



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement Supérieure et de recherche Scientifique  
جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم  
Université Abdelhamide Ibn Badiss de Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie

N° d'ordre : M...../GP/2019

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDE DE  
MASTER ACADEMIQUE**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie Chimique.**

**Thème**

**Optimisation par le plan factoriel complet de la préparation d'un charbon actif**

**Présenté par :**

- **BELKOCER Kaoutar khadidja**

**Soutenu le 25/09/2019**

**Devant le nombre de jury :**

<b>M<sup>m</sup>. MEKIBES</b>	<b>Encadreur</b>	<b>Université de mostaganem</b>
<b>M<sup>elle</sup>. DELLALI</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de mostaganem</b>
<b>M<sup>m</sup>. DOUARA</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de mostaganem</b>
<b>M<sup>m</sup>. Bensaad</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de mostaganem</b>

**Année universitaire : 2018-2019**

### Introduction

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont néfastes pour l'environnement et peuvent porter un préjudice à la faune et à la flore au même temps. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, etc. produisent des effluents très diversifiés qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques. Les métaux lourds présents dans les eaux usées polluées sont produits par une variété d'activités industrielles liées à l'exploitation minière, à la transformation des métaux, et à l'utilisation de substances contenant des métaux. La pollution de l'environnement par les effluents contenant des métaux lourds est une grande préoccupation; ils ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, provoquant ainsi des maladies et des troubles. Diverses approches de traitement ont été appliquées et développées pour décontaminer les eaux polluées en métaux lourds. Le procédé conventionnel pour l'élimination de ces métaux est la précipitation, suivie d'une filtration de la boue. Ce traitement physico-chimique est le plus largement appliqué en raison de son équipement simple, à faible coût, et de sa capacité de traiter un grand volume d'eaux usées. Néanmoins, cette méthode présente de nombreux inconvénients, entre autre, son inefficacité dans le traitement des eaux usées contenant de faibles concentrations de métaux lourds. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des micros polluants, et est devenue une méthode de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Son principe repose sur la fixation des micros polluants sur un matériau solide, dit adsorbant. Au cours des dernières années, une grande variété de matériaux a été étudiée comme adsorbants à faible coût pour l'élimination des polluants de l'eau, tels que le charbon actif, les argiles et les boues rouges

### I- Généralité sur l'adsorption

#### I.1- Introduction

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir, alors tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption »

#### I-2- Définition d'adsorption

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique, est un phénomène de surface, de nature physique ou chimique se déroule à l'interface adsorbat/adsorbant, les molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores.

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,

- Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution.

#### I-3- Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption

### I-3-1- Adsorption chimique (ou chimisorption)

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.

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

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou accepteur d'électrons.

- soit une liaison covalente.

### I-3-2- Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) ;

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). Résultant donc de forces intermoléculaires de faible énergie (inférieure à  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), elle est rapide, réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant.

La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface.

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température de processus</li> <li>• Liaison entre liquide et solide</li> <li>• Effet à distance</li> <li>• Energie</li> <li>• Désorption</li> <li>• cinétique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• relativement basse</li> <li>• physique, type Van Der Waals (électrostatique)</li> <li>• adsorption en plusieurs couches possible</li> <li>• faible</li> <li>• facile</li> <li>• très rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• plus élevée</li> <li>• chimique, type covalent plus caractère ionique</li> <li>• adsorption en mono-couche</li> <li>• plus élevée</li> <li>• difficile</li> <li>• très lente</li> </ul>

**Tableau 1. Principale différences entre la physisorption et la chimisorption.**

#### **I-4 Quelques règles de l'adsorption physique**

On peut déjà dégager quelques règles simples concernant l'adsorption physique :

- Les gaz facilement condensables s'adsorbent en grande quantité (l'adsorption augmente avec le point d'ébullition de l'adsorbat).
- L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.
- L'adsorption croît avec la pression opératoire et décroît avec la température.
- L'adsorption croît avec la température critique de l'adsorbat.
- un gaz ou une vapeur adsorbé(e) préférentiellement déplace les autres gaz qui ont été adsorbés auparavant (élution).
- Les molécules polaires s'adsorbent préférentiellement déplace les autres gaz qui ont été adsorbés auparavant (élution).
- Les molécules polaires s'adsorbent préférentiellement sur les adsorbants polaires.

### I-5 Classification des isothermes d'adsorption

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al [22] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse.

Tous les systèmes d'adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière expérimentalement. On désigne quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante).

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al.

