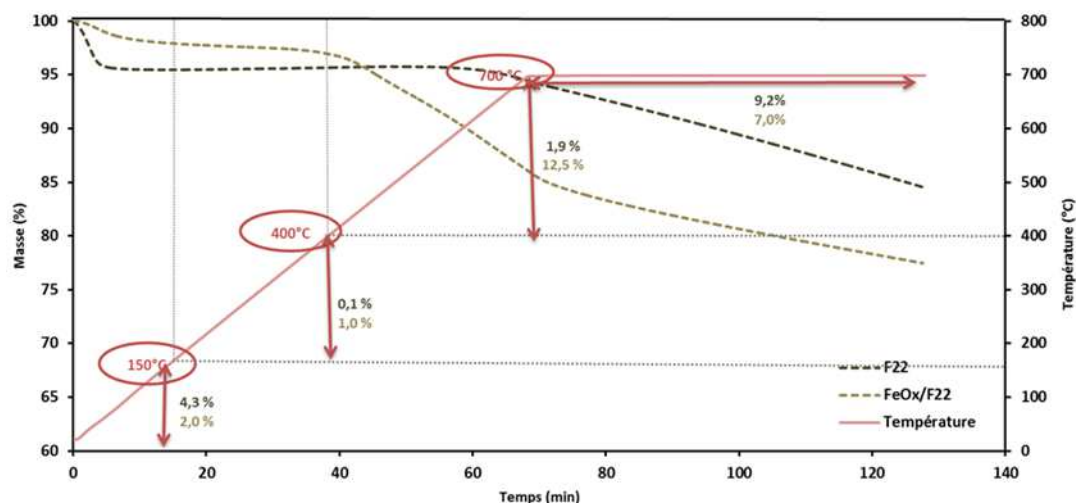


Figure III.15. ATG (sous N₂) du CA F22 et du catalyseur N_Fe/F22_B.

Enfin, la figure III.15 compare les ATG du CA F22 avant et après dépôt de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et calcination selon le protocole B. Le CA F22 présente un thermogramme assez similaire au CA Merck avec une perte en masse qui ne devient significative qu'au-delà de 600°C, indiquant la présence de peu de fonctions de surface acides carboxyliques et lactones. Après le dépôt, on retrouve les mêmes tendances que pour les catalyseurs préparés à partir du CA Merck : taux d'humidité plus élevé, et plus grandes quantités de fonctions oxygénées se décomposant aux températures < 700°C, au détriment de celles qui présentent des températures supérieures de décomposition.

D'après les valeurs de perte en masse correspondantes, il semblerait que ces modifications aient été même plus marquées pour le catalyseur issu du CA F22 à préparation identique.

2.6.2. Titrations chimiques

Une quantification plus précise des groupements basiques et acides de surface a été réalisée à l'aide de la méthode de Boehm sur quelques-uns des catalyseurs préparés : Cl_Fe3/M_A, N_Fe/M_B, N_Cu/M_B (peu de différence étant attendue d'après l'ATG entre les protocoles A et B de calcination pour ces deux catalyseurs), $\text{Fe}^0 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$, et N_Fe/F22_B. Le tableau III.6 récapitule ces résultats et les compare à ceux des CA originels - Merck et F22. Il indique également pour certains les valeurs de pH_{PZC} mesurées pour confirmer le caractère plus au moins acide de ces catalyseurs.

Tableau III.6. Quantités de groupements de surface et pH_{PZC} des catalyseurs.

Catalyseur	Groupements de surface (mmol.g ⁻¹)					pH_{PZC}
	Acides				Basiques	
	Phénols	Lactones	Carboxyliques	Total	Total	
M	0,32	0,02	0,07	0,42	0,37	6,2
Cl_Fe3/M_A	0,24	n.m.	1,91	2,15	n.d.	n.m.
N_Fe/M_B	0,89	n.d.	0,40	1,29	0,29	3,5
N_Cu/M_B	0,83	n.d.	0,27	1,10	0,35	5,8
Fe ⁰ @Fe ₃ O ₄	1,53	n.m.	0,23	1,76	0,30	n.m.
F22 ^a	0,18	0,01	0,05	0,24	0,51	9,0 / 8,6
N_Fe/F22_B	0,73	n.m.	0,71	1,44	0,06	3,0

^a quantités de fonctions oxygénées d'après Ayral (2009) ; valeur de pH_{PZC} , respectivement d'après Ayral (2009) et mesurée au cours de notre étude ; n.d. : non détecté, n.m. : non mesuré.

Les valeurs rapportées ci-dessus confirment bien que le dépôt de métal a modifié les fonctions de surface du charbon actif Merck, rendant ce dernier plus acide. En accord avec l'ATG, ce sont tout particulièrement les fonctions carboxyliques qui ont augmenté, tandis que pour les groupements qui se décomposent aux températures intermédiaires, il s'agirait plutôt de nouvelles fonctions phénols (et/ou anhydrides) créées, les fonctions lactones n'étant plus détectées. Notons cependant que l'on retrouve finalement plus de fonctions carboxyliques pour N_Fe/M_B que pour N_Cu/M_B, contrairement à ce que suggérerait la perte en masse très légèrement supérieure pour le second entre 150°C et 400°C.

Par contre, comme attendu, Cl_Fe3/M_A se distingue bien des autres catalyseurs par une quantité bien plus élevée de fonctions acides, et une disparition des fonctions basiques. Notons cependant que l'analyse EDX de ce catalyseur fait apparaître des chlorures résiduels qui pourraient simplement avoir renforcé l'acidité de fonctions déjà présentes dans le charbon originel [Evans et coll., 1998].

Pour le CA F22, les mêmes observations peuvent être faites suite au dépôt : augmentation conséquente des fonctions carboxyliques et phénols. Par contre, les fonctions basiques dosées de façon globale par la méthode de Boehm ont pratiquement disparu.

Quant à Fe⁰@Fe₃O₄, les groupements carboxyliques ont clairement diminué comparé à N_Fe/M_B, confirmant leur destruction – *a priori* partielle - lors de la réduction sous hydrogène. De plus, les fonctions phénols sont présentes en plus grande quantité comme pour le N_Fe/M_B.

3. Stabilité des Catalyseurs

La stabilité au cours des cycles AD-OX des catalyseurs préparés à partir du CA Merck a été évaluée afin de déterminer la meilleure méthode de préparation et ne réaliser les études plus complètes que sur un nombre restreint de matériaux. Ainsi l'ensemble des catalyseurs préparés a été testé dans le mini-réacteur à lit fixe lors de 3 à 5 cycles successifs. Après usage, la teneur en métal et la porosité des catalyseurs ont été mesurées afin de ne retenir que ceux qui présentaient les modifications les plus faibles pour ces deux critères. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Propriétés des catalyseurs après 3 à 5 cycles AD-OX ^a.

Nom du catalyseur	Teneur en métal résiduelle (% massique) / perte associée	Surface BET finale (m ² .g ⁻¹) / perte associée	Volume microporeux final (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux final (cm ³ .g ⁻¹)
M (support Merck)	-	220 / 77%	0,09	0,15
Cl_Fe1/M_A	0,6 / 54%	250 / 70%	0,10	0,17
Cl_Fe2/M_A	1,2 / 65%	262 / 62%	0,10	0,14
Cl_Fe3/M_A	1,3 / 72%	251 / 55%	0,10	0,14
N_Fe/M_A	3,0 / 29%	497 / 46%	0,19	0,15
N_Fe/M_B	4,4 / -	571 / 34%	0,22	0,19
N_Cu/M_A	1,9 / 55%	405 / 56%	0,15	0,15
N_Cu/M_B	3,0 / 25%	391 / 55%	0,15	0,14
Fe ⁰ @Fe ₃ O ₄	non mesurée	553 / 43%	0,17	0,22

^a 5 cycles pour les catalyseurs à base de chlorure, 3 cycles pour les autres

Tout d'abord, les teneurs en métal résiduelles montrent clairement que l'utilisation du chlorure de fer avec une basse température de calcination ne permet pas d'ancrer suffisamment le métal déposé. Après 5 cycles, la teneur en métal a été divisée par 2 pour le catalyseur le plus faiblement chargé et par 3,5-4 pour le catalyseur autour de 5%. C'est principalement durant les 30 premières minutes de l'adsorption que cette dissolution s'est produite, avec des concentrations de fer supérieures à la centaine de ppm retrouvées en solution. Le catalyseur préparé à partir du nitrate de fer et calciné selon le même protocole A (N_Fe/M_A) perd aussi beaucoup de métal : 30 à 40% (selon la valeur initiale utilisée, mesurée ou théorique). L'augmentation de la température de calcination (rendue possible par l'utilisation de N₂) apporte une amélioration nette en termes de stabilité du dépôt, avec une

perte négligeable pour N_{Fe/M_B} durant les essais. Cette même tendance est confirmée pour les charbons actifs imprégnés par le nitrate de cuivre (N_{Cu/M_B} vs. N_{Cu/M_A}), même si pour ce métal une perte en solution est toujours mesurée. On peut donc conclure que la méthode de calcination B, combinée à l'utilisation d'un précurseur à base de nitrate, semble la plus intéressante dans notre cas, car le métal apparaît bien mieux fixé sur le charbon actif.

La mesure de la porosité des catalyseurs après usage permet d'exclure définitivement la première préparation réalisée, avec le chlorure de fer et calcination basse température. En effet, la diminution de surface spécifique déjà constatée lors du dépôt de métal est nettement aggravée lors de la mise en œuvre de ce catalyseur : il rejoint ainsi le CA Merck en perdant ses propriétés d'adsorbant (cf. annexe III.3). En accord avec les études précédentes [Creanga, 2007 ; Krou, 2010], c'est essentiellement la microporosité qui est affectée par le couplage oxydant produisant des oligomères du phénol. Pour les catalyseurs imprégnés par les nitrates de fer et de cuivre, la surface spécifique est également diminuée au cours de la régénération oxydative, mais de façon bien moindre : ils perdent de 34 à 56% de leur surface initiale, la diminution la plus importante étant pour les catalyseurs à base de cuivre sans effet clair de la température de calcination, ni de la perte en métal.

Il semblerait bien que le dépôt métallique joue un rôle protecteur, probablement en limitant la formation de produits de condensation phénolique qui bloquent les plus petits pores, comme l'avaient constaté Quintanilla et coll. (2007). Ce phénomène pourrait s'expliquer par un rôle direct du métal qui modifierait la sélectivité de la réaction vers la rupture des molécules phénolées vs. leur condensation, et/ou par un rôle indirect lié à la création de nouvelles fonctions acides lors du dépôt (les charbons plus acides subissant moins le couplage oxydant, cf. chapitre I, § 4.1.). La surface spécifique résiduelle similaire obtenue pour le CA Merck et le catalyseur Cl_{Fe3/M_A} , dont la majeure partie du dépôt est passée en solution en début de cycle, conduit à penser que le métal aurait bien un rôle direct.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier et comparer différentes méthodes de préparation de catalyseurs à base d'oxydes métalliques supportés sur charbon actif, par imprégnation-calcination. La technique d'imprégnation à humidité naissante a été retenue car elle permet de mieux contrôler la quantité de métal déposée, même si un léger excès de métal est obtenu en surface des particules. Deux méthodes de calcination ont été mises en œuvre : sous air à 200°C (méthode A) et sous atmosphère inerte à 350°C (méthode B).

La calcination à basse température n'a pas permis de synthétiser de catalyseur efficace et stable à partir de chlorure de fer. La décomposition du précurseur s'est avérée incomplète, ne permettant pas de former un oxyde. Elle a aussi conduit à une mauvaise dispersion du métal induisant un blocage important de la porosité, et surtout à une perte considérable de ce métal au cours des cycles ADSorption-OXYdation, si bien que ce catalyseur ne se distingue pas du charbon d'origine. Cette même méthode appliquée à un précurseur nitrate de fer, tel que proposé par Quintanilla et coll. (2007), a conduit à des nanoparticules autour de 20 nm, le plus souvent sous forme d'agrégats, et dont la nature n'a pu être mise en évidence par DRX. Même si dans ce cas la surface spécifique du charbon a pu être mieux conservée au cours de la régénération oxydative, une dissolution encore significative du fer a été observée.

La calcination à plus haute température a permis une répartition plus homogène des nanoparticules de Fe_2O_3 formées, sans modification importante des propriétés texturales du charbon, et surtout une bien meilleure fixation du métal sur le charbon. Les mêmes procédures appliquées au nitrate de cuivre ont donné des résultats comparables : particules (ici de CuO et Cu_2O) comprises entre 10 et 20 nm, surface spécifique faiblement réduite suite au dépôt, et meilleure stabilité au cours des cycles AD-OX par la méthode B. Par contre, comme attendu par la bibliographie, la dissolution de ce métal reste quand même plus importante que celle du fer. L'ensemble de ces dépôts s'est non seulement accompagné de modifications (plus ou moins importantes) de la porosité du charbon, mais aussi de changements importants de sa chimie de surface, avec la formation de nouveaux groupes oxygénés, en particulier des fonctions acides carboxyliques et phénols.

Ce sont donc les catalyseurs N_Fe/M_B et N_Cu/M_B qui ont été retenus pour la suite des études et dont les résultats en cycles adsorption-oxydation seront détaillés dans le chapitre IV. A partir du premier, deux « variations » ont aussi été proposées. Pour la première, il s'est agi de changer le support (CA F22 au lieu de CA Merck), conduisant à un dépôt localisé *a priori* différemment dans la structure poreuse (plus dans les micropores) et à une oxydation plus importante de la surface du charbon. La seconde a consisté à réduire le catalyseur N_Fe/M_B sous hydrogène avant de réintroduire graduellement l'oxygène : il en a résulté la formation de nanoparticules cœur-coquille $\text{Fe}^0 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ et la destruction - au moins en partie - des fonctions acide carboxylique créées à la surface du CA lors de la calcination. Les performances de ces catalyseurs seront aussi étudiées dans le chapitre IV.

Chapitre IV : Etude de la performance des catalyseurs

INTRODUCTION

Les catalyseurs élaborés au cours de cette thèse (cf. chapitre III) ont tous été mis en œuvre lors de cycles Adsorption-Oxydation (à l'air humide) du phénol dans des conditions opératoires identiques. Ce chapitre vise à étudier plus particulièrement le comportement de trois de ces catalyseurs préparés sur CA Merck, sélectionnés d'après leurs propriétés et stabilité (cf. chapitre III, § 3.), et à le comparer à celui du charbon originel : il s'agit des charbons imprégnés de nitrate de fer et nitrate de cuivre, calcinés à 350°C sous N₂, que nous nommerons désormais Fe₂O₃/M et CuO+Cu₂O/M (par rapport aux phases détectées), et du catalyseur obtenu après réduction du premier sous hydrogène à 400°C : Fe⁰@Fe₃O₄/M.

L'objectif est de caractériser l'effet du dépôt d'oxyde métallique (éventuellement réduit) sur l'activité du charbon actif en oxydation catalytique à l'air en voie humide du phénol (OCVH) et sa régénération par cette voie. Il est à noter que l'effet des propriétés du charbon servant de support est également abordé au travers des essais menés avec le CA F22 et le catalyseur FeO_x/F22 correspondant.

La première partie de ce chapitre concerne la régénération des charbons actifs par OCVH simple et la deuxième par OCVH promue par ajout de peroxyde d'hydrogène (20% de la stœchiométrie du polluant) ou OCVH-H₂O₂. Les essais ont été menés dans deux pilotes différents décrits en détail dans le chapitre II : le mini réacteur à lit fixe AD-OX se rapprochant d'un procédé réel et un réacteur autoclave agité permettant une étude mieux découplée des phénomènes (oxydation et adsorption). Enfin, la régénération du catalyseur par oxydations avancées a également été abordée : réaction Fenton activée par les ultraviolets et ozonation en phase gaz sur solide humide ou séché.

1. REGENERATION PAR OXYDATION CATALYTIQUE A L'AIR HUMIDE (OCVH)

1.1. Régénération en mini réacteur à lit fixe AD-OX (CA Merck et catalyseurs associés)

Dans cette partie, nous présentons les résultats des expériences réalisées au sein du mini pilote AD-OX (chapitre II, § 3.2.) pour le CA Merck et les catalyseurs préparés à partir de ce charbon. Elles sont constituées de 3 cycles successifs alternant étape d'adsorption et étape d'oxydation régénérative. Rappelons que ces étapes sont réalisées dans les conditions suivantes :

- **Adsorption continue** : les courbes de perçage suivent le profil de saturation du solide par le phénol au cours du temps, à 25°C et sous 1 atm. Cette étape, qui dans le procédé « réel » doit s'interrompre dès que la concentration de sortie excède le seuil de polluants fixé, est ici menée jusqu'au perçage complet pour quantifier la capacité d'adsorption des charbons, ainsi que leur taux de régénération après chaque oxydation.

- **Oxydation semi-batch** : après le perçage, la même solution de phénol qu'utilisée pour le perçage est recyclée de façon à mieux suivre la dégradation du polluant lors de l'oxydation ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 9,5 \text{ bar}$), ainsi que la réduction de la DCO (ou du COT). Cette étape consiste à régénérer *in situ* le charbon en tirant profit de son activité catalytique qui pourra être améliorée par le dépôt de métal.

Les résultats obtenus à chacune de ces étapes sont détaillés dans ce qui suit, en séparant adsorption et oxydation.

1.1.1. Adsorption

Pour tous les essais décrits ci-après, le réacteur à lit fixe est chargé d'environ 7 g de solide (de granulométrie 1,25 – 1,6 mm) et une solution de phénol à 0,5 g.L⁻¹ alimente en continu le lit de charbon à un débit de 0,23 L.h⁻¹. Des échantillonnages réguliers de la solution en alimentation et sortie du lit sont effectués et caractérisés par chromatographie liquide (HPLC/UV), comme détaillé dans le chapitre II. Le débit de la solution est également vérifié régulièrement durant cette étape de saturation du charbon.

Allure des courbes de perçage successives sur CA Merck

Les 3 adsorptions sur le CA Merck, charbon originel de référence, sont représentées figure IV.1.

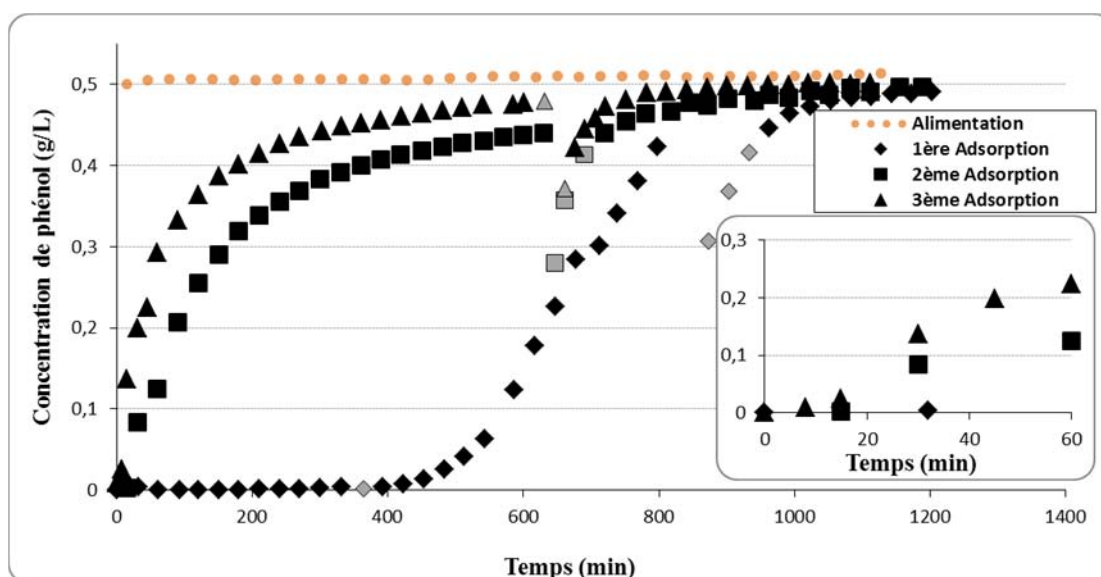


Figure IV.1. Courbes de perçage successives du phénol sur le CA Merck au cours de 3 cycles AD-OX ($C_{Ph,alim} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, $m_{CA} = 7,25 \text{ g}$ ($d_p = 1,25\text{-}1,6 \text{ mm}$), $T = 25^\circ\text{C}$).

Nous pouvons remarquer que dans les conditions choisies la saturation du charbon neuf est assez lente. La première adsorption nécessite en effet près de 1200 min soit 20 h pour obtenir une percée complète. Ces essais ont donc été accomplis sur trois jours consécutifs. Ce mode opératoire, avec un arrêt pendant la nuit, conduit à une forte baisse de concentration au redémarrage, visible ici entre le 2^e et le 3^e jour (le 1^{er} arrêt ayant été effectué avant le début du perçage). Ce comportement s'explique par l'évolution du système solution/charbon pendant l'arrêt de l'alimentation. En effet le temps de séjour du lit n'excède pas les 3 minutes, ce qui doit être insuffisant pour assurer une parfaite diffusion du polluant au sein des particules en cours de perçage. Durant l'arrêt de l'installation, la diffusion interne se poursuit en réduisant la concentration de surface, et provoquant donc une réadsorption dans les zones qui apparaissaient initialement saturées lorsque le lit est à nouveau alimenté. Cette discontinuité est représentée par les symboles grisés sur la figure IV.1.

Les courbes de perçages 2 et 3 montrent ensuite une régénération seulement partielle de la capacité d'adsorption du CA Merck par oxydation à l'air. L'aire comprise entre les courbes d'alimentation et de perçage, qui définit la capacité d'adsorption du charbon en équilibre avec la concentration d'alimentation, diminue surtout de façon importante entre les adsorptions 1 et 2, mais beaucoup moins entre les adsorptions 2 et 3. Un essai mené sur 5 cycles consécutifs a permis de vérifier que les courbes de perçage sont quasiment superposées au-delà de 3 cycles. Du point de vue du temps de perçage, que l'on peut définir par rapport au point de « décollement » de la courbe de perçage par rapport à la ligne de base, le lit n'étant pas rincé après oxydation, celui-ci passe de 420 minutes environ à 15 minutes au cycle 2, puis 10 minutes au cycle 3.

Les trois courbes de percée successives du phénol sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ et $\text{Fe}^0@/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$ sont fournies en annexe IV.1. Elles présentent la même allure que celles obtenues pour le Merck originel : une forte diminution du temps de perçage entre l'adsorption 1 et 2, puis des courbes très similaires pour les adsorptions 2 et 3. Toutefois, le début du premier perçage apparaît plus tôt et à peu près au même temps pour les deux charbons actifs modifiés par ajout de métal $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ (240 contre 420 min), ce qui peut s'expliquer par une légère diminution de la surface spécifique après le dépôt (10%) et une augmentation des fonctions de surface acides. Le premier perçage pour $\text{Fe}^0@/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$ a été observé encore un peu avant (160 min), mais la masse de charbon utilisée est un peu faible que pour les autres : 5,6 g contre 7-7,5 g.

Encore une fois, compte-tenu du temps de passage faible dans le lit, les quantités totales adsorbées sont plus pertinentes pour évaluer l'efficacité de régénération que les temps de perçage qui intègrent aussi les dynamiques de diffusion. Celles-ci seront quand même analysées au travers de premières simulations dans le paragraphe qui suit.

Effet des dépôts métalliques sur l'adsorption et la diffusion du polluant sur le charbon au premier cycle

A partir des courbes de perçage, les quantités de phénol adsorbées lors de chaque cycle sont calculées à partir de l'équation IV.1 :

$$q = \int_0^{t_f} \frac{Q_L}{m_{CA}} (C_0 - C_{t,AD}) dt \quad \text{Equation IV.1}$$

q : quantité totale adsorbée par unité de masse de charbon ($\text{g}_{\text{phénol}}/\text{kg}_{\text{CA}}$),

t_f : durée de l'étape d'adsorption – jusqu'à l'obtention d'un palier de concentration en sortie différant de moins de 5% avec C_0 (min),

Q_L : débit de solution ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$),

m_{CA} : masse du charbon actif (kg),

C_0 : concentration de phénol dans l'alimentation ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

$C_{t,AD}$: concentration de phénol en sortie à l'instant t ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les quantités de phénol adsorbées par les quatre catalyseurs sont présentées sur la figure IV.2, pour le premier cycle et les suivants, nous permettant de comparer les taux de régénération par oxydation en présence de métaux.

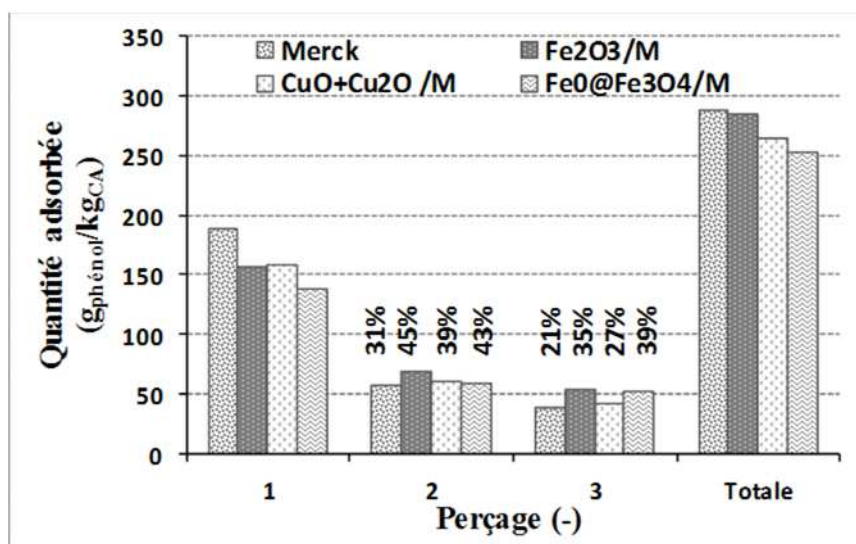


Figure IV.2. Quantités de phénol adsorbées sur le CA Merck et les catalyseurs Fe₂O₃/M, CuO+Cu₂O/M et Fe⁰@Fe₃O₄/M au cours des cycles AD-OX – Au-dessus de chacune des barres des cycles 2 et 3 est indiqué le taux de régénération correspondant par rapport au 1^{er} cycle ($C_{\text{Ph,alim}} = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, m_{CA} de 5,6 à 7,5 g, $T = 25^\circ\text{C}$).

Lors du **premier cycle**, la quantité de phénol adsorbée par le **CA Merck** - à l'équilibre avec la concentration d'alimentation de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ - est de 189 g de phénol par kg de CA (en comptant la réadsorption après arrêt nocturne). Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption rapportée dans une étude précédente : $201 \text{ g.kg}^{-1}_{\text{CA}}$ [Andriantsiferana et coll., 2013]. Cela signifie que, malgré un temps de séjour court, les courbes de perçage obtenues sur le mini réacteur à lit fixe permettent d'évaluer correctement les capacités d'adsorption des charbons.

Concernant les **catalyseurs** neufs, on constate que les deux charbons actifs supportant des oxydes métalliques ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$) **adsorbent environ 16% de phénol en moins que le CA Merck**. Cette diminution est le résultat à la fois de la légère perte de volume microporeux et de l'augmentation des fonctions acides de surface, observées suite au dépôt. Cet écart de quantité d'adsorption correspondrait à environ 100 min de retard pur aux conditions étudiées. Le décalage plus important observé pour les temps de perçage indique que l'addition de métal (cuivre ou fer) a aussi réduit quelque peu l'accessibilité aux sites d'adsorption du fait notamment de la diminution de la mésoporosité. Pour mieux le mettre en évidence, des simulations ont été réalisées à partir d'un modèle de perçage basé uniquement sur un mécanisme de diffusion poreuse [Delmas et coll., 2009] de façon à identifier la diffusivité effective correspondante. Sans rentrer dans le détail de ces calculs et des résultats chiffrés obtenus, indiqués à l'annexe IV.1, deux conclusions intéressantes peuvent en être tirées :

- Tout d'abord pour tous les catalyseurs, les valeurs de diffusivité effective sont supérieures à la diffusivité moléculaire du phénol dans l'eau, ce qui indique que la diffusion de surface est ici prédominante, comme déjà mis en évidence dans les travaux de Krou (2010) ;
- Ensuite, **le dépôt métallique après simple calcination a réduit par un facteur 2 à 3 cette diffusivité**. Cela confirme donc ce qui avait été observé qualitativement à partir des temps de perçage, et suggère que surtout la diffusion de surface est impactée car la diffusion poreuse doit en gros évoluer comme la porosité.

La **réduction du fer** a eu plutôt un ***léger effet néfaste sur la capacité d'adsorption en phénol***, en la réduisant de 12% lors du premier cycle par rapport à celle de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, malgré la destruction d'au moins une partie des fonctions acides. La diminution des micropores qu'elle a aussi engendrée semblerait donc ici avoir eu plus d'effet que la modification de la chimie de surface. D'un autre côté, du point de vue de la diffusivité effective, la réduction opérée (en augmentant à la fois de façon très significative le volume mésoporeux, cf. tableau III.3, et en modifiant les propriétés de surface) ***a permis de retrouver une valeur proche de celle du charbon d'origine*** (30% plus faible environ).

Evolution des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles

Lors du cycle 2, une perte importante en capacité d'adsorption est observée, figure IV.2, ce qui signifie que la régénération du charbon actif n'est que partielle et cela pour les quatre solides. Toutefois, ***la présence de fer à l'état oxydé a permis d'améliorer le taux de régénération par OCVH de 14% (en absolu) par rapport au CA Merck et celle du cuivre de 8%***. Cette tendance est reproduite pour l'adsorption 3. Lorsque l'on cumule les quantités adsorbées sur seulement 3 cycles, ce petit gain en réadsorption reste insuffisant devant la meilleure performance du CA Merck lors du premier cycle. L'effet très légèrement néfaste de la réduction du fer s'atténue au cours des cycles et ***$\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$ a un comportement d'adsorbant qui tend finalement vers celui de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$*** , peut-être à cause d'une oxydation du fer lors des cycles.

Les adsorptions 2 et 3 sont réalisées après régénération oxydative opérée à la suite de l'adsorption précédente. Pour mieux interpréter les résultats d'adsorption, ces oxydations successives sont maintenant comparées pour les différents catalyseurs.

1.1.2. Oxydation

La durée des cycles d'oxydation est fixée à 8 heures une fois la température du réacteur stabilisée. Cette étape, qui a lieu sous un balayage d'air de 30 NL.h^{-1} et sous une pression totale de 50 bar (9,5 bar de pression partielle d'oxygène), débute par une période de chauffe jusqu'à atteindre 150°C . La solution de phénol utilisée pour les perçages est recyclée dans le lit à un débit de 1 L.h^{-1} : 350 mL de solution sont ainsi mis en contact avec le catalyseur. Le suivi des cycles d'oxydation se fait toujours par analyse de la phase liquide : HPLC/UV pour déterminer la concentration de phénol et DCO pour évaluer la quantité résiduelle d'intermédiaires réactionnels.

Les figures IV.3 à IV.5 présentent les profils de la DCO théorique du phénol (calculée à partir des concentrations correspondantes, par ex. 1190 mg.L⁻¹ pour 0,5 g.L⁻¹ de phénol) et de la DCO globale mesurée, au cours des oxydations sur CA Merck, Fe₂O₃/M et CuO+Cu₂O/M, respectivement.

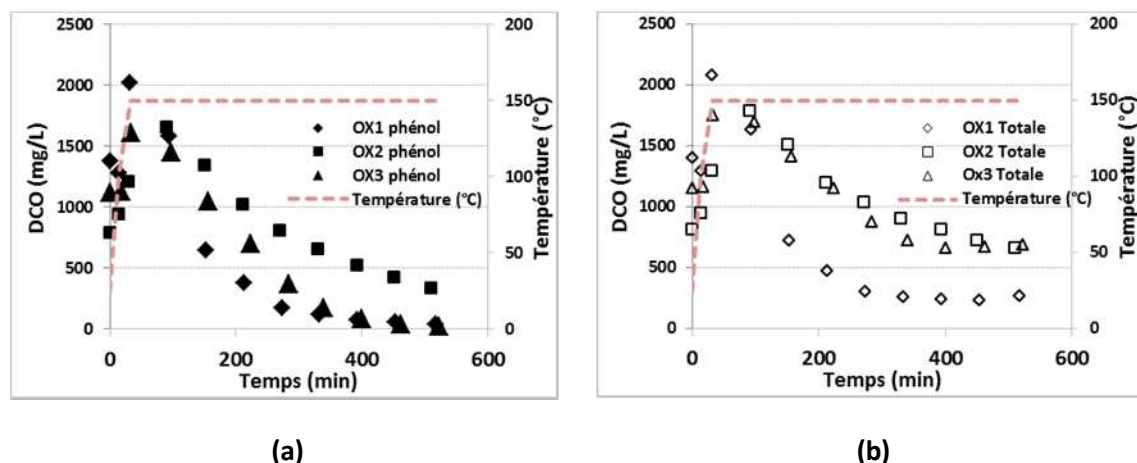


Figure IV.3. Profils de dégradation (a) de la DCO du phénol et (b) de la DCO globale au cours des 3 oxydations successives sur CA Merck ($m_{CA} = 7,25$ g, $V_L = 350$ mL, $P_{O_2} = 9,5$ bar, $Q_G = 30$ NL.h⁻¹, $Q_L = 1$ L.h⁻¹, $C_{Ph,0} = 0,5$ g.L⁻¹).

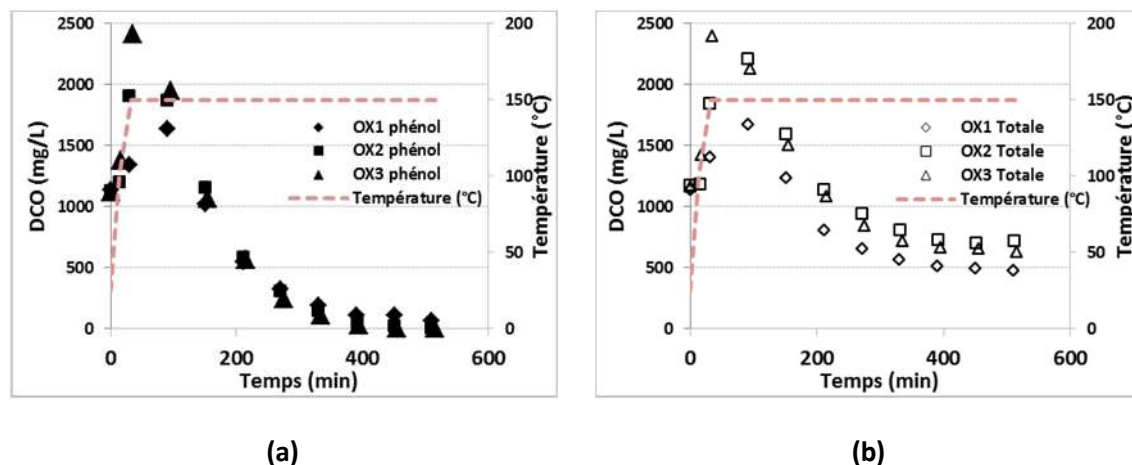


Figure IV.4. Profils de dégradation (a) de la DCO du phénol et (b) de la DCO globale au cours des 3 oxydations successives sur Fe₂O₃/M ($m_{CA} = 7,42$ g, $V_L = 350$ mL, $P_{O_2} = 9,5$ bar, $Q_G = 30$ NL.h⁻¹, $Q_L = 1$ L.h⁻¹, $C_{Ph,0} = 0,5$ g.L⁻¹).

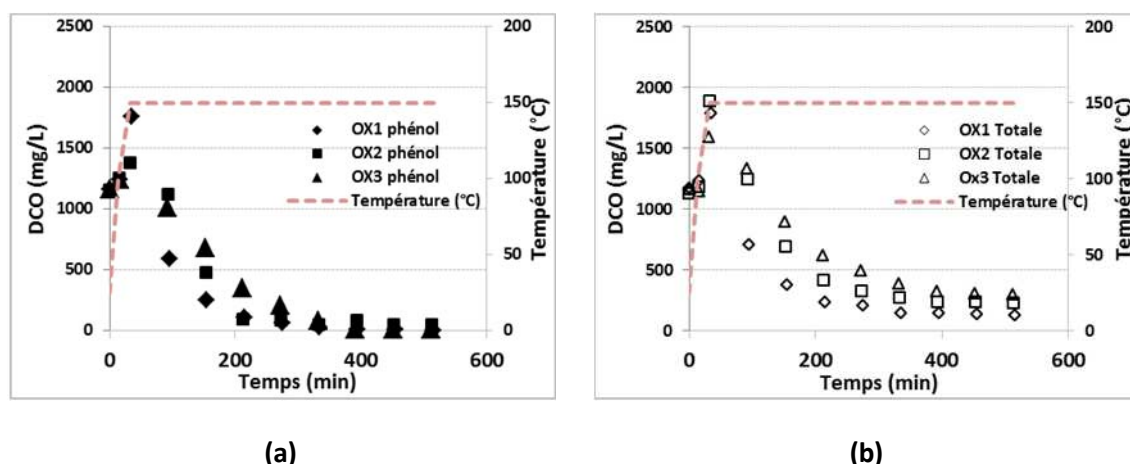


Figure IV.5. Profils de dégradation (a) de la DCO du phénol et (b) de la DCO globale au cours des 3 oxydations successives sur CuO+Cu₂O/M ($m_{CA} = 7,49$ g, $V_L = 350$ mL, $P_{O_2} = 9,5$ bar, $Q_G = 30$ NL.h⁻¹, $Q_L = 1$ L.h⁻¹, $C_{Ph,0} = 0,5$ g.L⁻¹).

