

# Les adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse (surface spécifique en  $m^2/g$ ). Les adsorbants les plus utilisés sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Suivants :

## Grands types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants physiques qui sont les plus utilisés dans les applications industrielles et qui sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 t/an de zéolithes, 400 000 t/an de charbons actifs, 75 000 t/an d'alumines activées, 400 000 t/an d'argiles et 25 000 t/an de gels de silice.

Le charbon actif est un excellent adsorbant ; sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est très importante, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels grâce à leur structure cristalline en feuillets.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- \* Porosité interne
- \* Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac.
- \* Masse volumique de la particule ;
- \* Masse volumique réelle,
- \* Surface spécifique des pores, ...
- \* Rayon moyen des pores

## Principaux adsorbants:

### Charbon actif

Généralité: le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation).

Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques  $\mu\text{m}$  de dimension, soit sous forme de grains. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption: à la vapeur, thermique et chimique.

Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de  $500$  à  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  avec des pores de  $10$  à  $160 \text{ \AA}$ , une faible densité ( $0,5 \text{ kg/l}$ ) et surtout deux propriétés principales:

- \* un pouvoir adsorbant
- \* un pouvoir catalyseur.

Le Charbon actif est utilisé pour:

- la décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,
- la production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau (désodorisation par déchloration et détoxication)
- la récupération des solvants,
- le conditionnement de l'air

Les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre: la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques, ...). En revanche, les molécules peu polaires, généralement de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont bien adsorbées sur les charbons.

De plus, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules.

Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes: charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG) est, la plupart du temps

Principales applications

- Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines:
- le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

Production et activation du charbon actif

Le charbon actif est l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée ( $700-1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et une porosité très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielle

Les étapes de production de cet adsorbant

\* le séchage de la matière première: tourbe, noix de coco, charbon bitumeux etc...

la carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de ~~600~~ à ~~800~~  $^{\circ}\text{C}$  pour éliminer toutes les matières organiques volatiles.

L'activation est le plus souvent physique. Elle permet de développer les pores existant, mais aussi d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre  $800$  et  $1000^{\circ}\text{C}$  en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de  $\text{CO}_2$  ou d'un mélange de ces gaz. La température d'activation et la nature du gaz jouent un rôle très important sur le développement de la surface spécifique du charbon actif.

L'activation chimique consiste à imprégner le charbon par des solutions telles que  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre  $400$  et  $800^{\circ}\text{C}$  à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est obtenu en une seule étape. La structure poreuse finale dépend du degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante ( $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

un matériau obtenu ainsi est constitué d'un assemblage aléatoire de cristallites élémentaires de graphite. L'espace entre ces cristallites constitue la microporosité du charbon et l'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores rend la sélectivité du matériau très faible. La texture du charbon actif se caractérise par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une simple classification permet de distinguer trois sortes de pores.

1- Macropores : Ils possèdent un rayon compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeurs de leurs aires massiques (0,5 à 2 m<sup>2</sup>/g) qui influ faiblement la capacité d'adsorption.

2- Mésopores : Ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et peut atteindre l'intervalle 500-1000 Å. leurs surfaces spécifiques est de l'ordre (25 à 75 m<sup>2</sup>/g) et qui influ moyennement sur la capacité d'adsorption.

3- Micropores : Leurs rayon est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) et qui permettent un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

#### Autres adsorbants

Les zéolithes : Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Les composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans l'eau. Il s'agit de zéolithes riches en alumine, au motif cristallin le plus petit de formule élémentaire  $[Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O]_8$ , (Si/Al = 1). Le nombre d'atomes pour 1000 Å<sup>3</sup> est 12,9.