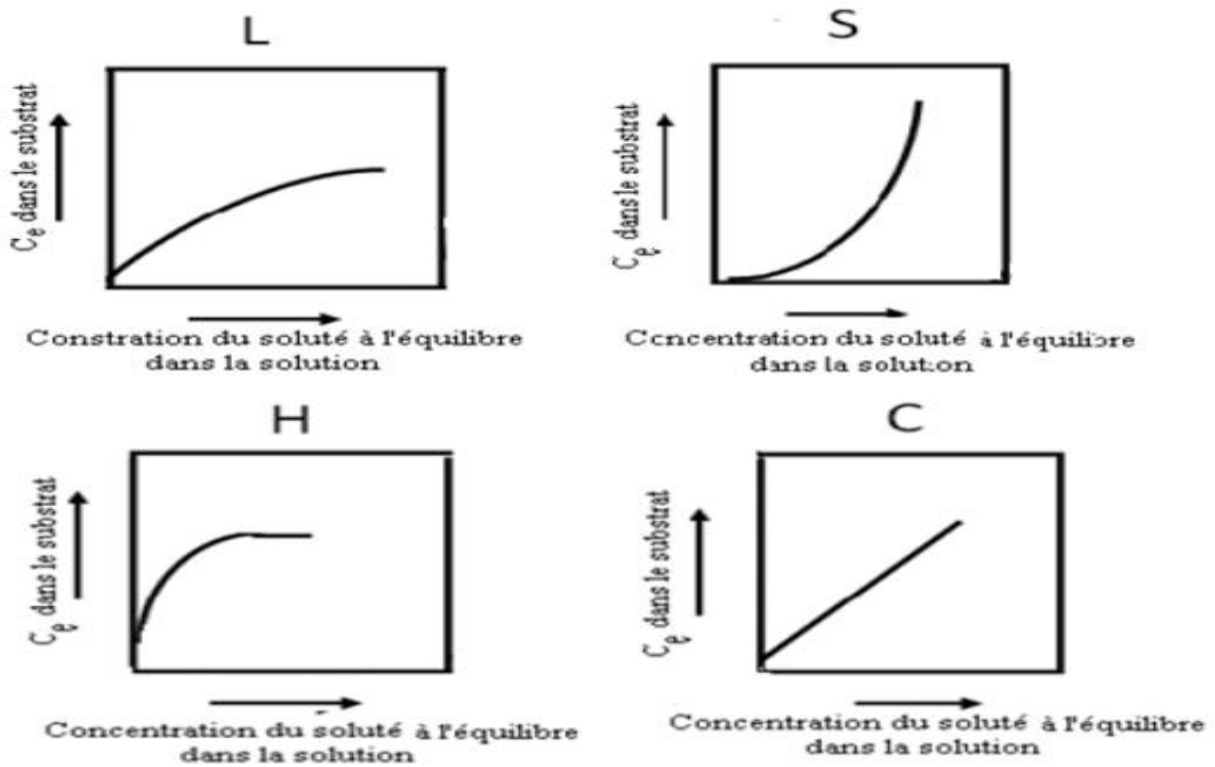


Figure 1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles

#### ➤ Classe L

L'isotherme de classe L se produit à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas,

l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

### ➤ **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waal, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

### ➤ **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée est importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères forées à partir des molécules de soluté.

### ➤ **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption, ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée constituent de bons adsorbants).

## **I-6 Isothermes d'adsorption**

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbant-adsorbé, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Deux principaux modèles se distinguent :

### **I-6-1 Isotherme de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918. C'est un modèle simple est très largement utilisé afin d'interpréter les résultats.

L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.

- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface. Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche.



**Figure 2.** Modèle d'une monocouche

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{b (x/m)_0 * C_e}{1 + b C_e}$$

$C_e$  : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

$(x/m)$  : quantité adsorbée à l'équilibre, en ( mg/g)

$(x/m)_0$  : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

$b$  : paramètre de Langmuir.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b (x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0}$$

L'équation obtenue est une droite de pente  $1/(x/m)_0$  et d'ordonnée à l'origine  $1/b(x/m)_0$  ; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $(x/m)_0$  et  $b$ .

### I-6-2- Isotherme de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Elle repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = K_F * C_e^{1/n}$$

$x$  : nombre de gramme de substances adsorbées ;

$m$  : nombre de gramme de substances adsorbants ;

$(x/m)$  : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g) ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre en mg/l ;

$K_f$  et  $n$  : paramètre de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant déterminés expérimentalement. Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique :

$$\ln x/m = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

### I-6-3- Modélisation Isotherme selon Nernst

Le modèle de Nernst est exprimé par :

$$\frac{x}{m} = k \cdot C_e$$

$K$  : Coefficient de partage entre la concentration adsorbée sur les particules et celle restée en solution.

### I-7 Grandeur thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ , de l'enthalpie  $\Delta H$  et de l'entropie  $\Delta S$ , permettant de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ( $\Delta H < 0$ )

Ou, endothermique ( $\Delta H > 0$ )

La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H / RT) + (\Delta S / R)$$

Ou :

$K_d$  : Coefficient de distribution

$\Delta H$  : Enthalpie ( KJ / mole )

$\Delta S$  : Entropie ( KJ/ mole )

$\Delta G$  : Energie libre ( KJ/mole )

$R$  : Constante des gaz parfaits ( 8,314 J/mole.K)

$T$  : Température

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = q_e / C_e$$

A partir du tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

### II- Généralités sur les adsorbants

#### II -1 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. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

#### II -2 Critères de choix d'adsorbant

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- Une haute capacité d'adsorption ;
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations ;
- Une sélectivité élevée ;
- Une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- prix peu élevé ;
- Une grande inertie chimique ;

### II -3 Principaux adsorbants

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

#### II-3-1 Charbons actifs

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée à structure microporeuse. Il est obtenu à partir de matières organiques carbonisées, puis activées. Il présente une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant, il existe sous forme de poudre et de grains. Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) les définit comme suit : « **Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent appelés adsorbants** »

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 décoloration et détoxification de l'eau ozonée),
- La récupération des solvants,
- Le conditionnement de l'air.

### II-3-2 Les différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

- **Le charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.



**Figure 3.** Charbon actif en extrude

- **Le charbon actif en poudre**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide.



**Figure 4.** charbon actif en poudre

- **Le charbon actif engrain**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption.



**Figure 5.** Charbon actif en grain

### II.3.3 Avantage du charbon actif granulé

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abatement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

### II.3.4 La fabrication de charbon actif à partir des supports naturels

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure II. 6). La matière première une fois lavée et séchée, elle est envoyée vers l'étape de broyage fraction en poudre et fraction en granulés; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif. La préparation des supports subit les opérations résumées dans l'organigramme

ci –dessous :