La période initiale de chauffe (environ 30 min pour atteindre la température désirée de 150°C) implique une phase simultanée de désorption et d'oxydation. Ceci donne lieu à des profils de concentration en phénol similaires pour tous les catalyseurs : en raison des effets très différents de la température sur l'adsorption et la réaction, c'est d'abord une désorption rapide qui se produit avant que la réaction d'oxydation ne soit efficace, ce qui conduit à un maximum de concentration de phénol dans la phase liquide (cf. figures IV.3 à IV.5). Il est à noter que les deux valeurs de DCO (« globale » et « phénol ») au niveau du pic sont très voisines indiquant que ce n'est quasiment que du phénol qui est désorbé dans cette étape préliminaire à l'oxydation. Ceci suggère donc que la quantité d'intermédiaires adsorbés en fin d'oxydation est bien plus faible que la quantité de phénol rajoutée à l'adsorption suivante. Ensuite (autour des 150°C), c'est l'oxydation qui prévaut et dans la majorité des cas une conversion pratiquement totale du phénol est atteinte.

Les profils de DCO globale suivent la même tendance, bien qu'ils ne semblent se stabiliser qu'après une minéralisation partielle obtenue après environ 6 h d'oxydation.

Il est difficile de comparer les oxydations entre elles, les DCO initiales n'étant pas identiques, de par l'adsorption et donc la désorption, qui ne sont pas les mêmes à chaque cycle. Toutefois, **les performances des trois catalyseurs sont toujours meilleures pendant le premier cycle** avec une diminution rapide de la concentration du polluant et des valeurs plus faibles de DCO résiduelle.

Intéressons-nous d'abord à cette 1^{ère} oxydation. **Au contraire du fer qui ne montre a priori aucun effet positif, la présence de cuivre semble avoir amélioré très légèrement la cinétique**

de dégradation du phénol. Après 240 min d'oxydation sur CuO+Cu₂O/M (comptées depuis la stabilisation de température) il reste 28 mg.L⁻¹ de phénol, tandis qu'il faut 480 min avec Fe₂O₃/M et 390 min avec le CA Merck pour atteindre le même seuil. De même, les constantes apparentes du 1^{er} ordre calculées sur les 300 minutes suivant le pic de concentration sont de 0,0102, 0,0090 et 0,0123 min⁻¹ ($R^2 \geq 0,985$), respectivement pour le CA Merck, Fe₂O₃/M et CuO+Cu₂O/M. Notons cependant que ces constantes calculées d'après les variations de concentration en phase liquide sous-estiment probablement de façon importante les vitesses réelles d'oxydation, la plus grande partie du phénol se trouvant en phase adsorbée, même après la désorption préliminaire. Enfin en termes de DCO globale, le charbon actif modifié par ajout de cuivre conduit aussi à une valeur de DCO résiduelle en solution bien inférieure à celle obtenue avec les autres solides à la fin de l'oxydation : 130 mg.L⁻¹ contre 475 mg.L⁻¹ pour Fe₂O₃/M et 260 mg.L⁻¹ pour le CA Merck (la contribution du phénol variant de 5% pour le premier à 15% environ pour les deux autres).

Concernant les **oxydations suivantes**, on peut remarquer que **les écarts entre les profils successifs sont plus faibles pour les catalyseurs chargés en métal**. Dans tous les cas, après 2 cycles l'activité des catalyseurs a certes diminué mais semble s'être stabilisée d'après les profils de DCO globale. A la fin de la 3^e oxydation, celle-ci atteint respectivement 680, 630 et 300 mg.L⁻¹ pour le CA Merck, Fe₂O₃/M et CuO+Cu₂O/M (la contribution du phénol étant inférieure à 5% dans tous les cas).

Comme attendu d'après les résultats très similaires de régénération pour Fe₂O₃/M et Fe⁰@Fe₃O₄/M, les profils de dégradation de la DCO globale pour ces deux catalyseurs sont quasiment superposés (cf. figures IV.4 et IV.6).

Cela laisse supposer encore une fois que le fer a dû s'oxyder à chaud en présence d'oxygène dissous, et ce dès la première oxydation.

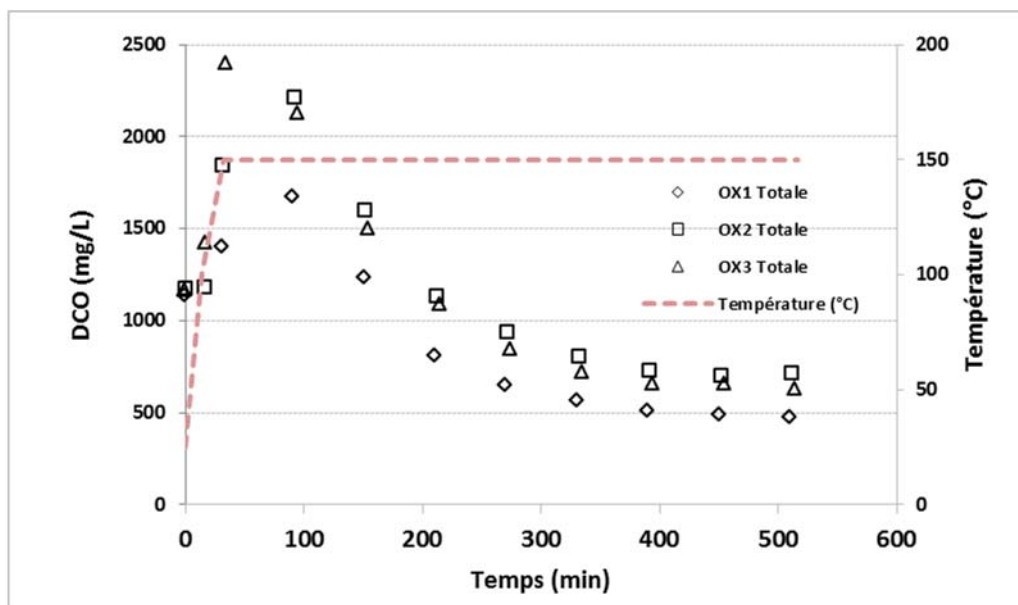


Figure IV.6. Profils de dégradation de la DCO globale au cours des trois oxydations successives sur $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$ ($m_{\text{CA}} = 5,60 \text{ g}$, $P_{\text{O}_2} = 9,5 \text{ bar}$, $Q_G = 30 \text{ NL.h}^{-1}$, $Q_L = 1 \text{ L.h}^{-1}$, $C_{\text{Ph},0} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$).

Autant que l'on puisse en juger en présence d'un couplage complexe de phénomènes (réaction/désorption), le dépôt de fer (qu'il soit sous forme d'oxyde ou partiellement réduit) ne semble pas avoir apporté les bénéfices escomptés d'après la bibliographie en termes d'activité catalytique. Le cuivre donne de meilleurs résultats, que ce soit pour la conversion du phénol ou celle des intermédiaires réactionnels. Néanmoins cette meilleure minéralisation observée en phase liquide n'améliore pas de façon significative la régénération de $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ par rapport à celle du CA Merck. Elle pourrait être en partie le résultat d'une réaction homogène catalysée par le cuivre dissous, qui se ferait moins sentir sur les polluants en phase adsorbée si la diffusion et la désorption sont lentes. En effet, il est connu que les oxydes de cuivre (plus que les oxydes de fer) sont sujets à la lixiviation, et que ce phénomène est amplifié en présence d'intermédiaires acides du phénol. Cela semble être confirmé par les mesures de teneur résiduelle en métal dans les catalyseurs après 3 cycles AD-OX (cf. tableau III.7) : $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ présente une perte métallique de 25% alors que celle-ci est négligeable avec $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$. Pour vérifier lors de quelle(s) étape(s) a eu lieu cette dissolution, plusieurs des prélèvements réalisés lors des cycles AD-OX avec le catalyseur $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ ont aussi analysés par ICP-AES.

1.1.3. Lixiviation du cuivre

Suivi de la dissolution du cuivre au cours des cycles AD-OX

Dès le début de la première adsorption (encart dans la figure IV.7), une concentration élevée de cuivre a été détectée dans l'effluent quittant le lit fixe : elle a atteint 400 mg.L^{-1} au tout premier échantillon (dès que le liquide sort). Puis, elle a chuté à 14 mg.L^{-1} après une heure, pour se stabiliser autour de $4\text{-}5 \text{ mg.L}^{-1}$ ensuite. Cette variation très rapide semble indiquer qu'il s'agit probablement de l'excès de dépôt en surface des particules qui est passé immédiatement en solution, puis la vitesse de dissolution a été réduite par la diffusion dans les grains. La quantité cumulée de cuivre dissous mesurée au cours des perçages successifs, figure IV.7, montre que la majeure partie de la perte de cuivre a bien eu lieu lors de la première adsorption : 9% de la quantité déposée, contre 2 à 3% pendant les adsorptions 2 et 3.

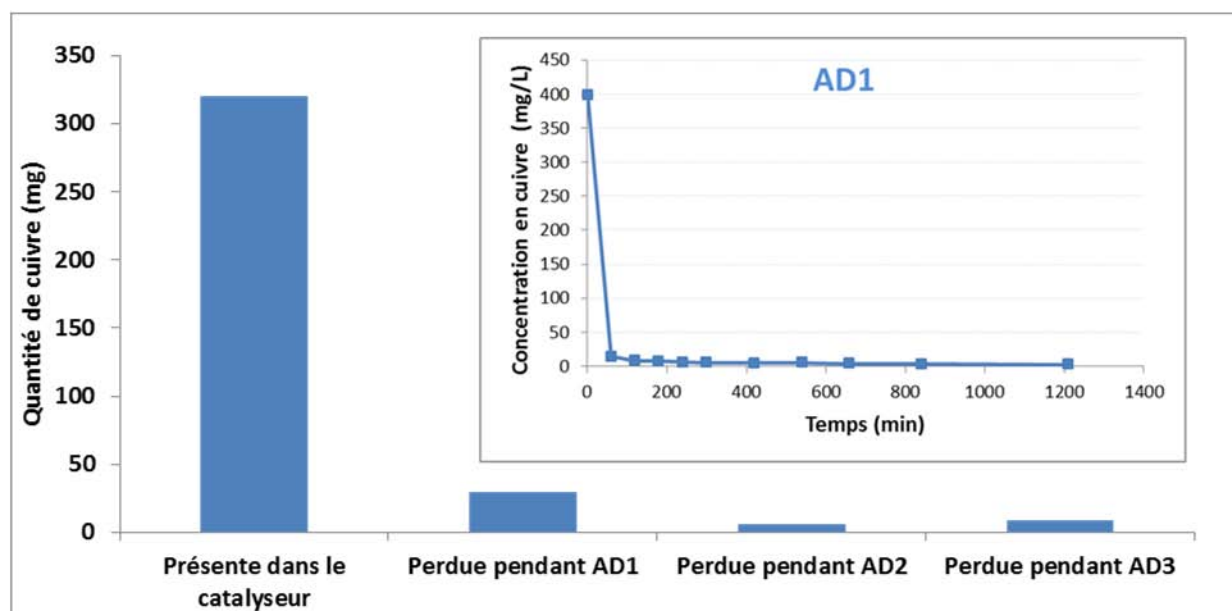


Figure IV.7. Suivi de la dissolution de cuivre du catalyseur CuO+Cu₂O/M pendant les étapes d'adsorption (la quantité de cuivre indiquée pour le catalyseur correspond à la teneur initiale mesurée, tableau III.4).

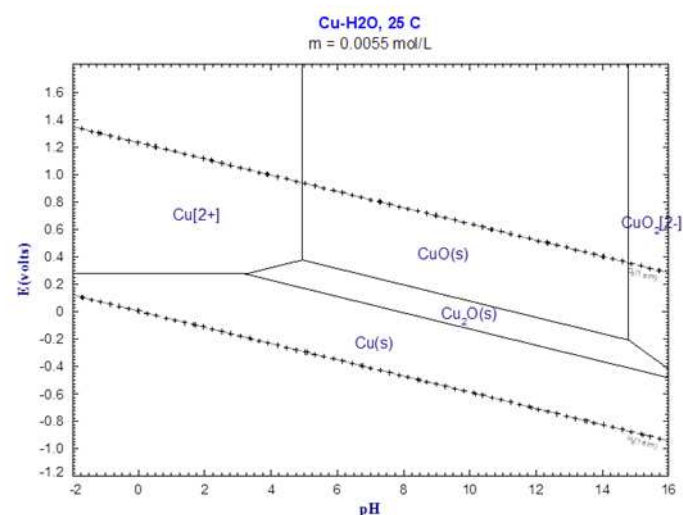
Les oxydations se sont aussi accompagnées d'une perte de métal en solution, de 3 à 4% de la quantité déposée pour chacune, confirmant la possibilité d'une oxydation catalytique en phase liquide. Malgré la présence probable d'acides carboxyliques en fin d'oxydation, qui doit baisser le pH et favoriser la solubilisation, cette perte relativement modeste en regard de celle observée pour les adsorptions s'explique par un mode de fonctionnement différent : dans le cas des adsorptions, une solution « fraîche » traverse la colonne alors qu'elle est recyclée en oxydation. Pour quantifier la contribution de la réaction homogène, des essais d'oxydation ont été menés avec $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ en réacteur autoclave, permettant de mieux évaluer la cinétique réelle d'oxydation grâce à un rapport solide/liquide réduit. Ils sont décrits dans le paragraphe 1.2.

Il est à noter que ces analyses de cuivre dissous correspondent à une quantité totale de 82 mg perdue (sur 320 mg présents d'après l'analyse du solide) à l'issue des 3 cycles AD-OX, en bon accord avec la perte mesurée directement sur le catalyseur (sa teneur en cuivre mesurée passant de 4,3 à 3%, cf. tableaux III.4 et III.7).

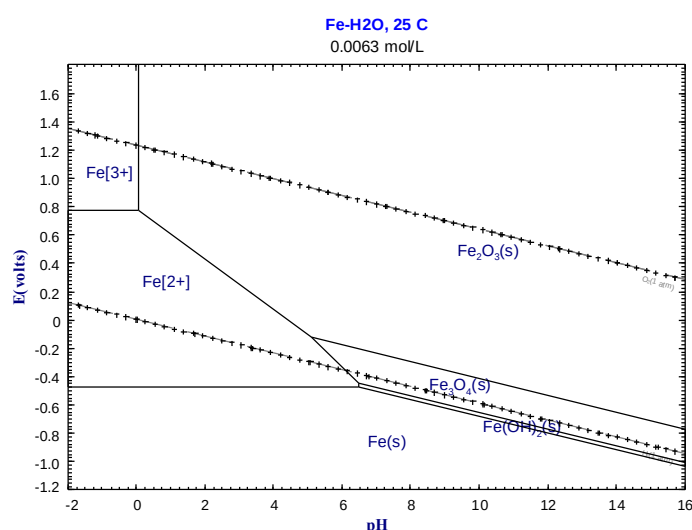
Solubilité des oxydes

Pour mieux comprendre pourquoi cette dissolution est observée avec le dépôt d'oxyde de cuivre et pas avec celui d'oxyde de fer, nous avons cherché à déterminer leur solubilité aux conditions opératoires mises en œuvre lors du procédé AD-OX. Ces prédictions ont été réalisées par Laurent CASSAYRE (LGC).

Dans un premier temps, le logiciel FactSage a permis d'obtenir les diagrammes potentiel-pH (E-pH) ou diagramme de Pourbaix du fer et du cuivre, donnant un premier aperçu de nos systèmes. Les diagrammes E-pH sont calculés à 25°C, la masse de métal présente dans le lit fixe étant arbitrairement ramenée à 1 L de solution, soit une concentration de $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le cuivre et $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le fer. Les résultats sont présentés sur les figures IV.8a et IV.8b.



(a)



(b)

Figure IV.8. Diagrammes E-pH (a) du cuivre et (b) du fer.

Les deux oxydes cuivre présents sur CuO+Cu₂O/M d'après l'analyse DRX détaillée précédemment (cf. chapitre III, § 2.4.) commencent à se dissoudre en dessous d'un pH de l'ordre de 5 sous air (figure IV.8.a). Dans le cas du fer, la forme stable de l'oxyde de fer III (Fe₂O₃) se dissout en Fe³⁺ à un pH beaucoup plus acide (quasiment 0) (figure IV.8.b). L'oxyde de fer mixte II/III (Fe₃O₄) se dissout quant à lui à un pH de l'ordre de 6. L'oxyde de fer II et le fer métallique ne sont pas stables en milieu aqueux. Le pH de la solution de phénol à 0,5 g.L⁻¹ est de 5,3, cela expliquerait pourquoi les oxydes de cuivre peuvent se solubiliser et mais pas l'oxyde de fer. Notons néanmoins qu'ici aucune interaction de l'oxyde avec la surface du charbon n'est prise en compte.

Ensuite, des calculs d'équilibre plus précis ont été effectués au moyen du logiciel PhreeqC pour plusieurs des oxydes, dans les deux conditions étudiées (adsorption et oxydation). Ces figures sont présentées en annexe IV.2 et rejoignent les conclusions faites à partir des diagrammes E-pH. A 25°C et sous 1 atm, les 350 mg de métal présents seraient entièrement dissous dans 1 L de solution à pH=5 pour CuO, à pH=3,2 pour Fe₃O₄, et à pH=1 pour Fe₂O₃. Les espèces dissoutes sont majoritairement Fe³⁺ et Cu²⁺. Aux conditions de l'adsorption, seul l'oxyde de cuivre peut se dissoudre de manière quantitative. Dans le cas de l'oxydation (150°C, 50 bar de pression totale et 350 mL de solution), la dissolution de CuO est attendue à pH plus acide (autour de 4) en l'absence d'agents chélatants (comme les acides carboxyliques). Quant à Fe₂O₃, il ne serait pas dissous à pH>1,5, toujours dans l'hypothèse qu'il n'y a pas d'agents complexants en solution. Au cours de l'oxydation la formation d'intermédiaires acides abaisse le pH à 3, ce qui explique la dissolution observée pour l'oxyde de cuivre, sans compter que parmi eux l'acide acétique mais surtout l'acide oxalique favorisent encore cette dissolution, du point de vue thermodynamique, mais aussi cinétique [Duckworth et Martin, 2001].

L'ensemble de ces résultats sur les cycles AD-OX conduisent aux conclusions suivantes : d'après les analyses faites en solution, le dépôt d'oxyde de fer n'apparaît pas avoir eu d'effet positif clair sur l'abattement des polluants, ce qui expliquerait le gain modeste de régénération auquel il conduit vis-à-vis du charbon originel. Par contre, malgré une oxydation un peu plus performante pour le catalyseur à base de cuivre due probablement à l'effet du métal dissous, l'adsorption qui suit n'est pas plus améliorée. Le suivi de l'oxydation des polluants en solution est donc insuffisant pour comprendre les régénérations seulement partielles et les tendances observées suite au dépôt d'oxyde métallique.

C'est pourquoi nous avons aussi caractérisé les catalyseurs à l'issue des cycles AD-OX.

1.1.4. Caractérisation des catalyseurs après usage

a. Examen des dépôts (MET et DRX)

Dans un premier temps, les coupes de catalyseurs après usage ont été observées au microscope électronique à transmission afin de vérifier si le dépôt a été modifié lors des cycles AD-OX.

Le catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ conserve après usage une répartition plutôt homogène du dépôt avec des nanoparticules d'oxyde de fer de l'ordre de 10 à 20 nm (figure IV.9.a), mais quelques agglomérats sont aussi détectés avec des particules jusqu'à 50 nm (figure IV.9.c). $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ présente quelques nanoparticules individuelles, qui sont plus grosses qu'avant usage : entre 20 et 50 nm (figure IV.9.b). On retrouve aussi plus d'amas contenant des bâtonnets dont la longueur avoisine les 100 nm (figure IV.9.d). Ceci pourrait s'expliquer par la dissolution partielle des oxydes qui aurait éliminé les plus petites particules et/ou un frittage qui aurait conduit les nanoparticules à s'agglomérer. Les raies des oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O) sont maintenant à peine visibles sur le diffractogramme X du catalyseur $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ (figure IV.11.a).

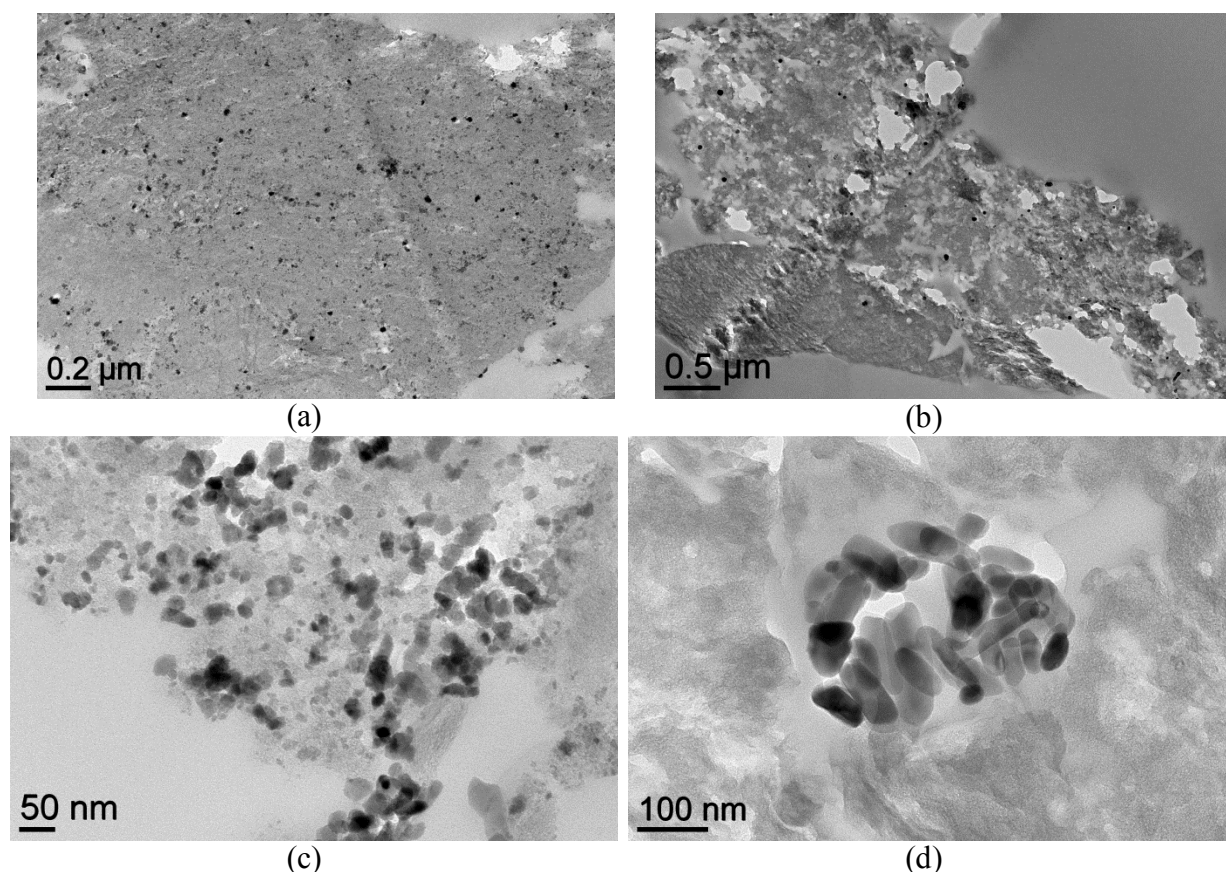


Figure IV.9. Images MET de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ ((a) et (c)) et de $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ ((b) et (d)) après usage.

Le catalyseur qui a particulièrement retenu notre attention lors de cette analyse est $\text{Fe}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$. Le cliché MET, figure IV.10, indique que la taille des nanoparticules a été peu modifiée et reste autour d'une valeur moyenne de 30 nm. Par contre, on observe clairement que **la structure cœur-coquille de $\text{Fe}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$ a disparu lors des cycles AD-OX**. Ceci pourrait être expliqué par l'oxydation subie par le catalyseur durant sa régénération à chaud sous air.

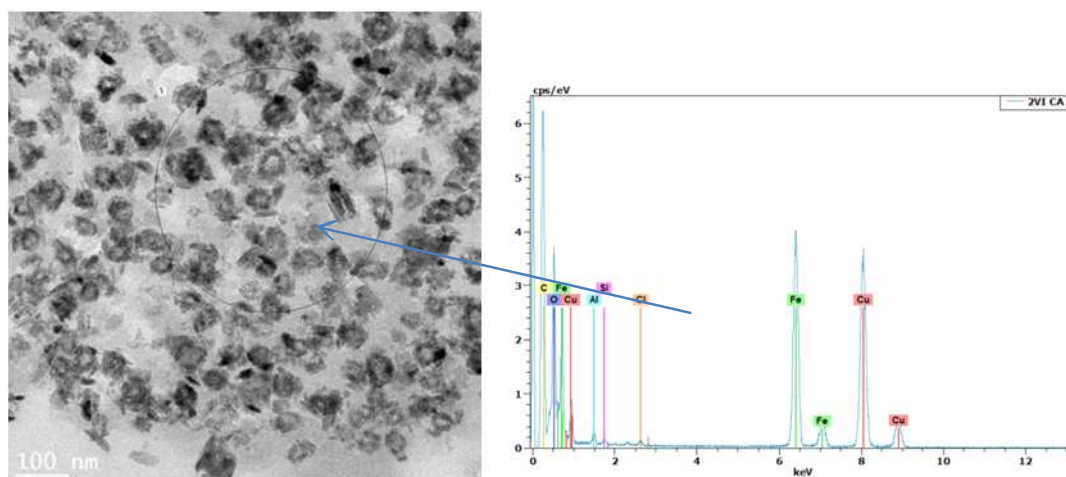


Figure IV.10. Image MET de $\text{Fe}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$ après usage et spectre EDX correspondant⁴.

Afin de confirmer cette observation et d'identifier l'état du fer observé, une analyse par diffraction des rayons X a aussi été effectuée sur ce solide usagé. Le diagramme RX obtenu coïncide avec l'hématite, les autres phases du fer initialement présentes (fer métallique et magnétite) n'étant plus détectées (figure IV.11.b). Ceci confirme donc **la ré-oxydation totale du dépôt**, et doit expliquer le comportement très similaire de ce catalyseur par rapport à $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$.

⁴ Les pics de cuivre présents sur le spectre EDX correspondent à la grille sur laquelle est déposée la coupe correspondante.

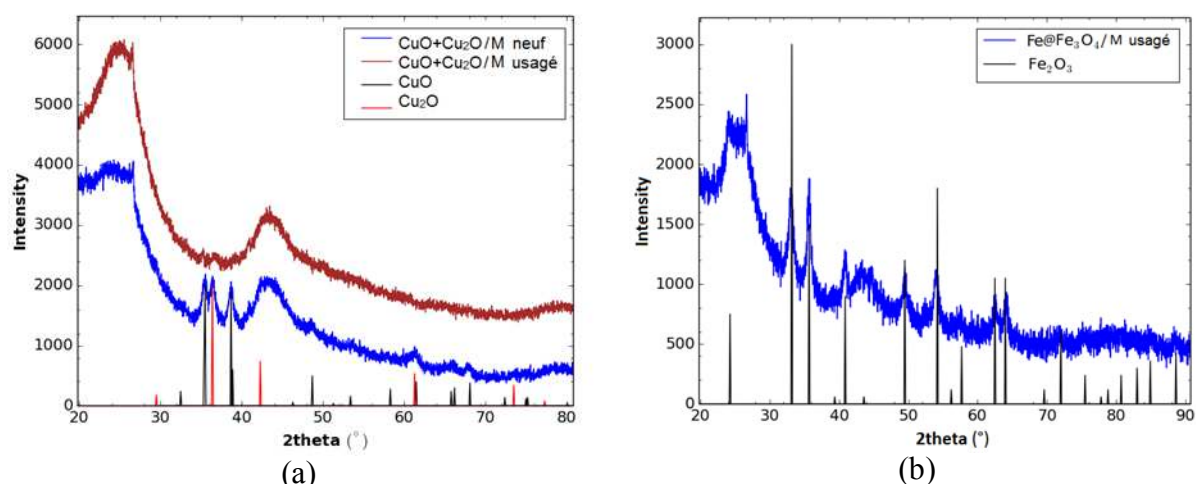


Figure IV.11. Diffractogrammes X de (a) CuO+Cu₂O/M et (b) Fe⁰@Fe₃O₄/M après usage.

Le calcul de Scherrer effectué de façon similaire à ce qui est explicité au chapitre III (§ 2.4.) conduit à une taille (minimale) des cristallites de Fe₂O₃ de l'ordre de 15 à 20 nm, du même ordre de grandeur que pour les cristallites de Fe⁰ originelles (autour de 20 nm).

Néanmoins Fe⁰@Fe₃O₄/M et Fe₂O₃/M se distinguaient aussi initialement de par leurs fonctions de surface, comme mis en évidence par l'analyse thermogravimétrique (figure III.12) et la caractérisation des groupes fonctionnels (tableau III.6). Une ATG a donc aussi été réalisée sur les solides usagés.

b. Analyse thermogravimétrique

La perte en masse en fonction de la température des catalyseurs ayant réalisé 3 cycles AD-OX est présentée figure IV.12.

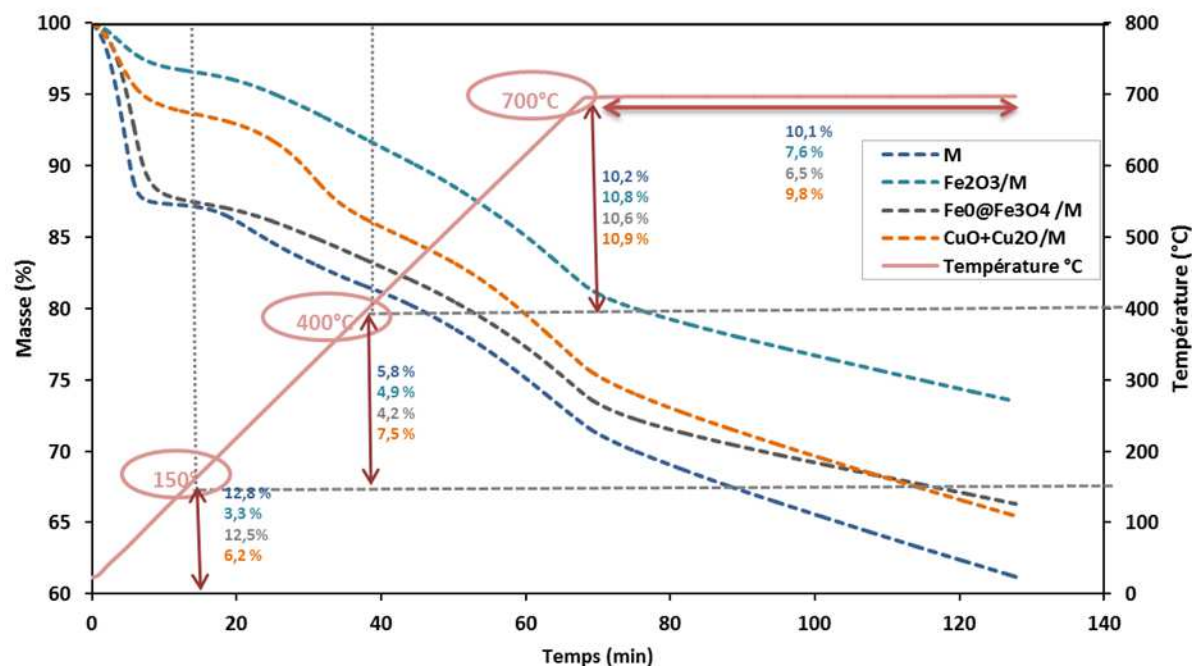


Figure IV.12. ATG des catalyseurs après usage.

Les thermogrammes des matériaux usagés montrent toujours une perte en masse globale beaucoup plus élevée comparée à celle des matériaux neufs. Le pourcentage de masse perdue dans la plage de température allant de 150°C à 700°C varie en effet de 3 à 10% avant usage (figures III.12 et III.13) contre 16 à 18% après.

De plus, les charbons actifs modifiés par ajout de métal font apparaître une variation moindre de leur thermogramme par rapport à celui du CA Merck. Leurs pertes en masse ont été doublées alors que celle du charbon originel a été multipliée par 6. **Pour Fe₂O₃/M c'est en particulier vrai pour la plage 150°C-400°C**, qui correspond à la décomposition de fonctions de surface acides carboxyliques, mais aussi à celle d'oligomères du phénol qui ont pu se déposer dans les pores. L'augmentation de la perte en masse dans cette zone apparaît imparfaitement corrélée aux variations de surface spécifique montrées dans le tableau III.7, et rappelées un peu plus loin dans le tableau IV.2 : multipliée par 3 pour CuO+Cu₂O/M et Fe₂O₃/M qui ont perdu de 35 à 55% de leur surface et par 10 pour le CA Merck qui a perdu 76% de sa surface. **Ceci semble indiquer encore la formation de dépôts de produits lourds qui serait moindre dans le cas d'un ajout de fer.** Enfin on peut remarquer qu'après usage les thermogrammes de Fe₂O₃/M et Fe⁰@Fe₃O₄/M sont très similaires (tout comme l'était leur variation de surface spécifique), suggérant aussi des quantités similaires d'oligomères formées pour les deux et des fonctionnalités de surface proches.

De façon à essayer d'évaluer la contribution des nouvelles fonctions oxygénées, qui se sont formées en surface des charbons durant l'oxydation catalytique, par rapport aux dépôts liés à la condensation du polluant, des ATG ont été aussi réalisées sur des catalyseurs ayant subi une oxydation préalable à l'eau, juste suivie d'un perçage (après dégazage sous vide à 200°C pour éliminer autant que possible le polluant adsorbé). La comparaison de ces ATG (après cycles AD-OX et après oxydation simple) est détaillée dans le paragraphe qui suit.

c. Effet de l'oxydation (en l'absence de polluant) sur les catalyseurs

Afin de mieux comprendre l'effet de l'oxydation sur la capacité d'adsorption des charbons, des oxydations « à blanc » en l'absence de polluant ont été effectuées en préalable à la courbe de perçage. Ce « pré-traitement » a été réalisé sur le CA Merck et les catalyseurs $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$, mais pas sur $\text{Fe}^0@/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$, faute de matériau disponible. Il est probable que dès la première oxydation il devienne semblable à $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$. Cette oxydation préalable a été réalisée sur le mini lit fixe (suivie d'un perçage pour suivre plus particulièrement son effet sur la capacité d'adsorption) et en réacteur autoclave (sans aucune autre opération ensuite, de façon à ne pas biaiser l'analyse des fonctions de surface).

➤ Effet de l'oxydation sur la capacité d'adsorption (oxydation en mini lit fixe)

Une courbe de perçage a donc été réalisée sur les catalyseurs pré-oxydés en utilisant les conditions décrites précédemment et les quantités de phénol adsorbées par chacun sont reportées dans le tableau IV.1, où elles sont comparées à celles des charbons non traités.

Tableau IV.1. Quantités de phénol adsorbées par le CA Merck et les catalyseurs $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$, avec et sans pré-traitement par OVH ($C_{\text{Ph,alim}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, m_{CA} autour de 7 g, $T = 25^\circ\text{C}$).

Catalyseur	Quantités de phénol adsorbées ($\text{g.kg}^{-1} \text{ CA}$)		Capacité d'adsorption perdue (%)
	Catalyseurs non traités	Catalyseurs ayant subi une oxydation à blanc	
CA Merck	189	152	20
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$	158	75	53
$\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$	159	95	40

Les résultats reportés dans le tableau IV.1 montrent une perte significative de capacité d'adsorption suite à l'oxydation. Cet effet apparaît majoré en présence de métaux. **La meilleure préservation de surface spécifique observée avec les charbons supportant des**

oxydes métalliques est donc malheureusement compensée par cet effet négatif plus marqué de l'oxydation sur leurs propriétés d'adsorption. Il convient cependant de rappeler que ces valeurs surestiment probablement ce qui se passe lors des cycles AD-OX, puisque le polluant adsorbé « protège » la surface de l'oxydation directe.

Une première explication évidente pour expliquer la diminution de la quantité adsorbée par le lit de catalyseur est la **combustion du charbon**. Du fait du dépôt d'oligomères, qui au contraire tend à augmenter la masse apparente du lit, il est difficile de la mettre en évidence. Des mesures spécifiques du CO₂ dégagé par les catalyseurs au cours d'une oxydation à blanc ont été réalisées en réacteur autoclave, dont les résultats seront montrés au paragraphe 1.2.3.b. Ils font apparaître un dégagement de CO₂ (et une perte en masse associée) plus élevés pour les charbons supportant des oxydes métalliques. Cette combustion peut se manifester par une modification de la porosité des charbons, avec une destruction partielle de la microporosité résultant d'un élargissement des pores (et donc aussi augmentation du volume mésoporeux).

Les propriétés texturales des catalyseurs ayant subi une oxydation préalable et une « saturation » par du phénol (en mini lit fixe) ont donc aussi été analysées, après le dégazage sous vide habituel pour les mesures de porosimétrie.

Les valeurs indiquées dans le tableau IV.2 montrent des modifications importantes de la surface spécifique et de la porosité totale de ces catalyseurs par rapport à celles d'origine, et de façon étonnante plus marquées pour le CA Merck qui semblait le moins affecté par l'oxydation. Il est possible que ces valeurs soient un peu biaisées par un dégazage préalable insuffisant pour éliminer le phénol adsorbé avant la mesure (sans compter que l'adsorption étant réalisée en conditions oxiques une partie de ce phénol doit être chimisorbée). Cependant une tendance intéressante qu'elles mettent en évidence est l'augmentation du volume mésoporeux par rapport au catalyseur d'origine, confirmant **l'élargissement de la taille des pores sous l'effet de l'oxydation**. Par ailleurs, si on les compare cette fois aux propriétés des catalyseurs à l'issue des cycles AD-OX, il apparaît pour Fe₂O₃/M qu'elles sont finalement assez voisines : dans ce cas, c'est essentiellement l'oxydation qui aurait contribué à la perte de surface spécifique. Par contre, ce constat est beaucoup plus nuancé pour CuO+Cu₂O/M, la perte de surface restant bien supérieure à l'issue des cycles AD-OX.

