

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences & de la Technologie Houari Boumediene



Faculté de Génie Mécanique & Génie des Procédés

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En Génie des Procédés
Spécialité : Procédés Chimiques et Environnement

Par : CHEKAKRI Taous

THÈME :

**Optimisation de la fabrication d'un charbon actif
à base de coques d'amande. Application au
traitement des eaux polluées par l'aniline**

Soutenu le 27/09/2008 devant le Jury composé de :

M^{me} F. BENTAHAR, Professeur, USTHB
M^{me} Z. BENDJAMA, Professeur, USTHB
M^{me} F. KAOUAH, Maître de conférences, USTHB
M^{me} Z. SALEM, Maître de conférences, USTHB
M^r T. BERRAMA, Chargé de cours, USTHB

Président
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie des procédés et environnement, sous la direction de Madame Z. BENDJAMA, Professeur à l'USTHB. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect et mes sincères remerciements, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et m'avoir suivie le long de ce travail en me prodiguant conseils, suggestions et encouragements.

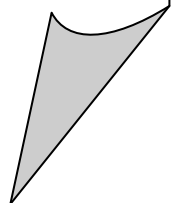
Qu'il me soit permis de remercier Madame F. BENTAHAR, professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant le Jury.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame F. KAOUAH, Maître de Conférences à l'USTHB et Mme Z. SALEM, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur T. BERRAMA et Madame H. TIZI pour leurs conseils, et à toute l'équipe du laboratoire de Génie des Procédés et Environnement.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma respectueuse gratitude à Mr M. HABBAS et Mr S. ABAIDIA pour l'aide pratique qu'ils m'ont présenté en effectuant les analyses.

Enfin, je ne serais assez reconnaissante envers ceux qui m'ont soutenu moralement et matériellement afin de mener à terme ce travail.



Dédicaces

Je remercie Allah le tout puissant, pour tout ce qu'il m'a donné pour achever ce mémoire que je dédie à :

La mémoire de mes frères et ma sœur.

Mes parents, les êtres les plus chers dans ma vie.

Mes très chers frères, Abdeldjalil et Hillal Abdou.

Mes très chères sœurs, Souhila, Lamia et Besma.
Nabila et son mari Djelloul.

Mon mari et ma belle famille.

Mes nièces et neveu, Rymène, Latifa et Imad-Eddine.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 ANILINE ET ENVIRONNEMENT

- I.1.1 Propriétés physiques
- I.1.2 Propriétés chimiques
- I.1.3 Utilisation de l'aniline
- I.1.4 Pénétration dans l'environnement
- I.1.5 Toxicité et mécanisme d'action

I.2 GÉNÉRALITES SUR LE PHENOMÈNE D'ADSORPTION

- I.2.1 Mécanisme d'adsorption
- I.2.2 Facteurs influençant l'adsorption
- I.2.3 Types d'adsorption
- I.2.4 Isothermes d'adsorption
- I.2.5 Cinétique d'adsorption
 - I.2.5.1 Transfert de matière interne
 - I.2.5.2 Réaction d'adsorption

I.3 GÉNÉRALITÉS SUR LE CHARBON ACTIF

- I.3.1 Origine des charbons actifs
- I.3.2 Fabrication des charbons actifs
- I.3.3 Formes du charbon actif
- I.3.4 Structure du charbon actif
- I.3.5 Principales utilisations

I.4 GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

I.5 GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODE SIMPLEX

- I.5.1 Principe de la méthode
- I.5.2 Construction du simplex initial
- I.5.3 Évolution du simplex

I.6 TRAVAUX ANTÉRIEURS

CHAPITRE II : OPTIMISATION DE LA FABRICATION D'UN CHARBON ACTIF. CARACTÉRISATION DU PRODUIT ÉLABORÉ

II.1 INTRODUCTION

II.2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.2.1 Matériels

II.2.2 Méthodes

II.3 OPTIMISATION DE LA FABRICATION D'UN CHARBON ACTIF

II.3.1 OPTIMISATION PAR LA MÉTHODE DES PLANS D'EXPÉRIENCES

II.3.1.1 Technique d'expérimentation

II.3.1.2 Planification des essais d'adsorption

II.3.1.3 Analyse et discussion des résultats

II.3.1.4 Conclusion

II.3.2 OPTIMISATION PAR LA MÉTHODE SIMPLEX

II.3.2.1 Première approche

II.3.2.2 Deuxième approche

II.3.2.3 Troisième approche

II.3.2.4 Conclusion

II.4 CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF ÉLABORÉ

II.4.1 Analyse élémentaire

II.4.2 Analyses physiques et physico- chimique

II.4.3 Analyse structurale

II.5 CONCLUSION

CHAPITRE III : ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE L'ANILINE PAR LE CHARBON ÉLABORÉ

III.1 INTRODUCTION

III.2 MATÉRIEL ET MÉTHODE

III.3 INFLUENCE DES PARAMÈTRES D'ADSORPTION

III.3.1 Temps de contact

III.3.2 pH initial

III.3.3 Vitesse d'agitation

III.3.4 Concentration initiale de l'aniline

III.3.5 Concentration de l'adsorbant

III.3.6 Température

III.3.7 Granulométrie

III.3.8 Conclusion

III.4 ÉQUILIBRE ISOTHERME D'ADSORPTION

III.5 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION

III.6 ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION

III. 6. 1 Réaction d'adsorption

III. 6. 2 Transfert de masse interne

CONCLUSION GÉNÉRALE

LISTE DES FIGURES

- Figure I. 1 : Mécanisme d'adsorption
- Figure I. 2 : Classification des isothermes d'adsorption
- Figure I. 3 : Structure de type turbostratique
- Figure I. 4 : Schéma de la structure d'un charbon actif d'après A. Oberlin
- Figure I. 5 : Principe de la méthode simplex à deux dimensions
- Figure II. 1 : Dispositif expérimental de l'activation des coques d'amande
- Figure II. 2 : Schéma du four électrique
- Figure II. 3 : La répartition des résidus en fonction des rendements prévus par le modèle
- Figure II. 4 : Effets des facteurs et leurs interactions
- Figure II. 5 : Effet de l'interaction $X_3 * X_4$
- Figure II. 6 : Effet de l'interaction $X_1 * X_2 * X_4$
- Figure II. 7 : Evolution de la température de carbonisation en fonction de la concentration de HCl (cas 1)
- Figure II. 8 : Evolution de la température de carbonisation en fonction de la concentration de HCl (cas 2)
- Figure II. 9 : Evolution de la température de carbonisation en fonction de la concentration de HCl (cas 3)
- Figure II. 10 : Evolution du temps de carbonisation en fonction de celui de l'activation
- Figure II. 11 : Evolution du simplex en fonction de X_2 et X_4
- Figure II. 12 : Evolution du simplex en fonction de X_2 et X_3
- Figure II. 13 : Evolution du simplex en fonction de X_1 et X_3
- Figure II. 14 : Diffractogramme du charbon élaboré de manière optimale
- Figure II. 15 : Diffractogramme du charbon non traité
- Figure II. 16 : Spectre infrarouge du charbon élaboré de manière optimale
- Figure II. 17 : Spectre infrarouge du charbon non traité
- Figure III. 1 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction du temps
- Figure III. 2 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction du temps pour différentes valeurs de pH
- Figure III. 3 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction de la vitesse d'agitation

Figure III. 4 : Evolution du taux d'aniline adsorbé à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du polluant

Figure III. 5 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction de la concentration de l'adsorbant

Figure III. 6 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction du temps pour différentes températures

Figure III. 7 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction de la granulométrie

Figure III. 8 : Evolution de la quantité d'aniline adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle du polluant

Figure III. 9 : Représentation du modèle de Langmuir

Figure III.10 : Représentation du modèle de Freundlich

Figure III.11 : Représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Figure III.12 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de pH

Figure III.13 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de température

Figure III.14 : Evolution de C_t/C_o en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de pH

Figure III.15 : Evolution de C_t/C_o en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de température

Figure III.16 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire pour différentes valeurs de pH.

Figure III.17 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire pour différentes valeurs de température

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 :	Caractéristiques des deux types d'adsorption
Tableau I. 2 :	Répartition poreuse.
Tableau I. 3 :	Caractéristiques des charbons élaborés
Tableau I. 4 :	Caractéristiques des charbons traités
Tableau II. 1 :	Domaine d'étude des paramètres retenus
Tableau II. 2 :	Essais d'adsorption planifiés
Tableau II. 3 :	Effet des paramètres et leurs interactions
Tableau II. 4 :	Analyse des variances pour le taux d'adsorption (Table ANOVA)
Tableau II. 5 :	Conditions de préparation des charbons dans le domaine étudié
Tableau II. 6 :	Rendements expérimentaux et théoriques dans le domaine étudié
Tableau II. 7 :	Conditions de préparation des charbons hors domaine d'étude.
Tableau II. 8 :	Rendements expérimentaux et théoriques hors domaine d'étude
Tableau II. 9 :	Conditions opératoires des cas retenus
Tableau II.10 :	Points de base et pas de variation des paramètres à optimiser (1 ^{ère} approche)
Tableau II.11 :	Résultats de la première approche
Tableau II.12 :	Points de base et pas de variation des paramètres à optimiser (2 ^{ème} approche)
Tableau II.13 :	Résultats de la deuxième approche
Tableau II.14 :	Résultats du nouveau simplex
Tableau II.15 :	Points de base et pas de variation des paramètres à optimiser (3 ^{ème} approche)
Tableau II.16 :	Résultats de la troisième approche
Tableau II.17 :	Analyse élémentaire des charbons
Tableau II.18 :	Caractéristiques physiques et physico-chimique des charbons
Tableau III. 1 :	Caractéristiques de l'aniline
Tableau III. 2 :	Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich
Tableau III. 3 :	Grandeurs thermodynamiques d'adsorption du système étudié
Tableau III. 4 :	Coefficients de corrélation obtenus avec les équations d'ordre 1 et 2
Tableau III. 5 :	Effet du pH et de la température sur la constante de vitesse d'adsorption
Tableau III. 6 :	Effet du pH et de la température sur la constante de vitesse de diffusion

Tableau III. 7 : Effet du pH et de la température sur le coefficient de diffusion intragranulaire

LISTE DES SYMBOLES

Symboles latins

b	: Constante de Langmuir	$L.mg^{-1}$
C_0	: Concentration initiale de la solution de l'aniline	$mg.L^{-1}$
C_{ad}	: Concentration d'adsorbant	$g.L^{-1}$
C_e	: Concentration de la solution à l'équilibre	$mg.L^{-1}$
C_t	: Concentration de la solution au temps t	$mg.L^{-1}$
D	: Coefficient de diffusion intragranulaire	$m^2.s^{-1}$
d_p	: Diamètre moyen des particules d'adsorbant	m
K	: Constante de Freundlich	
K_1	: Constante de vitesse d'adsorption d'ordre 1	s^{-1}
K_2	: Constante de vitesse d'adsorption d'ordre 2	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
K_d	: Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	$mg.g^{-1}.mn^{-1/2}$
m	: Masse d'adsorbant	g
n	: Constante de Freundlich	
q_e	: Quantité de l'aniline adsorbé à l'équilibre	$mg.g^{-1}$
q_m	: Capacité maximale d'adsorption	$mg.g^{-1}$
q_t	: Quantité de soluté adsorbé à l'instant t	$mg.g^{-1}$
r	: Rayon des particules d'adsorbant	m
R	: Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
T	: Température	$^{\circ} K$

Symboles grecs

ΔH°	: Variation de l'enthalpie standard	$kJ.mol^{-1}$
ΔG°	: Variation de l'enthalpie libre standard	$kJ.mol^{-1}$
ΔS°	: Variation de l'entropie standard	$kJ.K^{-1}.mol^{-1}$
ρ_{app}	: Masse volumique apparente	$g.cm^{-3}$
λ	: Longueur d'onde	nm

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau dont nous disposons dans la nature n'est pas directement utilisable à la consommation humaine, car elle n'est pas suffisamment potable. Lors de sa circulation dans le sol, à la surface de la terre, l'eau se charge de matières en solution ou en suspension, suite au déversement ubiquitaire des rejets industriels contenant une grande variété de polluants, dont une partie importante provient des composés organiques.

L'aniline et ses dérivés font partie des plus importants intermédiaires organiques, constituent une source de pollution potentielle et leur présence dans l'eau à de très faibles concentrations est nuisible à la vie aquatique [1].

Afin de réduire cette forme de pollution, différents procédés de traitement des eaux ont été développés telles que l'extraction par solvant, la biodégradation [2,3], la séparation par membrane [4,5], l'adsorption [6,7].

L'adsorption sur charbon actif est l'une des techniques les plus utilisées. L'application de cette méthode est à l'origine de nombreuses études traitant, de la fabrication de charbon actif à partir de résidus d'origine végétale.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes proposés d'élaborer un charbon actif à partir d'un sous produit agricole disponible localement, en l'occurrence, la coque d'amande et d'examiner ses performances dans le traitement des eaux polluées par l'aniline.

L'étude est scindée en trois chapitres :

Dans le premier, nous présenterons la pollution par l'aniline ainsi que quelques généralités sur l'adsorption, le charbon actif, la méthode des plans d'expériences et la méthode simplex. Nous terminerons le chapitre par une synthèse bibliographique des principaux travaux antérieurs utilisant les coques d'amande comme précurseur et quelques études relatives à l'adsorption de l'aniline sur divers supports adsorbants.

Le deuxième chapitre, sera consacré à l'optimisation de la fabrication d'un charbon actif par deux méthodes. En effet, nous tenterons d'optimiser l'activation et la carbonisation des coques d'amande par la méthode des plans d'expériences qui permet non seulement d'identifier les facteurs influents et les interactions les plus significatives, mais aussi d'établir un modèle mathématique de prédiction. Par la suite nous essayerons de cerner au mieux la position de l'optimum par la méthode simplex dont l'utilisation ne nécessite pas d'imposer des valeurs limites aux variables étudiées. La caractérisation du charbon élaboré de manière optimale sera également prise en considération.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons en premier lieu les résultats expérimentaux concernant l'effet des différents paramètres sur les performances d'adsorption de l'aniline par le charbon élaboré. L'exploitation des résultats de l'étude cinétique nous permettra d'évaluer les grandeurs thermodynamiques et de considérer le transfert de masse interne. L'équilibre isotherme d'adsorption sera également étudié.

Pour conclure, nous présenterons les principaux résultats obtenus et les perspectives possibles.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 ANILINE ET ENVIRONNEMENT

La contamination des eaux par les composés aromatiques, est l'un des plus sérieux problèmes de l'environnement. L'aniline qui occupe l'essentiel de cette étude, est la plus simple des amines aromatiques primaires. Elle est découverte lors de la distillation sèche de l'indigo sur de la chaux, et extraite par la suite des goudrons de houille.

La principale méthode de fabrication commerciale de l'aniline est basée sur la réduction catalytique du nitrobenzène sur de la limaille de fer, de même, on peut en produire aussi par catalyse du chlorobenzène et de l'ammoniac liquide [8,9].

I.1.1 Propriétés physiques

L'aniline est un liquide huileux, incolore quand il est fraîchement distillé mais ayant tendance à brunir sous l'action de la lumière et de l'air, doué d'une odeur caractéristique. Elle est soluble dans l'eau, est miscible dans la plupart des solvants organiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes [10] :

- Masse molaire : $93,13 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Solubilité dans l'eau : 35 g.L^{-1} à 20°C ;
- Point d'ébullition : 184°C à pression atmosphérique ;
- Température d'auto- inflammation : 540°C .

I.1.2 Propriétés chimiques

Dans les conditions normales de température et de pression, l'aniline est un produit stable. C'est une base faible qui donne avec les acides minéraux, des sels généralement très solubles dans l'eau.

L'oxydation de l'aniline est possible par un grand nombre de composés : peroxyde d'hydrogène, acides persulfuriques, acides chromiques, chlorate de sodium.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux réagissent avec le groupement amine pour donner des anilides métalliques avec dégagement d'hydrogène.

La combustion de l'aniline dégage des fumées toxiques (oxydes d'azote et oxyde de carbone).

L'aniline n'est généralement pas considérée comme corrosive, mais elle attaque lentement les métaux non ferreux et certains matériaux organiques [10].

I.1.3 Utilisation de l'aniline

Les utilisations de l'aniline sont nombreuses :

L'industrie du caoutchouc utilise l'aniline dans la fabrication d'antioxydants, d'agents protecteurs, d'accélérateurs de la vulcanisation, comme les benzothiazole-2-thiols, la 1,3-diphénylguanidine, ainsi que de produit de la condensation de l'aniline avec divers aldéhydes.

L'industrie des polymères utilise l'aniline surtout dans la fabrication d'intermédiaires d'isocyanates utilisés dans la synthèse de polyuréthanes.

Les activités de l'agriculture, de la teinture, des produits chimiques destinés à la photographie et des produits pharmaceutiques utilisent aussi de l'aniline.

L'industrie pharmaceutique utilise l'aniline dans la fabrication de sulfamides, d'acétanilide et d'édulcorants [8].

I.1.4 Pénétration dans l'environnement

Il n'existe aucune source naturelle d'aniline. L'aniline peut pénétrer dans l'environnement à partir de sources anthropogènes lors de la production, du stockage et du transport. Elle peut aussi pénétrer dans l'environnement sous forme de goudron, à la suite de la gazéification du charbon et de la pyrogénéation de l'huile de schiste, ainsi qu'à la suite de la réduction du nitrobenzène [8].

I.1.5 Toxicité et mécanisme d'action

L'aniline est un composé liposoluble qui est facilement absorbé à travers la peau, par inhalation ou par ingestion. La voie percutanée est la voie d'entrée principale, que le produit soit sous forme liquide ou vapeur.

Chez les êtres humains, l'exposition aiguë à des concentrations élevées d'aniline provoque la cyanose, des céphalées, des nausées, des vomissements, la tachycardie, le vertige, des faiblesses, la confusion, la somnolence et des convulsions.

L'intoxication par l'aniline provoque une méthémoglobinémie importante qui résulte du débordement des capacités de réduction du système enzymatique par la présence du nitrobenzène [10].

I.2 GÉNÉRALITÉS SUR LE PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. En d'autres termes, c'est le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide [11].

Ce phénomène de surface est généralement réversible car les forces mises en jeu sont le plus souvent faibles (les véritables liaisons chimiques sont très rares).

I.2.1 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant comporte quatre étapes [12,13] (figure I.1) :

Première étape : Transfert des molécules de la couche externe d'hydratation vers la couche interne.

Deuxième étape : Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorbant.

Troisième étape : Diffusion du soluté de la surface extérieure des grains vers les sites actifs sous l'effet d'un gradient de concentration.

Quatrième étape : Diffusion dans les micropores.

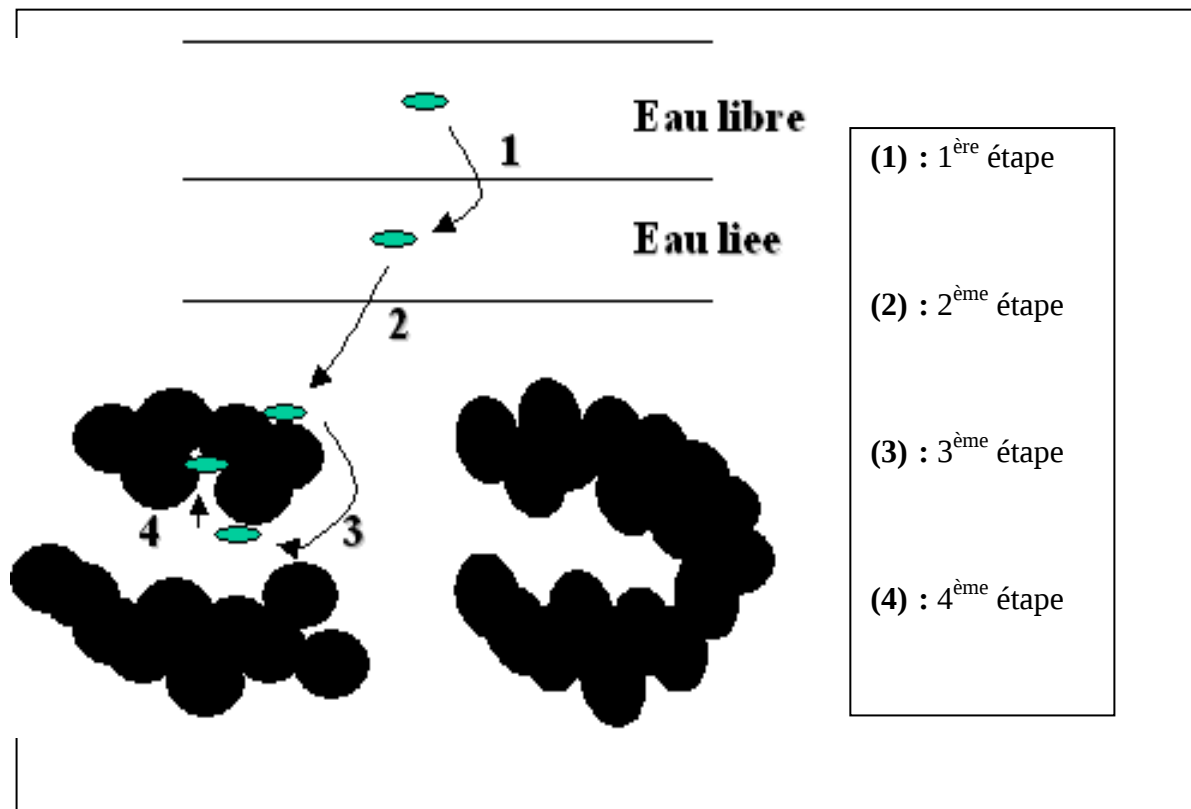


Figure I.1 Mécanisme d'adsorption [13]

I.2.2 Facteurs influençant l'adsorption

Les principaux paramètres qui influencent le phénomène d'adsorption sont :

Paramètres liés à la nature de l'adsorbant

- La surface spécifique est l'une des caractéristiques principales d'un adsorbant. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité ;
- La distribution des tailles des pores détermine la cinétique globale du processus d'adsorption ;
- Réactivité de surface ;
- Polarité : certains adsorbants présentent une forte polarité électrique, comme le gel de silice ou l'alumine, et adsorbent préférentiellement les corps polaires, d'autres, à faible polarité comme le charbon actif, adsorbent les corps non polaires [12].

Nature de l'adsorbat

Outre, la polarité et la solubilité [14], la structure moléculaire, le point d'ébullition, la taille des ions ou molécules peuvent aussi influencer le phénomène d'adsorption.

Paramètres d'adsorption

Le phénomène d'adsorption dépend également des paramètres opératoires du procédé à savoir : la température, le pH du milieu, les concentrations de l'adsorbant et du soluté, la vitesse d'agitation, la présence d'autres ions dans la solution.

I.2.3 Types d'adsorption

Selon la nature des forces intervenant entre les molécules de l'adsorbât et la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption [15].

1) Adsorption physique

L'adsorption physique est définie comme étant la condensation de molécules à la surface d'un solide, favorisée par un abaissement de la température. Dans ce type d'adsorption, les molécules adsorbées sont liées à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals (peu d'échange électronique entre adsorbant et adsorbat). Il existe différents types d'interaction [16,17] :

Forces associées aux interactions entre les moments dipolaires

Dans ce cas on distingue les forces de Keesom et celles de Debye. Les premières modérément fortes, s'exercent entre les molécules possédant des dipôles permanents. Celles de Debye, très faibles, s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une autre molécule possédant un dipôle induit par le précédent.

Forces de dispersion de London

Ces forces, plus énergétiques, tirent leur origine des fluctuations des densités électroniques au sein des liaisons, ce qui crée un moment dipolaire instantané qui entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van der Waals.

Dans la physisorption, l'espèce adsorbée conserve son intégrité ; en effet il n'y a pas de rupture ou de modification des orbitales électroniques.

2) Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte des forces de liaisons de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [15]. L'existence d'une telle réaction impose des conditions de localisation de l'adsorption à l'endroit où la formation de la liaison est la plus favorable. Cet endroit est appelé site d'adsorption [18, 19].

Le tableau I.1 résume la différence entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.1 : Caractéristiques des deux types d'adsorption [20]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbat.	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal.mol ⁻¹	Supérieur à 10 kcal.mol ⁻¹
Liaison	Physique de type Van der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I.2.4 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité d'adsorbat fixé sur un solide à température constante, en fonction de la concentration résiduelle du soluté en solution.

1) Types d'isotherme

La diversité des isothermes d'adsorption, a amené Brunauer, Emmet et Teller à les classer arbitrairement en cinq types [20, 21] (figure I.2).

Isotherme de type I

L'isotherme de type I représente la formation d'une monocouche adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à 25 Å.

Isotherme de type II

Très fréquemment rencontré, l'isotherme de type II est obtenue dans le cas où l'adsorbant présente des macropores de diamètre supérieur à 500 Å environ ; le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est saturée. En général, elle correspond à l'adsorption multicouche.

Isotherme de type III

Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbat avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Isotherme de type IV

Cette isotherme, se produit sur des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y'a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former une hystérésis.

Isotherme de type V

Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. Aux faibles pressions, cette isotherme est similaire à l'isotherme du type III, cela signifie que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée.

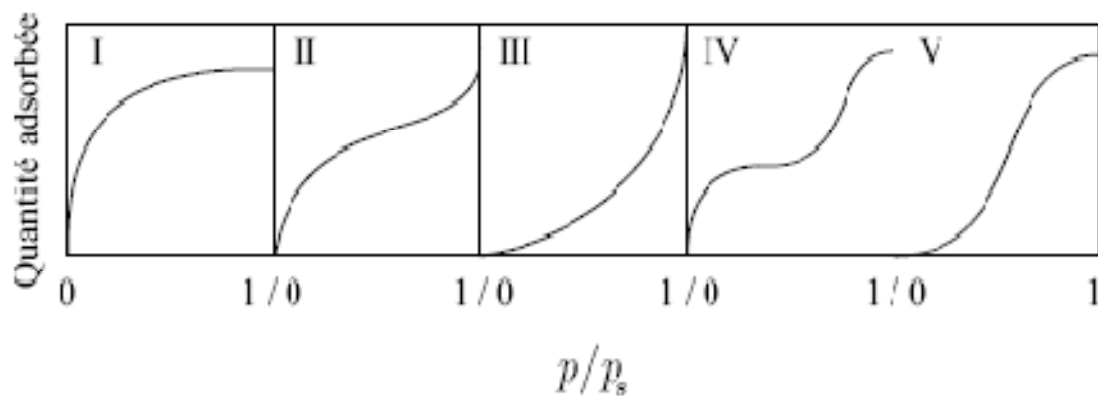


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption [22]

P : pression partielle de l'adsorbant en phase fluide

P_s : pression partielle de l'adsorbant à saturation

2) Modèles d'isotherme

Plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption ont été développés [23]. Ils sont basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Ici, nous présentons uniquement les modèles les plus courants, ceux de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir

C'est un modèle conceptuel, on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche. Il repose sur les hypothèses suivantes [24] :

- L'adsorption se produit sur des sites d'adsorption déterminés ;
- On considère que chaque site d'adsorption peut fixer seulement une molécule ;
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles ;
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.

Le modèle de Langmuir est défini par l'équation I.1

$$q_e = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{I.1})$$

Où

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre (mg.g^{-1}).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}).

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide, à l'équilibre (mg.L^{-1}).

b : Constante de Langmuir (relative à l'énergie d'adsorption) (L.mg^{-1}).

La linéarisation de l'équation, donnée par la relation I.2, permet de déduire q_m et b .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.2})$$

Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est strictement empirique. Contrairement à l'isotherme de Langmuir, elle tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites [24].

Ce modèle repose sur l'hypothèse que le nombre des sites existants, associé à une énergie libre donnée, décroît exponentiellement avec l'augmentation de l'énergie libre.

L'équation de Freundlich s'écrit :

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (\text{I.3})$$

Où k et n sont des constantes expérimentales associées à la capacité relative d'adsorption et à l'affinité du système.

La linéarisation du modèle mathématique (I.3) par passage à l'échelle logarithmique (équation I.4) permet l'évaluation des deux constantes de Freundlich.

$$\text{Log } q_e = \text{log } K + 1/n \text{ log } C_e \quad (\text{I.4})$$

I.2.5 Cinétique d'adsorption

En général on admet que le processus dynamique d'adsorption en phase liquide ou gazeuse comporte trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape impliquant le transfert de l'adsorbat de la phase liquide à la surface de la particule d'adsorbant ;
- Le transfert de masse interne, étape impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant ;
- La réaction d'adsorption au contact des sites actifs.

À l'aide de modèles classiques basés sur les lois de Fick, il est possible de déterminer pour chacune des trois étapes, les paramètres liés à la cinétique du transfert de matière. Nous présenterons ci-dessous les modèles décrivant les deux dernières étapes.

I.2.5.1 Transfert de matière interne

Coefficient de diffusion intragranulaire

Les lois qui régissent les réactions de transfert de matière interne, découlent de l'application des équations de Fick. La vitesse de transfert d'une substance diffusant à travers une aire de section S

est proportionnelle au gradient de concentration à ce niveau, suivant les deux équations de Fick [25] :

$$J = -D \text{ grad } C \quad (\text{I.5})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div } J \quad (\text{I.6})$$

Avec

J : Flux de diffusion de la substance considérée.

D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

C : Concentration de la substance qui diffuse à l'intérieur de la sphère au temps t (g.cm^{-3}).

La combinaison de ces équations et son application au cas d'une particule sphérique de rayon r , considérée en coordonnées polaires, conduit à l'expression :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D \cdot r^2 \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (\text{I.7})$$

À diffusivité constante, l'équation différentielle du transfert de matière au sein de la particule solide devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (\text{I.8})$$

Moyennant les conditions aux limites :

$$\begin{array}{lll} r > r_0 & \text{à } t = 0 & C(r) = C_0 \\ 0 < r < r_0 & \text{à } t = 0 & C(r) = 0 \\ R = r_0 & \text{à } t = \infty & C(r) = C_e \end{array}$$

La résolution de l'équation (I.8) donne une fonction $C(t, r)$ dont l'intégration entre $r=0$ et $r=r_0$ conduit à l'expression :

$$F(t) = \frac{C_t - C_0}{C_\infty - C_0} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp \left[-D \cdot \frac{n^2 \pi^2}{r_0^2} \cdot t \right] \quad (\text{I.9})$$

$F(t)$ représente la fraction de polluant adsorbé au temps t .

$$F(t) = 0 \text{ pour } t = 0$$

$$F(t) = 1 \text{ pour } t = \infty$$

En général, l'équation (I.9) est utilisée sous sa forme simplifiée :

$$F(t) = \left[1 - \exp \left\{ -\frac{D \pi^2 t}{r_0^2} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.10})$$

La pente de la droite représentant $\text{Ln} [1-F^2(t)]$ en fonction de t , permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion D .

Constante de vitesse de diffusion (K_d)

La constante de vitesse de diffusion (K_d) est donnée par la relation I.11 (Weber et Morris [26]) :

$$\frac{C_t}{C_0} = - K_d t^{1/2} + A \quad (I.11)$$

Où

C_t : Concentration résiduelle de la solution, au temps t (mg.L^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg.L^{-1}).

K_d : La constante de vitesse de diffusion ($\text{min}^{-1/2}$).

A : Constante.

La pente de la droite, représentant l'évolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ est égale à la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire, K_d .

I.2.5.2 Réaction d'adsorption

La réaction d'adsorption implique la fixation du soluté sur les sites actifs de la particule solide. Cette étape étant considérée extrêmement rapide, la vitesse globale d'adsorption dépend donc principalement des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert) [27]. Cette vitesse est régie par :

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence ;
- La concentration du soluté adsorbable ;
- La surface offerte. Celle-ci est liée à la quantité d'adsorbant et par conséquent à la surface spécifique et au nombre de sites actifs disponibles.

Constante de vitesse d'adsorption

La constante de vitesse de la réaction d'adsorption de premier ordre est donnée par la relation de Lagergren [28] qui s'écrit :

$$\log \left[\frac{q_e - q_t}{q_e} \right] = - \frac{K_1}{2,3} t \quad (I.12)$$

Avec

q_e : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre (mg.g^{-1}).

q_t : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'instant t (mg.g^{-1}).

K_1 : constante de vitesse d'adsorption (s^{-1}).

La constante de vitesse K_1 est déduite de la pente de la droite représentant $\log [(q_e - q_t)/q_e]$ en fonction du temps.

Pour les réactions du second ordre, l'équation (I.13) suggérée par Quek et coll. (1998) [29, 30] décrit un plus large ensemble de résultats d'adsorption :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.13)$$

La constante de vitesse d'adsorption notée K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction de t .

I.3 GÉNÉRALITÉS SUR LE CHARBON ACTIF

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils sont largement employés pour ôter des courants de fluides des composés hydrophobes. Par ailleurs, ils présentent une efficacité particulière pour l'enlèvement des substances organiques présentes dans des courants gazeux ou liquides (généralement aqueux) [31].

I.3.1 Origine des charbons actifs

Les charbons actifs sont fabriqués de diverses matières premières d'origines minérale, animale ou végétale.

