République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de la Technologie

Département de Génie de Procédés et Environnement

MEMORE DE MASTER

Présenté par :

Djaber OTSMANE

Yasmine MELHANI

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Pollution chimique et gestion environnementale

Dirigé par :

Pr Salah HANINI

Thème

Caractérisation Physico-chimique d'un Charbon Actif.Application sur des Colorants

Annéeuniversitaire : 2016-2017

Remercîments

Avant tout, Nous remercions **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour faire ce travail.

Nos remerciements spéciaux vont au professeur **Hanini Salah** notre encadreur de mémoire pour les qualités scientifiques et humaines qu'il a mises en service de ce travail.

Nous exprimons également notre gratitude à notre Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire de Draria M.^{er} **H.MAGNOUCHE** d'avoir accepter notre inscription au Master.

Nous adressons nos remerciements également à tous membres de laboratoire Métallurgie des poudres ainsi que le Laboratoire des Applications Nucléaires « chercheurs, techniciens et ingénieurs » avec qui nous avons eu le plaisir de travailler.

Merci à toutes nos familles, merci à tous qui nous ont aidés sans exception. Nous les remercions pour leur soutien permanent.

Enfin, Nous remercions, tous nos amis et collègues, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de prés ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Dédicaces

Nous dédions ce modeste travail

A la mémoire de notre soeur Radja

A nos chers parents,

A nos frères et sœurs,

A notre petite fille adorée Sarah

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	05
Figure I.2: Classification des isothermes selon Brunauer	06
Figure I.3 : diagramme schématique de processus de la production du charbon actif	09
Figure I.4 : Principe de fonctionnement de la granulométrie laser	10
Figure I.5 : Représentation schématique de différentes étapes d'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide microporeux	11
Figure I.6 **:** Les cinq types d'isothermes	12
Figure I.7 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	15
Figure I.8 : Les Dangers des rejets textiles	20
Figure II.1 : Montage expérimentale de l'activation du charbon.	24
Figure II.2: Four Carbolite	25
Figure II.3 : Creuset en platine	25
Figure II.4: Balance analytique	25
Figure II.5: Dessiccateur et gel de silice.	26
Figure II.6: Courbe d'étalonnage du four	27
Figure II.7**:** Equipement BET utilisé dans notre étude (Micromeritics ASAP2010).	29
Figure II.8 : Granlométre à laser	30
Figure II.9 : Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau.	32
Figure II .10: Préparation des solutions de colorants BM, BT et BMBT	33
Figure II .11 : les solutions étalon des courbes d'étalonnage des trois colorants	33
Figure II.12 : Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif	34
Figure II.13 : Centrifugation de la solution adsorbée	34
Figure II.14 : pH mètre	36
Figure III.1 : Surface spécifique du charbon actif	38
Figure III.2 : Isotherme d'adsorption du charbon actif	38
Figure III.3 : Spectre infrarouge du charbon actif	39

Figure III.4: Distribution en taille des pores du charbon activé.	40
Figure III.5 : Micrographies montrant le taux de porosité du charbon active (différentes plages)	41
Figure III.6 **:** Spectre du Bleu de Méthylène	42
Figure III.7 : spectre du Bleu de Bromothymol	42
Figure III.8 : spectre du mélange (BMBT)	43
Figure III.9**:** droite de calibration du Bleu de Méthylène	44
Figure III.10 : droite de calibration du Bleu de Bromothymol	45
Figure III.11 : Droite de calibration du mélange (BMBT)	46
Figure III.12 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène	47
Figure III.13 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol	48
Figure III.14 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)	49
Figure III.15 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption des colorants.	50
Figure III.16 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène	51
Figure III.17: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol	52
Figure III.18: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du mélange(BMBT)	53
Figure III.19: Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants	54
Figure III.20 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène	55
Figure III.21 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothmol	56
Figure III.22 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)	57
Figure III.23 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption des colorants	58
Figure III.24: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène	59
Figure III.25: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol	60
Figure III.26: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)	61
Figure III.27 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption des colorants	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principales caractéristiques du charbon activé [Benefield *et coll*., 1982].	03
Tableau I.2: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.	18
Tableau I. 3: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et du bleu de bromothymol	23
Tableau II.1:Descriptif du four Type BWF11/13	25
Tableau II.2 : Courbe d'étalonnage du four	
Tableau III.1 : Détermination de la droite de calibration du Bleu de Méthylène	43
Tableau III.2 : Détermination de la droite de calibration du Bleu de Bromothymol	44
Tableau III.3 : Détermination de la droite de calibration du mélange (BMBT)	45
Tableau III.4 : Effet de masse sur la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène	46
Tableau III.5 : Effet de masse sur la capacité d'adsorption du bleu de Bromothymol	47
Tableau III .6 : Effet de masse sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)	49
Tableau III.7: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène	51
Tableau III.8: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption Bleu de Bromothymol	52
Tableau III.9:effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption mélange(BMBT)	53
Tableau III.10: Effet de la température sur la capacité d'adsorption Bleu de Méthylène	54
Tableau III.11 : effet de la température sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol	55
Tableau III.12: effet de la température sur la capacité d'adsorption sur le mélange (BMBT)	56
Tableau III.13: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène	59
Tableau III.14: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol	60
Tableau III.15: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)	61

Table des matières

Introduction générale 01

CHAPITREI: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction 02

I.1. Le charbon actif et son domaine d'utilisation 02

I.2. Principales caractéristiques du charbon actif 03

I.3. Adsorption sur charbon actif 03

I.3.1. L'adsorption 03

I.3.2. L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique 04

I.3.3.Les isothermes d'adsorption et de désorptions 05

I.3.4. production du charbon actif 07

A) Préparation de charbons actifs 07

B) Carbonisation 07

C) Activation 08

I.4. Traitement d'oxydation 09

I.5. Equipement de caractérisation 09

I.5.1. Granulométrie par diffraction de laser 09

I.5.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode d'adsorption d'azote « B.E.T » 10

I.5.2.1. Mesure de la taille des pores et de la distribution de la taille des pores par la méthode BJH 12

I.5.2.2. Types des isothermes 12

I.5.3. Analyse d'image par microscopie optique 13

I.5.4.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 14

I.6 Colorants Textiles 17

I.6.1.Généralités 17

I.6.2 Classification des colorants textiles 17

I.7. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile 19

I.7.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ? 20

I.7.1.1. Les dangers évidents 20

I.7.1.2. Les dangers à long terme 21

I.8 Actions curatives : traitements des colorants 21

II.9 Adsorption sur charbon actif 22

I.10 Caractéristiques des colorants 23

CHAPITRE II: Procèdes expérimentaux

II. Etude et caractérisation physico-chimique du charbon brut et traité 24

II.1Activation chimique et Traitement d'oxydation 24

II.2 Description du four 24

II .3 Creuset et balance utilisés 25

II.4 Etalonnage du four 26

II. 5 Détermination du taux d'humidité 27

II.6 Calcul du taux de cendre 28

II.7. Etude de la surface spécifique, de la taille et la distribution de la taille des pores par adsorption d'azote 28

II.8 La granulométrie laser 30

II.9 Le spectrophotomètre UV-visible 31

II.10 Adsorption des colorants (bleu de méthylène, bleu de bromothymol et multi colorant) sur le charbon actif 32

II.10.1 Spectres d'absorption en UV-Visible 32

II.10.2 Préparation des solutions de colorants BM, BT et BMBT 32

II.10.3 Courbes de calibration 33

II.11 Etude de l'élimination des colorants 34

II.11.1. Influence de la masse sur la capacité d'adsorption des colorants, cinétique en fonction de la concentration initiale 34

II.11.2. Influence du temps de contact 35

II.11.3. Influence de la température 35

II.11.4. Influence du pH 36

CHAPITRE III: résultats et discussion

III.1 Taux d'humidité 37

III.2 Taux de cendre 37

III.3 Etude de la surface spécifique, la taille des pores par adsorption d'azote 37