Tableau IV.2. Propriétés texturales des catalyseurs ayant subi une oxydation sans polluant suivie d'un perçage (cf. tableau IV.1 pour les conditions de l'OVH) - Entre parenthèses sont rappelées celles du catalyseur avant usage et après les cycles AD-OX.

Nom du catalyseur	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)
CA Merck	552 (959 / 220)	0,18 (0,38 / 0,09)	0,19 (0,17 / 0,15)
Fe ₂ O ₃ /M	604 (868 / 571)	0,19 (0,34 / 0,22)	0,24 (0,13 / 0,19)
CuO+Cu ₂ O/M	633 (862 / 391)	0,20 (0,34 / 0,15)	0,21 (0,15 / 0,14)

Une autre explication de la diminution des capacités d'adsorption suite au traitement oxydant est liée à la **modification des fonctions de surface du charbon**, comme déjà été mentionnée par plusieurs auteurs, en particulier dans le cas d'oxydations avancées [Alvárez et coll., 2004 et 2009 ; Okawa et coll., 2007] : des fonctions oxygénées de type acides carboxyliques sont créées qui favorisent l'adsorption de l'eau au détriment du polluant organique. Une ATG a donc aussi été réalisée sur ces charbons pré-oxydés, « saturés » puis dégazés pour les mettre en évidence.

➤ ***Effet de l'oxydation sur les fonctions de surface (oxydation en mini lit fixe, puis en réacteur autoclave)***

La figure IV.13 présente le thermogramme de ces charbons (« oxydés à blanc»), que l'on peut donc comparer à la fois à celui d'origine (figures III.12 et III.13) et à celui obtenu à l'issue des cycles AD-OX (figure IV.12). Dans la plage 150°C-400°C, la perte en masse qui serait associée « seulement » à l'oxydation des fonctions de surface du charbon durant l'OCVH est relativement faible, de l'ordre de 1% en absolu pour tous les solides. ***Pour le CA Merck, c'est donc sans conteste la présence du polluant qui est surtout à l'origine des pertes en masse majorées après les cycles AD-OX.*** D'après cette même comparaison et aussi celle des porosités, tableau IV.2, ce serait aussi le cas pour CuO+Cu₂O/M. ***Par contre, le dépôt de Fe₂O₃ apparaît bien réduire cet effet de chimisorption et couplage oxydant du polluant.***

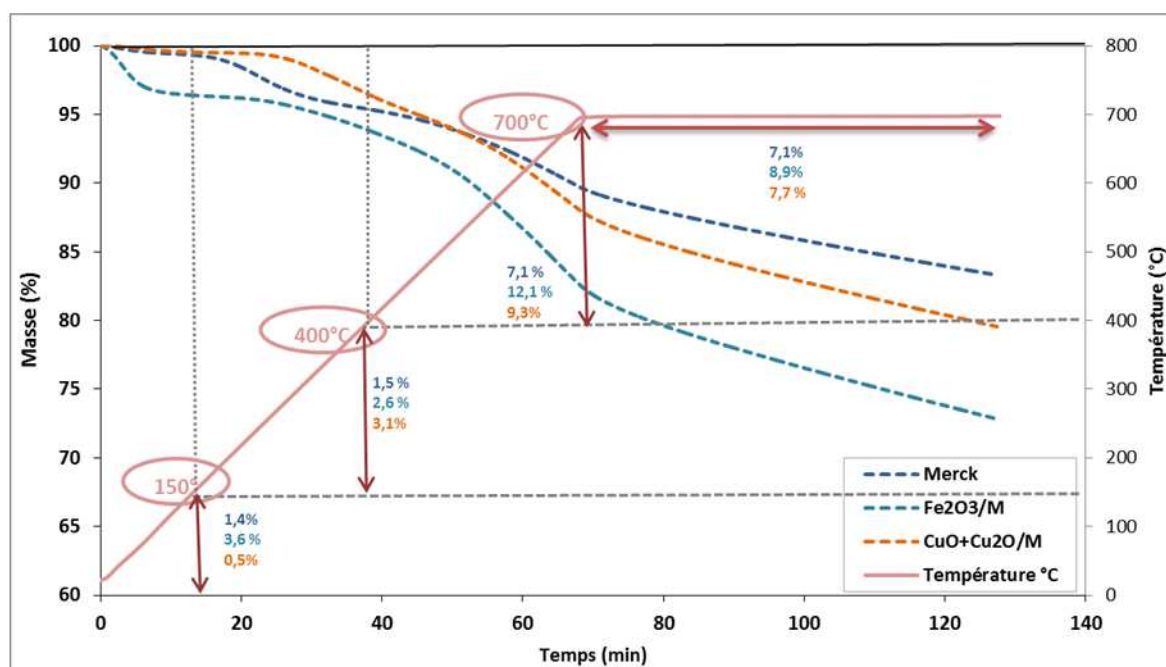


Figure IV.13. ATG des catalyseurs ayant subi une oxydation à l'eau (cf. tableau IV.1), un perçage et un dégazage sous vide à 200°C.

Pour quantifier en termes de nouvelles fonctions créées l'effet de l'oxydation, des **titrations de Boehm** ont donc été effectuées sur des charbons pré-oxydés, mais cette fois après un traitement réalisé en réacteur autoclave sans adsorption ultérieure (pour éviter toute interférence). Seuls les groupements acides et basiques totaux (dosage par NaOH / HCl) et les groupements carboxyliques (dosage par NaHCO₃) ont été quantifiés. Les résultats obtenus sont regroupés le tableau IV.3.

Comme attendu, le CA Merck et le catalyseur Fe₂O₃/M montrent une augmentation des fonctions acides, et notamment des groupements carboxyliques, et une diminution des groupements basiques. De façon surprenante, ceci n'est pas observé pour CuO+Cu₂O/M. En effet, suite à l'oxydation, la quantité de fonctions acides de ce catalyseur n'a pas augmenté, au contraire des fonctions basiques. Pour ce charbon, il est donc plus difficile d'expliquer la perte de capacité d'adsorption observée suite à l'oxydation à l'eau (tableau IV.1).

Tableau IV.3. Quantités de groupements de surface après oxydation à l'eau - Entre parenthèses sont rappelées celles correspondant au catalyseur avant traitement.

Catalyseur	Groupements de surface (mmol.g ⁻¹)		
	Acides		Basiques
	Carboxyliques	Total	Total
CA Merck	0,23 (0,07)	0,58 (0,42)	0,30 (0,37)
Fe ₂ O ₃ /M	0,76 (0,40)	1,76 (1,29)	0,18 (0,29)
CuO+Cu ₂ O/M	0,30 (0,27)	1,03 (1,10)	0,49 (0,35)

Pour confirmer le dépôt de composés issus du phénol sur les charbons, nous avons enfin procédé à des extractions par solvant sur les catalyseurs usagés et analysé les extraits par HPLC/UV/MS.

d. Extraction des intermédiaires réactionnels

Dans cette partie, nous nous intéressons à deux matériaux usagés en particulier : le CA Merck et le catalyseur CuO+Cu₂O/M qui malgré des performances catalytiques différentes ont finalement présenté des taux de régénération peu différenciés. La dernière opération effectuée par ces catalyseurs correspond à une oxydation. Le protocole d'extraction est détaillé dans le chapitre II, rappelons seulement que seuls les composés absents du charbon originels ont été examinés.

Aucun oligomère n'a pu être mis en évidence *par l'analyse HPLC/UV/MS des extraits*, probablement car l'extraction par solvant réalisée à froid n'a pas permis de « décrocher » ces composés des catalyseurs. Au final, *seul l'acide p-hydroxybenzoïque (ou 4AHB) a pu être identifié* par spectroscopie de masse, spécifiquement sur les catalyseurs usagés (un pic supplémentaire a pu être détecté dans certains cas, mais seulement en UV - $\lambda = 250$ nm). Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la formation du 4AHB n'a lieu qu'en présence de charbon actif [Quintanilla et coll., 2006-b] impliquant une interaction entre ce solide, le phénol et l'oxygène.

Par la suite, le 4AHB extrait du CA Merck et du catalyseur CuO+Cu₂O/M a été quantifié. Les résultats sont indiqués dans le tableau IV.4 où ils sont mis en parallèle avec les concentrations de cet intermédiaire mesurées en solution à la fin de la dernière oxydation.

Tableau IV.4. Quantités d'acide p-hydroxybenzoïque extraites des catalyseurs à l'issue des cycles AD-OX et mesurées en solution et à la fin de la dernière oxydation.

Catalyseur	Quantité de 4AHB extraite du solide (mg.g ⁻¹ _{CA})	Concentration de 4AHB en solution (mg.L ⁻¹)
CA Merck	7,4	25,46
CuO+Cu ₂ O/M	3,2	0,25

Des études d'adsorption compétitive de ce composé en mélange avec le phénol montrent qu'il est préférentiellement adsorbé quelle que soit sa proportion initiale [Andriantsiferana et coll., 2013]. Il est donc probable que le phénol ne le déplace pas lors des réadsorptions. Contrairement à la quantité sur le solide, la concentration de 4AHB en phase liquide est très réduite avec le catalyseur au cuivre par rapport au CA Merck, ce qui va dans le sens d'une forte contribution de l'oxydation homogène. Par ailleurs, les quantités de 4AHB adsorbées sont faibles, et cela semble donc confirmer que ***la couverture organique des charbons usagés est plutôt constituée de produits « lourds » résultant de la condensation du polluant.***

L'interprétation directe des caractérisations faites sur les catalyseurs (porosité, thermogravimétrie) s'est révélée délicate du fait de la contribution simultanée de plusieurs phénomènes : la diminution de la microporosité est tout à la fois le résultat de la chimisorption du phénol et dépôt d'oligomères que de l'élargissement des pores par l'oxydation ; la plage de température probable pour la décomposition de ces produits de condensation est aussi celle des fonctions les plus acides qui se trouvent augmentées suite à l'oxydation. Pour essayer de faire la part des choses, nous avons donc aussi effectué ces analyses sur des charbons ayant subi une oxydation sans polluant, quitte à en majorer l'effet. Il ressort en particulier de ces comparaisons que le dépôt de fer conduit à des effets contraires dont la balance n'est que légèrement positive : s'il limite de façon effective la formation de produits lourds, il majore aussi les effets de l'oxydation sur le charbon, en particulier vis-à-vis des fonctions de surface, conduisant à un fort impact sur l'adsorption du polluant. Pour le catalyseur au cuivre, tout aussi décevant en régénération malgré des oxydations plus performantes, il apparaît qu'à la fois l'oxydation a diminué sa capacité d'adsorption – sans que cela puisse être corrélé à l'évolution de ses fonctions de surface – et que le dépôt de produits lourds n'est pas aussi clairement diminué par rapport au CA Merck.

1.1.5. Modification du catalyseur : effet du support

Nous avons souhaité étudier l'influence du support sur notre catalyseur. Ainsi, certains essais ont été menés avec le catalyseur $\text{FeO}_x/\text{F22}$ préparé de la même façon que $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ mais avec un autre charbon actif, ayant conduit à un dépôt différent. Une description détaillée de ses propriétés physico-chimiques est fournie dans le chapitre III.

Comme pour les catalyseurs supportés sur CA Merck, 3 cycles AD-OX ont été effectués avec ce catalyseur. Les quantités de phénol adsorbé au cours des perçages successifs sont comparées à celles mesurées pour le CA F22 originel, issues de la thèse de N. Krou (2010). Elles sont présentées sur la figure IV.14.

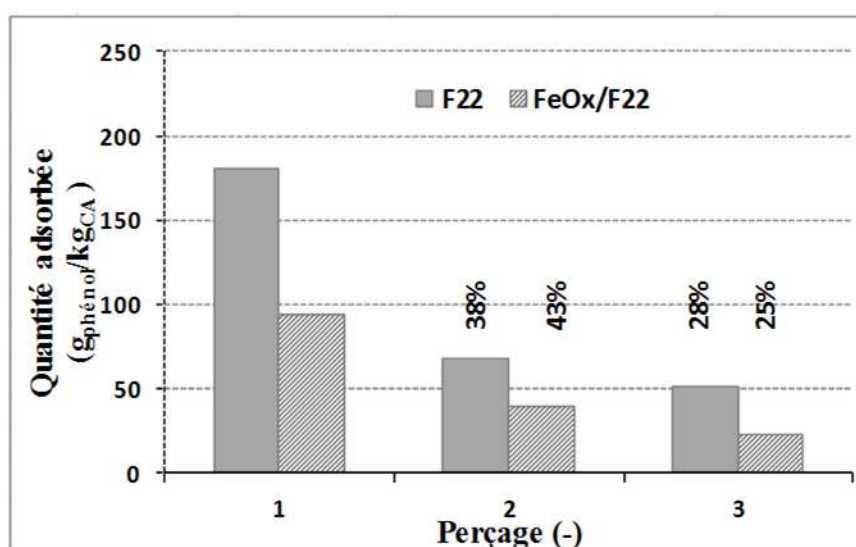


Figure IV.14. Quantités de phénol adsorbées sur le CA F22 et le catalyseur $\text{FeO}_x/\text{F22}$ au cours des cycles AD-OX – Au-dessus de chacune des barres des cycles 2 et 3 est indiqué le taux de régénération correspondant par rapport au 1^{er} cycle ($C_{\text{Ph,alim}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, m_{CA} de 6,1 à 7,2 g, $T = 25^\circ\text{C}$).

Le dépôt de fer sur le CA F22 a entraîné une diminution de près de la moitié de sa capacité d'adsorption, alors que dans le cas du CA Merck la réduction n'avait été que de 16% (cf. § 1.1.1.). Ceci s'explique par les modifications très importantes qu'a provoqué le dépôt métallique sur ce CA, à la fois du point de vue des propriétés texturales (avec une réduction de la microporosité de 40%) et de la chimie de surface (la quantité de fonctions acides carboxyliques ayant été multipliée par 14 et celle de fonctions basiques divisée par 9). Par contre, au cours des cycles AD-OX, les taux de régénération pour ce catalyseur sont peu différents de ceux obtenus pour le CA d'origine, comme observé précédemment pour les catalyseurs supportés sur CA Merck.

Ils sont d'ailleurs même assez proches de ceux mesurés jusqu'ici : environ 40% au cycle 2, puis autour de 30% au suivant.

Les concentrations en solution ont également été suivies lors des oxydations successives sur $\text{FeO}_x/\text{F22}$. Les profils de dégradation de la DCO globale pendant la première et la deuxième oxydation sont montrés figure IV.15, où ils sont comparés à ceux observés avec $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$. Ils sont clairement très voisins, ce qui peut être aussi le résultat de performances catalytiques similaires des charbons d'origine, mises en évidences dans la thèse de C. Ayral (2009).

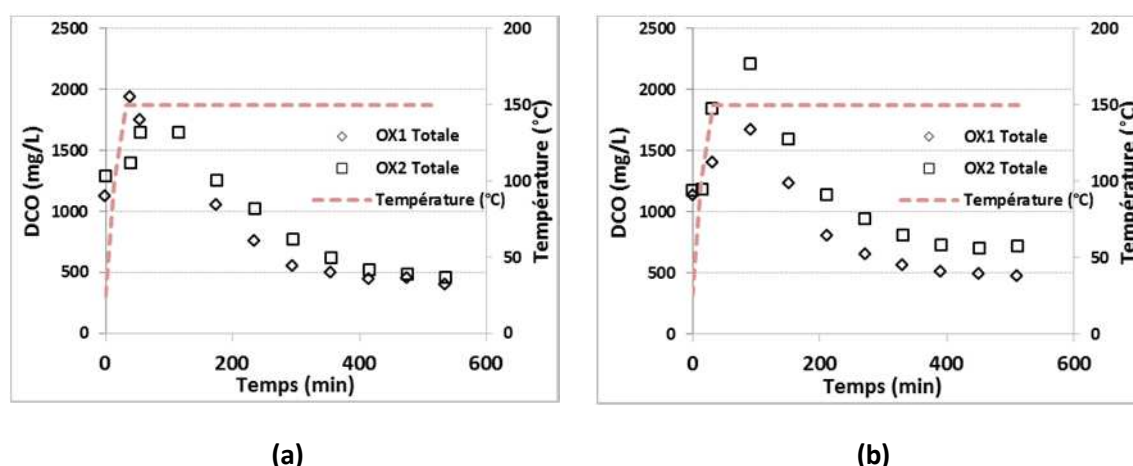


Figure IV.15. Profils de dégradation de la DCO globale au cours de 2 oxydations successives sur (a) $\text{FeO}_x/\text{F22}$ et (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$
(m_{CA} de 6,0 à 7,4 g, $P_{\text{O}_2} = 9,5$ bar, $Q_G = 30$ NL.h⁻¹, $Q_L = 1$ L.h⁻¹, $C_{\text{Ph},0} = 0,5$ g.L⁻¹).

Selon l'analyse porosimétrique, $\text{FeO}_x/\text{F22}$ a perdu 37% de sa surface spécifique après usage, de façon encore analogue à ce qui avait été observé pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ (34% de perte).

De plus, l'analyse thermogravimétrique a montré une perte en masse plus élevée après usage (figure IV.16). Une fois encore, cette différence est très marquée pour la plage 150°C-400°C, correspondant à la décomposition de fonctions de surface acides carboxyliques et également aux oligomères qui ont pu se former lors de l'oxydation et se fixer dans les pores.

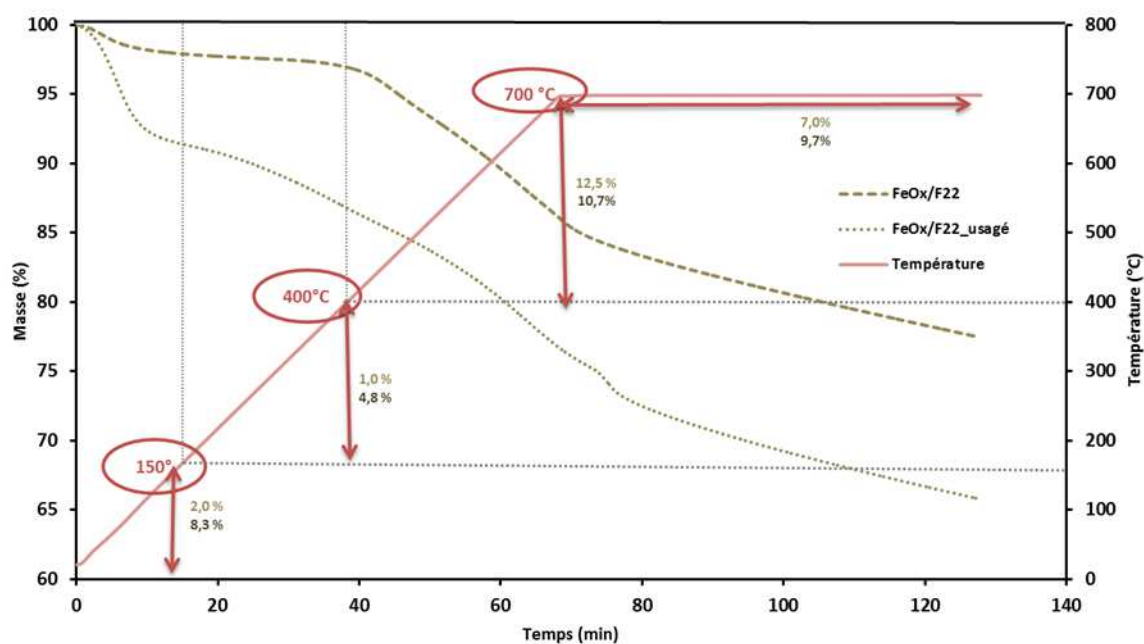


Figure IV.16. ATG de FeO_x/F22 avant et après usage.

Même si le dépôt de fer sur le CA F22 s'est accompagné d'une modification plus marquée des propriétés initiales par rapport au charbon d'origine, exactement les mêmes tendances ont ensuite été retrouvées en oxydations et réadsorptions consécutives que pour le catalyseur sur charbon Merck.

Quelles que soient les modifications apportées par l'ajout de métaux sur les charbons, elles affectent probablement plus l'adsorption initiale qu'elles n'apportent de bénéfice pour les réadsorptions ultérieures du fait d'effets qui se compensent : (micro)porosité mieux préservée, mais diminution de l'affinité de la surface pour le polluant organique. Pour mieux évaluer si les catalyseurs préparés offrent néanmoins des activités catalytiques accrues, des suivis cinétiques ont été réalisés en réacteur autoclave.

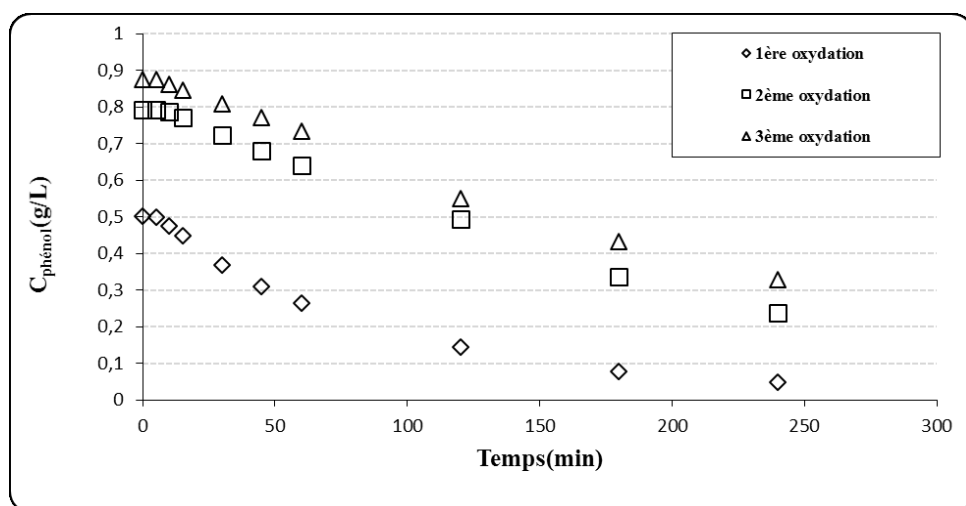
1.2. OXYDATIONS EN REACTEUR AUTOCLAVE AGITE

1.2.1. Oxydations successives avec CA Merck, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$

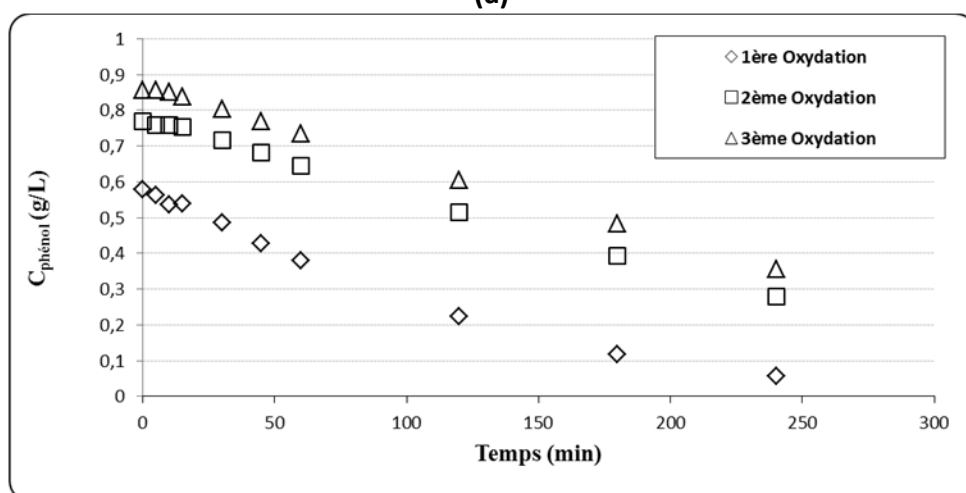
Lors des essais menés dans le mini réacteur à lit fixe AD-OX, la quantité de solide mis en jeu est de 7 g environ. Le charbon actif étant un très bon adsorbant, la quantité de polluant en phase adsorbée (entre 1,2 et 1,4 g au premier cycle) est bien plus élevée que celle présente en phase liquide (175 mg), ce qui rend délicates les interprétations des mesures de concentration faites en phase liquide durant les oxydations. Des tests complémentaires ont été effectués en réacteur autoclave en réduisant le rapport solide/liquide de 1/50 à 1/200 (en masse). Nous avons choisi de nous concentrer sur les oxydations mettant en jeu les trois principaux catalyseurs : CA Merck, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$. La même fraction granulométrique des solides que pour le mini lit fixe AD-OX a été utilisée.

Le mode opératoire des expériences a été préalablement détaillé dans le chapitre II. Rappelons que la concentration initiale de phénol est de 1 g.L^{-1} et que 3 heures d'adsorption ici à chaud (150°C , 12 bar d'azote) précèdent l'oxydation ($T = 150^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 3,3 \text{ bar}$) dans le but d'atteindre un quasi-équilibre entre la phase solide et liquide, d'après les dynamiques d'adsorption réalisées dans une étude précédente [Creanga, 2007]. L'oxydation débute donc avec un charbon préalablement « saturé ».

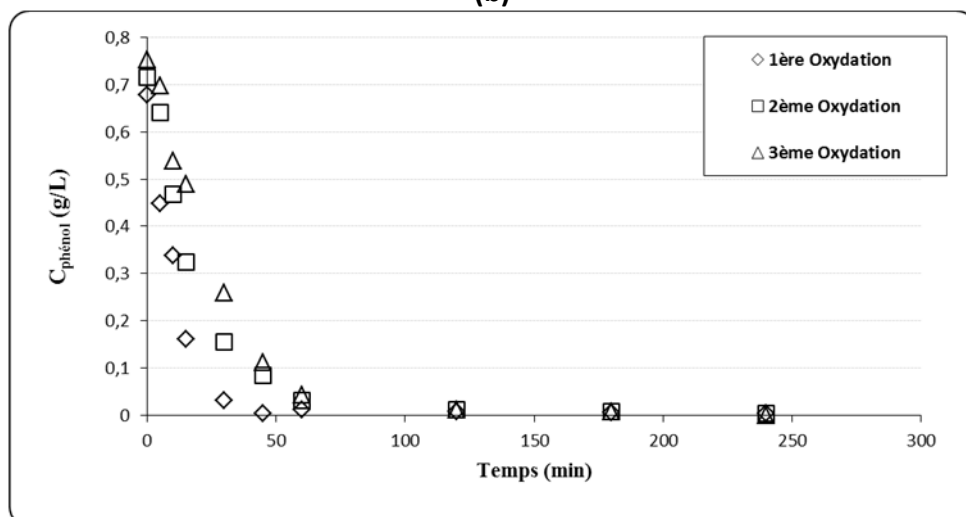
Les courbes représentant l'évolution de la concentration du phénol dans le milieu réactionnel ont été tracées pour les trois solides (figure IV.17). Le premier point représente le prélèvement après adsorption, quelques secondes seulement avant le passage à l'étape d'oxydation. Ce point représente donc la concentration initiale de la solution en oxydation. L'évolution au cours des divers cycles adsorption-oxydation de cette concentration initiale nous permet aussi de suivre l'évolution de la **capacité d'adsorption** des charbons actifs après chaque oxydation. Ainsi, à 150°C la capacité d'adsorption des catalyseurs neufs est respectivement de 100, 86 et $64 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{CA}}$ pour le CA Merck, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$, en équilibre avec une concentration de phénol variant entre 0,50 et $0,68 \text{ g.L}^{-1}$. Comme attendu, ces valeurs sont inférieures à celles calculées précédemment dans le mini réacteur à lit fixe (pour une concentration à l'équilibre de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$), où l'adsorption était réalisée à froid. On retrouve aussi une capacité inférieure pour les charbons supportant des oxydes métalliques par rapport à celui d'origine. Toutefois il est difficile d'expliquer pourquoi l'effet de la température a été plus marqué pour $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$. L'adsorption n'ayant pas été suivie, elle n'était peut-être pas complètement achevée après 3 h pour ce catalyseur, dont la diffusivité apparaissait aussi plus faible que celle du CA Merck (cf. 1.1.1.).



(a)



(b)



(c)

Figure IV.17. Evolution de la concentration du phénol au cours de 3 cycles d'oxydation batch en réacteur autoclave avec (a) le CA Merck, (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et (c) $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ ($m_{\text{CA}} = 1 \text{ g}$, $P_{\text{O}_2} = 3,3 \text{ bar}$, $Q_G = 30 \text{ NL.h}^{-1}$, $V_L = 200 \text{ mL}$, $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ g.L}^{-1}$).

Par la suite, les quantités de phénol adsorbées ont diminué, avec des valeurs respectives de 25, 28 et 50 mg.g_{CA}⁻¹ lors du dernier cycle (pour une concentration « à l'équilibre » entre 0,75 et 0,87 g.L⁻¹). Ces résultats vont bien dans le sens d'une régénération partielle obtenue par OCVH, du fait des effets conjugués de blocage de la porosité par des produits de condensation et de modification des fonctions de surface suite à l'oxydation. Cependant, une fois encore, CuO+Cu₂O/M se comporte différemment et semble mieux régénéré que dans le mini réacteur à lit fixe. La principale différence entre les deux procédés est la répartition du phénol entre les phases solide et liquide, la quantité totale de polluant par masse de charbon étant par contre similaire (autour de 200 mg pour 1 g de charbon). Des études précédentes [Stüber et coll., 2001] mentionnent que l'oligomérisation serait favorisée par un rapport solide/liquide plus faible car se produisant plutôt en solution ; ceci devrait se traduire *a priori* par une moins bonne régénération en réacteur autoclave. Le fait que l'on trouve la tendance inverse avec CuO+Cu₂O/M nous fait suspecter un effet de l'oxydation homogène en phase liquide résultant de la lixiviation du cuivre. Ce phénomène a pu aussi être majoré par le fait que les catalyseurs mis en œuvre dans l'autoclave n'ont pas subi de "lavage" préliminaire comme c'est le cas lors de l'adsorption continue en lit fixe (cf. § 1.1.3).

L'évolution des **profils de concentration du phénol** dans la phase liquide durant les oxydations successives montre encore une fois que la première oxydation permet toujours d'obtenir une dégradation du phénol plus rapide que lors des deux suivantes. Toutefois ce ralentissement tend à s'amenuiser au cours des cycles. Il est à noter qu'une quatrième oxydation a confirmé cette tendance.

La figure IV.17 indique clairement une performance bien supérieure de CuO+Cu₂O/M en tant que catalyseur d'oxydation et ce de façon bien plus significative que ce qui ressortait des oxydations menées en lit fixe. Au cours de la première oxydation, le phénol est totalement dégradé en 45 minutes avec CuO+Cu₂O/M, alors qu'au même temps il reste 60% de la concentration initiale en solution (après adsorption) dans le cas du CA Merck, et cette meilleure performance se maintient lors des cycles suivants. Cela semble corroborer l'hypothèse d'une réaction de catalyse homogène, dont l'effet serait plus visible lorsque le polluant se situe plutôt dans cette phase. De plus, contrairement au CA Merck, la cinétique ne suit pas ici une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au polluant, mais s'accélère au cours du temps, ce qui pourrait s'expliquer par une lixiviation progressive. La contribution de ce cuivre homogène sera examinée plus en détail dans le paragraphe 1.2.2.

L'activité catalytique de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ semble être similaire, voire même légèrement moins élevée que celle du CA Merck. Ce résultat rejoint celui obtenu en lit fixe où les profils de concentration mesurés lors des 3 oxydations successives étaient très proches pour les deux solides (cf. figures IV.3 et IV.4). Les profils de concentration au cours des oxydations successives correspondent bien ici à une cinétique d'ordre 1 par rapport au polluant, la valeur de la constante apparente variant entre $9,5 \cdot 10^{-3}$ et $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ entre la 1^e et la 3^e oxydation (contre respectivement $1,0 \cdot 10^{-2}$ et $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dans le cas du CA Merck). Une comparaison de ces constantes apparentes à celles estimées en mini lit fixe (cf. § 1.1.2.) fait apparaître ici des valeurs beaucoup plus élevées lorsqu'on les ramène à la masse de catalyseur présent (respectivement 1 g et 7 g environ), alors même que la pression partielle d'oxygène est plus faible (3,3 bar contre 9,5 bar). Cela n'a cependant rien de surprenant, car dans le cas du mini lit fixe la proportion plus importante de phénol en phase adsorbée fait que l'évolution des concentrations en phase liquide sous-estime très fortement la vitesse réelle d'oxydation. Le rôle catalytique très mineur du dépôt de fer n'est pas clair et surtout va à l'encontre de ce qui a été rapporté dans les études précédentes d'OCVH mettant en jeu des catalyseurs supportés à base de fer préparés de façon similaire et à partir du même support [Quintanilla et coll., 2006-a et 2007-a ; Baricot et coll., 2007]. Notons cependant qu'une partie du phénol disparu de la solution s'est transformée en oligomères, et ce *a priori* de façon moins importante dans le cas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ comme vu précédemment. Même dans ces conditions opératoires, une analyse de la dégradation en solution du polluant seul ne suffit peut-être pas à conclure sur l'activité relative de ces catalyseurs.

La **Demande Chimique en Oxygène (DCO)** a été aussi mesurée à la fin de chaque oxydation afin de suivre l'évolution de la quantité résiduelle d'intermédiaires réactionnels au cours des recyclages des solides (figure IV.18). Sur ce graphique, les taux de conversion indiqués ont été calculés en utilisant comme valeur de DCO initiale celle calculée à partir de la concentration de phénol en début d'oxydation. Pour les oxydations 2 et 3, nous avons donc négligé ici toute désorption possible des intermédiaires présents sur le charbon à l'issue de l'oxydation précédente.

Si l'on compare la DCO résiduelle et la contribution du phénol pour le CA Merck et pour le catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, en particulier à l'issue de la 1^{re} oxydation, il apparaît qu'il reste beaucoup plus d'intermédiaires en solution pour le second alors que les concentrations de phénol sont similaires. Cela paraît difficilement explicable sans envisager que dans le cas du CA Merck une plus forte quantité de phénol se serait transformée en oligomères adsorbés préférentiellement sur le charbon, ne contribuant pas ainsi à la pollution en solution. Pour le vérifier, il faut réaliser aussi une analyse de la phase gaz (celle de la phase solide, essentiellement carbonée, étant compliquée), ce qui sera abordé au paragraphe 1.2.3. Par ailleurs, à l'image de ce qui était observé pour le phénol, les taux de minéralisation diminuent surtout fortement entre les deux premières oxydations, puis tendent à se stabiliser. Le catalyseur $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ se démarque ici encore nettement des deux autres avec un taux de minéralisation apparent de 90% environ, et l'on peut observer que son activité (qu'elle soit due au catalyseur supporté et/ou au métal passé en solution) semble se maintenir au fil des cycles.

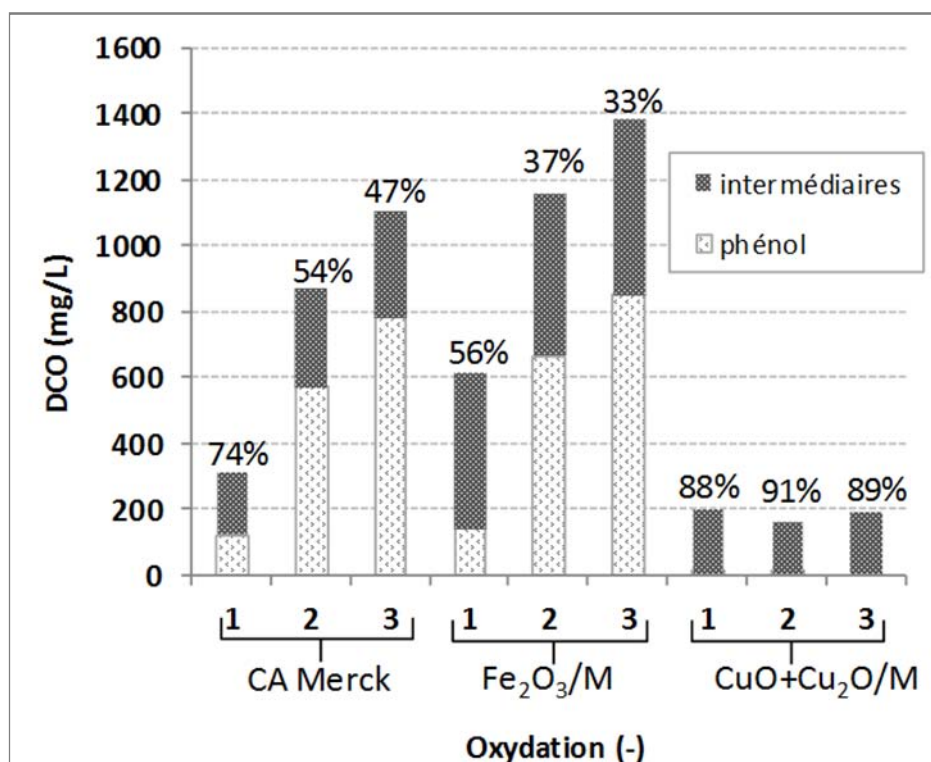


Figure IV.18. DCO résiduelle en solution après les 3 oxydations sur CA Merck, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ - Sont également indiqués la contribution du phénol et des intermédiaires, ainsi que le % de conversion de la DCO calculé en référence à la valeur de concentration de phénol en début d'oxydation ($m_{\text{CA}} = 1 \text{ g}$, $P_{\text{O}_2} = 3,3 \text{ bar}$, $Q_{\text{G}} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$, $V_{\text{L}} = 200 \text{ mL}$, $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $t_{\text{ox}} = 4 \text{ h}$).

Ces essais en réacteur autoclave agité mettent ici clairement en évidence la supériorité de $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$. Il est intéressant de noter que même si le catalyseur semble adsorber moins de phénol que les autres lors de la première adsorption, il devient le meilleur adsorbant lors de la troisième. Ainsi, dans ces conditions on retrouverait bien un lien - pas évident jusqu'alors - entre performance oxydative et régénération. Comme suggéré déjà à plusieurs reprises, cette activité apparaît liée au moins en partie à la dissolution du cuivre. Pour quantifier cet effet, nous avons donc recyclé la phase aqueuse à l'issue d'une première oxydation avec $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ et mesuré son activité catalytique en oxydation.

1.2.2. Oxydation en présence de lixiviat de cuivre

Du phénol a été ajouté à la solution récupérée à l'issue de la 1^e oxydation sur $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$, de sorte à obtenir une concentration initiale similaire à celle mesurée au début de cette oxydation hétérogène. Les mêmes conditions de température et pression partielle d'oxygène ont été ensuite appliquées. La figure IV.19 compare les profils de conversion du phénol observés avec le catalyseur solide et le lixiviat correspondant. Elle met en évidence ***l'effet prépondérant du cuivre dissous sur la dégradation du polluant*** (le fait que la vitesse de réaction semble même légèrement plus lente avec $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ s'expliquant par la contribution de la phase adsorbée).

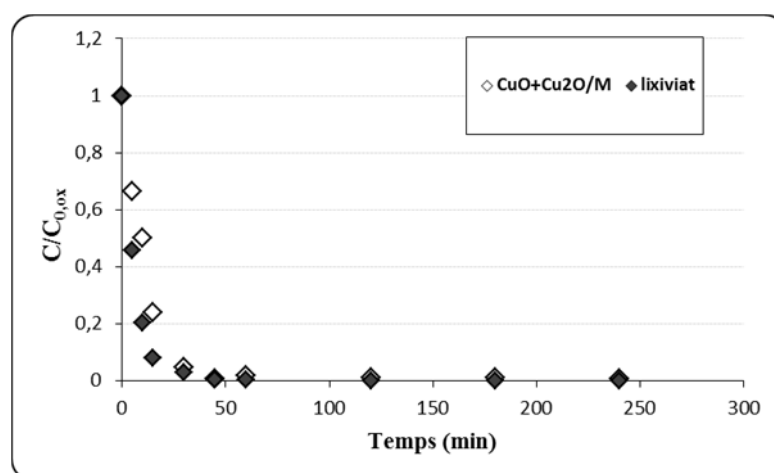


Figure IV.19. Dégradation du phénol sur $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ (1^e oxydation) et avec le lixiviat correspondant ($m_{\text{CA}} = 1$ g en présence de solide, $P_{\text{O}_2} = 3,3$ bar, $Q_G = 30$ NL.h⁻¹, $V_L = 200$ mL, $C_{\text{Ph},ox0} = 0,7$ et $0,6$ g.L⁻¹ respectivement).

Toutefois les résultats de DCO montrent une **minéralisation plus faible avec le lixiviat seul**, la valeur finale étant de 662 mg.L⁻¹, soit trois fois plus élevée que celle obtenue avec CuO+Cu₂O/M. La contribution du solide, même modeste, est donc montrée. **Le cuivre agit ainsi selon les deux mécanismes, homogène et hétérogène**, comme déjà observé dans des études antérieures [Kim et Ihm, 2011].

1.2.3. Suivi du carbone émis en phase gaz

a. Comparaison des catalyseurs en terme de minéralisation

Les mesures en phase liquide remettent en doute l'activité du dépôt d'oxyde de fer, Fe₂O₃/M conduisant à des profils de dégradation du polluant similaires à ceux obtenus sur CA Merck et à des valeurs de DCO résiduelle plus élevées. Il ne s'est pas avéré possible de quantifier sur le charbon lui-même la fraction de phénol transformée en oligomères, qui pourrait expliquer ces résultats apparemment décevants. Nous avons alors mesuré les quantités de CO₂ émises et d'intermédiaires volatils entraînés en phase gaz afin d'obtenir par un bilan carbone la quantité restant sur le catalyseur et essayer ainsi d'évaluer le devenir du polluant en présence des deux catalyseurs. Des essais spécifiques ont été réalisés à cet effet. Pour cela des pièges contenant de la soude ont été placés sur la sortie gaz du réacteur (balayé d'air en continu) afin de piéger le CO₂ et les acides carboxyliques entraînés, selon le protocole détaillé dans le chapitre II. En fin d'oxydation, les solutions contenues à la fois dans les pièges et dans le réacteur sont dosées par CT/CI. Les résultats obtenus lors des essais menés avec 1 g de solide sont présentés dans le tableau IV.5, exprimés en masse de carbone.

Tableau IV.5. Valeurs de carbone total CT et carbone inorganique (CI *entre parenthèses*) mesurées en phase liquide et en phase gaz à l'issue d'une 1^e oxydation du phénol sur différents catalyseurs ($m_{CA} = 1$ g, $P_{O_2} = 3,3$ bar, $Q_G = 30$ NL.h⁻¹, $V_L = 200$ mL, $C_{Ph,0} = 1$ g.L⁻¹, $t_{ox} = 4$ h).

Catalyseur	solution initiale (mg)	solution finale (mg)	cumulé phase gaz (mg)	blanc phase gaz* (mg)	Bilan $CT_{sol, ini} - CT_{sol, fin} - (CT_{gaz, fin} - CT_{blanc, gaz})$ (mg)
CA Merck	153,4 (0,4)	11,5 (1,7)	138,0 (53,6)	3,9	7,7
Fe ₂ O ₃ /M	153,4 (0,4)	81,2 (2,1)	130,9 (62,2)	3,9	-54,8
CuO+Cu ₂ O/M	153,4 (0,4)	5,6 (1,7)	180,3 (155,6)	3,9	-28,6

*le « blanc phase gaz » correspond à ce qui est retrouvé dans les pièges après 4 h d'oxydation, le réacteur ne contenant que de l'eau osmosée.

En accord avec ce qui a été observé pour la DCO résiduelle, les valeurs de carbone organique **en solution** (CT-CI) sont plus élevées pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ que pour le CA Merck, mais dans un rapport apparemment bien plus important. En fait lors de ces essais, les valeurs de DCO obtenues étaient respectivement de 210, 1024 et 155 mg.L^{-1} pour le CA Merck, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$, donc un peu différentes de celles indiquées figure IV.18, les tendances étant par contre conservées. Comme attendu, le suivi de la **phase gaz** montre une quantité de carbone inorganique beaucoup plus élevée pour $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ que pour les autres catalyseurs (presque 3 fois), et une quantité non négligeable de carbone organique (CT-CI) entraînée en phase gaz pour le CA Merck et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ due à une minéralisation seulement partielle. Néanmoins on observe également que ces quantités sont du même ordre de grandeur pour les deux catalyseurs malgré des valeurs en solution très différentes, le carbone inorganique étant même légèrement supérieur pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$.

Si nous négligeons toute combustion du solide, le bilan sur les phases gaz et liquide devrait correspondre au dépôt de carbone sur le catalyseur (sous forme d'oligomères et de composés adsorbés). Les valeurs négatives obtenues dans le cas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ indiquent que cette hypothèse de non combustion n'est pas vérifiée, une partie du carbone émis provenant du charbon. De même, si la masse du CA Merck est plus élevée à l'issue de ces oxydations (1,09 g), celle des deux autres catalyseurs a diminué (0,94 g et 0,98 g, respectivement pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$).

Nous avons donc aussi effectué une oxydation des catalyseurs dans l'eau sans phénol, sachant que les valeurs qui seront obtenues surestimeront probablement un peu l'effet de la combustion (puisque le polluant adsorbé protège la surface).

b. Effet de l'oxydation sur le solide

Le protocole est le même que précédemment, excepté que la solution ne contient plus de polluant. Le tableau IV.6 regroupe les résultats de ces expériences, seule la valeur de CI a été systématiquement mesurée car pour le Merck elle se confondait avec la valeur de CT. Des valeurs indiquées doit également être soustrait le « blanc phase gaz » correspondant à la mesure sans solide (3,9 mg).

Tableau IV.6. Pourcentage de perte en masse et valeur de carbone inorganique (CI) mesurée en phase gaz à l'issue d'une 1^e oxydation sans polluant en présence des catalyseurs ($m_{CA} = 1 \text{ g}$, $P_{O_2} = 3,3 \text{ bar}$, $Q_G = 30 \text{ NL.h}^{-1}$, $V_L = 200 \text{ mL}$, $C_{Ph,0} = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $t_{ox} = 4 \text{ h}$).

Catalyseur	Perte en masse (%)	CI (mg)
CA Merck	11	17,2
Fe_2O_3/M	20	54,9
$CuO+Cu_2O/M$	15	51,6

On remarque une perte en masse significative (supérieure à 10%) pour l'ensemble des catalyseurs, confirmant leur combustion partielle. Elle est aussi plus élevée que celle mesurée en présence de polluant. De plus, on peut observer encore une fois que l'effet de l'oxydation sans polluant est majoré en présence des métaux, légèrement plus avec le fer, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans réacteur à lit fixe (cf. § 1.1.4.d).

Même en tenant compte de ces valeurs (*a priori* surestimées), **il apparaît que Fe_2O_3/M transforme essentiellement le phénol en intermédiaires retrouvés en phase gaz et liquide, alors que pour le CA Merck une quantité non négligeable de carbone se retrouve sur le solide**. Les adsorptions des intermédiaires réactionnels du phénol sur les deux catalyseurs étant probablement similaires, le niveau bien plus faible de pollution résiduelle en solution dans le cas du CA Merck indiquerait que ce dépôt serait essentiellement sous forme d'oligomères sur ce charbon. **Malgré quelques approximations, ce résultat est une preuve directe de ce dépôt, dans le sens où l'on suit le devenir du polluant et non pas les modifications du charbon qui en résultent.**

Pour ce qui est du $CuO+Cu_2O/M$, il est plus difficile de conclure. En effet, les valeurs obtenues semblent indiquer qu'une quantité non négligeable de carbone se retrouve sur ce solide, pratiquement équivalente à celle présente sur le CA Merck, ce qui rejoindrait ce qui a été vu précédemment suite à l'interprétation des ATG en mini lit fixe AD-OX. D'un autre côté, la valeur de CI associée à la combustion de ce catalyseur semble surestimée si on la met en parallèle avec la perte en masse observée.

Ces oxydations en réacteur autoclave ont permis de confirmer plusieurs des tendances observées en mini lit fixe AD-OX :

- rôle du cuivre dissous sur la dégradation du polluant en solution, même si un mécanisme hétérogène semble aussi contribuer à sa minéralisation,
- diminution du dépôt de produits de condensation du phénol sur le charbon, en présence d'oxyde de fer supporté.

2. REGENERATION PAR OXYDATION A L'AIR HUMIDE PROMUE PAR AJOUT DE H₂O₂ (OCVH-H₂O₂)

Dans cette deuxième partie nous conservons la même démarche que précédemment : les cycles adsorption-régénération par oxydation sont d'abord conduits en lit fixe, puis repris en partie en autoclave afin de réduire la fraction de solide et donc la part de matière organique adsorbée (phénol et produits intermédiaires d'oxydation). La différence par rapport au paragraphe précédent tient à l'ajout de peroxyde d'hydrogène au cours de l'OCVH et nous décrirons essentiellement son effet. Les catalyseurs retenus pour cette étude complémentaire sont le CA Merck, Fe₂O₃/M et CuO+Cu₂O/M.

2.1. REGENERATION EN MINI REACTEUR AD-OX A LIT FIXE

2.1.1. Adsorption

a. Choix des conditions opératoires de référence

Dans cette partie nous avons tout d'abord réalisé une étude préliminaire afin de déterminer des conditions opératoires de référence pour l'OCVH-H₂O₂. Ainsi, nous avons comparé les réadsorptions après des oxydations successives sur le charbon Merck opérées dans différentes conditions : température de 150°C (comme en OCVH simple) ou 120°C, quantité de peroxyde d'hydrogène correspondant à 115% de la stœchiométrie nécessaire pour l'oxydation totale du phénol (selon l'équation IV.2) ou 20% de cette stœchiométrie.



Pour ces essais sur CA Merck, le peroxyde d'hydrogène a été introduit en une fois, dans le réservoir « tampon » contenant la solution de polluant, juste avant la mise sous pression du réacteur et le démarrage de la chauffe. Les échantillons liquides prélevés au cours du temps n'ont pas subi de traitement particulier. En effet, des travaux antérieurs [Velichkova, 2014] ont clairement montré que même en large excès (11 fois la stœchiométrie) le peroxyde d'hydrogène ne dégrade que très lentement les phénols à température ambiante en l'absence de catalyseur (moins de 1% de conversion du paracétamol en 5 h). De plus, les échantillons sont conservés au froid et les analyses réalisées dans la journée.

Les premiers résultats obtenus, à 150°C et pour H₂O₂ à 20% de la stœchiométrie, sont comparés à ceux de l'oxydation classique sur le même catalyseur. La figure IV.20 montre un effet positif de la présence du co-oxydant sur la régénération. La perte initiale de capacité d'adsorption par rapport au charbon initial est ramenée de 69 à 57% et l'écart entre les adsorptions 2 et 3 est aussi moindre.

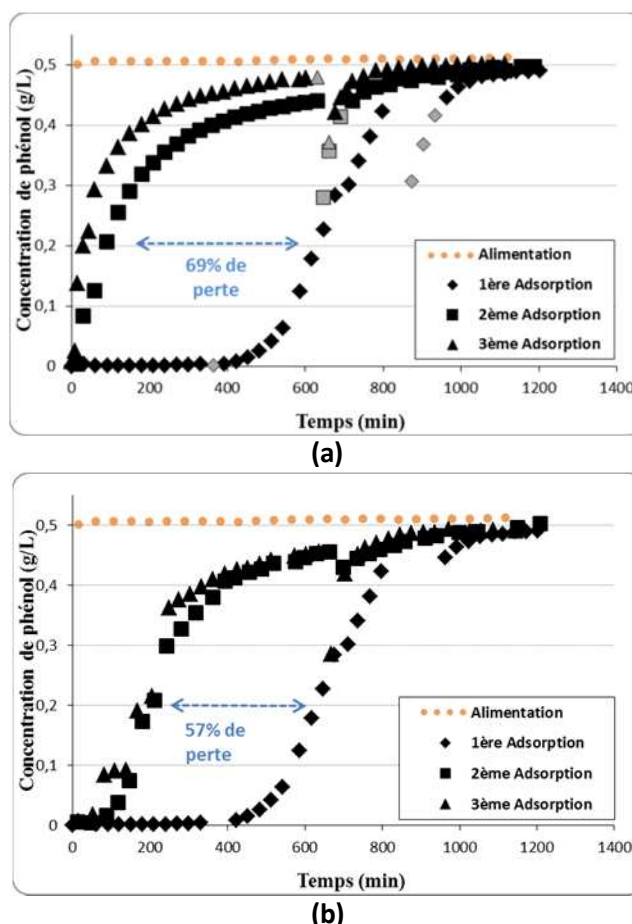


Figure IV.20. Courbes de perçage successives du phénol sur CA Merck après régénération à 150°C, par (a) OCVH simple et (b) OCVH en présence de H₂O₂ à 20% de la stœchiométrie ($C_{Ph,alim} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, $m_{CA} = 7,25 \text{ g}$ (a) - 7,09 g (b) ($d_p = 1,25\text{-}1,6 \text{ mm}$), $T = 25^\circ\text{C}$).

La figure IV.21 fait la synthèse des quantités de phénol réadsorbées par le CA Merck pour l'ensemble des conditions étudiées en OCVH-H₂O₂. On constate tout d'abord que l'oxydation à 150°C en présence de H₂O₂, quelle que soit sa quantité, conduit toujours à la meilleure régénération au cycle 2 et à une meilleure stabilité au cycle suivant. Cependant, *cet ajout de peroxyde ne permet pas de diminuer significativement la température de régénération*, puisqu'à 120°C on retrouve une quantité de phénol réadsorbée au cycle 3 de 33 g.kg⁻¹_{CA}, donc légèrement plus faible qu'après OCVH simple à 150°C (40 g.kg⁻¹_{CA}).

Enfin, si l'effet du peroxyde est clair surtout à partir du troisième perçage, **sa concentration semble sans grand effet**, puisque le CA Merck est à peine mieux régénéré à la concentration la plus élevée de H_2O_2 . Un quatrième cycle AD-OX a été effectué montrant que la capacité d'adsorption continue à se dégrader, même s'il s'agit de la meilleure condition de régénération.

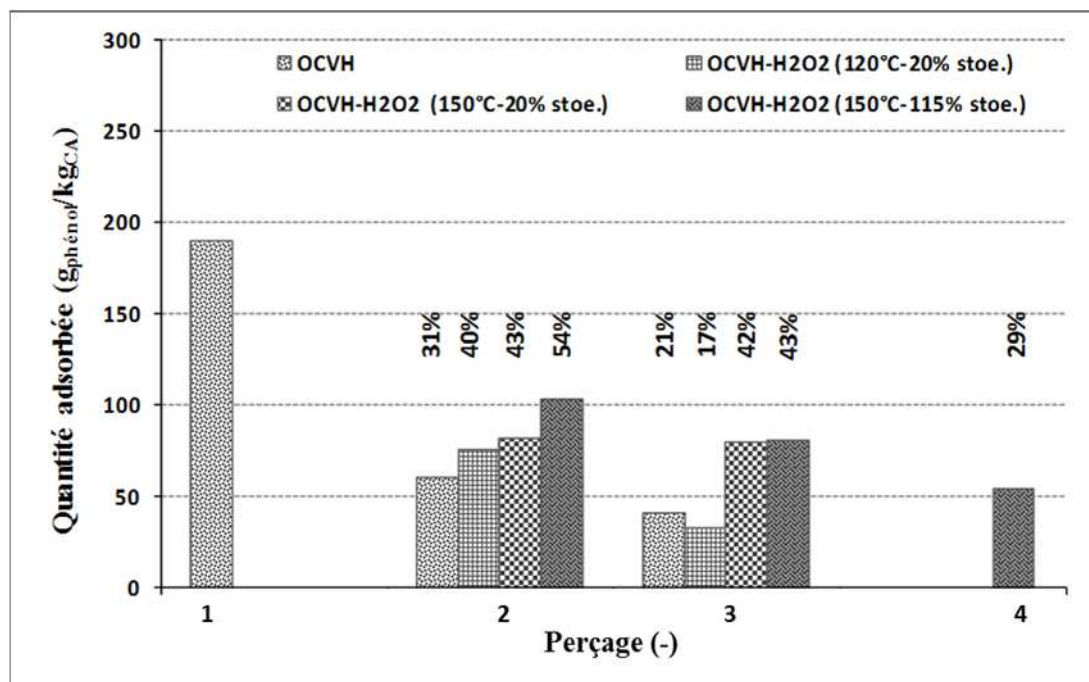


Figure IV.21. Quantités de phénol adsorbées sur le CA Merck au cours des cycles AD-OX avec et sans H_2O_2 – au-dessus de chacune des barres des cycles 2 à 4 est indiqué le taux de régénération correspondant par rapport au 1^e cycle ($C_{Ph,alim} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, m_{CA} de 7,1 à 7,4 g, $T = 25^\circ\text{C}$, $n_{H_2O_2,total} = 44$ ou 253 mmol).

A partir de ces expériences nous choisissons, comme conditions de référence pour les oxydations, une température de 150°C et une quantité limitée de H_2O_2 (20% de la stœchiométrie nécessaire à l'oxydation totale du phénol).

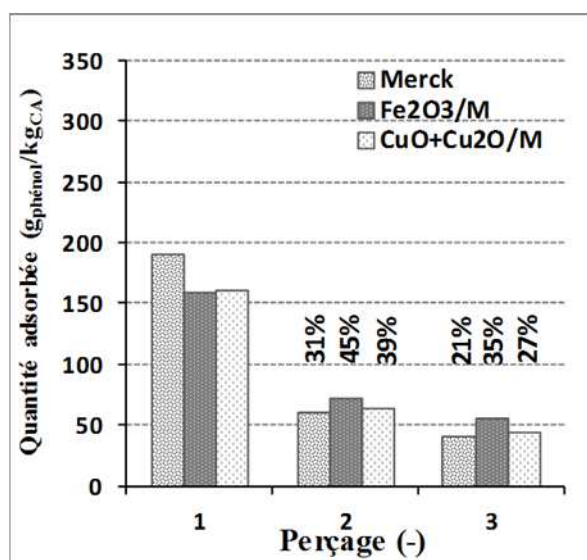
b. Comparaison des catalyseurs

Des expériences ont alors été menées dans ces conditions mettant en jeu le CA Merck, Fe_2O_3/M et $CuO+Cu_2O/M$. Par ailleurs, avec le CA Merck, nous avons aussi étudié l'effet de l'ajout de fer « externe » (initialement sous forme $FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Une quantité équivalente de fer à celle contenue dans le lit de Fe_2O_3/M a ainsi été ajoutée à la solution de phénol (6 mmol, soit une concentration de 18 mmol.L^{-1}). Cette concentration de fer étant relativement élevée et

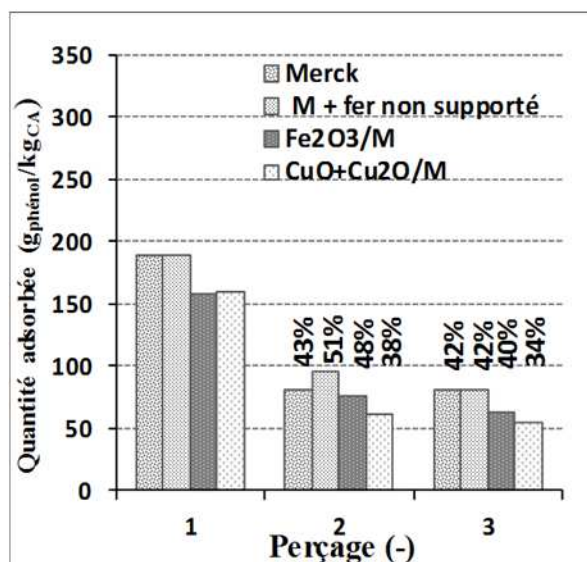
le pH n'ayant pas été abaissé dans la plage traditionnelle de l'oxydation Fenton (de 2 à 4) pour éviter des problèmes de corrosion, la majeure partie de ce fer a précipité, même à 150°C (cf. § 1.1.3.). Au fur et à mesure de la formation des intermédiaires acides, on peut imaginer que ce précipité constituera néanmoins une source de fer plus accessible que le dépôt calciné sur charbon. Ce type de configuration se rapproche aussi de celle des travaux de Bach et coll. (2008) et Chiu et coll. (2013) qui utilisaient des nanoparticules d'(hydr)oxyde de fer non supportées pour la régénération de charbons par oxydation Fenton hétérogène (cf. chapitre I, § 3.2.2.), même si la précipitation n'a pas été réalisée ici dans des conditions bien contrôlées.

Pour l'oxydation sur CA Merck (avec ou sans fer ajouté en solution) le peroxyde d'hydrogène a été introduit en une fois juste avant la mise sous pression du réacteur et le démarrage de la chauffe (temps zéro de l'oxydation), tandis qu'avec $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ l'ajout de H_2O_2 a été réalisé en trois injections égales successives (à 30 min, 180 min et 330 min) à l'aide d'une pompe haute pression de chromatographie, pour tendre vers la génération continue des radicaux libres [Liou et Chen, 2009].

Les résultats d'adsorptions successives pour les différents catalyseurs sont présentés comme précédemment sous forme de quantité de phénol adsorbée et comparés à ceux obtenus après OCVH simple (figure IV.22).



(a)



(b)

Figure IV.22. Quantités de phénol adsorbées sur les différents catalyseurs au cours des cycles AD-OX (a) en OCVH simple et (b) en OCVH-H₂O₂ (20% stœchiométrie) à 150°C – Au-dessus de chacune des barres des cycles 2 et 3 est indiqué le taux de régénération correspondant par rapport au 1^{er} cycle ($C_{Ph,alim} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, m_{CA} de 6,9 à 7,4 g, $T = 25^\circ\text{C}$).

Dans tous les cas, l'addition de peroxyde d'hydrogène améliore la régénération de l'adsorbant (pour chacun des 3 catalyseurs, les quantités réadsorbées sont globalement supérieures sur la figure IV.22.b par rapport à la figure IV.22.a), mais à l'exception du CA Merck il y a encore une diminution au 3^e cycle. On peut observer que cet effet positif de H₂O₂ n'est pas aussi important sur Fe₂O₃/M et CuO+Cu₂O/M que sur le CA Merck d'origine.

Ainsi, en présence de peroxyde, l'oxyde de fer déposé n'améliore plus alors la régénération, alors que l'on aurait pu s'attendre à ce qu'il contribue à un mécanisme de type Fenton hétérogène.

L'ajout de fer (non supporté) lors de l'oxydation avec H_2O_2 conduit à une meilleure régénération du CA Merck, mais ce léger bénéfice n'est pas conservé par la suite et l'on retrouve au 3^e cycle les mêmes quantités réadsorbées. Pourtant, les particules de charbon récupérées se distinguent de celles du CA Merck d'origine par une coloration rougeâtre, caractéristique d'un dépôt de fer III en surface (figure IV.23). On peut d'ailleurs remarquer sur cette figure que le catalyseur Fe_2O_3/M - qui contient plus de fer (une partie du précipité formé étant retrouvé en suspension dans la solution) - ne présente pas une telle couleur, car le dépôt est ici réparti de façon plus homogène jusqu'au cœur des particules.



Figure IV.23. Photographies (de gauche à droite) de : CA Merck neuf, catalyseur Fe_2O_3/M neuf et CA Merck après OCVH- H_2O_2 en présence de fer ajouté en solution.

2.1.2. Oxydation

Comme pour la régénération par oxydation à l'air seul, il est intéressant après l'adsorption d'analyser l'étape d'oxydation lorsqu'on ajoute le peroxyde d'hydrogène. Cet oxydant perturbant la mesure de la DCO, le suivi global des intermédiaires réactionnels présents dans le milieu a été effectué par une mesure du COT (carbone organique total), comme indiqué dans le chapitre II. Lors des essais mettant en jeu à la fois H_2O_2 et un métal (sous forme d'oxydes déposés ou non supportés), les échantillons ont aussi été traités par des solutions d'agents réducteurs et/ou tampon phosphate de façon à arrêter toute réaction homogène éventuelle (cf. protocole décrit au chapitre II, § 1.1.5.).

a. Effet des paramètres opératoires sur l'oxydation du CA Merck

A l'image de ce qui a été fait dans la partie 2.1.1. relative à l'adsorption, nous pouvons d'abord examiner l'effet de la température (150°C ou 120°C) et de la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté (20% ou 115% de la stœchiométrie) sur l'OCVH sur CA Merck. Les profils de dégradation du phénol (exprimé en COT équivalent) et du COT sont présentés figure IV.24.

Sur cette figure, nous n'avons pas repris les profils de l'OCVH simple à 150°C (figure IV.3), car les échantillons correspondants ayant été analysés en DCO pour les polluants résiduels, les mesures sont difficilement comparables. Toutefois, les analyses faites en réacteur batch par ces deux techniques indiquent un rapport DCO/COT variant généralement entre 2,5 (fin d'oxydation) et 3,1 (d'après les valeurs respectives pour le phénol à 0,5 g.L⁻¹), ce qui permet quand même d'avoir une idée des niveaux de COT atteints pour cet essai.

Lors de la **1^e oxydation**, la conversion du phénol en solution est quasiment totale en 8 h dans tous les cas à 150°C (la concentration résiduelle étant respectivement de 15, 20 et 1,5 mg.L⁻¹ en OCVH simple, avec H₂O₂ à 20% et à 115% de la stœchiométrie), et il en reste à peine plus à 120°C (34 mg.L⁻¹). On peut aussi observer une vitesse de dégradation du polluant bien plus rapide avec l'excès de peroxyde. Cependant, de façon très surprenante, cela ne se retrouve pas pour le COT en solution où les valeurs atteintes dans ce cas (figure IV.24.f) sont bien plus élevées que dans les autres, et même très supérieures à celles *a priori* obtenues en OCVH simple (où l'on avait 260 mg.L⁻¹ de DCO dans l'échantillon final). Il n'y a pas d'explication bien claire à cela, si ce n'est qu'une coloration noirâtre prise par la solution à l'oxydation 4 ainsi que des grains plus petits retrouvés avec un peu de poudre lors du déchargement du lit nous font soupçonner une « désintégration » partielle du charbon en présence d'excès de peroxyde et donc une probable dissolution de matière carbonée venant du charbon. Rappelons que ces échantillons n'ont pas été traités ni filtrés avant analyse (cela a été seulement lorsqu'un métal était présent dans le système). **Cette condition à forte concentration de H₂O₂ apparaît en tout cas à proscrire pour un traitement du charbon.** Avec une faible quantité de peroxyde, on observe un COT résiduel assez similaire à 120°C et 150°C (autour de 140 mg.L⁻¹), mais la minéralisation observée ne semble pas se démarquer notablement de celle en OCVH simple à 150°C (DCO résiduelle de 260 mg.L⁻¹) pour autant que l'on puisse comparer les deux variables.

Par ailleurs, à 120°C la désorption est moindre (comme on peut le voir clairement par un pic moins prononcé) et donc il doit rester plus de polluants sur le charbon, comme le suggérait aussi la moindre capacité de réadsorption (figure IV.21).

Comme observé précédemment, les **oxydations successives** conduisent ensuite à de moins bonnes conversions, surtout en termes de COT en solution. Encore une fois si l'on compare les niveaux de pollution résiduelle par rapport à l'OCVH simple à la fin de l'oxydation 3 (680 mg.L⁻¹ de DCO), il apparaît que même la condition qui ressort ici comme la plus favorable (150°C, H₂O₂ à 20% de la stœchiométrie) ne doit pas faire vraiment mieux avec un COT de 290 mg.L⁻¹. La série à 120°C montre des concentrations de COT, mais surtout de phénol, plus élevées, qui associées à une désorption moindre, corroborent la plus faible régénération de l'adsorbant à cette température.

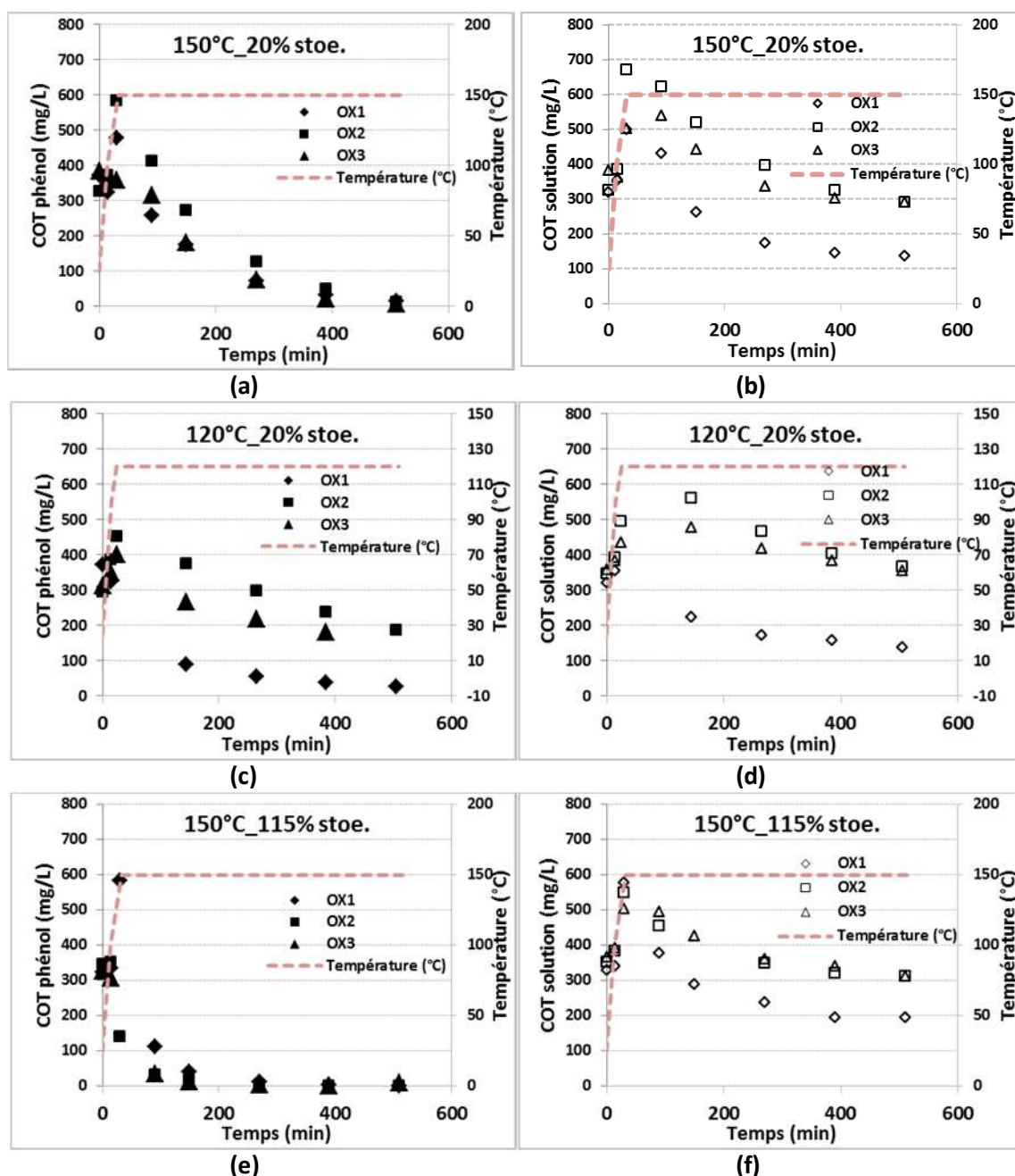


Figure IV.24. Profils de dégradation du phénol (exprimé en COT équivalent) à gauche, et du COT en solution à droite, durant les oxydations sur CA Merck en présence de H_2O_2 : (a) et (b) 150°C, 20% de la stœchiométrie ($n_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{total}} = 44 \text{ mmol}$) ; (c) et (d) 120°C, 20% de la stœchiométrie ; (e) et (f) 150°C, 115% de la stœchiométrie ($n_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{total}} = 253 \text{ mmol}$) (m_{CA} de 7,1 à 7,4 g, $V_L = 350 \text{ mL}$, $P_{\text{O}_2} = 9,5 \text{ bar}$, $Q_G = 30 \text{ NL.h}^{-1}$, $Q_L = 1 \text{ L.h}^{-1}$, $C_{\text{Ph},0} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$).

b. Comparaison des oxydations selon le système catalytique

La figure IV.25 montre les oxydations successives réalisées à 150°C avec H_2O_2 à 20% de la stœchiométrie sur les 3 autres systèmes catalytiques étudiés : CA Merck avec ajout de fer dans la solution, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$.

En présence de fer ajouté à la solution, les concentrations initiales de COT, mais surtout de phénol, sont beaucoup plus basses que dans toutes les autres expériences, montrant qu'une oxydation de type Fenton s'est donc produite avant le début du chauffage, le peroxyde ayant été ici introduit dès le démarrage. Si l'on compare les profils obtenus pour le CA Merck avec fer (figures IV.25.a et IV.25.b) et sans fer (figures IV.24.a et IV.24.b), on observe après le pic de désorption des concentrations un peu plus faibles pour le phénol dans le 1^e cas (avec fer), mais pas pour le COT. ***L'effet de cette oxydation avancée ne se serait donc fait sentir que durant la phase de chauffe***, mais pas vraiment après (sachant qu'il faut rester ici prudent à cause de la contribution élevée de la phase adsorbée et des pics un peu plus élevés observés en termes de COT « global » en présence de fer).

Le catalyseur **Fe₂O₃/M** se démarque clairement des autres systèmes par un pic de désorption bien plus élevé, sachant que le peroxyde n'a été introduit qu'après 30 min, mais il conduit aussi à des vitesses apparentes de dégradation des polluants en solution (en particulier du phénol) plus rapides, si bien que si l'on excepte la 1^e oxydation des valeurs de COT résiduel similaires à celles obtenues avec le CA Merck, avec ou sans fer ajouté, sont atteintes en fin d'oxydation. Cette meilleure oxydation apparente pourrait être aussi le résultat de l'introduction progressive de H₂O₂, limitant le piégeage des radicaux par l'excès d'oxydant. Pour Fe₂O₃/M et le CA Merck en présence de fer non supporté, on observe aussi une stabilisation nette du COT en solution, signe de la présence d'intermédiaires de réaction réfractaires. Sur la base de ces mesures en solution, on pourrait donc espérer pour Fe₂O₃/M une meilleure régénération que pour le CA Merck, ce que n'indiquent pas nos résultats de perçage.

Quant à **CuO+Cu₂O/M**, il apparaît, encore une fois, comme étant le meilleur catalyseur en oxydation catalytique. Son efficacité et sa stabilité semblent remarquables, avec une dégradation totale du phénol un peu après 200 minutes d'oxydation (figure IV.25.e) et une concentration finale de COT en solution comprise entre 30 et 60 mg.L⁻¹ pour les trois cycles d'oxydation. Ces très bonnes performances avaient été aussi mises en évidence en l'absence de peroxyde, mais il semble ici qu'elles soient même encore un peu meilleures avec H₂O₂, d'après les valeurs de DCO résiduelle indiquées figure IV.5 : entre 130 et 300 mg.L⁻¹. On pourrait donc ici y voir l'effet d'une réaction homogène impliquant à la fois le cuivre dissous, mais aussi H₂O₂. Malheureusement cela n'a pas eu plus d'influence sur la régénération de ce catalyseur que sans peroxyde.

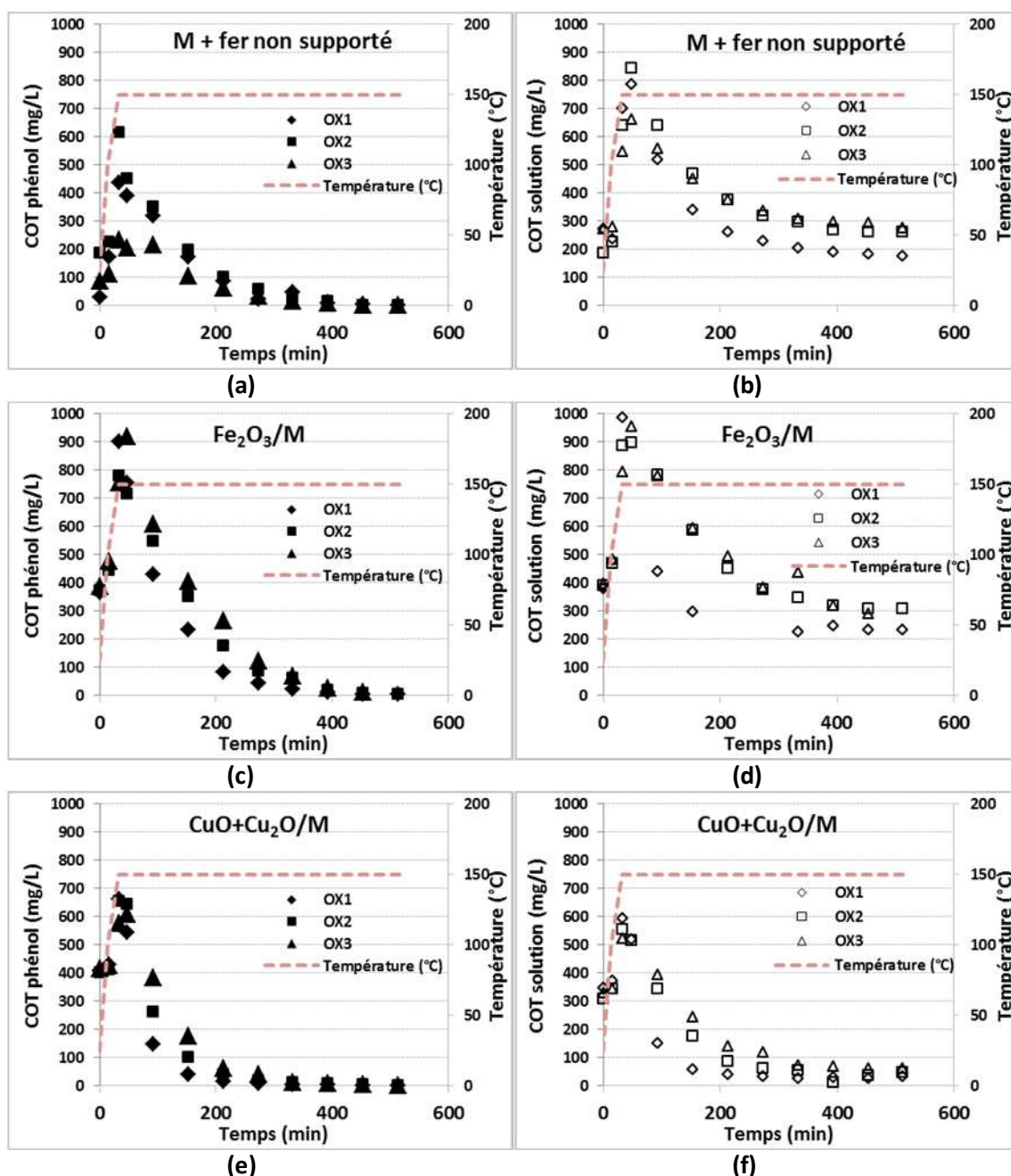


Figure IV.25. Profils de dégradation du phénol (exprimé en COT équivalent) à gauche, et du COT mesuré à droite, durant les oxydations sur les différents catalyseurs en présence de H₂O₂: (a) et (b) CA Merck + fer non supporté ; (c) et (d) Fe₂O₃/M ; (e) et (f) CuO+Cu₂O/M (m_{CA} de 6,9 à 7,4 g, V_L= 350 mL, P_{O2}= 9,5 bar, Q_G= 30 NL.h⁻¹, Q_L= 1 L.h⁻¹, C_{Ph,0}= 0,5 g.L⁻¹, n_{H2O2, total}= 44 mmol).

Au total, en oxydation, l'effet de H_2O_2 serait visible en présence de fer supporté, mais essentiellement sur les concentrations initiales, et peut-être aussi sur les vitesses de dégradation des deux catalyseurs à base d'oxyde métallique, si l'on se réfère au pic de désorption pour Fe_2O_3/M et aux valeurs résiduelles de polluants pour $CuO+Cu_2O/M$ (COT vs. DCO). Pourtant, de façon étonnante, c'est plutôt sur le CA Merck que H_2O_2 a apporté un bénéfice net en réadsorption. Cet effet positif ne permet cependant pas d'abaisser significativement la température de régénération.

2.1.3. Caractérisation des solides usagés

Les catalyseurs ont été caractérisés à l'issue des cycles AD-OX promus par ajout de peroxyde d'hydrogène (généralement après la 3^{ème} oxydation).

a. Propriétés texturales et teneur globale en métaux (ICP-AES)

Les surfaces BET et volumes poreux des matériaux après usage ont été mesurés pour examiner le rôle joué par le co-oxydant sur leur évolution, ce d'autant plus qu'il a été difficile de corréler les performances en réadsorption et en oxydation. Les résultats regroupés dans le tableau IV.7 montrent que **la présence de H_2O_2 , surtout à concentration élevée, conduit à une surface spécifique du CA Merck bien mieux préservée**, ce que l'on peut attribuer à un effet probable sur l'adsorption irréversible des oligomères du phénol : la réduction de surface de 77% constatée avec l'OCVH simple passe ainsi à 54% avec l'OCVH- H_2O_2 à 20% de la stœchiométrie et à 38% avec l'OCVH- H_2O_2 à 115% de la stœchiométrie. Dans les deux derniers cas, le volume microporeux est ainsi 2 à 2,5 fois plus élevé que pour le CA Merck utilisé en AD-OX traditionnel, et pour la plus grande quantité de peroxyde on voit aussi une augmentation du volume mésoporeux par rapport à celui d'origine. Le volume des macropores n'a pas été ici mesuré, mais cette augmentation du volume des mésopores est le signe d'un déplacement de la distribution de tailles de pores vers des diamètres plus élevés, ce qui pourrait expliquer la plus faible résistance mécanique du charbon traité par OCVH- H_2O_2 à 115% de la stœchiométrie.

L'**ajout de fer dans la solution initiale** a eu un effet néfaste, conduisant même à des propriétés texturales du charbon moins bonnes que celles obtenues en AD-OX traditionnel. On observe un bouchage plus important de tous les types de porosité. Ce phénomène est clairement lié à la précipitation du fer sur le charbon durant l'oxydation (cf. figure IV.23) et il doit être cumulatif, expliquant la dégradation du taux de régénération entre les cycles 2 et 3, figure IV.22. On peut même être étonné dans ces conditions d'avoir obtenu des régénérations aussi élevées, si ce n'est que la plus grande partie de ce dépôt de fer doit être lessivée lors des perçages.

Pour les catalyseurs à base d'oxyde métallique ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$), **l'ajout de peroxyde n'a pas amélioré la porosité résiduelle**, ce qui explique aussi le plus faible effet constaté en réadsorption.

Une explication possible de l'influence de H_2O_2 est, à l'analogie de ce qui a été constaté pour les oxydes métalliques supportés, une formation accrue de fonctions acides en surface du charbon, qui ont un effet protecteur vis-à-vis du couplage oxydant. Ce phénomène doit s'exprimer de façon plus importante sur le CA Merck que sur les deux autres catalyseurs.

L'analyse par **ICP-AES** des cendres de ces catalyseurs usagés montre aussi une **lixiviation plus importante en présence de H_2O_2** , que ce soit pour le cuivre ou le fer, tableau IV.7. Cela semble indiquer, en particulier pour le cas du fer, la formation de quantités plus élevées d'acides carboxyliques complexants, type acide oxalique, puisqu'il faudrait sinon pour Fe_2O_3 des valeurs de pH bien plus faibles que celles mesurées (autour de 3-4) pour qu'une dissolution se produise (cf. 1.1.3.). Sous forme complexée, ce fer dissous a été sûrement peu actif, n'aidant pas à la minéralisation (cf. figure IV.25.d).

Tableau IV.7. Propriétés des catalyseurs après 3 à 4 cycles AD-OX à 150°C (4 cycles pour OCVH-H₂O₂ à 115% de la stœchiométrie) -

Entre parenthèses sont rappelées celles du catalyseur avant usage.

Oxydations	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Teneur en métal résiduelle (% massique)
CA Merck après OCVH	220 (959)	0,09 (0,38)	0,15 (0,17)	-
CA Merck après OCVH-H ₂ O ₂ (20% stoe.)	441	0,17	0,17	-
CA Merck après OCVH-H ₂ O ₂ (115% stoe.)	596	0,23	0,21	-
CA Merck après OCVH-H ₂ O ₂ (20% stoe.) en présence de fer	175	0,06	0,14	non mesurée
Fe ₂ O ₃ /M après OCVH	571 (868)	0,22 (0,34)	0,19 (0,13)	4,4 (4,3)
Fe ₂ O ₃ /M après OCVH-H ₂ O ₂ (20% stoe.)	501	0,19	0,17	3,7
CuO+Cu ₂ O/M après OCVH	391 (862)	0,15 (0,34)	0,14 (0,15)	3,0 (4,0)
CuO+Cu ₂ O/M après OCVH-H ₂ O ₂ (20% stoe.)	407	0,14	0,15	2,5

b. Analyse thermogravimétrique

Nous avons aussi mesuré la perte en masse en fonction de la température pour les catalyseurs traités par OCVH-H₂O₂, figure IV.26, de façon à comparer avec l'OCVH simple (cf. figure IV.12). Pour tous, on peut constater que l'ajout de H₂O₂ au cours de l'oxydation à l'air humide se traduit par une réduction de la perte en masse dans la plage de température 150-400°C, commune à la décomposition des oligomères et des fonctions acides carboxyliques. Un effet attendu de H₂O₂ étant une oxydation de la surface du charbon, cela impliquerait donc la formation d'une moindre quantité d'oligomères. Cela n'est pas forcément évident pour les catalyseurs à base d'oxyde métallique lorsque l'on examine leur volume microporeux à l'issue des deux types de traitement, tableau IV.7. Cependant, comme indiqué précédemment H₂O₂ a pu aussi élargir les plus petits pores, même si dans le cas de Fe₂O₃/M cela ne se traduit pas de façon visible sur la mésoporosité.

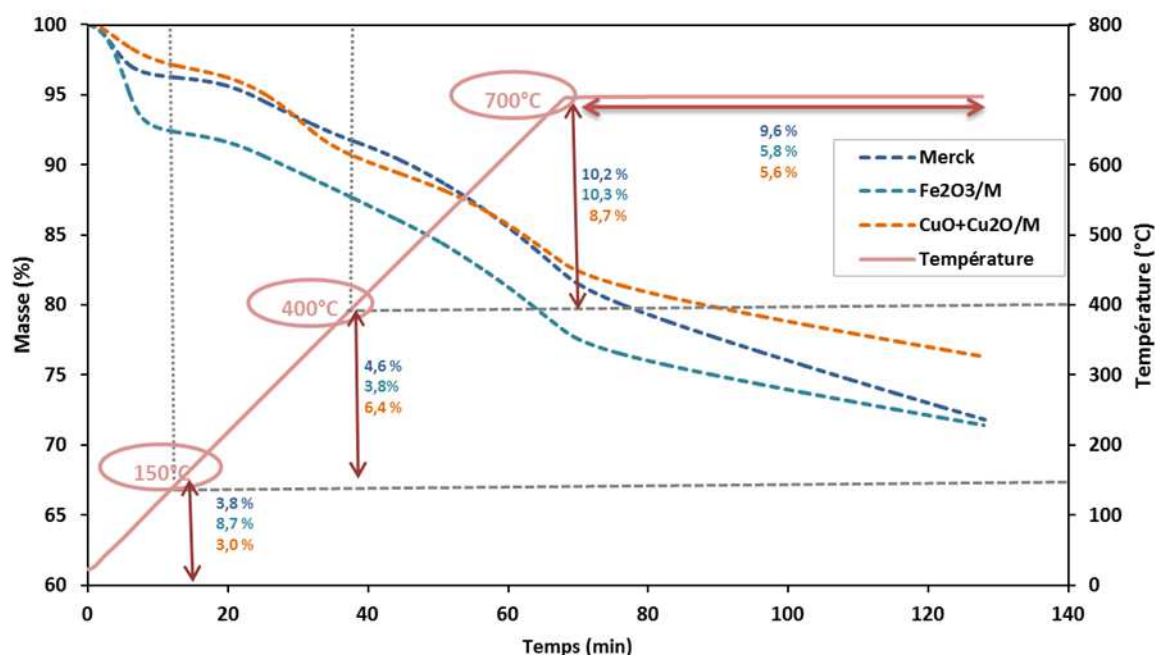


Figure IV.26. ATG des catalyseurs après 3 cycles AD-OX avec OCVH-H₂O₂ (20% stœchiométrie, T=150°C).

c. Extraction des intermédiaires réactionnels

Comme détaillé précédemment en oxydation à l'air (§ 1.1.4.d), deux des catalyseurs (CA Merck et CuO+Cu₂O/M) obtenus à l'issue des 3 cycles AD-OX promus par H₂O₂ ont été mis en contact avec du méthanol pour en extraire les espèces adsorbées. A nouveau, c'est l'acide 4-hydroxybenzoïque qui est l'espèce détectée de façon très largement majoritaire, à des quantités un peu plus faible que sans peroxyde (tableau IV.8).

Tableau IV.8. Quantités d'acide p-hydroxybenzoïque extraites des catalyseurs à l'issue des cycles AD-OX avec OCVH-H₂O₂ (20% stœchiométrie, T=150°C).

Catalyseur	Quantité de 4AHB extraite du solide après OCVH (mg.g ⁻¹ _{CA})	Quantité de 4AHB extraite du solide après OCVH-H ₂ O ₂ (mg.g ⁻¹ _{CA})
CA Merck	7,4	6,0
CuO+Cu ₂ O/M	3,2	2,3

Il faut cependant ici noter qu'avec H₂O₂ les quantités de 4AHB en solution étaient infimes en fin d'oxydation, l'effet du peroxyde sur les intermédiaires réactionnels aromatiques (hors oligomères) s'est donc peut-être traduit plus en solution qu'en phase adsorbée.

d. Examen des dépôts (MET et DRX)

Les catalyseurs à base d'oxydes métalliques ont été aussi examinés au MET après les cycles d'OCVH-H₂O₂, figure IV.27. Ils semblent présenter un dépôt très similaire à celui observé en l'absence de peroxyde (figure IV.9). Pour Fe₂O₃/M, on retrouve une répartition assez homogène des nanoparticules d'oxyde de fer, de 20 nm de diamètre environ. CuO+Cu₂O/M contient quelques nanoparticules individuelles (30 à 50 nm), et on retrouve encore des amas contenant des bâtonnets d'une centaine de nm de longueur.

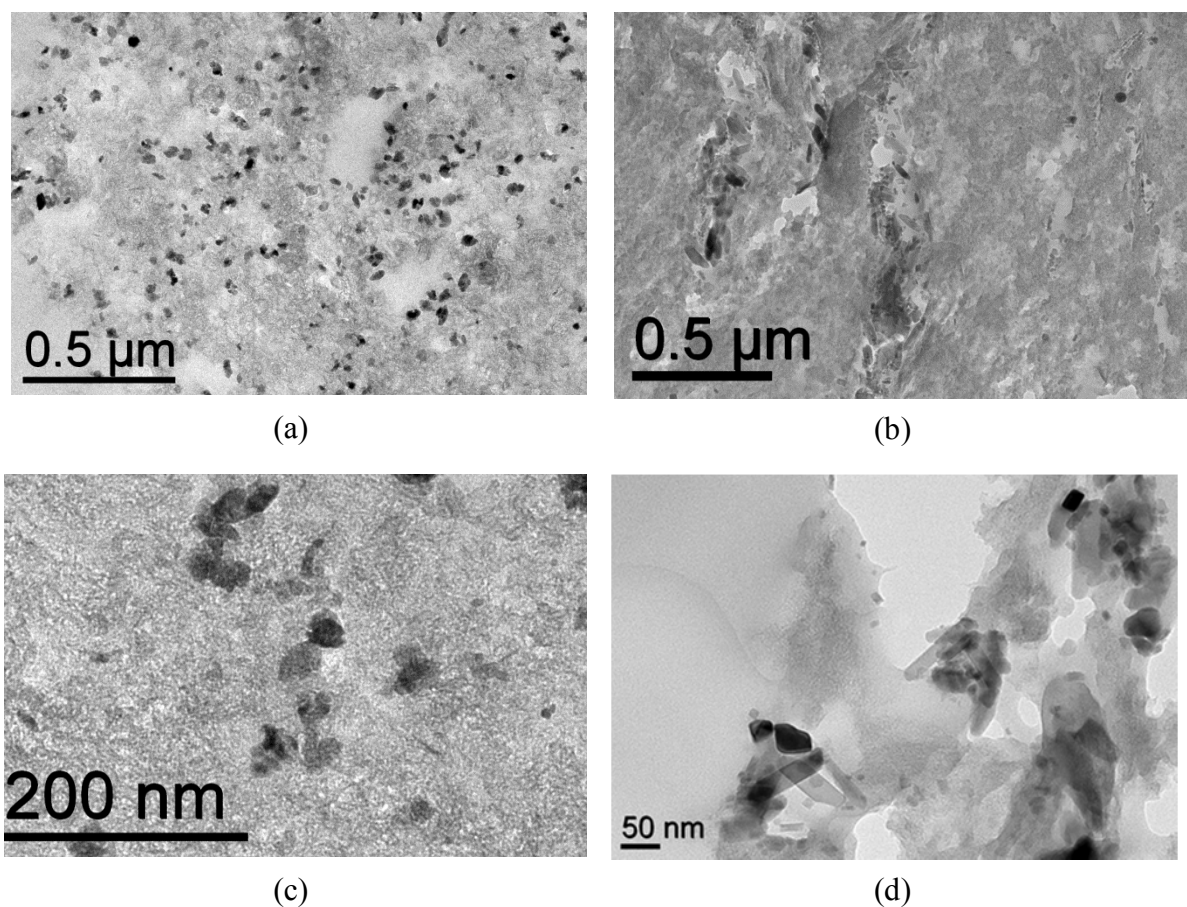


Figure IV.27. Images MET de Fe₂O₃/M ((a) et (c)) et de CuO+Cu₂O/M ((b) et (d)) après cycles AD-OX promus par H₂O₂.

Un diffractogramme X a aussi été réalisé pour Fe₂O₃/M, figure IV.28, montrant que l'OCVH en présence de H₂O₂ a induit la cristallisation de l'hématite déposée. Un calcul de Scherrer donne un diamètre de cristallites de 18 nm, en bon accord avec l'observation MET.

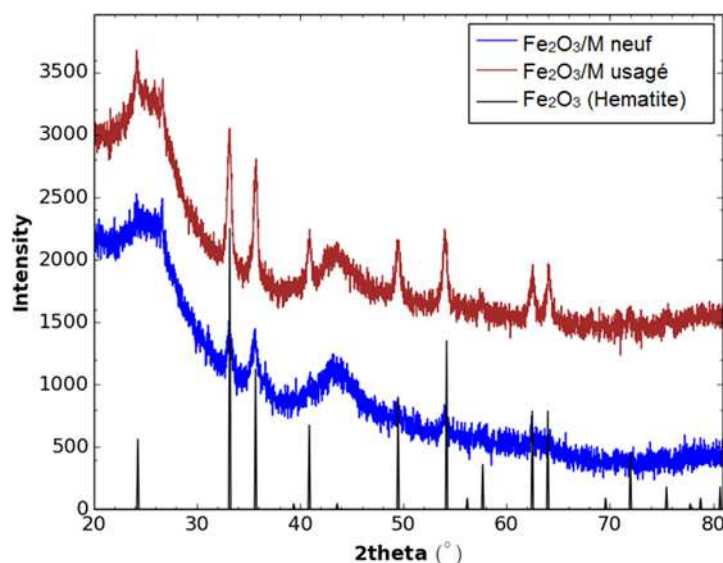


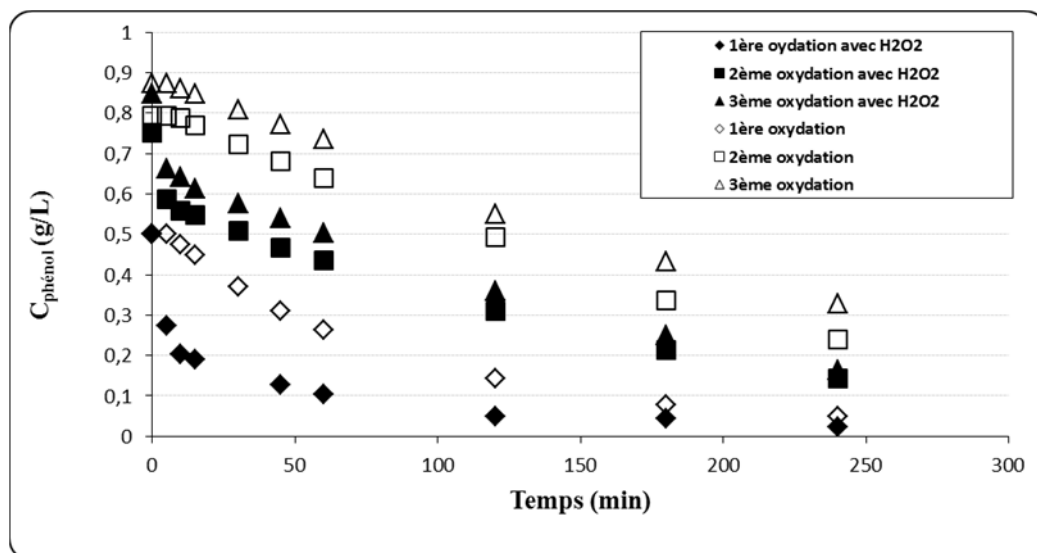
Figure IV.28. Diffractogramme X de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ après AD-OX promu par H_2O_2

L'effet positif de H_2O_2 sur la régénération du CA Merck apparaît lié à une bien meilleure préservation de son volume microporeux, mais ce gain n'est pas visible pour les catalyseurs à base d'oxyde métallique. L'effet apparent de synergie entre H_2O_2 et les métaux ne se retrouve donc pas au niveau de l'évolution des propriétés du charbon.

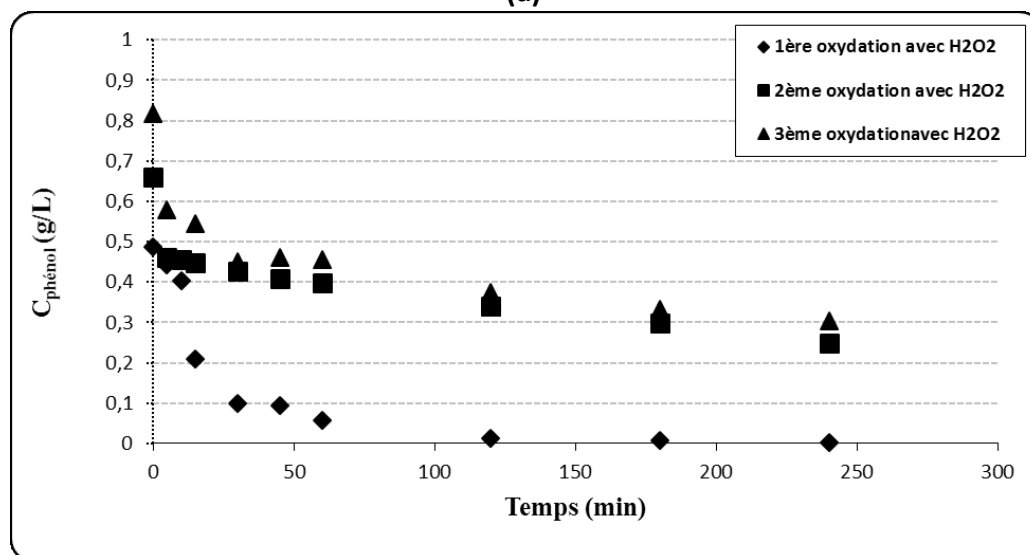
2.2. OXYDATIONS EN REACTEUR AUTOCLAVE AGITE

Dans cette partie, nous nous intéressons aux oxydations menées dans le réacteur autoclave agité. Nous allons comparer les résultats obtenus avec les systèmes catalytiques étudiés précédemment (CA Merck, CA Merck + fer non supporté, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$) avec et sans ajout de peroxyde d'hydrogène. Rappelons que l'oxydation s'effectue ici à 150°C sous 20 bar de pression totale ($P_{\text{O}_2} = 3,3$ bar), en présence de 1 g de catalyseur. La quantité de H_2O_2 ajoutée correspond à 20% de la stœchiométrie nécessaire pour minéraliser le phénol introduit dans l'autoclave (200 mg), soit 6 mmol. Elle est ici introduite en une seule fois, au démarrage de l'oxydation. Le sulfate de fer utilisé pour l'un des essais est introduit dans la solution de phénol avant la phase d'adsorption, à une concentration de $7,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} = 4$). Cette quantité de fer en phase liquide est un peu supérieure à celle fixée sur 1 g de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$. Les profils de dégradation du phénol pour les différents cas étudiés sont présentés figure IV.29.

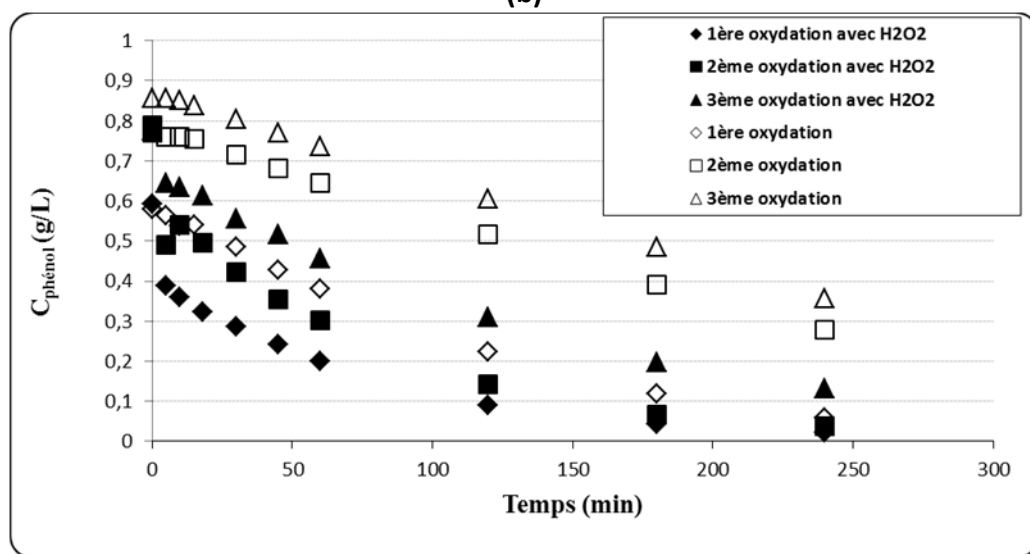
De façon générale pour tous les catalyseurs, l'introduction de peroxyde d'hydrogène améliore la dégradation du phénol. Cette chute est surtout remarquable lors des premières minutes suivant l'injection de l'oxydant et ce pour les trois oxydations, et provoque un saut de concentration à peu près équivalent pour le CA Merck (figure IV.29.a) et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ (figure IV.29.c) : autour de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$. Si on élimine les 2 premiers points, les profils de concentration suivent une loi cinétique d'ordre 1. Pour le catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, l'effet du peroxyde semble perdurer au-delà des premières minutes, puisque l'on obtient une constante apparente variant entre $1,2 \cdot 10^{-2}$ et $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ entre la 1^e et la 3^e oxydation (contre respectivement $9,5 \cdot 10^{-3}$ et $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sans peroxyde). Pour le CA Merck, cet effet apparaît moins marqué, la constante apparente variant entre $8,9 \cdot 10^{-3}$ et $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ entre la 1^e et la 3^e oxydation (contre respectivement $1,0 \cdot 10^{-2}$ et $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sans peroxyde). Il y aurait peut-être une petite synergie entre le dépôt d'oxyde de fer et le peroxyde, comme suggéré en mini lit fixe (cf. § 2.1.2.b). La dernière réadsorption sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ est aussi un peu meilleure après les cycles d'OCVH- H_2O_2 .



(a)



(b)



(c)

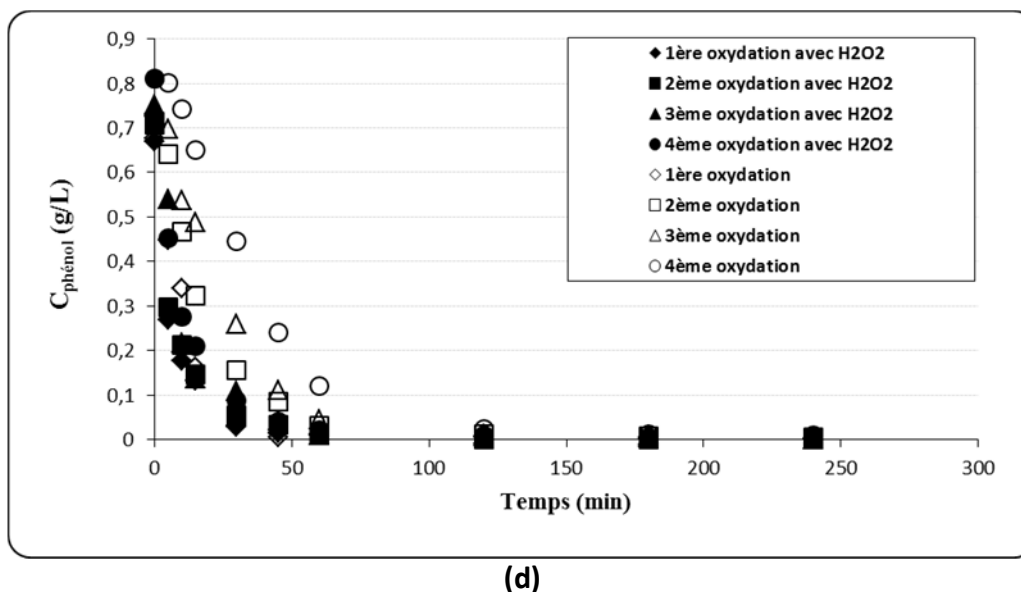


Figure IV.29. Evolution de la concentration du phénol au cours de 3 à 4 cycles d'oxydation batch en réacteur autoclave, avec ou sans H_2O_2 et sur (a) le CA Merck, (b) le CA Merck + fer non supporté (1,5 mmol), (c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et (d) $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ ($m_{\text{CA}} = 1 \text{ g}$, $P_{\text{O}_2} = 3,3 \text{ bar}$, $Q_{\text{G}} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$, $V_{\text{L}} = 200 \text{ mL}$, $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{total}} = 6 \text{ mmol}$ si présent).

Si on compare maintenant les figures IV.29.a et IV.29.b, on peut observer par contre que l'addition d'ions ferreux n'améliore la dégradation de phénol que pour la première oxydation. Pour les suivantes, l'effet devient même négatif en diminuant la vitesse de dégradation du polluant sur le charbon, peut-être suite à un bouchage partiel des pores par le dépôt de fer précipité.

Nous avons vu précédemment en réacteur autoclave que le catalyseur $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ est de loin le meilleur catalyseur d'OCVH du phénol, due en partie à la contribution du cuivre dissous. Cela se confirme en présence de H_2O_2 , qui accélère également fortement les débuts de réaction, et dans ce cas on ne voit plus de différence perceptible entre les oxydations successives (figure IV.29.d). Le catalyseur semble donc à la fois meilleur en activité initiale et surtout nettement moins désactivé au cours des cycles ultérieurs.

Cette nette supériorité de $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ et sa meilleure stabilité sont confirmées par les mesures du COT indiquées dans le tableau IV.9 : le COT résiduel augmente peu lors des 3 recyclages successifs de ce catalyseur, et il n'est constitué pratiquement que d'intermédiaires réactionnels. Pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, la meilleure dégradation du phénol par rapport au CA Merck ne se traduit pas finalement par un COT résiduel plus faible.

Tableau IV.9. COT des solutions finales de chacun des 3 ou 4 cycles d'oxydation en présence de H_2O_2 sur CA Merck, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ – Est également indiqué entre parenthèse le COT du phénol

($m_{\text{CA}} = 1 \text{ g}$, $P_{\text{O}_2} = 3,3 \text{ bar}$, $Q_{\text{G}} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$, $V_{\text{L}} = 200 \text{ mL}$, $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $n_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{total}} = 6 \text{ mmol}$, $t_{\text{ox}} = 4 \text{ h}$).

Catalyseur	COT résiduel OX1 (mg.L^{-1})	COT résiduel OX2 (mg.L^{-1})	COT résiduel OX3 (mg.L^{-1})	COT résiduel OX4 (mg.L^{-1})
CA Merck	83 (19)	167 (110)	241 (126)	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$	112 (17)	157 (29)	233 (102)	-
$\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$	63 (<1)	108 (<1)	82 (4)	111 (3)

Cette série d'expériences en autoclave confirme donc la meilleure activité et stabilité du catalyseur $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ et l'intérêt de l'associer au peroxyde qui inhibe significativement sa désactivation. Par contre, la réadsorption après oxydation n'est pas améliorée dans les conditions du procédé AD-OX en lit fixe. ***Cette contradiction entre qualité de l'oxydation et qualité de la régénération des propriétés d'adsorption qui s'en suivent est assez inattendue et met en évidence que les deux opérations sont certes connectées mais pas totalement transposables : l'acte catalytique ne dépend bien sûr pas que de la quantité de réactif adsorbée, et la connaissance des concentrations en phase liquide ne renseigne pas sur l'état de surface du catalyseur /adsorbant.*** Enfin la réaction avec $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ est en grande partie une réaction de catalyse homogène, comme nous avons pu le démontrer précédemment par l'activité de la phase liquide seule recyclée après une oxydation sur $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$. Cette réaction homogène est donc très efficace au niveau de la matière organique dissoute mais beaucoup moins sur la matière adsorbée (phénol, intermédiaires et oligomères).

Une possible synergie ayant été observée entre le dépôt d'oxyde de fer et le peroxyde d'hydrogène, nous avons essayé de voir si elle pouvait être mise à profit dans le cadre d'une oxydation avancée de type Fenton hétérogène. Enfin, une dernière voie que nous avons explorée est l'utilisation d'un autre oxydant fort pour régénérer le charbon : l'ozone.

3. PERFORMANCES DU CHARBON ACTIF IMPREGNE AU FER EN OXYDATIONS AVANCEES : PHOTO-FENTON ET OZONATION

L'objectif de cette étude est d'évaluer la régénération du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ par d'autres procédés oxydatifs dans lequel le fer a un rôle catalytique : oxydation photo-fenton, puis ozonation. Ses performances sont toujours comparées à celles du CA d'origine.

3.1. Oxydation photo-Fenton

3.1.1. Protocole opératoire de l'oxydation

Le choix de ce procédé s'appuie sur les résultats encourageants des travaux de Muranaka (2010), démontrant une bonne régénération d'un charbon actif par le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Il s'agit là aussi d'un procédé séquentiel AD-OX. Le charbon actif est d'abord saturé par du phénol dans les mêmes conditions que les opérations d'adsorption précédentes : en lit fixe, à froid (en utilisant une solution à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de polluant). La régénération est ensuite effectuée par le réactif de Fenton en présence d'irradiation UV. Le lit fixe contenant le charbon actif (6 à 8 g, de fraction tamisée 1,25-1,6 mm) est associé à deux réacteurs agités (figure IV.30) : un réacteur photochimique (0,5 L) enfermé dans une armoire de protection et un réacteur auxiliaire de prélèvement (1 L). Le réacteur photochimique est équipé d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (lampe à immersion Hannovia de 450W, PC451.050) introduite dans un porte-lampe en pyrex thermostaté. Une pompe péristaltique à double tête assure la circulation à fort débit (autour de 100 mL.min^{-1}) de la solution entre les trois réacteurs : l'ensemble du dispositif peut donc être considéré à concentration uniforme. Tous les réacteurs sont équipés d'une double-enveloppe reliée à un cryothermostat dont la température est fixée à 30°C .