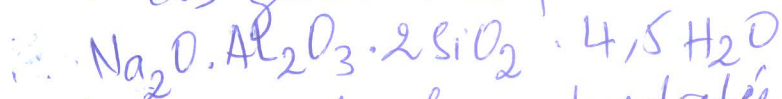
La structure cristalline est obtenue à partir d'une solubilisation

de l'hydroxyde de sodium en milieu aqueux. Cette solution est divisée en deux volumes dont l'un est mélangée à l'aluminate de sodium  $(\text{NaAlO}_2)$  et l'autre à des métrasilicate de sodium  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ . Les deux préparations sont ensuite mises en contact de telle sorte à obtenir un gel épais et homogène. La cristallisation du produit se fait à  $100^\circ\text{C}$  pendant 3 à 4 heures.

Actuellement, il existe plus de 200 espèces de zéolithes qui se différencient 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 qui est proche à celles des molécules.

Les zéolithes sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs, les zéolithes présentent une capacité d'adsorption limitée et un coût plus élevé.

La formule brute des zéolithes les plus connues est la suivante:



Donc, elles se présentent sous la forme hydratée, et contiennent au moins un atome de silicium pour un atome d'aluminium.

Ces adsorbants ont été utilisés aussi bien pour le séchage que pour la purification de liquides et de gaz. Il ont rendu possible le développement de procédés de séparation utilisés pour récupérer des paraffines normales d'hydrocarbures à chaînes ramifiées ou cycliques. Ces matériaux ont également des propriétés catalytiques qui dépendent de :

- 1- la structure cristalline régulière et la taille des pores qui ne permet qu'aux molécules en dessous d'une certaine taille de réagir, d'où le nom de "tamis moléculaires".

- 2- la présence de groupes acides forts qui peut initier la formation de carbocations.
  - 3- la présence d'un champ électrostatique au voisinage des cations qui peut conférer une activité aux réactifs
- L'activité catalytique peut donc être modulé par la nature du cation choisi.

\* Gel de silice: Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , dont la taille de pores varie de 20 à 50 Å. Il s'obtient par l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbures.

\* Alumine activée: L'alumine activée dispose d'une surface spécifique de 200 à 500  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides.

\* Argiles activées (ou terres décolorantes):

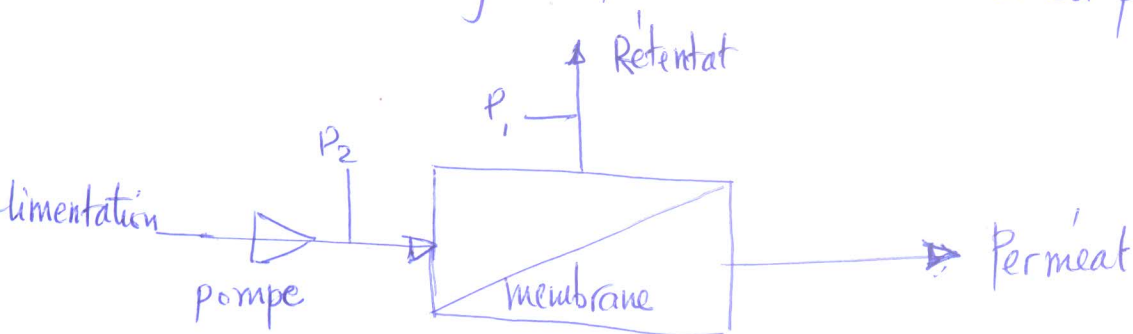
On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant.

\* Adsorbants organiques: Les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).

## Generalités sur les membranes: Procédés et Matériaux

Définition de la membrane, La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration, ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide/fluide ou particules/fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux, ...). Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane.

Deux fractions sont obtenues: le rétentat, en amont de la membrane, qui contient les éléments retenus par la membrane, et le perméat, en aval, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane. Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité.



### Procédé de séparation membranaire tangentielle

Le rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane  
le perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.