III.4 caractérisation du charbon active par spectroscopie infrarouge « FTIR » 39

III.5 La porosité 40

III.5.1 la taille des pores 40

III.5.2 taux de porosité 40

III.6 Etude de l'élimination des colorants 41

II.6.1 Spectres d'absorption en UV-visible 41

III.7 Courbes de calibration 43
III.8 Optimisation des paramètres " masse de l'adsorbant, temps de contact, la température ainsi que le pH " 46
III.8.1 Influence de la masse sur la capacité d'adsorption des colorants 46
III.8.2 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants 51
III.8.3 Influence de la température sur la capacité d'adsorption des colorants 54
III.8.4 Influence du pH sur la capacité d'adsorption des colorants 59
Conclusion Générale
Références Bibliographique
Annexe

ملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم فعالية العلاج مع طريقة إزالة التلوث غير المدمرة (امتصاص) لإزالة الأصباغ (الميثيلين الأزرق، زرقة البروموثيمول وثنائي مكون من الأصباغ اثنين) مع الكربون المنشط؛ اختيار عوائد الأخيرة إلى انخفاض تكلفته، توفره محليا، من المهم جدا أن هيكلها التي يسهل اختراقها وقدرة امتصاص عالية.

في هذا العمل قمنا بتنشيط كيميائيا الفحم من قبل وكيل H_3PO_4 وتتميز لدينا مكثف من قبل الرماد، محتوى الرطوبة، BET، FTIR، المجهر الضوئي والليزر حجم الجسيمات

تأثير العوامل المختلفة مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة والكتلة ووقت الاتصال سمح لنا لتحسين امتصاص الركيزة على مكثف.

كلمات :، الكربون المنشط، والامتزاز، الأيسوثرم الامتزاز، صبغ النسي.

Abstract

The purpose of this study was to evaluate the effectiveness of treatment with a non-destructive depollution method (adsorption) for the removal of dyes (methylene blue, Bromothymol blue and the two components of the two dyes) from coal Active; The choice of the latter is due to its low cost, its availability locally, it's very large porous structure and its high adsorption capacity.

In this work we chemically activated the charcoal by the H_3PO_4 agent. Our adsorbent is characterized by ash rate, moisture content, BET, FTIR, Optical Microscope and Laser Granulometry.

The influence of the various parameters such as temperature, pH, mass and contact time allowed us to optimize the adsorption of the substrate on the adsorbent.

Keywords: Activated carbon, adsorption, adsorption isotherm, textile dye.

Résumé :

Cette étude a eu pour but d'évaluer l'efficacité du traitement par une méthode de dépollution non destructive (adsorption) pour l'élimination des colorants (Bleu de Méthylène, Bleu de Bromothymol et le bi-composant des deux colorants) par le charbon actif ; le choix de ce dernier revient à son faible coût, sa disponibilité localement, sa structure poreuse très importante ainsi que sa grande capacité d'adsorption.

Dans ce travail nous avons activé chimiquement le charbon par l'agent H_3PO_4. Notre adsorbant est caractérisé par Le taux de cendre, taux d'humidité, BET, FTIR, Microscope Optique et Granulométrie laser.

L'influence des différents paramètres tels que la température, le pH, la masse et le temps de contact nous a permis l'optimisation de l'adsorption du substrat sur l'adsorbant.

Mots clés :, Charbon actif, Adsorption, Isotherme d'adsorption, colorant textile.

INTRODCTION

Introduction générale

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine ; l'un des importants polluants, ce sont les colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrés en colorants car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé, [2,3] ce qui peut constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollué tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration l'oxydation chimique, et l'adsorption …, **[4]** ; la technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, cette dernière est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation, **[5]**.

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant plusieurs adsorbants de faible coût, disponible localement, pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

Cette étude s'articule autour de trois chapitres :

Le chapitre 1 présente un aperçu sur l'état de l'art. Il décrit les principes théoriques de l'adsorption sur charbon actif et l'utilisation des colorants textiles.

Le chapitre 2 décrit les techniques expérimentales de caractérisation ainsi que le matériel utilisé dans ce travail ; une étude expérimentale de la cinétique d'adsorption, en étudiant l'effet de certains paramètres importants sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier : la masse d'adsorbant, le temps de contact, la température, et le pH de la solution

Le chapitre 3 est consacré aux résultats obtenus et à leurs interprétations

En fin nous terminons par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE 1

Introduction

Le procédé d'adsorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux. On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Il se fabrique environ 150 000 t/an de zéolithes pour adsorption, 400 000 t/an de charbons actifs, 75 000 t/an d'alumines activées, 400 000 t/an d'argiles et 25 000 t/an de gels de silice. Grâce à leurs structures cristallines en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables, [4].

Ce dernier fait l'objet d'une grande attention de la part des scientifiques, et devient un adsorbant stratégique en termes d'énergie et de développement durable grâce à sa microporosité, de sa structure qui est un élément clé pour la mise en œuvre de multiples applications industrielles.

I.1. Le charbon actif et son domaine d'utilisation

Le charbon actif est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse.

Il s'agit d'une structure amorphe présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant ; l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents, *l'adsorption sur charbon actif* est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique, le charbon fixe alors les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

I.2. Principales caractéristiques du charbon actif

Les caractéristiques physico chimiques du charbon actif sont rassemblés dans ce tableau

Tableau I.1 : Principales caractéristiques du charbon activé [Benefield *et coll*., 1982].

Caractéristique	**Description**
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m^2/g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé

I.3. Adsorption sur charbon actif

Le développement de procédés d'adsorption sur charbon actif a mené les chercheurs à élaborer des charbons de plus en plus spécifiques. Le charbon non traité n'a pas de propriétés absorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, le terme « charbon actif » prend alors tout son sens.

I.3.1. L'adsorption

L'adsorption d'un gaz (adsorbat) sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases. L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la Physisorption, [5].

- **L'adsorption physique ou physisorption**

  Met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises

en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $kJ.mol^{-1}$ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

- **L'adsorption chimique ou chimisorption**

  Est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol-1 : la désorption est difficile.

  L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

I.3.2. L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique

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

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption. Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Surface spécifique

La connaissance de la Surface Spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux. A titre d'exemple, des charbons actifs pourront développer des surfaces spécifiques très élevées (plus de 1000 m^2/g), alors que des billes de verre non poreuses ne développeront pas de surfaces spécifiques supérieures à 1 m^2/g.

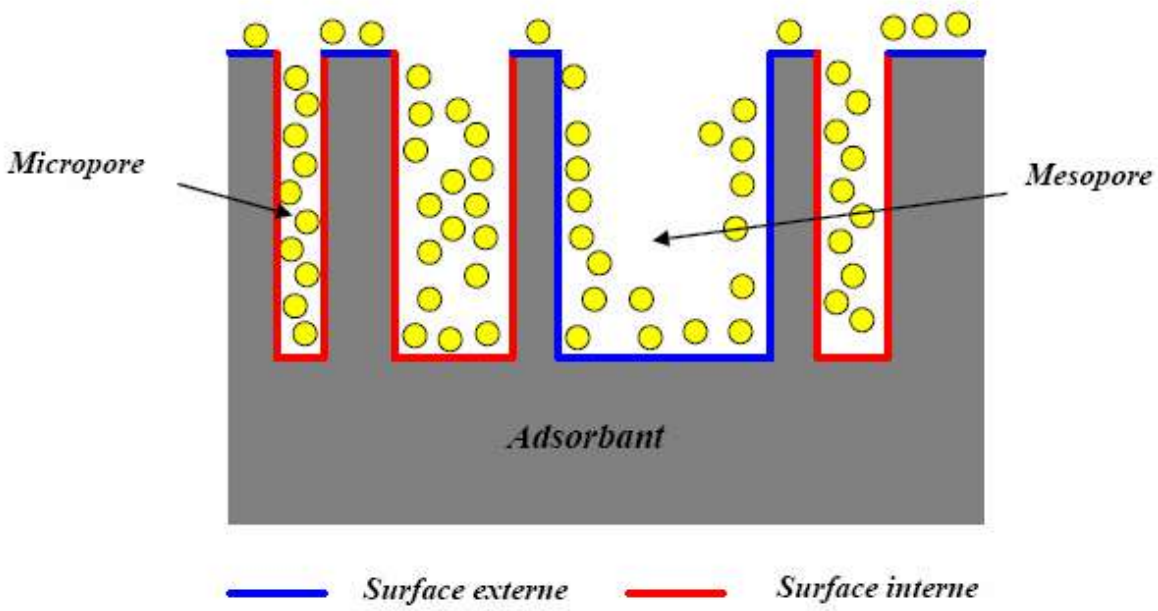


Figure I.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

I.3.3.Les isothermes d'adsorption et de désorptions

L'étude de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide montre qu'il y a formation d'un équilibre entre la pression de ce gaz et la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de solide. On observe ainsi au moins six types d'isothermes d'adsorption