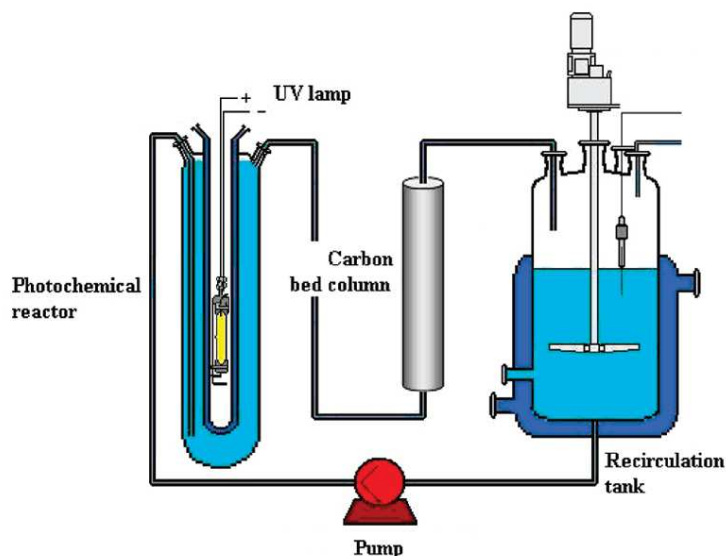


Figure IV.30. Schéma de principe de l'appareillage de régénération du charbon actif par oxydation photo-Fenton [Muranaka et coll., 2010].

3.1.2. Résultats

Les expériences en photo-Fenton ont été effectuées à la température de 30°C et à pression atmosphérique, dans l'ordre suivant :

(1) oxydation sur CA Merck en présence de Fe^{2+} dissous dans la solution, pour servir de référence dans l'analyse des performances de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$;

(2) oxydation sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ sans ajout de Fe^{2+} en solution : ce résultat n'est pas présenté à cause de la quasi-absence de régénération, due aux piètres performances du système pseudo-Fenton hétérogène ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, H_2O_2) et de la photo-décomposition du peroxyde : au bout de 5 heures d'oxydation, il restait encore près de 20% du phénol et de 70% du COT en solution ;

(3) oxydation sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ en présence de Fe^{2+} .

Le pH de la solution de phénol ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) est ajusté à 3 par ajout de H_2SO_4 concentré (10% en masse) pour éviter la précipitation du fer. Pour les essais (1) et (3), le sel ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) est préalablement solubilisé dans la solution de phénol : sa concentration est de 2 mmol.L^{-1} , correspondant à une quantité de fer équivalente à la moitié de celle présente sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$. La quantité totale de H_2O_2 est fixée à 115% de la valeur (stœchiométrique) requise pour la minéralisation du phénol présent (adsorbé sur le solide et en solution) et elle est introduite régulièrement (une injection de quantité égale toutes les 30 minutes) dans le réacteur auxiliaire.

L'oxydation dure 8 heures et le temps 0 de l'expérience correspond au moment de la première injection de H_2O_2 . Des échantillons (5 mL) sont prélevés régulièrement au cours de l'oxydation et traités pour stopper la réaction homogène comme indiqué dans le chapitre II (§ 1.1.5). La figure IV.31 montre les profils de dégradation du phénol et du COT mesurés en solution au cours des deux oxydations successives réalisées.

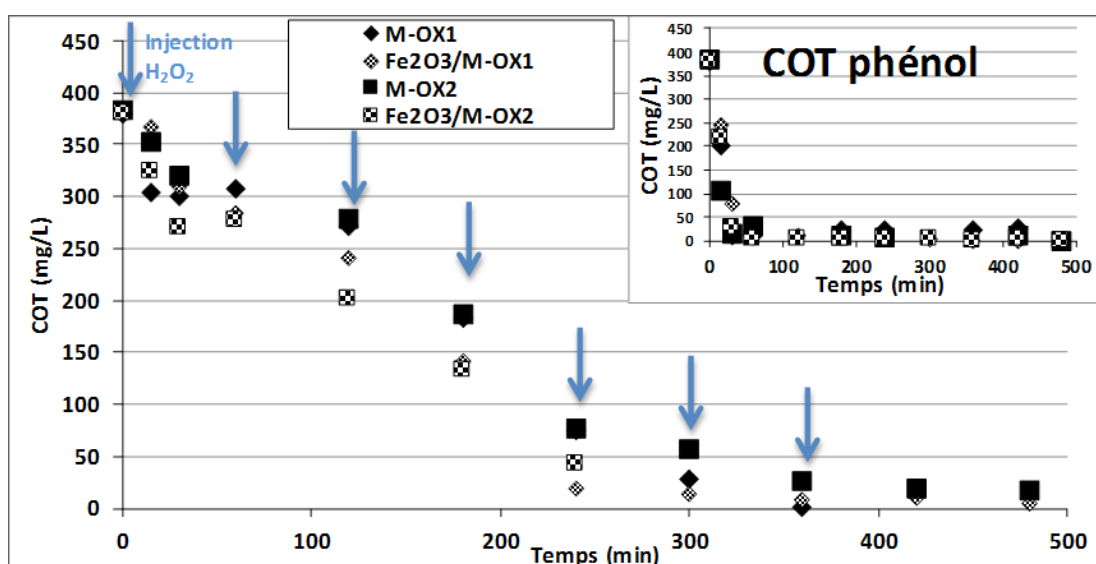


Figure IV.31. Profils de dégradation du COT et du phénol (exprimé en COT équivalent) au cours des cycles d'oxydation photo-Fenton sur CA Merck et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$

($m_{\text{CA}} = 6,42$ g pour le CA Merck et 7,58 g pour le $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, $V_L = 1,5$ L, $Q_L = 100$ mL.min⁻¹, $C_{\text{Ph},0} = 0,5$ g.L⁻¹, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 2$ mmol.L⁻¹, $n_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{total}} = 0,34$ mol, $T = 30^\circ\text{C}$).

Les oxydations sont très efficaces pour éliminer le phénol et cela dès la première heure de réaction, pour les deux systèmes réactionnels. La conversion du COT apparaît légèrement plus rapide avec $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, tant en première qu'en seconde oxydation et on arrive quasiment à la minéralisation totale. La perte d'efficacité entre deux oxydations successives est réduite par rapport aux oxydations précédentes en OCVH (que ce soit sans ou avec H_2O_2). Il est clair que dans ces conditions c'est la réaction photo-Fenton classique qui prime devant la catalyse hétérogène, ce qui ne permet pas de distinguer clairement les deux catalyseurs et le rôle du fer déposé.

En régénération (figure IV.32), cette efficacité est bien moindre qu'attendu d'après les conversions quasi-complètes observées en solution : seul le tiers de la capacité des charbons actifs est régénéré, et ce taux de régénération se dégrade encore pour le CA Merck après la deuxième oxydation. Comme précédemment avec le catalyseur $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ qui fonctionnait surtout en homogène par la solubilisation du cuivre, l'oxydation en phase liquide est très performante, mais ne permet pas une régénération effective du solide. Malgré tout, la surface spécifique de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ est passée ici de 868 à $610 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après usage, ce qui constitue la plus faible baisse observée jusqu'alors. Par contre, la distribution de tailles de pores a été beaucoup modifiée, avec une réduction de 44% de la microporosité (contre 35% en OCVH) et une augmentation de 77% de la mésoporosité (contre 46% en OCVH). C'est donc probablement son effet accru sur la structure poreuse du charbon (et sûrement aussi sur les fonctions de surface) qui conduit cette oxydation avancée à des taux de régénération équivalents, voire même un peu moins bons, que ceux de l'OCVH.

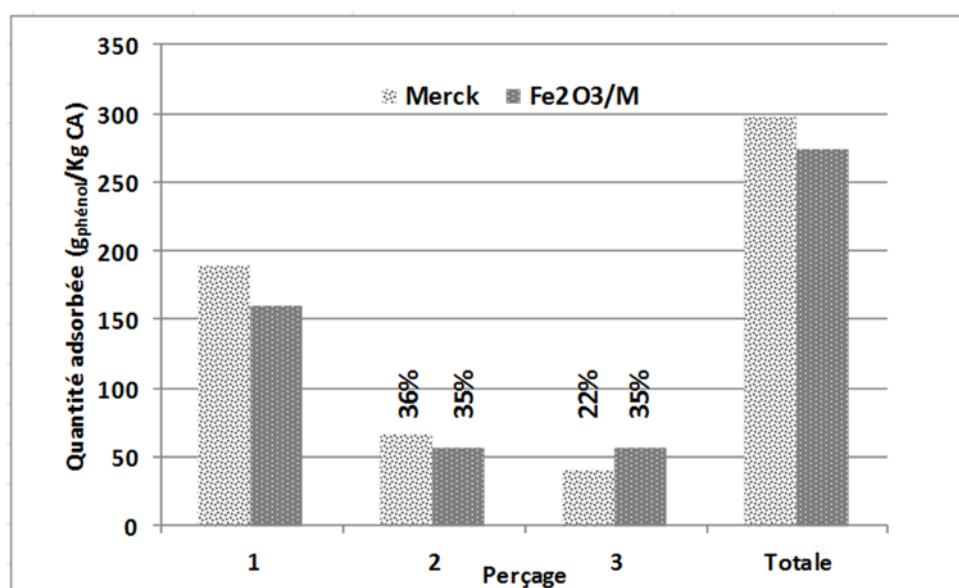


Figure IV.32. Quantités de phénol adsorbées sur le CA Merck et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ au cours des cycles AD-OX photo-Fenton – au-dessus de chacune des barres des cycles 2 et 3 est indiqué le taux de régénération correspondant par rapport au 1^{er} cycle ($C_{\text{Ph,alim}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, $m_{\text{CA}} = 6,42 \text{ g}$ pour le CA Merck et $7,58 \text{ g}$ pour le $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Les résultats de la régénération par oxydation (photo-)Fenton ont été décevants : le catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ ne s'est en fait pas révélé bien actif pour décomposer le peroxyde, et, comme pour certains des systèmes précédents, la dépollution très efficace en solution en présence d'ions ferreux ne s'est pas traduite par une réadsorption améliorée.

3.2. Ozonation

Le choix d'une régénération par l'ozone est argumenté par différents travaux publiés montrant l'effet bénéfique de la combinaison charbon actif/ozone pour dégrader les polluants organiques [Sánchez-Polo et coll., 2006 ; Soares et coll., 2007] et les résultats très prometteurs de l'équipe de Álvarez et coll. (2004 et 2009) qui ont obtenu des taux de régénération jusqu'à 90% par cette méthode pour des CA saturés de composés phénolés. Le charbon actif est en effet connu pour catalyser la décomposition de l'ozone en radicaux libres, de type $\text{HO}^\bullet$ ou $\text{O}_2^{\bullet-}$ [Jans et Hoigné, 1998 ; Beltrán et coll., 2002]. Par ailleurs, les travaux de Valdés et Zaror (2006) ont montré que les cendres (contenant notamment du fer) jouaient un rôle actif à ce titre. De même, Kastner et coll. (2008) ont observé une meilleure activité d'une hématite synthétique et d'un catalyseur à base de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$ par rapport au CA originel pour l'ozonation catalytique du propanal.

Pour la réalisation des ozonations au sein du pilote AD-OX, un générateur d'ozone à décharge corona (HTU-500, ASCOZON) a été installé sur la ligne de gaz alimentant le réacteur. L'air synthétique 80/20 ou un mélange N_2/O_2 60/40 a été utilisé pour générer l'ozone, à une concentration variant entre 8 et 16 g.m^{-3} . Ce mélange gazeux est injecté à 30 NL.h^{-1} (sous 1 atm) dans le lit de charbon « saturé » par le phénol, après un drainage préalable. Comme dans les essais précédents, le réacteur à lit fixe renferme environ 7 g de catalyseur, correspondant à la fraction tamisée 1,25-1,6 mm. Plusieurs essais de régénération par l'ozone ont été effectués à des conditions opératoires différentes, récapitulées dans le tableau IV.10. Au débit utilisé, 22 h d'ozonation à 8 mg.L^{-1} constituent un apport de O_3 équivalant en moles à 7,8 fois la quantité de phénol adsorbée sur le lit de CA Merck.

Tableau IV.10. Conditions opératoires de l'ozonation et taux de régénération des catalyseurs
($Q_G = 30 \text{ NL.h}^{-1}$, $m_{CA} = 7,1 \text{ à } 7,5 \text{ g}$, ozonation après drainage du lit).

Catalyseur	Concentration de O_3 (mg.L^{-1})	Température du lit ($^{\circ}\text{C}$)	Durée de l'ozonation (h)	Taux de régénération (%)
CA Merck	8	70	22	37 (AD2) < 5 (AD3) (cf. figure IV.33)
CA Merck	8	25	19,5	< 5 (AD2)
Fe_2O_3/M	16	50	22	< 5 (AD2)

D'après les résultats obtenus aux plus faibles températures ($T < 50^{\circ}\text{C}$) pour lesquelles l'effet de l'ozonation s'est révélé quasi-nul, nous pouvons supposer qu'il n'y a pas eu de contact efficace entre l'ozone et la surface interne des catalyseurs, permettant leur régénération effective. Même en drainant convenablement le lit, les pores du charbon restent remplis d'eau par capillarité et à ces températures le séchage du charbon par le flux gazeux doit être très long. Pour pouvoir se décomposer en surface du CA et détruire les polluants adsorbés, l'ozone doit donc préalablement se solubiliser dans l'eau contenue dans les pores, ce qui doit être un processus peu efficace, vu sa faible solubilité et la lente diffusion poreuse associée.

A la température de 70°C on peut supposer que le charbon a été un peu mieux séché, expliquant sa bien meilleure régénération au premier cycle. Malheureusement, au suivant il n'a quasiment plus réadsorbé de phénol à son tour, comme le montre la figure IV.33.

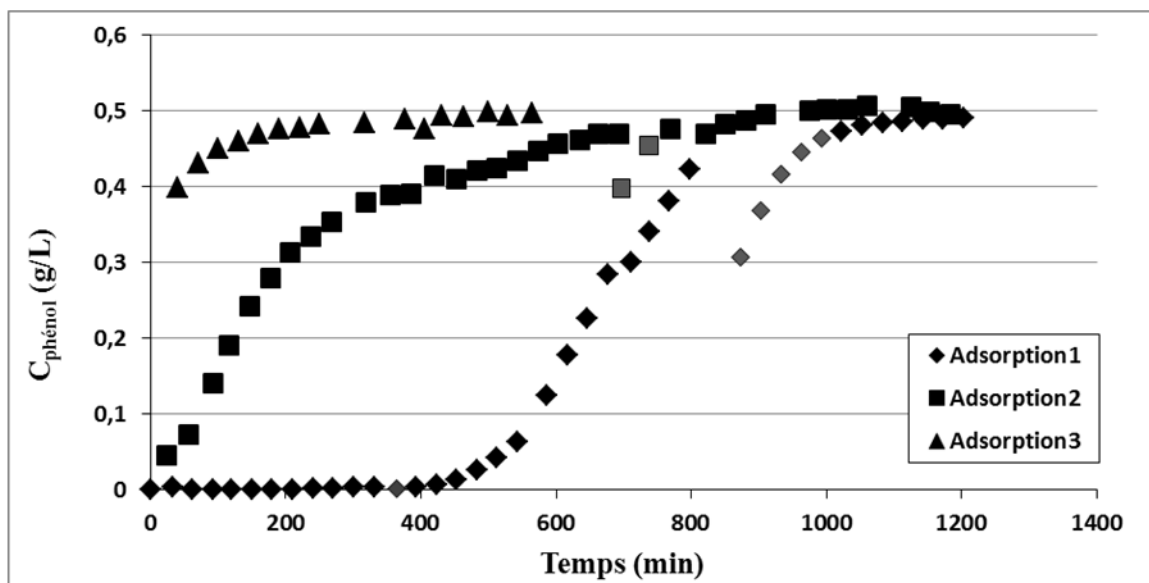


Figure IV.33. Courbes de perçage successives sur le CA Merck régénéré par 22 h d'ozonation à 8 mg.L^{-1} de O_3 et 70°C ($C_{\text{Ph,alim}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, $m_{\text{CA}} = 7,09 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Ceci nous a amené à ajouter une étape de séchage du catalyseur à 100°C pendant 10 h sous flux d'azote (70 NL/h à 3 bar) entre celles d'adsorption et d'ozonation. Pour ces essais, le gaz quittant le réacteur a été barboté dans deux pièges en série, contenant une solution de KI avec tampon phosphate. Dès qu'une coloration est apparue dans le second piège, la solution du premier a été changée. Les différentes solutions ont été titrées par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour déterminer la quantité de I_2 formée et donc la quantité d'ozone n'ayant pas été consommée dans le réacteur (méthode iodométrique détaillée en annexe IV.3). Pour ces nouveaux essais avec séchage intermédiaire, l'ozonation a été réalisée à 50°C et une consommation d'ozone supérieure à 95% a été mesurée. Avant d'enchaîner des cycles, l'état du catalyseur a été contrôlé après différentes durées de traitement : la figure IV.34 montre le charbon récupéré, mis en suspension dans un peu d'eau pour mettre en évidence le changement de granulométrie. En particulier dans le cas du CA Merck, on peut voir la formation d'une fine poudre, indiquant que l'ozone a cette fois détruit la structure du charbon. Même si cet effet a été plus modéré pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ où les grains sont globalement conservés après 17h30 d'ozonation, une quantité importante de fines particules a tout de même été générée, entraînant un colmatage du réacteur. Ainsi, ces essais ont été abandonnés.

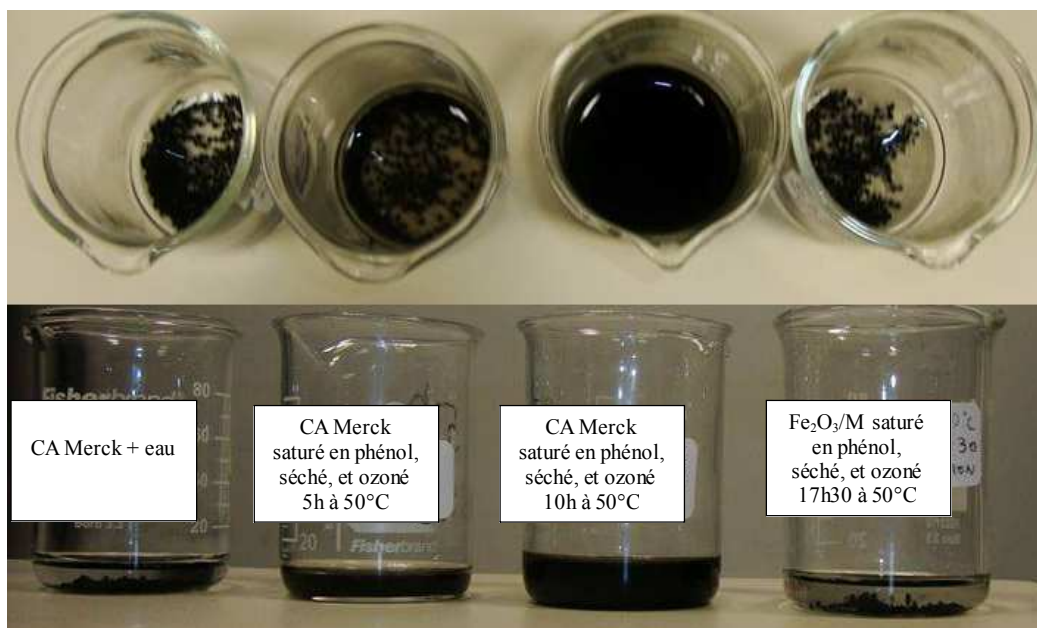


Figure IV.34. Catalyseurs récupérés après l'étape de régénération par l'ozone à 50°C ($Q_G = 30 \text{ NL.h}^{-1}$, 16 mg.L^{-1} de O_3 , $m_{\text{CA}} = 7,1$ à $7,6 \text{ g}$) lorsqu'elle est précédée d'un séchage. Les catalyseurs usagés sont mis en suspension dans un peu d'eau et comparés aux grains d'origine (à gauche).

Contrairement aux travaux de la littérature, nous n'avons donc pas trouvé de conditions satisfaisantes pour la régénération de nos catalyseurs par ozonation, qui s'est révélée soit peu efficace sans séchage préalable des solides, soit trop agressive vis-à-vis de leur structure sinon.

CONCLUSION

La première et principale expérimentation sur les trois catalyseurs à tester, sélectionnés au chapitre III, a consisté à leur faire subir plusieurs cycles AD-OX : adsorption / régénération par oxydation. Les deux opérations s'effectuent successivement dans le même mini réacteur à lit fixe, respectivement à froid et en continu jusqu'à saturation (adsorption) et en batch à chaud et sous pression (oxydation). Le critère de performance retenu pour ces catalyseurs/adsorbants est bien sûr la qualité de la régénération de l'adsorbant obtenue grâce à l'oxydation.

La première information est donc pour chaque catalyseur/adsorbant sa capacité d'adsorption et son évolution lors d'utilisations successives. Cette capacité d'adsorption, fournie par l'intégration des courbes de perçage, montre que :

- le dépôt de métal réduit de façon très perceptible (16% environ) la capacité d'adsorption initiale (en 1^{ère} utilisation) des catalyseurs $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ et $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ par rapport au charbon Merck d'origine. La réduction de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ conduit à une perte supplémentaire de 12% sur $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$. De plus, la cinétique d'adsorption, via la diffusivité effective (identifiée par modélisation du perçage), est elle aussi réduite, surtout pour les premiers ;
- à l'inverse les deux adsorptions ultérieures réalisées sur ces nouveaux catalyseurs sont légèrement moins dégradées qu'avec le charbon Merck, permettant de prévoir une meilleure efficacité sur un grand nombre de recyclages.

Pour mieux interpréter cet effet bénéfique du métal sur la régénération des capacités d'adsorption, les suivis des oxydations batch via la concentration de phénol et la DCO du liquide ont été comparés, montrant des allures similaires, avec un pic de concentration (et DCO) suite à la désorption initiale causée par le chauffage préalable à la réaction d'oxydation. Ces phénomènes couplés désorption – oxydation ne mettent pas en évidence des différences importantes de comportement des 3 catalyseurs à fer ou cuivre supporté, bien que le cuivre semble donner les meilleures conversions, en particulier de DCO. Ce catalyseur n'étant pas le meilleur adsorbant après régénérations, cette décorrélation (adsorption-catalyse) a été expliquée par l'existence d'une réaction parallèle d'oxydation catalytique homogène due au cuivre dissous, prouvée par l'activité du lixiviat.

De nombreuses caractérisations des catalyseurs après usage ont été réalisées (MET, DRX pour les métaux, ATG, contenu organique par extraction liquide, fonctions de surface, ..) permettant de mieux appréhender les données d'adsorption-oxydation et les limitations de cette régénération oxydative en présence de composés phénolés. Ces limitations sont liées aussi bien à la formation d'intermédiaires préférentiellement adsorbés et d'oligomères chimisorbés difficilement oxydables qu'à la modification des fonctions de surface du CA, de la porosité (et éventuellement de la nature du dépôt pour $\text{Fe}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$) sous l'effet de l'oxydation elle-même.

Pour approfondir la comparaison des oxydations, nous avons opté pour un réacteur autoclave qui permet de réduire le ratio solide/liquide et donc aussi la fraction (non mesurable) de matière organique adsorbée qui nuit à l'interprétation des données en réaction. Il apparaît plus clairement que le catalyseur au cuivre est le plus efficace en oxydation, mais aussi, ici, en réadsorption, grâce à la contribution sensible de la catalyse homogène liée à la solubilisation du cuivre.

Les performances des nouveaux catalyseurs restant décevantes, nous avons cherché à stimuler l'oxydation OCVH par ajout d'un co-oxydant (H_2O_2) et nous avons aussi testé différents procédés d'oxydation avancée aux conditions ambiantes (réaction photo Fenton et ozonation). L'ajout de peroxyde en quantité sous stœchiométrique au cours de l'OCVH a permis d'améliorer la régénération du CA d'origine, mais pas suffisamment pour pouvoir utiliser des conditions plus douces, et augmenter la concentration en H_2O_2 s'est révélé trop agressif pour le charbon lui-même. Pour les catalyseurs métalliques, la légère synergie avec H_2O_2 en oxydation ne s'est pas traduite par une amélioration de leurs propriétés d'adsorption au cours des cycles. Enfin, dans les conditions où ils ont pu être mis en œuvre sans endommager irrémédiablement la structure du charbon lui-même, les POA se sont révélés moins efficaces.

Conclusion générale

A l'issue des multiples tentatives que rassemble ce travail, il convient tout d'abord d'en resituer l'objectif prioritaire : nous avons cherché à remédier aux performances insuffisantes de la régénération oxydante in situ du charbon actif, dans le procédé séquentiel AD-OX (ADsorption-OXydation) proposé en post-traitement de stations d'épuration pour éliminer la DCO résiduelle due aux produits organiques peu biodégradables. Des publications très prometteuses revendiquent l'effet considérable de l'ajout d'un métal de transition (fer ou cuivre) sur le charbon actif en oxydation catalytique en voie humide (OCVH), et donc potentiellement pour activer la régénération oxydante du charbon actif. Nous avons en premier lieu testé cette addition, de fer puis de cuivre, sur le charbon actif de référence (Merck).

Une première partie du travail a donc consisté à préparer des catalyseurs à base de charbon actif sur lequel on dépose du fer ou du cuivre, à les tester succinctement en comparaison avec le charbon Merck de référence et à en mesurer les propriétés caractéristiques essentielles. Le dépôt se fait par imprégnation avec des sels métalliques dissous dans l'eau, suivie d'une calcination. Divers précurseurs (sels métalliques), techniques d'imprégnation et procédures de calcination ont été utilisés en se référant le plus souvent aux travaux précédents de la bibliographie.

La technique d'imprégnation à humidité naissante plus quantitative a été retenue. La calcination est l'étape cruciale de cette préparation et nous avons clairement montré l'avantage d'une calcination à haute température (350°C) et sous azote, qui permet à la fois une bonne distribution du métal sans dégradation de la surface du charbon et une stabilité du catalyseur, plus résistant à la lixiviation et au traitement oxydant.

L'étude détaillée des cycles successifs adsorption/oxydation sur les divers catalyseurs testés s'est avérée globalement décevante, mais apporte de nombreux enseignements, tant en adsorption qu'en oxydation, et surtout sur la corrélation imparfaite entre les deux phénomènes.

En premier lieu, aucun des nouveaux catalyseurs ne permet d'apporter une amélioration significative au vieillissement inéluctable de l'adsorbant à base de charbon actif. Des avancées non négligeables apparaissent en termes de catalyse : le catalyseur au cuivre conduit, par lixiviation, à une catalyse homogène parallèle à l'hétérogène, et le catalyseur au fer favorise la transformation du polluant en intermédiaires ultimes par rapport à son oligomérisation. Cette catalyse améliorée se traduit également en surface spécifique moins dégradée. Cependant cet aspect positif est contrebalancé par un effet catalytique non souhaité et mis en évidence par des expériences spécifiques où les catalyseurs neufs subissent les conditions réactionnelles sans polluant : l'apport de métal favorise nettement la modification de surface du catalyseur et la perte d'adsorption qui en découle.

Ces deux phénomènes antagonistes conduisent donc à une efficacité résultante assez semblable pour tous les catalyseurs, avec une légère préférence pour les catalyseurs au fer qui semblent plus stabilisés que le charbon d'origine. Cependant les cinétiques d'adsorption étant également ralenties par le dépôt (via des diffusivités réduites dans les pores), comme nous le montrent les simulations, il est probable que pour une adsorption limitée, loin de la saturation, le charbon Merck d'origine resterait le meilleur matériau.

La même comparaison effectuée en autoclave avec un ratio solide/liquide beaucoup plus faible permet de réduire fortement la part adsorbée non suivie par nos mesures, et de pouvoir mieux relier les variations de concentration en phase liquide aux vitesses de réaction. Dans ces conditions, l'amélioration due au cuivre est beaucoup plus visible. Dans les deux réacteurs, les mesures en batch ne peuvent lever l'interrogation sur l'évolution du contenu du solide et il est clair que pour des études strictement catalytiques, par exemple pour sélectionner des catalyseurs d'OCVH, la meilleure configuration reste le fonctionnement en réacteur continu avec les temps de mise en régime conséquents qu'il impose.

Les diverses tentatives pour stimuler l'oxydation par ajout d'un oxydant puissant (peroxyde d'hydrogène, réactif de Fenton (sous UV) ou ozone) - seul ou en combinaison avec l'OCVH - ont toutes conduit à des difficultés ou à des améliorations limitées.

On retiendra cependant que le peroxyde, même en forte sous-stœchiométrie (20%), permet de préserver un peu mieux la surface du charbon d'origine et par là de moins dégrader les adsorptions suivantes. On peut de plus noter une légère synergie fer/H₂O₂. Etonnamment, cette synergie ne se manifeste plus au niveau de l'oxydation de type photo-Fenton qui fournit une régénération nettement plus limitée que dans des travaux antérieurs de l'équipe avec un autre charbon actif.

L'ozone ne peut réagir qu'après absorption dans l'eau ou bien sur un charbon préalablement séché. Dans ce cas, après une première régénération assez prometteuse, le lit catalytique s'est disloqué, montrant un charbon pulvérisé donc trop fortement attaqué pour une application à nombreux cycles. Il conviendrait de réduire la température ou la concentration de l'ozone, tout en sachant que la fenêtre opératoire, permettant l'oxydation quasi-totale des produits adsorbés et la conservation de l'intégrité du charbon, doit être très étroite, si elle existe.

Ce problème est finalement la question centrale qui ressort de notre étude : sur un matériau aussi réactif que le charbon actif, en particulier doté d'une surface microporeuse complexe, il semble impossible d'oxyder sélectivement des molécules organiques, parfois poly-aromatiques, sans dégrader au moins partiellement cette surface indispensable à l'adsorption.

Du point de vue connaissance et démarche de recherche, il faut noter la difficulté particulière d'interprétation des techniques type ATG et BET, qui ne donnent que l'information globale résultant de phénomènes antagonistes dans les pores : accumulation par adsorption irréversible de produits lourds de couplage oxydant et création de fonctions de surface d'une part, perte de carbone liée à l'attaque oxydante en particulier avec les oxydants forts d'autre part.

Nomenclature

AD-OX	Procédé séquentiel adsorption - oxydation
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
CA	Charbon actif
CI	Carbone inorganique
COT	Carbone organique total
CT	Carbone total
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DRX	Diffraction de rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray (spectroscopie X à dispersion d'énergie)
HPLC	High-performance liquid chromatography (chromatographie en phase liquide haute performance)
ICP-AES	Inductively coupled plasma-Atomic emission spectroscopy (Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MES	Matières en suspension
OVH	Oxydation en voie humide
OCVH	Oxydation catalytique en voie humide
POA	Procédés d'oxydation avancée
POP	Polluants organiques persistants
SAP	Service Analyse et Procédés-Laboratoire de Génie Chimique
STEP	Station d'épuration des eaux

Références bibliographiques

A

Ahmadpour, D., Do, D.D., The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 1996, 34 (4), 471-479.

Ahmaruzzaman, M.D., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv. Colloid. Interface*, 2008, 143 (1-2), 48-67.

Aktas, O., Cecen, F., Bioregeneration of activated carbon: A review, *Int. biodeter. Biodegr.*, 2007, 59 (4), 257-272.

Alvarez, P.M., Garcia-Araya J.F, Beltran, F.J., Giraldez, I., Jaramillo, J., Gomez-Serrano, V., The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach, *Carbon*, 2006, 44, 3102-3112.

Alvarez, P., Garcia-Araya, J., Beltran, F., Masa, F., Medina, F., Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2005, 283, 503-512.

Alvarez, P.M., McLurgh, D., Plucinski, P., Copper Oxide Mounted on Activated Carbon as Catalyst for Wet Air Oxidation of Aqueous Phenol. 1. Kinetic and Mechanistic Approaches, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002-a, 41, 2147-2152.

Alvarez, P.M, McLurgh, D., Plucinski. P., Copper Oxide Mounted on Activated Carbon as Catalyst for Wet Air Oxidation of Aqueous Phenol. 2. Catalyst Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002-b, 41, 2153-2158.

Alvarez, P.M., Beltran, F.J., Gomez-Serrano, V., Jaramillo, J., Rodriguez E.M., Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol, *Water. Res.*, 2004, 38, 2155.

Alvarez, P.M., Beltran, F.J., Masa, F., Pocostales, J.P.A., Comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone-regeneration processes for wastewater treatment, *Appl. Catal. B*, 2009, 92 (9), 393-400.

Andriantsiferana, C., Julcour-Lebigue, C., Creanga-Manole, C., Delmas, H., Wilhelm, A.M., Competitive adsorption of p-hydroxybenzoic acid and phenol on activated carbon: experimental study and modeling, *J. Environ. Eng.*, 2013, 139 (3), 402.

Anfruns, A., Montes-Moran, M., Gonzalez-Olmos, R., Martin, M.J., H₂O₂-based oxidation processes for the regeneration of activated carbons saturated with volatile organic compounds of different polarity, *Chemosphere*, 2013, 91, 48-54.

Antonini, G., Traitements thermiques des déchets - Procédés et technologies associées - Procédés d'oxydation en voie humide (OVH), *Techniques de l'ingénieur*, 2005.

Ayral, C., Julcour Lebigue, C., Stüber, F., Wilhelm, A. M., Delmas H., Catalytic Wet Air Oxidation of Phenolic Compounds and Mixtures over Activated Carbon: Conversion, Mineralization, and Catalyst Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49 (21), 10707-10714.

Ayral, C., Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, *Thèse de l'INP Toulouse* (France), 2009.

B

Bach, A., Zelmanov, G., Semiat, R., Cold catalytic recovery of loaded activated carbon using iron oxide-based nanoparticles, *Water. Res.*, 2008, 42, 163-168.

Balbuena, P.B., Gubbins, K.E., Classification of adsorption behavior: simple fluids in pores of slit-shape geometry, *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 96.

Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., Active Carbon, Marcel Dekker, 1988.

Barbier, J., Oliviero, L., Renard, B., Duprez, D., Role of ceria-supported noble metal catalysts (Ru, Pd, Pt) in wet air oxidation of nitrogen and oxygen containing compounds, *Top. Catal.*, 2005, 33, 1-4.

Baricot, M., Dastghei, S.A., Font, J., Fortuny, A., Stüber, F., Bengo, C., Fabregat, A., Le Coq, L., Font, J., Influence of textural properties and iron content on the activated carbon performance for catalytic wet air oxidation of phenol, *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering*, 2007.

Baricot Mendoza, M., Tailoring activated carbons as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol, *Thèse de l'Universitat Rovira i Virgili, Escola Tecnica Superior d'Enginyeria Quimica* (Espagne), 2008.

Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73 (1), 373-380.

Barrios-Martinez A., Barbot E., Marrot B., Moulin P., Roche N., Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR, *J. Membrane. Sci.*, 2006, 281, 288-296.

Beltran, F.J., Rivas, J., Alvarez, P., Montero-de-Espinosa, R., Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon, *Ozone Sc. Eng.*, 2002, 24 (4), 227-237.

Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J., Swiatkowski, A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, 1997, 35 (12), 1799-1810.

Birge, W.J., Black, J.A., Bruser, D.M., Toxicity of organic chemicals to embryo-larval stages of fish, Office of Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1979 (Rapport du NTIS, EPA-560/11-79-007).

Birge, W.J., Black, J.A., Kuehne, R., Effects of organic compounds on amphibian reproduction, Research report, Université du Kentucky, *Water Resources Institute, Lexington* (Kentucky), 1980.

Bitter, J.H., de Jong, K.P., Preparation of carbon-supported metal catalysts, dans *Carbon materials for catalysis* (Eds : P. Serp et J.L. Figueiredo), Wiley, 2009, 5, 157-176.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.

Boehm, H.P., Eley, D., Pines, H., Weisz, P.B., Chemical Identification of Surface Groups, *Adv. Catal., Academic Press*, 1966, 179-274.

Boehm H.P., Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons, *Carbon*, 1994, 32 (5), 759-769.

C

Canizares, P., Carmona, M., Baraza, O., Delgado, A., Rodrigo, M.A., Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 2006, 131, 243-248.

Cao, S., Chen, G., Hu, X., Yue, P.L., Catalytic wet air oxidation of wastewater containing ammonia and phenol over activated carbon supported Pt catalysts, *Catal. Today*, 2003, 88, 37-47.

Castillejos-Lopez, E., Maroto-Valente, A., Keikaia, D.M., Munoz, V., Rodriguez-Ramos, I., Guerrero Ruiz, A., Comparative study of support effects in ruthenium catalysts applied for wet air oxidation of aromatic compounds, *Catal. Today*, 2009, 143, 355-363.

Chihara, K., Oomori, K., Oono, T., Mochizuki, Y., Supercritical CO₂ regeneration of activated carbon loaded with organic adsorbates. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, 35 (7), 261-268.

Chiu, C.A., Hristovski, K., Huling, S., Westerhoff, P., In-situ regeneration of saturated granular activated carbon by an iron oxide nanocatalyst, *Water. Res.*, 2013, 47, 1596-1603.

Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Bedia, J., Gomis, S., Yustos, P. Garcia-Ochoa, F., Santos, A., Activated carbon as catalyst in wet oxidation of phenol: Effect of the oxidation reaction on the catalyst properties and stability, *Appl. Catal. B*, 2008, 81 (1-2), 122-131.

Coughlin, R.W., Ezra, F.S., Tan, R., Influence of Chemisorbed Oxygen in Adsorption onto Carbon from Aqueous Solution, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1968, 28 (3-4), 386-396.

D

Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Colloid. Surf. A*, 2003, 214 (1-3), 181-193.

Delmas, H., Creanga Manole, C., Julcour, C., Wilhem, A.M., AD-OX: A sequential oxidative process for water treatment-Adsorption and batch CWAO regeneration of activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 2009, 152, 189-194.

Do, M.H., Phan, N.H., Nguyen, T.D., Pham, T.T.S., Nguyen, V.K., Vu, T.T.T., Nguyen, T.K.P., Activated carbon/Fe₃O₄ nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 2011, 85, 1269-1276.

Dominguez, C.M., Ocón, P., Quintanilla, A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., A highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation, *Appl. Catal. B*, 2013, 140-141, 663-670.