Charbon actif d'origine minérale

Les charbons minéraux ou charbons fossiles proviennent de la décomposition de débris végétaux en milieu anaérobie sous l'action prolongée de divers agents de natures biologique, chimique ou physique.

Charbon actif d'origine animale

Les charbons actifs du noir animal sont obtenus par la carbonisation d'os en absence d'air, après avoir extrait les matières grasses par des solvants. Le produit obtenu, contient 9 à 10 % de carbone et 75 à 82 % de phosphate tricalcique, sa surface spécifique est de $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce type de charbon actif est utilisé surtout pour le raffinage du sucre.

Charbon actif d'origine végétale

Pour des raisons économiques le bois et la coque de noix de coco, sont principalement les matériaux les plus utilisés. Le charbon est obtenu par pyrolyse de ces derniers sous atmosphère inerte jusqu'à 1000°C [32]. Récemment, différents sous-produits agricoles tels que, les résidus de canne à sucre [33], les coques de noyaux d'abricots, les coques d'amande [34] remplacent les autres types de charbon.

I.3.2 Fabrication des charbons actifs

Les charbons actifs sont obtenus à partir de charbon de bois ou d'autres matériaux végétaux avec une forte teneur en carbone organique, ainsi que de polymère [35].

La fabrication du charbon actif s'effectue en deux étapes :

- La carbonisation de la matière à l'abri de l'air, qui a pour but d'éliminer les produits volatils qui sont emprisonnés dans le squelette carboné;
- L'activation, qui permet d'augmenter le pouvoir adsorbant de ces matériaux en développant leur texture poreuse. Dans cette étape, deux types d'activation sont utilisés.

Activation physique

La matière première est introduite dans un four, puis par utilisation des capacités oxydantes de la vapeur d'eau ou du gaz carbonique, cette matière est progressivement transportée vers des zones de températures croissantes, pour aboutir finalement dans la zone d'activation proprement dite où règne une température de 1000°C [36]. De cette manière, la matière première développe une structure microporeuse par suite de l'élimination des résidus de carbonisation contenus dans les micropores.

Activation chimique

Ce procédé consiste à imprégner le matériau de départ par un agent oxydant et/ou déshydratant tel que le chlorure de zinc et l'acide ortho-phosphorique, en vue de retirer l'eau des hydrates de carbone composant le matériau. Le précurseur traité est ensuite carbonisé par pyrolyse entre 400 et 800°C [35,37].

I.3.3 Formes du charbon actif

Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre est un réactif de granulométrie très fine de 10 à 50µm, sa masse volumique de l'ordre de 200-600 kg.m⁻³ varie selon la fluidisation et le tassement du matériau. Le CAP est préconisé pour lutter contre les pointes de pollution temporaires ou accidentelles, de pesticides ou de diverses substances toxiques [13].

Charbon actif en grains (CAG)

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique, est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG dont la granulométrie est de l'ordre de 0,5- 4mm. L'efficacité de ce type de charbon dépend de sa propre nature et des caractéristiques du micropolluant considéré [38].

I.3.4 Structure du charbon actif

Structure physique

Les charbons actifs se présentent sous forme d'association aléatoire de plans de carbone donnant une structure poreuse pouvant contenir quelques hétéro-éléments (hydrogène, oxygène, soufre...). Les charbons actifs, matériaux carbonés, ne possèdent pas l'arrangement hexagonal du graphite ; en effet, le fait que l'ordre à longue distance ne soit pas respecté et l'écartement des plans soit désorienté et désordonné confère aux charbons actifs la structure de type turbostratique (figure I.3) [39]. Cette structure peut être de nature amorphe, cristalline ou partiellement cristallisée [16].

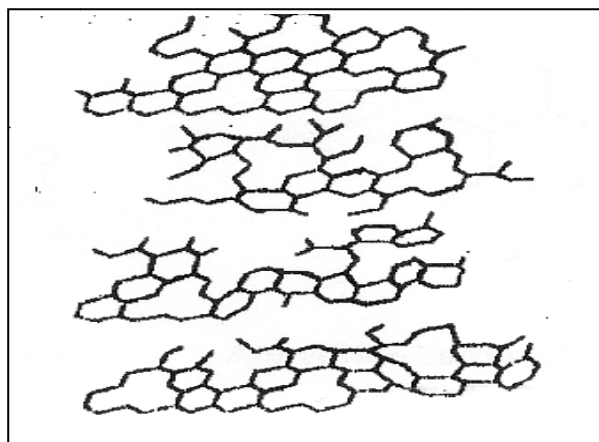


Figure I.3 : Structure de type turbostratique [39]

La structure du charbon actif contient aussi un certain nombre d'hétéroatome, qui par combinaison C-O-H en surface du matériau, forment des groupements fonctionnels connus de la chimie organique. Ces groupements se différencient selon le mode de préparation, ils peuvent être des phénols, des quinones, des lactones, des acides carboxyliques ou des peroxydes [40].

Texture poreuse

Les charbons actifs ont des textures très différentes les uns des autres. Celles-ci dépendent du choix du précurseur ainsi que des conditions de carbonisation et d'activation. L'arrangement des plans aromatiques au cours de deux étapes de fabrication est à la base de la formation de pores sous forme de fentes. L'analyse des études réalisées par microscopie électronique à transmission haute résolution a conduit à l'établissement d'un modèle représentant la micro-texture des charbons actifs [11]. Celle-ci se présente sous la forme de paquets de feuilles de papier froissées (Figure I.4).

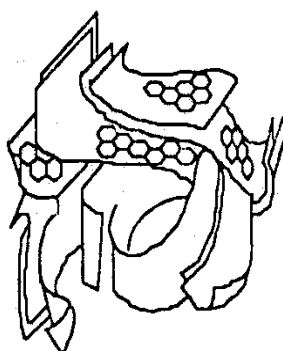


Figure I.4 : Schéma de la structure d'un charbon actif d'après A. Oberlin [36]

En fonction de leur taille, les pores sont classés en trois catégories. Ce choix arbitraire est lié aux divers types de propriétés conférées à l'adsorption par ces pores et aux techniques d'études utilisées [19].

Cette distribution de la taille des pores est mentionnée dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Répartition poreuse [16].

Pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Aire massique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	20-100	0,2-0,6	400-900
Mésopores	100-1000	0,02-0,1	20-70
Macropores	>1000	0,2-0,8	0,5-2

- Les micropores sont généralement responsables de la grande capacité d'adsorption des molécules de faible poids moléculaire.
- Les mésopores sont les pores d'accès dans les micropores.
- Les macropores jouent le rôle de couloirs de passage des molécules vers les mésopores.

I.3.5 Principales utilisations

Les charbons actifs sont employés :

- En traitement d'affinage des eaux industrielles de haute pureté. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui ont échappé à la dégradation biologique naturelle.
- Dans le traitement des eaux résiduaires industrielles, lorsque les substances indésirables présentes dans l'effluent ne sont pas biodégradables ou lorsque l'effluent contient des éléments toxiques interdisant l'emploi de techniques biologiques.
- En traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Le charbon fixe les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont, et permet ainsi l'élimination d'une grande proportion de la DCO résiduelle [41].

I.4 GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

La méthode des plans d'expériences, outil indispensable à toute étude faisant intervenir plusieurs paramètres. Elle permet l'étude de plusieurs facteurs tout en maintenant le nombre d'essais à des hauteurs raisonnables [42]. Et ce, par la construction d'un modèle mathématique.

Il a été constaté que la méthode des plans d'expériences est au moins trois à quatre fois plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision [43].

Plan factoriel complet à deux niveaux

Le plan d'expériences le plus utilisé est le plan factoriel complet à deux niveaux noté 2^n ; "n" représente le nombre de facteurs à étudier, le chiffre "2" signifie que chaque facteur prend deux niveaux. Un niveau bas qui désigne la borne inférieure retenue par l'expérimentateur et un niveau haut, désignant la borne supérieure.

Modèle associé aux plans d'expériences

Le traitement des résultats par la méthode de Yates [44] conduit à l'obtention d'un modèle mathématique représenté par un polynôme de premier degré par rapport à chacun des facteurs. Dans le cas où le plan factoriel complet est 2^4 , l'expérimentateur réalise 16 essais. La réponse mesurée «Y» peut s'exprimer sous la forme :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 \quad (I.14)$$

Y : Réponse du phénomène étudié.

X_i : Variable réduite du paramètre i (i = 1, 2, 3, 4).

a_0 : Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses.

a_i : Coefficient du paramètre i (i = 1, 2, 3, 4).

a_{12} , a_{13} , a_{14} , a_{23} , a_{24} et a_{34} : Coefficients représentant les effets d'interaction de deux paramètres.

a_{123} , a_{124} , a_{134} et a_{234} : Coefficients représentant les effets d'interaction de trois paramètres.

a_{1234} : Coefficients représentant l'effet de l'interaction de quatre paramètres.

Le calcul des effets se fait à partir de la formule suivante :

$$a_i = \frac{1}{n} \cdot X^t \cdot Y_i \quad (I.15)$$

Avec

n : Le nombre des essais.

X^t : La matrice transposée.

À partir des valeurs des a_i et Y_i on peut donner une interprétation rigoureuse du phénomène et le modéliser.

Coordonnées réduites

La matrice d'expériences est fournie en coordonnées réduites indépendantes des dimensions. Le passage de la valeur réduite à la valeur réelle se fait selon la relation :

$$x = x_0 + X \cdot \Delta x \quad (I.16)$$

x représente la valeur réelle et x_0 la valeur réelle au centre du domaine. Cette dernière est donnée par la relation (I.17).

$$x_0 = \frac{x_{\min} + x_{\max}}{2}. \quad (I.17)$$

X : Valeur réduite, elle varie de -1 à $+1$.

Δx : Équivalent d'une unité réduite en unité réelle.

I.5 GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODE SIMPLEX

Il existe de nombreuses méthodes d'optimisation multivariées, parmi celles-ci, certaines sont depuis longtemps appliquées dans différents domaines afin d'améliorer la conception ainsi que les performances des systèmes. La méthode simplex, issue de la simplification de la technique EVOP (Evolutionary operation) est une méthode directe à variables multiples, efficace et évolutive. Initialement son but était de chercher des optimums de fonctions non linéaires [45] ; actuellement, elle est largement utilisée dans tous les procédés chimiques [46].

I.5.1 Principe de la méthode

En plus du point de base, la méthode simplex nécessite la réalisation de k expériences de façon à former une figure régulière, à $k+1$ sommets, appelée simplex. Les réponses en ces points (sommets) sont comparées afin de déterminer le plus mauvais point. Une nouvelle expérience est alors réalisée en un point situé à l'opposé de ce plus mauvais point ; ainsi le deuxième simplex est constitué. La même évolution est alors réalisée à partir du nouveau simplex et les itérations sont poursuivies jusqu'à l'optimum (figure I.5) [46].

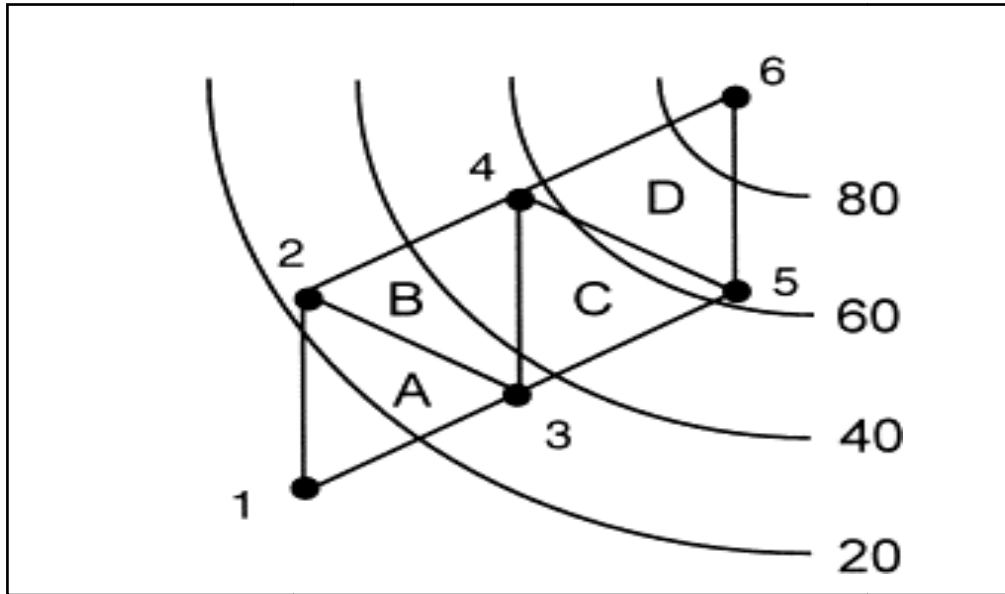


Figure I.5 : Principe de la méthode simplexe à deux dimensions
(A : simplex initial ; D : simplex final)

I.5.2 Construction du simplex initial

Simplex initial selon Spendley et al

Il existe plusieurs possibilités pour construire le simplex initial [47], la plus utilisée est celle de Spendley et al [48]. Le simplex initial est une figure régulière à $K+1$ sommets dans un espace à k dimensions, ce qui correspond à un triangle équilatéral à 3 sommets dans un espace à 2 dimensions. Les coordonnées des sommets sont données dans la matrice suivante :

Essai	X_{i1}	X_{i2}
0	0	0
1	p	q
2	q	p

Les valeurs des coefficients q et p , liées au nombre de variables k , sont données par les relations I.18 et I.19 :

$$p = \frac{1}{k\sqrt{2}} (\sqrt{k+1} + k - 1) \quad (\text{I.18})$$

$$q = \frac{1}{k\sqrt{2}} (\sqrt{k+1} - 1) \quad (\text{I.19})$$

Les coordonnées réelles des points du simplex sont déterminées par la relation suivante :

$$x_{ij} = x_{0,j} + X_{i,j} \cdot \Delta x_j \quad (\text{I.20})$$

k : Nombre de variables.

i : Point i du simplex (i varie de 0 à k).

j : Variable j (j varie de 1 à k).

$x_{0,j}$: Coordonnée réelle de la variable j du point central du repère.

Δx_j : Pas de variation de la variable j.

X_{ij} : Coordonnée réduite de la variable j au point i du simplex.

I.5.3 Evolution du simplex

Calcul des coordonnées du nouveau point

Une fois le simplex construit, les expériences sont réalisées et les essais sont triés en fonction de leurs réponses, on dénomme [46] :

- B le meilleur essai (the best) ;
- W le plus mauvais essai (the worst) ;
- N le second plus mauvais essai (next to the worst).

Rappelons que le nouveau simplex doit être établi après élimination du plus mauvais point du simplex précédent. La manière la plus simple de réaliser un essai dans la direction opposée au plus mauvais point, est de déterminer les coordonnées du point R, symétrique au plus mauvais.

Les coordonnées du point R sont obtenues à partir de la relation :

$$X_{R,J} = X_{B,J} + X_{N,J} - X_{W,J} \quad (\text{II.21})$$

I.6 TRAVAUX ANTÉRIEURS

Dans ce paragraphe, nous présenterons les travaux utilisant comme précurseur les matériaux lignocellulosiques (principalement les coques d'amande) ainsi que la synthèse des principales études relatives à l'adsorption de l'aniline sur divers supports adsorbants.

1) Travaux utilisant des matériaux lignocellulosiques

A.A.M. Daifullah et B.S. Girgis [49] ont préparé des charbons actifs à base de différents sous-produits agricoles (amande, pêche, olive) imprégnés par l'acide orthophosphorique (50 %) et carbonisés à 500°C pendant 2h. Ils ont remarqué que l'activation par H_3PO_4 développe la porosité par formation de mésopores et de micropores. Les caractéristiques des charbons élaborés sont portées dans le tableau I.3 :

Tableau I. 3 : Caractéristiques des charbons élaborés [49]

Paramètres	Coques d'amande	Noyaux d'olive	Noyaux de pêche
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	1279	848	1346
Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	1,011	0,632	0,935
Volume microporeux ($cm^3.g^{-1}$)	0,632	0,383	0,651
Volume mésoporeux ($cm^3.g^{-1}$)	0,379	0,249	0,283

Dans le but d'obtenir un charbon actif à grande capacité d'adsorption avec le moindre coût possible, C.A. Toles et al [50] ont traité des coques d'amande par activation à la vapeur d'eau et par le CO₂ en faisant varier la durée d'activation de 2 à 4h et la température de pyrolyse de 700 à 800 °C. Les charbons obtenus, d'aires spécifiques allant de 197 à 673 m².g⁻¹, ont été utilisés pour adsorber le benzène et d'autres molécules organiques. Il ressort des résultats, que les échantillons activés pendant 4 h présentent la capacité d'adsorption la plus élevée ; alors qu'un faible coût de production a été estimé pour des échantillons activés à la vapeur pendant 2h.

L'influence du traitement thermique sur la densité et la résistance mécanique du charbon actif a été étudiée par A. Marcilla et al [51]. Ils ont fabriqué des charbons actifs à base de coques d'amande par deux étapes de traitement thermique en carbonisant le matériau de base à 400 °C pendant 1h, puis le transportant vers des zones de température élevée jusqu'à 850°C en faisant varier la loi de chauffe ; l'activation par le CO₂ a été menée à 780 °C. Les auteurs ont observé que la diminution de la densité (liée à l'augmentation de la taille des particules), s'accompagne d'une baisse de la résistance mécanique. L'échantillon obtenu à la température intermédiaire de 400° C, est plus dense que les autres échantillons.

Une étude réalisée par R.R. Bansode et al [52] traite de la fabrication de charbon actif à partir de coques d'amande et de coques de pécan par des méthodes d'activation physique (CO₂, vapeur d'eau) et chimique (50% en masse de H₃PO₄). Les caractéristiques des charbons traités sont mentionnées sur le tableau I.4.

Tableau I.4 : Caractéristiques des charbons traités [52]

	Coques d'amande		Coques de pécan	
	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taux de cendre (%)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taux de cendre (%)
Activation chimique	1340	3,35	902	1,42
Activation au CO ₂	—	—	435	6
Activation à la vapeur d'eau.	—	—	917	5,53

2) Travaux antérieurs relatifs à l'adsorption de l'aniline

F. villacanas et al [53] ont modifié deux charbons actifs commerciaux par traitement chimique (HNO₃) et physique pendant 1h, les charbons présentant des surfaces spécifiques variant de 883 à 1317 m².g⁻¹ et des volumes poreux de 0,33 à 0,40 cm³.g⁻¹, ont été testés dans l'adsorption de trois molécules organiques.

Il a été observé que la quantité adsorbée augmente selon l'ordre suivant : nitrobenzène > aniline > phénol, et elle est d'autant plus importante que le volume poreux est grand.

De sa part Krisztina Laszlo [54], a étudié l'adsorption du phénol et l'aniline sur des charbons actifs possédant des surfaces spécifiques allant de 1200 à 1500 m².g⁻¹. Il ressort de l'étude que la capacité des charbons d'adsorber l'aniline croît avec l'augmentation du pH. Par ailleurs, l'aniline est moins adsorbée que le phénol.

L'étude menée par O. Duman et E. Ayranci [55], concernant l'adsorption de l'aniline et ses dérivées sur un tissu carboné, a mis en évidence que la cinétique d'adsorption est de premier ordre, et la quantité adsorbée de l'aniline et ses dérivées diminue lorsqu'on passe du milieu basique (0,1M NaOH) au milieu acide (1M H₂SO₄), elle est maximale dans l'eau. L'isotherme d'adsorption à 30 °C est mieux représentée par le modèle de Freundlich.

Dans une autre étude, K. Laszlo et al [56] se sont intéressés à l'influence du pH sur l'adsorption du phénol et l'aniline par un charbon actif granulaire préparé à base de Poly (éthylenterephthalate) activé physiquement. La surface spécifique et le volume poreux du charbon sont $1750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $0,85 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivement. Il a été constaté qu'avec la hausse du pH, la quantité d'aniline adsorbée augmente, pour le phénol le maximum d'adsorption est obtenu à $\text{pH} = 8$. A haute température et à pH acide l'aniline est relarguée par l'adsorbant.

Deux résines polymères (LS-2, XAD-4) de surfaces spécifiques égales à 506 et $880 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement, ont été investies par Cai. Jiang et al [57] dans l'adsorption de l'aniline et le 4-méthylaniline. Ils ont montré que la capacité de la résine LS-2 d'adsorber les deux aromatiques est supérieure à celle de la XAD-4. Le résultat a été attribué à la surface microporeuse du LS-2 qui constitue environ 30% de l'aire spécifique totale de cet adsorbant.

Dans l'étude de D. M. Nevskaya et al [58] des charbons actifs ont été traités par voie chimique aux acides HCl (10%) et H_2F_2 , et thermiquement à $11730 \text{ }^\circ\text{K}$ pendant 1h sous un courant d'hélium de $100 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. Les aires spécifiques s'étendent de 306 à $1080 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Il résulte de l'étude que l'aniline est mieux adsorbée que le phénol par le charbon non traité ; l'inverse a été observé avec les charbons traités. Par ailleurs, les auteurs ont montré que les valeurs des constantes du modèle de Freundlich augmentent avec l'accroissement de l'aire spécifique.

Yanhe Han et al [1] ont examiné une résine à base de poly- acrylonitrile de surface spécifique $1335 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ dans l'adsorption et l'électrosorption de l'aniline. Ils ont trouvé que les résultats expérimentaux suivent une cinétique de premier ordre et que la polarisation électrochimique améliore la capacité d'adsorption et accélère la cinétique.

W. Zhang et al [59] ont étudié l'adsorption du phénol/aniline et d'autres molécules organiques sur un adsorbant non-polaire (NDA-100) dont l'aire spécifique est de $1225 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Il s'est avéré que la capacité d'adsorption de l'aniline est grande par rapport à celles des autres molécules ; ce résultat a été attribué à la grande densité électronique. Par ailleurs, l'affinité des trois molécules vis-à-vis de (NDA-100) baisse avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

Parallèlement, les mêmes auteurs [60] ont entamé l'étude de l'adsorption du phénol/aniline sur trois adsorbants non- polaires (NDA-100, NDA-16, NDA-1800) d'aires spécifiques et de volume microporeux s'étendant respectivement, de 802 à $1225 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de $0,053$ à $0,336 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ils ont observé que la quantité d'aniline fixée par les trois adsorbants est plus importante que celle du phénol même avec le système binaire phénol / aniline.

CHAPITRE II

OPTIMISATION DE LA FABRICATION D'UN CHARBON ACTIF. CARACTÉRISATION DU PRODUIT ÉLABORÉ

CHAPITRE II

OPTIMISATION DE LA FABRICATION D'UN CHARBON ACTIF. CARACTÉRISATION DU PRODUIT ÉLABORÉ

II.1 INTRODUCTION

Comme il est toujours confronté au problème difficile de l'organisation de ses essais, l'expérimentateur est amené à utiliser la meilleure stratégie qui conduirait le plus rapidement possible aux résultats espérés, avec la meilleure précision.

La méthode des plans d'expériences répond à ce genre de problèmes. Elle permet d'aboutir au maximum d'informations et d'efficacité avec le minimum d'essais expérimentaux. Cette technique consiste en la construction d'un modèle qui permet de fournir la direction de l'optimum. Si ce dernier ne se situe pas dans le domaine d'étude et qu'on veuille le positionner, il serait particulièrement judicieux de faire appel à d'autres méthodes d'optimisation telle que la méthode simplex.

Pour trouver les conditions optimales d'obtention d'un charbon, et rechercher une relation liant ces conditions aux taux d'adsorption de l'hydrocarbure aromatique considéré, nous avons choisi deux techniques d'expérimentation : la méthode des plans d'expériences qui nous permettra de cerner la zone maximale de rendement, et la méthode simplex qui nous mènera à la détermination des conditions optimales de fabrication du charbon actif.

La caractérisation du charbon élaboré de manière optimale complètera ce chapitre.

II.2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.2.1 Matériels

Précurseur

Dans le but d'obtenir un support adsorbant efficace et peu coûteux, nous avons été amenés à fabriquer un charbon actif à base de coques d'amande (*amygdalus*).

De ce matériau lignocellulosique, on peut produire un charbon actif dont l'efficacité d'adsorber certains polluants organiques a été démontrée [49,61]. Le choix de ce déchet végétal, peu coûteux, nous a été aussi dicté par sa disponibilité en Algérie. La coque ou l'endocarpe est de forme ovale et de grosseur variable. Sa masse varie en fonction de la variété et des effets de l'environnement, en général elle représente environ 50 % de la masse totale du fruit [61,62].

Agent chimique d'activation

Nous avons choisi comme agent activant l'acide chlorhydrique HCl. Ce choix a été fait sur la base de quelques essais préliminaires réalisés avec différents agents chimiques (H_2SO_4 , HNO_3 et HCl).

II.2.2 Méthodes

Préparation préliminaire du précurseur

Une fois débarrassées des amandes, les coques sont lavées et séchées à l'air ambiant puis à l'étuve réglée à 120°C . Elles sont ensuite stockées à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

Activation chimique

Le traitement des coques d'amande à l'acide chlorhydrique a été réalisé dans un réacteur agité de 500 ml (figure II.1), muni d'un réfrigérant afin d'éviter toute variation de la concentration de la solution d'acide. La durée d'activation est comptabilisée à partir de l'instant où la température de la suspension atteint $100 \pm 2^\circ\text{C}$.

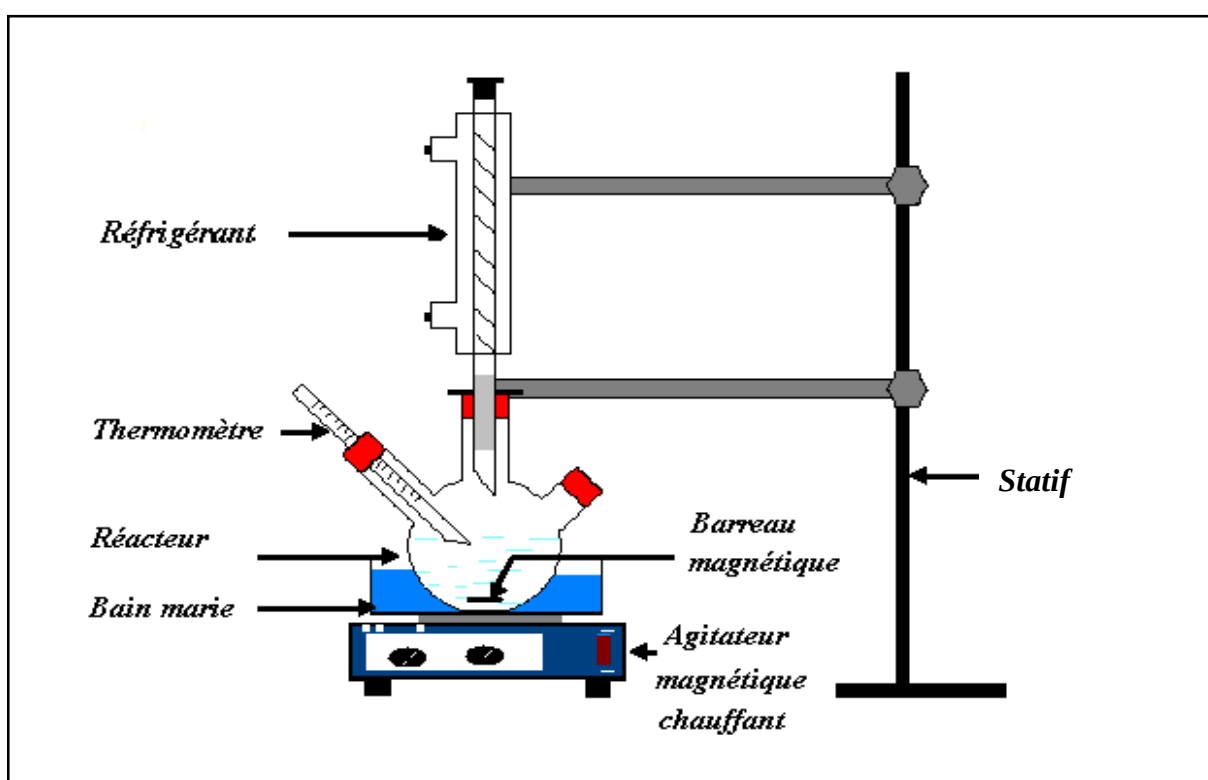


Figure II.1 : Dispositif expérimental de l'activation des coques d'amande

Carbonisation

Après leur traitement chimique les coques sont directement carbonisées dans un four électrique (figure II.2) équipé d'un programmeur régulateur de température selon une loi de chauffe de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, puis refroidies progressivement jusqu'à température ambiante. Les échantillons carbonisés sont lavés à l'eau distillée bouillante jusqu'à disparition des traces d'acide, puis séchés

dans une étuve réglée à 105°C. Après broyage et tamisage particules de diamètre inférieur à 200 µm sont retenues et stockées hermétiquement fermés.

des échantillons, les dans des flacons

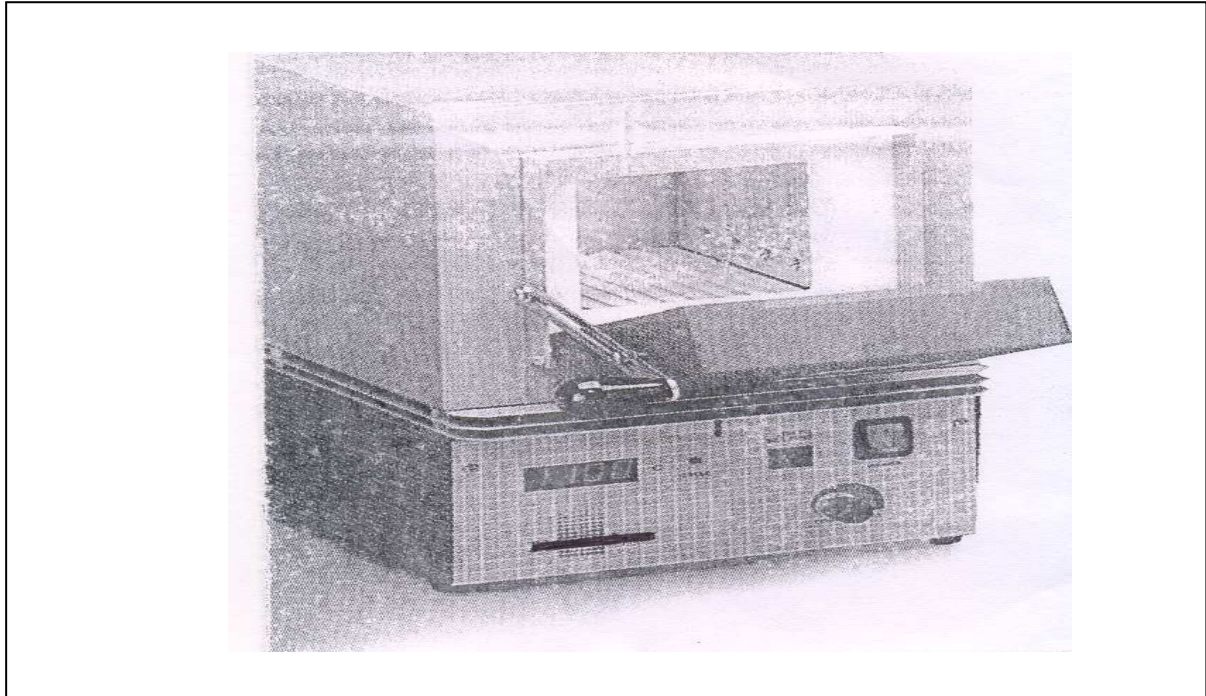


Figure II.2 : Schéma du four électrique

II.3 OPTIMISATION DE LA FABRICATION D'UN CHARBON ACTIF

Le charbon optimal auquel nous voulons aboutir, étant destiné au traitement des eaux polluées par l'aniline, nous avons été amenés à réaliser pour chaque charbon élaboré un essai d'adsorption en mode batch selon le protocole expérimental suivant :

100 ml de solution aqueuse d'aniline (100 mg.L^{-1}) sont agités (300 tr.min^{-1}) avec le charbon actif (1 g.L^{-1}) pendant 60 min. La température opératoire a été fixée à $19 \pm 1^\circ\text{C}$. Le filtrat récupéré est analysé par spectrophotométrie à 230 nm (appareil, type SAFAS, EASYPEC II 320 D). Le pourcentage d'adsorption de l'aniline est calculé à l'aide de la relation (II.1).

$$\% \text{ d'adsorption} = 100 (C_0 - C_t) / C_0 \quad (\text{II.1})$$

Avec

C_0 : concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

C_t : concentration résiduelle de la solution au temps t (mg.L^{-1}).

Rappelons que dans ce cas, C_0 a été fixée à 100 mg.L^{-1} .

II.3.1 OPTIMISATION PAR LA MÉTHODE DES PLANS D'EXPÉRIENCES

II.3.1.1 Technique d'expérimentation

A la lumière des études antérieures traitant de l'adsorption sur charbon actif issu de dérivés lignocellulosiques [63, 64, 65], quatre facteurs relatifs à l'activation chimique et à la carbonisation des coques d'amande ont été retenus en vue de leur optimisation.

Ce sont :

- La concentration de l'agent activant ;
- La durée du traitement chimique ;
- La température et la durée de carbonisation.