- **Types des isothermes**

Généralité

La figure suivante donne une classification des isothermes de physisorption, [7]

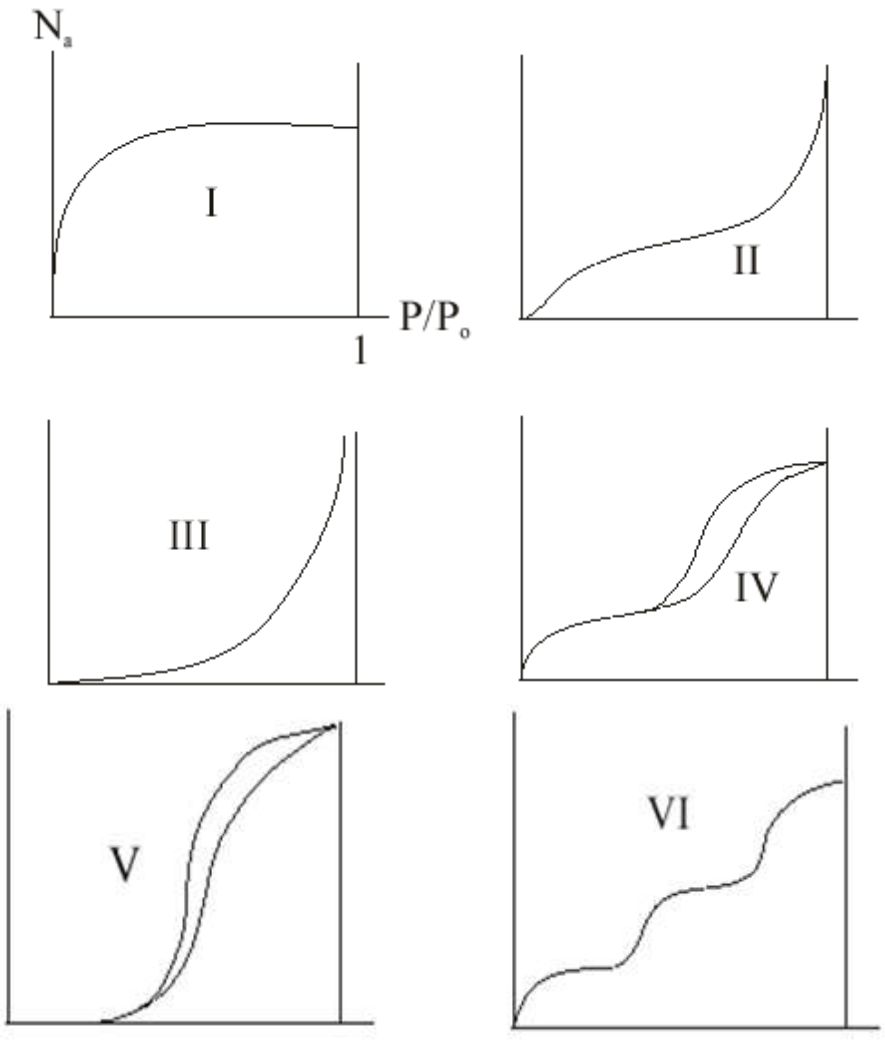


Figure I.2 : Classification des isothermes selon Brunauer

Les isothermes de type 1 sont caractérisées par une augmentation rapide dans la quantité du gaz adsorbée sur un intervalle de la pression relative faible. Cela est attribué au remplissage des micropores. Un plateau horizontal ou presque horizontal subséquent indique que les micropores sont remplis. Il peut y avoir la condensation de l'adsorbât lorsque la pression de saturation est approchée.

Les solides microporeux avec relativement des petites surfaces externes, tels que les carbones activés, les tamis moléculaires des zéolites et certains oxydes poreux, produisent de telles isothermes.

Les isothermes de type II sont produites typiquement par des solides qui sont non poreux ou macroporeux. Le point B est souvent pris comme indicatif de l'achèvement de la capacité de la monocouche.

Les isothermes de type III sont distinguées par une convexité vers l'axe de la pression relative. Ces isothermes sont observées quand de faibles interactions gaz- solides se produisent sur des solides non- poreux ou macroporeux et elles sont rares.

Les isothermes de type IV sont observées pour des solides méso poreux. Une propriété caractéristique est que la branche d'adsorption de l'isotherme n'est pas la même que celle de la branche de désorption de l'isotherme et une boucle de l'hystérésis est observée. Un intervalle du plateau est observé à des plus hautes valeurs du *p/p*o qui parfois se termine avec un tour montant final de l'isotherme.

Les isothermes de type V sont caractérisées par une convexité à l'axe de la pression relative. Différent isothermes type III [3] se produisent avec un point d'inflexion à des plus hautes pressions relatives. Les isothermes type V résultent à partir des interactions gaz-solides faibles sur les solides microporeux et les solides méso poreux et elles sont relativement rares.

Les isothermes type VI sont notables pour la nature en escalier du processus du sorption. Les pas résultent de l'adsorption multicouche séquentielle ou des surfaces non poreuses uniformes. De telles isothermes, dans une forme bien définie, ne sont pas données par l'azote à température de l'azote liquide.

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peuvent être classées en ces six types selon leur allure.

I.3.4. production du charbon actif

A) Préparation de charbons actifs

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études, **[4]**. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique, **[4]**.

B) Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une

vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 $m^2.g^{-1}$).

La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation.

La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 0C environ.Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO2) et la vapeur d'eau (H2O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption.

C) Activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure Poreuse obtenue à l'étape de carbonisation, [24]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau, [25, 24]. Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant [24]. Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc…), conduisant ainsi à un meilleur rendement, [25]. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses. La figure I.3 représente le processus de la production du charbon actif. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité).

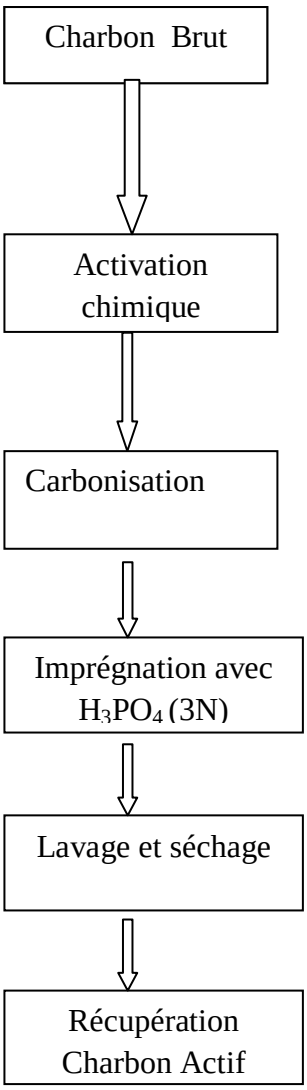


Figure I.3: diagramme schématique de processus de la production du charbon actif [4].