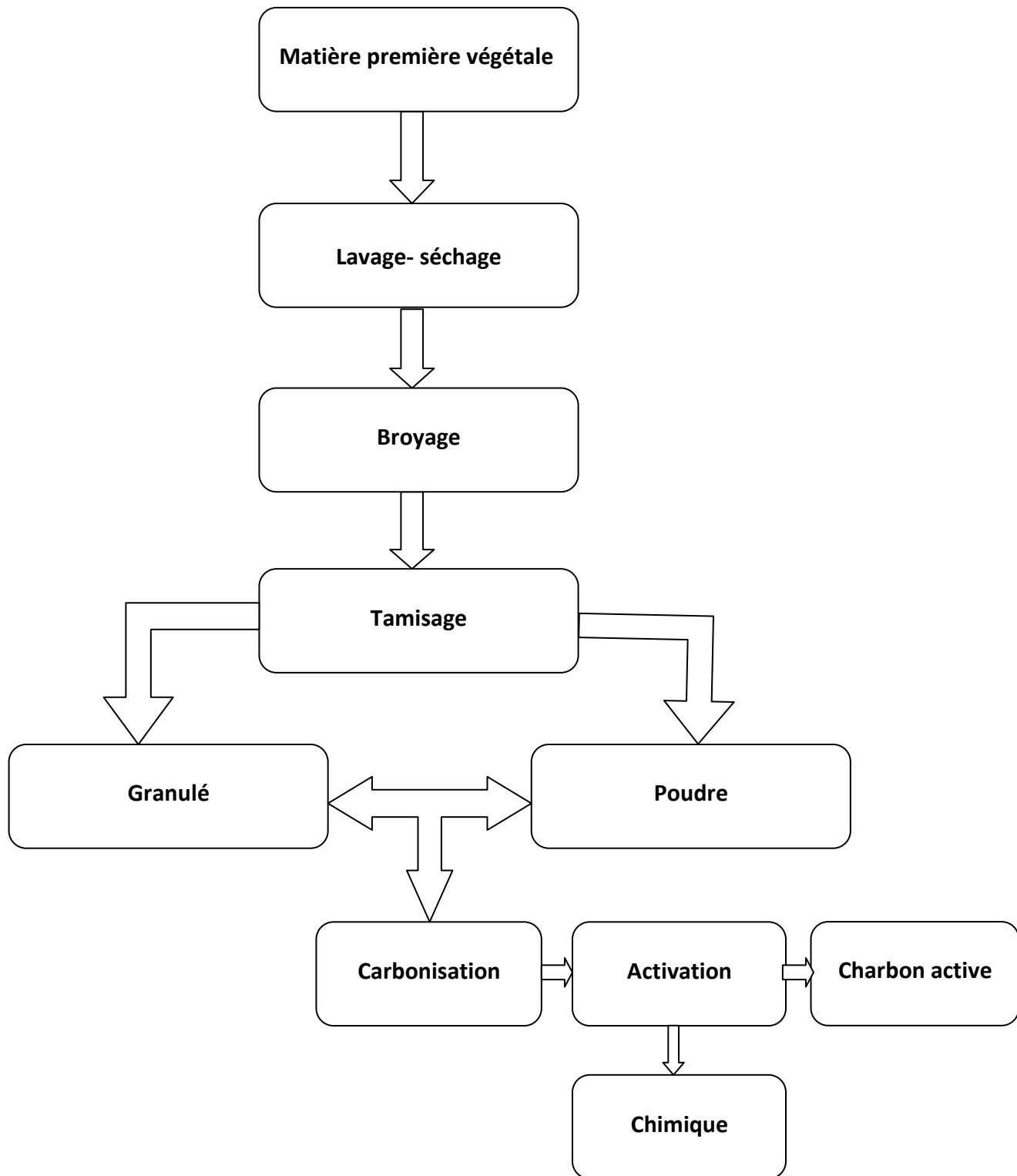


Figure (II.6): Les étapes de fabrication d'un charbon actif.

**Caractérisation du charbon obtenu :**

<b>Rapport</b>	<b>1//1</b>	<b>1//1</b>	<b>1//2</b>	<b>1//2</b>	<b>1//3</b>	<b>1//3</b>	<b>1//1</b>	<b>1//1</b>	<b>1//2</b>	<b>1//2</b>	<b>1//3</b>	<b>1//3</b>
<b>Température (°C)</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>700</b>	<b>700</b>	<b>700</b>	<b>700</b>	<b>700</b>	<b>700</b>
<b>Temps (h)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>I<sub>(I)</sub></b>	<b>368.09</b>	<b>469.6</b>	<b>496.36</b>	<b>709.41</b>	<b>728.47</b>	<b>760.14</b>	<b>406.08</b>	<b>615.46</b>	<b>97.46</b>	<b>481.48</b>	<b>603.17</b>	<b>502</b>
<b>I<sub>(BM)</sub></b>	<b>65.39</b>	<b>77.32</b>	<b>80.67</b>	<b>127.35</b>	<b>141.63</b>	<b>34.35</b>	<b>70.79</b>	<b>147.63</b>	<b>120.52</b>	<b>110.39</b>	<b>195.70</b>	<b>198</b>

### III.2 Caractéristique de l'adsorbant

#### III.2.1 Indice d'iode

##### III.2.1.1 Définition

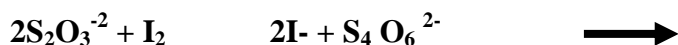
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon actif. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N.

##### III.2.1.2 Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



##### III.2.1.3 Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau, la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière. Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

##### III.2.1.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30

cm<sup>3</sup> du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm<sup>3</sup> du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm<sup>3</sup>, titrer avec **Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm<sup>3</sup> d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = 0,001 \cdot V'/2$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left( \frac{0,01}{R} \right)^{0,165}$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{Indice d'iode (mg / g)} = \frac{1269,1 - (V' \cdot 27,92) \cdot D}{m}$$

OU,

m : est la masse de l'échantillon en (g).

Tableau : Résultat de l'indice d'iode et l'indice du bleu de méthylène de notre charbon actif préparé (carbonisation à différentes températures pendant une heure et deux heures).

Les résultats obtenus indiquent que l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène est d'une façon générale, une grandeur essentielle pour indiquer la performance. Il donne une conception sur la surface complète pour l'adsorption des micropolluants.

### III.3.1. Indice du Bleu de Méthylène

#### III.3.1.1 Définition

Le bleu de méthylène est un colorant réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution.

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif. L'indice de bleu de méthylène a été déterminé suivant la norme chemviron – carbon company méthode TM-11 dans laquelle on détermine la adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle de bleu de méthylène après un contact avec le charbon actif de 30min. l'indice de bleu de méthylène représente la quantité en milligramme par gramme (mg/g) adsorbée par charbon actif testé.

### III.3.2.1 Détermination de l'indice de BM

Pour déterminer l'indice de BM de notre charbon, il faut :

- Une solution d'acide acétique (0.25%) ;
- Une solution d'acide acétique (50%) ;
- Une solution de BM de concentration (1200mg/L) ;
- Des solutions du BM de concentration différente (120 mg/l) à partir de solution de (1200 mg/l) en utilisant l'acide acétique de 0.25%.

### III.3.2.2 préparation des solutions d'acide acétique

Pour préparer une solution acide acétique (0.25%), on prend 2.5ml d'acide acétique fumant dans un fiole de 1L (en ajoute une quantité d'eau distille dans le fiole pour éviter le dégagement des gazes) et complète avec l'eau jusqu'à le trait de jauge .

Pour préparer une solution d'acide acétique de ( 50% ). on prend 253.11ml d'acide acétique fumant dans un fiole et diluée jusqu'à trait de jauge .

### III .3.2.3 Préparation de solution du bleu de méthylène

Pour préparer une solution BM de concentration (1200mg/l) .on pèse 1.2g de BM et dissoudre dans 100 ml d'acide acétique 50% dans une fiole de 1L et diluée jusqu'à le trait de jauge.

D'après cette solution du BM on prépare une solution intermédiaire de 120mg/l (100ml), on diluer avec la solution d'acide acétique de (0.25%).

- Pour déterminer l'indice de BM on pèse 0.1 g de charbon actif préparé en ajoute 25 ml de solution d'acide acétique de 1200mg/l dans un bécher avec agitation pendant 30 min.

Calculer l'indice de BM par la relation suivant :

$$\text{Indice du bleu de méthylène (mg/g)} = \frac{(1200 - C_{eq}) * V}{m * 1000}$$

Où :

m : la masse de charbon actif (0.1g)

V : le volume de solution (25ml)

## IV- Optimisation par plan d'expérience

### IV.1. INTRODUCTION

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour la recherche et le développement industriel. Elle permet de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction de facteurs de variabilité, selon un modèle présumé. Si l'expérimentation est aussi ancienne que la science, la planification expérimentale, destinée à optimiser le processus d'obtention des données, ne date cependant que du XXe siècle.

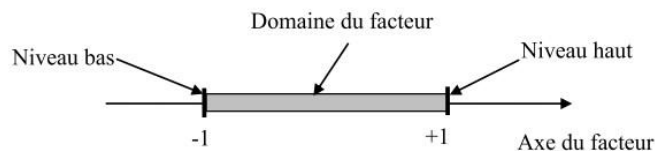
### IV.2.GENERALITES SUR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

#### IV.2.1. Terminologie

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée  $Y$ , porte le nom de « réponse ». Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

##### □ Facteur

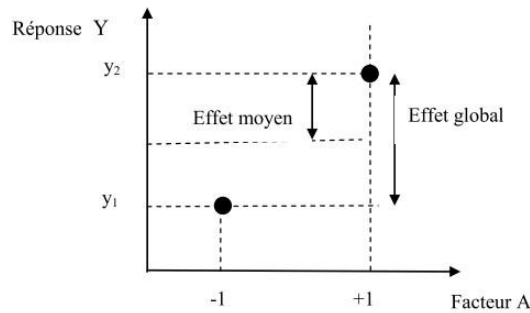
Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général, un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note souvent par  $-1$ ) et le niveau haut (borne supérieure que souvent notée par  $+1$ ). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (figure IV-1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation.



**Figure IV.2.1.** Domaine de variation du facteur

□ **Effet d'un facteur**

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient  $y_1$  et  $y_2$  ces valeurs (figure IV-2).



**Figure IV.2.2** Effet d'un facteur

Nous distinguons :

- l'effet global  $y_2 - y_1$  ;
- l'effet moyen  $(y_2 - y_1)/2$ .

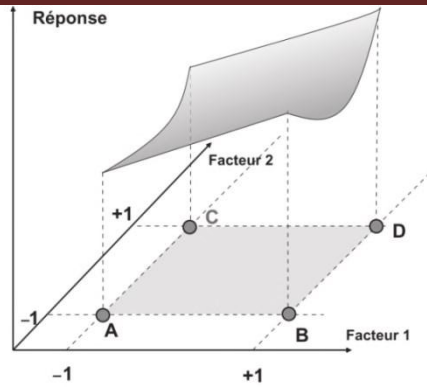
□ **La réponse**

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses, donc une recherche d'extremum.

**IV.2.2. Surfaces de réponse**

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse.

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole, à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences, retenus par la théorie des plans d'expériences, assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse.



**Figure IV.2.3.** L'ensemble des réponses qui correspondent à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.

### IV.2.3. Modélisation

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction  $f$  telle que :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Où :  $y$  est la réponse et  $x_1, \dots, x_n$  sont les facteurs. Ce modèle est déterministe (la réponse dépend uniquement des facteurs sans aucune incertitude possible, ce qui revient à ignorer les bruits tels que les erreurs de mesure) et invariant (le comportement n'évolue pas au cours du temps).

### IV.2.4. Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont:

- Plans de criblage : pour trouver les facteurs les plus influents sur une réponse;
- Plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse: modèles du 1<sup>er</sup> ou 2<sup>ième</sup> degré ;
- Plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants ;
- Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes;
- Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux, de chaque facteur, sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralités recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériaux expérimental, personnel, contraintes de temps...).

### IV.2.5. Plans factoriels complets $2^k$

Ces plans sont les plus simples à réaliser. Ils consistent à prendre pour chaque facteur deux valeurs significatives (ou niveaux) qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. La borne inférieure est le niveau bas (indiqué par -1). La borne supérieure est le niveau haut (indiqué par +1). Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées.

La dénomination  $2^k$  a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux haut et bas des facteurs, et k indique le nombre de facteurs.

Dans ce travail, le plan factoriel complet a été utilisé afin de réduire le nombre d'expérience à effectuer et de fixer les paramètres optimaux et démontrer l'effet de chaque paramètre sur un autre et sur l'adsorption de charbon actif et les caractéristiques de charbon actif. On prend ( $n = 2$  et  $k = 3$ ). Ainsi, le nombre total des expériences nécessaires à cette étude est de  $2^3 = 8$ . Sachant que les facteurs étudiés sont : le rapport, le temps et la température.

### IV.3. FACTEURS ETUDIÉS ET DOMAINES DE VARIATION

Les facteurs étudiés accompagnés de leur domaine de variation sont donnés dans le tableau Notons que, parmi ces facteurs, la température, le rapport et le temps sont les paramètres les plus étudiés en raison de leurs influences sur le processus d'adsorption du charbon actif

Le tableau III.1 représente le domaine étudié pour l'adsorption du charbon actif par d'Iode et du Bleu de Méthylène.

**Tableau IV.1.** Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums.

Facteurs	Min (-)	Max (+)
Rapport	1/1	1/3
Temps (h)	1	2
Température (°C)	500	700

### IV.3.1. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux de la capacité d'adsorption obtenus selon le plan factoriel pour l'adsorption du charbon actif par un indice d'iode et indice du bleu de méthylène, sont reportés dans le tableau III.2, avec les 8 expériences (2<sup>3</sup>).

**Tableau IV.2.** Matrice des expériences du plan factoriel complet.

N° d'essais	Rapport	Temps	Température	I <sub>I</sub>	IB <sub>M</sub>
1	-	-	-	368.09	65.39
2	+	-	-	728.47	141.63
3	-	+	-	469.60	77.32
4	+	+	-	760.14	34.35
5	-	-	+	406.08	70.79
6	+	-	+	603.17	195.70
7	-	+	+	615.46	147.63
8	+	+	+	1116.98	352.45

### IV.3.2. Analyse statistique des résultats

Le logiciel MINITAB18 nous a permis d'obtenir une équation modèle non codée reliant les niveaux des paramètres avec l'indice d'iode et l'indice du bleu de méthylène grâce aux données initiales (expérimentales) fournies :

$$I_I = -445,8 + 887,1 \text{ rapport} + 334,6 \text{ temps} + 0,9945 \text{ température} + 502,8 \text{ rapport*temps} - 1,344 \text{ rapport*température} - 0,3963 \text{ temps*température} + 0,9357 \text{ rapport*temps*température}$$

Tous les termes linéaires sont positifs ce qui signifie qu'ils sont proportionnels avec la première réponse (Indice d'Iode)

$$I_{BM} = -83,55 + 285,8 \text{ rapport} + 158,2 \text{ temps} + 0,07857 \text{ température} - 308,5 \text{ rapport*temps} - 0,3761 \text{ rapport*température} - 0,1732 \text{ temps*température} + 0,4978 \text{ rapport*temps*température}$$

Tous les termes linéaires sont positifs ce qui signifie qu'ils sont proportionnels avec la deuxième réponse (Indice de Bleu de Méthylène)

**Le coefficient d'Ajustement**

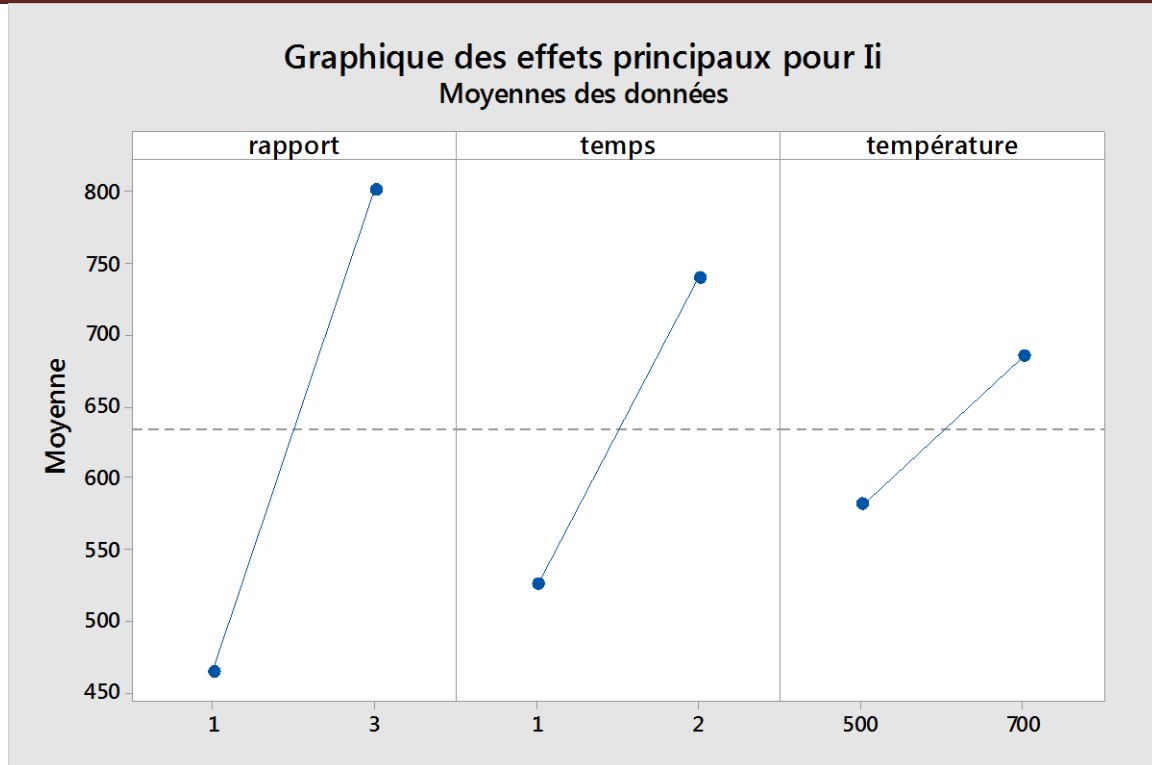
**R<sup>2</sup>=100%**

Toutes les expériences réalisées sont expliqués par le modèle donc il n'ya pas de manque d'ajustement.

Le calcul des coefficients du modèle postulé a été réalisé à l'aide de ce logiciel qui est basé sur le calcul matriciel. L'analyse statistique permet de déterminer les facteurs qui régissent l'adsorption du charbon actif par une d'iode et du bleu de méthylène, ainsi que chaque effet.

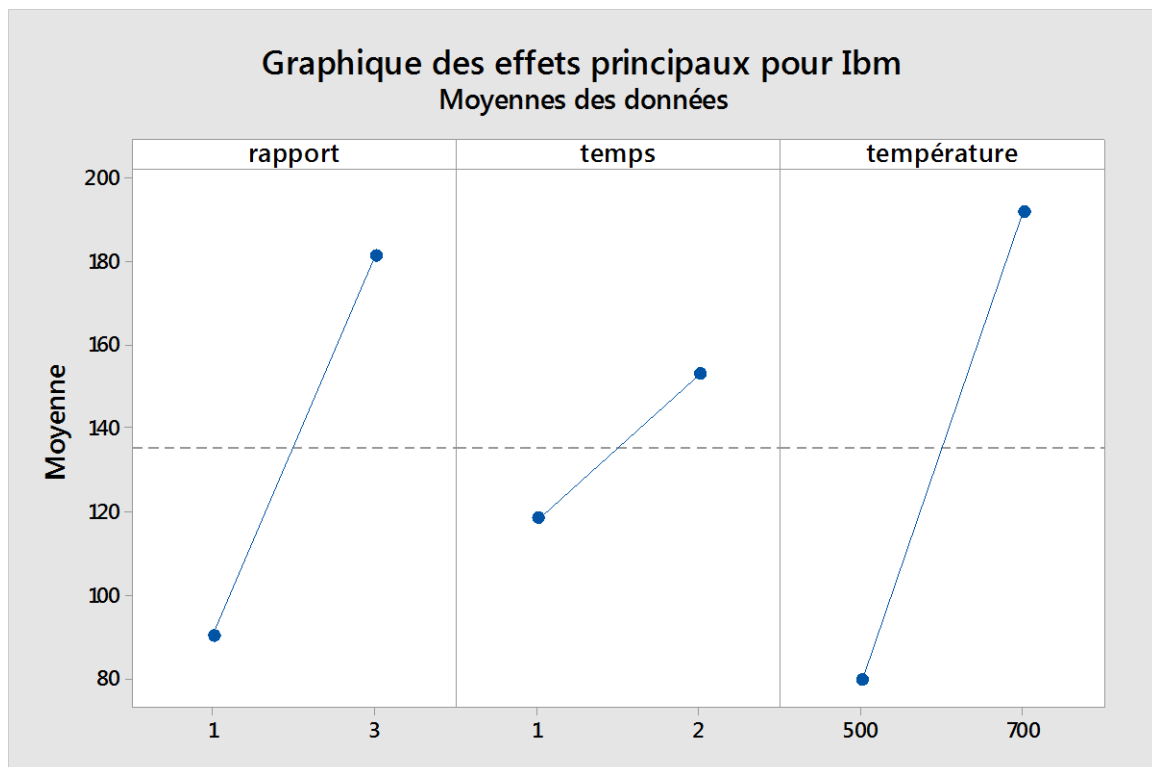
La représentation graphique des effets des facteurs est donnée par la figure III.1, qui montre clairement que la pente de l'effet de la concentration sur la capacité d'adsorption est plus importante que celle de l'effet de la température, tandis qu'elle est proche de celle de l'effet de temps. L'ordre des effets des facteurs sur la capacité d'adsorption selon la figure III.1, par ordre décroissant, est comme suit :

Effet du temps ≥ Effet de la température > Effet de rapport



**Figure IV.1.** Effets des paramètres opératoires.

On remarque que le rapport de la matière végétale est le plus influençant suivi du temps mis pour calciner le charbon.



On remarque que le grand effet concerne la température de calcination du charbon actif suivie du rapport Matière végétale/acide phosphorique.

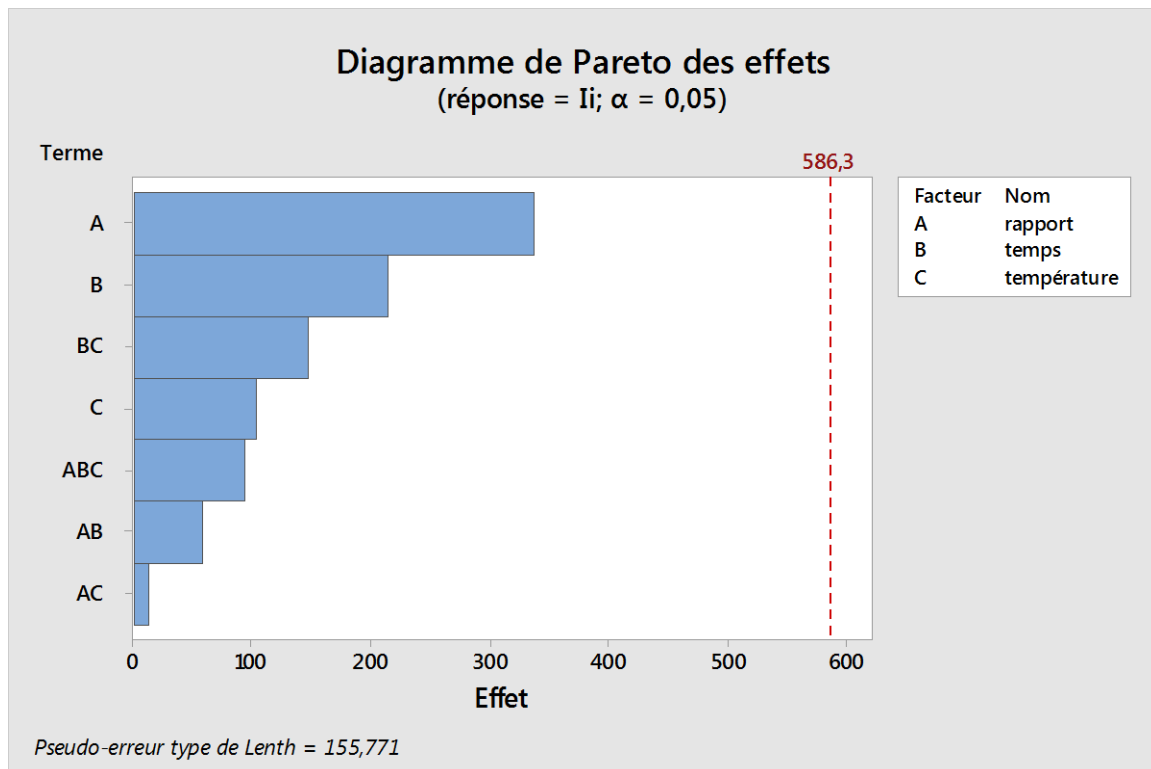
### IV.3.3. Evaluation de la qualité du modèle

#### IV.3.3.1 Test de Student :

Le test de Student a été effectué afin de déterminer si les effets principaux et d'interaction étaient significativement différents de zéro. Les valeurs absolues des effets des facteurs principaux et l'interaction de facteurs sont illustrées dans la Figure III.3. Avec un intervalle de confiance (IC) de 95%.

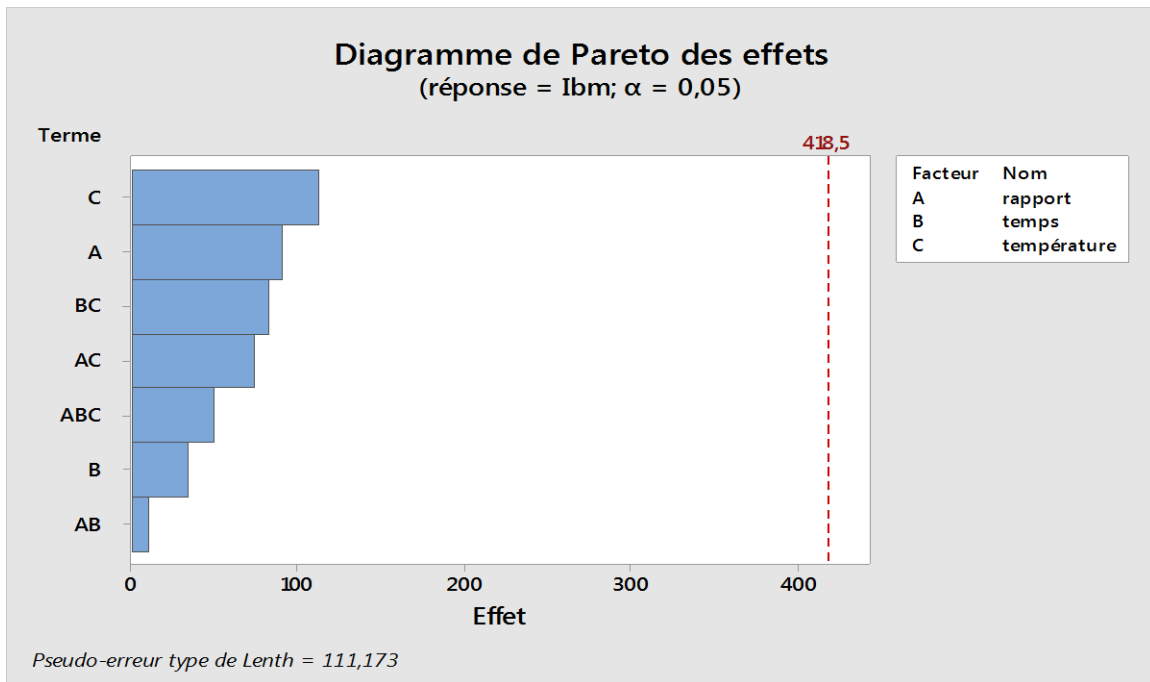
La Figure III.2 montre l'existence de trois groupes de facteurs d'influence :

- a- Le temps et la concentration ont une influence très importante, relativement proche.
- b- Le temps de contact et la concentration présentent une influence plus importante sur l'adsorption du charbon actif que l'influence de la température.
- c- L'interaction la plus significative est celle entre le temps et le rapport et la plus faible est entre la température et le rapport.



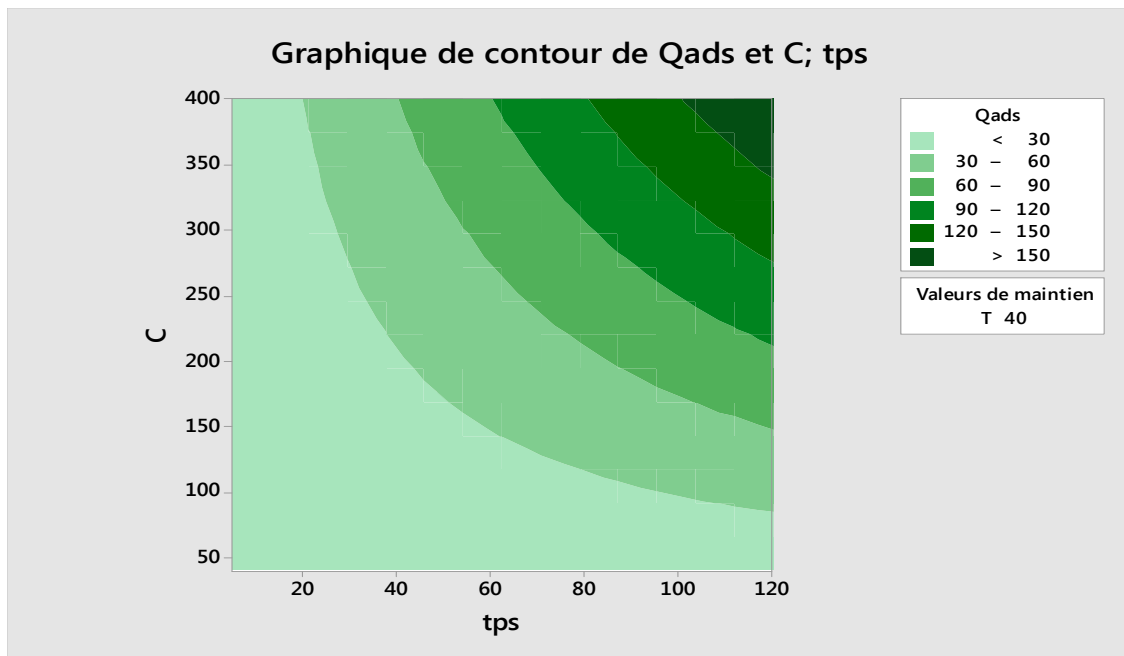
**Figure IV.2.** Diagramme de Pareto des effets  $I_i$ .

Ce diagramme confirme les effets des trois facteurs sur l'indice d'Iode, On remarque que le rapport MV/Acide est le plus significatif. car L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon actif.



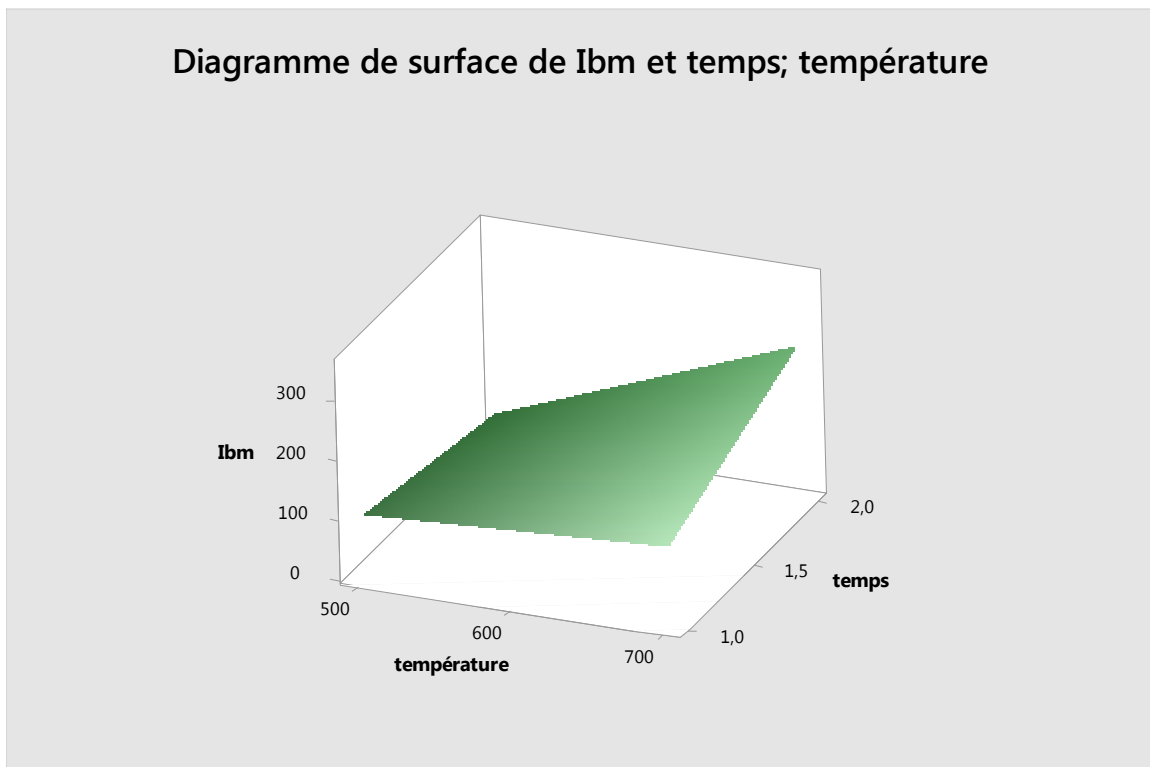
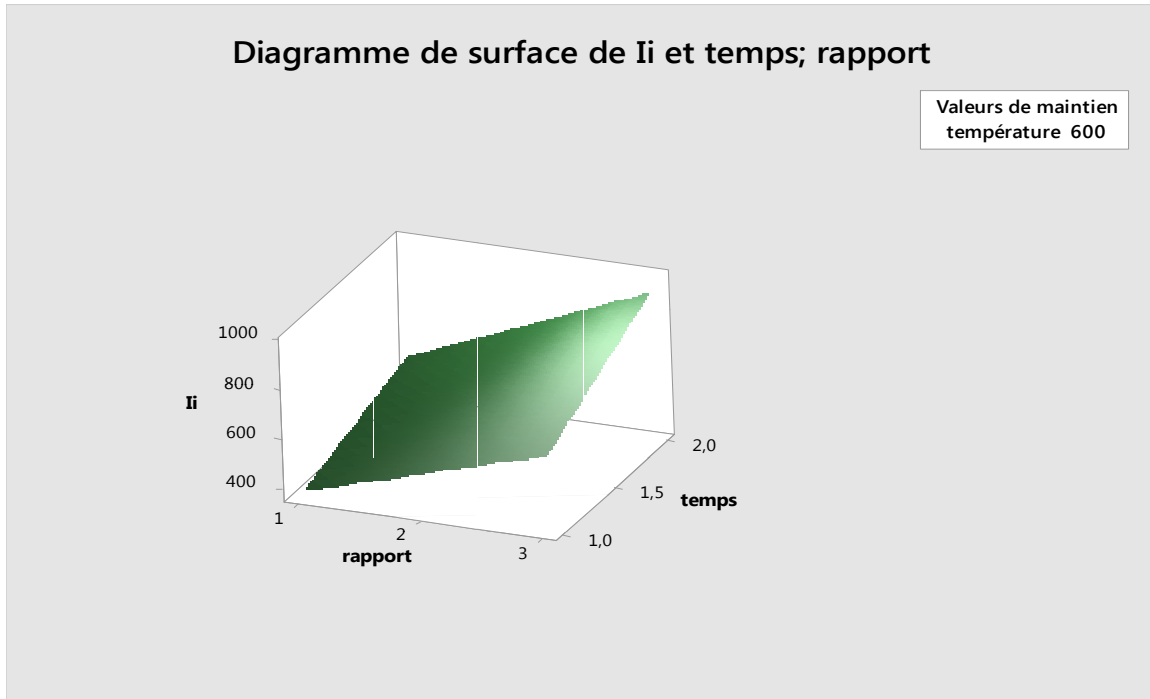
**Figure IV.2.** Digramme de Pareto des effets  $I_{BM}$ .

L'indice de bleu de méthylène donne une indication sur la misoporosité c'est pour cette raison que la température est le facteur le plus significatif suivi du rapport MV/Acide Phosphorique.



**Figure IV.4.** Graphique de Contour de la variation de la capacité d'adsorption du charbon actif par une d'iode et du bleu du méthylène traitée thermiquement (température. °C).en fonction du C et Temps

On remarque que la quantité adsorbée est maximale pour les concentrations élevées et pour un temps maximal.



**Figures IV.5.** Surface de réponse de la capacité d'adsorption.

#### **IV.4. Conclusion**

On peut conclure que le rapport du déchet végétal sur la masse de l'acide phosphorique utilisée lors de l'activation est le paramètre le plus influençant comme l'indique le diagramme de pareto, donc on doit le prendre en charge.

De même le temps de contact mis en jeu est un important paramètre nécessaire pour bien étudier les indices  $I_i$  et  $I_{bm}$ .

## **Remerciements**

**Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.**

**Bien qu'un travail de recherche soit essentiellement personnel, de nombreuses personnes de notre entourage ont influencé notre travail par leurs conseils et leurs remarques.**

**Nous tenons tout d'abord à remercier notre encadreur M<sup>me</sup> MEKIBES pour avoir accepté de présider ce jury, et de m'avoir accueillie au sein de laboratoire structure.**

**J'exprime ma vive reconnaissance à M<sup>me</sup> BESAAD pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour avoir accepté de l'examiner**

**Nous n'oublierons pas mon plus l'ensemble des membres du laboratoire, leur disponibilité et compétence qui ont contribué à faire avancer ce travail. Nous remercions plus particulièrement à M<sup>me</sup> DOUARA.N, M<sup>elle</sup> DELLALI.H**

**Enfin, nous voudrions remercier toute personne qui nous a aidé de près ou de loi ma familles et mes amies. Finalement nous remercions tous les professeurs de département de Génie des procédés et le chef de département**

**Kaoutar**

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

### **Chapitre 1 : synthèse bibliographique**

#### I. Généralités sur l'adsorption :

##### I.1. Introduction :

##### I.2. Définition d'adsorption :

##### I.3. Type d'adsorption :

##### I.3.1. Adsorption chimique :

##### I.3.2. Adsorption physique :

##### I.4. Quelques règles de l'adsorption physique :

##### I.5. Classification des isothermes d'adsorption :

##### I.6. Isotherme d'adsorption :

##### I.6.1. Isotherme de Langmuir

##### I.6.2. Isotherme de Freundlich

##### I.6.3. Modélisation Isotherme selon Nernst

##### I.7. Grandeur thermodynamique

#### II. Généralités sur les adsorbants

##### II.1. Les adsorbants

##### II.2. Critères de choix d'adsorbant

##### II.3. Principaux adsorbants

##### II.3.1. Charbons actifs

##### II.3.2. Les différentes formes du charbon actif

##### II.3.3. Avantage du charbon actif granulé

##### II.3.4. La fabrication de charbon actif à partir des supports naturels

## **Chapitre 2 : partie expérimentale**

### III.2. Caractéristique de l'adsorbant :

#### III.2.1 .Indice d'iode :

##### III.2.1.1. Définition :

##### III.2.1.2 Méthode iodométrique

##### III.2.1.3 Préparation des solutions

##### III.2.1.4. Détermination de l'indice d'iode

#### III.3.1. Indice du Bleu de Méthylène

##### III.3.1.1. Définition

#### **III.3.2.1. Détermination de l'indice de BM**

##### *III.3.2.2. préparation des solutions d'acide acétique*

##### *III .3.2.3. Préparation de solution du bleu de méthylène*

### IV. Optimisation par plan d'expérience

#### IV.1. Introduction

#### IV.2. Généralités sur la méthode des plans d'expériences

##### IV.2.1. Terminologie

##### IV.2.2. Surfaces de réponse

##### IV.2.3. Modélisation

##### IV.2.4. Types des plans d'expériences

##### IV.2.5. Plans factoriels complets $2^k$

#### IV.3. Facteurs étudiés et domaines de variation

##### IV.3.1. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

##### IV.3.2. Analyse statistique des résultats

##### IV.3.3. Evaluation de la qualité du modèle

#### IV.4. Conclusion