L'étude a été conduite selon un plan factoriel complet à deux niveaux. Les points expérimentaux ont pour coordonnées les niveaux inférieurs et les niveaux supérieurs des paramètres à étudier. Les facteurs ainsi que leurs domaines d'étude sont regroupés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Domaine d'étude des paramètres

Paramètres	Notation	Niveau inférieur	Niveau supérieur
Température de carbonisation (°C)	X_1	700	800
Durée de carbonisation (h)	X_2	1	2
Concentration de l'agent activant (% mass)	X_3	10	20
Durée d'activation (h)	X_4	2	3

II.3.1.2 Planification des essais d'adsorption

En fonction de la combinaison des paramètres d'activation et de carbonisation, la planification des essais d'adsorption selon le plan factoriel 2^4 nous permettra d'obtenir 16 charbons différents. Les essais programmés et les taux d'adsorption de l'aniline par les charbons élaborés sont consignés dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Essais d'adsorption planifiés

Essai N°	X_1	X_2	X_3	X_4	Taux d'adsorption (%)
1	-1	-1	-1	-1	43,96
2	1	-1	-1	-1	57,81
3	-1	1	-1	-1	39,07
4	1	1	-1	-1	76,95
5	-1	-1	1	-1	52,11
6	1	-1	1	-1	64,12
7	-1	1	1	-1	49,97
8	1	1	1	-1	79,92
9	-1	-1	-1	1	27,04
10	1	-1	-1	1	48,44
11	-1	1	-1	1	42,25
12	1	1	-1	1	47,22
13	-1	-1	1	1	54,99
14	1	-1	1	1	76,95
15	-1	1	1	1	64,12

16	1	1	1	1	77,97
----	---	---	---	---	-------

II.3.1.3 Analyse et discussion des résultats

1) Modèle général

Afin de déterminer l'influence des variables principales et de leurs interactions, les données ont été statistiquement traitées en employant le logiciel MODDE6.0.

Le plan factoriel 2^4 conduit à une matrice de 16 équations à 16 inconnues. L'équation mathématique obtenue est :

$$Y = 56,4306 + 9,74187X_1 + 3,25312X_2 + 8,58812X_3 - 1,55813X_4 + 1,08937X_1X_2 - 0,0206226X_1X_3 - 1,96938X_1X_4 - 0,276875X_2X_3 - 0,235626X_2X_4 + 5,04688X_3X_4 + 0,139373X_1X_2X_3 - 4,15688X_1X_2X_4 + 1,20063X_1X_3X_4 - 0,203127X_2X_3X_4 + 0,900625X_1X_2X_3X_4. \quad (II.2)$$

Cette équation peut être simplifiée.

2) Simplification du modèle établi

Pour juger de l'importance de chaque paramètre nous avons utilisé une méthode de régression ascendante (technique Forward) [66], en partant du terme constant et on ajoutant les autres un par un, de la manière suivante : on ajoute en premier le terme qui diminue le plus la somme des carrés des résidus. Puis on additionne un deuxième au modèle en utilisant le même critère ; et ainsi de suite jusqu'au dernier terme. À chaque étape, on réexamine les indicateurs statistiques de la méthode, c'est à dire R^2 , $R^2_{\text{Ajusté}}$ et la probabilité (p) qu'un coefficient soit non significatif.

Les indicateurs statistiques sont donnés par les relations II.3 et II.4 :

$$R^2 = \frac{SS - SS_{\text{résidus}}}{SS} \quad (II.3)$$

$$R^2_{\text{Ajusté}} = \frac{MS - MS_{\text{résidus}}}{MS} \quad (II.4)$$

$$SS_{\text{résidus}} = \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (II.5)$$

Avec

Y_i : Réponses mesurées.

$\hat{Y}_i$: Réponses calculées par le modèle.

SS : La somme des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne.

$$MS = \frac{SS}{Dl}.$$

Dl : Degré de liberté.

À ce niveau, il faut préciser que la réponse (Y) représente le taux d'adsorption.

Pour que le modèle postulé soit plus proche du modèle réel, l'ajout des termes se fait avec discernement et en prenant en compte les impératifs de l'étude. L'application de la technique de régression ascendante aux résultats des essais programmés conduit à l'obtention de deux modèles (tableau II.3).

Tableau II.3 : Effet des paramètres et de leurs interactions.

Modèle N°1			Modèle N°2		
Y	Coefficients	p	Y	Coefficients	p
Constante	56,4306	4,82405e ⁻⁹	Constante	56,4306	1,3192e ⁻¹⁰
X ₁	9,74187	2,99243e ⁻⁵	X ₁	9,74187	4,67772e ⁻⁶
X ₂	3,25313	0,0049609	X ₂	3,25312	0,00210708
X ₃	8,58813	5,53874e ⁻⁵	X ₃	8,58813	9,78341e ⁻⁶
X ₄	-1,55812	0,0706051	X ₄	-1,55813	0,0485522
X ₁ *X ₂	1,08937	0,1701840	X ₁ *X ₂	1,08937	0,1351170
X ₁ *X ₄	-1,96938	0,0339859	X ₁ *X ₄	-1,96938	0,0205820
X ₂ *X ₃	-0,27688	0,7008320	X ₂ *X ₄	-0,23563	0,7217530
X ₂ *X ₄	-0,23562	0,7431600	X ₃ *X ₄	5,04688	0,0002040
X ₃ *X ₄	5,04687	0,0007007	X ₁ *X ₂ *X ₄	-4,15688	0,0005884
X ₁ *X ₂ *X ₄	-4,15687	0,0017008	R ² =0,990, R ² _{Ajusté} = 0,974		
R ² =0,990, R ² _{Ajusté} =0,970					

Critères de choix du modèle

La technique Forward permet de trouver des sous modèles, le choix entre eux se fait par différents critères [67]. Une des façons les plus utilisées [68] repose sur les critères suivants :

- Le R² qui permet d'évaluer le degré d'adéquation du modèle se révèle le plus utilisé; cependant , il augmente de façon monotone avec l'introduction de nouvelles variables même si celles-ci sont peu corrélées avec la variable expliquée.
- Pour parer à cet inconvénient, on utilise le R² ajusté. Le modèle pour lequel R² ajusté est le plus grand sera retenu.
- Le seuil de signification des paramètres principaux est fixé à p = 0,05.

Modèle retenu

Les résultats obtenus indiquent que la température de carbonisation (X₁) et la concentration de l'agent activant (X₃) sont les paramètres les plus influents avec une probabilité de l'ordre de 10⁻⁶.

Remarquons aussi que l'introduction de l'interaction X₂*X₃ dans le modèle masquera le pouvoir explicatif de la durée d'activation X₄. En effet, l'ajout de ce paramètre en premier va accroître le R²_{Aj} avec p = 0,048, alors que l'introduction ultérieure de X₂*X₃ affaiblira l'effet de X₄ (p = 0,07).

L'interaction X₂*X₄ expliquant significativement le taux d'adsorption (Y) à une étape donnée, devient non significative suite à l'introduction de l'interaction X₁*X₂*X₄ à une étape ultérieure. Ceci est dû au fait que la température et les durées de carbonisation et d'activation sont fortement corrélées entre elles.

Comme le critère de sélection des paramètres influents ne peut être purement mathématique, nous avons décidé de conserver l'interaction liée au temps d'activation (X₂*X₄) même si elle est la moins significative (p = 0,72).

Le modèle N°2 dont les indicateurs statistiques sont meilleurs, résume bien les résultats expérimentaux. L'équation générale (II.2) se réduit à :

$$Y = 56,431 + 9,742X_1 + 3,253X_2 + 8,588X_3 - 1,558X_4 + 1,089X_1X_2 - 1,969X_1X_4 - 0,236X_2X_4 + 5,047X_3X_4 - 4,157X_1X_2X_4. \quad (\text{II.6})$$

3) Evaluation de la qualité du modèle simplifié

🚩 Analyse des variances

Afin d'extraire plus d'informations sur les paramètres étudiés après modélisation, nous avons opté pour l'analyse des variances [69]. Cette étape concerne l'évaluation de la qualité du modèle postulé, ainsi que la vérification de sa pertinence. Les effets des paramètres et de leurs interactions sur le taux d'adsorption, ont été traités par cette analyse. Les résultats sont donnés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Analyse des variances pour le taux d'adsorption (Table ANOVA)

Taux d'adsorption (Y)	DI	SS	Variance (MS)	F	p	SD
Total	16	54661,6	3416,35			
Constante	1	50950,6	50950,6			
Réponses mesurées corrigées de la moyenne ($Y_i - \bar{Y}$)	15	3710,91	247,394			
Modèle corrigé de la moyenne ($Y'_i - \bar{Y}$)	9	3672,66	408,074	64,0178	0,000	
Résidus	6	38,2463	6,37438			2,52475
$R^2 = 0,990, R^2_{\text{Ajusté}} = 0,974, Q^2 = 0,927$						

Avec

$\bar{Y}$: Moyenne des réponses mesurées.

$$\bar{Y} = \sum \frac{Y_i}{n}. \quad (\text{II.7})$$

F est la valeur de distribution.

$$F = \frac{MS_{\text{modèle}}}{MS_{\text{résidus}}} \quad (\text{II.8})$$

SD : Erreur standard.

Tests statistiques

Les indicateurs statistiques R^2 et $R^2_{\text{Ajusté}}$ sont donnés par les relations II.3 et II.4 et le Q^2 est calculé à l'aide de la relation II.9.

$$Q^2 = \frac{SS - \sum_i \frac{(Y_i - Y'_i)^2}{(1 - h_i)^2}}{SS} \quad (\text{II.9})$$

Où

h_i est le $i^{\text{ème}}$ élément de la diagonale de la matrice suivante :

$$X \cdot (X' \cdot X)^{-1} \cdot X' \quad (\text{II.10})$$

X est la matrice d'expérience.

Des résultats des tests statistiques nous retiendrons que :

- Les valeurs élevées des rapports R^2 (0,990) et $R^2_{\text{Ajusté}}$ (0,974) montrent que le modèle (équation II.6) est bon.
- Le pouvoir prédictif donné par le coefficient Q^2 (0,927) indique que le modèle choisi présente une bonne aptitude de prédiction.
- La valeur de p très proche de (0.000) correspond à une forte probabilité que le modèle soit bien ajusté.
- Les tests statistiques utilisant les résultats de l'analyse des variances, traduisent la validité du modèle choisi.

Analyse des résidus

La méthode de la variance utilise des carrés, les signes sont donc perdus et les comparaisons sont parfois malaisées. Pour extraire l'information encore contenue dans les réponses après modélisation, nous procéderons à l'analyse des résidus [69].

Il s'agit de regarder comment les résidus se répartissent en fonction des réponses prévues par le modèle ; si l'analyse fait apparaître des dispositions remarquables, l'hypothèse du modèle du premier degré est abandonnée. Il faut alors passer à un modèle du deuxième degré.

Sur la figure II.3 les valeurs des résidus sont portées en fonction des rendements d'élimination de l'aniline calculés à l'aide du modèle.

Nous remarquons que la dispersion des résidus ne présente pas vraiment de tendance particulière ; les points semblent répartis au hasard. On considère qu'il n'y a plus d'information à extraire des données ; le modèle que nous avons choisi est donc bien adéquat.

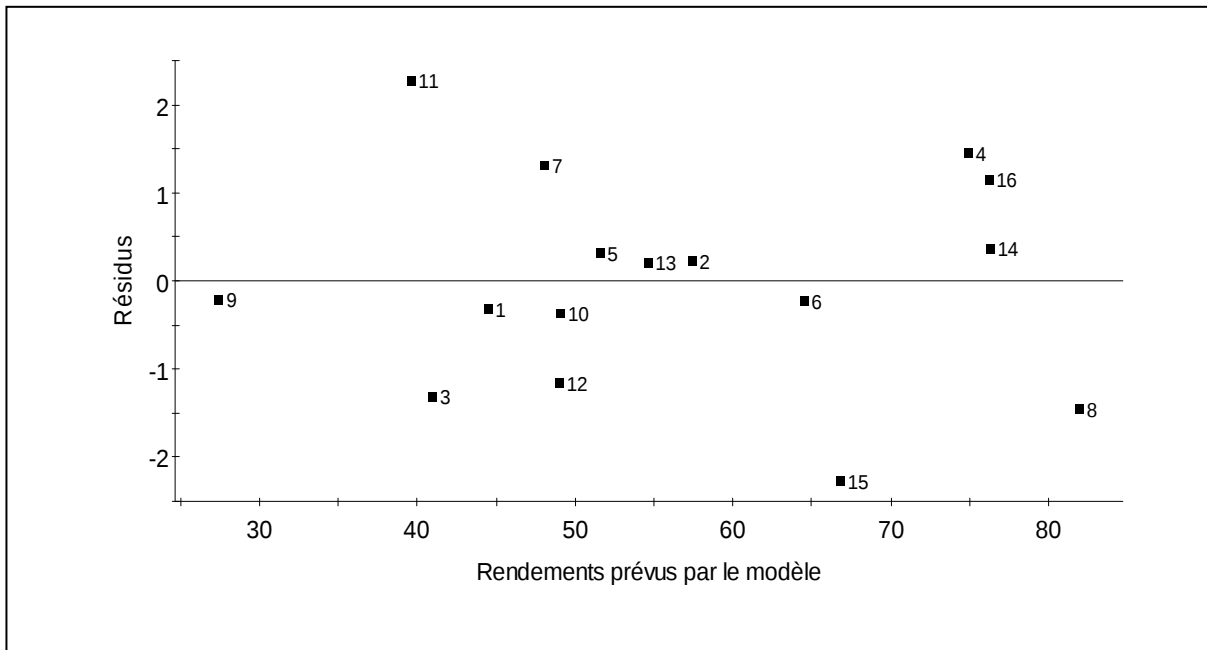


Figure II.3 : La répartition des résidus en fonction des rendements prévus par le modèle

Figure II.3 : La répartition des résidus en fonction des rendements prévus par le modèle

4) Examen des effets des paramètres et des interactions du modèle simplifié

La figure II.4 rassemble les coefficients représentant les effets des quatre paramètres et de leurs interactions significatives.

Nous constatons que tous les facteurs principaux, excepté la durée d'activation chimique (X_4), ont un effet positif sur le rendement d'adsorption de l'aniline. En outre, nous observons que l'effet de la température de carbonisation (X_1) et celui de la concentration de HCl (X_3) sont les plus importants. Par ailleurs, on note que les interactions $X_1 \times X_2$ et particulièrement $X_2 \times X_4$ sont les moins significatives.

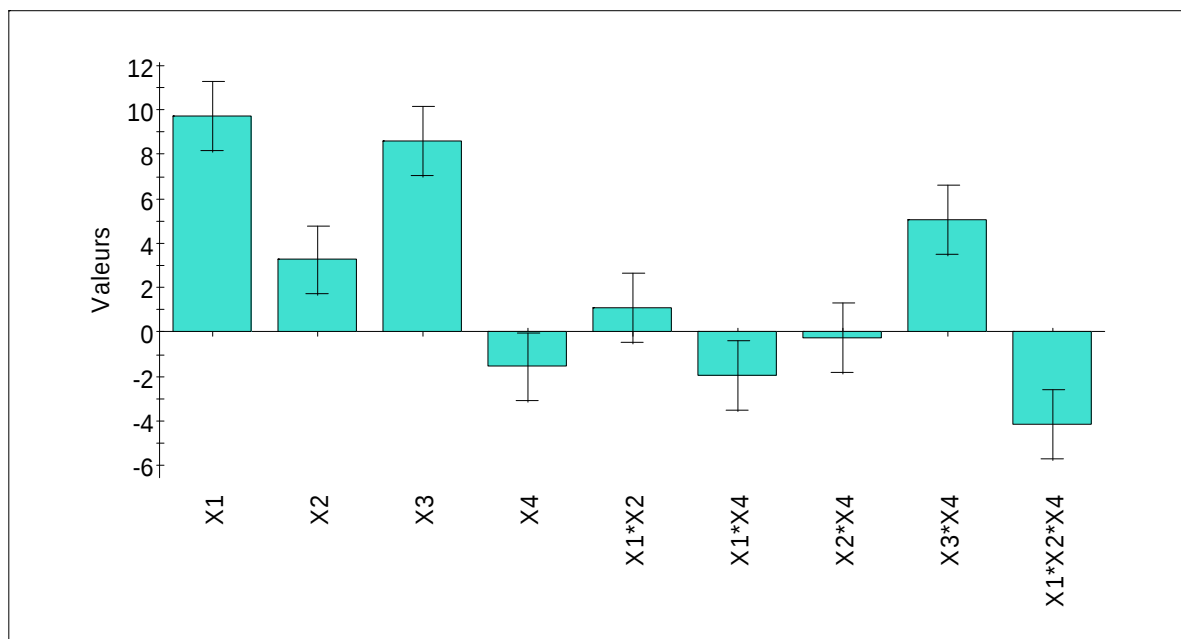


Figure II.4 : Effets des facteurs et des interactions du modèle simplifié (modèle N°2)

La figure II.5 où nous avons représenté le % d'adsorption en fonction de la durée d'activation (X_4) montre qu'à concentration élevée de l'agent activant (X_3), l'interaction la plus significative $X_3 \times X_4$ présente un effet positif sur le taux d'adsorption. Par ailleurs, l'augmentation de la durée d'activation est défavorable au taux d'adsorption, lorsque (X_3) est à son niveau bas.

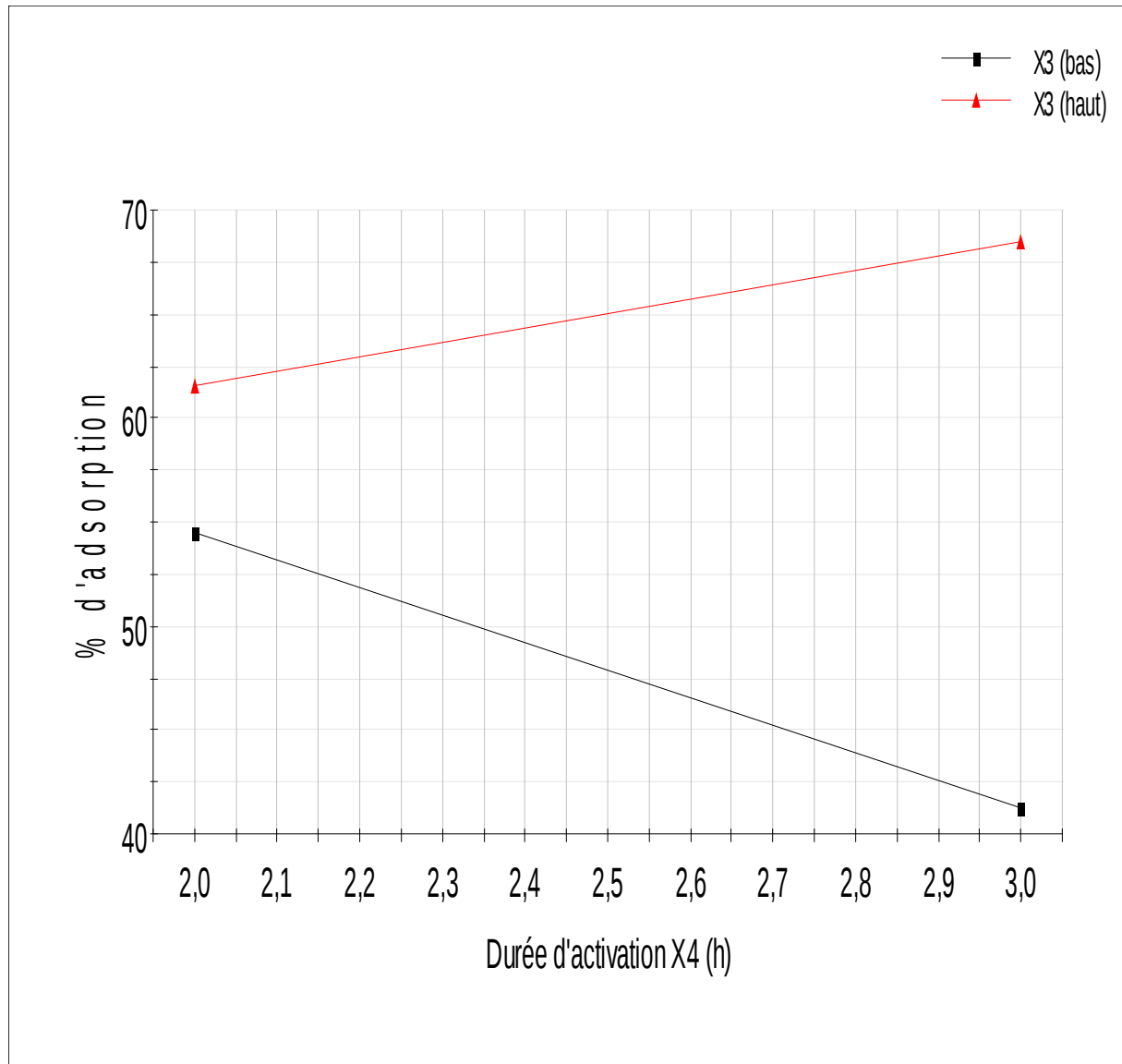


Figure II.5 : Effet de l'interaction $X_3 \times X_4$
 X_3 : la concentration de HCl

La figure II.6 représente le cas où la durée d'activation (X_4) est combinée à la température (X_1) et au temps de carbonisation (X_2). Nous remarquons que l'effet de (X_4) est négatif lorsqu'il est conjugué à celui de X_1 et X_2 et que ces derniers sont au même niveau. Le contraire est observé quand la température et la durée de carbonisation sont de niveaux différents.

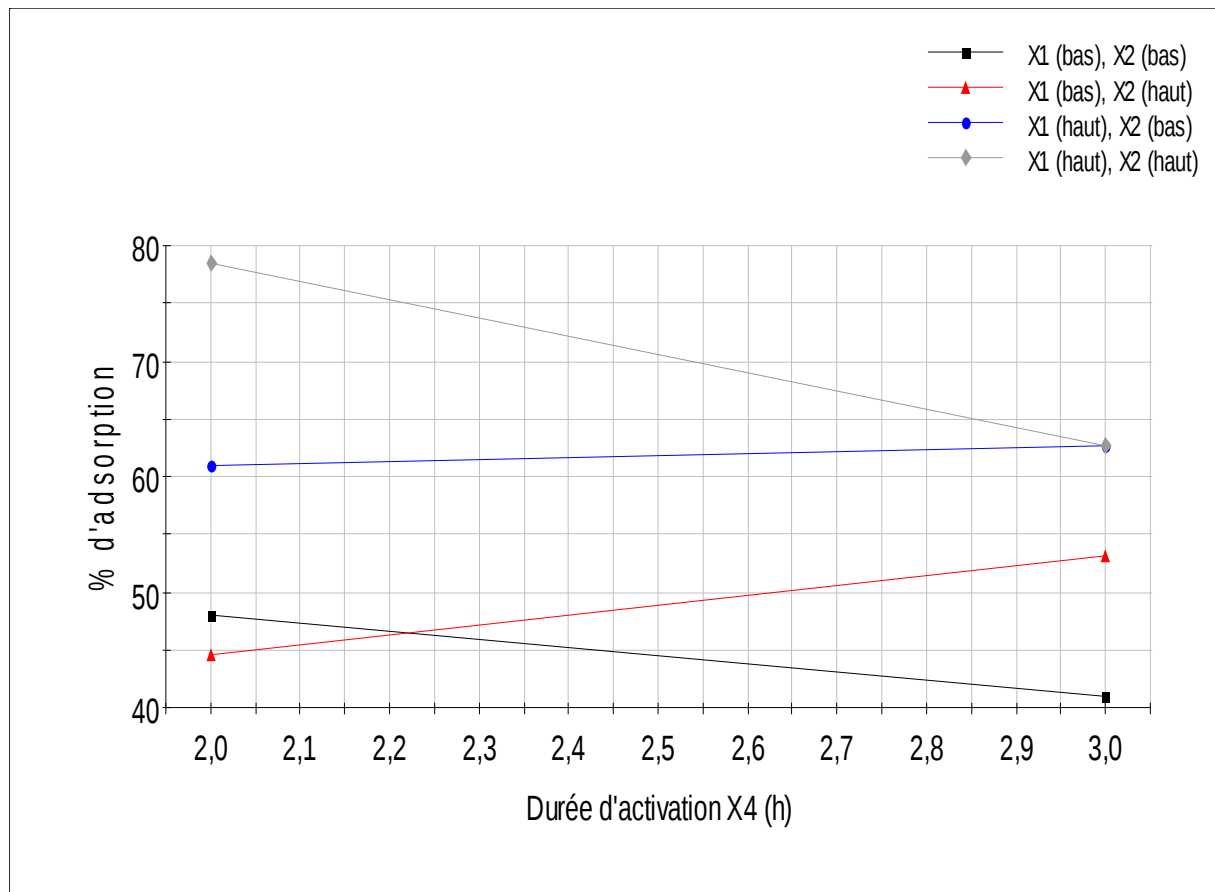


Figure II.6 : Effet de l'interaction $X_1 \cdot X_2 \cdot X_4$

5) Vérification de la validité du modèle simplifié

Pour vérifier la validité du modèle dans le domaine d'étude et son extension hors domaine, nous avons testé quelques échantillons de charbon préparés dans des conditions situées dans le domaine étudié et en dehors de ce dernier.

Les écarts des résultats expérimentaux par rapports aux valeurs calculées à partir du modèle réduit (modèle N°2), sont déterminés à l'aide de la relation (II.11).

$$E(\%) = \left(\frac{|R_{théo} - R_{exp}|}{R_{max}} \right) \cdot 100 \quad (II.11)$$

Où

$R_{théo}$: Rendement d'adsorption calculé à l'aide du modèle réduit.

R_{exp} : Rendement d'adsorption expérimental.

R_{max} : Valeur maximale [$R_{théo}$, R_{exp}].

Dans le domaine d'étude

Les conditions de préparation des deux charbons testés pour vérifier la validité du modèle réduit dans le domaine étudié, sont regroupées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Conditions de préparation des charbons dans le domaine étudié

Paramètres	Essai 1	Essai 2
------------	---------	---------

	Valeur réelle	Valeur réduite	Valeur réelle	Valeur réduite
X ₁ (°C)	750	0	750	0
X ₂ (h)	1,5	0	2	+1
X ₃ (% massique)	15	0	12	-0,6
X ₄ (h)	2,5	0	2	-1

Les résultats des essais d'adsorption rassemblés dans le tableau II.6, indiquent que le modèle retenu représente bien les résultats expérimentaux dans le domaine étudié ; en effet l'écart entre les rendements expérimentaux et ceux donnés par le modèle est inférieur à 5 %. Notons que l'écart de l'essai 1 dont les conditions se situent au centre du domaine, prouve qu'il n'y a pas un manque d'ajustement (lack of fit), ce qui traduit que le modèle choisi ne diffère pas du modèle réel.

Tableau II.6 : Rendements expérimentaux et théoriques dans le domaine étudié

Essai d'adsorption	Essai 1	Essai 2
R _{exp} (%)	56,38	57,40
R _{théo} (%)	56,43	59,35
E (%)	0,089	3,29

Hors domaine d'étude

Les conditions de préparation des deux charbons élaborés pour vérifier la validité du modèle réduit hors domaine d'étude sont regroupées dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Conditions de préparation des charbons hors domaine d'étude

Paramètres	Essai 1		Essai 2	
	Valeur réelle	Valeur réduite	Valeur réelle	Valeur réduite
X ₁ (°C)	700	-1	800	+1
X ₂ (h)	2,5	+2	1	-1
X ₃ (% massique)	10	-1	5	-2
X ₄ (h)	3,5	+2	2	-1

Les résultats des essais d'adsorption groupés dans le tableau II.8 montrent que l'application du modèle hors domaine d'étude n'est pas réalisable. Dans ce cas l'écart dépasse 5%.

Tableau II.8 : Rendements expérimentaux et théoriques hors domaine d'étude

Essai d'adsorption	Essai 1	Essai 2
R _{exp} (%)	40,09	49,26
R _{théo} (%)	48,84	53,88
E (%)	17,92	8,57

6) Exploitation du modèle simplifié

Recherche de la zone optimale

Afin de localiser la zone d'obtention des meilleurs rendements, nous avons fait appel à la méthode utilisant les courbes iso- réponses.

Les courbes iso- rendements, sont tracées à partir du modèle simplifié (équation II.6) en faisant varier à chaque fois deux variables tout en maintenant les rendements constants. Le modèle simplifié étant de la forme ($Y = X_1, X_2, X_3, X_4$), deux variables X_i et X_j seront choisies pour tracer les courbes iso- rendements; les deux autres seront maintenues constantes. On obtient une équation de la forme générale :

$$X_j = \frac{a + b.X_i + Y}{c + d.X_i} \quad (\text{II.12})$$

À rendement constant (Y), il est possible de tracer la courbe iso- rendement $X_j = f(X_i)$.

Nous présentons ci dessous le cas où $X_1 = f(X_3)$ et $X_2 = f(X_4)$. Les autres cas sont présentés en annexe. À ce niveau, il faut signaler que les courbes iso- rendements sont données sous forme d'abaques par le logiciel MODDE6.0.

Les paramètres d'activation et de carbonisation des cas retenus sont consignés dans le tableau II.9.

Tableau II.9 : Conditions opératoires des cas retenus

Cas retenus	Paramètres maintenus constants			
$X_1 = f(X_3)$	Durée de carbonisation X_2 (h)		Durée d'activation X_4 (h)	
	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite
Cas 1	1	-1	2	-1
Cas 2	2	+1	2	-1
Cas 3	2	+1	3	+1
$X_2 = f(X_4)$	Température de carbonisation X_1 (°C)		Concentration de HCl X_3 (% massique)	
	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite
	800	+1	20	+1

Courbe iso- rendement $X_1 = f(X_3)$:

Afin de déterminer le sens de variation du rendement ainsi que les conditions d'obtention du meilleur charbon dans le domaine d'étude. Nous avons fait varier la température de carbonisation X_1 en fonction de la concentration de l'agent activant X_3 étant donné qu'elles sont les plus influentes. Nous présentons trois cas.

Cas 1 :

Dans le cas où les durées de carbonisation (X_2) et d'activation (X_4) sont à leurs niveaux inférieurs. L'équation du modèle réduit (II.6) s'écrit :

$$Y = 54,499 + 6,465 X_1 + 3,541 X_3 \quad (\text{II.13})$$

D'où :

$$X_1 = \frac{Y - 54,499 - 3,541X_3}{6,465} \quad (\text{II.14})$$

L'évolution de la température de carbonisation en fonction de la concentration de l'agent activant est représentée sur la figure II.7.

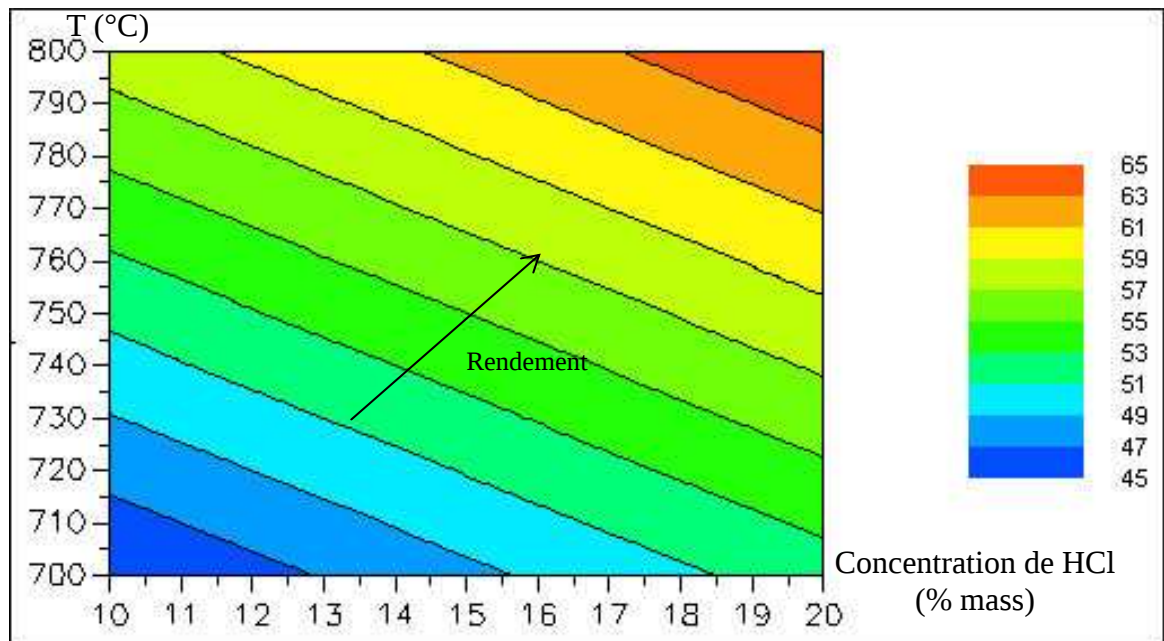


Figure II.7 : Evolution de la température de carbonisation en fonction de la concentration de HCl.

L'examen de la figure II.7 montre que le rendement croît avec l'augmentation de la température de carbonisation (X_1) et la concentration de l'agent activant (X_3). En outre, le maintien des durées de carbonisation et d'activation à leurs niveaux inférieurs ne permet pas d'accéder à un rendement supérieur à 65%. Notons aussi, que pour un même rendement la température de carbonisation diminue à mesure que la concentration de HCl augmente.