I.4. Traitement d'oxydation

Notion sur la cinétique d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation du charbon ont été largement étudiées dans la littérature. Il est essentiel de comprendre au mieux comment ce matériau évolue sous atmosphère oxydante L'oxydation du charbon se produit selon différentes étapes :

- une étape d'incorporation de l'oxygène.
- une étape de diffusion de l'oxygène.

I.5. Equipement de caractérisation

I.5.1. Granulométrie par diffraction de laser

L'essai consiste à envoyer un rayon laser (He-Ne) sur un ensemble de particules dispersés à l'aide des ultrasons qui sédimentent dans une solution et passant à travers un champ. La particule qui passe à travers ce champ, c'est-à-dire la particule frappée par un rayon va diffracter le rayon en un angle qui dépend de son propre diamètre (grosseur de la

particule). Les grosses particules diffractent la lumière dans un angle faible, tandis que les petites particules diffractent le rayon. Cette technique repose sur un modèle où les particules sont sphériques car c'est la seule géométrie caractérisable par une seule grandeur dans les trois dimensions. Elle s'appuie sur l'analyse de la figure de la diffraction engendrée par la particule pour déterminer sa taille.

Les résultats donnés par une telle analyse apportent de nombreuses informations : la taille des particules, leur répartition en nombre, appelée distribution granulaire, l'étalement de cette distribution, la présence d'une ou plusieurs populations de grains qui souvent nécessite une déconvolution de la courbe obtenue.

La mesure de la granulométrie par diffraction consiste à faire traverser l'échantillon de produit par faisceau de lumière monochromatique émis par un laser (Figure I.4). La connaissance de la répartition de la lumière diffractée permet de déterminer la courbe granulométrique.

Les granulométries laser classiques autorisent une distribution de classes granulaires allant de 1 à 192 μm en 16 tranches, certains appareils permettent d'analyser les grains de 0.1μm jusqu'à 315 μm en un angle plus grand [1].

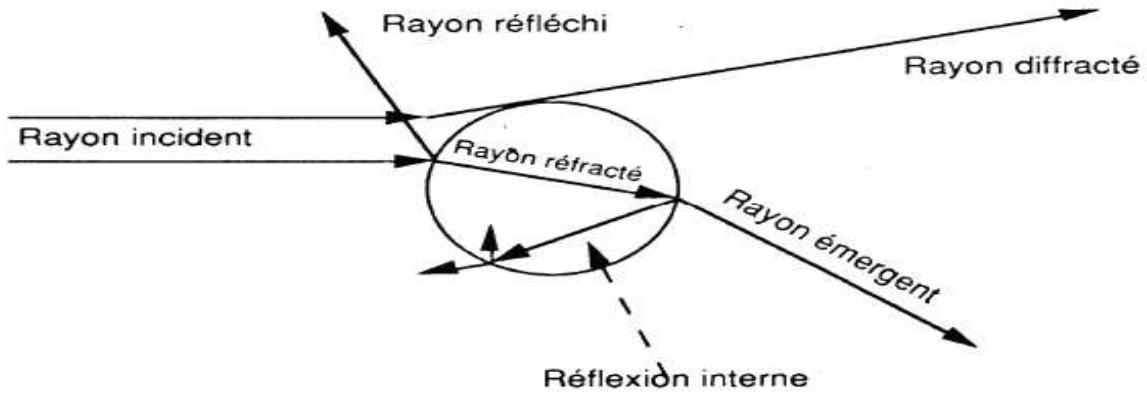


Figure I.4 : Principe de fonctionnement de la granulométrie laser, [1]

I.5.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode d'adsorption d'azote " B.E.T "

Les méthodes basés sur les phénomènes d'adsorption de gaz ou de vapeur consiste à mesurer à une température donnée et dans certains domaines de pression relatives P/P_0(avec P_0 :pression de vapeur saturante et P :pression d'équilibre de gaz ou de vapeur) la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connus :la courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption, [13] .

Brunauer, Emmet et Teller, [13] ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité

de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \left[\frac{c-1}{v_m c}\right] \times \frac{p}{p_0} \quad \text{(I.1)}$$

p : pression d'équilibre

p_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

v : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression p

v_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat

c : constante caractéristique du système gaz - solide étudié

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller est le plus utilisé. Cependant cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un domaine de pression relative p/p_0 compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, sont totalement contraires aux hypothèses émises par Brunauer, Emmet et Teller et ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface spécifique du matériau. Le tracé du premier membre de l'équation en fonction de P/P_0 dans le domaine de validité de l'équation, permet d'accéder à la valeur d'une monocouche v_m. La surface spécifique S_{BET} s'obtient alors par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$S_{BET} = (\sigma v_m N)/V_m \quad \text{(I.2)}$$

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1,62 nm² à 77K pour l'azote

N : Nombre d'Avogadro

V_m : Volume occupé par une mole de gaz : 22414 cm^3/mol

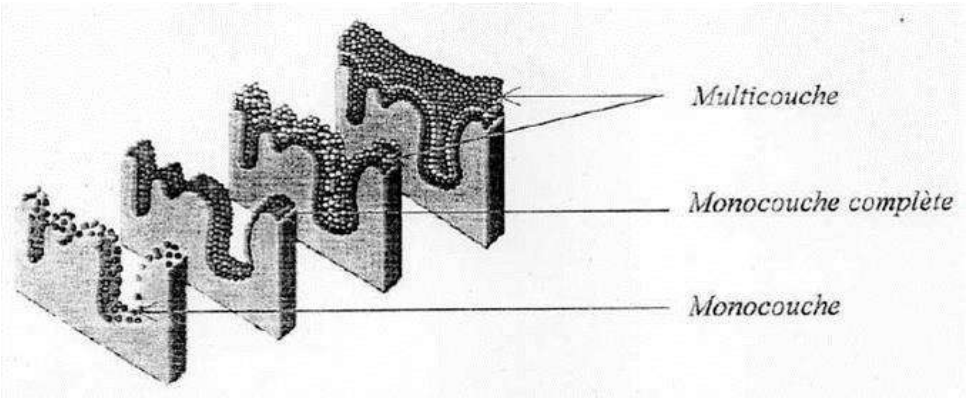


Figure I.5 : Représentation schématique de différentes étapes d'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide microporeux

I.5.2.1. Mesure de la taille des pores et de la distribution de la taille des pores par la méthode BJH

Barett, Joyner et Halenda, [13] ont montré qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide, et la pression d'équilibre (P). Pour un gaz et un solide connus la relation est la suivante :

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{t} + \frac{\boldsymbol{c_1}}{\boldsymbol{ln(^{p}/_{p_0})}} \qquad \text{(I.3)}$$

r : Rayon de pore

c_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée

L'isotherme définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression P. Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores. Cette relation, notée ici V = f (r), donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de pouvoir remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à r et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores r correspondant à la pression P en utilisant l'équation (I .3), il faut préalablement poser quelques conditions : premièrement la présence de pores de formes cylindriques et ouverts aux deux extrémités, et deuxièmement les mesures de pressions relatives P/P_0 prises sur l'isotherme de désorption.

I.5.2.2. Types des isothermes

Brunauer et al, [25] ont classé les différentes isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide selon cinq principales familles, notées I à V dans la figure I.3.

Cette classification a été réemployée depuis dans de nombreux articles étudiant ces phénomènes d'adsorption de gaz par un solide, [25].