## Classification des membranes : Matériaux membranaires

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou organiques ou hybrides, homogènes et plus généralement composites. Il existe différents types de membranes :

### 1- Les membranes minérales (ou inorganique).

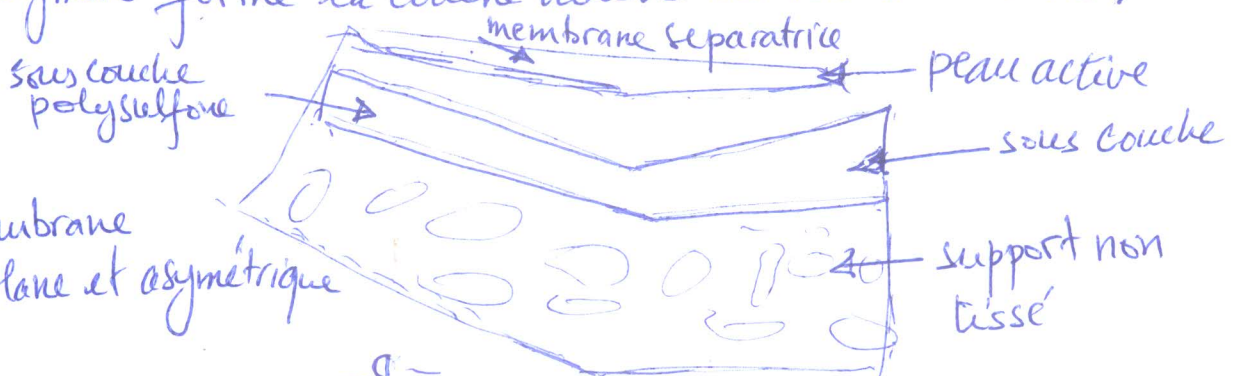
Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elle sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique.

Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques, grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à :  $P = 40$  bar,  $T = 120^\circ C$  et  $pH = 1-14$ ). Mais elles présentent l'inconvénient <sup>majeur</sup> d'une faible capacité (surface filtrante par rapport au volume occupé).

### - les membranes Organiques

Elles sont fabriquées à partir d'acétate de cellulose ou de polymères de synthèse. Parmi les polymères les plus utilisés, les polysulfones, les polyamides aromatiques, les polyimides (polymères colorés), les polyéthersulfones, les polycarbonates ainsi que les polymères fluorés possédant principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane.

schéma d'une membrane organique plane et asymétrique



Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont moins chères que les membranes minérales.

La préparation des membranes organiques se fait par deux procédés :

\* L'inversion de phase est utilisée pour la fabrication des membranes de MF et de UF. Elle consiste à déposer sur un support macroporeux (textile, tissé)  $< 100 \mu\text{m}$  une fine couche de  $0,3$  à  $3 \mu\text{m}$  de polymère en solution concentrée, que l'on fait précipiter par immersion dans un bain où l'eau est généralement le solvant.

\*\* la polymérisation interfaciale qui est utilisée pour la réalisation de la peau active des membranes de NF et OI. (nanofiltration NF, osmose inverse OI)

Une réticulation augmente la résistance mécanique et chimique de la membrane formée.

L'utilisation de polymères fonctionnels confère des propriétés spécifiques aux membranes. Dans le cas de la filtration de fluides non aqueux tels que les solvants organiques ou des acides concentrés qui posent des problèmes de résistance chimique, de nouveaux matériaux ont été proposés récemment en nanofiltration.

Les polymères sont caractérisés entre autres par le nombre de répétition de leur motif unitaire, et par conséquent, leur masse molaire. On retrouve :

- les membranes composites : Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères ou sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes. Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques.

- Les membranes échangeuses d'ions (MEI) ou membranes perméables aux ions (MPI) ou membranes ioniques utilisées en électrolyse : sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions : polymères organiques, conducteurs ioniques (membranes cationiques : perméables aux cations - membranes anioniques perméables aux anions).

### Domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression

Ce sont des procédés baro-membranaires, c-à-d que la force à l'origine du transfert de la matière à travers la membrane est due à la différence de pression de part et d'autre de la membrane, également définie comme la pression transmembranaire (PTM). Les membranes qui fonctionnent sous cette force motrice sont au nombre de quatre : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse,