



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد ابن باديس
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N°d'ordre : M2..../GC/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie chimique

Thème

**Optimisation par plan d'expérience d'un préparation
de charbon actif**

Présenté par :

1-BENGUENAB Kadhi

2-BENBADRA Abdelkader

Soutenu le 06/06/2020 devant le jury composé de :

Encadreur: Mme.MEKIBES.Z Université de Mostaganem

Examineur : M^{lle}.DELLALI.H Université de Mostaganem

Examineur : Mme .HADDOU.N Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2019 / 2020

Remerciement

Nous tenons avant toute chose, à remercier DIEU et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il nous a donné et qui nous ont permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail..

Ainsi nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur Mme MKIBES pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout long de la réalisation de ce mémoire et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils.

Nous voudrions aussi remercier notre famille, pour le soutien et l'aide inconditionnel qu'elle nous apporte chaque jour.

Nous adressons nos sincères remerciements et gratitude au membre de «jury» pour nous avoir consacré son précieux temps.

Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.

Liste des figures

Figure I.1. <i>Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique</i>	2
Figure I.2. <i>Charbon actif en poudre(CAP).</i>	2
Figure I.3. <i>Charbon actif en granulé</i>	3
Figure I.4. <i>Les étapes de fabrication d'un charbon actif</i>	5
Figure I.5. <i>Représentations schématisées d'un grain poreux</i>	6
Figure I.6. <i>Représentation de la surface externe et interne d'un matériau poreux</i>	7
Figure I.7. <i>Représentation schématique des microstructures du charbon actif</i>	8
Figure I.8 : <i>Une feuille de graphène</i>	9
Figure II.1. <i>Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant</i>	11
Figure II.2. <i>Schéma de l'adsorption physique</i>	12
Figure II.3. <i>Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption</i>	13
Figure II.4. <i>Structure du Bleu de Méthylène</i>	17
Figure III.1. <i>Effet d'un facteur.</i>	20
Figure III.2. <i>Illustration d'une interaction.</i>	20
Figure III.3. <i>L'ensemble des réponses qui correspondent à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse</i>	21

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les avantages et les inconvénients du cap	3
Tableau I.2. Les avantages et les inconvénients de CAG	3
Tableau I.3. Distribution de la taille des pores selon l'IUPac.....	6
Tableau I.4 .Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants.....	7
Tableau II.1. shéma du modèle multicouche BET.....	12
Tableau II.2. structure possible des fonctions de surface dans le charbon actif d'après boehm	12
Tableau II.3. Détermination de ph au point zéro charge	15
Tableau II.4. Structure de bleu de méthylène	12
Tableau VI.1. Caractérisation de charbon actif obtenu.....	23
Tableau VI.6. Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums.....	23
Tableau VI.7. Matrice des expérience du plan factoriel	24

Sommaire

Chapitre I : Charbon actif.

I. Introduction	2
I.1. Définition	2
I.2. Différents types de charbon actif.....	3
I.2.1.Origine végétale.....	3
I.2.2.Charbon actif en poudre cap	3
I.2.3. Charbon actif en grain cag	4
I.3.Fabrication de charbon actif.....	4
I.4.Caractéristiques de charbon actif.....	6
I.4.1.Caractéristique physique	6
I.4.2.Caractéristique chimique.....	8
I.5.Structure interne de charbon actif.....	9
I.6.Domains d'utilisation des charbon actif.....	9
I.7.Conclusion.....	10

Chapitre II : Caractéristiques des charbon actif

II.1.Caractérisation des charbons actifs	11
II.1.1.Caractérisation texturale	11
II.1.1.1.caractérisation par microscopie électronique	11
II.1.1.2.Caractérisation par l'adsorption d'iode ou de bleu méthylène.....	11
II.2.2.1.Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse.....	11
II.1.1.3.1. application de la théorie BET à la mesure des surfaces	12
II.1.1.3.2.volume et taille des pores	13
II.1.2.caractérisation chimique	13
II.1.2.1. modification et caractérisation des fonctions de surface.....	14

II.1.2.2.La neutralisation sélective ou titrage de boehm.....	14
II.1.2.3. Le PH de point de charge nulle.....	15
II.1.2.4.Lacaractérisationpar spectroscopie infrarouge à transformé de fourier.....	16
II.2.Indice d'iode.....	16
II.2.1.definition.....	16
II.2.2.méthode iodométrique.....	16
II.3.indice du bleu de méthylène.....	16
II.3.1.Définition.....	17
II.3.2.proprietes physico-chimique.....	17

Chapitre III : Plan d'expérience.

III.1.Introduction.....	19
III.2.Vocabulaire.....	19
III.2.1. Facteur.....	19
III.2.2.Réponse.....	19
III.2.3.Domaine expérimental et domaine d'étude.....	19
III.2.4.Matrice d'expérience.....	19
III.2.5.Effet d'un facteur.....	20
III.2.6.Intéraction.....	20
III.2.7.Modèle mathématique.....	20
III.2.8.Surface de réponse.....	20
III.3.Déffirents types des plan d'expérience.....	21
III.4.Plans factoriels complets à 3 niveaux.....	21
III.5.Conclusion.....	22

Chapitre VI : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

VI.1.Introduction.....	23
VI.2.Caractérisation de charbon obtenu	23
VI.3.Facteurs étudiés et domaines de variation.....	23
VI.4.Matrice des expériences du plan factoriel	24
VI.5.Analyse des résultats	24
VI.5.1.Modèle mathématique	24
VI.5.2.Le coefficient d'ajustement.....	25
VI.5.3.Graphique des effets principaux	25
VI.5.4.Les valeurs de F et P.....	26
VI.6.Conclusion.....	27

Résumé :

Dans ce travail . nous avons étudié la fabrication ou production de charbon actif à partir d'un rapport de matière première végétal sur l'acide phosphorique a différent facteur et l'influence de chaque paramètre sur la réponse et entre eux.

Et on faire cette etude par optimisation par plan d'expérience (logiciel minitab.18) . à partir de ce travail on conclure les meilleur intervalle de chaque facteur pour prendre un très bonne charbon Actif.

abstract:

In this work . we are studying the manufacture or production of activated carbon from of a vegetable raw material report on phosphoric acid has different factor and influence of each parameter on the response and between them.

And we do this study by optimization by experience plan (minitab.18 software).

This work we conclude the best interval of each factor to take a very good Activated carbon.

ملخص

في هذا العمل لقد درسنا كيفية انتاج الكربون المنشط داخل المخبر عن طريق مواد اولية عضوية و اضافة حمض الفوسفوريك . و دراسة مختلف العوامل التي تاتر على انتاج الكربون المنشط و المتمثلة في درجة الحرارة و التوقيت العملية اضافة الى التقرير المواد الاولية العضوية على حمض الفوسفوريك . و لقد قمنا في هذه الدراسة باستعمال محاكاة من اجل معرفة تاثير كل عامل من العوامل على النتائج المتحصل عليها من اجل الحصول على الكربون المنشط في احسن نوعية ممكنة اضافة على ذلك حصول على مختلف المجالات كل عامل من العوامل التي نستعملها اثناء انتاج الكربون المنشط.

Introduction générale

La synthèse des charbons actifs à partir de matière végétale par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études . L'avantage de l'activation chimique est d'opérer à de faibles températures de pyrolyse et un coût d'activation moindre. Des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique sont préparés par des matières végétales en utilisant comme agent activant chimique l'acide orthophosphorique. Le contrôle de la texture et de la porosité des charbons actifs nécessite la maîtrise des étapes du procédé de synthèse de charbon actif par activation physique ou chimique. Ceci en optimisant les étapes de la méthode de fabrication du charbon actif. Pour ces raisons, et à l'aide de la Méthodologie de la Recherche Expérimentale (M.R.E), une étude préliminaire sur le plan d'expérience des facteurs influençant sur la préparation du charbon actif par activation chimique. Le choix de la méthode d'activation chimique vient du fait que la préparation des charbons actifs se fait à basses températures. En plus, cette méthode permet d'obtenir de grandes surfaces spécifiques. La MRE a permis d'étudier simultanément plusieurs facteurs (temps, température, rapport de matière végétale) intervenant dans la préparation des charbons actifs par procédé d'activation chimique.

Il s'agit d'optimiser les facteurs influençant le procédé de préparation des charbons actifs par activation chimique avec H_3PO_4 .

I.Charbon actif

I.Introduction :

Le charbon actif est utilisé depuis longtemps pour ses propriétés épuratoires dans le traitement de l'eau ou des gaz.

- 2000 ans avant JC : Utilisation par les médecins égyptiens.
- 1773 : Utilisation pour la purification des gaz.
- 1785 : Utilisation pour la décoloration des liquides.
- 1914 : Utilisation pour les masques à gaz.
- 1924 : Utilisation pour l'élimination des goûts et des odeurs.
- 1960 : Utilisation pour l'élimination du chlore.
- 1970 : Utilisation comme adsorbant.
- 1976 : Utilisation comme support biologique.

Pendant les guerres, le charbon actif a été développé pour le traitement des gaz toxiques. Après la seconde guerre mondiale, le milieu industriel s'est intéressé à ce matériau. Plus tard, l'apparition des micropolluants dans les eaux a nécessité de nouvelles techniques de traitements. La capacité du charbon actif à retenir des molécules à faible concentration convenait parfaitement. La banalisation de son utilisation est due à l'augmentation de la quantité de pesticides présents dans les eaux et à la législation de plus en plus stricte.

Néanmoins la connaissance de ce matériau reste partielle [1].

I.1.Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m² .g⁻¹ d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [2].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [4], elle est représentée sur la (figure I.1).



Figure I.1 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [2].

I.2. Différents types de charbon actif

I.2.1. Origine végétale

Le charbon végétal actif est obtenu par carbonisation de la matière végétale grâce à un procédé appelé activation. La surface d'adsorption est ensuite augmentée. Ce procédé a pour effet de créer à la surface du charbon d'innombrables pores ou orifices microscopiques qui vont attirer les molécules des différentes substances chimiques [3].

I.2.2. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [4].



Figure I.2 : Charbon actif en poudre (CAP).

Tableau I.1 : Les avantages et les inconvénients du CAP [7].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Les CAP sont environ 2 à 3 fois moins chers que les CAG (peu coûteux). ◆ Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue. ◆ Leur cinétique d'adsorption est rapide. ◆ Favorise la décantation ◆ Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ La régénération est impossible. ◆ Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès. ◆ La détection des points de pollution est problématique. ◆ La concentration applicable est limitée à 80 mg/l. ◆ Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosages discontinus ou de faible importance.

I.2.3. Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface 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 [4].



Figure I.3 : Charbon actif en granulé

Le tableau suivant résume quelques avantages et inconvénients du charbon en grain.

Tableau I.2 : Les avantages et les inconvénients de CAG .

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant. ◆ Il est facile à manipuler. ◆ Sa régénération est possible. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ La cinétique d'adsorption est lente. ◆ Il est plus coûteux que le CAP.

I.3.Fabrication du charbon actif

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

➤ Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- ❖ Déchets agricoles non utilisables, exemple : noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre, noyaux de dattes .
- ❖ Paille et enveloppes de céréales, exemple : blé et riz.
- ❖ Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois, exemple : bouleau, chêne, eucalyptus, lignite[5].

➤ Origine animale

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang et de leur chair.

➤ Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe.

Sa fabrication se déroule en deux étapes :

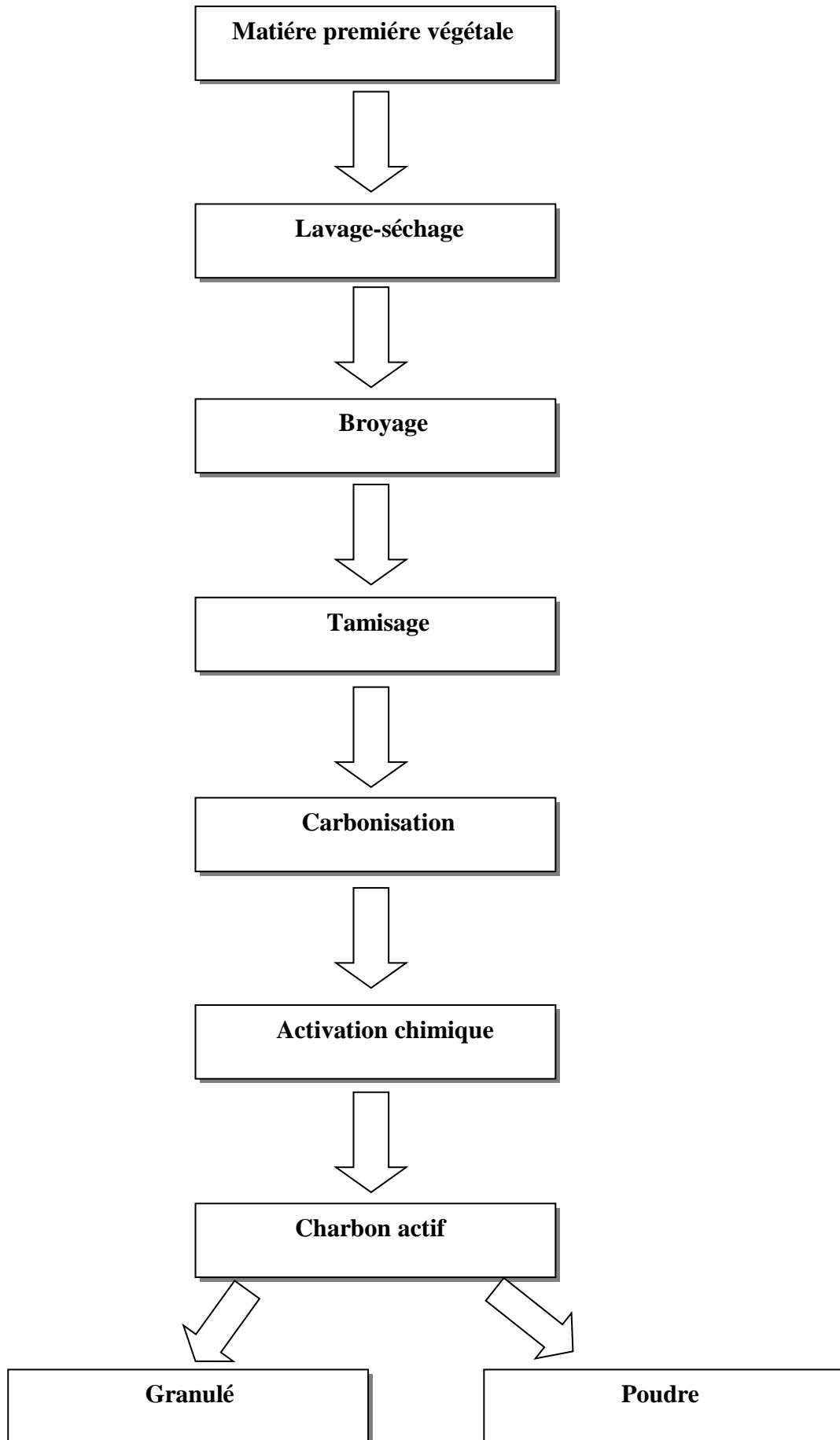
- ✚ Phase de carbonisation : Elle consiste à éliminer les matières volatiles par voie thermique (500-700°C) en présence de sels métalliques pendant 5 à 6 heures.
- ✚ Phase d'activation : Une activation physique permet d'augmenter sa surface spécifique faible (de 5 à 6 m²/g initialement à 600-2000 m²/g). C'est une oxydation, à température élevée (800-1000°C), pendant 24 à 72 heures, en présence de vapeur d'eau, de CO₂ ou d'oxygène.

Une autre méthode de fabrication est l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont simultanées.

Lors de cette méthode, on utilise directement sur le matériau brut, des agents déshydratants et des oxydants minéraux (H₃PO₄, H₂SO₄, Zn, Cl₂) à haute température (400-600°C) pendant 5 à 24 heures [2].

Les différentes étapes de fabrication de charbon actif se résument dans le tableau qui suit :

Figure (I.4): Les étapes de fabrication d'un charbon actif.



I.4. propriétés de charbon actif

I.4.1. propriétés physiques

✓ Structure poreuse d'un charbon activé

La structure d'un solide est définie par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux [6]. Selon la définition de l'IUPAC [30], la porosité est divisée en trois domaines :

Tableau I.3 : Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC [7]

Dénomination	Diamètre (Å°)
Macropores	>500
Mésopores	20-500
Micropores	<20

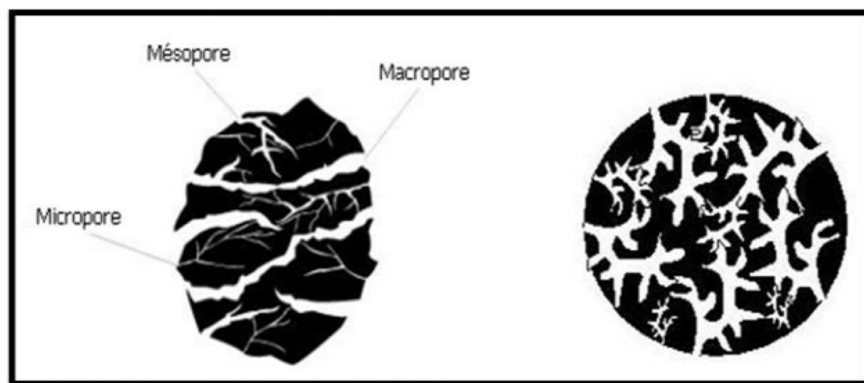


Figure 1.5 : Représentations schématisées d'un grain poreux [8]

✓ Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné [9].

Le tableau ci-dessous résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants.

Tableau I. 4 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [10]

Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques (m ² .g ⁻¹)
Alumine activée	200-400
Tamis moléculaires carbonés	300-600
Adsorbants à base de polymère	100-700
Zéolites	500-800
Gel de silice	600-800
Charbons actifs	400-2000

Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme.

La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques [8], elle est représentée sur la figure. I.6.

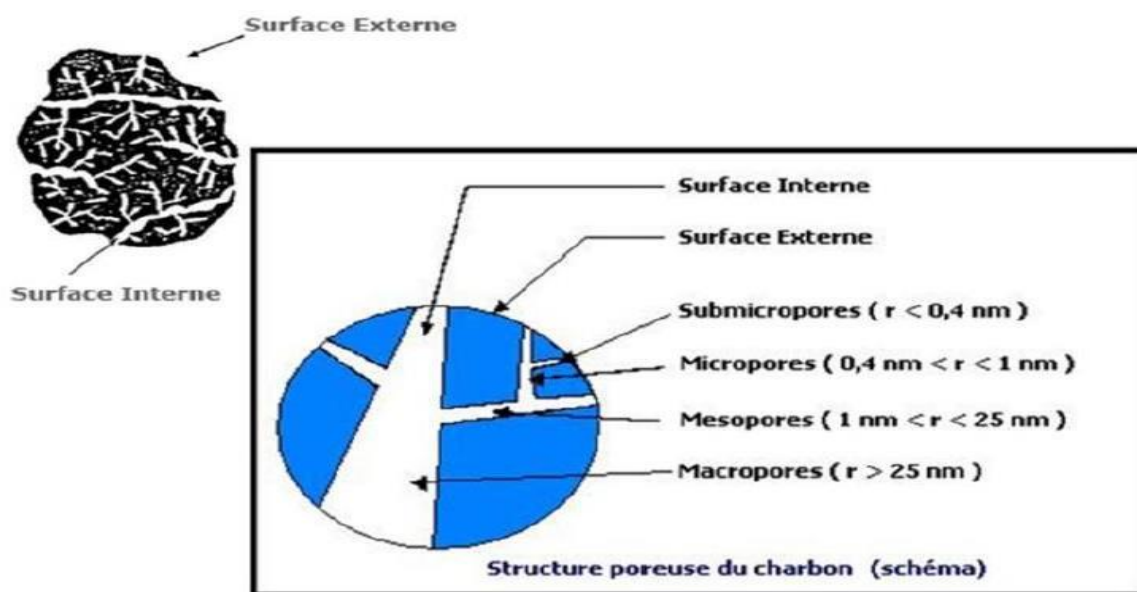


Figure I.6 : Représentation de la surface externe et interne d'un matériau poreux [11].

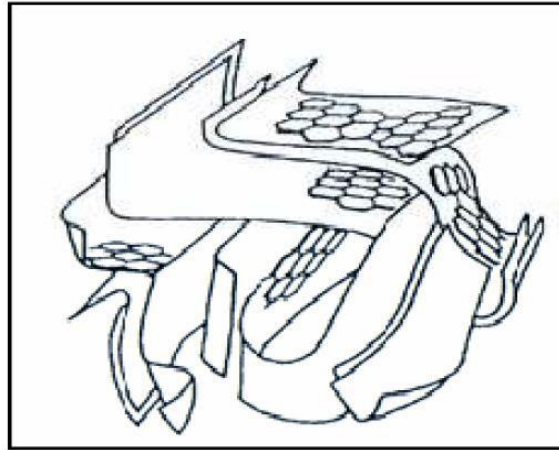


Figure I.7 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [11].

✓ **Granulométrie**

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide [12].

✓ **Humidité et teneur en cendres :**

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un charbon actif. À la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10% sinon le pH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des carbonates de l'eau sur le charbon. Ceci entraîne évidemment une baisse de la capacité d'adsorption [13].

✓ **Densité apparente**

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en kg. m^{-3} [14].

I.4.2. Les propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption [15].

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- **Les charbons de type L** qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile
- **Les charbons de type H** au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

I.5. Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone.

Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure I-8).

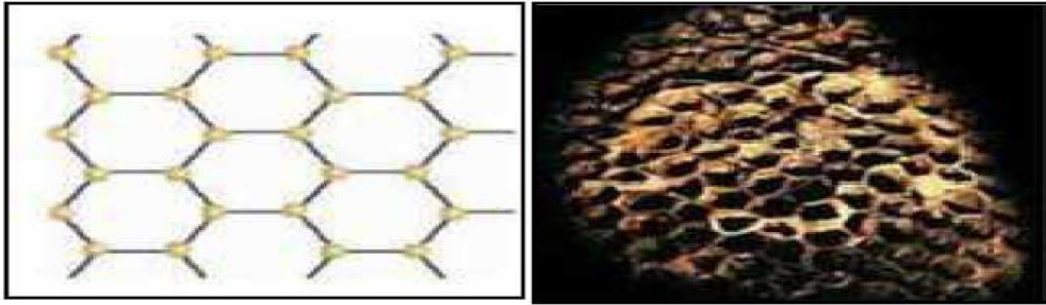


Figure I.8 : Une feuille de graphène [15]

I.6. Domaines d'utilisation des charbons actifs

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés :

+ Filtration

- ✓ Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- ✓ masques à gaz.
- ✓ filtres à cigarettes.
- ✓ Egalement utilisé pour filtrer les polluants organiques.

+ Chimie

- ✓ Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (boissons gazeuses, etc).
- ✓ Décoloration du sucre.
- ✓ Décaféination du café.
- ✓ Support pour métaux catalytiques ultra divisés, par exemple, platine sur le charbon actif.
- ✓ Elimination des hydrocarbures dans l'eau.

+ Industrie

- ✓ Extraction de l'or de ses minerais.
- ✓ Stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).

+ Médecine

- ✓ Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
- ✓ Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.

- ✓ Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol.
- ✓ Traitement de l'intoxication alimentaire.
- ✓ Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques .

Catalyseur

Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant.

I.7.Conclusion

Comme nous venons de le voir, de par ses propriétés physico-chimiques particulières, le charbon actif peut jouer différents rôles en traitement des eaux : adsorbant, mais aussi catalyseur direct d'oxydation pour certains polluants. On peut conclure que l'application industrielle du charbon actif dans l'adsorption de certains polluants chimiques susceptibles d'être présents dans les effluents industriels liquides et gazeux est importante vue sa grande surface spécifique, sa disponibilité et son faible coût .

En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement. Les noyaux de dattes sont considérés comme un bon précurseur utilisé dans le domaine de fabrication du charbon actif .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Daines et B. Bozkaya, Elimination de la Matière Organique dans les Concentrat Membranaires ; Anjou Recherche, (Juillet 2008), p 23.
- [2] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2010).
- [3] C. Brasquet, J. Oussy, E. Subrenat, Le cloirec, Adsorption and selectivity of activated carbon fibres application to organics, Environmental technology, (1996),17,p1245-1252.
- [4] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2012).
- [5] F.R. Reinoso, and M.M. SABIO, Activated carbons from lignocelulosic materials by chemical and physical activation : an overview. carbon, (1992). 30(7) : p. 1111-1118.
- [6] F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, Carbon 36(3), (1998), 159-175.
- [7] K.S.W. Sing & al, Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity ; Pure & Applied Chemistry 57(4), (1985), 603-619.
- [8] Cours de Tamar Kohm, water and waste water Treatment, Adsorption, solide. 16-23
- [9] M .A. SLASLI Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [10] A. Elabed, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse Doctorat, Université Mohammed V, Maroc (2007).
- [11] www.cder.dz/download/ICRES07_28.pdf.
- [12] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
- [13] J. Omlin, L. Chesaux Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2010).
- [14] Degremont, " Mémento. Technique de l'eau". 10^{ème} édition copyright, (2005).
- [15] Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine(2007)

II.1. Caractérisation des charbons actifs

II.1.1. Caractérisation texturale

II.1.1.1. Caractérisation par microscopie électronique

- Caractérisation par microscopie électronique par transmission (MET)

La texture d'un adsorbant, à savoir les mésopores et les micropores, peut être analysée en utilisant la microscopie électronique par transmission. de telles études donnent une appréciation de la porosité d'un adsorbant et par conséquent une appréciation qualitative de sa capacité d'adsorber des en solution.

- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'utilisation de la MEB est limitée à l'observation des macropores en surface du matériau.

II.1.1.2. Caractérisation par l'adsorption d'iode ou de bleu de méthylène

L'adsorption des corps dissous est utilisée pour la détermination de la capacité d'adsorption de surface. Cette méthode est surtout utilisée lorsque l'échantillon risque d'être détérioré par un dégazage ou par un traitement à basse température (azote liquide). du fait de sa commodité, elle est utilisée dans un grand nombre d'expériences [1] [2] [3].

Le principe utilisé consiste à immerger un adsorbat à une concentration donnée, dans une quantité connue de solution. En mesurant la différence entre les concentrations initiale et finale, on peut déduire la quantité adsorbée. pour cela, on détermine point par point l'isotherme d'adsorption, en portant la quantité adsorbée en fonction de la concentration ; quand la quantité finale adsorbée ne varie plus avec la concentration (partie horizontale), le recouvrement maximal de la monocouche est atteint, ce qui permet de déduire la quantité adsorbée relative à la monocouche.

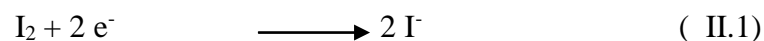
II.1.1.2.1. Indice d'iode

II.1.1.2.1.1. Définition

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

II.1.1.2.1.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle 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 :



II. 1.1.2.2. Indice du Bleu de Méthylène

II.1.1.2.2.1.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 [1].

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 la quelle on détermine la adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle de bleu de méthylène après un contacte 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.

II.1.1.2.2.2.Propriétés physico-chimiques

Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$

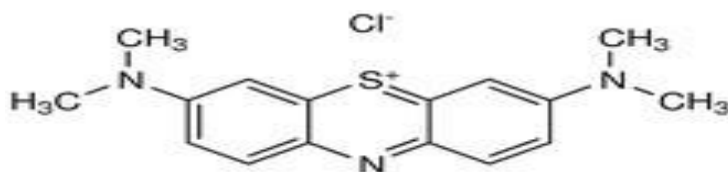


Figure II.4. Structure du Bleu de Méthylène.

Masse molaire : 319.86 g/mole.

Couleur : bleu foncé.

Odeur : inodore.

Etat physique : solide.

Aspect : poudre.

Densité apparente : 400 kg/m³ à 600 kg/m³.

Solubilité à 20°C : dans l'eau 50g/L et dans l'éthanol 10g/L.

Température de fusion : 180 °C.

II.1.1.3. Caractérisation par adsorption – désorption gazeuse

La caractérisation texturale des charbons actifs est normalement effectuée à partir de l'analyse des isothermes d'équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. les isothermes obtenues sont généralement du type I, typiques des solides microporeux [4]. cependant, on observe que, dans plusieurs cas, la branche linéaire présente une dérive plus ou moins accentuée pour des pressions relatives hautes, résultant de la présence de mésopores.

La surface spécifique du charbon (S_{BET}) est généralement déterminée par application de la méthode BET. bien que cette méthode ne soit pas appropriée pour la caractérisation de solides microporeux, la valeur de S_{BET} est présentée seulement comme valeur de référence, utile pour comparer des échantillons différents.

II.1.1.3.1. Application de la théorie BET à la mesure des surfaces (Isotherme BET “Brunauer – Emmett-Teller)

La théorie BET (du nom de ses auteurs : Brunauer, Emmett et Teller) suppose que, dès les faibles valeurs du quotient P/P_0 , des couches polymoléculaires commencent à s'édifier de place en place.

Dans le cadre du modèle B.E.T., le substrat est assimilé à un réseau plan ayant un nombre donné de sites d'adsorption sur lesquels peuvent venir s'adsorber les molécules de gaz. Une molécule peut s'adsorber soit sur un site vide du substrat, soit sur une molécule déjà fixée, même s'il existe encore des sites d'adsorption inoccupés. Il pourra ainsi se constituer des multicouches de molécules adsorbées .

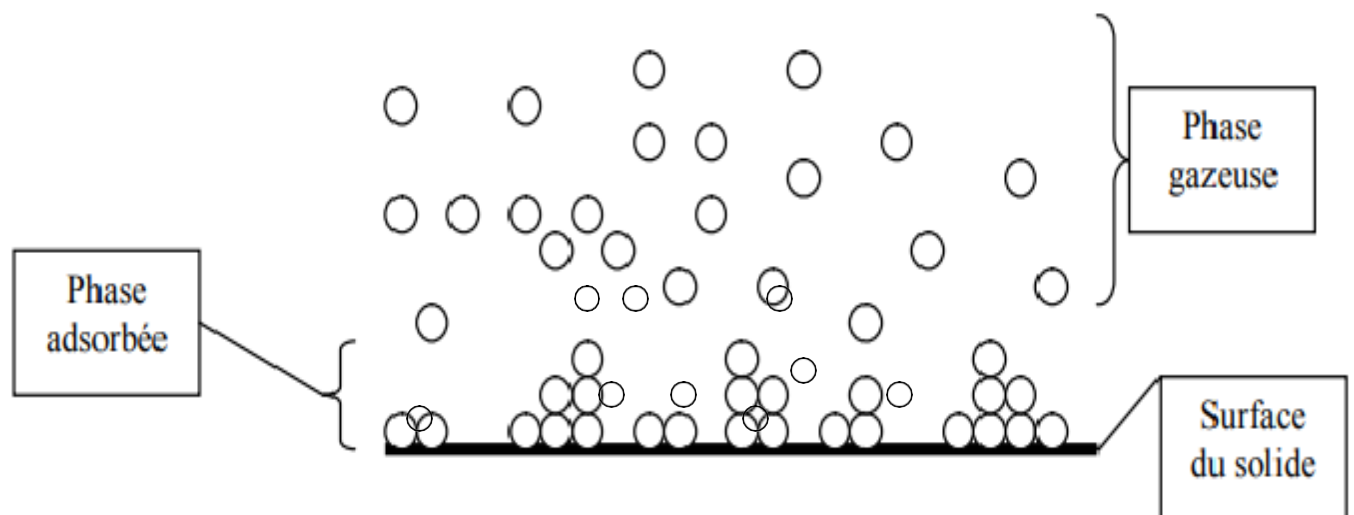


Figure II.1. : schéma du modèle multicouche B.E.T.

II.1.1.3.2. Volume et taille des pores

Les méthodes les plus habituelles pour analyser les isothermes de charbon microporeux sont la méthode t (t-plot) et la méthode de Dubinin-Raduskévitch . Le volume spécifique de micropores (V_{micro}) et la surface spécifique externe (mésopores + macropore) (S_{ext}) peuvent être déterminés par la méthode t en utilisant une isotherme standard, comme l'ont montré, par exemple, Rodriguez-Reinoso et al.

II.1.2. Caractérisation chimique

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (on parle de surface « propre »), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente, ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique. En effet, les CA peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation, d'activation ou de traitements postérieurs, sous la forme de fonctions de surface. La chimie de surface va donc jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du CA dans les processus d'adsorption et de catalyse. Il est donc indispensable de caractériser les propriétés de surface des charbons, en particulier il faut connaître la nature des liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone. L'hétéroatome prédominant en bordure des plans de graphène est, le plus souvent, l'oxygène sous différentes formes (on parle de groupes fonctionnels de surface).

Les premiers travaux portant sur l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par les groupes de Boehm [5-6] et de Donnet [7] dans les années 60. Dans des articles plus récents, Boehm [8,9] a mis en évidence les fonctions acides de surface suivantes (voir Figure 22) : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène). Les liaisons du carbone à ces groupes présents en surface sont très influencées par la structure du substrat auquel ils sont liés et par la nature des groupes voisins, de telle façon qu'une description des fonctions de surface basée sur des formes mésomériques serait certainement plus réaliste [10].

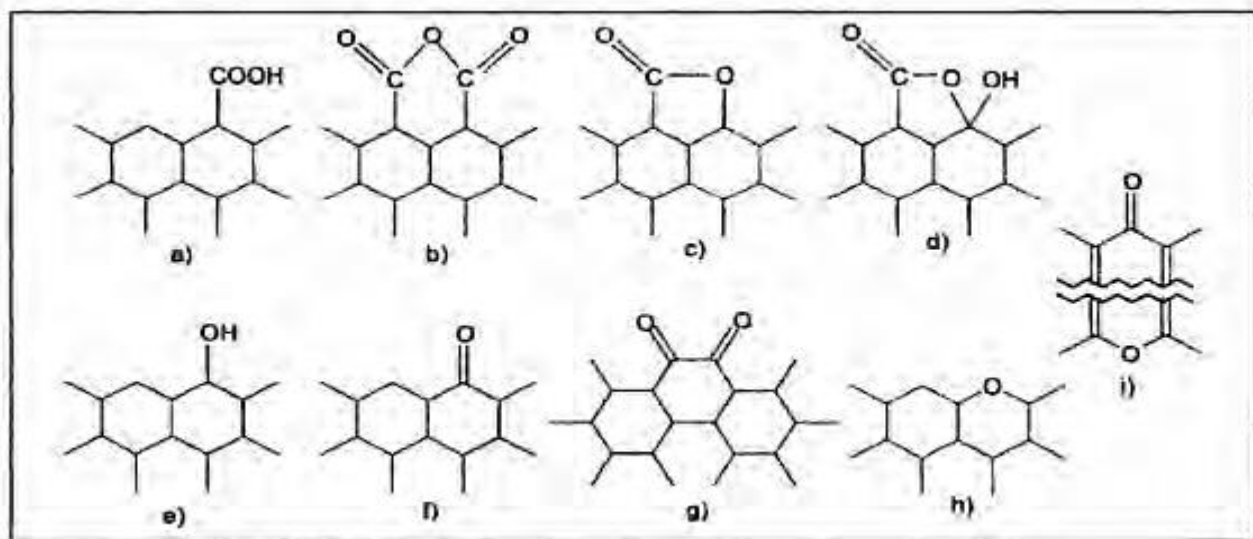


Figure II.2 : structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm[9].

Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des CA actifs, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives, comme on peut l'observer dans la figure 23. Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et l'adsorbant.

II.1. 2.1. Modification et caractérisation des fonctions de surface

La porosité et la chimie de surface des CA sont les facteurs prépondérants de leurs performances. Le contrôle de ces facteurs va donc jouer un rôle fondamental dans les phénomènes d'adsorption. Ces deux facteurs peuvent être optimisés : d'une part, la texture des charbons peut être modifiée en changeant les processus d'activation. Il est possible alors de préparer des matériaux présentant des porosités variées (différentes proportions de micro, méso et macropores). D'autre part, la nature et la concentration des fonctions chimiques de surface des charbons peuvent être modifiées par soit par traitement thermique ou chimique [11]. Selon le type de traitement appliqué, on obtiendra des CA avec des surfaces plus acides ou plus basiques [12].

Il existe de nombreux types de traitements : on peut citer les traitements d'oxydation en phase gazeuse avec de l'oxygène, du protoxyde d'azote ou l'ozone, les oxydations en phase liquide avec de l'acide nitrique, le peroxyde d'hydrogène, l'hypochlorite de sodium ou le permanganate de potassium, et les traitements thermiques.

II.1. 2.2. La neutralisation sélective ou titrage de Boehm

La méthode de neutralisation sélective, appelée titrage de Boehm [5-6], consiste à neutraliser les fonctions de surface oxygénées selon leur caractère acide avec des bases, en utilisant une gamme élargie de valeurs de pKa de l'acide conjugué : une base ayant une valeur donnée de pKa pour l'acide conjugué neutralisera seulement les fonctions de surface qui ont des valeurs de pKa inférieures à celle-là. Les bases normalement utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium (NaHCO_3), de carbonate de sodium (Na_2CO_3), d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'éthoxyde de sodium (NaOC_2H_5). La méthode se base sur l'hypothèse que les fonctions présentes sur la surface du charbon se comporteront de façon semblable aux composés organiques en solution. Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective : l'utilisation de bases de différentes forces pour neutraliser les fonctions acides en surface permet de proposer une distribution de constantes d'acidité. Le NaHCO_3 titre seulement les fonctions carboxyliques, le Na_2CO_3 les fonctions carboxyliques et les lactones, le NaOH titre les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le NaOC_2H_5 titre les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles. La quantité de chaque fonction peut être alors estimée à partir des différences appropriées. L'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements avec caractère basique.

II.1. 2.3. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [13] qui consiste à placer 50 cm^3 de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de charbon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$. Une méthode alternative plus précise consiste à utiliser des titrages massiques [14].

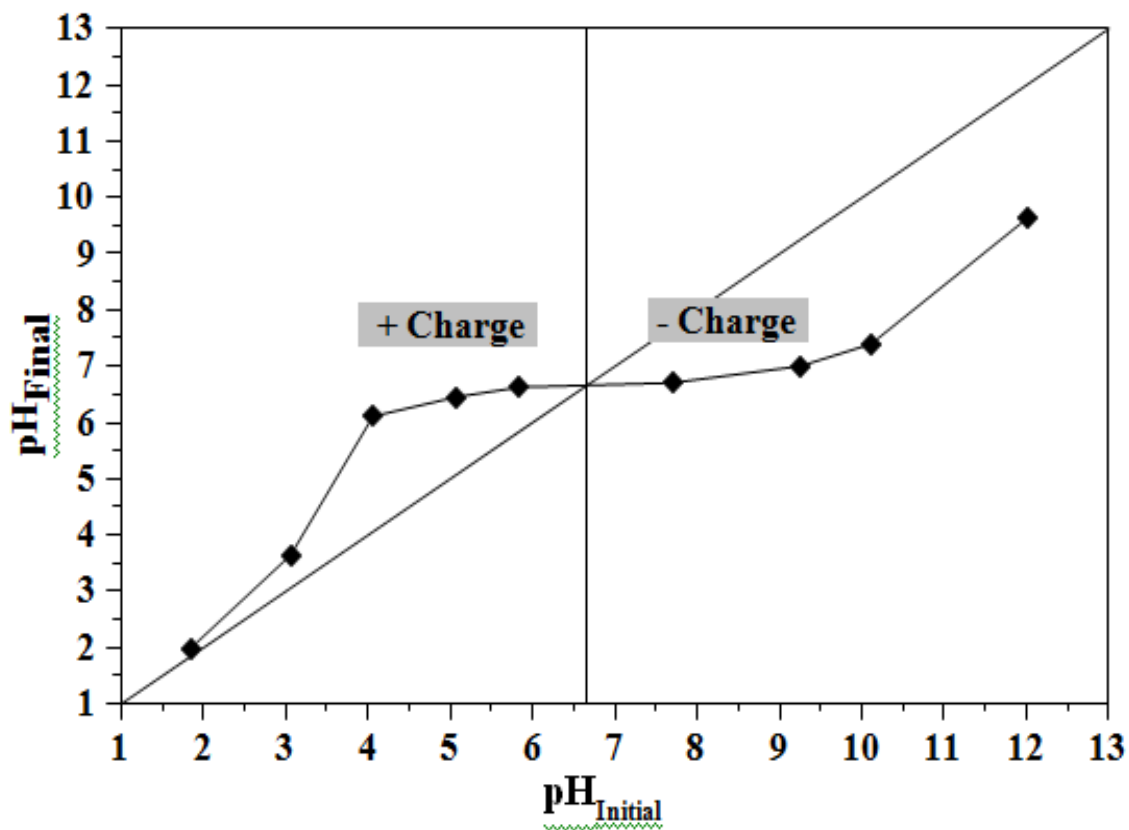


Fig. II.3. Détermination du PH au point zéro charge.

II.1. 2.4. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'utilisation de l'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des CA par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface. Cependant, la méthode présente plusieurs inconvénients :

- i) le charbon est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie;
- ii) il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, en terminant dans la région de l'infrarouge [15];
- iii) l'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible en raison du caractère de corps noir du charbon. De plus, l'identification par cette technique est aussi compliquée car il est irréaliste de considérer les fonctions de surface comme des groupements isolés, comme dans la chimie organique classique. Dans la majorité des travaux publiés, on trouve généralement trois bandes à $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ et une bande plus large centrée à 1250 cm^{-1} . La bande à 1750 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones. La bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers. La bande à 1600 cm^{-1} est attribuée aux fonctions carbonyle/quinone, bien que certains auteurs l'associent aussi à la vibration d'élongation C=C dans des systèmes polyaromatiques [16].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Allen, T, Particule size measurement. Ed. Chapman and Hall p 401 (1977).
- [2] Kipling, J.J, Adsorption from solutions of non electrolytes. Ed. Academic press (1965).
- [3] Carman, P.C, L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux. P.U.F. P 87, (1961).
- [4] Rodriguez-Reinoso, F,, Linares-Solano, A, 1988, Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in Chemistry and Physics of Carbon. Thrower PA, ed. Marcel Dekker, New York 21
- [5] Boehm, H.P, 1966, Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis. Eley, DD,, Pines, H,, Weisz, PB, eds. Academic Press, New York, 16,179-274.
- [6] Boehm, HP, 1966, Functional Groups on the Surfaces of Solids, Angew, Chem, 5, 533-544.
- [7] Donnet, J.B, 1968, The chemical reactivity of carbons, Carbon, 6 (2), 161-176.
- [8] Boehm, H.P,, 1990, High Temperatures High Pressures, 22, 275.
- [9] Boehm, H.P, 1994, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (5), 759-769.
- [10] Ehrburger, P,, Vix-Guterl, C, 2001, Surface properties of carbons for advanced carbon- based composites, in Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. Rand B, Appleyard S.P, Yardim M.Y, eds. Kluwer Academic Publishers, E374, 85.
- [11] Figueiredo, J.L,, Pereira, M.F.R,, Freitas, M.M.A,, Órfão, J.J.M, 1999, Modification of the surface chemistry of activated carbons, Carbon, 37 (9), 1379-1389.
- [12] Barret, E.P,, Joyner, L.G,, Halenda,P.P, 1951, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, J, Amer, Chem, Soc, 73, 373-380.
- [13] Rivera-Utrilla, J,, Bautista-Toledo, I,, Ferro-García, M.A,, Moreno-Castilla, C, 2001, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, J, Chem, Technol, Biotechnol, 76 (12), 1209-1215.
- [14] Noh, J.S,, Schwarz, J.A, 1989, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, J, Colloid, Int, Sci, 130 (1), 157-164.
- [15] Zawadzki, J, 1988, Chemistry and physics of carbon. Thrower PA, ed. Marcel Dekker New York, 21, 147.
- [16] Pereira, M.F.R,, Órfão, J.J.M,, Figueiredo, J.L, Les charbons actifs dans le traitement des eaux, Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté, 2007, Chapitre 7, p 279.

III.plan d'expérience

III.1.Introduction

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour la recherche et le développement industriel. elle 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..

III.2. Vocabulaire

III.2.1.facteur :

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). on désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) [1].

III.2.2.Réponse :

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [2].

III.2.3.Domaine expérimental et domaine d'étude :

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats. Lorsqu'il y a n facteurs, il faut raisonner dans des espaces à n dimensions. Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs x et y à deux niveaux (+1) et (-1). Le domaine expérimental est le plan x-y dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés. On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur .

III.2.4.Matrice d'expérience:

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes, correspondant aux k variables étudiées. L'élément X_{ij} de la matrice ainsi formé correspond à la valeur des niveaux que prend la $j^{\text{ième}}$ variable à la $i^{\text{ième}}$ expérience [3].

III.2.5. Effet d'un facteur :

L'effet d'un facteur x correspond à la variation de la réponse y lorsque x passe d'une valeur niveau -1 à une autre valeur au niveau $+1$, comme indiqué sur la figure 1. Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des indications.

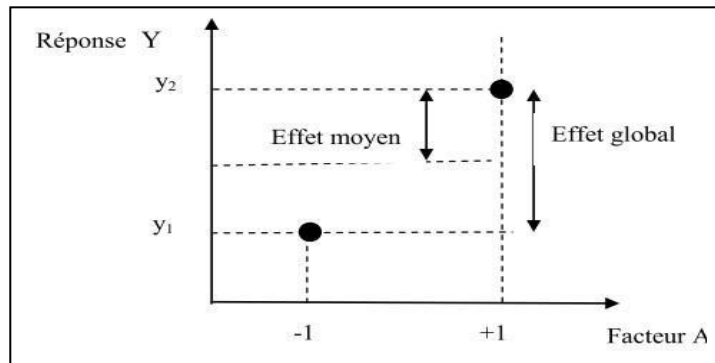


Figure III-1- Effet d'un facteur.

III.2.6. Interaction

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur un diagramme (figure 3) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé.

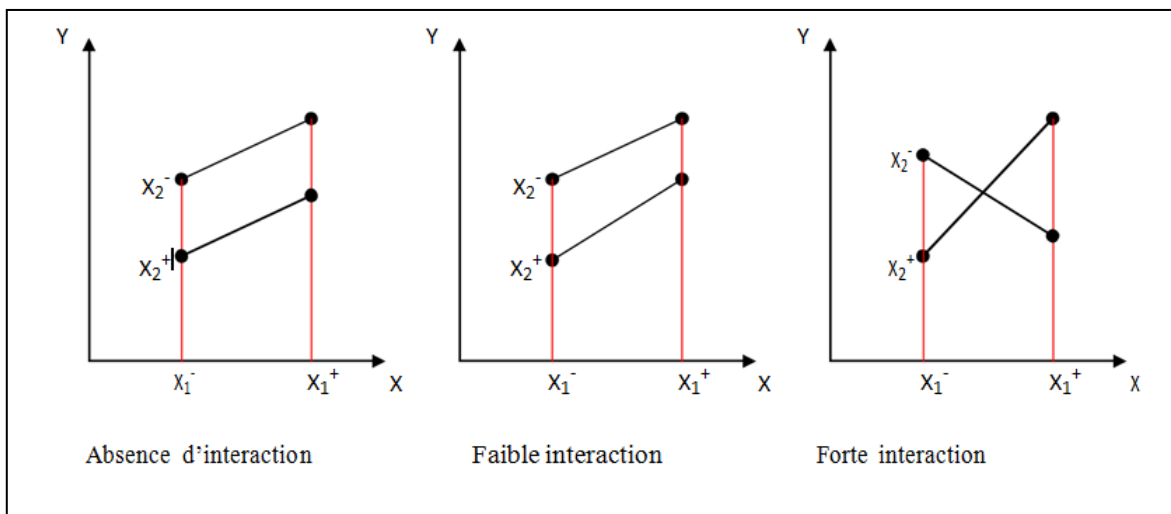


Figure 2 : Illustration d'une interaction.

III.2.7. Modèle mathématique

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produit par le changement d'un ou plusieurs facteurs [5]. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé *modèle postulé* ou *à priori* [6].

III.2.8.surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points de 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.

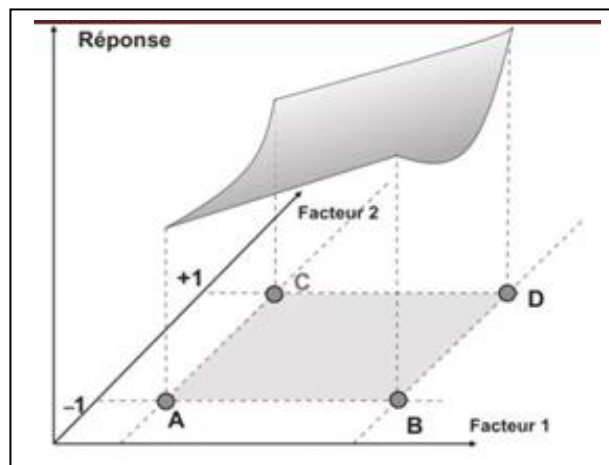


Figure III.3. L'ensemble des réponses qui correspondent à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.

III.3.Différents 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^{er} ou 2^{ième} 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...).

III.4.Plans factoriels complets à 3 niveaux

Ces plans consistent à prendre pour chaque facteur trois 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) et la valeur moyenne est le niveau moyen (indiqué par 0). Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées.

La dénomination 3^k a la signification suivante : le chiffre 3 représente les trois niveaux 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'expériences 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 $n=3$ et $k=2$. Ainsi, le nombre total des expériences nécessaires à cette étude est de $3^2 = 9$. Sachant que les facteurs étudiés sont : le rapport et le temps.

III.5.Conclusion

Les plans d'expériences offrent un simple et efficace de réduire le coût et d'augmenter la robustesse des études expérimentales effectuées lors de la conception ou de la variation d'un produit. Ils permettent d'utiliser toute la connaissance du produit dont le concepteur peut disposer a priori, offrent un cadre de modélisation rigoureux, et leur mise en œuvre ne nécessite que des connaissances mathématiques élémentaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rousselle J.J. Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Université François Robelais, **2003**.
- [2] Drosbeke J. J.; Fine J.; Saporta G., Plans d'expériences: applications à l'entreprise. Editions *TECHNIP*, **1997**.
- [3] Goupy J., Plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur, Analyse et Caractérisation. **1998**, 1-28.
- [4] Engineering statistics handbook, Process Improvement, (Chapitre 5), **2006**.
<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri.htm>
- [5] Goupy J., Les plan d'expérience, *revue MODULAD*, **2006**, 34, 74-116.
- [6] Goupy J., Pratiquer les plans d'expériences. Editions DUNOD, **2005**.

IV. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

IV.1.Introduction

L'emploi judicieux des plans d'expérience exige la connaissance de leurs diverses utilisations, pour permettre de faire un choix répondant à leur objectif. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la présentation des plans factoriels par le le traitement des résultats expérimentaux déjà faite, ainsi que les différents résultats extraites de cette méthode.

IV.2.Caractérisation de charbon obtenu :

IV.2.1. température constante

Rapport	1/1	1/1	1/1	1/2	1/2	1/2	1/3	1/3	1/3
Température (°C)	600	600	600	600	600	600	600	600	600
Temps (min)	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Indice d'iode	652,45	665,4	658,47	665,17	662,30	836,25	652,45	603,34	698,12
Indice bm	142,21	120,45	142,5	297,65	221,43	298,6	195,7	221,8	298,54

Tableau .IV.1- Caractérisation de charbon actif obtenu. à température constante.

IV.2.2. temps constante

Rapport	1/1	1/1	1/1	1/2	1/2	1/2	1/3	1/3	1/3
Température (°C)	500	600	700	500	600	700	500	600	700
Temps (min)	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Indice d'iode	469.6	793.31	615.46	567.56	836.25	481.48	760.14	1047.17	1116.98
Indice bm	70.57	221.64	147.63	120.34	297.34	110.34	34.35	298.47	186.67

Tableau .IV.2. Caractérisation de charbon actif obtenu.a temps constante.

IV.2.3. rapport constante

Rapport	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
Température (°C)	500	500	500	600	600	600	700	700	700
Temps (min)	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Indice d'iode	368.09	380.42	469.8	742.54	506.6	793.31	406.08	580.21	615.48
Indice bm	54.6	78.21	70.57	211.2	120.2	221.64	70.79	147.45	147.63

Tableau .IV.3. Caractérisation de charbon actif obtenu.a rapport constante.

IV-3-Facteurs étudiés 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

Facteurs	Min (-)	Max (+)
Rapport	1/1	1/3
Temps (min)	60	120
Température (°C)	500	700

Tableau IV.4. Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums.

IV.4.Matrice des expérience du plan factoriel

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux de la capacité d'adsorption obtenu selon le plan factoriel pour l'adsorption du charbon actif par un indice d'iode et indice de bleu méthylène, sont reportés dans le tableau IV.3, avec les 4 expériences (2²).

Pour la température fixe.

N° d'essais	Rapport	Temps	I _I	IB _M
1	1/1	60	652.45	142,21
2	1/1	90	665.4	120.45
3	1/1	120	658.47	142,5
4	1/2	60	665.17	297.65
5	1/2	90	662.3	221.43
6	1/2	120	836.25	298.6
7	1/3	60	652.45	195.7
8	1/3	90	603.34	221.8
9	1/3	120	698.12	298.54

IV. 5. Analyse des résultats

IV.5.1. Température constante

IV.5.1.1 Modèle mathématique

- Pour l'iode

$$\begin{aligned} \text{liode} = & 677,1 - 18,32 \text{ rapport}_{1/1} + 44,12 \text{ rapport}_{1/2} - 25,80 \text{ rapport}_{1/3} - 20,40 \text{ temps}_{60} \\ & - 33,42 \text{ temps}_{90} + 53,82 \text{ temps}_{120} + 14,09 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/1} \text{ } 60 \\ & + 40,04 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/1} \text{ } 90 - 54,13 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/1} \text{ } 120 - 35,65 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/2} \text{ } 60 \\ & - 25,50 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/2} \text{ } 90 + 61,15 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/2} \text{ } 120 + 21,56 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/3} \text{ } 60 \\ & - 14,54 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/3} \text{ } 90 - 7,020 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/3} \text{ } 120 \end{aligned}$$

Interprétation :

Les termes lineaire ont un effet négatif sur les réponses, sauf rapport_{1/2} et 53,82 temps₁₂₀.
Pour avoir un bon charbon actif on doit travailler sur des plages de rapport 1/1 , rapport 1/3 et
Des temps faible on augmente le rapport 1/2.

- Pour bleu de methylene

$$\begin{aligned} \text{Ibm} = & 215,4 - 80,38 \text{ rapport}_{1/1} + 57,13 \text{ rapport}_{1/2} + 23,25 \text{ rapport}_{1/3} - 3,578 \text{ temps}_{60} \\ & - 27,54 \text{ temps}_{90} + 31,12 \text{ temps}_{120} + 10,73 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/1} \text{ } 60 \\ & + 12,93 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/1} \text{ } 90 - 23,67 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/1} \text{ } 120 + 28,67 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/2} \text{ } 60 \\ & - 23,59 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/2} \text{ } 90 - 5,076 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/2} \text{ } 120 - 39,40 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/3} \text{ } 60 \\ & + 10,66 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/3} \text{ } 90 + 28,74 \text{ rapport} * \text{temps}_{1/3} \text{ } 120. \end{aligned}$$

Interprétation :

Il y'a des termes lineaire positif et des termes négatif . Pour avoir un bon charbon actif on doit travailler
par le rapport 1/1 et le temps faible on augmente le rapport 1/2 et le rapport 1/3 .

IV.5.1.2. Le coefficient d'Ajustement

- Pour l'iode

$$R^2=100\%$$

Interprétation :

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

- Pour bleu de methylene

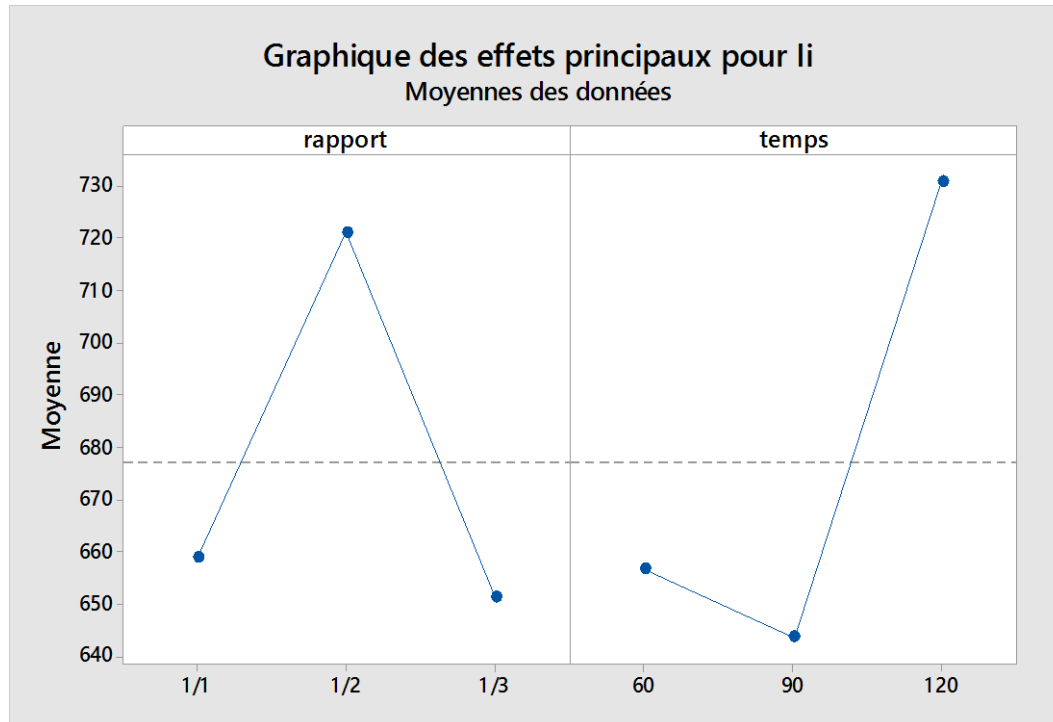
$$R^2=100\%$$

Interprétation :

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

IV.5.1.3. Graphique des effets principaux

- Pour l'iode



Interprétation

Le rapport a un effet inverse sur la réponse.

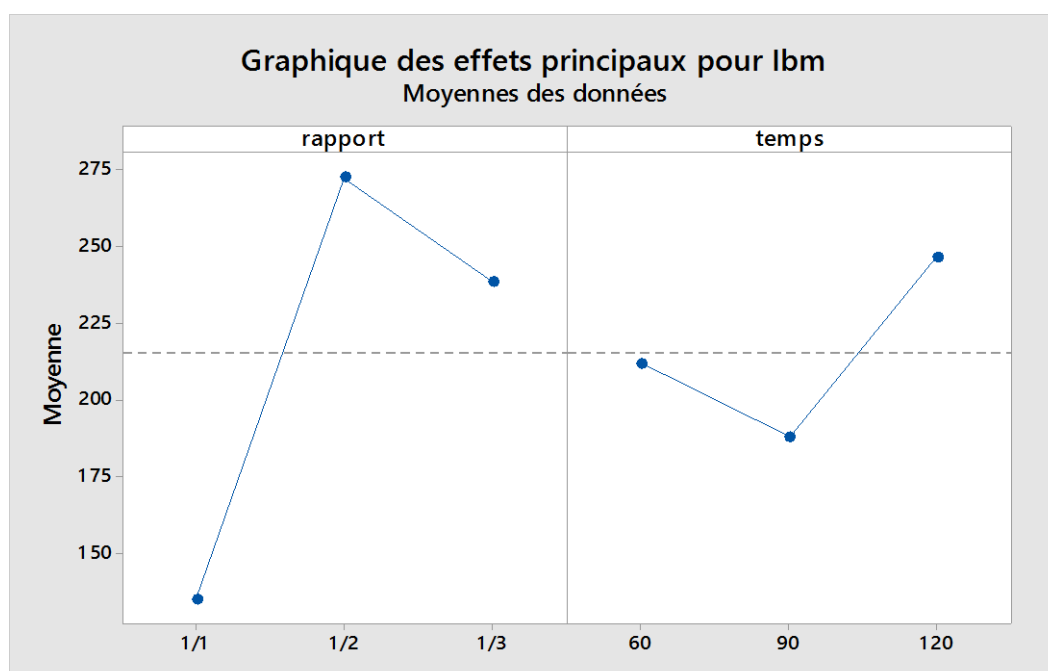
la variation est considérable entre 1/1 et 1/2 mais on atteint le minimum en 1/3.

Donc on doit réaliser la réaction sous faible rapport.

Le temps a un effet inverse sur la réponse

La variation est considérable entre 60 et 90 min mais on atteint le maximum au temps 120 min et il est préférable de travailler dans l'intervalle 60 min < temps < 90 min

- Pour le bleu de méthylène



Interprétation

Le rapport a un effet inversé sur la réponse.

La variation est considérable entre 1/1 et 1/2 donc il est préférable de travailler dans l'intervalle $1/1 < \text{rapport} < 1/2$.

Le temps a un effet inversé sur la réponse.

La variation est considérable entre 60 et 90 min mais on atteint le maximum au temps 120 min

Donc on doit réaliser la réaction sous faible temps.

IV.5.1.4. Les valeurs de F et P

- Pour l'iode

- Rapport

F = 1,09

P = 0,395 \implies n'est pas significatif.

- Temps

F = 2,00

P = 0,216 \implies n'est pas significatif.

- Pour bleu de méthylène

- Rapport

F = 9,28

P = 0,015 \implies significatif.

- Temps

F = 0,44

P = 0,663 \implies n'est pas significatif

IV.5.2. Temps constante

IV.5.2.1 Modèle mathématique

- Pour l'iode

$l_{\text{iode}} = 743,1 - 117,0 \text{ rapport}_{1/1} - 114,7 \text{ rapport}_{1/2} + 231,7 \text{ rapport}_{1/3} - 144,0 \text{ temperature}_{500}$
 $+ 149,1 \text{ temperature}_{600} - 5,132 \text{ temperature}_{700} - 12,52 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/1} 500$
 $+ 18,05 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/1} 600 - 5,531 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/1} 700$
 $+ 83,14 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/2} 500 + 58,68 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/2} 600 -$
 $141,8 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/2} 700 - 70,62 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/3} 500 -$
 $76,73 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/3} 600 + 147,3 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/3} 700$

Interprétation :

Les termes linéaires ont un effet négatif sur la réponse sauf le rapport 1/3 et la température à 600 °C .

Pour avoir un bon charbon actif on doit travailler sur des plages rapport 1/1 , 1/2 faible et de température soit forte soit faible. On augmente le rapport 1/3.

- **Pour bleu de méthylène**

$$\begin{aligned}
 \text{Ibm} = & 165,3 - 18,65 \text{ rapport}_{1/1} + 10,75 \text{ rapport}_{1/2} + 7,902 \text{ rapport}_{1/3} - 90,17 \text{ temperature}_{500} \\
 & + 107,2 \text{ temperature}_{600} - 17,05 \text{ temperature}_{700} + 14,13 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/1} \text{ 500} - \\
 & 32,20 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/1} \text{ 600} + 18,06 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/1} \text{ 700} \\
 & + 34,51 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/2} \text{ 500} + 14,11 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/2} \text{ 600} - \\
 & 48,62 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/2} \text{ 700} - 48,64 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/3} \text{ 500} \\
 & + 18,08 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/3} \text{ 600} + 30,55 \text{ rapport} * \text{temperature}_{1/3} \text{ 700}
 \end{aligned}$$

Interprétation :

Les termes lineaire on au effet négatif sur la réponse sauf la rapport 1/2 et le rapport 1/3.

Pour avoir un bon rendement de charbon actif on doit travaillé avec un rapport 1/1 faible et des température soit faible soit fort , on augmente le rapport 1/2 et le rapport 1/3

IV.5.2.2. Le coefficient d'Ajustement

- **Pour l'iode**

$$R^2=100\%$$

Interprétation :

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

- **Pour bleu de méthylène**

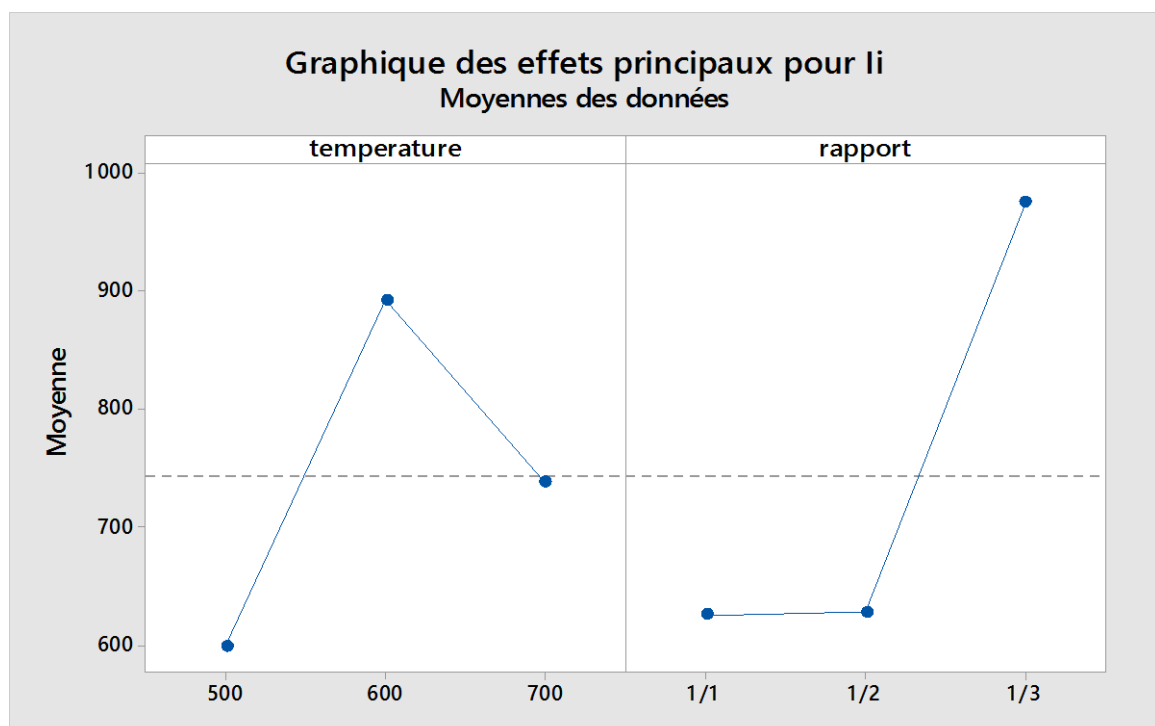
$$R^2=100\%$$

Interprétation :

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

IV.5.2.3. Graphique des effets principaux

- **Pour l'iode**



Interprétation :

La température a un effet inverse sur la réponse.

la variation est considérable entre 500 et 600 on atteint le minimum à température 700°C .

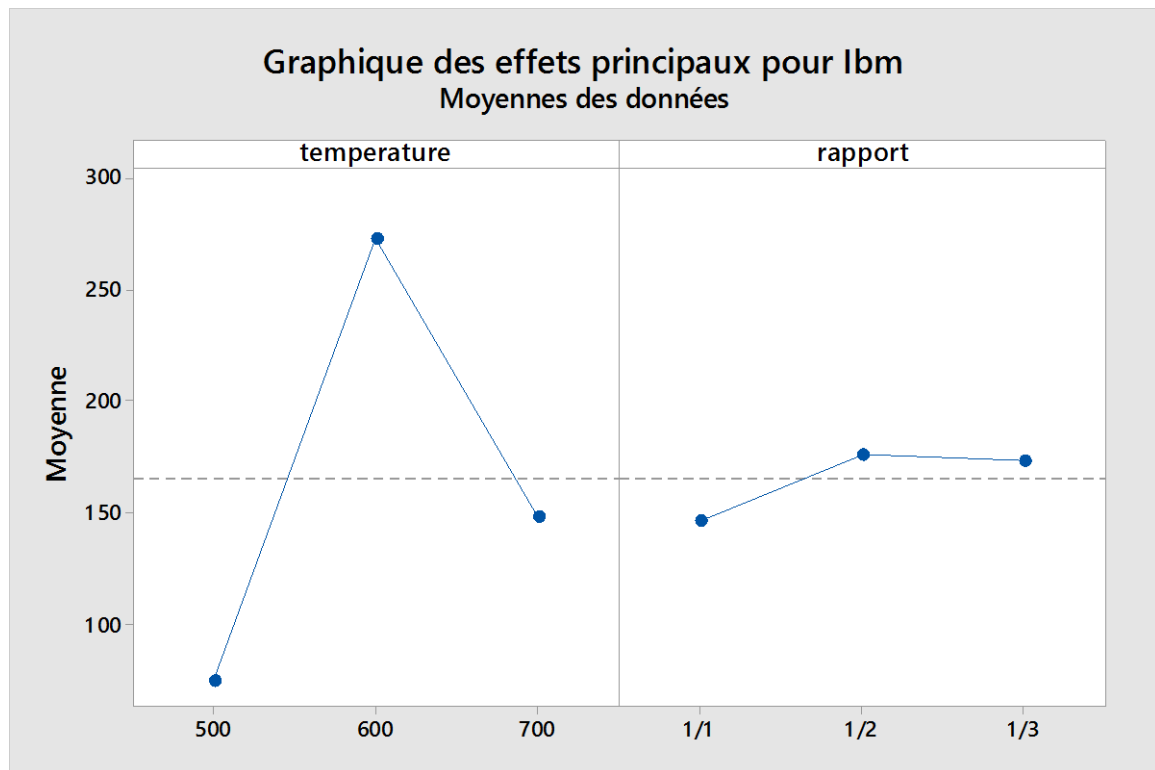
Donc on doit réaliser la manipulation sous faible température pour faciliter l'opération de fragmentation.

Le rapport a un effet inversé sur la réponse

La variation est considérable stable entre 1/1 et 1/2 mais on atteint le maximum au rapport 1/3.

Donc est préférable de travailler dans l'intervalle 1/1 et 1/2.

- Pour bleu de méthylène



Interprétation :

La température a un effet inversé sur la réponse donc il est préférable de travailler à des températures soit faible soit forte pour faciliter la fragmentation.

Le rapport a un effet inversé sur la réponse .

La manipulation se fait à des rapports d'acide très faibles pour avoir un bon rendement de charbon actif.

IV.5.2.4. Les valeurs de F et P

- Pour l'iode

➤ Rapport

$$F = 3,76$$

$P = 0,087 \implies$ n'est pas significatif.

➤ Temperature

$$F = 1,27$$

$P = 0,347 \implies$ n'est pas significatif.

- **Pour bleu de mythéline**

➤ **Rapport**

$$F = 17,04$$

$P = 0,934 \implies$ n'est pas significatif.

➤ **Température**

$$F = 0,07$$

$P = 0,003 \implies$ significatif.

IV.5.3. Rapport constante

IV.5.3.1 Modèle mathématique

- **Pour l'iode**

$$\begin{aligned} \text{liode} = & 540,3 - 134,2 \text{ temperature}_{500} + 140,6 \text{ temperature}_{600} - 6,336 \text{ temperature}_{700} \\ & - 34,69 \text{ temps}_{60} - 51,18 \text{ temps}_{90} + 85,87 \text{ temps}_{120} - 3,258 \text{ temperature} * \text{temps}_{500} \\ & + 25,57 \text{ temperature} * \text{temps}_{500} \text{ } 90 - 22,31 \text{ temperature} * \text{temps}_{500} \\ & 120 + 96,41 \text{ temperature} * \text{temps}_{600} \text{ } 60 - 123,0 \text{ temperature} * \text{temps}_{600} \\ & 90 + 26,62 \text{ temperature} * \text{temps}_{600} \text{ } 120 - 93,15 \text{ temperature} * \text{temps}_{700} \text{ } 60 \\ & + 97,47 \text{ temperature} * \text{temps}_{700} \text{ } 90 - 4,314 \text{ temperature} * \text{temps}_{700} \text{ } 120 \end{aligned}$$

Interprétation :

Les termes lineaires on un effet négatif sur la réponse sauf la température 600°C.

Les interaction il y'a des effet négatif et des effet positif .

Pour avoir un bon charbon actif on doit travaillé sur des domaines des température soit 500 soit 700°C et temps faible entre 60 et 90 min.

- **Pour bleu de méthylène**

$$\begin{aligned} \text{lbm} = & 124,7 - 57,21 \text{ temperature}_{500} + 59,91 \text{ temperature}_{600} - 2,709 \text{ temperature}_{700} \\ & - 12,24 \text{ temps}_{60} - 9,712 \text{ temps}_{90} + 21,95 \text{ temps}_{120} - 0,6244 \text{ temperature} * \text{temps}_{500} \\ & + 19,46 \text{ temperature} * \text{temps}_{500} \text{ } 90 - 18,84 \text{ temperature} * \text{temps}_{500} \\ & 120 + 39,56 \text{ temperature} * \text{temps}_{600} \text{ } 60 - 54,67 \text{ temperature} * \text{temps}_{600} \\ & 90 + 15,11 \text{ temperature} * \text{temps}_{600} \text{ } 120 - 38,93 \text{ temperature} * \text{temps}_{700} \text{ } 60 \\ & + 35,21 \text{ temperature} * \text{temps}_{700} \text{ } 90 + 3,726 \text{ temperature} * \text{temps}_{700} \text{ } 120 \end{aligned}$$

Interprétation :

Les termes lineaires on un effet négatif sur la réponse sauf la température 600°C.

Les interaction il y'a des effet négatif et des effet positif.

Pour avoir un bon charbon actif on doit travaillé sur des domaines des température soit 500 soit 700°C et temps faible entre 60 et 90 min.

IV.5.3.2. Le coefficient d'Ajustement

- Pour l'iode

$$R^2=100\%$$

Interprétation :

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

- Pour bleu de méthylène

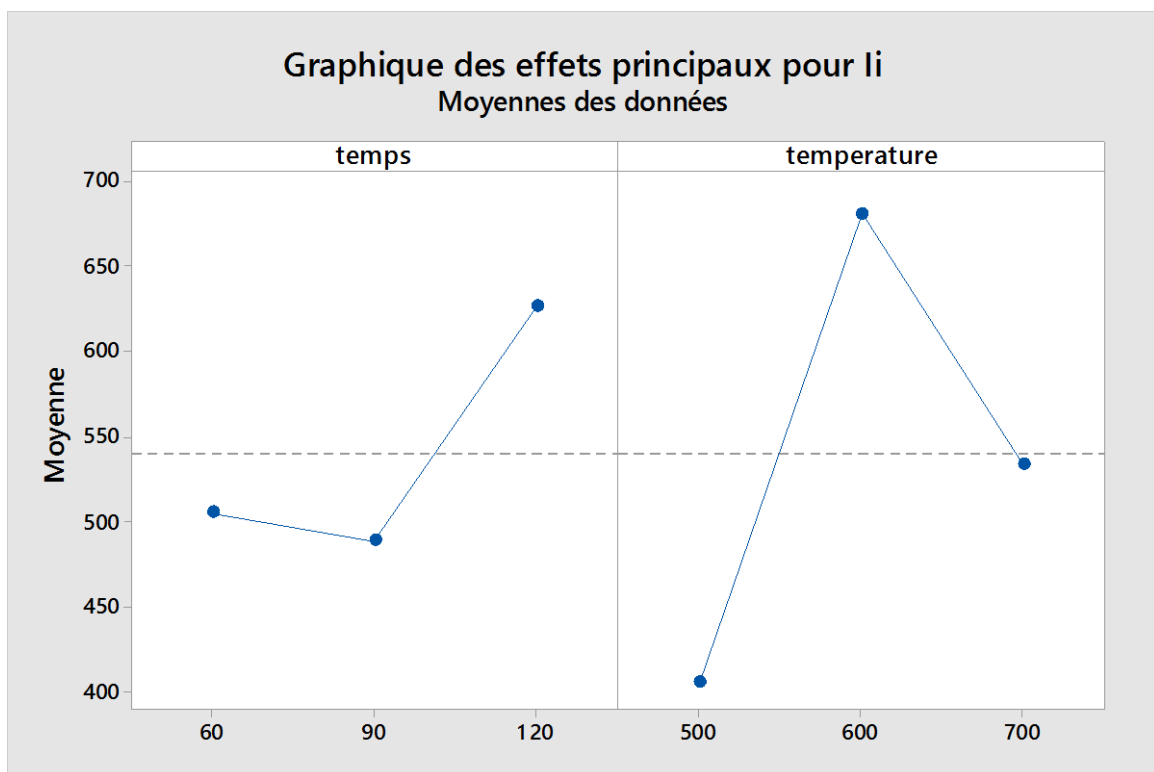
$$R^2=100\%$$

Interprétation :

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

IV.5.3.3. Graphique des effets principaux

- Pour l'iode



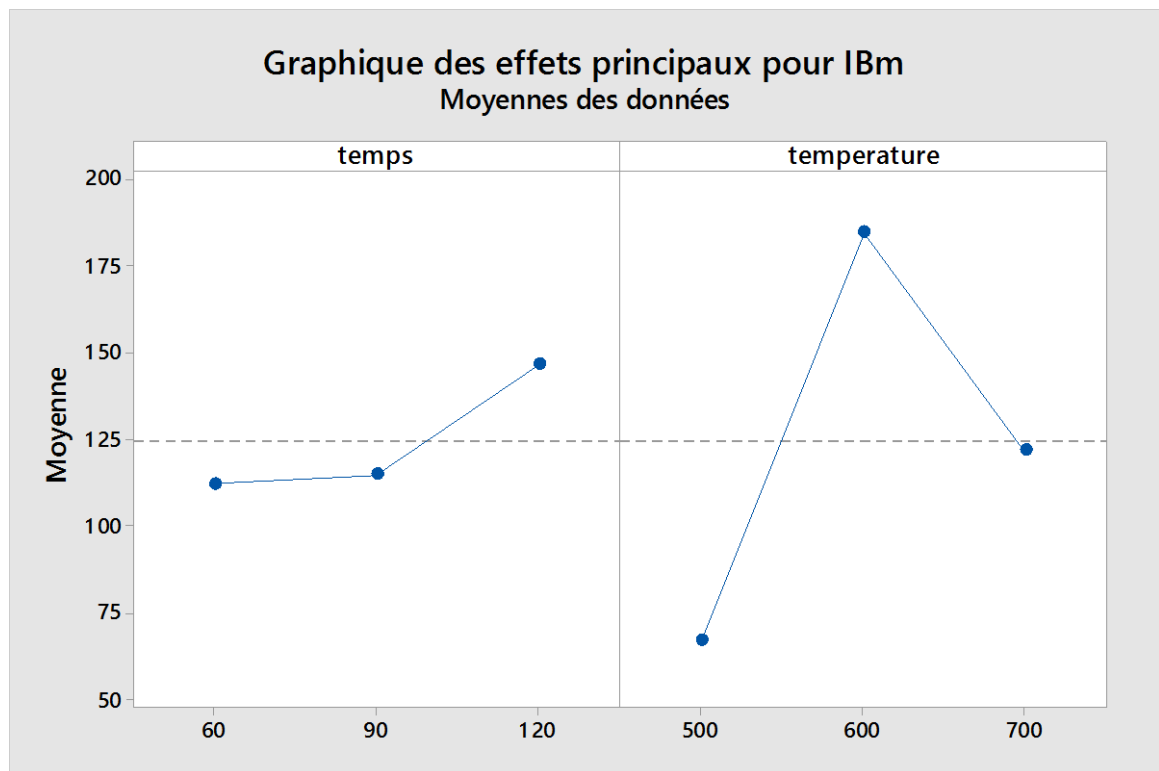
Interprétation :

La variation est considérable entre 60 et 90 min on atteind le maximum au temps 120 min.

Donc est il prefirale de travaille dans l'intervalle le temps 60 à 90 min.

La varition est considérable entre 500 et 600 mais on atteind le minimum à température 700 donc on doit réalisé la manipulation à faible température.

- Pour bleu de méthylène



Interprétation :

Le temps a un effet inversé sur la réponse est il préférable de réaliser la manipulation dans l'intervalle entre 60 à 90 min pour donné un bon rendement de charbon actif.

Donc on doit réaliser l'expérience soit a des températures minimum ou des température maximum pour donner un bon rendement de manipulation por faciliter la fragmentation.

IV.5.3.4. Les valeurs de F et P

- Pour l'iode

➤ temps

F = 0,64

P= 0,561 ⇒ n'est pas significatif.

➤ Temperature

F = 4,36

P= 0,068 ⇒ n'est pas significatif.

- Pour bleu de mythéline

➤ temps

F = 0,23

P= 0,804 ⇒ n'est pas significatif

➤ Temperature

F = 5,91

P= 0,038 ⇒ n'est pas significatif.

IV-6-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 .

A partir des diagrammes des effets principaux pour fabriqué un bon charbon actif il faut travaillé a un faible rapport du déchet végétal sur la masse de l'acide phosphorique , faible température et le temps entre 60 et 90 min.