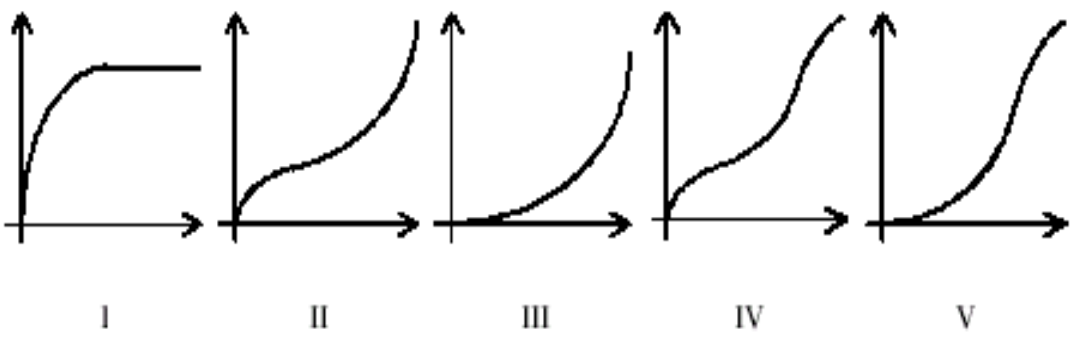


Figure I.6 : *Les cinq types d'isothermes*, [25].

P/P_0 en abscisse, et Volume de gaz absorbé en cm^3/g de solide en ordonnée

I.5.3. Analyse d'image par microscopie optique

Le microscope optique est basé sur l'augmentation du pouvoir séparateur de l'œil. On démontre en optique que le pouvoir séparateur d'un microscope est la distance minimum de deux points qui peuvent être vus séparément.

L'objectif principal de l'analyse d'images est d'extraire des informations quantitatives relatives à la morphologie des matériaux étudiés. L'étape primordiale consiste à séparer entre les objets à caractériser et le reste de la microstructure (phases, joints des grains, pores, ...etc.).

La séparation objets/fond est fonction de la nature (provenance) des images. Par exemple, la séparation des objets dans le cas des images obtenues par microscopie optique s'effectue grâce au pouvoir réflecteur de chaque phase. Le pouvoir réflecteur peut être modifié par attaque chimique ou électrochimique ou par l'utilisation de la lumière polarisée.

Les applications de l'analyse d'images touchent plusieurs disciplines, aussi bien dans la recherche que dans la fabrication industrielle (reconnaissance des formes, contrôle industriel, biologie, météorologie...etc.) ou dans les analyses médicales.

Le microscope optique NACHET MI250 utilisé dans cette étude est équipé d'une caméra et d'un système (motorisé) automatique. L'installation de la caméra permet d'acquérir les images des microstructures, en temps réel sur l'écran du NS15000. Le système automatique MAIA 25 P-L (6530) permet de piloter les mouvements de la platine du microscope dans les trois directions X, Y, Z à travers le coffret de commandes qui traduits les commandes logiciels de la bibliothèque «MAIA» transmises à travers l'un des deux interfaces PIA de la carte «NAUTIL». Le mouvement selon la direction Z en combinaison avec un émetteur-capteur laser permet la mise au point (focalisation) automatique. Ce système est parfaitement adapté à l'emploi de l'analyseur d'images NS15000 de MC NACHET.

Le microscope est également équipé d'un système photographique qui peut être installé à la place de la caméra. Le système photographique automatique comporte une cellule de mesure du temps de pose (1/125 jusqu'à 30mn) et un posemètre automatique.

Le microscope permet des grossissements variables. En effet on dispose de deux types d'oculaires et quatre objectifs montés sur un révolver : 10X et 20X et plusieurs objectifs : 8X, 16X, 40X et 80X.

Le microscope est également équipé d'un système de filtres varies (lumière du jour, anti-calorique, densité 1 et densité 2, filtre polariseur LR et analyseur tournant), de diaphragme de champ et d'ouverture, d'une source d'éclairage à intensité variable. L'intensité de lumière peut être soit réglée manuellement soit par logiciel.

I.5.4.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, en anglais Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre qui mesure toutes les longueurs d'onde simultanément. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (dispersive).

- **Principe**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm-1 et 400 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse

s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure I.4 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

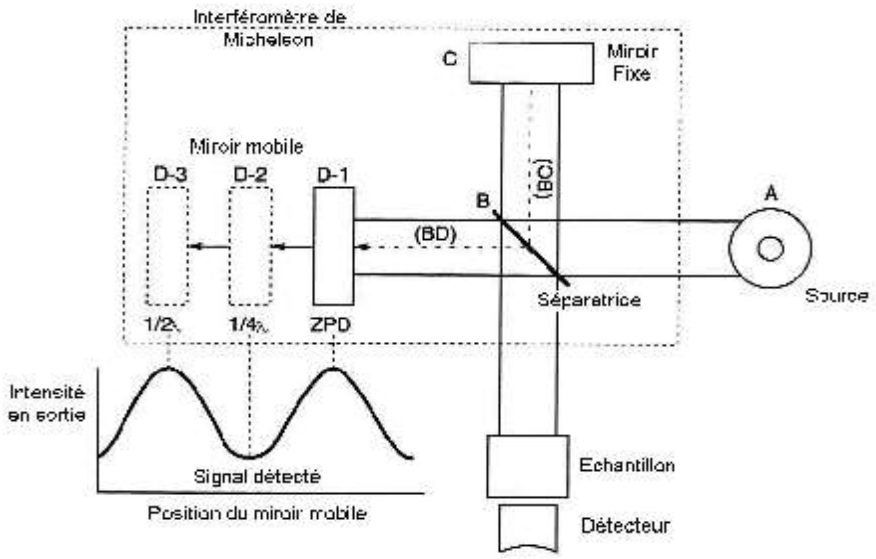


Figure I.7 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

I.5.5. Spectrophotométrie UV-visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur

d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité

I.6 Colorants Textiles

I.6.1.Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre qui est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). D'après Witt (1876), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense.

Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule, [25].

I.6.2 Classification des colorants textiles

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc).

I.6.2.1.Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore "tableau I.2", [15].

Tableau I. 2: Principaux groupes chromophores et autochromes, classés par intensité Croissante.

Groupes chromophores	*Groupes auxochromes*
Azo (-N=N-)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro ($-NO_2$ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

A : Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [17].

- Les *colorants acides ou anioniques :* ils sont Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles, [16].
- Les colorants basiques ou cationiques : sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes, [17].
- Les colorants de cuve : sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation .

- Les colorants directs : contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.
- Les *colorants développés ou azoïques : insolubles* sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque, [17].
- Les colorants dispersés : sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.7. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traités, les techniques mises en oeuvres et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

I.7.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

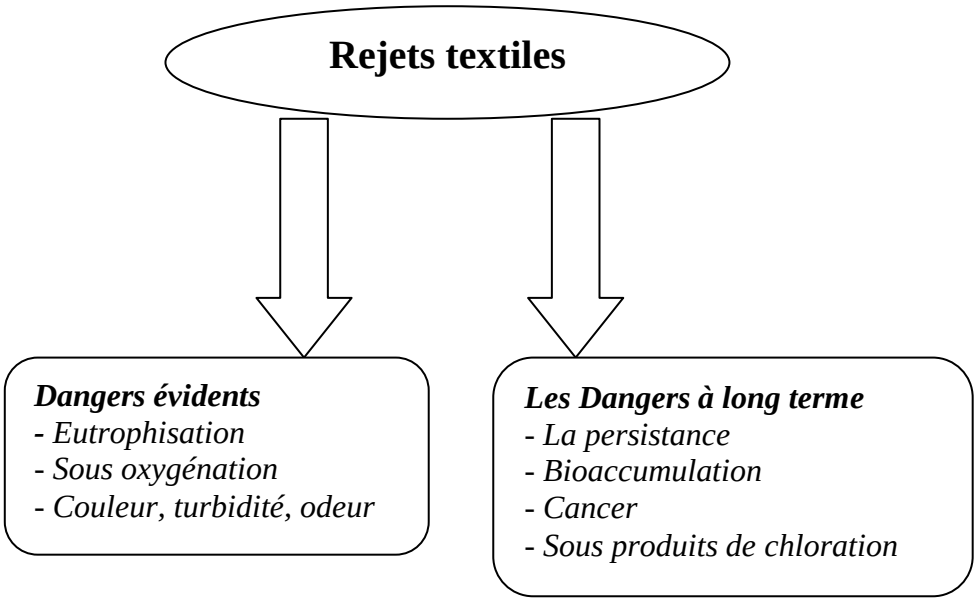


Figure I.8 : Les Dangers des rejets textiles

I.7.1.1. Les dangers évidents

- **Eutrophisation :** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- **Sous-oxygénation :** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur :** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et*

al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5´ 10-6 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.7.1.2. Les dangers à long terme

La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

Bioaccumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques d'après Brown et De Vito (1993) et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes selon Culp *et al* (2002).

Sous produits de chloration (SPD): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme, [15].

I.8 Actions curatives : traitements des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des

différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles.

Les differentes méthodes de traitement se divisent en trois types :

Physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H_2O_2),
- Réduction (Na_2SO4),
- Méthode complexiométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Seul le procédé physique de l'Absorption sur charbon sera abordé dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois son intérêt et son dysfonctionnement vis-à-vis du traitement des colorants.

II.9 Adsorption sur charbon actif

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés au charbon pour l'utiliser comme adsorbant pour la décoloration des rejets de l'industrie textile. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois…) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption, [4].

Dans notre étude nous abordons l'efficacité d'un charbon actif synthétisé pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants (bleu de méthylène 'BM', Bleu de bromothymol 'BT' et mélange des deux 'BMBT')

I.10 Caractéristiques des colorants

a- Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants commun les effluents colorés **.**Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants.

b-Bleu de bromothymol

Le bleu de bromothymol (ou BT ou dibromothymolsulfonephthaléine) est un colorant de la famille des sulfonephtaléines souvent utilisé comme indicateur coloré de pH. En effet, il possède des propriétés halochromiques.

Tableau I. 3: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et du bleu de bromothymol

Nom Usuel	Bleu de méthylène	Bleu de bromothymol
Formule chimique	$C_{16}H_{18}C_lN_3S$	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$
Masse moléculaire	319.86 g.mol-^{1}	624.381 g.mol^{-1}
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée
λmax (nm)	665	430
PKa	3.8	7.10^{3}

CHAPITRE 2

II. Etude et caractérisation physico-chimique du charbon brut et traité

Dans le présent chapitre, nous allons présenter les différentes étapes de notre étude

II.1Activation chimique et Traitement d'oxydation

Les échantillons de charbons sont carbonisés à 400°C pendant 30minutes dans un four à moufle (BWF11/13) ; ces derniers sont imprégnés dans une solution aqueuse d'acide Phosphorique (3N), la température de la solution est maintenue à 110°C avec un reflux total des vapeurs et cela pendant trois heures. Le solide imprégné est séparé par filtration simple de la solution. Après refroidissement, le charbon actif produit est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée à chaud pour éliminer les phosphates résiduels jusqu'à stabilisation du pH de la solution d'épuisement à une valeur neutre.

L'étape finale consiste à sécher le charbon actif à 105°C jusqu'à poids constant, le broyer et le tamiser à l'aide de tamis normalisés, le diamètre des particules choisi est compris entre 400-250 m m. Le charbon actif de valorisation obtenu est stocké dans un dessiccateur en vue de son utilisation.

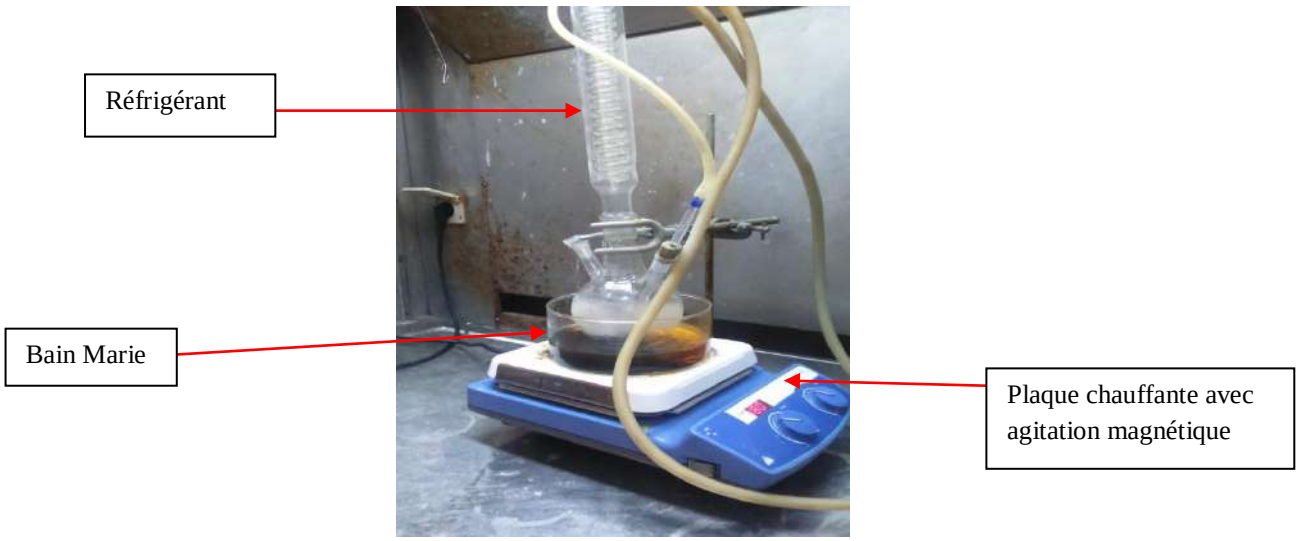


Figure II.1 : Montage expérimentale de l'activation du charbon.

Préparation du four :

II.2 Description du four

Nous avons effectué les différents essais d'oxydation dans un four à moufle (Carbolite type BWF11/13) de régulation numérique (Figure II. 2). Ce four a été d'abord nettoyé afin d'éviter tous risques de contamination du creuset et de l'échantillon utilisés lors des différentes manipulations.



Figure II.2: Four Carbolite

Modèle	**BWF11/13**
Température maximale (°c)	**1200**
Dimensions internes (mm- hxLxl)	**200x200x325**
Dimensions externes (mm- hxLxl)	**655x435x610**
Volume (litre)	**13**
Temps max pour T° max (minute)	**65**
Thermocouple	**K**

Tableau II.1 : Descriptif du four Type BWF11/13

II .3 Creuset et balance utilisés

Pour optimiser les résultats de la pesée et afin d'éliminer au maximum les erreurs, nous avons utilisé une balance analytique de précision 0,1 mg.

Le creuset utilisé est en platine, il est donc stable aux températures étudiées. Nous l'avons étuvé à 120°C pendant 24h afin de déterminer son poids à sec. Il est par la suite conservé dans un cristallisoir rempli de selicagel régénérée.



figureII.3 : Creuset en platine



Figure II.4 : Balance analytique

Un dessiccateur ou cristallisoir est un équipement servant à protéger des substances contre l'humidité (figure II.5).





Figure II.5 Dessiccateur et gel de silice.

II.4 Etalonnage du four

Le four utilisé de marque Carbolite type BWF11/13 est équipé d'un système de régulation avec interface numérique et un thermocouple incorporé en haut gauche du four.

Un écart de température de l'échantillon au niveau du creuset et celle affichée par le four est prévu. Pour cela et afin d'avoir la température exacte de l'échantillon traité, nous avons comparé les valeurs des températures affichées à l'interface avec celles mesurées au niveau du creuset à l'aide d'un autre thermocouple de type K (Chromel-Alumel). Celui-ci est relié à un voltmètre de précision 0,1 mV (Figure II.6). Les valeurs f.e.m affichées par ce voltmètre en millivolts (mV) sont par la suite converties en température (°C) en utilisant une table de conversion type K.

Le temps d'homogénéisation à chaque température est de 20 à 30 minutes.

La courbe d'étalonnage du four d'oxydation utilisé dans notre étude, est illustrée sur la Figure II.7 ci-dessous. Celle-ci nous donne une correction des températures affichées par le régulateur du four.

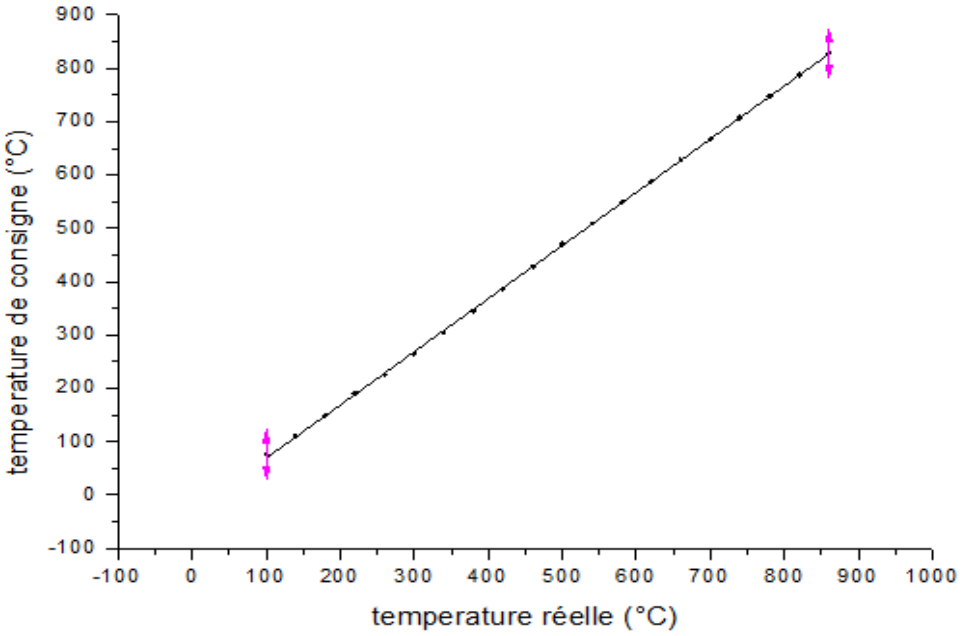


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage du four

La courbe d'étalonnage obéit à la relation suivante :

$Tc = 0.996\ Tr + 30$ (II.1)

Avec : - *Tc* : température de consigne

- *Tr* : température réel

II. 5 Détermination du taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve **.**On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese.

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{(M_1 - M_2)}{(M_1)} X100 \quad \text{(II.2)}$$

Où :

M_1: la masse initiale du CA utilisée en (g).

M_2: La masse du CA après séchage en (g).

II.6 Calcul du taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature.

Un échantillon de 0.5g de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset.

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\%C = \frac{M2}{M1} * 100 \qquad \text{(II.3)}$$

Où :

M_1: La masse du charbon avant carbonisation en (g).

M_2: La masse du charbon après carbonisation en (g).

II.7. Etude de la surface spécifique, de la taille et la distribution de la taille des pores par adsorption d'azote

Des expériences d'adsorption-désorption de l'azote à 77.3 K sur les différents échantillons d'AUC brute et traitée ont été effectuées, des isothermes d'adsorption-désorption ont été obtenues à l'aide d'un analyseur d'adsorption de gaz ASAP 2010 (Micromeritics).

Avant chaque mesure les échantillons ont été dégazés sous vide à 90°C pendant au minimum 22h sous balayage d'azote. L'échantillon est introduit minutieusement au fond d'une ampoule porte échantillon en verre munie d'un bouchon. Le chauffage est assuré à l'aide d'une poche thermique, fixée par une pince à l'embout de l'ampoule. L'étape de dégazage vise à désorber les espèces chimiques entre autre, les impuretés et les traces d'humidité présentes à la surface des particules. Lors de l'étape d'analyse, l'ampoule contenant l'échantillon dégazé est immergée dans un vase contenant de l'azote liquide (à 77 K).La figure II.8 montre une photographie de l'appareil avec ses différents compartiments.



Figure II.7 : Equipement BET utilisé dans notre étude (Micromeritics ASAP2010).

Le logiciel couplé à l'analyseur ASAP2010 permet d'accéder à la surface spécifique par un calcul basé sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller connue sous le nom de (la méthode BET).

L'appareillage :

- Des flacons Dewar, de plusieurs dimensions, et des installations du stockage pour l'azote liquide. Des bouteilles de stockage typique de 20 litre à 40 litre seront nécessaires.
- Un appareil de niveau, pour maintenir le niveau de l'azote liquide autour du tube de l'échantillon de 1 mm à 2 mm. Minimiser les volumes exposés pour niveler le changement qui minimisera des erreurs dû à ce changement.
- Un moyen de chauffage électrique ou un four, pour un lissage autour du tube de l'échantillon pendant le dégazage. Une température maximum de 350°C est généralement adéquate.
- Une balance de pesée, avec une résolution de 1 mg ou plus

Matériels :

- L'azote sec, pas moins que 99,99% de pureté.
- L'hélium, pas moins que 99,99% de pureté.
- L'azote liquide, pas moins que 99% de pureté

II.8 La granulométrie laser

La granulométrie d'une poudre joue un rôle déterminant dans les caractéristiques et les propriétés finales du produit.

On peut citer parmi ces méthodes d'analyses, l'analyse par imagerie, la méthode du tamisage, la méthode de sédimentation, la méthode basée sur la diffusion de la lumière, etc.



Figure II.8 : Granlométre à laser

Un granulomètre à laser est typiquement constitué de cinq sous-ensembles :

- un système de dispersion de la poudre
- un système de mise en circulation de la poudre
- un ensemble électronique d'amplification des signaux de mesure
- un banc optique
- un micro-ordinateur

Avant de faire une mesure, il faut prélever un échantillon représentatif et choisir un bon dispersant et nettoyer les lentilles et la cellule de mesure car la présence de poussière entraînera une diffusion de la lumière, qui sera mesurée en même temps que la diffusion de l'échantillon.

Le produit à étudier, préalablement dispersé dans un milieu liquide (ultrasons) ou mis en suspension dans un courant d'air, circule à travers une cellule de verre par un faisceau de lumière laser Pour les poudres nanométriques, il est nécessaire d'utiliser les ultrasons afin d'éliminer les agglomérats

L'équipement utilisé par voie humide pour la mesure de granulométrie des poudres U3O8 sélectionnées est le granulométre à laser de marque MALVERN type Mastersizer Micro.

Des échantillons de poudre représentatifs sont prélevés, une quantité suffisante de ces échantillons est dispersée dans de l'eau distillée et analysée.

Pour avoir une bonne dispersion de poudres analysées et éviter leur agglomération, on a utilisé des ultrasons. Les paramètres de mesure sont :

- La vitesse de pompage est de 2500 tr/min.
- la puissance des ultrasons est de 2μw.
- le temps des ultrasons 3 min.

L'étape d'analyse, l'ampoule contenant l'échantillon dégazé est immergée dans un vase contenant de l'azote liquide (à 77 K).

II.9 Le spectrophotomètre UV-visible

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour I / I_0 l'échantillon, dans une cuve identique$(\boldsymbol{I_0})$. Le rapport, appelé transmittance **T**, est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance, A est exprimée à partir de la transmittance $\boldsymbol{A = -log(T)}$.

Les éléments de base du spectrophotomètre sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière, et un détecteur. La source de radiation est parfois un filament de tungstène (émettant dans la zone 350-1 700 nm), une lampe à arc au deutérium qui émet un spectre continu dans la région ultraviolette (190-400 nm), et plus récemment des lampes à arc au xénon utilisables dans toute la région UV-VIS et des diodes électroluminescentes (DEL) pour les longueurs d'ondes du visible. Le détecteur est typiquement une photodiode, un photomultiplicateur ou un CCD. Les photodiodes sont utilisées avec des monochromateurs, qui sélectionnent une seule longueur d'onde perçue par le détecteur. Mais on utilise de plus en plus souvent les CCD et barrettes de photodiodes qui peuvent enregistrer le spectre complet en un temps très court (de l'ordre de quelques millisecondes).