Duarte, F.M., Maldonado-Hódarb, F.J., Madeira, L.M., Influence of the Particle Size of Activated Carbons on their Performance as Fe Supports for Developing Fenton-like Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51 (27), 9218–9226

Duarte, F.M., Maldonado-Hódarb, F.J., Madeira, L.M., Influence of the characteristics of carbon materials on their behaviour as heterogeneous Fenton catalysts for the elimination of the azo dye Orange II from aqueous solutions, *Appl. Catal. B*, 2011, 103, 109–115.

Duarte, F.M., Maldonado-Hódarb, F.J., Madeira, L.M., Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts, *Appl. Catal. A*, 2013, 458, 39-47.

Dubinin, M.M., Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents, *Carbon*, 1987, 25 (3), 321-324.

Dubinin, M.M., Absorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. *Carbon*, 1979, 17 (6), 505-506.

Duckworth, O.W., Martin, S.T., Surface complexation and dissolution of hematite by C1-C6 dicarboxylic acids at pH = 5.0, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65, 23, 4289-4301.

E

Espantaleón, A.G., Nieto, J.A., Fernández, M., Marsal, A., Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters, *Appl. Clay. Sci.*, 2003, 24 (1-2), 105-110.

Evans, M.J.B., Halliop, E., Liang, S., MacDonald, J.A.F., The effect of chlorination on surface properties of activated carbon, *Carbon*, 1998, 36 (11), 1677-1682.

Ewell, W.S., Gorusch, J.W., Kringle, R.O., Robillard K.A., Spiegel, R.C., Simultaneous evaluation of the acute effects of chemicals on seven aquatic species, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1986, 5 (9), 831-840.

F

Ferro-García, M.A., Utrera-Hidalgo, E., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Joly J.P., Regeneration of activated carbons exhausted with chlorophenols, *Carbon*, 1993, 31 (6), 857-863.

Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., The role of surface chemistry in catalysis with carbons, *Catal. Today*, 2008, 150 (1-2), 2-7.

Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Orfao, J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 1999, 37, 1379-1389.

Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G., Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 2000, 38, 1807-1819.

Fortuny, A., Font, J., Fabregat, A., Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst, *Appl. Catal. B*, 1998, 19, 165-173.

G

Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mécanismes réactionnels et modélisation, *New J. Chem.*, 1998, 22, 263-268.

Gao, S., Zhao, Z., Xu, Y., Tian, J., Qi, H., Lin, W., Cui, F., Oxidation of sulfamethoxazole (SMX) by chlorine, ozone and permanganate: A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, 2014, 163 (1), 433-440.

Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J., Activated carbon adsorption of some phenolic compounds, *Adsorption*, 2003, 9, 107-115.

Georgi, A., Kopinke, F.D., Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes. Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon, *Appl. Catal. B*, 2005, 58, 9-18.

Giles, G.H., Smith D., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1974, 47 (3), 755-7653.

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.*, 1987, 9 (4), 335-352.

Gogate, P.R., Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.*, 2004, 8 (3-4), 553-597.

Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Ramiro, A., Sabio, E., Regeneration by wet oxidation of an activated carbon saturated with p-nitrophenol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41 (5), 1344-1351.

Grant, T.M., King, K.J., Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, 264-271.

Guangzhou, Q., Dongli, L., Dong, Q., Yimei, H., Jie, L., Comparison Between Dielectric Barrier Discharge Plasma and Ozone Regenerations of Activated Carbon Exhausted with Pentachlorophenol, *Plasma Sci. Technol.*, 2014, 16, 608.

Gupta, V.K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, *J. Environ. Manage.*, 2009, 90 (8), 2313-2342.

H

Haber, J., Block, J.H., Delmon, B., Manual Of Methods And Procedures For Catalyst Characterization, *Pure Appl. Chem.*, 1995, 67 (8-9), 1257-1306.

Han, X., Wisharty, E., Zheng, Y., A comparison of three methods to regenerate activated carbon saturated by diesel fuels, *Can. J. Chem. Eng.*, 2014, 92 (5), 884-891.

Hancock, F.F., Catalytic strategies for industrial water re-use, *Catal. Today*, 1999, 53, 3-9.

Horng, R.S., Tseng, I.C., Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 154, 366.

Horvath, G., Kawazoe, K., Method for calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Japan*, 1983, 16, 470-475.

Hsueh C.L., Huang Y.H., Wang C.C., Chen C.Y., 2005, Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere*, 58, 1409-1414.

Hu, X., Lei, L., Chu, H.P., Yue, P.L., Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment, *Carbon*, 1999, 37, 631-637.

Huling, S.G., Jones, P.K., Ela, W.P., Arnold, R.G., Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC, *Water. Res.*, 2005, 39 (10), 2145-2153.

Huling, S.G., Kan, E., Wingo, C., Fenton-driven regeneration of MTBE-spent granular activated carbon-Effects of particle size and iron amendment procedures, *Appl. Catal. B*, 2009, 89, 651-658.

Huling, S.G., Kan, E., Caldwell, C., Park, S., Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon – A pilot study, *J. Hazard. Mater.*, 2012, 205-206, 55-62.

J

Jans, J., Hoigne, J., Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-Radicals, *Ozone Sci. Eng.*, 1998, 20 (1), 67–90

Julcour-Lebigue, C., Krou, N.J., Andriantsiferana, C., Wilhelm, A.M., Delmas, H. Assessment and modeling of sequential process for water treatment - Adsorption and batch CWAO regeneration of activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 8865.

Julcour Lebigue, C., Andriantsiferana, C., Krou, N., Ayrat, C., Mohamed, E., Wilhelm, A.M., Delmas, H., Le Coq, L., Gerente, C., Smith, K.M., Pullket, S., Fowler, G.D., Graham, N.J.D., Application of sludge-based carbonaceous materials in a hybrid water treatment process based on adsorption and catalytic wet air oxidation, *J. Environ. Manage.*, 2010, 91, 2432.

Jung, S.H., Kim, J.S., Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO₂, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2014, 107, 116-122.

Jung, M.W., Ahn, K.H., Lee, Y., Kim, K.P., Rhee, J.S., Park, J.T., Paeng, K.J., Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchem. J.*, 2001, 70 (2), 123-131.

K

Kang, Y.W., Cho, M-J., Hwang, K-Y., Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test, *Wat. Res.*, 1999, 33 (5), 1247-1251.

Kanungo, S.B., Mishra, S.K., Thermal dehydration and decomposition of FeCl₃·xH₂O, *J. Therm. Anal.*, 1996, 46, 1487-1500.

Kay, G., Blair, H.S., Gardner, J., Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1983, 95 (1), 108-119.

Kercher, A.K., Nagle, D.C., Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis, *Carbon*, 2003, 41 (1), 15-27.

Kim, K.H., Kim, J.R., Ihm, S.H., Wet oxidation of phenol over transition metal oxide catalysts supported on Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 167 (1-3), 1158-1162.

Kim, K.H., Ihm, S.H., Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 186 (1), 16-34.

Knopp, P.V.; Gitchel, W.B., Meidl, J.A., Berndt, C.L., Wet Oxidation Regeneration, dans *Carbon Adsorption Handbook* (Eds: P.N. Cheremisinoff et F. Ellerbusch), Ann Arbor Science, 1978, chapitre 15.

Krou, N.G., Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, *Thèse de l'INP Toulouse* (France), 2010.

Keav, S., Barbier, J., Duprez, D., Deactivation and regeneration of wet air oxidation catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 1, 342-353.

L

Levec, J., Pintar, A., Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters, *Catal. Today*, 1995, 24, 51-58.

Levec, J., Pintar, A., Patent Application, PCT/DE/01016, 1993.

Le Cloirec, P., Adsorption en traitement de l'air. Régénération thermique in situ, *Techniques de l'ingénieur*, 2003.

Lei, L., Hu, X., Chu, H.P., Chen, G., Yue, P.L., Catalytic wet air oxidation of dyeing and printing wastewater, *Water Sci. Technol.*, 1997, 35 (4), 311-319.

Lim, J.L., Okada, M., Regeneration of granular activated carbon using ultrasound, *Ultrason. Sonochem.*, 2005, 12, 277-282.

Lin, S.H., Wang, C.H., Ozonation of phenolic wastewater in a gas-induced reactor with a fixed granular activated carbon bed, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 1648-1653.

Lin, S.H., Juang, R.S., Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, *J. Environ. Manage.*, 2009, 90 (3), 1336-1349.

Liou, R.M., Chen, S.H., CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 172, 498-506.

Liotta, L.F., Gruttadauri, M., Di Carlo, G., Perrini, G., Librando, V., Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 162, 588-606.

Liu, J., Crittenden, J., Hand, D., Perram, D., Regeneration of Adsorbents Using Heterogeneous Photocatalytic Oxidation, *J. Environ. Eng.*, 1996, 122 (8), 707-713.

Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 1999, 37 (8), 1215-1221.

Lozano-Castello, D., Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. I. Activation by KOH, *Carbon*, 2001, 39 (5), 741-749.

Lu, Q., Sorial, G.A., Adsorption of phenolics on activated carbon--impact of pore size and molecular oxygen, *Chemosphere*, 2004, 55, 671-679.

Luck, F., Wet air oxidation: past, present and future, *Catal. Today*, 1999, 53(1), 81-91.

M

Madras, G., Erkey, C., Akgerman, A., Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon Loaded with Heavy Molecular Weight Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, 1163-1168.

Manole Creanga, C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), *Thèse de l'INP Toulouse* (France), 2007.

Mansour, S.A.A., Thermoanalytical investigation of the decomposition course of copper oxysalts II - Copper(II) nitrate trihydrate, *J. Therm. Anal.*, 1995, 45, 1381-1392.

Martinez Yuso, A., Rubio, B., Izquierdo, M.T., Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons, *Fuel. Process. Technol.*, 2014, 119, 114-120.

Martín-Hernández, M., Carrera, J., Suárez-Ojeda, M.E., Besson, M., Descorme, C., Catalytic wet air oxidation of a high strength p-nitrophenol wastewater over Ru and Pt catalysts: Influence of the reaction conditions on biodegradability enhancement, *Appl. Catal. B*, 2012, 123-124, 141-150.

Martínez, F., Pariente, M.I., Botas, J.A., Melero, J.A., Rubalcaba, A., Influence of preoxidizing treatments on the preparation of iron-containing activated carbons for catalytic wet peroxide oxidation of phenol, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2011, 87, 880-886.

Matatov-Meytal, Y., Sheintuch, M., Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997-a, 36 (10), 4374-4380.

Matatov-Meytal, Y., Sheintush, M., Catalytic Abatement of Water Pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37, 309-326.

Matatov-Meytal, Y., Barelko, V., Yuranov, I., Sheintush, M., Cloth catalysts in water denitrification: I. Pd on glass fibers, *Appl. Catal. B*, 2000, 27 (2), 127-135.

Mattson, J.S., Mark, H.B., Malbin, M.D., Weber, W.J. Crittenden J.C., Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1969, 31, 116-130.

Marcilly, C., Franck, J.P., La préparation des catalyseurs. Deuxième partie : Dépôt d'un composé métallique sur un support. Imprégnation et séchage, *Revue de l'IFP*, 1986, 39, 337-364.

Messele, S.A., Bengoa, C., Stüber, F. Fortuny, A., Fabregat, A., Font, J., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol using nanoscale zero-valent iron supported on activated carbon, *Desal. Wat. Treat.*, 2015, 1-10.

Messele, S.A., Stuber F., Bengoa C., Fortuny A., Fabregat A., Font J., Phenol degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe supported over activated carbon, *Proc. Eng.*, 2012, 42, 1373.

Millemann, R.E., Birge, W.J., Black, J.A., Cushman, R.M. Daniels, K.L., Franco, P.J. Giddings, J.M., McCarthy, J.F., Stewart, A.J., Comparative acute toxicology to aquatic organisms of components of coal-derived synthetic fuels, *Trans. Am. Fish. Soc.*, 1984, 113, 74-85.

Mishra, V.S., Mahajani, V.V., Joshi, J.B., Wet air oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 2.

Mohamed, E.F., Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation, *Thèse de l'INP Toulouse* (France), 2011.

Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., Le Cloirec, P., Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data, *Langmuir*, 2002, 18 (13), 5163-5169.

Moreno-Pirajan, J.C., Giraldo, L., Comparison of the oxidation of phenol with iron and copper supported on activated carbon from coconut shells, *Arab. J. Sci. Eng.*, 2013, 38 (1), 49-57.

Moreno-Castilla, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 2004, 42, 83-94.

Mundale, V. D., Joglekar, H. S., Kalam, A., Joshi, J.B., Regeneration of Spent Activated Carbon by Wet Air Oxidation, *Can. J. Chem. Eng.*, 1991, 69 (5), 1149-1159.

Muranaka, C., Julcour, C., Willhelm, A.M., Delmas, H., Nascimento, C.A.O., Regeneration of activated carbon by (Photo)-Fenton Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 989.

N

Narasimhan, C.S.L., Thybaut, J., Marin, G., Martens, J.A., Denayer, J.F., Baron, G.V., Pore mouth physisorption of alkanes on ZSM-22: estimation of physisorption enthalpies and entropies by additivity method, *J. Catal.*, 2003, 218 (1), 135-147.

Narbaitz, R.M., Cen, J., Electrochemical regeneration of granular activated carbon. *Water. Res.*, 1994, 28 (8), 1771-1778.

Narbaitz, R.M., Karimi-Jashni, A., Electrochemical reactivation of granular activated carbon: Impact of reactor configuration, *Chem. Eng. J.*, 2012, 197, 414-423.

Njoku, V.O., Foo, K.Y., Asif, M., Hameed, B.H., Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption, *Chem. Ing. J.*, 2014, 250, 198-204.

Noh, J.S., Schwarz, J.A., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid. Interface Sci.*, 1989, 130, 157-164.

O

Okawa, K., Suzukib, K., Takeshita, T., Nakano K., Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation, *Water. Res.*, 2007, 41, 1045-1051.

Oliveira, L.C.A., Pereira, E., Guimaraes, I.R., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita, J.P., Sapag, K., Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 165 (1-3), 87-94.

Ozdemira, I., Şahina, M., Orhan, R., Erdem M., Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, *Fuel. Process. Technol.*, 2014, 125, 200-205.

P

Perotti, A.E., Rodman, C.A., Factors involved with biological regeneration of granular activated carbon, *A.I.Ch.E. Symp. Ser.*, 1974, 144, 316-325.

Perego, P., Villa, P., Catalyst preparation methods, *Catal. Today*, 1997, 34 (3-4), 281-305.

Pinna, F., Supported metal catalysts preparation, *Catal. Today*, 1998, 41 (1-3), 129-137.

Prinsloo, F.F., Hauman, D., Slabbert, R., Loading of iron on carbon nanotubes and nanofibers, *Proceed. 17th Biennial Conf. on Carbon*, 2001, 940.

Polaert, I., Wilhelm, A.M., Delmas, H., Phenol wastewater treatment by a two- step adsorption–oxidation process on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, 1585-1590.

Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R., Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *Sci. Total. Environ.*, 1992, 116 (1-2), 31-52.

Purkait, M.K., Gusain, D.S., Das Gupta, S., De, S., Adsorption Behavior of Chrysoidine Dye on Activated Charcoal and Its Regeneration Characteristics by Using Different Surfactants, *Separ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (10), 2419-2440.

Q

Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Jáuregui-Haza, U.J., Wilhelm, A.M., Delmas, H., Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – Catalytic wet air oxidation on activated carbons, *J. Hazard. Mater.*, 2012, 221-222, 131-138.

Quesada-Peñate, I., traitements d'eau polluée par des produits pharmaceutiques, *Thèse de l'INP Toulouse* (France), 2009.

Quintanilla, A., Casas, J.A., Zazo, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J., Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst, *Appl. Catal. B.*, 2006-a, 62 (1-2), 115-120.

Quintanilla, A., Casas, J., Mohedano, A., Rodriguez, J., Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst, *Appl. Catal. B.*, 2006-b., 67, 206-216.

Quintanilla, A., Casas, J., Rodriguez, J., Catalytic wet air oxidation of phenol with modified activated carbons and Fe/activated carbon catalysts, *Appl. Catal. B.*, 2007-a., 76, 135-145.

Quintanilla, A., Fraile, A.F., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst, *J. Hazard. Mater.*, 2007-b, 146, 582.

Quintanilla, A., Menendez, N., Tornero, J., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability, *Appl. Catal. B.*, 2008, 81, 105-114.

Quintanilla, A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., Hydrogen peroxide-promoted-CWAO of phenol with activated carbon, *Appl. Catal. B.*, 2010, 93, 339.

R

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chem. Phys. Carbon.*, 2000. 27, 227-405.

Rege, S.U., Yang, R.T., Cain, C.A., Desorption by ultrasound: phenol on activated carbon and polymeric resin, *AIChE J.*, 2004, 44 (7), 1519-1528.

Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 4249-4257.

Rivas, F.J., Kolaczowski, S.T., Beltran, F.J., McLurgh, D.B., Hydrogen peroxide promoted wet air oxidation of phenol: influence of operating conditions and homogeneous metal catalysts, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1999, 74 (5), 390-398.

Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Adv. Colloid. Interfac.*, 1998, 76 (77), 271-294.

Rodriguez-Reinoso, F., The Role Of Carbon Materials In Heterogeneous Catalysis, *Carbon*, 1998, 36 (3), 159-175.

Rubalcaba, A., Suarez-Ojeda, M., Carrera, J., Font, J., Stuber, F., Bengoa, C., Fortuny A., Fabregat, A., Biodegradability enhancement of phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation, *Catal. Today*, 2007, 124, 191-197.

Rubaskov, A.M., Fabrichny, P.B., Strakhov, B.V., Babishkin, A.M., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1972, 46, 765.

Ryu, S.K., Lee, W.K., Park, S.J., Thermal Decomposition of Hydrated Copper Nitrate $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ on Activated Carbon Fibers, *Carbon Sci.*, 2004, 5, 180-185.

S

Sabio, E., González, E., González, J.F., González-García, C.M., Ramiro, A., Gañan, J., Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol, *Carbon*, 2004, 42 (11), 2285-2293.

Sanchez-Polo, M., Salhi, E., Rivera-Utrilla, J., Gunten, U.V., Combination of Ozone with Activated Carbons an Alternative to Conventional Advanced Oxidation Processes, *Ozone Sci. Eng.*, 2006, 28, 237-245.

Santiago, M., Stüber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Font, J., Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol, *Carbon*, 2005, 43 (10), 2134-2145.

Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Garcia-Ochoa, F., Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media, *Appl. Catal. B*, 2006, 65, 269-281.

Sheintuch, M., Matatov-Meytal, Y.I., Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon, *Catal. Today*, 1999, 53, 73.

Silva, H.S., Martínez, N.D. Deiana, A.C., González, J.E., Catalytic oxidation of methylene blue in aqueous solutions, *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, 2005.

Singh, S., Yenkie, M.N.K., Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2006, 53(2), 325-334.

Soares O.S., Faria P.C.C., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R., Ozonation of Textile Effluents and Dye Solutions in the Presence of Activated Carbon under Continuous Operation, *Separ. Sci. Technol.*, 2007, 42(7), 1477-1492.

Spahn, H., Schlünder, E.U., The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests-I: Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests, *Chem. Eng. Sc.*, 1975, 30 (5-6), 529-537.

Stüber, F., Font, J., Fortuny, A., Bengoa, C., Eftaxias, A., Fabregat, A., Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater, *Top. Catal.*, 2005, 33, 3-50.

Stuber, F., Polaert, I., Delmas, H., Font, J., Fortuny, A., Fabregat, A., Catalytic wet air oxidation of phenol using active carbon: performance of discontinuous and continuous reactors, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2001, 76, 743-751.

Suarez-Ojeda, M.E., Stuber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Carrerra, J., Font, J., Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon catalysts, *Appl. Catal. B*, 2005, 58, 105.

Suwanprasop S., I-Aromatisation de n-hexane et d'essence sur zéolithe ZSM-5. II- Oxydation catalytique en voie humide du phenol sur charbon actif, *Thèse de l'INP Toulouse* (France), 2005.

Suzuki, M., Misic, D.M., Koyama, O., Kawazoe, K., Study of thermal regeneration of spent activated carbons: Thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons, *Chem. Eng. Sci.*, 1978, 33, 271-279

T

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th edition, McGraw-Hill, 2003.

Teng, H.S., Wang, C.S., Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation, *Carbon*, 2000, 38 (6), 817-824.

Terzyk, A.P., Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption, *J. Colloid Int. Sci.*, 2003, 268, 301-329.

Tessmer, C.H., Vidic, R.D., Uranowski, L.J., Impact of oxygen-containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31 (7), 1872-1878.

Toebes, M.L, van Dillen, J.A., de Jong, K.P., Synthesis of supported palladium catalysts, *J. Mol. Catal. A*, 2001, 173 (1-2), 75-98.

Toledo, L.C., Silva, A.C.B., Augusti, R., Lago, R.M., Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds, *Chemosphere*, 2003, 50, 1049.

Topsoe, H., Dumesic, J.A., Morup, S., Applications of Mössbauer Spectroscopy (Ed.: R.L. Cohen), Academic Press, 1980.

U

Uygur, A., Kargi, F., Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor, *J. Environ. Manage.*, 2004, 71 (1), 9-14.

V

Valdés, H., Zaror, C.A., Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: Influence of carbon chemical surface properties, *J. Hazard. Mater.*, 2006, 137 (2), 1042-1048.

Velichkova, F., Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, *Thèse de l'INP Toulouse* (France), 2014

Vidic, R.D., Suldán, M.T., Brenner, R.C., Oxidative Coupling Of Phenols On Activated Carbon - Impact On Adsorption Equilibrium, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27 (10), 2079-2085.

Villacanas, F., Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L., Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, 293, 128-136.

W

Wang, J.B., Fu, W.T., He, X., Yang, S.X., Zhu, S.P., Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts: Reaction mechanism and pathway, *J. Environ. Sci. China.*, 2014, 26 (8), 1741-1749.

Walling, C., Fenton's reagent revisited, *Chem. Res.*, 1975, 8, 125-131.

Wieczorek-Ciurawa, K., Kozak, A.J., The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1999, 58 (3), 647.

Wilke, C.R., Chang, P., California correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE. J.*, 1955, 1, 264-270.

Worch, E., Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling, De Gruyter, 2012.

World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, 2011.

X

Xiaojia, Z., Zhansheng, W., Xiasheng, G., Simple combination of biodegradation and carbon adsorption--the mechanism of the biological activated carbon process, *Wat. Res.*, 1991, 25 (2), 165-172.

Xing, L., Xie, Y., Cao, H., Minakata, D., Zhang, Y., Crittenden, J., Activated carbon-enhanced ozonation of oxalate attributed to $\text{HO}^\bullet$ oxidation in bulk solution and surface oxidation: Effects of the type and number of basic sites, *Chem. Ing. J.*, 2014, 245, 71-79.

Z

Zanella, O., Tessaro, I.C., Ferris, L.A., Desorption- and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon, *Chem. Eng. Tech.*, 2014, 37 (9), 1447-1459.

Zazo, J.A., Fraile, A.F., Rey, A., Bahamonde, A. Casas, J.A., Rodriguez, J.J., Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO, *Catal. Today*, 2009, 143, 341

Zimmermann, F.J., Wet Air Oxidation of Hazardous Organics in Wastewater, *U.S. Patent 2665249*, 1950

Zhang, H., Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method, *Chem. Eng. J.*, 2002, 85, 81-85.

Autres Références

iREP Registre français des Emission Polluantes sur internet:
<http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>

Société chimique de France :
<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/orga/cumene/textcum.htm>

Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE Journal officiel de l'Union européenne, L 226, 24/8/2013.

Annexes

<u>Annexe III.1 : Cartographies X</u>	ii
<u>Annexe III.2 : Diffractogrammes X</u>	vi
<u>Annexe III.3 : Quantités de phénol adsorbées</u>	viii
<u>Annexe IV.1 : Identification des paramètres de l'isotherme</u>	ix
<u>et de la diffusivité effective de grain (D_{eff})</u>	xi
<u>Annexe IV.2 : Courbes de percées du phénol</u>	ix
<u>Annexe IV.3 : Dissolution des oxydes de métaux aux conditions respectives d'oxydation et d'adsorption</u>	xv
<u>Annexe IV.4 : Méthode iodométrique pour le dosage de l'ozone</u>	xvi

Annexe III.1 : Cartographies X

Des cartographies X des catalyseurs N_Fe/M_B et N_Cu/M_B ont été réalisées. Nous avons observé des brisures de grains aussi bien disposées aléatoirement sur une pastille carbone (respectivement figures A-III.1 et A-III.3) qu'incluses dans la résine et découpées par ultramicrotomie (respectivement figures A-III.2 et A-III.4).

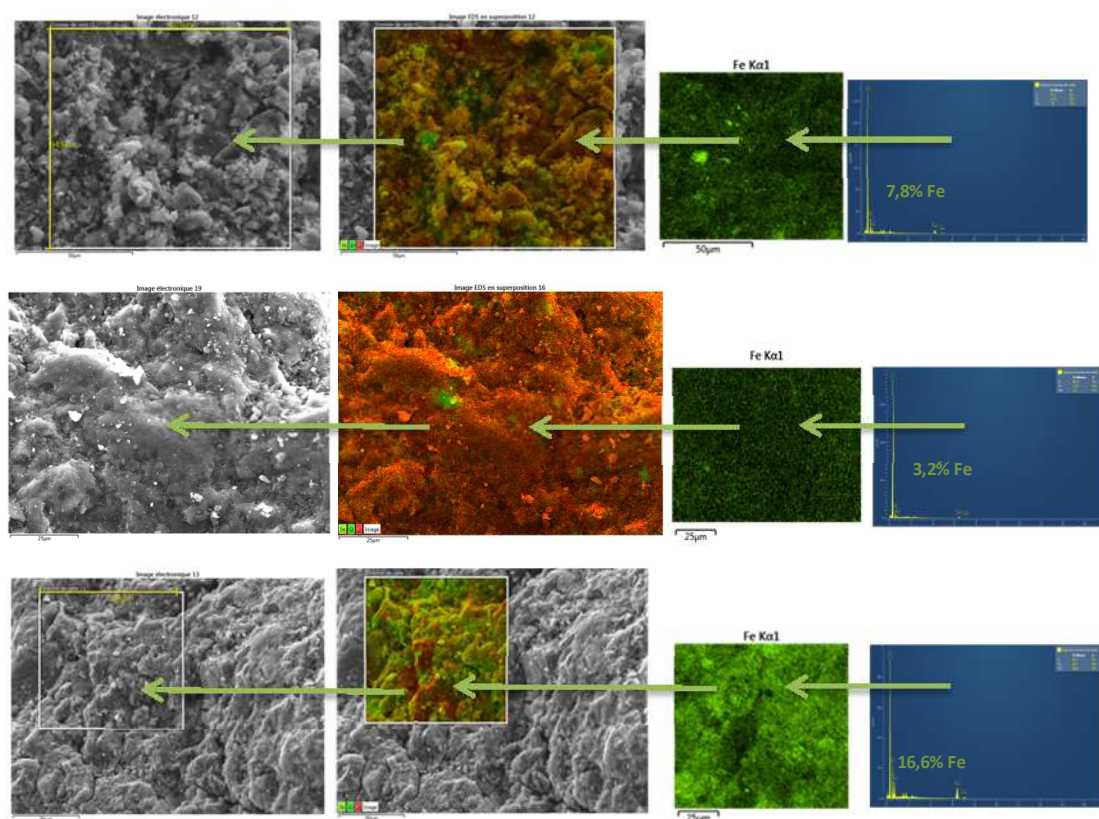


Figure A-III.1. : Cartographie X de brisures de grains de N_Fe/M_B disposées aléatoirement sur pastille carbone (100×100 μm²)

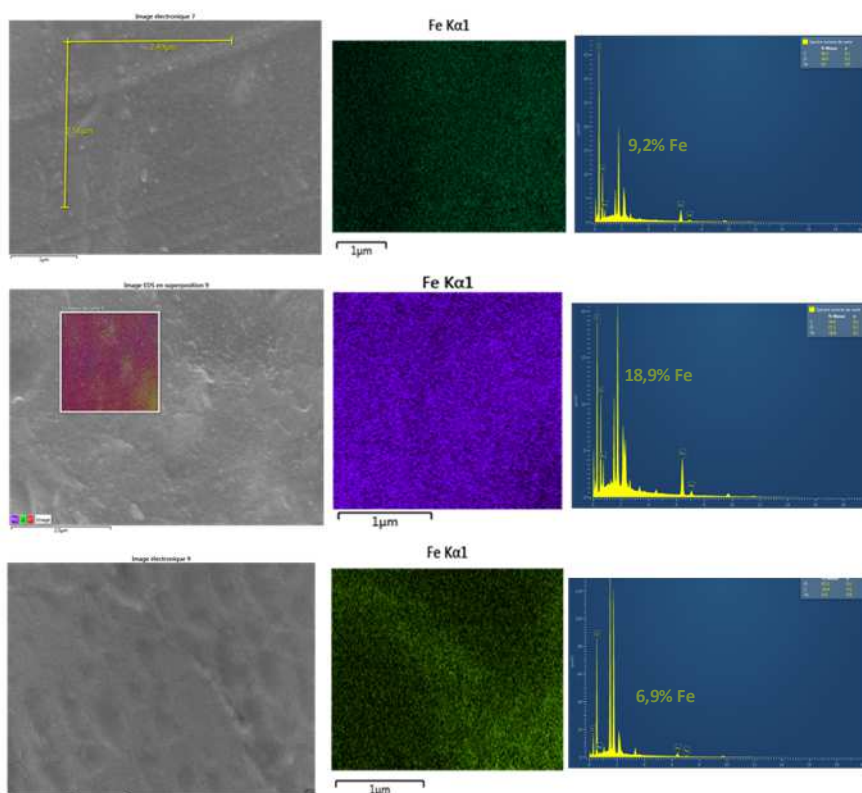


Figure A-III.2. : Cartographie X de brisures de grains de N_Fe/M_B incluses dans la résine et découpées par ultramicrotomie (5×5 ; $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$)

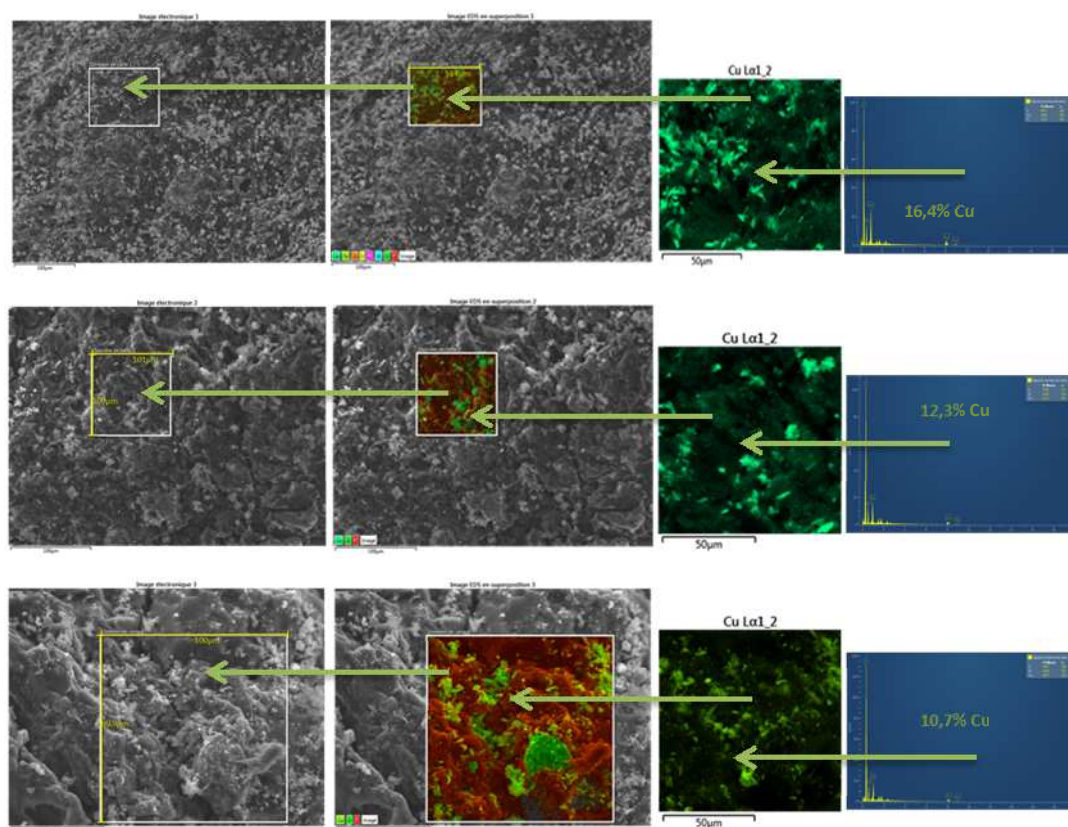


Figure A-III.3. : Cartographie X de brisures de grains de N_{Cu}/M_B disposées aléatoirement sur pastille carbone ($100 \times 100\ \mu m^2$)

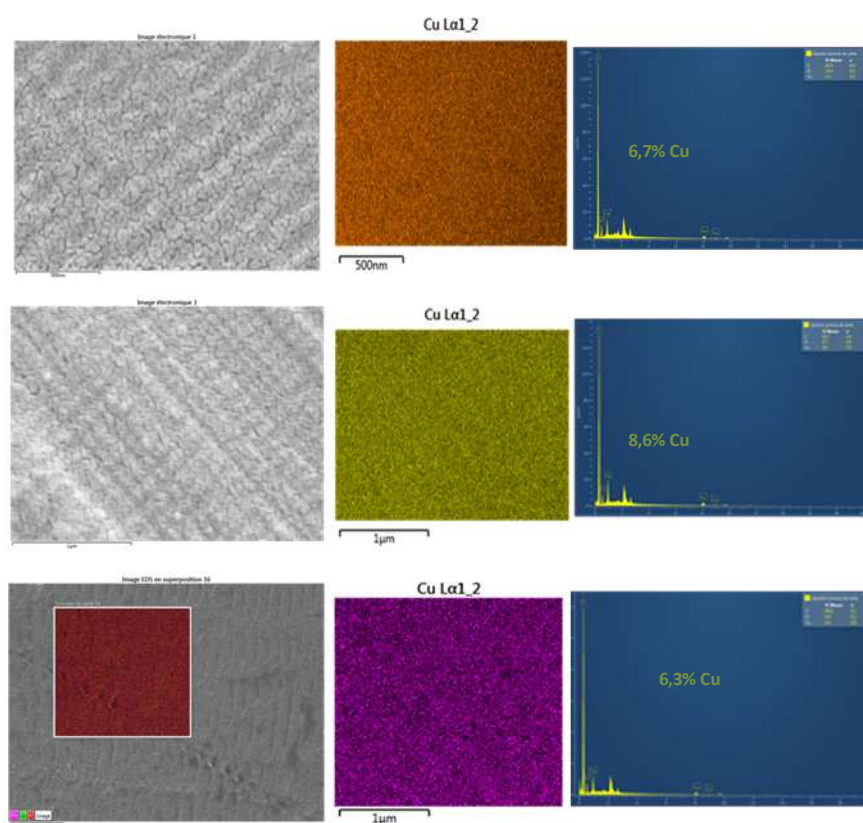


Figure A-III.4. : Cartographie X de brisures de grains de N₋Cu/M₋B incluses dans la résine et découpées par ultramicrotomie (5×5 ; 2,5×2,5 μm²)

Annexe III.2 : Diffractogrammes X

Les diffractogrammes de certains catalyseurs et leur comparaison aux spectres de raies des oxydes correspond sont présentés ci-après sur les figures A-III.5 à A-III.7.