Cas 2 :

Dans le cas où $X_2 = +1$ et $X_4 = -1$, l'équation du modèle réduit s'écrit :

$$Y = 61,478 + 16,957 X_1 + 3,541 X_3 \quad (\text{II.15})$$

D'où :

$$X_1 = \frac{Y - 61,478 - 3,541X_3}{16,957} \quad (\text{II.16})$$

L'évolution de la température de carbonisation en fonction de la concentration de HCl est illustrée par la figure II.8.

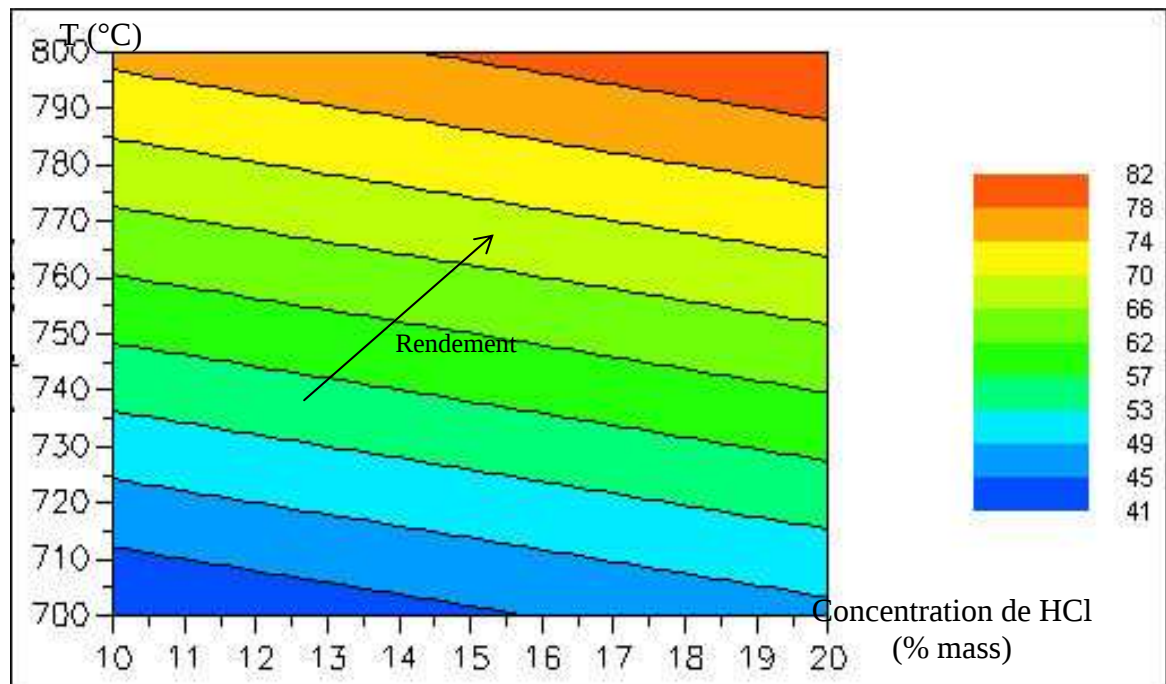


Figure II.8 : Evolution de la température de carbonisation en fonction de la concentration de HCl.

On constate que les courbes iso- rendements relatives à l'évolution de la température de carbonisation (X_1) en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique (X_3), ont la même allure que celles de la figure II.7, mais avec une pente moins grande. Notons que, le passage de la durée de carbonisation de son niveau bas (1h) à son niveau haut (2h) conduit à un rendement maximal de 82%.

Cas 3 :

Les durées de carbonisation et d'activation étant à leurs niveaux supérieurs, l'équation du modèle simplifié (II.6) s'écrit :

$$Y = 57,890 + 4,705 X_1 + 13,635 X_3 \quad (\text{II.17})$$

D'où :

$$X_1 = \frac{Y - 57,890 - 13,635 X_3}{4,705} \quad (\text{II.18})$$

La variation de la température de carbonisation en fonction de la concentration de HCl est illustrée par la figure II.9.

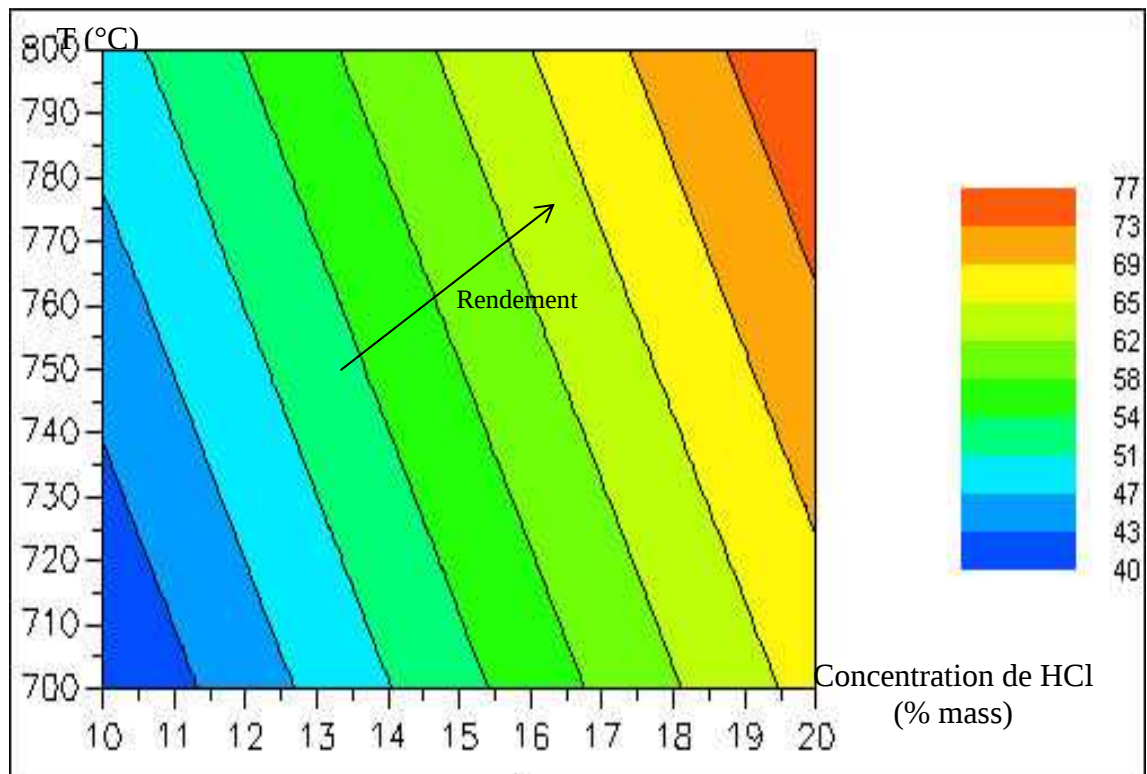


Figure II.9 : Evolution de la température de carbonisation en fonction de la concentration de HCl.

Dans ce cas, le rendement croît avec l'augmentation de la température de carbonisation et la concentration d'HCl. En outre, le passage du temps d'activation à son niveau supérieur ($X_4 = 3h$) est défavorable au rendement d'élimination. Ce dernier diminue de 5% par rapport au cas précédent ($X_2 = +1$, $X_4 = -1$).

Courbe iso- rendement $X_2 = f(X_4)$:

Dans ce cas, nous faisons varier la durée de la carbonisation (X_2) en fonction de celle de l'activation (X_4). Les deux autres paramètres sont maintenus à leurs niveaux supérieurs.

L'équation du modèle simplifié (II.6) devient :

$$Y = 74,761 + 4,342 X_2 + 1,52 X_4 - 4,393 X_2 \cdot X_4 \quad (\text{II.19})$$

D'où :

$$X_2 = \frac{Y - 1,52 X_4 - 74,761}{(4,342 - 4,393 X_4)} \quad (\text{II.20})$$

Les courbes iso- rendements relatives à ce cas, sont tracées sur la figure II.10.

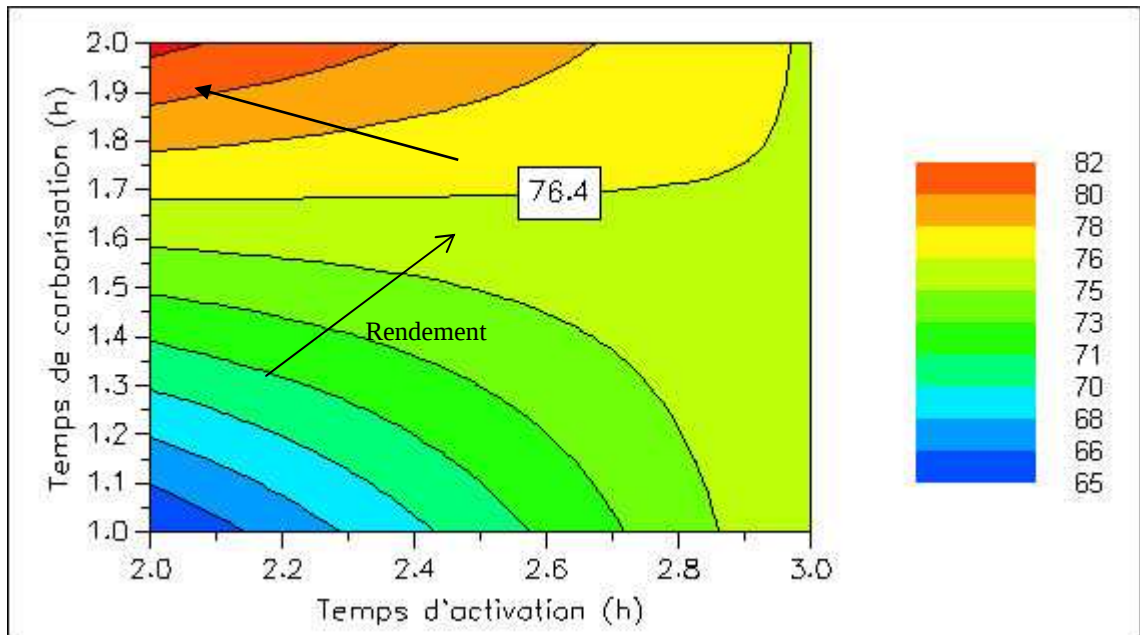


Figure II.10 : Evolution du temps de carbonisation en fonction de celui de l'activation

Dans ce cas, le rendement croît avec l'augmentation des durées d'activation et de carbonisation jusqu'à une valeur égale à 76,4% au bout de 2,6 et 1,69 h, respectivement. Au delà de ces durées, le rendement évolue dans le sens de l'accroissement du temps de carbonisation et de la diminution de la durée d'activation.

Cette courbe révèle une information cachée, qui est l'existence d'un compromis entre ces deux paramètres. Certes l'interaction $X_2 \cdot X_4$ n'est pas considérablement significative dans tout le domaine, elle est significative dans une zone de ce dernier. Ce qui affirme la justesse de la décision prise à l'égard de cette interaction.

II.3.1.4 Conclusion

La planification des résultats expérimentaux selon la méthode des plans d'expériences nous a permis d'établir un modèle mettant en évidence l'influence de tous les paramètres étudiés et de leurs interactions.

Les tests statistiques basés sur l'analyse des variances ont permis non seulement de déceler d'autres informations sur le modèle simplifié, mais aussi de confirmer sa validité.

Les différentes combinaisons entre les paramètres conduisant aux courbes iso-rendements, nous ont permis de localiser la zone d'obtention du rendement maximal. Le meilleur rendement expérimental (79,92%) est obtenu avec un charbon activé durant 2 heures avec une solution de HCl (20% en masse) et carbonisé à 800°C pendant 2 heures.

IL faut ajouter que le logiciel employé a donné un rendement maximal de 100% pour les conditions suivantes :

- Température de carbonisation : 850 ° C ;
- Durée de carbonisation : 2 heures ;
- Concentration de HCl : 22 % (en masse) ;
- Durée d'activation : 2 heures.

Ce rendement théorique n'a pas pu être vérifié expérimentalement, en raison de la haute température de carbonisation qui réduit la quasi-totalité des coques en cendres. Avec cette température la

carbonisation doit être réalisée dans un four tubulaire sous atmosphère inerte, afin d'éviter la destruction totale du précurseur.

II.3.2 OPTIMISATION PAR LA MÉTHODE SIMPLEX

La méthode des plans d'expériences nous a permis de cerner de manière approximative la région de l'optimum. Pour déterminer au mieux la position du point maximal, nous appliquerons la méthode simplex. Pour ce faire, nous allons procéder d'une manière séquentielle par des approches jusqu'à ce que les résultats ne puissent plus être améliorés.

Construction du simplex selon Spendley

Rappelons que le simplex initial est un triangle équilatéral à 3 sommets dans un espace à 2 dimensions. Les coordonnées réduites des sommets sont données dans la matrice suivante :

Essai	X_{i1}	X_{i2}
0	0	0
1	p	q
2	q	p

Avec :

X_{ij} est la coordonnée réduite de la variable j au point i .
Pour deux variables ($k=2$), $p = 0,9659$ et $q = 0,2588$.

Calcul des coordonnées du nouveau point du simplex

Le nouveau simplex est établi après élimination du plus mauvais point du simplex précédant; Dans le cas où le symétrique du plus mauvais point dans un simplex est à son tour, le plus mauvais point dans le nouveau simplex, on prend le symétrique du second plus mauvais dans le meilleur des deux simplex.

II.3.2.1 Première approche

Sur la base des conditions donnant le meilleur charbon, nous fixons la température de carbonisation à 800°C et la concentration de l'acide chlorhydrique à 20% massique. Les paramètres à optimiser ainsi que leurs points de base et les pas de variation sont regroupés dans le tableau II.10.

Tableau II.10 : Points de base et pas de variation des paramètres à optimiser

Paramètres à optimiser	Notation	Points de base (x_{0j})	Pas de variation (Δx_{ij})
Durée de carbonisation (h)	x_2	1,88	0,25
Durée d'activation (h)	x_4	2,5	0,25

Exemple de calcul des coordonnées des points du simplex initial

$$\begin{array}{lcl} x_{12} = x_{02} + X_{12} * \Delta x_2 & \longrightarrow & x_{12} = 1,88 + 0,9659 * 0,25 = 2,12 \\ x_{22} = x_{02} + X_{22} * \Delta x_2 & & x_{22} = 1,88 + 0,2588 * 0,25 = 1,94 \end{array}$$

On procède de la même façon pour déterminer les valeurs des coordonnées de x_{i4} .

Les résultats de la première approche, rassemblés dans le tableau II.11 sont illustrés par la figure II.11.

Tableau II.11 : Résultats de la première approche

Sommets du simplex	$x_2(h)$	$x_4(h)$	$R_{exp} (\%)$	$R_{théo} (\%)$	Ecart (%)
0	1,88	2,50	76,75	78,06	1,68
1	1,94	2,74	75,53	77,46	2,49
2	2,12	2,56	77,56	79,67	2,65
3	2,06	2,32	78,38	80,84	3,04
4	2,3	2,38	75,73	83,03	8,79
5	2,24	2,14	75,94	84,77	10,42

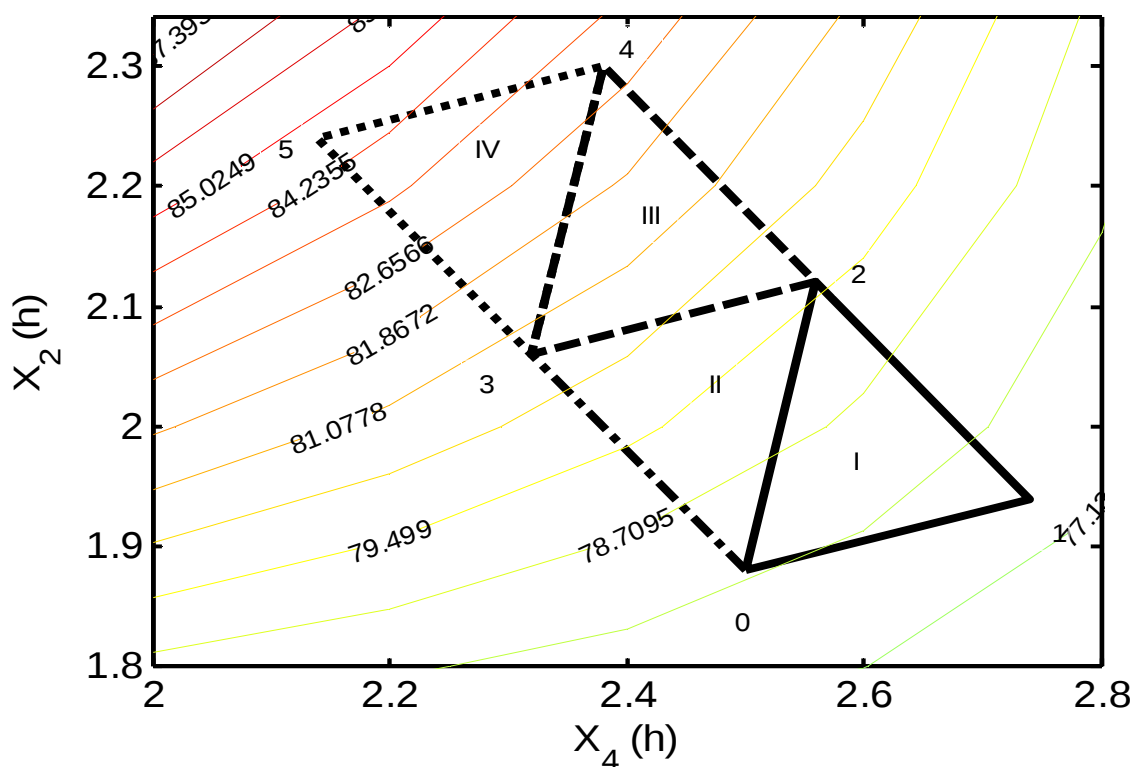


Figure II.11 : Evolution du simplex en fonction de x_2 et x_4
(I : simplex initial ; IV : simplex final)

De ces résultats, il en ressort que la progression du simplex se fait dans la même direction. Par contre, on note qu'au bout de la 4^{ème} itération les rendements ont tendance à se stabiliser et s'éloignent de l'optimum. À cet effet on arrête l'évolution du simplex.

II.3.2.2 Deuxième approche

Dans ce cas, nous fixons la température et la durée d'activation à 800° C et 2h, respectivement. Les paramètres à optimiser ainsi que leurs pas de variation et les points de base, sont regroupés dans le tableau II.12.

Tableau II.12 : Points de base et pas de variation des paramètres à optimiser

Paramètres à optimiser	Notation	Points de base (x_{0j})	Pas de variation (Δx_{ij})
Durée de carbonisation (h)	x_2	1,50	0,25
Concentration d'activation (%mass)	x_3	19,79	5

Les résultats de la deuxième approche, regroupés dans le tableau II.13 sont représentés par la figure II.12.

Tableau II.13 : Résultats de la deuxième approche

Sommets du simplexe (I)	x_2 (h)	x_3 (%mass)	R_{exp} (%)	$R_{théo}$ (%)	Ecart (%)
0	1,50	19,79	76,75	73,09	4,77
1	1,74	21,34	70,64	78,38	9,87
2	1,56	25,58	—	78,24	—

Dans cette approche, la manipulation n'est pas réalisable en raison du dépassement d'une contrainte, il s'agit de la concentration de l'agent activant. Notons qu'à une concentration de 25.58% (en masse) les coques deviennent pâteuses et inexploitable. Pour ne pas atteindre cette contrainte, nous tenterons de diminuer le pas de variation de la concentration d'activation à 3%. Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau II.14 sont portés avec les résultats de la deuxième approche sur la figure II.12.

Tableau II.14 : Résultats du nouveau simplexe

Sommets du simplexe (II)	x_2 (h)	x_3 (%mass)	R_{exp} (%)	$R_{théo}$ (%)	Ecart (%)
0	1,50	19,79	75,12	73,09	2,70
1	1,74	20,56	77,36	77,83	0.60
2	1,56	22,69	65,75	76,19	13,70

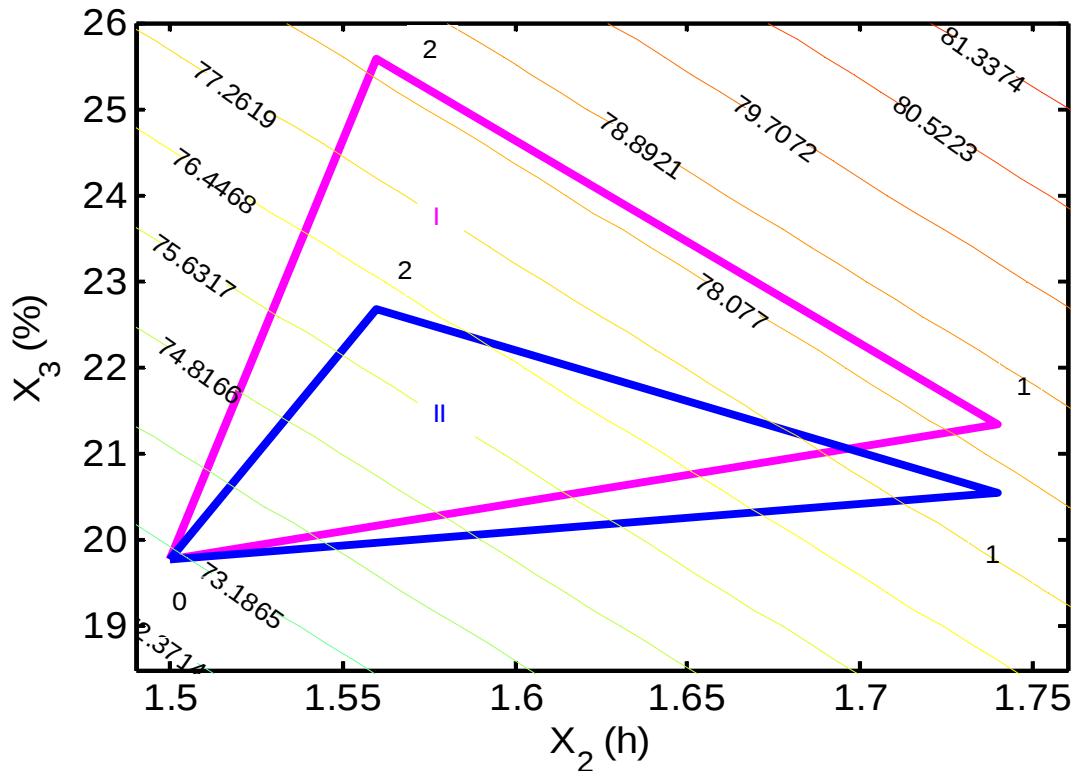


Figure II.12 : Evolution du simplex en fonction de x_2 et x_3
 I : simplex avec pas de variation $\Delta x_3 = 5\%$ mass.
 II : simplex avec pas de variation $\Delta x_3 = 3\%$ mass.

Nous constatons que même en diminuant le pas de variation, l'augmentation de la concentration de l'agent activant (x_3) ne favorise pas l'adsorption. En effet les rendements obtenus diminuent avec la progression du simplex, Ce cas n'étant pas intéressant, on procède à une autre approche.

II.3.2.3 Troisième approche

A ce stade, nous fixons les durées de carbonisation et d'activation à 2h. Les paramètres à optimiser, leurs pas de variation et les points de base sont regroupés dans le tableau II.15.

Tableau II.15 : Points de base et pas de variation des paramètres à optimiser

Paramètres à optimiser	Notation	Points de base (x_{0j})	Pas de variation (Δx_{ij})
Température de carbonisation (°C)	x_1	799	25
Concentration d'activation (% mass)	x_3	16,3	2

Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau II.16, font l'objet de la figure II.13.

Tableau II.16 : Résultats de la troisième approche

Sommets du simplex	x_1 (°C)	x_3 (% mass)	R_{exp} (%)	$R_{théo}$ (%)	Ecart (%)
0	799,00	16,30	77,76	79,02	1,59
1	805,47	18,23	81,23	82,58	1,63
2	823,15	16,82	78,99	87,57	9,80
3	829,62	18,75	78,38	91,14	14,00
4	811,94	20,16	80,21	86,14	6,88
5	787,79	19,64	74,10	77,58	4,49

L'analyse de la figure II.13, montre que le simplex tourne autour d'un point qui peut être artificiellement bon en raison d'une erreur expérimentale aléatoire. Dans ce cas il est nécessaire de refaire l'essai N°1 pour vérifier si le rendement obtenu (81,23%) n'est pas surestimé. Après vérification, le rendement a été confirmé ; la zone optimale est donc atteinte. Dans la zone optimale entourée par les quatre simplex issus de l'évolution du premier, le sommet N°1 reste le meilleur. Il faut ajouter que tous les rendements correspondant à ce cas sont plus intéressants que ceux des cas précédents.

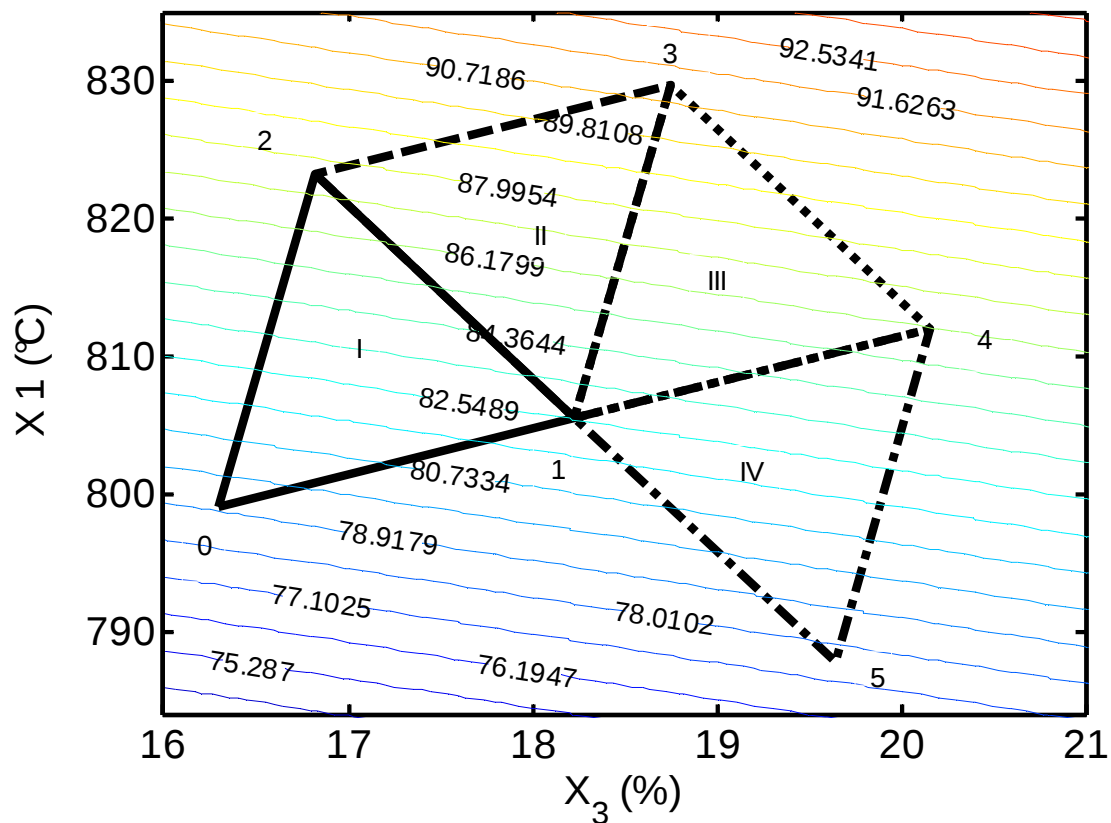


Figure II.13 : Evolution du simplex en fonction de x_1 et x_3
(I : simplex initial ; IV : simplex final)

II.3.2.4 Conclusion

Contrairement à la technique des plans d'expériences, avec la méthode simplex on n'a pas à se soucier du domaine expérimental. Cette méthode nous a permis de localiser le rendement optimal qui est de 82,58 ; il représente un écart de 1,63% par rapport au rendement expérimental (81,23%).

Les conditions optimales de fabrication du charbon donnant ce rendement sont :

- Concentration de HCl : 18,23% massique ;
- Durée d'activation : 2 heures ;
- Température de carbonisation : 805,47°C ;
- Durée de carbonisation : 2 heures.

Les résultats des trois approches de la méthode simplex, réaffirment la validité du modèle réduit du plan d'expérience, dans le domaine d'étude.

II.4 CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF ÉLABORÉ

Afin de mettre en évidence l'effet du traitement chimique sur les caractéristiques du charbon actif élaboré, nous avons effectué les analyses chimiques, physiques, physicochimique et structurale du charbon actif élaboré de manière optimale et d'un charbon carbonisé aux conditions optimales mais sans avoir, préalablement, été traité à l'acide chlorhydrique.

II.4.1 Analyse élémentaire

Les principaux éléments chimiques du charbon traité de manière optimale et ceux de l'échantillon non activé ont été déterminés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (appareil marque Philips. Sem.515). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.17.

Nous constatons que les taux de carbone des deux échantillons sont élevés ; ceci indique le bon déroulement du processus de carbonisation. Par ailleurs, nous remarquons une augmentation de la teneur en chlore ; due certainement au traitement acide appliqué au précurseur.

Tableau II.17 : Analyse élémentaire des charbons

Echantillon de charbon	Composition (% massique)			
	C	O	Cl	Fe
Charbon non traité	97,450	1,87	0,05	0,63
Charbon activé	97,269	2,51	0,081	0,14

II.4.2 Analyses physiques et physico- chimique

Pour les deux échantillons de charbon, nous avons déterminé la masse volumique, le pH, le taux d'humidité, l'aire spécifique et les paramètres liés à la porosité.

- Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre (appareil type 211, Hanna).
- Le taux d'humidité est obtenu par pesée de l'échantillon, avant et après le séchage.
- La masse volumique a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre.
- L'aire spécifique et les paramètres liés à la porosité ont été déterminés par B.E.T (Appareil ASAP 2010 Instruments V5.0) et par prosimètre (Appareil auto- Pore IV 9500 V1.03).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.18.

Nous remarquons que le traitement chimique amplifie l'aire spécifique et développe la porosité par formation de micropores et de mésopores. Ceci est en accord avec les résultats trouvés par A.A.M. Daifullah [49] en traitant les coques d'amande par H_3PO_4 . Par ailleurs, les résultats relatifs à la distribution des pores donnant une porosité de 76,4% signifient que le charbon élaboré de manière optimale est essentiellement microporeux.

Nous constatons aussi que le taux d'humidité et la masse volumique du charbon non traité sont plus importants que ceux du charbon activé.

Tableau II.18 : Caractéristiques physiques et physico-chimique des charbons

Caractéristiques	Charbon non traité	Charbon activé
Humidité (% massique)	12,6	10,3
Masse volumique apparente ($g.cm^{-3}$)	0.534	0,482
pH	7,02	6,20
Aire spécifique ($m^2.g^{-1}$)	140,053	773
Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	0,012	0,167
Volume microporeux ($cm^3.g^{-1}$)	—	0,124
Volume mésoporeux ($cm^3.g^{-1}$)	—	0,043
Porosité (%)	—	76,4

II.4.3 Analyse structurale

Diffraction par rayon X

Les figures II.14 et II.15 représentent les diffractogrammes des charbons élaboré de manière optimale et le non traité, respectivement.

Nous remarquons que le pic correspondant à l'angle de diffraction qui caractérise la cristallinité du graphite ($2\theta = 25^\circ$) n'a pas été détecté. Cette analyse indique que le charbon élaboré est amorphe. En outre, nous remarquons que ce matériau possède un degré de cristallinité élevé, ce qui lui confère un grand pouvoir adsorbant [16].

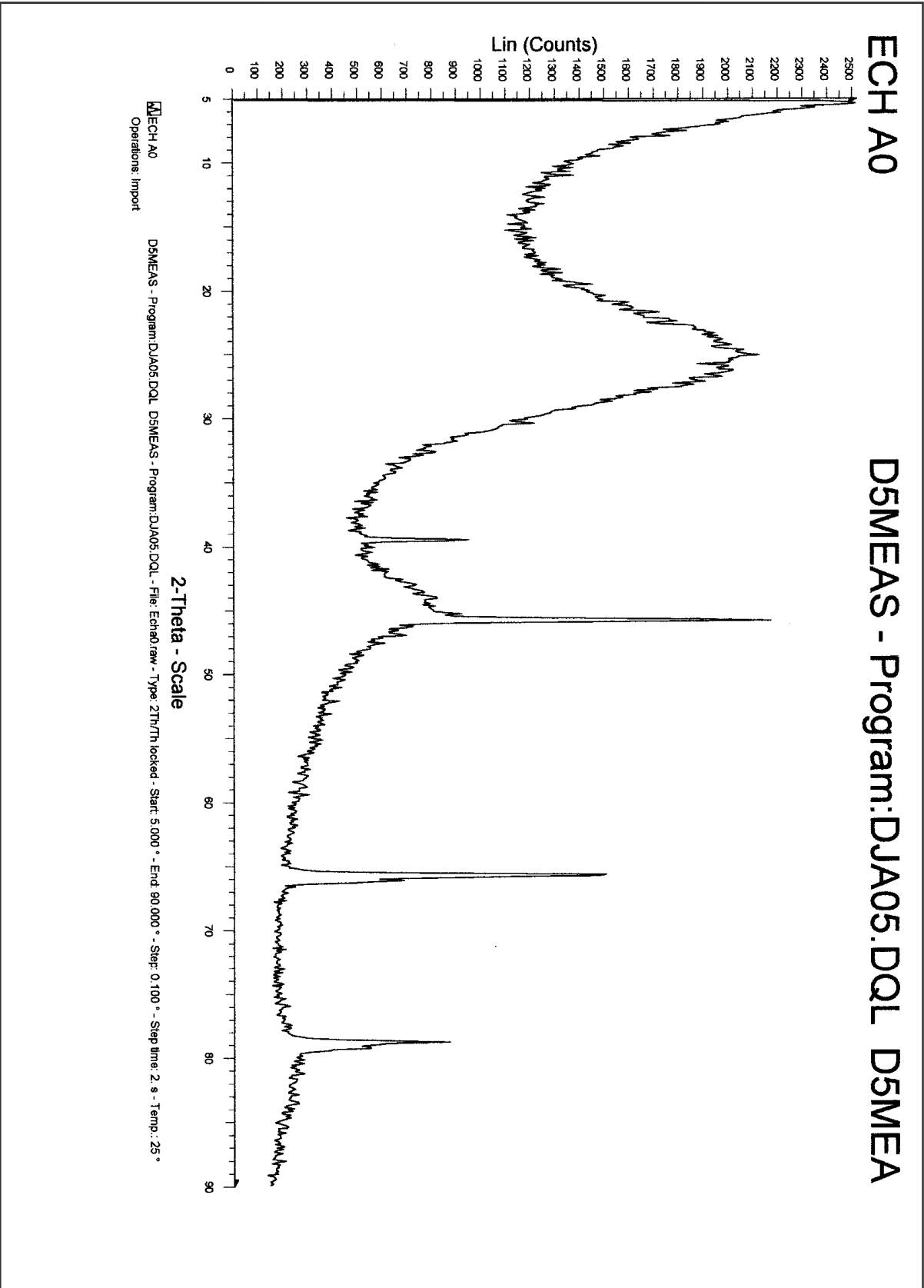


Figure II.14 : Diffractogramme du charbon élaboré de manière optimale (CHA0)

Figure II.14 : Diffractogramme du charbon élaboré de manière optimale

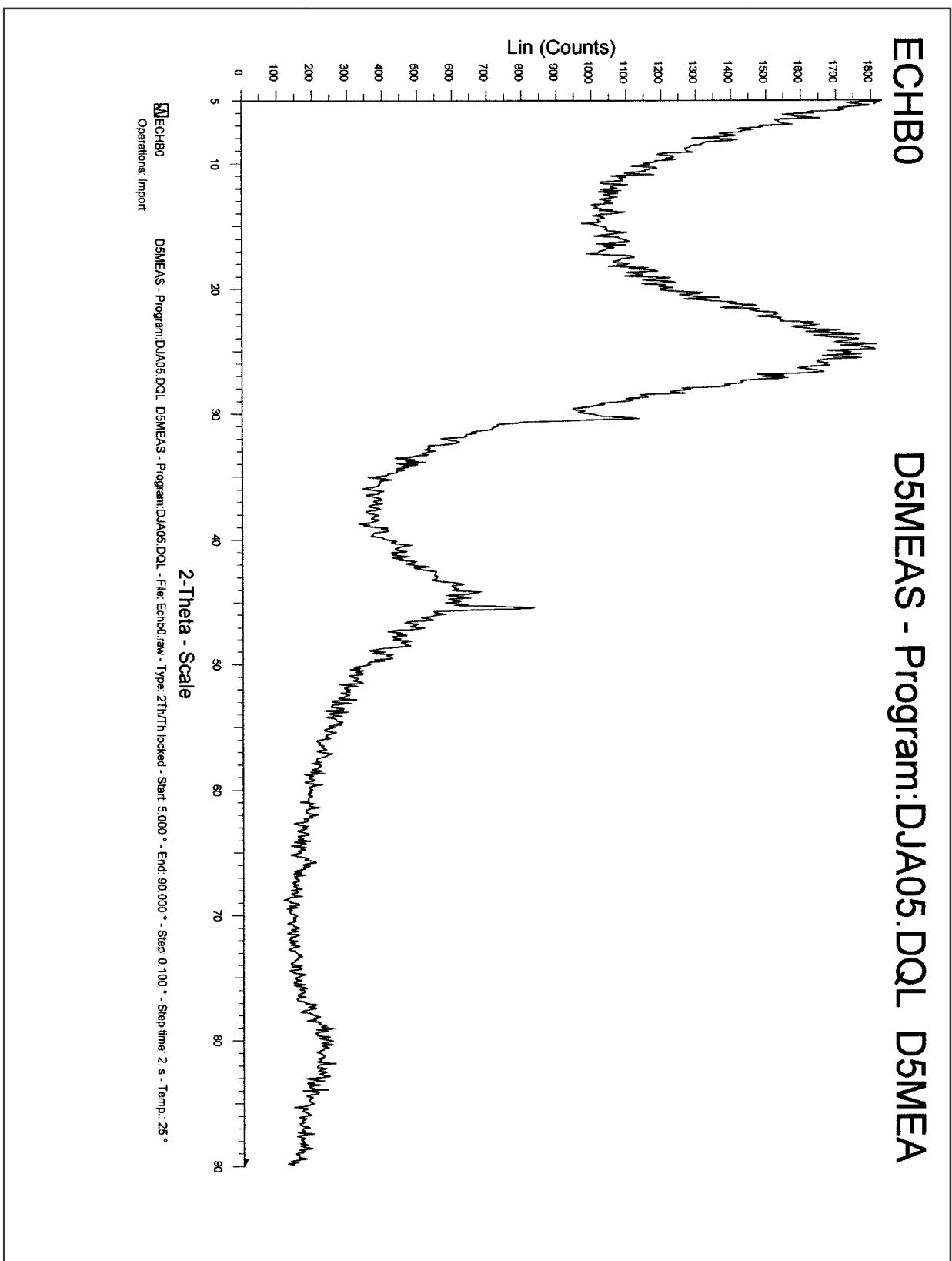


Figure II.15 : Diffractogramme du charbon non traité

Dans le but de compléter les résultats de l'analyse structurale, nous avons procédé à l'analyse des deux charbons par spectroscopie infrarouge (spectrophotomètre IR de marque NICOLET).

Les spectres obtenus (figures II.16 et II.17) font apparaître, une large bande vers 3464 cm^{-1} pour le charbon non traité et 3465 cm^{-1} pour le charbon activé. Cette bande traduit la présence de la liaison O-H.

La bande d'absorption à 1637 cm^{-1} est due à la liaison N-H.

La bande qui se situe vers 578 cm^{-1} correspond à la liaison S=O.

Le spectre du charbon élaboré de manière optimale (figure II.17) fait apparaître un pic à 1128 , traduisant l'existence de la liaison -C-O-C- des esters d'acide aromatique ; un pic à $1416,66\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations et déformation de la liaison C-H.

L'existence des deux épaulements à 2853 et 2925 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H.

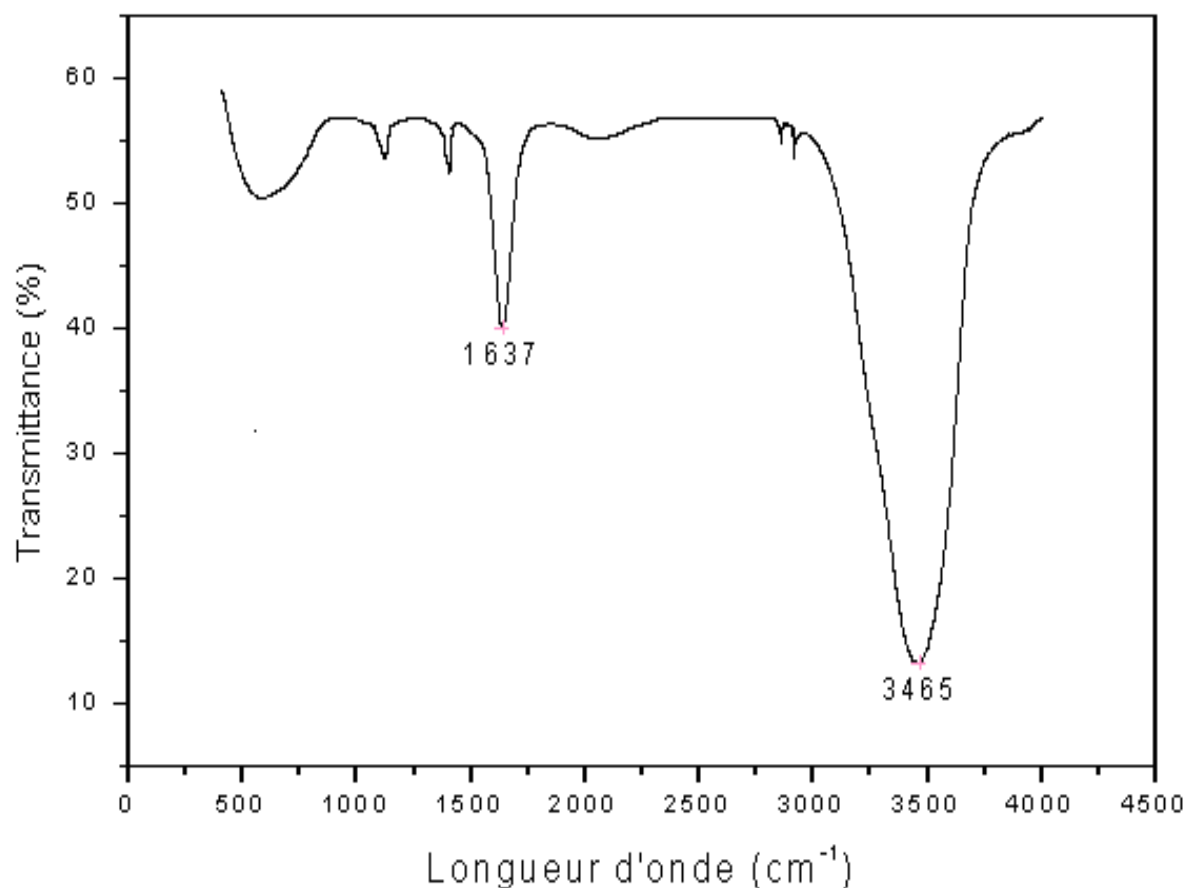


Figure II.16 : Spectre d'absorption infrarouge du charbon élaboré de manière optimale

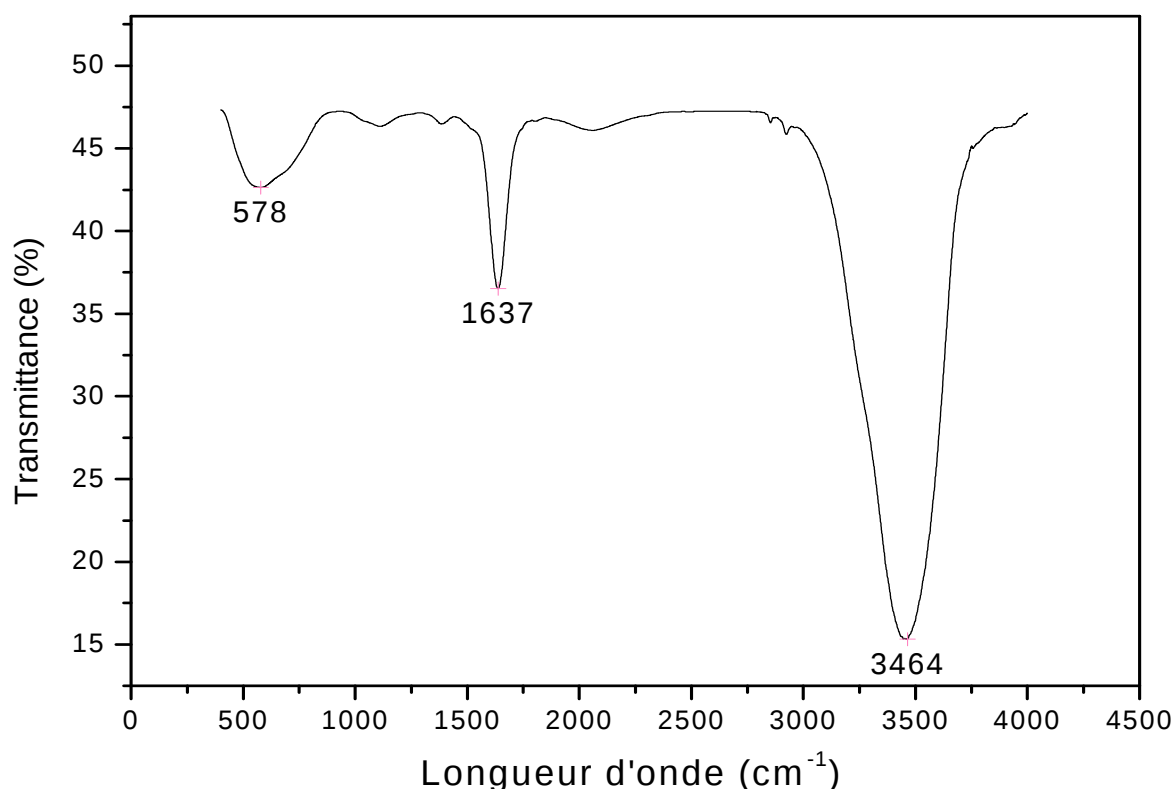


Figure II.17 : Spectre d'absorption infrarouge du charbon non traité

II. 5 CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce chapitre, conduisent aux conclusions suivantes :

- Le traitement des coques d'amande à l'acide chlorhydrique améliore la capacité du charbon à fixer l'aniline ; le rendement d'élimination croît avec l'augmentation de la concentration de HCl. Par ailleurs, l'augmentation de la durée d'activation est défavorable au rendement d'élimination.
- L'optimum est atteint au bout de 2 heures de traitement avec une solution d'acide (18,23% massique) et 2 heures de carbonisation à 805,47°C.
- Le traitement chimique amplifie l'aire spécifique (de 140,053 à 773 m².g⁻¹) et le volume poreux (de 0,012 à 0,167cm³.g⁻¹).
- Le charbon élaboré de manière optimale est essentiellement microporeux ; la porosité est de 76,4%.
- L'analyse par diffraction X montre que le charbon activé possède un degré de cristallinité élevé, ce qui lui confère un grand pouvoir adsorbant.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE L'ANILINE PAR LE CHARBON ÉLABORÉ

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE L'ANILINE PAR LE CHARBON ÉLABORÉ

III.1 INTRODUCTION

Il est évident que si la plupart des composés organiques sont indispensables dans divers domaines; il n'en demeure pas moins, qu'à des concentrations données ils deviennent toxiques, créant ainsi une source de pollution potentielle.

Afin de contribuer à la lutte contre ce type de pollution, nous nous sommes proposés d'appliquer le charbon élaboré de manière optimale à l'adsorption de l'aniline en solutions aqueuses. Dans ce sens, nous examinerons les effets des paramètres de ce procédé sur la capacité du charbon de fixer cette molécule. L'équilibre isotherme, la thermodynamique et la cinétique de la réaction d'adsorption seront également considérés.

III.2 MATÉRIEL ET MÉTHODE

1) système étudié

Charbon actif

Le charbon actif utilisé est obtenu à partir de coques d'amande activées durant 2 heures avec une solution de HCl (18,23% massique) et carbonisées à 805 °C pendant 2 heures.

Aniline

Pour réaliser cette étude nous avons choisi de travailler avec l'aniline de formule moléculaire : $C_6H_5NH_2$. L'une des substances- clés de la chimie aromatique, dont sont issus de très importants dérivés comme la cyclohexylamine, la benzoquinone, les alkylanilines, l'acétanilide, la diphenylamine [70]. Les caractéristiques de ce polluant sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : caractéristiques de l'aniline [10,71]

Propriétés	Valeurs
Point de fusion (°C)	-6,2
Point d'ébullition (°C)	184,2
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	93,13
Densité	1,022
Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L ⁻¹)	35
pKa à 25°C	4,63
Longueur d'onde (nm)	230

2) Protocole expérimental

Tous les essais d'adsorption ont été effectués en mode batch. Le mélange contenant 100 ml de solution aqueuse d'aniline et une certaine quantité de charbon actif est mis sous agitation

pendant un temps (t). Le filtrat récupéré est analysé par spectrophotomètre U.V à une longueur d'onde de 230 nm. La quantité d'aniline adsorbée par gramme d'adsorbant au temps t et le pourcentage d'adsorption sont calculés à l'aide des relations III.1 et III.2, respectivement :

$$q_t = (C_0 - C_t) / C_{ad} \quad (III.1)$$

$$\% \text{ d'adsorption} = 100 (C_0 - C_t) / C_0 \quad (III.2)$$

Avec

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

C_t : Concentration résiduelle de la solution au temps t (mg.L^{-1}).

C_{ad} : Concentration de l'adsorbant (g.L^{-1}).

III.3 INFLUENCE DES PARAMÈTRES D'ADSORPTION

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres intervenant dans le procédé d'adsorption, nous avons fait varier successivement le temps de contact, le pH initial, la vitesse d'agitation, la concentration initiale de la solution à traiter, la concentration de l'adsorbant, la température et la granulométrie.

III.3.1 Temps de contact

La connaissance du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre de la réaction d'adsorption est, du point de vue pratique, indispensable à la réalisation de cette étude paramétrique de l'adsorption de l'aniline sur le charbon activé.

Les essais d'adsorption ont été réalisés à $19 \pm 1^\circ\text{C}$ avec une solution d'aniline de 100 mg.L^{-1} et une concentration de charbon de 1 g.L^{-1} , le pH et la vitesse d'agitation ont été fixés à 7,56 et 300 tr.min^{-1} , respectivement.

La figure (III.1) représentant l'évolution du taux d'adsorption en fonction du temps, montre que le taux d'adsorption maximal, égal à 81,23%, est obtenu au bout de 50 min d'agitation. Nous constatons que la fixation de l'aniline sur le charbon actif, rapide initialement, ralentit de manière progressive puis se stabilise en formant un palier.

La première zone, est le signe d'une adsorption rapide, cette étape correspond à la saturation des sites situés à l'interface liquide- solide.

Dans la deuxième, l'adsorption se trouve ralentie suite à la diffusion dans les pores peu ou difficilement accessibles.

La dernière zone, représentée par un palier correspond à l'établissement de l'équilibre.

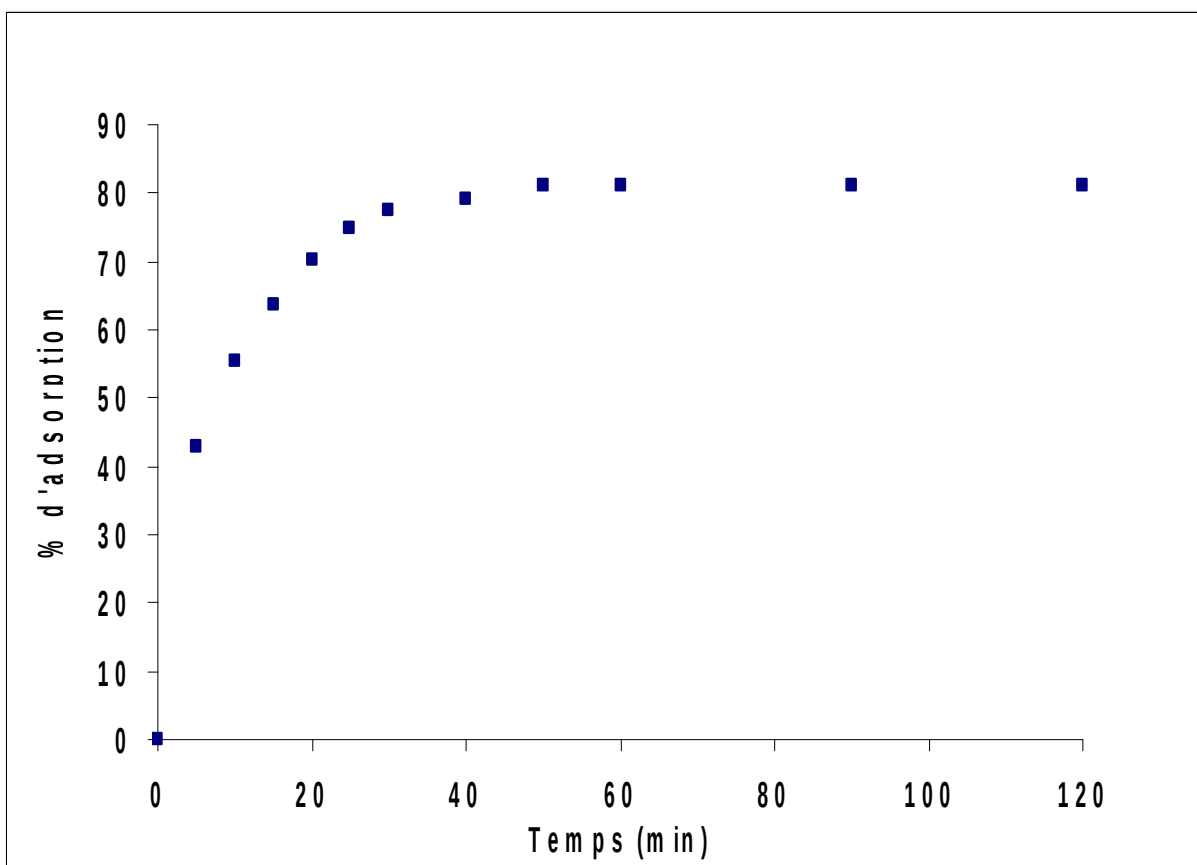


Figure III.1 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction du temps

III.3.2 pH initial

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte, il intervient sur l'état d'ionisation de l'adsorbant et donc sur la disponibilité des sites actifs vis à vis de la molécule organique.

Les essais expérimentaux de ce paramètre ont été conduits avec des solutions d'aniline ajustées à des pH initiaux variant de 4,80 à 9,48 par ajout de HCl (0,4 M) ou NaOH (0,5 M).

Les autres paramètres ont été fixés à :

- Vitesse d'agitation : 300 tr.min^{-1} ;
- Concentration initiale de l'aniline : 100 mg.L^{-1} ;
- Concentration de l'adsorbant : 1 g.L^{-1} ;
- Température : $19 \pm 1^\circ \text{ C}$;
- Granulométrie : $\varnothing < 200 \mu\text{m}$.

Les résultats obtenus, illustrés par la figure III.2, montrent une diminution du pourcentage d'adsorption selon l'ordre suivant : pH non ajusté ($\text{pH} = 7,56$) $>$ pH basique $>$ pH acide. Ces résultats sont en accords avec ceux trouvés par O. Duman pour l'adsorption de l'aniline sur charbon actif [55].

En effet, à pH acide allant de 4,8 à 6,5 et notamment à pH très proche du pK_a (4.63), l'aniline est sous forme de cation anilinium qui est plus soluble que la forme moléculaire ; la liaison avec l'eau est forte, sa rupture est difficile et donc l'anilinium est moins adsorbé. Le même constat a été fait par de nombreux auteurs pour l'adsorption de l'aniline sur divers supports adsorbants [53, 54, 56]. En s'éloignant du pK_a , l'aniline se trouve sous forme moléculaire ; la quantité maximale d'aniline adsorbée est obtenue à pH égal à 7,56.

Au delà de cette valeur, le pourcentage d'adsorption diminue légèrement. Cette baisse peut être attribuée au fait que la surface du charbon soit occupée par les ions OH^- ; ou encore à la répulsion que peut avoir lieu entre la charge négative de l'adsorbant et le groupement fonctionnel du noyau aromatique.

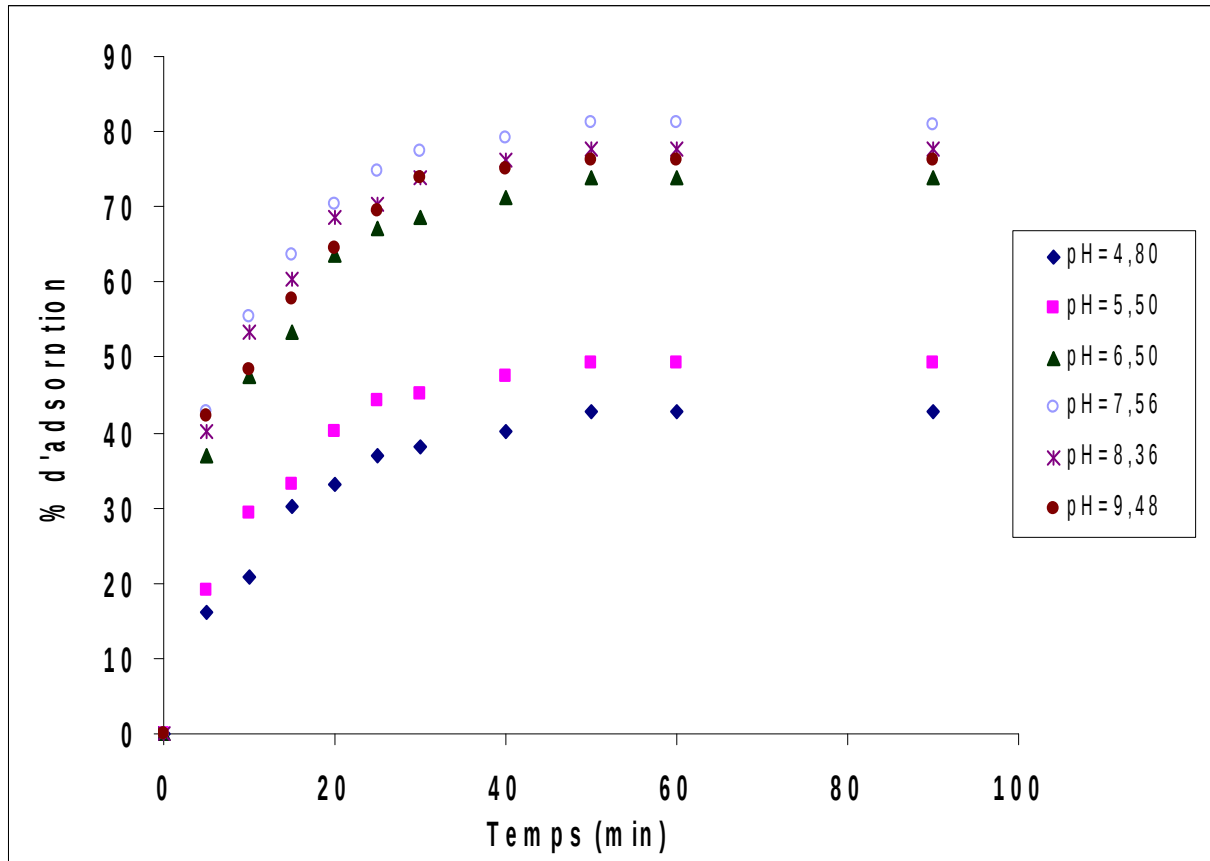


Figure III.2 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction du temps pour différentes valeurs de pH

III.3.3 Vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important dans les processus d'adsorption solide- liquide, car elle a pour but :

- Le maintien des particules solides en suspension uniforme dans le liquide ;
- La réduction de la résistance au transfert de matière autour des particules solides.

A cet effet, nous avons étudié l'adsorption de l'aniline à des vitesses variant entre 100 et 700 tr.min^{-1} . Le temps de contact et le pH ont été fixés à leurs valeurs maximales :

- Temps de contact : 50 min ;
- pH : 7,56.

Les valeurs de tous les autres paramètres sont identiques à celles de l'étude précédente.

Les résultats représentés sur la figure III.3, montrent un accroissement du taux d'adsorption de l'aniline avec la vitesse d'agitation jusqu'à 300 tr.min^{-1} . Pour les fortes vitesses, nous observons une baisse du % d'adsorption. Ce comportement s'explique par l'apparition du phénomène de vortex qui freine l'adsorption de l'aniline.

Par la suite, tous les essais d'adsorption se feront sous une agitation de 300 tr.min^{-1} .

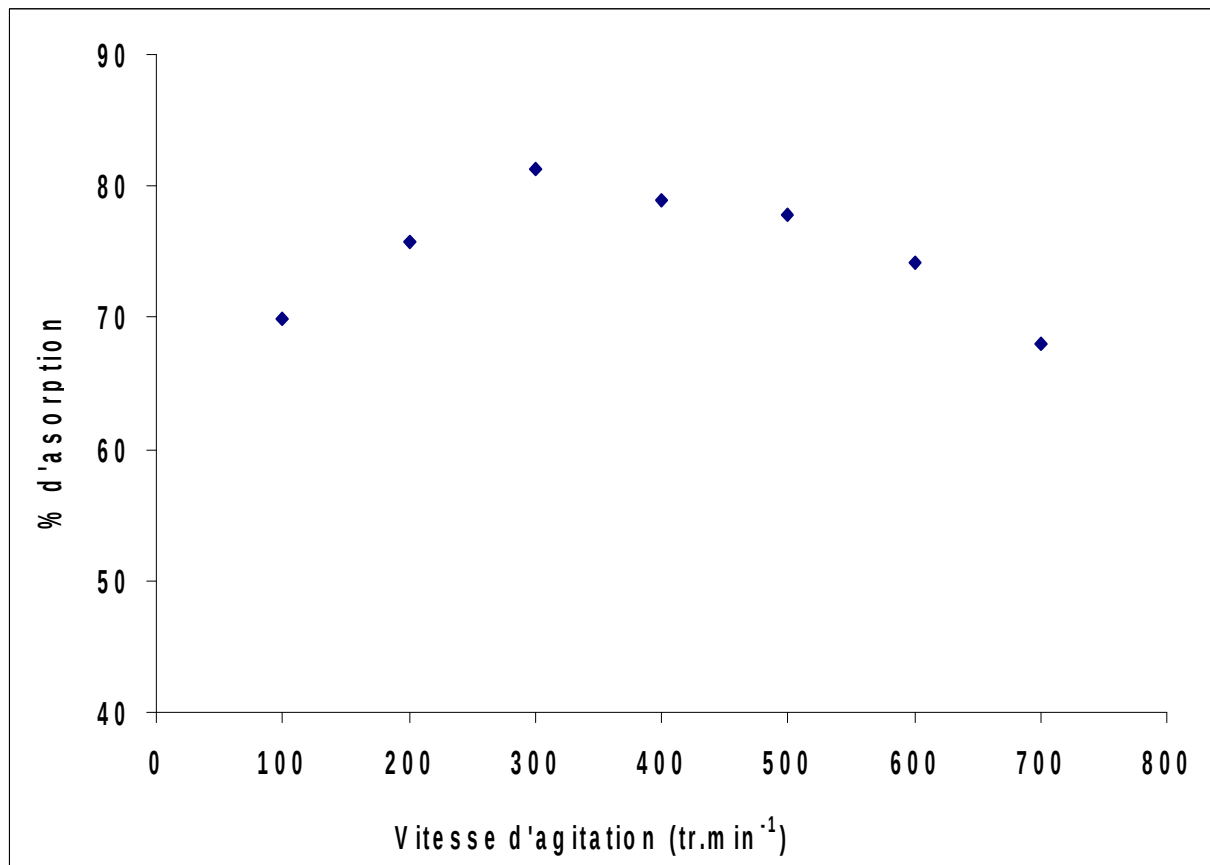


Figure III.3 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction de la vitesse d'agitation

III.3.4 Concentration initiale de l'aniline

Les essais d'adsorption relatifs à ce paramètre ont été réalisés avec une gamme de concentration initiale en aniline comprise entre 75 et 300 mg.L^{-1} .

Le temps de contact, le pH et la vitesse d'agitation ont été fixés à leurs valeurs maximales, 50 min, 7,56 et 300 tr.min^{-1} , respectivement. Tandis que les valeurs de la concentration de l'adsorbant, de la température et de la taille des grains de charbon ont été maintenues égales à celles des études précédentes.

Il ressort des résultats (figure III.4) que le taux d'aniline adsorbé à l'équilibre est d'autant plus important que la concentration initiale du polluant est faible. Ceci est dû à la mobilité du milieu réactionnel qui s'intensifie aux faibles concentrations, favorisant ainsi le phénomène d'adsorption.

Dans ce qui suit, nous travaillerons avec une teneur initiale en aniline égale à 75 mg.L^{-1} .

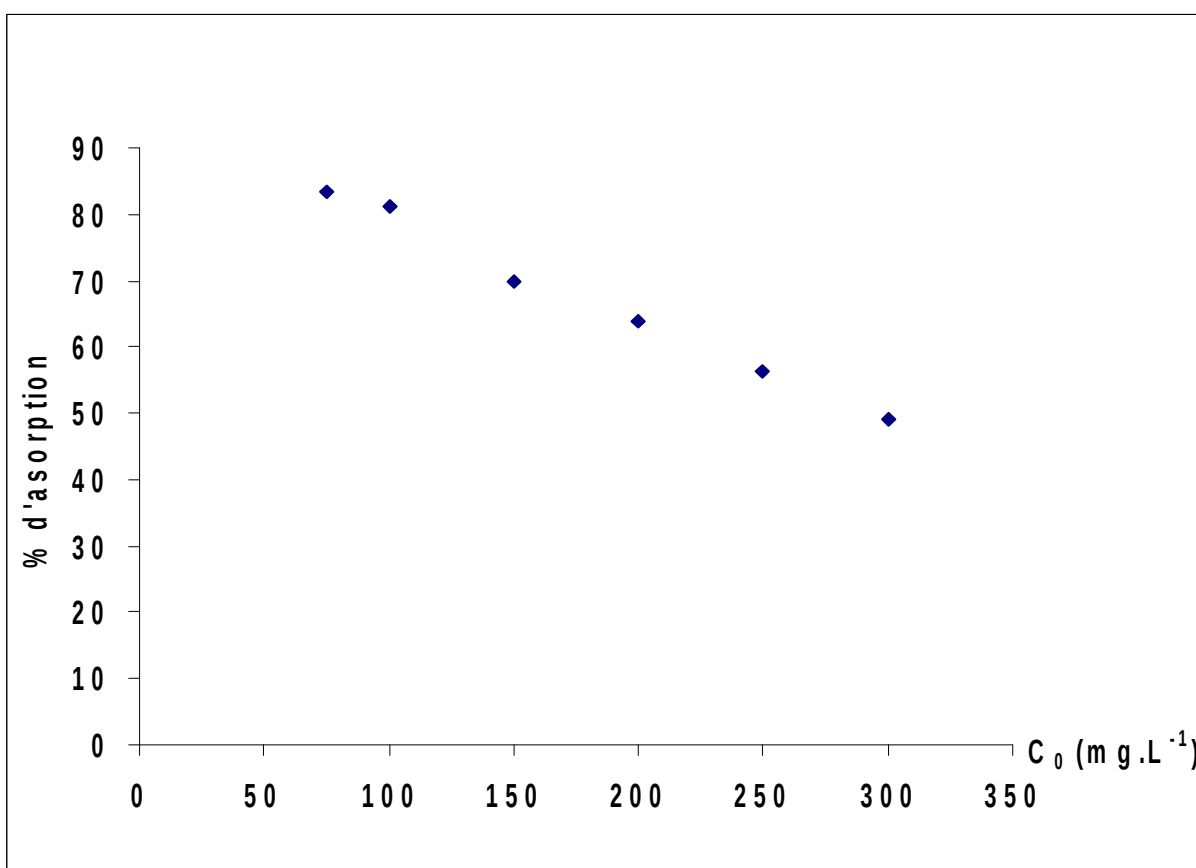


Figure III.4 : Evolution du taux d'aniline adsorbé à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du polluant

III.3.5 Concentration de l'adsorbant

Dans le but de déterminer la concentration en charbon actif requise pour une adsorption maximale de l'aniline, nous avons fait varier la concentration de l'adsorbant de 0,5 à 2 g.L⁻¹. Le temps de contact, le pH, la vitesse d'agitation et la concentration initiale de l'aniline ont été fixés à leurs valeurs donnant le rendement maximales, 50 min, 7,56, 300 tr.min⁻¹ et 75 mg.L⁻¹. Les autres paramètres ont été maintenus constants.

En examinant la figure III.5, nous constatons que le taux d'adsorption croît avec l'augmentation de la concentration en charbon. Il est de 49,99 % pour une concentration de 0,5 g.L⁻¹, il atteint 87, 74% pour 2 g.L⁻¹, ce résultat s'explique par la présence d'un nombre de sites de plus en plus important.

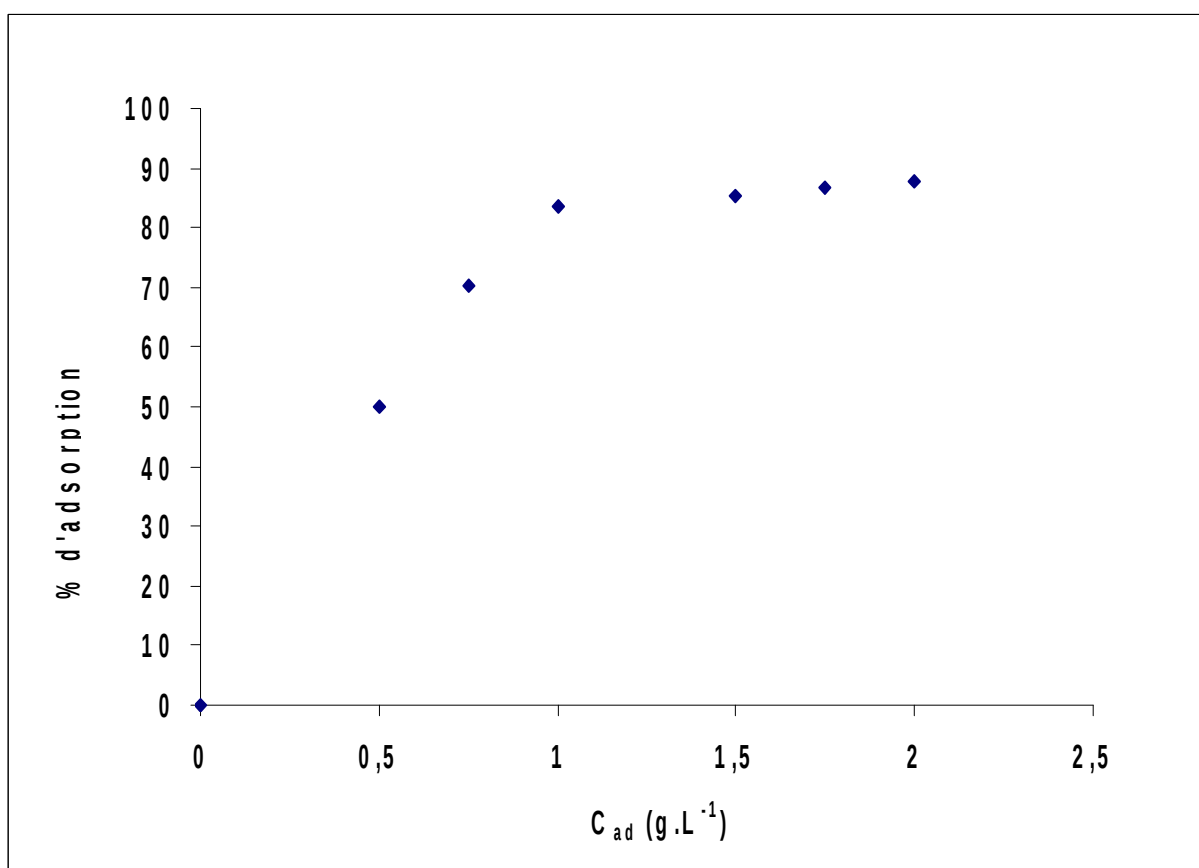


Figure III.5 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction de la concentration de l'adsorbant

III.3.6 Température

Pour réaliser l'étude de ce paramètre, nous avons retenu quatre valeurs de température (12, 19, 27, 32°C).

Les paramètres dont l'effet a été étudié ci-dessus, ont été fixés à leurs valeurs maximales.

- Temps de contact : 50 min ;
- pH : 7,56 ;
- Vitesse d'agitation : 300 tr.min⁻¹ ;
- Teneur en aniline : 75 mg.L⁻¹ ;
- Concentration de l'adsorbant : 2 g.L⁻¹.

La taille des grains de charbon est la même que celle utilisé avec les autres paramètres.

Sur la figure III.6, nous avons représenté pour chaque température l'évolution du taux d'adsorption en fonction du temps.

L'examen de la figure, montre une augmentation du taux d'adsorption avec la baisse de la température, le taux d'adsorption atteint 89,10% à la plus basse température. Ce résultat traduit l'exothermicité du système étudié. Un comportement similaire a été observé par W. Zhang, pour l'adsorption de l'aniline sur un adsorbant non polaire [60]. Par contre X. LIU a constaté que le passage de 23°C à 40°C n'influe pas considérablement sur la capacité d'adsorption de l'aniline par le charbon actif [72].

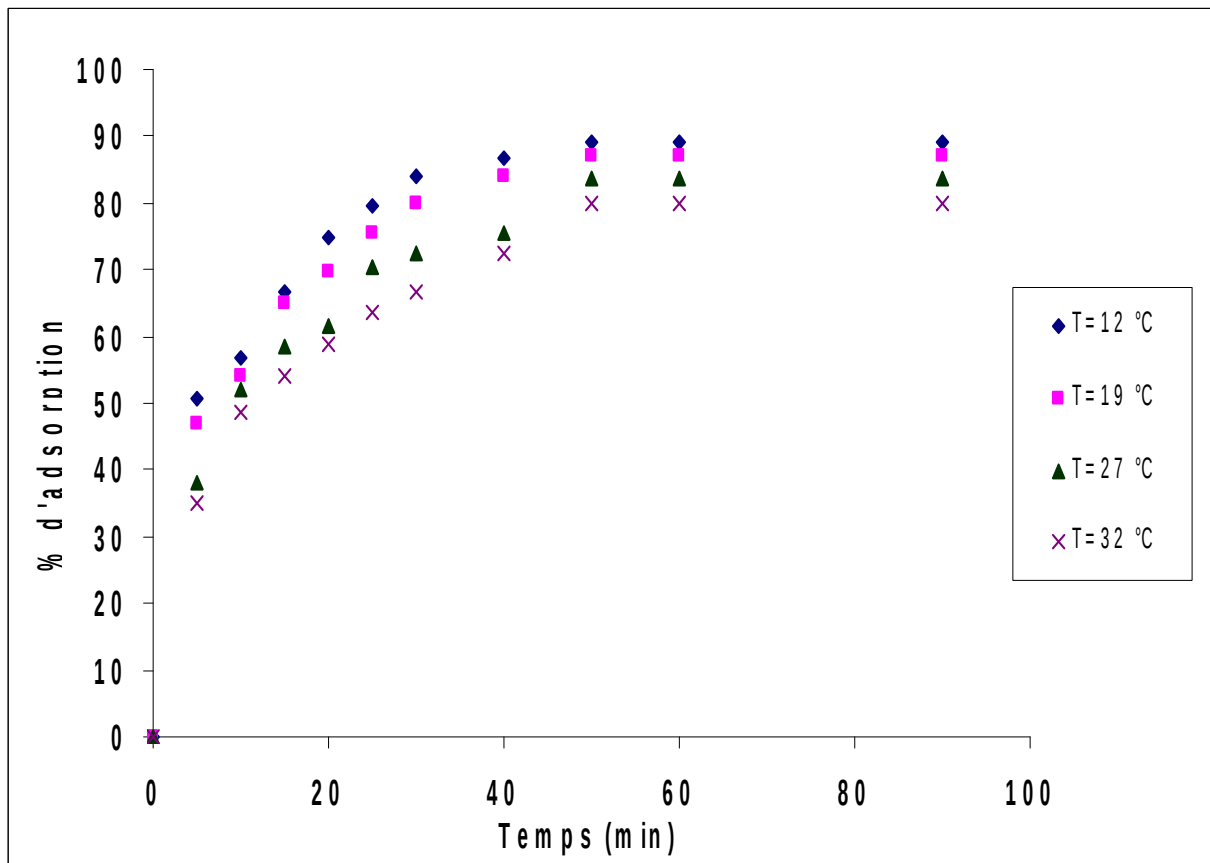


Figure III.6 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction du temps pour différentes températures

III.3.7 Granulométrie

En vu de déterminer la taille moyenne du charbon qui donnera une fixation maximale de l'aniline, nous avons testé cinq classes granulométriques : $d < 63\mu\text{m}$, $100 < d < 125\mu\text{m}$, $125 < d < 160\mu\text{m}$ et $160 < d < 200\mu\text{m}$. Tout les autres paramètres ont été fixés à leurs valeurs maximales :

- Durée de contact : 50 min ;
- pH : 7,56 ;
- Vitesse d'agitation : 300 tr.min^{-1} ;
- Concentration de l'aniline : 75 mg.L^{-1} ;
- Concentration de l'adsorbant : 2 g.L^{-1} ;
- Température : 12°C .

Les résultats obtenus représentés sous forme d'histogrammes (figure III.7), révèlent que l'accroissement du taux d'adsorption est inversement proportionnel à l'élévation du diamètre moyen du charbon. Une poudre de diamètre inférieur à $63\mu\text{m}$ donne un taux d'adsorption de 93,44%. Ce comportement s'explique par l'augmentation de la surface d'échange avec la diminution des dimensions des grains.

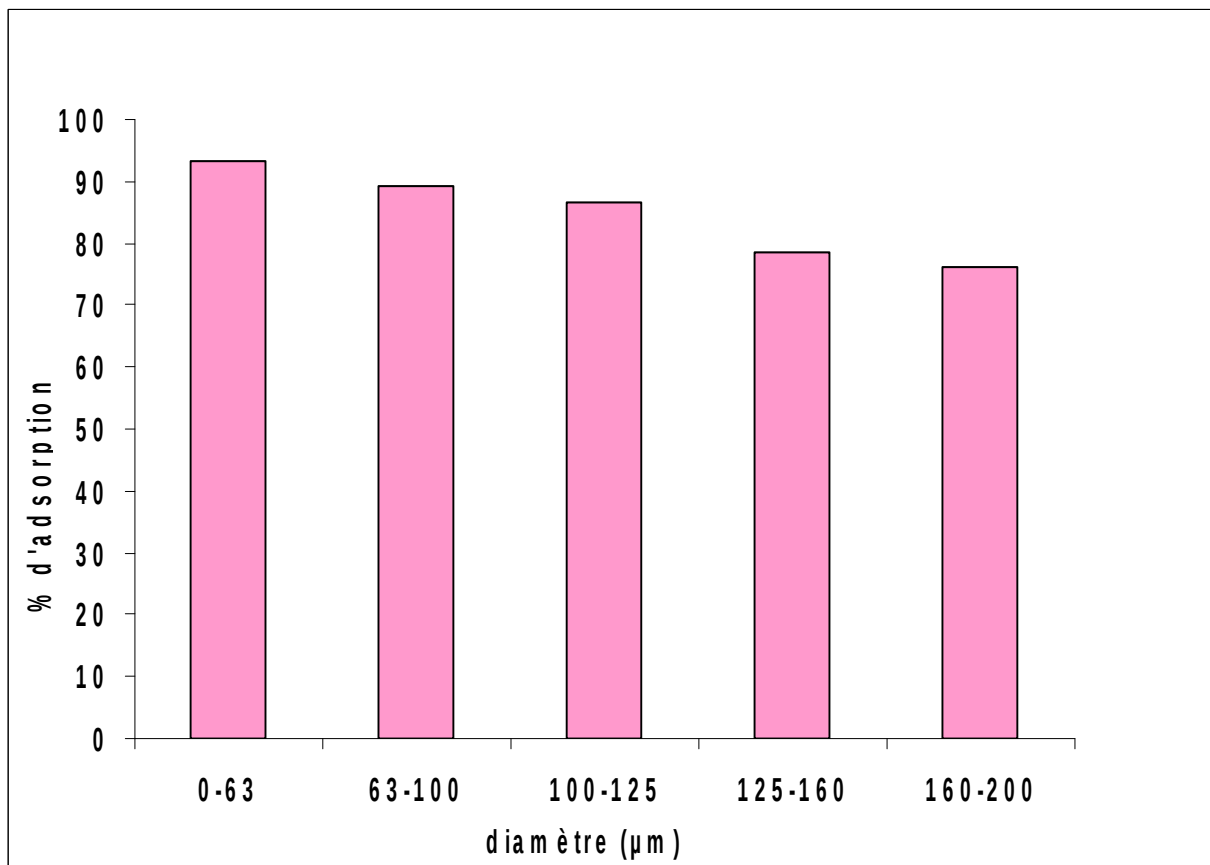


Figure III.7 : Evolution du taux d'adsorption de l'aniline en fonction de la granulométrie

III.3.8 Conclusion

L'étude paramétrique de l'adsorption de l'aniline sur le charbon élaboré a permis de montrer que l'efficacité du charbon est liée non seulement aux conditions de fabrication de ce dernier, mais aussi aux paramètres opératoires du procédé.

En effet, un temps de contact de 50 min est suffisant pour l'établissement de l'équilibre de la réaction d'adsorption de l'aniline sur le charbon activé.

Le pH a un effet non négligeable sur l'adsorption de l'aniline par le charbon actif élaboré ; le maximum d'adsorption est obtenu à pH = 7,56. Une vitesse d'agitation de 300 tr.min⁻¹ est suffisante pour assurer une meilleure diffusion de l'aniline dans le charbon.

Le rendement d'élimination de l'aniline atteint 87,74% pour une concentration d'adsorbant égale à 2g.L⁻¹.

Par ailleurs, on note que l'adsorption est favorisée par la diminution de la teneur en aniline et la température ; les rendements respectifs obtenus sont 83,39% et 89,10%. Ces résultats montrent qu'aux faibles concentration en soluté la mobilité des molécules s'intensifie et que la réaction d'adsorption est exothermique.

La relation entre l'aire spécifique et la taille des grains de charbon a aussi été mise en évidence ; le rendement le plus élevé (93,44%) est obtenu avec la fraction ayant le plus faible diamètre ($\emptyset < 63\mu\text{m}$).

III.4 ÉQUILIBRE ISOTHERME D'ADSORPTION

1) Type d'isotherme d'adsorption

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons réalisé une série d'essais d'adsorption en faisant varier la teneur initiale en aniline. Tous les autres paramètres ont été maintenus constants.

La représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ (figure III.8) donne une courbe dont l'allure correspond à l'adsorption monocouche de type I. L'apparition du plateau indique la saturation du charbon actif.

Dans ce cas, deux modèles peuvent être appliqués aux résultats expérimentaux, le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

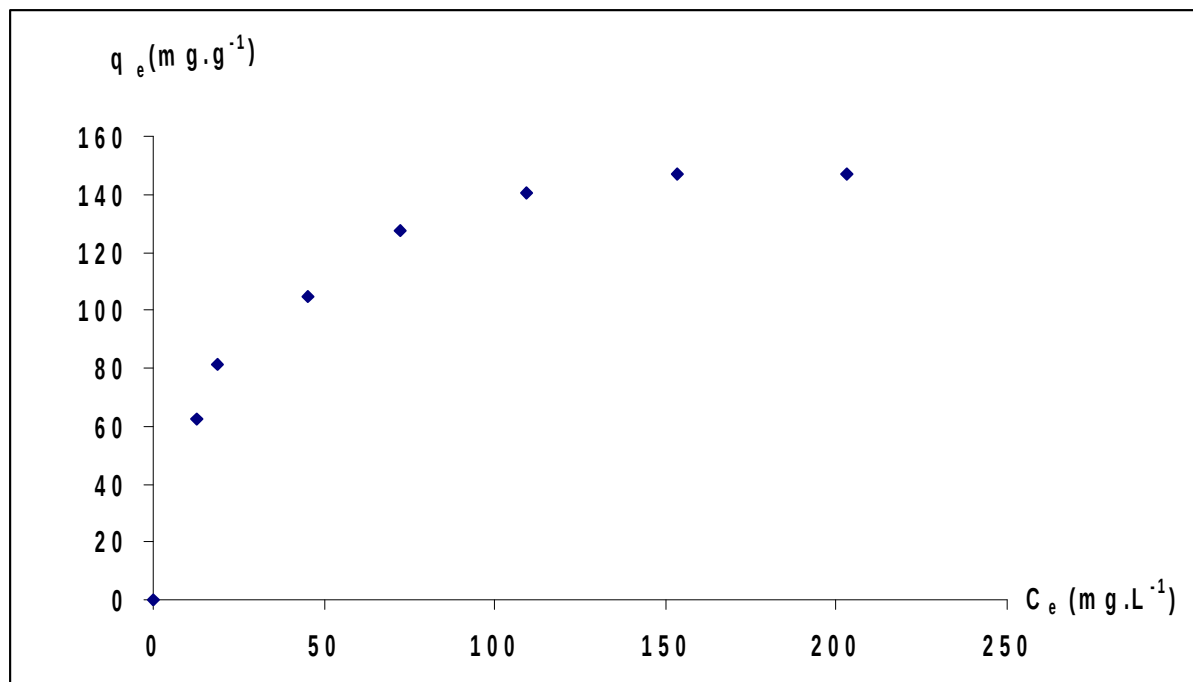


Figure III.8 : Evolution de la quantité d'aniline adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle du polluant

2) Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Pour étudier l'équilibre isotherme d'adsorption de l'aniline par le charbon élaboré, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich. Ces deux modèles sont largement employés pour décrire l'adsorption des substances organiques sur différents supports adsorbants [73,74].

Modèle de Langmuir

L'application de la forme linéaire de l'équation de Langmuir (équation I.2) aux résultats expérimentaux donne une droite, $1/q_e = f(1/C_e)$ (figure III.9).

Les valeurs respectives de q_{max} et b , égales à 161,29 mg.g^{-1} et 0,0513 L.mg^{-1} , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite. Ce modèle représente de manière convenable les résultats expérimentaux ; en effet le coefficient de corrélation est égal à 0,990.

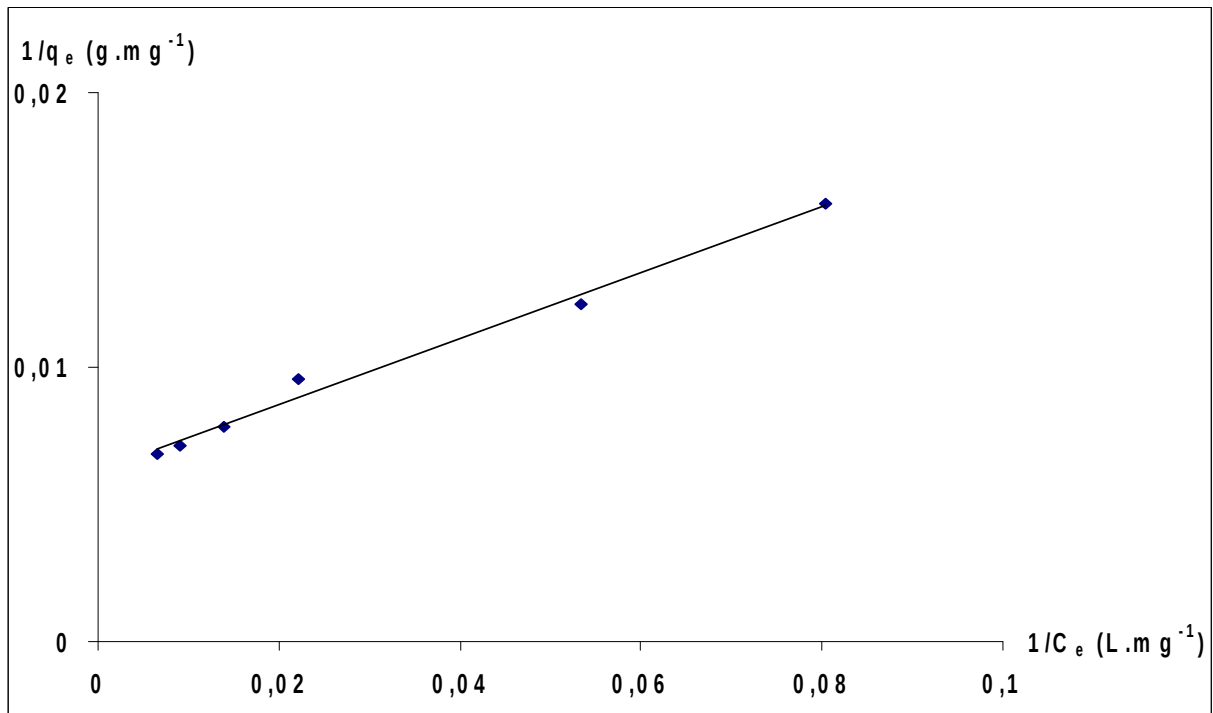


Figure III.9 : Représentation du modèle de Langmuir

Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique (équation I.4) appliqué aux résultats expérimentaux donne une droite (Figure III.10) dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à l'obtention des constantes n et K .

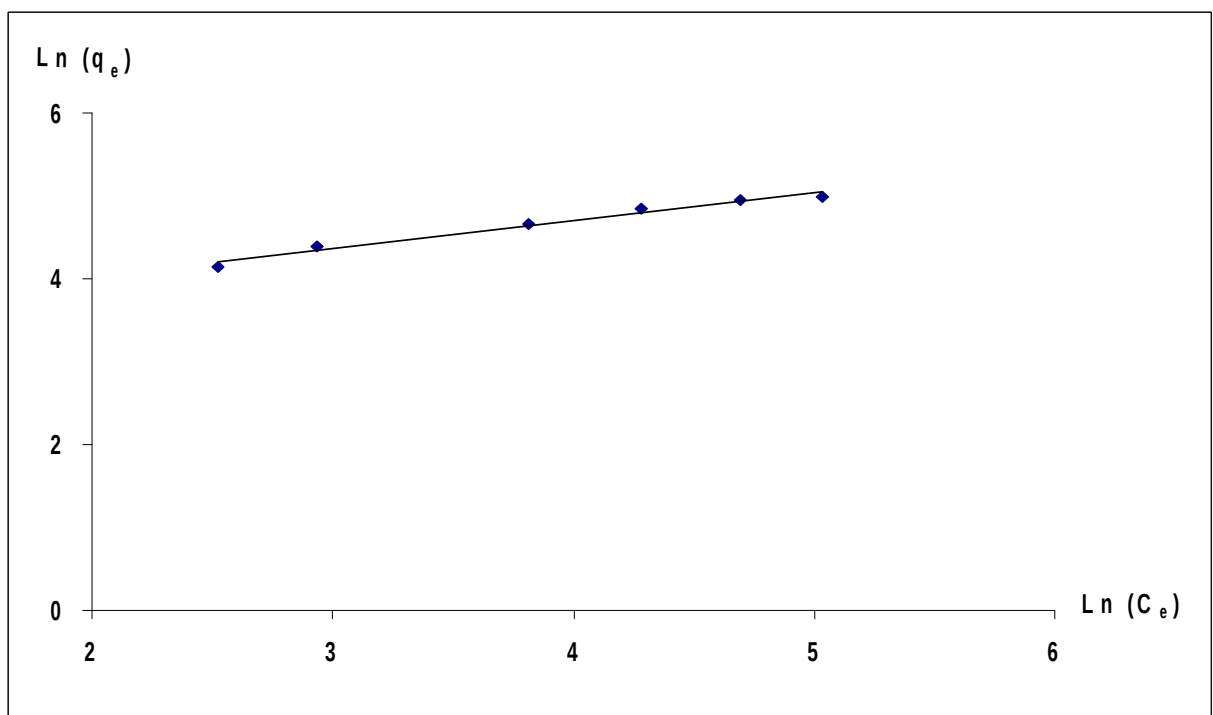


Figure III.10 : Représentation du modèle de Freundlich

Les valeurs des constantes n et K , associées au modèle de Freundlich, sont égales à 2,97 et 28,659, respectivement.

Comparaison des deux modèles

Les constantes relatives aux deux modèles sont regroupées dans le tableau III.2. En examinant le tableau nous constatons que le modèle de Langmuir décrit mieux l'équilibre isotherme d'adsorption du système considéré.

Tableau III.2 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich

Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
q_m (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	K	n	R^2
161,290	0,0513	0,990	28,659	2,970	0,975

III.5 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION

La variation de l'enthalpie libre standard s'écrit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas de la réaction d'adsorption, la constante d'équilibre peut être assimilée au coefficient de distribution K_d du soluté entre les phases solide (adsorbant) et liquide (solution). On pourra donc écrire :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{III.4})$$

D'où

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III.5})$$

Les valeurs respectives de l'enthalpie et de l'entropie standards, obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ (figure III.11) sont groupées dans le tableau III.3.

La valeur négative de ΔH° signifie que la réaction de fixation de l'aniline sur le charbon actif élaboré est exothermique. La valeur négative de ΔS° révèle la diminution du désordre à l'interface solide- liquide par suite des mobilités restreintes des molécules adsorbées. Le signe négatif de ΔG° indique la spontanéité d'adsorption de l'aniline par le charbon actif. Le même comportement thermodynamique a été observé par C. Juianguo en étudiant l'adsorption de l'aniline sur une résine polymère [57].

Tableau III.3 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption du système étudié

T (°K)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta S^\circ \cdot 10^3$ (kJ.mol ⁻¹ . K ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
285	-25,794	-72,722	-4,98123
292			-4,66296
300			-4,07755
305			-3,49635

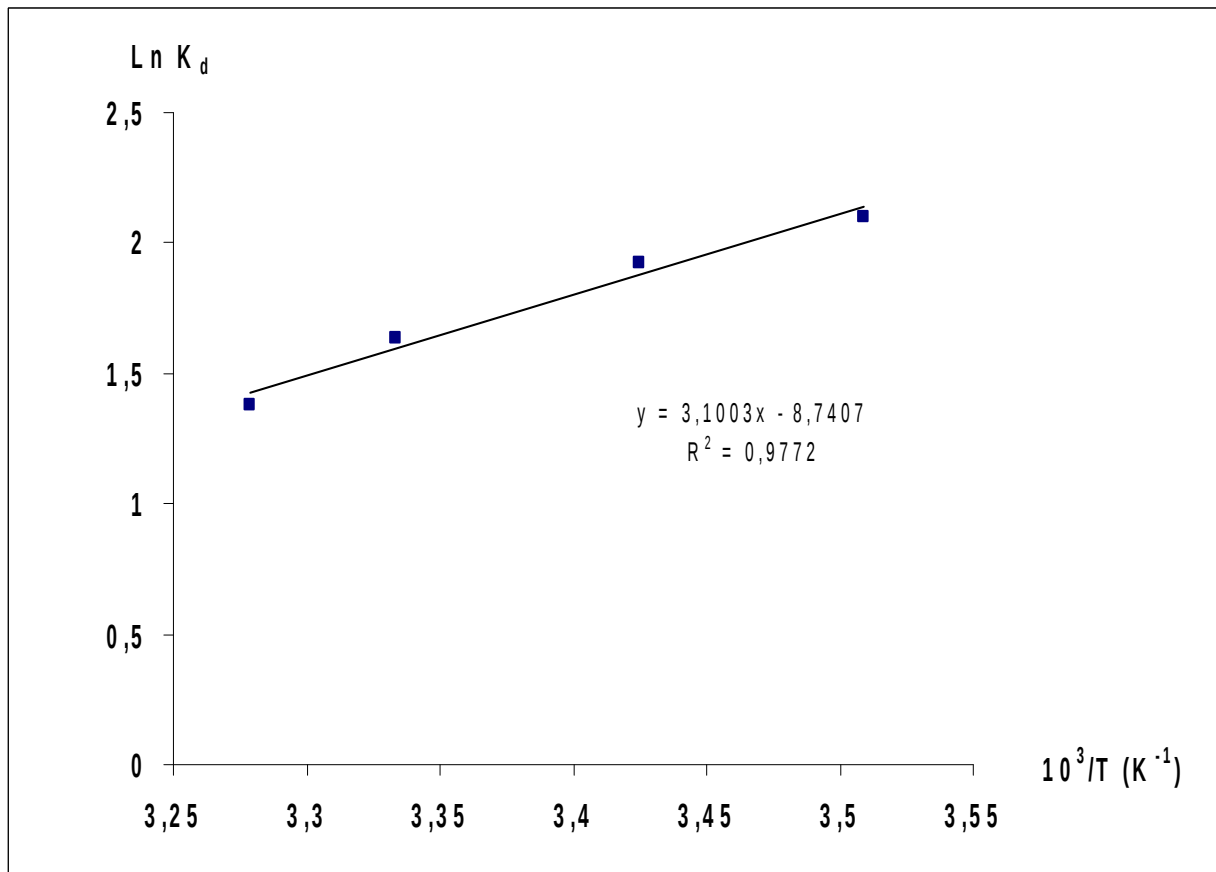


Figure III.11 : Représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

III.6 ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide dépend surtout de la vitesse de transfert. Or cette dernière dépend des caractéristiques du système étudié (résistances externe et interne opposées au transfert). Ce sont donc les étapes de transfert interne et externe qui imposent la vitesse globale d'adsorption.

Dans ce volet, nous nous sommes proposés d'exploiter les résultats de la cinétique menée à différentes températures et pH. Entre autres nous déterminons les coefficients et les constantes de vitesse d'adsorption et de diffusion, en appliquant aux résultats expérimentaux des modèles mathématiques basés sur les lois de Fick.

III.6.1 Réaction d'adsorption

1) Ordre de la réaction

L'application des modèles cinétique de premier (équation I.12) et de deuxième (équation I.13) ordre aux résultats expérimentaux mentionnés dans les paragraphes III.3.2 et III.3.6, donne des coefficients de corrélation proche de 1.

A titre comparatif des deux modèles, nous regroupons les coefficients de corrélation obtenus dans le tableau III.4.

Le tableau, montre que les coefficients de corrélation obtenus avec l'équation (I.13) sont supérieurs à 0,99. La réaction d'adsorption de l'aniline par le charbon actif élaboré est de deuxième ordre.

Tableau III. 4 : Coefficients de corrélation obtenus avec les équations d'ordre 1 et 2

Réaction d'ordre 1				Réaction d'ordre 2			
pH	R ²	T (°C)	R ²	pH	R ²	T (°C)	R ²
4,80	0,986	12	0,981	4,80	0,992	12	0,996
5,50	0,983	19	0,977	5,50	0,996	19	0,996
6,50	0,976	27	0,915	6,50	0,997	27	0,992
7,56	0,980	32	0,941	7,56	0,999	32	0,990
8,36	0,987	—	—	8,36	0,999	—	—

2) Constante de vitesse d'adsorption

L'application de l'équation de 2^{ème} ordre (I.13) aux résultats expérimentaux relatifs à l'influence du pH et de la température donne des droites représentant t/q_t en fonction de t (figures III.12 et III.13).

Les constantes de vitesse d'adsorption k_2 sont déduites des ordonnées à l'origine des droites respectives.

Les valeurs de la constante K_2 sont regroupées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Effet du pH et de la température sur la constante de vitesse d'adsorption

pH	$K_2 \cdot 10^3$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	T (°C)	$K_2 \cdot 10^3$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
4,80	1,49	12	3,97
5,50	1,53	19	3,57
6,50	1,62	27	3,11
7,56	1,80	32	2,91
8,36	1,85	—	—

D'après les résultats mentionnés sur le tableau, nous constatons que la constante de vitesse d'adsorption est de l'ordre de 10^{-3} (g.mg⁻¹.min⁻¹) pour les deux paramètres considérés. La constante de vitesse d'adsorption diminue avec la hausse de la température et croît avec l'augmentation du pH.

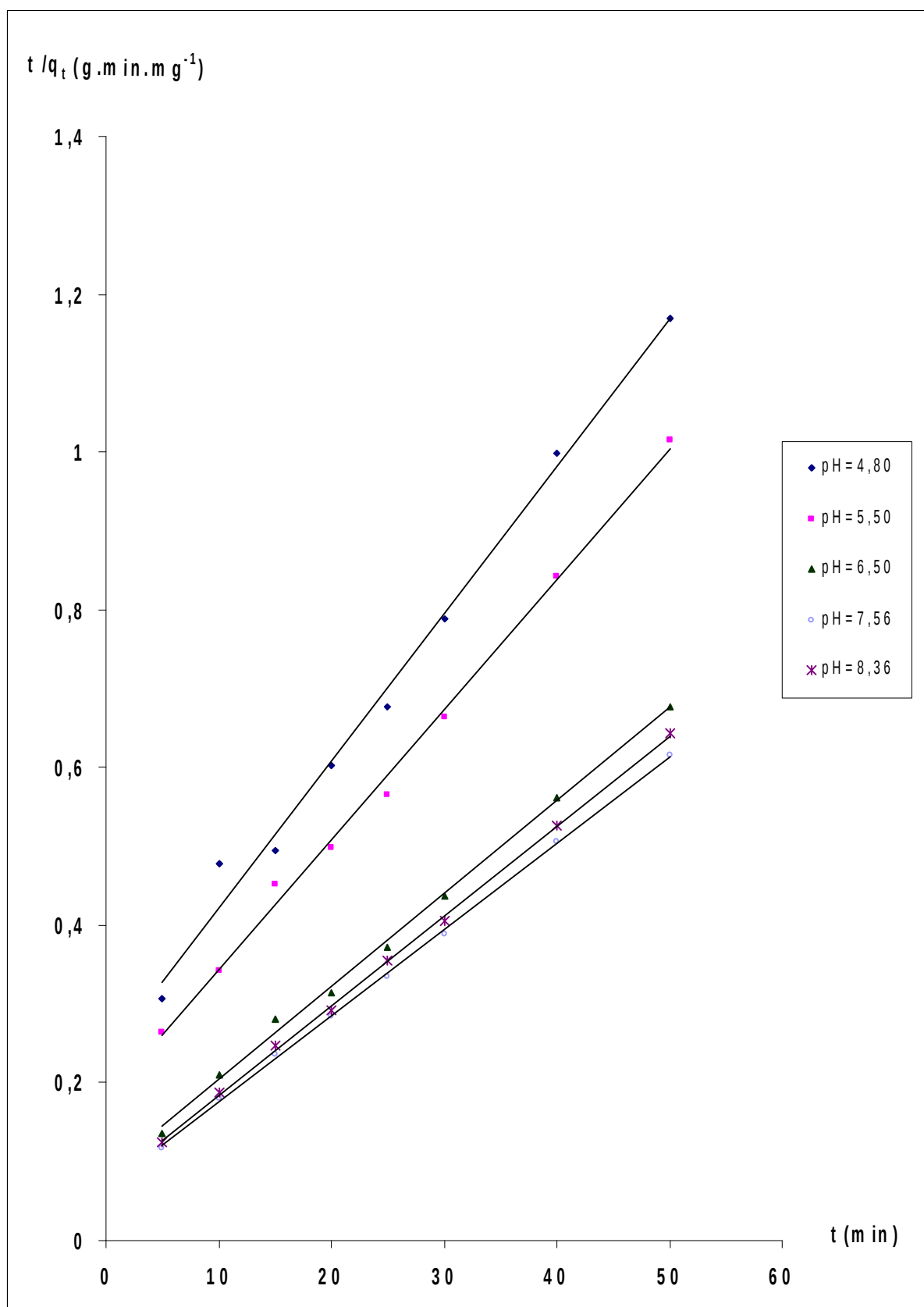


Figure III.12 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de pH

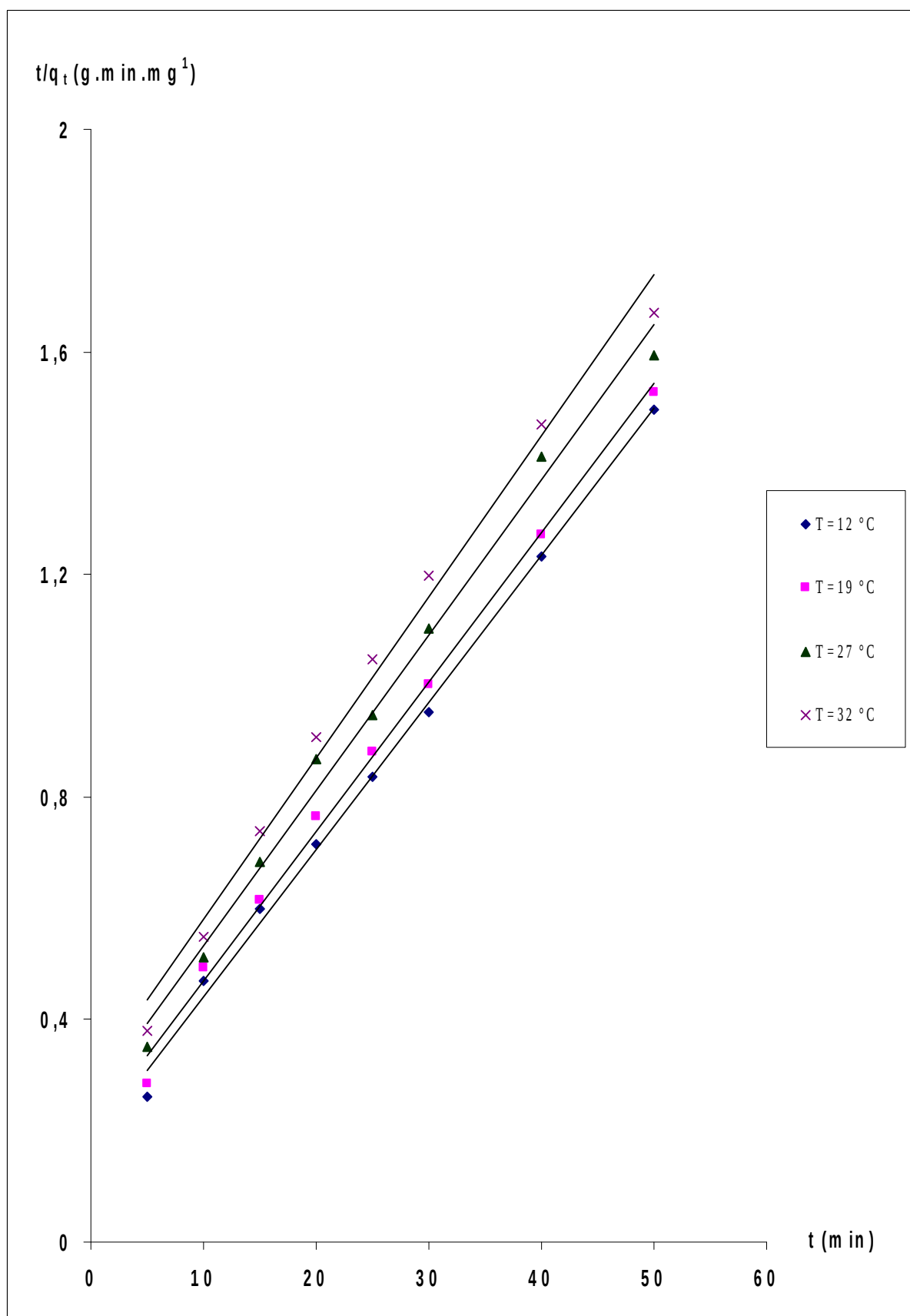


Figure III.13 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de température

III.6.2 Transfert de masse interne

1) Constante de vitesse de diffusion

L'application de l'équation (I.11) établie par Weber et Morris [26] aux résultats expérimentaux, conduit aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion K_d qui n'est que la pente de la droite $C_t/C_0 = f(t^{1/2})$ (figures III.14 et III. 15).

Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion interne pour les deux paramètres considérés sont regroupées dans le tableau III. 6.

Tableau III.6 : Effet du pH et de la température sur la constante de vitesse de diffusion

pH	$K_d \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1/2}\text{)}$	T (°C)	$K_d \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1/2}\text{)}$
4,80	8,05	12	10,84
5,50	9,12	19	10,63
6,50	11,47	27	10,54
7,56	12,28	32	10,46
8,36	12,53	—	—

Il ressort de ces résultats que les valeurs de la constante de vitesse de diffusion K_d sont de l'ordre de 10^{-2} . Nous remarquons également que la constante K_d croît avec l'augmentation du pH et diminue avec la hausse de la température.

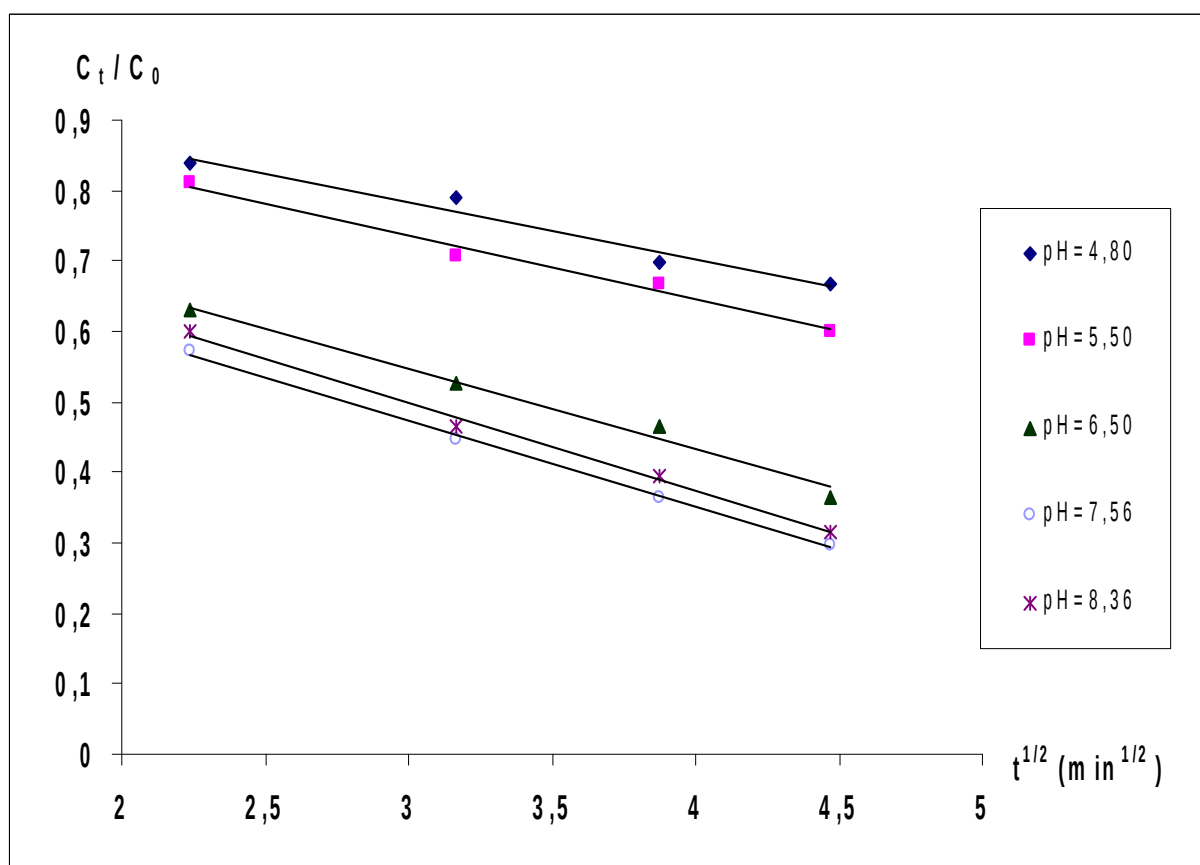


Figure III.14 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de pH

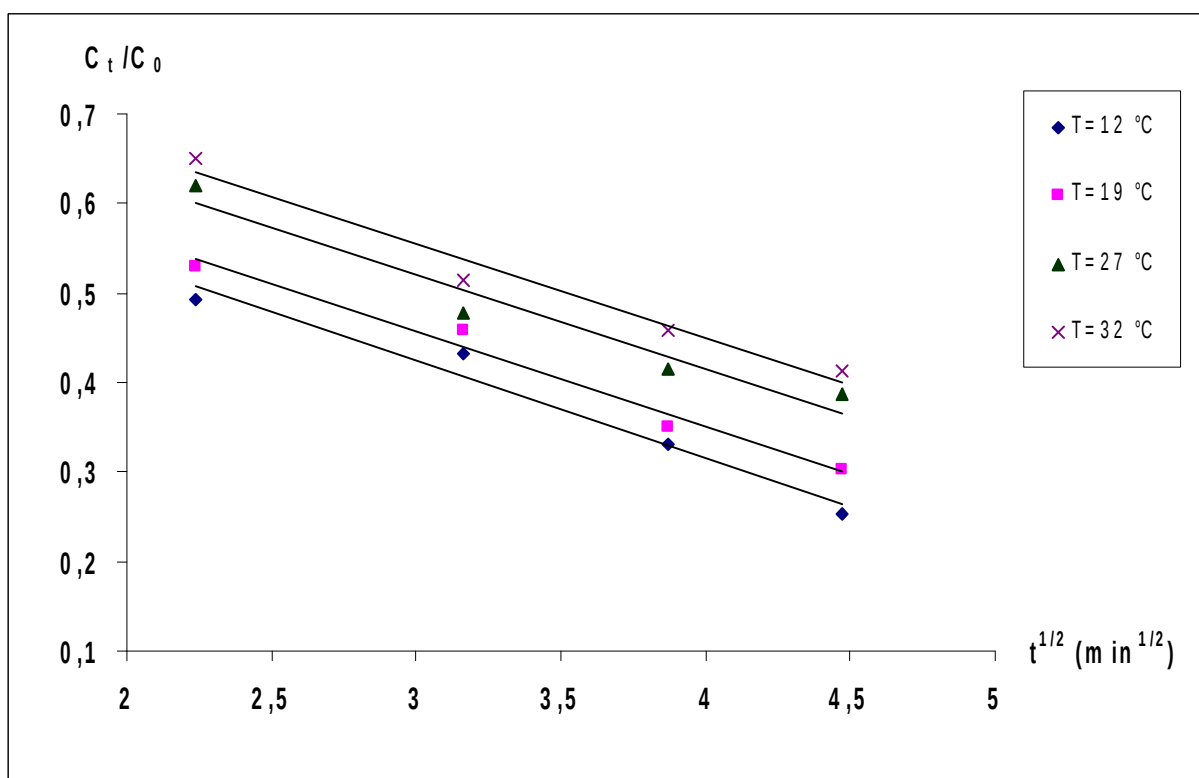


Figure III.15 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de température

2) Coefficient de diffusion intraparticulaire

L'application de la relation (I.10) aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique aboutit à l'obtention des valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire D . Ce dernier est calculé à partir de la pente de la droite $\text{Ln} [1-F^2(t)]$ en fonction de t (figures III.16 et III.17).

Le tableau III.7 englobe les valeurs du coefficient de diffusion intraparticulaire pour les deux paramètres examinés.

Tableau III.7 : Effet du pH et de la température sur le coefficient de diffusion intragranulaire

pH	$D \cdot 10^7 \text{ (cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$	T (°C)	$D \cdot 10^7 \text{ (cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$
4,80	1,93	12	2,59
5,50	2,32	19	2,27
6,50	2,47	27	1,67
7,56	2,77	32	1,57
8,36	2,83	—	—

Nous constatons que les valeurs du coefficient de diffusion intragranulaire pour les deux paramètres sont de l'ordre de 10^{-7} . Un abaissement de D avec l'élévation de la température est observé, par ailleurs l'augmentation du pH fait accroître le coefficient de diffusion.

Il est remarquable de noter que l'évolution de ce coefficient avec les paramètres considérés, est similaire à celle des constantes de vitesse d'adsorption et de diffusion interne. Cette constatation nous laisse supposer que la vitesse globale d'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire.

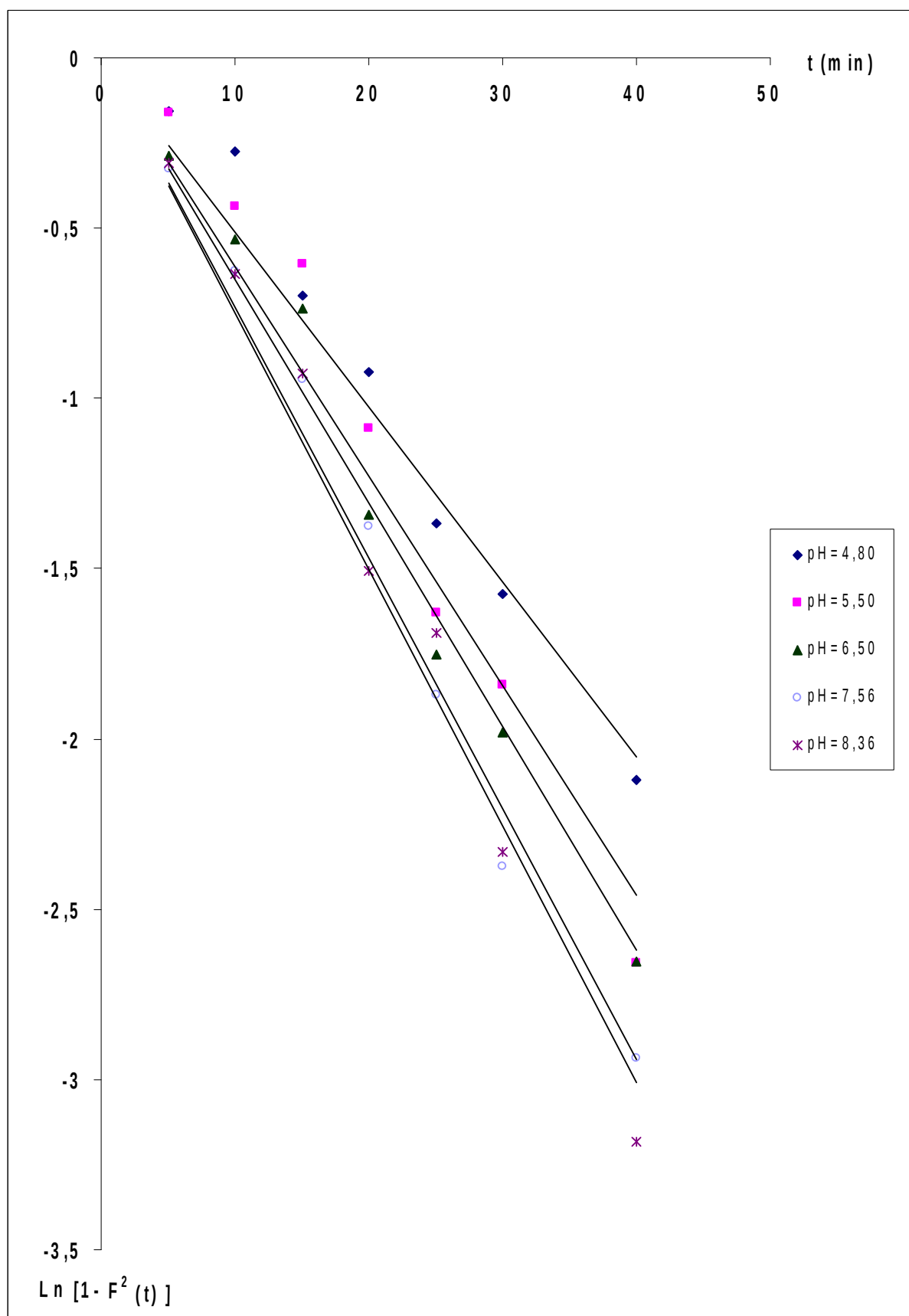


Figure III.16 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire pour différentes valeurs de pH

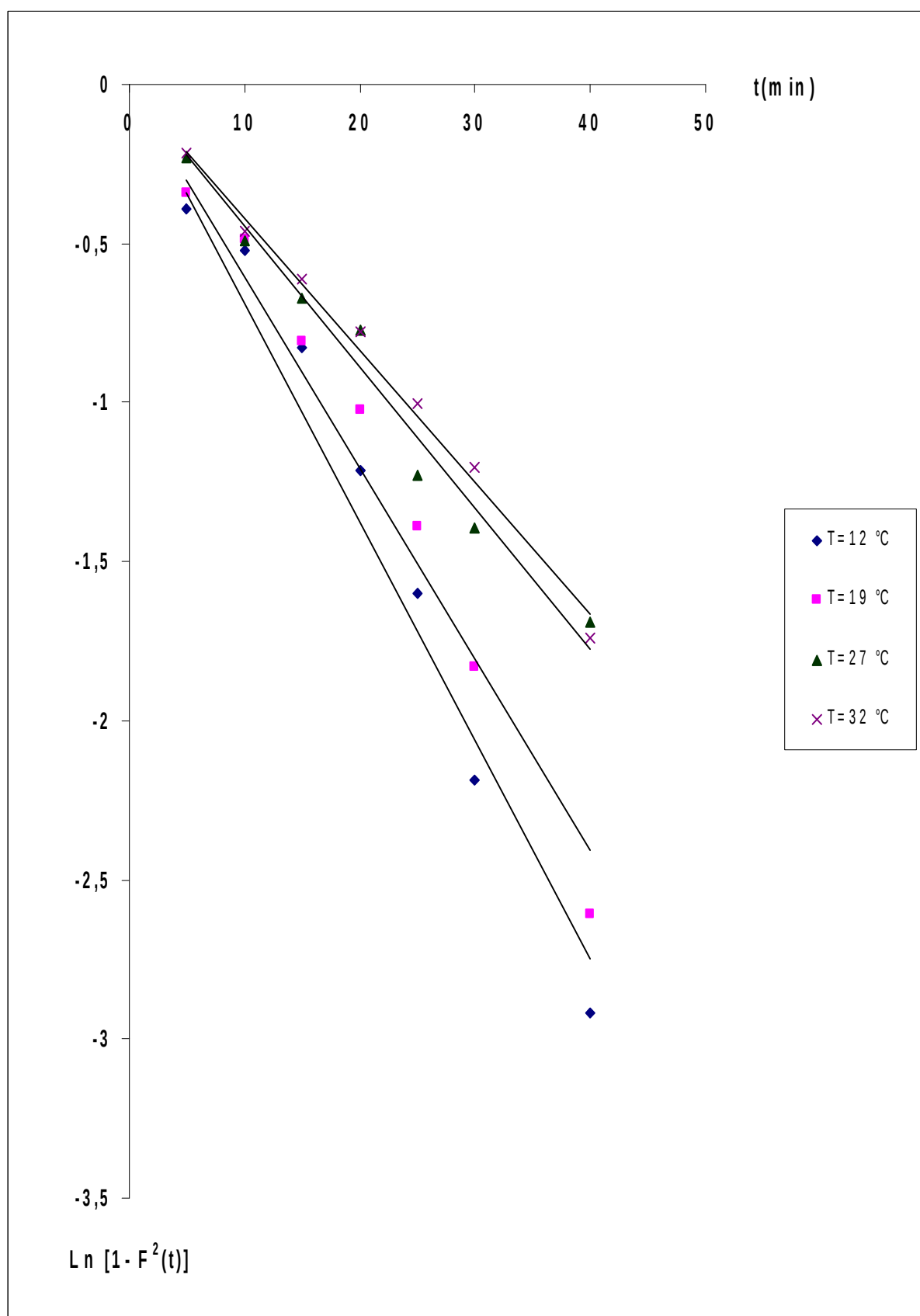


Figure III.17 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire pour différentes valeurs de température

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation d'un charbon actif d'origine végétale, et son application au traitement des eaux polluées par l'aniline.

Dans le but d'obtenir un support adsorbant efficace et peu coûteux, nous avons été amenés à envisager la fabrication de charbon actif à partir de coques d'amande dont l'activation chimique et la carbonisation ont été optimisées.

L'optimisation de la fabrication du charbon actif a été menée selon deux méthodes : la méthode des plans d'expériences et la méthode simplex.

La méthode des plans d'expériences nous a permis d'établir un modèle mathématique mettant en évidence l'influence de tous les paramètres considérés. L'exploitation de ce modèle nous a permis de cerner de manière approximative la zone d'obtention du meilleur charbon (activation avec une solution d'acide chlorhydrique à 20% en masse durant 2 heures ; 2 heures de carbonisation à 800°C). Ces conditions ont été optimisées par la suite en employant la méthode Simplex. En raison de la grande souplesse d'utilisation de cette méthode nous avons pu non seulement envisager une contrainte au cours de l'optimisation, mais aussi localiser le rendement optimal (81,23%) qui correspond aux conditions suivantes :

- Température et durée de carbonisation : 805°C et 2h ;
- Concentration de HCl et durée d'activation : 18,23% en masse et 2h.

Le traitement chimique, appliqué aux coques d'amande s'est traduit par une amélioration de leur capacité de fixer l'aniline. Ce résultat s'explique par le développement de l'aire spécifique (de 140,053 à 773 m².g⁻¹) et du volume poreux (de 0,012 à 0,167 cm³.g⁻¹). Par ailleurs les résultats relatifs à la distribution des pores donnant une porosité de 76,4% révèlent que le charbon élaboré est essentiellement microporeux.

Le charbon élaboré de manière optimale, a été investi dans le traitement de solutions aqueuses d'aniline ; différents paramètres ont été considérés (temps de contact, pH, vitesse d'agitation, concentration du polluant, concentration du charbon, température et granulométrie).

Le pH a un effet non négligeable sur l'adsorption de l'aniline par le charbon élaboré ; le maximum d'adsorption est obtenu à pH égal à 7,56 au bout de 50 min de contact.

L'adsorption est favorisée par la diminution de la teneur en aniline et de la température ; les rendements respectifs sont 83,39% et 89,10%. Ces résultats montrent qu'aux faibles concentrations en soluté la mobilité des molécules s'intensifie et que la réaction d'adsorption est exothermique.

En outre, on note que le rendement d'élimination croît avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant, et qu'une vitesse d'agitation de 300 tr.min⁻¹ confère une meilleure diffusion de l'aniline dans le charbon.

La relation entre l'aire spécifique et la taille des grains de charbon a aussi été mise en évidence ; le rendement le plus élevé (93,44%) est obtenu avec la fraction ayant le plus faible diamètre ($\varnothing < 63\mu\text{m}$).

L'analyse de l'équilibre d'adsorption de l'aniline par le charbon actif a été fondée sur le modèle de Langmuir qui décrit convenablement les résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation de 0,99.

L'analyse thermodynamique montre que la fixation de l'aniline sur le charbon actif est une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ = -25,794 \text{ kJ/mol} < 0$). La valeur

négligable de l'entropie standard ($\Delta S^\circ = -72,722 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol. K}$) suggère la diminution du désordre à l'interface solide- liquide.

L'application de modèles cinétiques nous a permis de montrer que la réaction d'adsorption de l'aniline sur le charbon activé de manière optimale est d'ordre 2. La constante de vitesse d'adsorption ainsi que les coefficients et constante de vitesse de transfert de matière interne évoluent de la même manière avec les paramètres considérés. En plus du comportement similaire de la réaction d'adsorption et de la diffusion interne, l'ordre de grandeur de la constante de vitesse de diffusion interne nous laisse supposer que la vitesse globale d'adsorption est gérée par la diffusion intraparticulaire.

En perspectives, nous proposons d'entreprendre une étude portant sur la fabrication de charbon actif d'origine végétale avec d'autres méthodes de traitement. Au sujet de l'optimisation, il serait intéressant d'utiliser les matrices de construction de Gzech ou de Lowe, où il est aisé d'ajouter une dimension au simplex initial ce qui n'est pas le cas avec le simplex de Spendly employé dans notre étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. HAN, X. QUAN, S. CHEN, H. ZHAO, C. CRUI, Y. ZHAO, « Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers », separation and purification technology, 1-8, (2006).
- [2] L. TORANG, P. REUSCHENBACH, B. MULLER, N. NYLHOM, « Laboratory Shake flask batch tests can predict field biodegradation of aniline in the Rhine », Chemosphere, 49, 1257-1265, (2002).
- [3] F. J. O'NEIL, K. C. A. BROMELY- CHALLENGER, R. J. GREENWOOD, J. S. KNAPP, « Bacterial growth on aniline: implications for the biotreatment of industrial waste water », water Res, 34, 4397-4409, (2000).
- [4] F. PITHAN, C.S. BICKEL, R.N. LICHTENTHALER, « Synthesis of highly fluorinated copolyimide membranes for the removal of high boiling organics from process water and wastewater by pervaporation », desalination, 148, 1-4, (2002).
- [5] J. R. JADHAV, N. VERMA, A. SHARMA, P. K. BHATACHARYA, « Flux and retention analysis during micellar enhanced ultrafiltration for the removal of phenol and aniline », Sep. Purif. Technol, 24, 541-557, (2001).
- [6] A. P. TERZYK, « Molecular properties and intermolecular – factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions », Journal of colloid and interface science, 275, 9-29, (2004).
- [7] S. CHEN, H. ZENG, « Improvement of the reduction capacity of activated carbon fibers », carbon, 41, 1265-1271, (2003).
- [8] L.C.P.E, «Liste des substances d'intérêt prioritaire- Aniline », coll. Canada III, (1999).
- [9] H. NORMANT, « Chimie organique », Masson, 2^{ème} édition, Paris, (1968).
- [10] I.N.R.S., « Fiche toxicologique - Aniline», coll. FT19, Paris, (1997).
- [11] L. ROBERT, « Techniques d'ingénieur. Opération unitaire», volume II, J2730, (1989).
- [12] D. HAMANE, « Adsorption des ions Pb^{+2} en solutions aqueuses par la bentonite et la sciure de bois d'eucalyptus », thèse de magister, U.S.T.H.B, (2005).
- [13] C. CARDOT, « Génie de l'environnement, les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques », Ed. Marketing, (1999).
- [14] F. EDELINE : « L'épuration physicochimique des eaux. Théorie et technologie », Tec & Doc. Lavoisier, Paris, (1992).
- [15] E. COLLIER, Aide-mémoire, Génie chimique 2^{ème} édition, DUNOD, Paris, (2005).
- [16] F. KAOUAH, « Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif local, étude comparative et modélisation du phénomène, Application au traitement des eaux », Thèse doctorat, U.S.T.H.B, (2001).

- [17] K. BESNARD, « Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire », Thèse doctorat, Université de RENNES 1, (2003).
- [18] G.A. SOMORJAI, M. P. DELPLANCKE, « Chimie des surfaces et catalyses », Ediscience, (1995).
- [19] G. SCACCHI, M. BOUCHY, J.F. FOUCAUT, Z. ORFAN, « Cinétique et catalyse », Lavoisier, Tec et Doc, Paris, (1996).
- [20] C. E. CHITOUR, « Physico- chimie des surfaces », volume II, Ed. OPU, Alger, (1992).
- [21] C.E. CHITOUR, « Physico-chimie des surfaces », volume II, Edition O.P.U, Alger, (2004).
- [22] G. MC KAY, M. SOTTERBURN, « Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin », Journal of water, air, soil pollution, 126-149, (1985).
- [23] L. MINE- SUN, F. MEUNIER, « Adsorption », Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, J. 2730, (2003).
- [24] C. E. CHITOUR, « Chimie des surfaces. Introduction à la catalyse ». Edition O.P.U, (1979).
- [25] J. VILLERMAUX, « Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs », Lavoisier, Tec et Doc, Paris (1982).
- [26] W. J. WEBER, C. J. MORRIS, « Formation of a silicato- iron (III) complex in dilute aqueous solution », Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, volume 27, Issue1, 237-239, (1965).
- [27] C. E. CHITOUR, « Chimie des surfaces, introduction à la catalyse", Edition O.P.U, Alger, (1981).
- [28] K. K. PANDAY, G. PRASAD and V.N. SING, « Copper (II) removal from aqueous solution by fly ash », Journal of Water Research, Vol 19, N° 7, 869-873, (1985).
- [29] Y. SHAN- HO, « Review of second- order models for adsorption systems», Hazardous materials, B136, 681-689, (2006).
- [30] Y. SHAN- HO, A. OFOMAJA, « Kinetics studies of copper ion adsorption on palm Kernel fibers », Hazardous materials, B137, 1796-1802, (2006).
- [31] J. L. HUMPHREY, G. E. KELLER, « Procédés de séparation techniques, sélection, dimensionnement », DUNOD, Paris, (2001).
- [32] S. HAMDI, « Carbonisation des matériaux carbonés en présence de carbonates alcalins. Formation du charbon actif », Thèse de magister, U.S.T.H.B, (1992).
- [33] W. T. TSAI, C. Y. CHANG, M. C. LIN, S. F. CHEIN, H.F. SUN, M. F. HSIEH, « Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by $ZnCl_2$ activation », Chemosphere, 45, 51-58, (2001).
- [34] B. N. ESTEVINHO, N. RATOLA, A. ALVES, L. SANTOS, « Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues », Hazardous materials, 137, 1175-1181, (2006).

- [35] G. COUDERC, « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », Thèse d'état, Université de Lyon I, (2002).
- [36] F. ROUQUEVOL, « Techniques de l'ingénieur », volume II, J3645, (1985).
- [37] W. J. MASSCHELEIN, « Process unitaires du traitement de l'eau potable », Ed. CEBEDOC, (1996).
- [38] P. GLIBERT, « Guide des charbons actifs », Edition PICA, Janvier (1995).
- [39] A. HAMITOUCHE, « Elaboration et caractérisation d'un charbon activé avec du chlorure de zinc. Application à l'adsorption du 4-chlorophénol », Thèse de magister, U.S.T.H.B, (2006).
- [40] J. S. MATTSON, H. B. MARK, « Activated carbon- surface chemistry and adsorption from solution », Edition Marcel Dekker. Inc, New york, (1971).
- [41] DEGREMONT, Mémento technique de l'eau, Degremont, 9^{ème} édition, Tome 1, Lavoisier, (1989).
- [42] J. GOUPY, « Introduction aux plans d'expériences », 2^{ème} édition, DUNOD, Paris, (1999).
- [43] J. GOUPY, « Plans d'expériences », Techniques de l'ingénieur, P230, (1996).
- [44] SU JINCAI, AIK CHONG LUA, « Influence of carbonisation parameters on the transport properties of carbon membranes by statistical analysis », Journal of Membrane Science, 335-343, (2006).
- [45] H. SHEKARFOUROUSH, M. BERTHOD, J. ZERUBIA, « Direct search generalized simplex algorithm for optimizing Non- linear functions », Rapport n° 2535, 1- 23, INRIA, (1995).
- [46] C. PORTE, « Méthodes directes d'optimisation », techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, P228, (2002).
- [47] H. DU, S. JINDAL, J. S. LINDSEY, « Implementation of the multidirectional search algorithm on an automated chemistry workstation. A parallel yet adaptive approach for reaction optimization », Chemom. Intell. Lab. Sys, 48, 235–256, (1999).
- [48] W. SPENDLEY, G. R. HEXT, F. R. HIMSWORTH, « Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation », Technometrics, 4, 441- 461, (1962).
- [49] A. A. M. DAIFULLAH, B. S. GIRGIS, « Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX », Colloids and surfaces, physicochem. Eng. Aspects, 214, 181-193, (2003).
- [50] C. A. TOLES, W. E. MARSHALL, L. H. WARTELLE, A. MCALOON, « Steam-Or carbon dioxide-activated carbons from almond shells : Physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production », Bioresource technology, 75, 197-203, (2000).
- [51] A. MARCILLA, S. G. GARCIA, M. ASENSIO, J. A. CONESA, « Influence of thermal treatment regime on the density and reactivity of activated carbons from almond shells », Carbon, 38, 429-440 (2000).

- [52] R. R. BANSODE, J. N. LOSSO, W. E. MARSHALL, R. M. AO, R.J. POTIER, « Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell-based granular activated carbons », *Bioresource technology*, 90, 175-184, (2003).
- [53] F. FILLACANAS, M. FERNANDO, R. PEREIRA, J. M. ORFAO, J. L. FIGUEIREDO, « Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons », *Journal of colloid and interface science*, 293, 128-136, (2006).
- [54] K. LASZLO, « Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry », *Journal of colloids and surface*, 265, 32-39, (2005).
- [55] O. DUMAN, E. AYRANCI, « Structural and ionization of effects on the adsorption behaviors of some anilinic compounds from aqueous solution onto high-area carbon-cloth », *Journal of hazardous materials*, B120, 173-173, (2005).
- [56] K. LASZLO, E. TOMBACZ, C. NOVAK, « pH dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon », *Colloids and surface. Physicochem. Eng. Aspects*, 306, 95-101, (2007).
- [57] C. JIANGUO, L. AIMIN, S. HONGYAN, F. ZHENGHAO, L. CHAO, Z. QUANXING, « Adsorption characteristics of aniline and 4-methylaniline onto bifunctional polymeric adsorbent modified by sulfonic groups », *Journal of hazardous materials*, B124, 173-180, (2005).
- [58] D. M. NEVESKAIA, E. C. LOPEZ, A. G. RUIZ, V. MUNOZ, « Effects of the surface chemistry of carbon materials on adsorption of phenol- aniline mixtures from water », *Carbon*, 42, 653- 665, (2004).
- [59] W. ZHANG, J. CHEN, B. PAN, Q. CHEN, M. HE, Q. ZHANG, « Modeling cooperative adsorption of aromatic compounds in aqueous solutions to non- polar adsorbent », *Separation and purification technology*, 49, 130-135, (2006).
- [60] W. ZHANG, Z. XU, B. PAN, QINGJIAN ZHANG, WEI. DU, QINGRUI. ZHANG, K. ZHANG, QUANXING ZHANG, J. CHEN, « Adsorption enhancement of laterally interacting phenol / aniline mixtures onto nonpolar adsorbents », *Chemosphere*, 66, 2044-2049, (2007).
- [61] B. N. ESTEVINHO, E. RIBEIRO, A. ALVES, L. SANTOS, « A preliminary feasibility study for pentachlorophenol column sorption by almond shell residues », *Chemical engineering journal*, 136, 188-194, (2008).
- [62] M. JOY, F. MUNOZ, X. ALIBES, « Valeur nutritive des sous produits du fruit de l'amandier (*prunus amygdalus* », *CIHEAM- Options méditerranéennes, Rapport n° 16*, 109 -112, (1991).
- [63] Z. MERZOUGUI, F. ADDOUN, J. RIVERA- Utrilla, « Etude de la texture poreuse de charbon actifs obtenus par activation chimique de dérivés lignocellulosiques », *Journal de la société Algérienne de chimie*, 12, 2, 253 – 262, (2002).
- [64] M. MOLINA- SABIO, F. RODRIGUEZ- REINOSO, F. CATURLA, M. J. SELLES, « Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid », *Carbon*, 33, 1105- 1113, (1995).
- [65] S. M. MANE, A. K. VANJARA, M. R. SAWANT, "Removal of phenol from wastewater using date seed carbon », *Chinese chemical society*, 52, 1117- 1122, (2005).

- [66] J. GOUPY, « Plan d'expériences pour surface de réponse », DUNOD, (1999).
- [67] L. LEGER, J.U. DAUDIN, « Etude d'un modèle de régression non paramétrique : La régression par direction révélatrice », Revue de statistique appliquée, 41, Rapport n° 3, 21- 48, (1993).
- [68] A. GURSES, M. YALCIN, C. DOGAR, « Electrocoagulation of some reactive dyes : a statistical investigating of some electrochemical variables », waste Management, 491-499, (2001).
- [69] J. GOUPY, L. CREIGHTON, « Introduction aux plans d'expériences », 3^{ème} édition, DUNOD, Paris, (2006).
- [70] K. WEISSERNE, H.J. ARPE, « Chimie organique industrielle. Principaux produits de base et intermédiaires », MASSON, Paris, (1981).
- [71] M. LECORE, « Chimie organique. Réactions, mécanismes et fonctions », Ed. Flammarion, Paris, (1994).
- [72] XUEQING. LIU, « Modeling the adsorption of phenol and aniline on activated carbon », Thèse doctorat, Université de Cincinnati, U.S.A, (1996).
- [73] K. P. SINGH, D. MOHAN, S. SINHA, G.S. TONDON, D. GOSH, « Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material », Ind. Eng. Chem. Res, 42, 1965-1976, (2003).
- [74] X. T. LIU, X. QUAN, L. L. BO, S. CHEN, Y. Z. ZHAO, « Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiations », Carbon, 42, 415-442, (2004).

ANNEXES

Annexe 1

A- 1 Courbe d'étalonnage

A partir d'une solution aqueuse de l'aniline de concentration égale à 100 mg/L, on prépare des solutions de différentes concentrations : 1- 1,5- 2- 2,5- 3 mg/L.

L'absorbance des solutions préparées est mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 230$ nm. Les résultats sont regroupés dans le tableau A1.1.

Tableau A1.1 : Absorbance des solutions préparées

Concentration du polluant (mg/L)	Absorbance
0	0
1	0,1
1,5	0,15
2	0,201
2,5	0,248
3	0,293

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure A1.1.

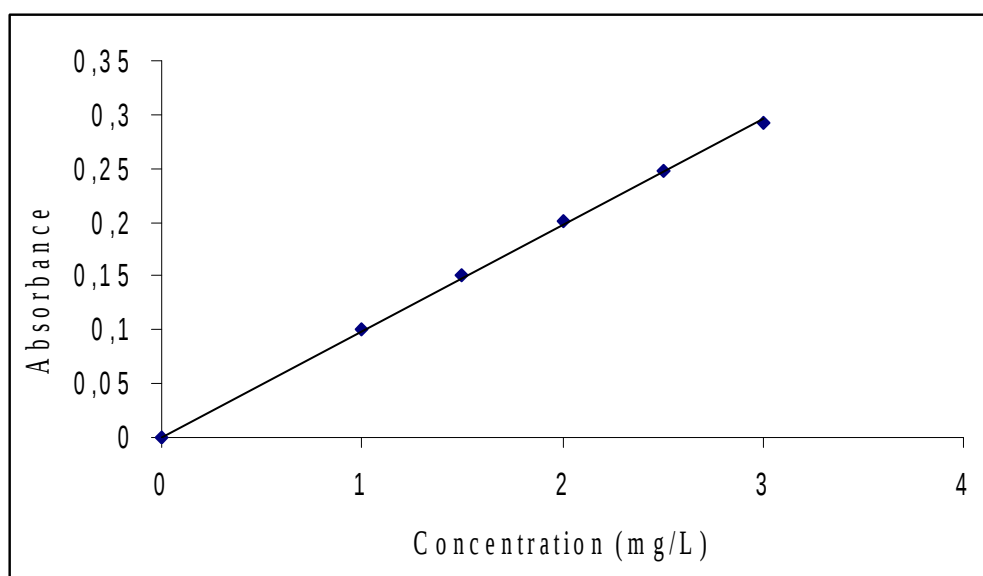


Figure A1.1 : Courbe d'étalonnage de l'aniline

La courbe d'étalonnage est une droite croissante qui servira par la suite à déduire la concentration des solutions à partir de l'absorbance mesurée, par simple lecture.

A- 2 Dispositif expérimental

Tous les essais d'adsorption ont été effectués sous agitation en mode batch. Le dispositif expérimental (figure A1.2) comporte :

Un erlenmeyer (1) contenant la solution de l'aniline et le charbon actif (2). L'agitation du système est assurée par un barreau (3) et un agitateur magnétiques (4). Le thermomètre (5) permet de surveiller la température régnant dans l'erlenmeyer.

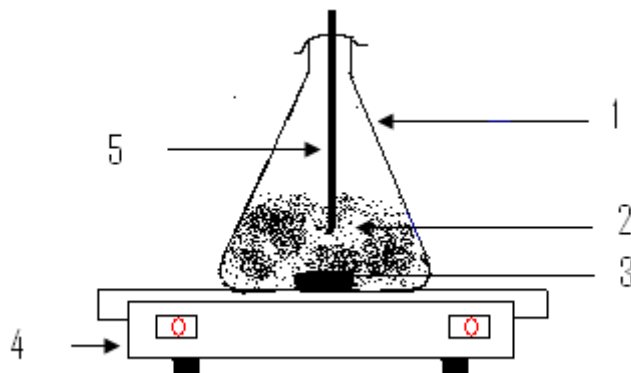


Figure A1.2 : Schéma du dispositif expérimental d'adsorption

Les prélèvements effectués sont analysés par spectrophotométrie UV- Visible (SAFAS EASYSPEC II 320 D) à une longueur d'onde de 230 nm (figure A1.3).

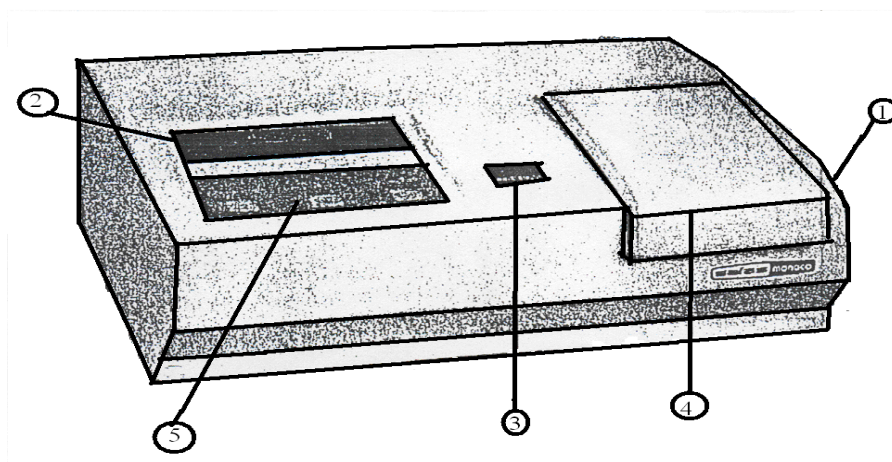


Figure A1.3 : Schéma du spectrophotomètre UV - Visible.

Ce spectrophotomètre UV - Visible comprend les éléments suivants :

- 1- Bouton de réglage de longueur d'onde ;
- 2- Afficheur digital ;
- 3- Affichage de la longueur d'ondes ;
- 4- Compartiment porte -cuve ;
- 5- Clavier.

Annexe 2

Matrice des effets selon la méthode de yates

[illegible]

Annexe 3

A- 3.1 Courbes iso- rendements

Nous présentons ci dessous les courbes iso- rendements dont les combinaisons entre les paramètres, permettent d'obtenir un rendement d'élimination supérieur à 70%.

1) Courbes iso- rendements $X_3 = f(X_1)$

- Température de carbonisation ($X_1 = +1$), durée de carbonisation ($X_2 = -1$) :

L'équation du modèle s'écrit :

$$Y = 61,831 + 8,588 X_3 - 0,866 X_4 + 5,047 X_3 X_4$$

D'où :

$$X_3 = \frac{Y - 61,831 + 0,866 X_4}{(8,588 + 5,047 X_4)}$$

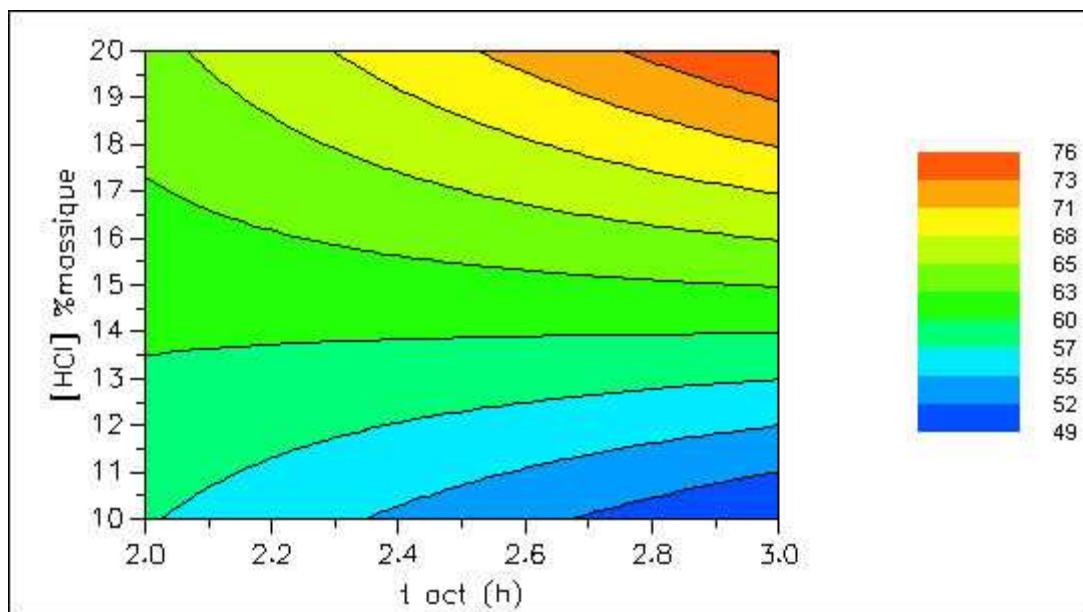


Figure A3.1.1 : Evolution de la concentration de l'agent activant en fonction de la durée d'activation

- Température de carbonisation ($X_1 = +1$), durée de carbonisation ($X_2 = +1$) :

L'équation du modèle s'écrit :

$$Y = 70,515 + 8,588 X_3 - 7,920 X_4 + 5,047 X_3 X_4$$

D'où :

$$X_3 = \frac{Y - 70,515 + 7,920 X_4}{(8,588 + 5,047 X_4)}$$

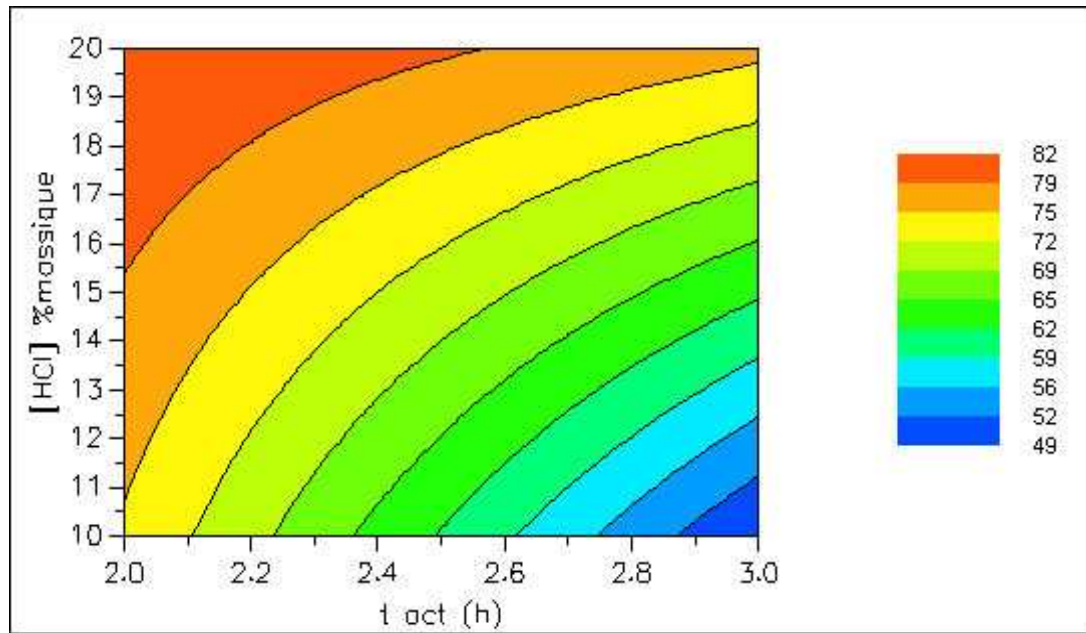


Figure A3.1.2 : Evolution de la concentration de l'agent activant en fonction de la durée d'activation

2) Courbes iso- rendements $X_1 = f(X_4)$

- Temps de carbonisation ($X_2 = +1$), Concentration de HCl ($X_3 = -1$) :

L'équation du modèle s'écrit :

$$Y = 51,096 + 10,831 X_1 - 6,369 X_4 - 4,175 X_1 X_4$$

D'où :

$$X_1 = \frac{Y - 51,096 + 6,369 X_4}{(10,831 - 4,175 X_4)}$$

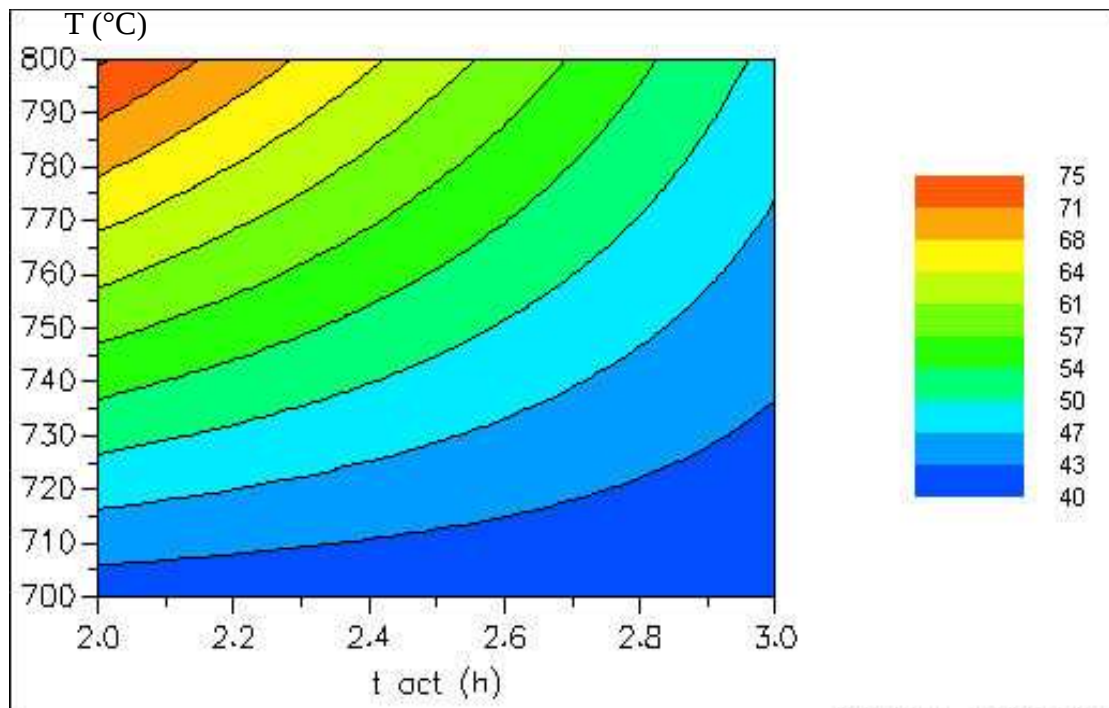


Figure A3.1.3 : Evolution de la température de carbonisation en fonction de la durée d'activation

- Durée de carbonisation ($X_2 = +1$), Concentration de 'HCl ($X_3 = +1$) :

L'équation du modèle s'écrit :

$$Y = 68,272 + 10,831 X_1 - 1,284 X_4 - 4,175 X_1 X_4$$

D'où :

$$X_1 = \frac{Y - 68,272 + 1,284 X_4}{(10,831 - 4,175 X_4)}$$

Annexe 3

A- 3.1 Courbes iso- rendements

Nous présentons ci dessous les courbes iso- rendements dont les combinaisons entre les paramètres, permettent d'obtenir un rendement d'élimination supérieur à 70%.

1) Courbes iso- rendements $X_3 = f(X_1)$

- Température de carbonisation ($X_1 = +1$), durée de carbonisation ($X_2 = -1$) :

L'équation du modèle s'écrit :

$$Y = 61,831 + 8,588 X_3 - 0,866 X_4 + 5,047 X_3 X_4$$

D'où :

$$X_3 = \frac{Y - 61,831 + 0,866 X_4}{(8,588 + 5,047 X_4)}$$

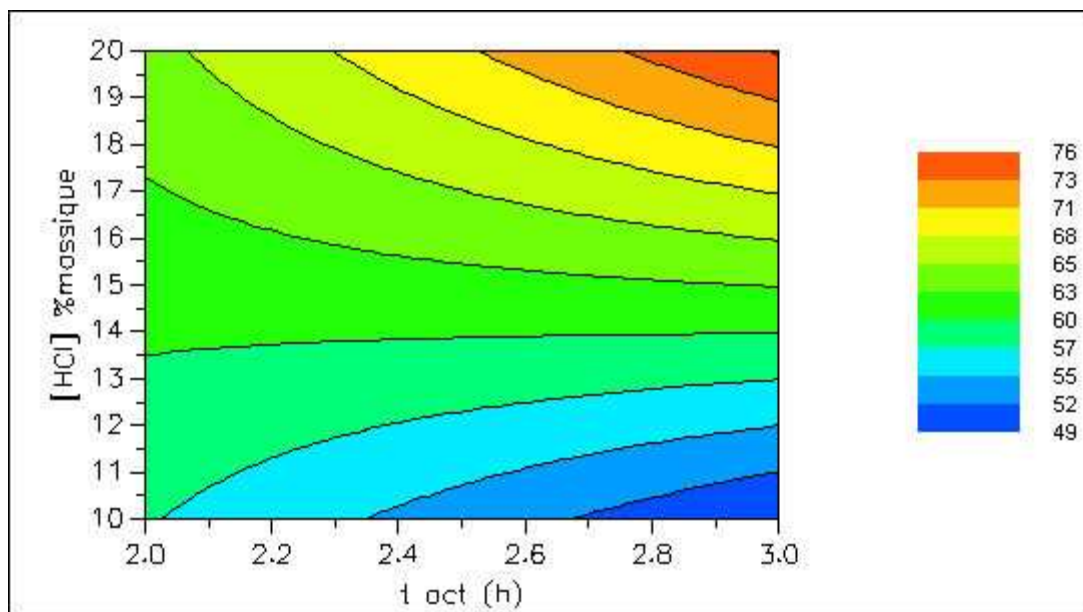


Figure A3.1.1 : Evolution de la concentration de l'agent activant en fonction de la durée d'activation

- Température de carbonisation ($X_1 = +1$), durée de carbonisation ($X_2 = +1$) :

L'équation du modèle s'écrit :

$$Y = 70,515 + 8,588 X_3 - 7,920 X_4 + 5,047 X_3 X_4$$

D'où :

$$X_3 = \frac{Y - 70,515 + 7,920 X_4}{(8,588 + 5,047 X_4)}$$

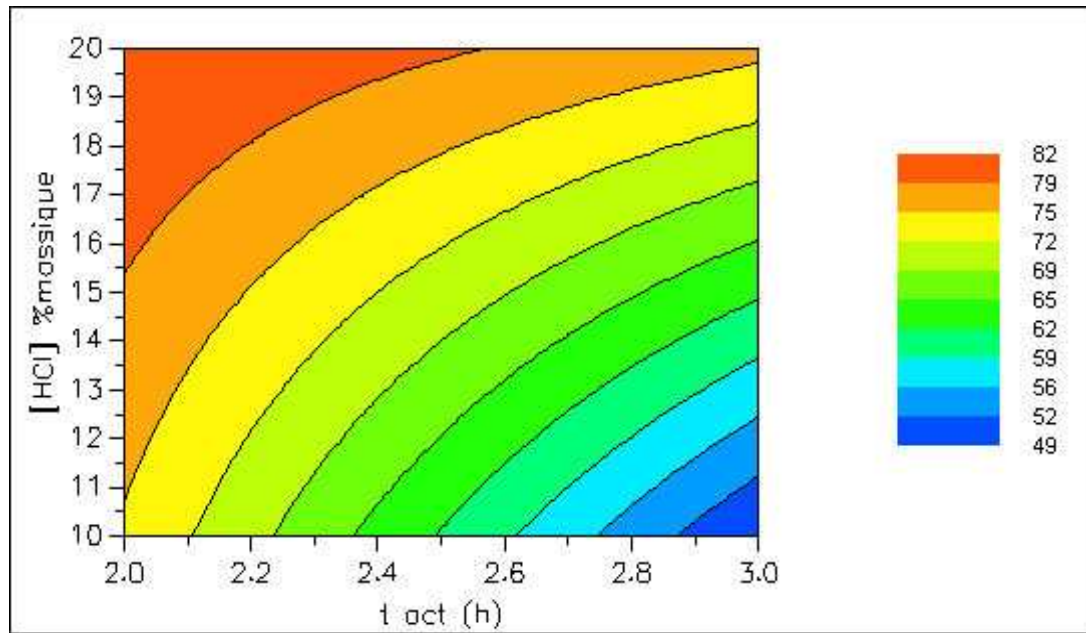


Figure A3.1.2 : Evolution de la concentration de l'agent activant en fonction de la durée d'activation

2) Courbes iso- rendements $X_1 = f(X_4)$

- Temps de carbonisation ($X_2 = +1$), Concentration de HCl ($X_3 = -1$) :

L'équation du modèle s'écrit :

$$Y = 51,096 + 10,831 X_1 - 6,369 X_4 - 4,175 X_1 X_4$$

D'où :

$$X_1 = \frac{Y - 51,096 + 6,369 X_4}{(10,831 - 4,175 X_4)}$$

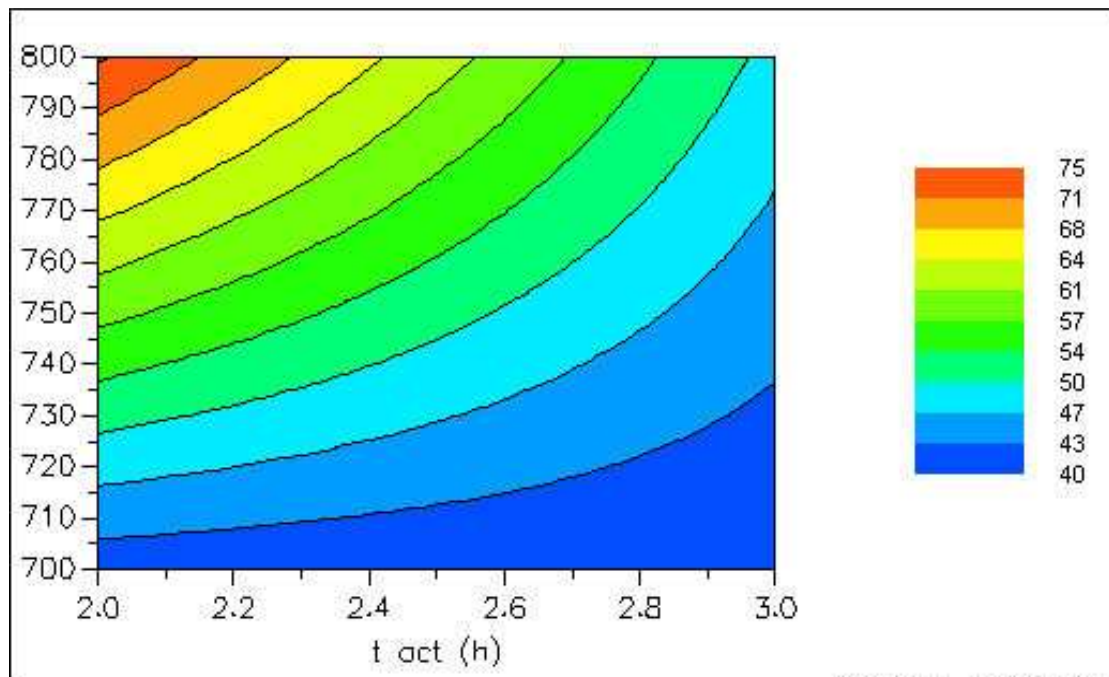


Figure A3.1.3 : Evolution de la température de carbonisation en fonction de la durée d'activation

- Durée de carbonisation ($X_2 = +1$), Concentration de 'HCl ($X_3 = +1$) :

L'équation du modèle s'écrit :

$$Y = 68,272 + 10,831 X_1 - 1,284 X_4 - 4,175 X_1 X_4$$

D'où :

$$X_1 = \frac{Y - 68,272 + 1,284 X_4}{(10,831 - 4,175 X_4)}$$

Annexe 4

Distribution granulométrique

Le diamètre moyen des particules du charbon par tamisage. Le diamètre moyen est donné par la relation suivante :

$$d = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{d_i}}$$

Avec :

m_i : la masse du charbon recueillie dans le tamis i (g) ;

d_i : le diamètre moyen des particules retenues dans le tamis d'ouverture d_{Ai} (μm).

$$d_i = \frac{d_{Ai-1} + d_{Ai}}{2}$$

Les résultats sont donnés le tableau A4.1.

Tableau A4.1 : Distribution granulométrique des particules du charbon

N° du tamis	d_{Ai} (μm)	d_i (μm)	m_i (g)
1	200		
2	160	180	10,4422
3	125	142,5	5,55
4	100	112,5	3,4224
5	63	81,5	3,185
6	0	31,5	0,8

Le diamètre moyen des particules : $d_p = 121,9634 \approx 122 \mu\text{m}$.