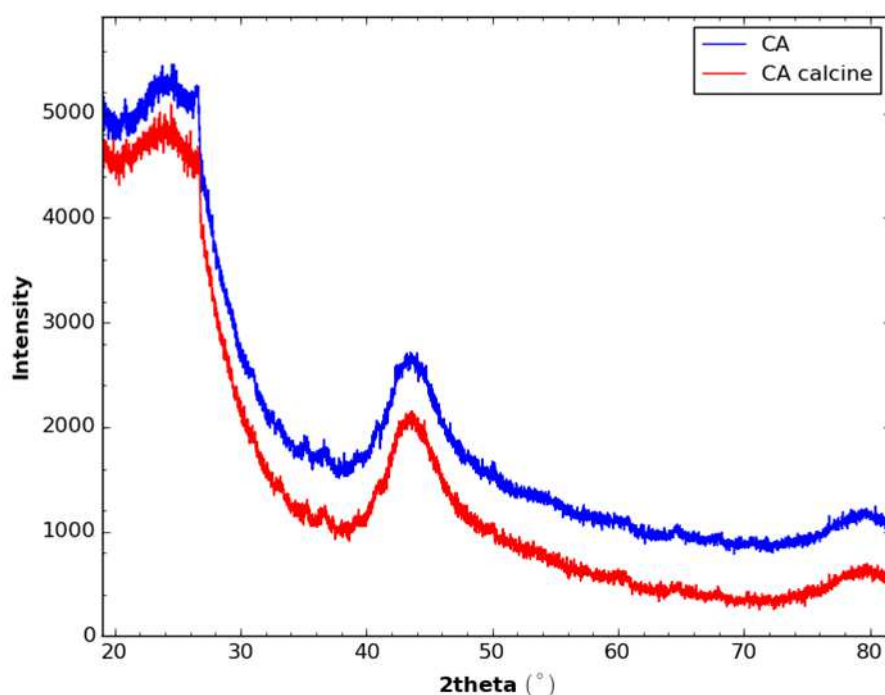


Figure A-III.5. Diffractogrammes X du charbon CA Merck avant et après calcination

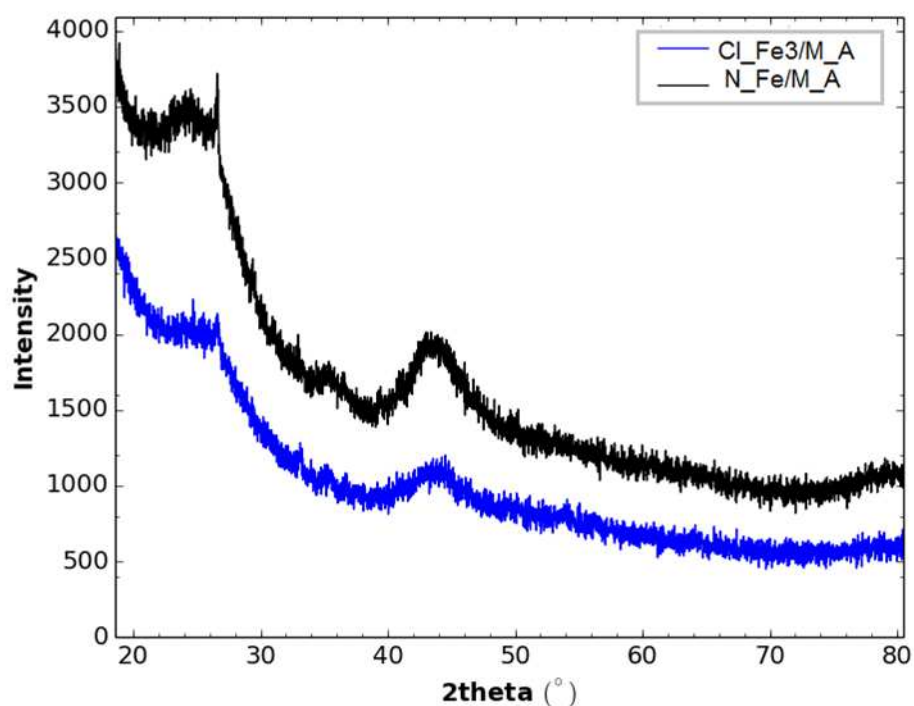


Figure A-III.6. Diffractogrammes X des catalyseurs préparés à partir des précurseurs de nitrate et chlorure de fer et calcinés selon la méthode A : Cl_Fe3/M_A, et N_Fe/M_A.

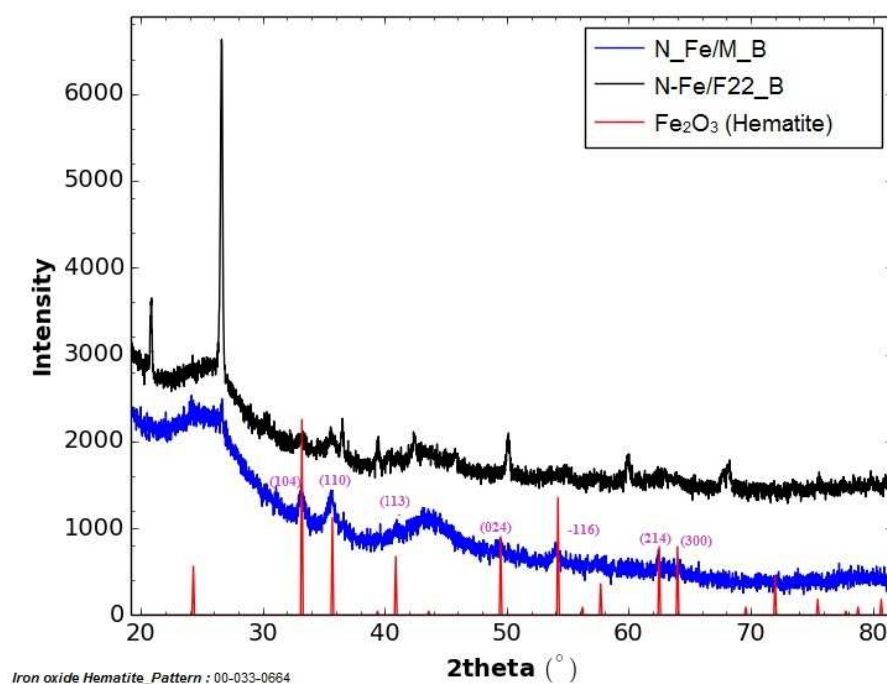


Figure A-III.7. Diffractogrammes X des catalyseurs préparés à partir de nitrate de fer sur différents supports (Merck et F22) et calcinés selon la méthode B : N_Fe/M_B et N_Fe/Fe22_B.

Annexe III.3 : Quantités de phénol adsorbées

Les quantités de phénol adsorbées au cours des cycles AD-OX par le charbon actif Merck et les catalyseurs préparé selon le protocole A sont regroupées dans le tableau A-III.1.

Tableau A-III.1. : Quantités de phénol adsorbées au cours des cycles AD-OX par le CA Merck et les catalyseurs Cl_Fe3/M_A, N_Fe/M_A et N_Cu/M_A

Catalyseur	Quantités de phénol adsorbées (g.kg ⁻¹ CA)		
	Adsorption 1	Adsorption 2	Adsorption 3
M (support Merck)	189	60	40
Cl_Fe3/M_A	146	60	37
N_Fe/M_A	132	80	46
N_Cu/M_A	181	67	61

Annexe IV.1 : Courbes de percées du phénol

Les trois courbes de percée successive du phénol sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$, $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}/\text{M}$ et $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M}$ sont présentées sur les figures A-IV.1 à A-IV.3.

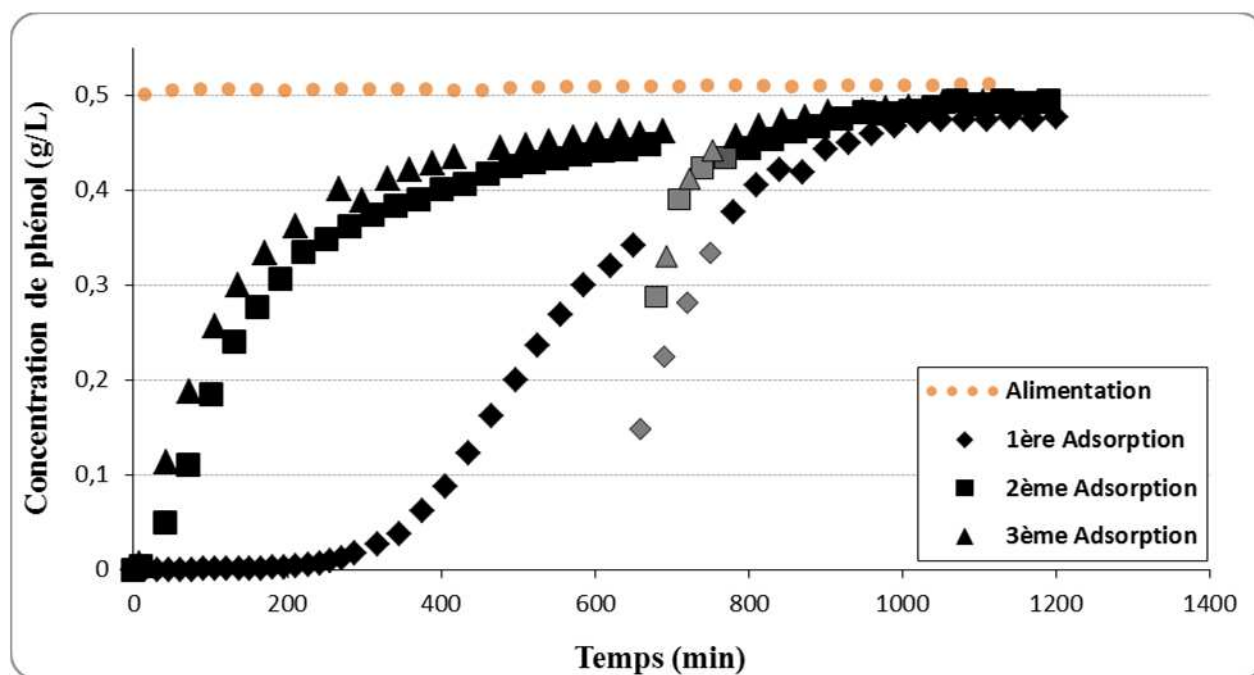


Figure A-IV.1. Courbes de perçage successives du phénol sur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}$ au cours de 3 cycles AD-OX
($C_{\text{Ph,alim}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, $m_{\text{CA}} = 7,25 \text{ g}$ ($d_p = 1,25\text{-}1,6 \text{ mm}$), $T = 25^\circ\text{C}$).

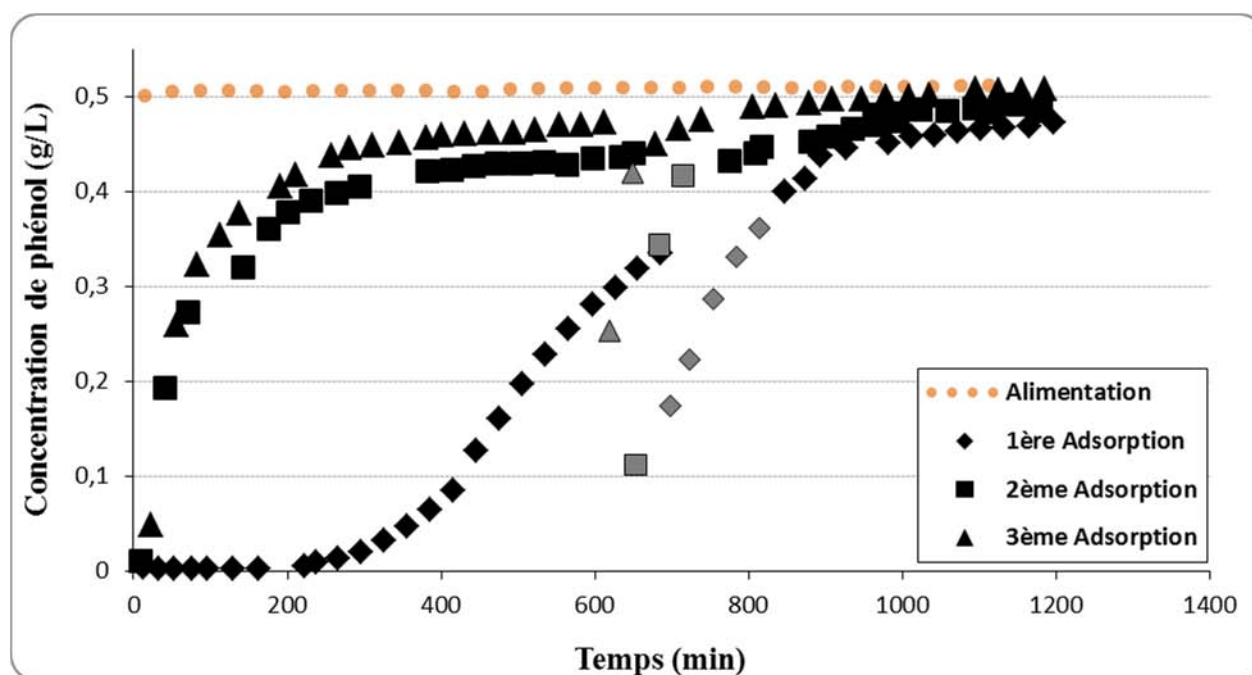


Figure A-IV.2. Courbes de perçage successives du phénol sur CuO+Cu₂O/M au cours de 3 cycles AD-OX
($C_{Ph,alim} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, $m_{CA} = 7,49 \text{ g}$ ($dp = 1,25\text{-}1,6 \text{ mm}$), $T = 25^\circ\text{C}$).

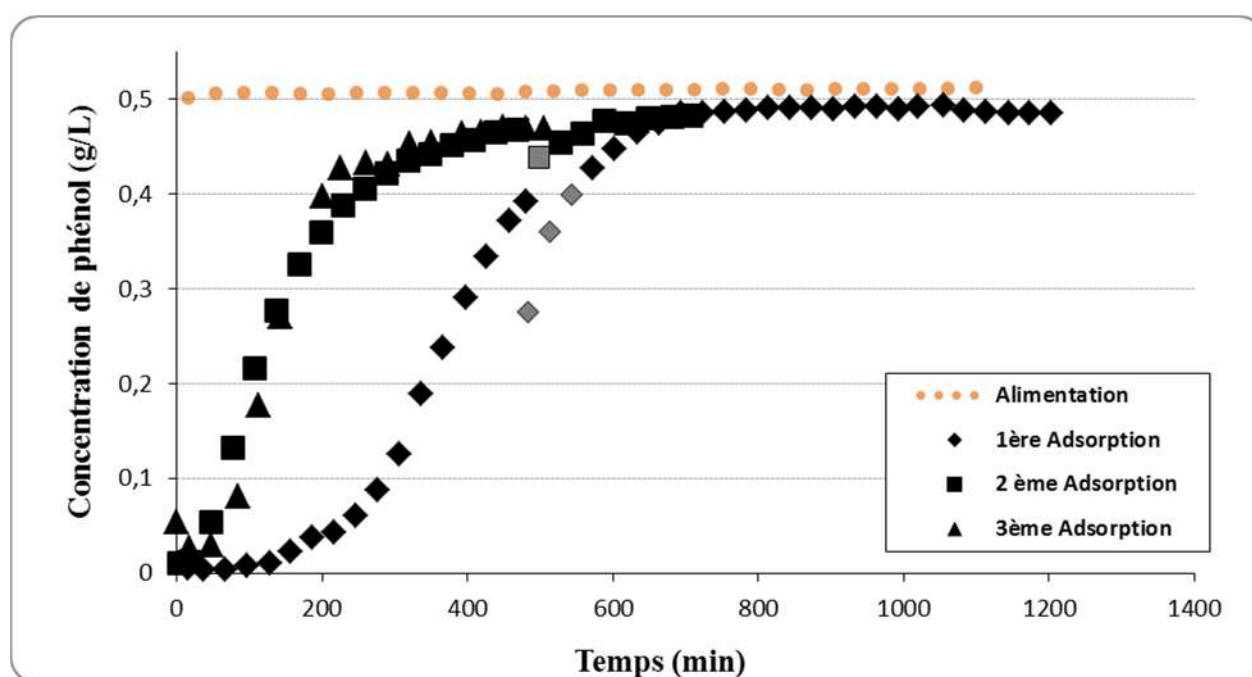


Figure A-IV.3. Courbes de perçage successives du phénol sur Fe⁰@Fe₃O₄/M au cours de 3 cycles AD-OX
($C_{Ph,alim} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$, $m_{CA} = 5,60 \text{ g}$ ($dp = 1,25\text{-}1,6 \text{ mm}$), $T = 25^\circ\text{C}$).

Annexe IV.2 : Identification des paramètres de l'isotherme et de la diffusivité effective de grain (D_{eff})

Données du problème

Diffusivité moléculaire du phénol dans l'eau : $D_m = 1,04 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Wilke et Chang, 1955]

Isotherme du phénol sur CA Merck - Modèle de Langmuir : $q_{max} = 2,60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $K_L = 0,878 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [Andrianstiferana et coll., 2013]

Les isothermes du phénol sur les autres catalyseurs n'ont pas été mesurées.

Hypothèses du modèle [Krou, 2010]

Le modèle utilisé pour simuler les courbes de perçage repose sur les hypothèses suivantes :

- La diffusion du polluant dans les grains de charbon est décrite selon un mécanisme de diffusion poreuse. La diffusivité effective qui sera identifiée est en fait la résultante de la

diffusivité poreuse D_p (liée à la diffusion moléculaire D_m selon $D_p = \frac{\varepsilon_p \cdot D_m}{\tau_p}$, ε_p et τ_p

porosité et tortuosité de grain) et de la diffusivité de surface D_s , moins bien connue. On a

en effet localement à chaque instant [Hui et coll., 2003] : $D_{eff} = D_p + \rho_p \cdot D_s \frac{\partial q_i}{\partial C_i}$.

- L'équilibre d'adsorption est instantané localement dans le grain et l'isotherme suit une loi de type Langmuir.

- Les grains de charbon sont assimilés à des particules sphériques et il y a donc symétrie sphérique pour la diffusion dans la particule.

Le modèle implique un bilan dans le grain de charbon et un bilan dans le liquide externe pour lequel la colonne d'adsorbant est assimilée à une cascade de cuves identiques, parfaitement agitées. Le nombre de cuves nécessaire est donné à partir de l'estimation du nombre de Péclet, soit ici 51 cuves.

Identification paramétrique

L'étude de sensibilité montre que les 3 paramètres ($q_{\max}$, K_L et D_{eff}) ne peuvent être identifiés simultanément [Krou, 2010]. Par contre, même en modifiant préalablement la valeur de $q_{\max}$ de l'isotherme pour retrouver la capacité d'adsorption donnée par la courbe de perçage (en équilibre avec la concentration d'alimentation), le modèle ne parvient pas à reproduire fidèlement le perçage en n'ajustant que la valeur de D_{eff} (cf. figure A-IV.4).

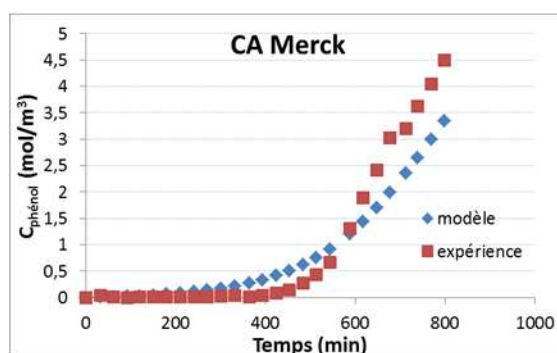


Figure A-IV.4. : Courbe de perçage sur CA Merck ($Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_{\text{alim}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ - $m_{\text{CA}} = 7,25 \text{ g}$ - $T = 298,15 \text{ K}$) : profil expérimental et simulé en fixant $q_{\max}$ (réajustée à $2,44 \text{ mol.kg}^{-1}$) et K_L ($0,878 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$).

Deux tests d'identification ont été réalisés en fixant l'un ou l'autre des paramètres de Langmuir. Seuls les premiers points de la courbe de perçage, avant la discontinuité due à l'arrêt nocturne, sont considérés.

1. Identification de $q_{\max}$ et D_{eff} (K_L fixée à la valeur de l'isotherme précédent)

Catalyseur	$q_{\max}$ (mol.kg ⁻¹)	D_{eff} (m ² .s ⁻¹)
CA Merck	2,24	$3,95 \cdot 10^{-9}$
Fe ₂ O ₃ /M	1,79	$1,74 \cdot 10^{-9}$
CuO+Cu ₂ O/M	1,87	$1,56 \cdot 10^{-9}$
Fe ⁰ @Fe ₃ O ₄ /M	1,61	$3,13 \cdot 10^{-9}$

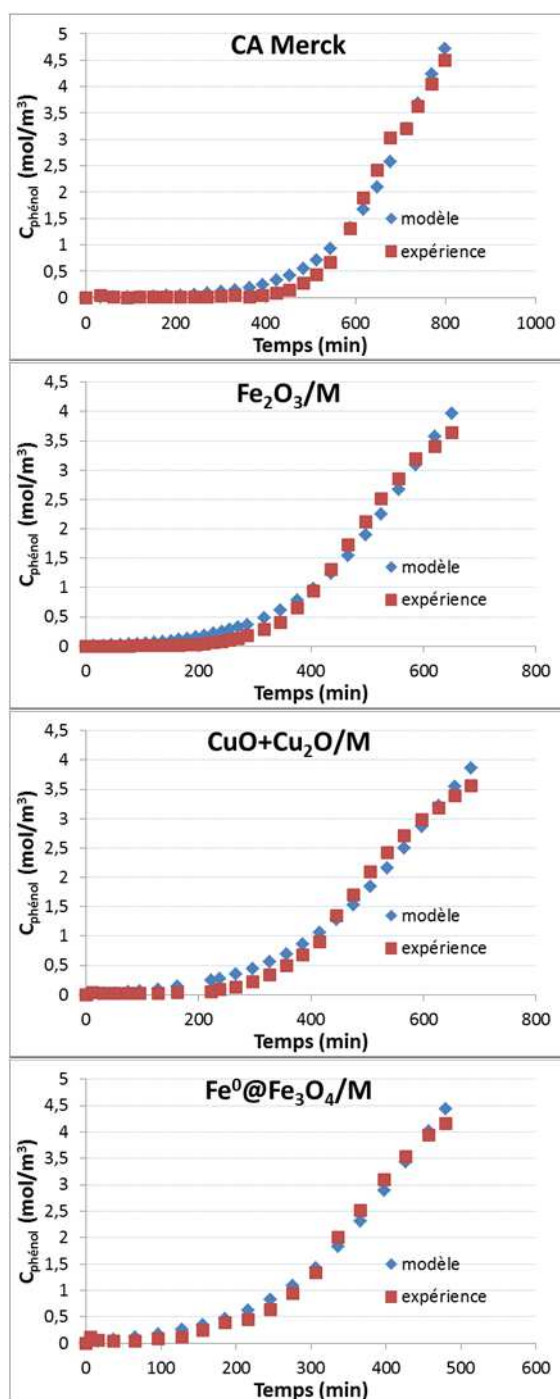


Figure A-IV.5. : Courbes de perçage sur les catalyseurs neufs ($Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_{\text{alim}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ - $m_{\text{CA}} = 5,6\text{-}7,4 \text{ g}$ - $T = 298,15 \text{ K}$) : profils expérimentaux et simulés.

2. Identification de K_L et D_{eff} (valeur de q_{max} de l'isotherme préalablement ajustée pour retrouver la capacité q_e expérimentale à l'équilibre avec $C_{phénol, alim}$)

Catalyseur	q_{max} (mol.kg ⁻¹) fixée	K_L (m ³ .mol ⁻¹)	D_{eff} (m ² .s ⁻¹)
CA Merck	2,44	0,584	$6,47.10^{-9}$
Fe ₂ O ₃ /M	2,07	0,456	$2,78.10^{-9}$
CuO+Cu ₂ O/M	2,12	0,492	$2,24.10^{-9}$
Fe ⁰ @Fe ₃ O ₄ /M	1,81	0,527	$5,03.10^{-9}$

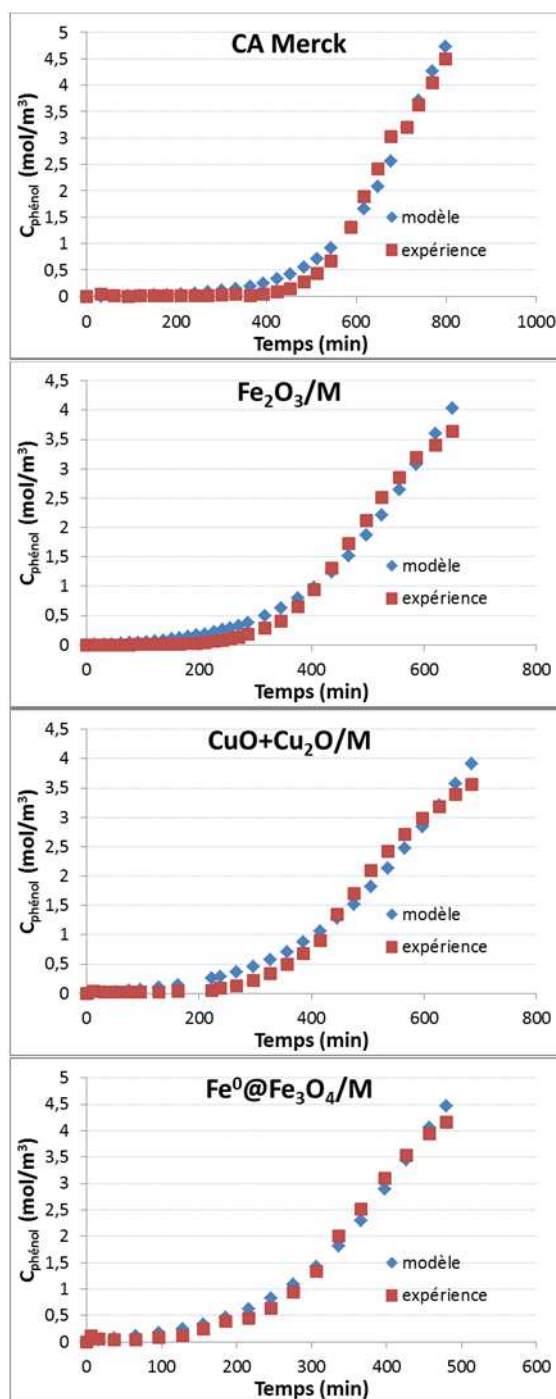


Figure A-IV.6. : Courbes de perçage sur les catalyseurs neufs ($Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_{alim} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ - $m_{CA} = 5,6\text{-}7,4 \text{ g}$ - $T = 298,15 \text{ K}$) : profils expérimentaux et simulés.

Annexe IV.3 : Dissolution des oxydes de métaux aux conditions respectives d'oxydation et d'adsorption

Des calculs d'équilibre ont été effectués au moyen du logiciel PhreeqC pour plusieurs des oxydes métalliques dans les deux conditions étudiées (adsorption et oxydation) (respectivement figures A-IV.7 et A-IV.8).

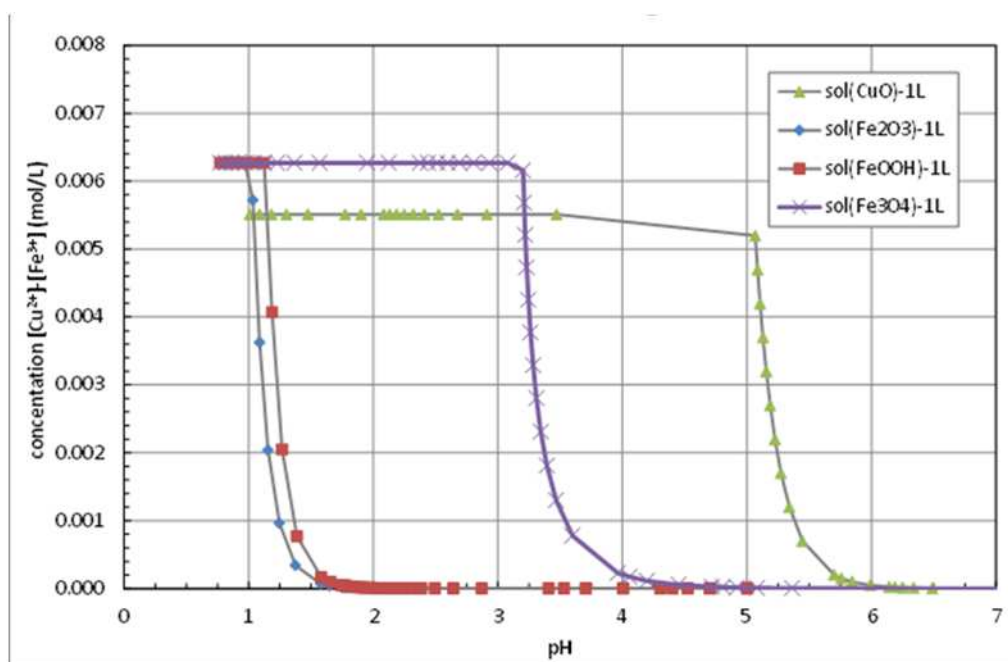


Figure A-IV.7. Dissolution des oxydes de métaux en fonction du pH aux conditions d'adsorption (25°C, 1atm).

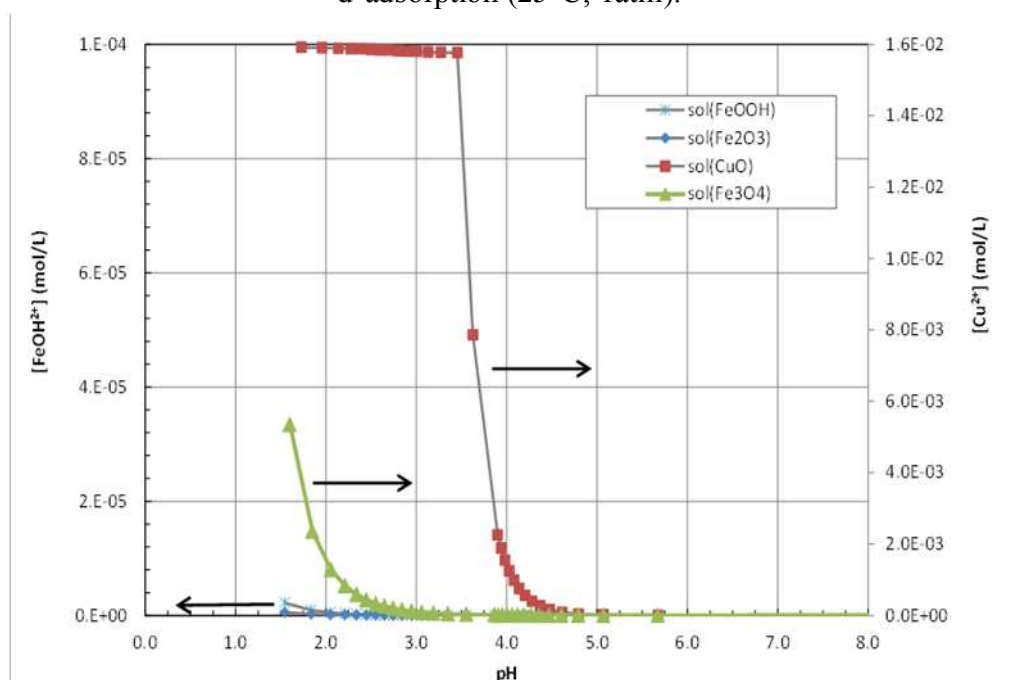


Figure A-IV.8. : Dissolution des oxydes de métaux en fonction du pH aux conditions d'oxydation à l'air (150°C, 50 bar).

Annexe IV.4 : Méthode iodométrique pour le dosage de l’ozone

La méthode choisie pour doser l’ozone est l’iodométrie par la méthode standard révisée 0001/96 citée ci-après.

**INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, Quality Assurance Committee,
Revised Standardized Procedure 001/96.**

IODOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF OZONE IN A PROCESS GAS

OBJECT

The present standard method concerns the determination of ozone in air, oxygen or other process gases.

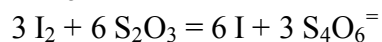
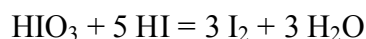
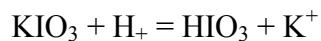
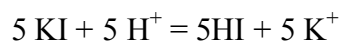
RANGE OF APPLICATION

The method is directly applicable in the range of 1 g/m³ to 200 g/m³ of ozone, the volume being expressed at NTP (Normal Temperature Pressure, conditions which equal to: 0°C or 273.15 K and 1.01325 x 10⁵ Pa or 1 ATM).

REAGENTS (all of analytical grade)

- Quality of the water for make-up of solutions shall comply with ISO No.3696-1987 Grade 1).
- Buffered KI (potassium iodide) in water:
KI 20 g/L; Na₂HPO₄·2H₂O (disodium hydrogen phosphate) 7.3 g/L and
KH₂PO₄ (monopotassium dihydrogen phosphate) 3.5g/L.
- Sodium thiosulfate: Na₂S₂O₃ 0.1 mol/L in water.
- Acidifying solution: H₂SO₄ (sulfuric acid): 4.5 mol/L
- Potassium periodate (KIO₃).
- Crystalline KI.
- HCl (hydrochloric acid) or H₂SO₄ 0.1 N (certified).
- Starch indicator: ZnI₂ (zinc iodide)-starch, prepared by dispersing 4 g starch into an aliquot of water. The dispersion is added to a solution of 20 g ZnCl₂ (zinc chloride) in 100ml water. The solution is boiled until the volume has been reduced to 100mL and is finally diluted to 1-L while adding 2 g of ZnI₂. The indicator is stable for at least one month when stored in the dark at room temperature.

STANDARDIZATION OF TITRANT

Principle**Procedure**

To 50mL of water in a 250 conical flask (Erlenmeyer) are added 0.05 g KIO₃ and 0.5 g KI, followed by another volume of about 50 mL water. After mixing, 10 mL of certified 0.1 N acid are added. The iodine formed is titrated with the thiosulfate solution.

Results

Normality of S₂O₃⁼ equals: Normality of acid multiplied by the volume of acid (mL) and divided by the volume of thiosulfate titrant (mL).

DETERMINATION OF OZONE**Procedure**

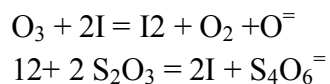
200mL of KL solution are added to a gas washing bottle equipped with an open gas bubbling device (tube or diffuser) under a reagent depth of 15 cm or more; (the use of fritted glass diffusers is not recommended).

A second identical flask is connected in series as a guard detector for ozone transfer and reaction in the first flask.

Process gas containing ozone is bubbled at a flow rate of 1 L/minute or less, until a total (estimated or expected) quantity of approximately 1 mM O₃ (it equals 0.048 g) has passed. The iodine formed in the solutions of KI in the flasks, immediately after acidification with 5mL of the acidifying reagent, is titrated with a freshly standardized sodium thiosulfate solution.

After titration to a pale yellow color, optionally, 0.5mL of the starch indicator solution can be added to complete and record the final result. (This addition is recommended, but can be optional, depending on the skill and experience of the operators).

Results



Concentration of ozone in g/L equals: 24 x volume of thiosulfate in L x Normality of thiosulfate divided by the inlet volume of gas passed in L.

PRECAUTIONS

All upstream transfer and pressure reducing equipment must be in materials which do not react with ozone, e.g., glass, PTFE. The gas contacting systems must have a free exit to ambient pressure. All gas flow must be expressed at NTP, (for high precision or when analyzing high ozone concentrations, the volume must be corrected for local existing atmospheric pressure).

Gas flows should be measured with an accuracy of 1%: totalizing volumetric gas meter or with a bubble trap).

PRECISION AND ACCURACY

Detection limit of the analytical procedure: 0.1 mg/L

Repeatability: 2% of the measured ozone concentration.

INTERFERENCES

Nitrogen oxides, other oxidants or iodide ion, if present.

Résumé

En raison de la réglementation plus sévère sur la pollution de l'eau, l'oxydation chimique (CWAO et AOP) et l'hybridation adsorption / régénération par oxydation sont de plus en plus envisagées pour éliminer les polluants réfractaires. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'imprégnation du fer ou du cuivre sur l'activité du charbon actif dans l'oxydation catalytique en voie humide (avec ou sans ajout d' H_2O_2), ainsi que sur sa durée de vie comme adsorbant / catalyseur dans le procédé séquentiel Adsorption-Oxydation (ADOX). Les catalyseurs (Fe / AC et Cu / AC) ont été préparés par imprégnation à humidité naissante d'un charbon actif commercial avec une solution contenant le sel de métal (nitrate de fer ou le nitrate de cuivre). Les matériaux sont ensuite séchés pendant une nuit à 110°C , et calcinés à 350°C pendant 4 heures sous azote. Les cycles d'adsorption et d'oxydation successifs ont été effectués en réacteur à lit fixe. Au cours de l'étape d'adsorption, le réacteur a été alimenté en continu avec une solution de phénol à $0,5\text{ g/L}$, jusqu'à la saturation de l'adsorbant. La capacité d'adsorption du charbon actif a été calculée à partir des courbes de percée du phénol. L'étape d'oxydation s'effectue en batch durant 8 h (50 bars , 150°C). Dans certains cas, une faible quantité de H_2O_2 (20% de la quantité stœchiométrique nécessaire pour la minéralisation totale du phénol présent dans le solide et la solution) a été ajoutée à la solution de phénol. La dégradation du phénol a été suivie à l'aide de l'HPLC/UV et le taux de minéralisation est quantifié au moyen d'analyses DCO ou COT. L'addition du métal (cuivre ou fer) améliore la durabilité du procédé en réduisant la perte de surface BET du charbon actif, et, plus marginalement, la diminution progressive des capacités d'adsorption. L'ajout de H_2O_2 en oxydation a clairement amélioré la régénération de l'adsorbant, mais son effet ne s'ajoute cependant pas à celui des métaux.

Abstract

Due to increasingly severe regulation on water pollution, waste water treatments are more and more concerned with chemical oxidation (CWAO and AOP) and hybrid adsorption/oxidative regeneration processes to remove refractory pollutants. The objective of this work is to investigate the effect of iron or copper addition on Activated Carbon (AC) activity in standard and peroxide-promoted CWAO, as well as on its lifetime as adsorbent/catalyst in the sequential Adsorption-Oxidation process (ADOX). The catalysts (Fe/AC and Cu/AC, respectively) were prepared by incipient-wetness impregnation of a commercial activated carbon (5% by weight) with a precursor solution containing the metal salt (iron nitrate or copper nitrate). After drying overnight at 110°C, they were calcinated at 350°C for 4h under nitrogen flow. The successive adsorption-oxidation cycles were performed using a small fixed bed reactor containing about 7 g of AC. During the adsorption step, the reactor was continuously fed with a 0.5 g/L phenol solution until complete bed saturation. The adsorption capacity of the AC was calculated from the breakthrough curves of phenol adsorption. The batch oxidation step (50 bar, 150°C) lasted 8h. For peroxide promoted CWAO, a low dose of H₂O₂ (20% of the stoichiometric amount required for phenol mineralization) was added to the recycled phenol solution. Phenol conversion was monitored by HPLC/UV and the extent of mineralization by Chemical Oxygen Demand (COD) or Total Organic Carbon (TOC). The addition of metal (copper or iron) showed a slight beneficial effect on AC regeneration by CWAO, but not as high as expected from the final BET area of the solids. Peroxide promoted CWAO clearly improved AC regeneration, nevertheless its effect was not additive with that of the metals.