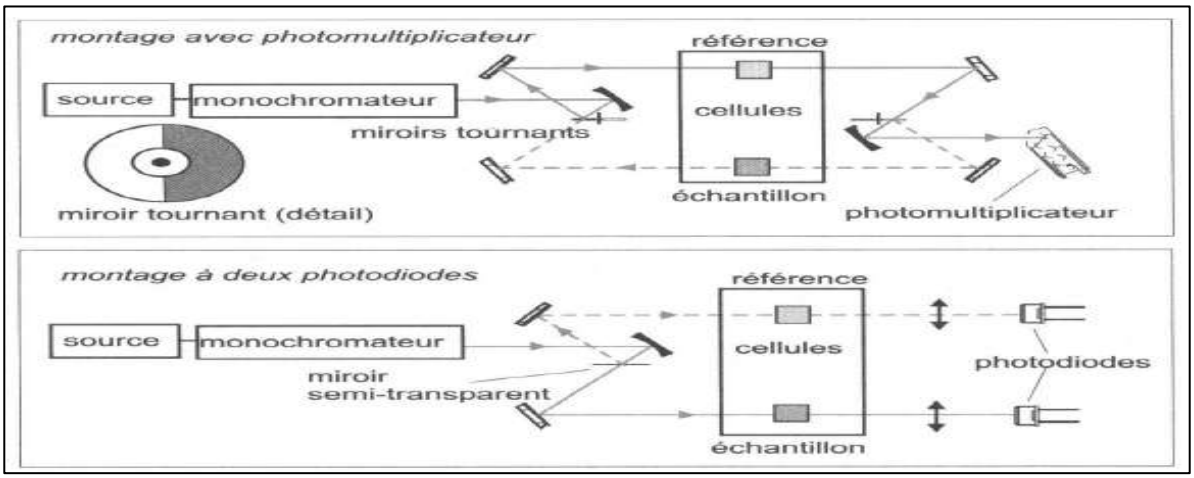


Figure II.9: Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau.

II.10 Adsorption des colorants (bleu de méthylène, bleu de bromothymol et multi colorant) sur le charbon actif :

Dans cette dernière étape, nous abordons l'étude de l'efficacité du charbon actif synthétisé pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants (Bleu de méthylène 'BM', bleu de bromothymol 'BT' et mélange des deux " 50% BM, 50%BT ").

Nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, et la température.

Les expériences expérimentales ont été effectuées, pour chaque colorant (Bleu de méthylène 'BM', bleu de bromothymol 'BT' et mélange des deux). On traite des volumes identiques (40ml) des solutions de colorant de concentrations égales à 40 µg/ml ; le mélange est agité avec une vitesse d'agitation égale à 250tr/min.

II.10.1 Spectres d'absorption en UV-Visible

Les spectres d'absorption en UV-Visible du BM, BBT et du RP ont été obtenus par un balayage spectral, entre 190 et 900 nm, d'une solution de colorant à 40µg/ml ; Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM, BT et du BMBT (nm).

II.10.2Préparation des solutions de colorants BM, BT et BMBT

Dans un Erlen Mayer de 500ml, des solutions mères du BM et BT avec une concentration de 1000 µg/ml ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de BM, BT ou BMBT avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène .



Figure II.10 : Préparation des solutions de colorants BM, BT et BMBT

II.10.3 Courbes de calibration

En adsorption on n'a qu'un composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

Pour calculer la concentration du BM, BT ou BMBT restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance (DO) = f(C)) à partir de solution de concentrations connues du composé à doser, pour des concentrations de 8 à 48µg/ml.



Figure II.11: les solutions étalon des courbes d'étalonnage des trois colorants

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.

II.11 Etude de l'élimination des colorants

II.11.1. Influence de la masse sur la capacité d'adsorption des colorants, cinétique en fonction de la concentration initiale

L'adsorption des colorants du BM, BT et BMBT sur le charbon actif étudié ont été effectuées en " batch ". On fait varier la quantité du charbon actif qui est mis en suspension dans des solutions de 40 ml du BM, BT et du BMBT de concentration initiale C0 (40µg/ml). Le pH des solutions a été ajusté pH=6 en utilisant des solutions d'hydroxyde de sodium (0.1mol.L-1) à température 24 °C, le temps de contact est 60 min.

La série des béchers fermés est disposés sur une plaque d'agitation à température ambiante. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 250 tr/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont séparés par centrifugation.



Figure II.12 : Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif



Figure II.13 : Centrifugation de la solution adsorbée

L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe qads= f(t).

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit **:**

$$q\ ads = \frac{(C0-Ct).V}{M} \qquad \text{(II .4)}$$

Où :

qads : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (ml).

C0 et *Ct* : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

M : la masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R.

Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

$$R\% = \frac{C0-Ct}{C0} * 100 \qquad \text{(II.5)}$$

R : est le pourcentage de la quantité du BM et du BT fixé.

II.11.2. Influence du temps de contact

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués; des solutions de 40 ml du BM , BT et du BMBT de concentration initiale C0 (40µg/ml). Le pH des solutions a été ajusté pH=6 à température 24 °C, la masse du charbon est de 40mg.

II.11.3. Influence de la température

L'influence de la température à été étudiée avec des solutions des colorants (40ml) à un pH=6, plongées dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées.

II.11.4. Influence du pH

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, **[6]**, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer :

- la charge de la surface de l'adsorbant,
- le degré d'ionisation de l'adsorbat
- le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant, **[13]**.

Pour étudier L'influence du pH sur l'adsorption du BM ,BT et BMBT par le charbon actif en utilisant 40ml de chaque colorant de concentration 40µg/ml pour des pH différents, une température 24°C et un temps de contact de 60 min, la quantité de charbon actif utilisée est 40 mg.



Figure II.14 : pH mètre

Les résultats ainsi que les figures sont représentés dans le prochain chapitre.

CHAPITRE 3

III. Résultats de la caractérisation du charbon activé

III.1 Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage dont la formule est évoquée dans le chapitre précédent ; le résultat obtenu est comme suit :

M_1 = 0,5077g

M_2 = 0,4804g

- ✓ Le taux d'humidité = 4.43%

Ce résultat confirme que la poudre à été oxydée durant son stockage.

III.2 Taux de cendre

Le taux de cendre est un rapport exprimé en pourcentage dont la formule est évoquée dans le chapitre précédent ; le résultat obtenu est comme suit :

M_1 = 0.4541g

M_2 = 0,0.0161g

- ✓ Le taux de cendre= 3.54%

III.3 Etude de la surface spécifique, la taille des pores par adsorption d'azote

Des expériences d'adsorption de l'azote à 77.3 K sur le charbon actif ont été effectuées, la surface spécifique à été obtenue à l'aide d'un analyseur d'adsorption de gaz ASAP 2010 (Micromeritics). Cette dernière a été calculée par la méthode BET. Les courbes des transformées B.E.T ont été tracées à partir des points situés dans l'intervalle [0.05-0.35] de valeurs des pressions relatives, et ce pour l'ensemble des échantillons analysés.

ASAP 2010 V5.00 E Unit 1 Serial # 1552 Page 4

Sample: charbo dpart melhani
Operator: DTC
Submitter: 200 DEG/22H
File Name: C:\...\0LDDAT~1\000-554.SMP

Started: 27/02/2017 10:24:53 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 27/02/2017 17:34:37 Analysis Bath: 77.30 K

BET Surface Area Report

BET Surface Area:	975.8356	± 22.4304	m²/g
Slope:	0.003738	± 0.000012	
Y-Intercept:	0.000040	± 0.000001	
C:	93.833350		
VM:	264.671875		cm³/g STP
Correlation Coefficient:	9.999854e-01		
Molecular Cross-section:	0.1620		nm²

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm³/g STP)	1/ [VA*(Po/P - 1)]
0.073333035	252.0482	0.000314
0.090741139	262.9028	0.000380
0.110900117	273.7745	0.000456
0.122235139	280.1311	0.000497
0.136848147	287.5595	0.000551

Figure III.1 : Surface spécifique du charbon actif

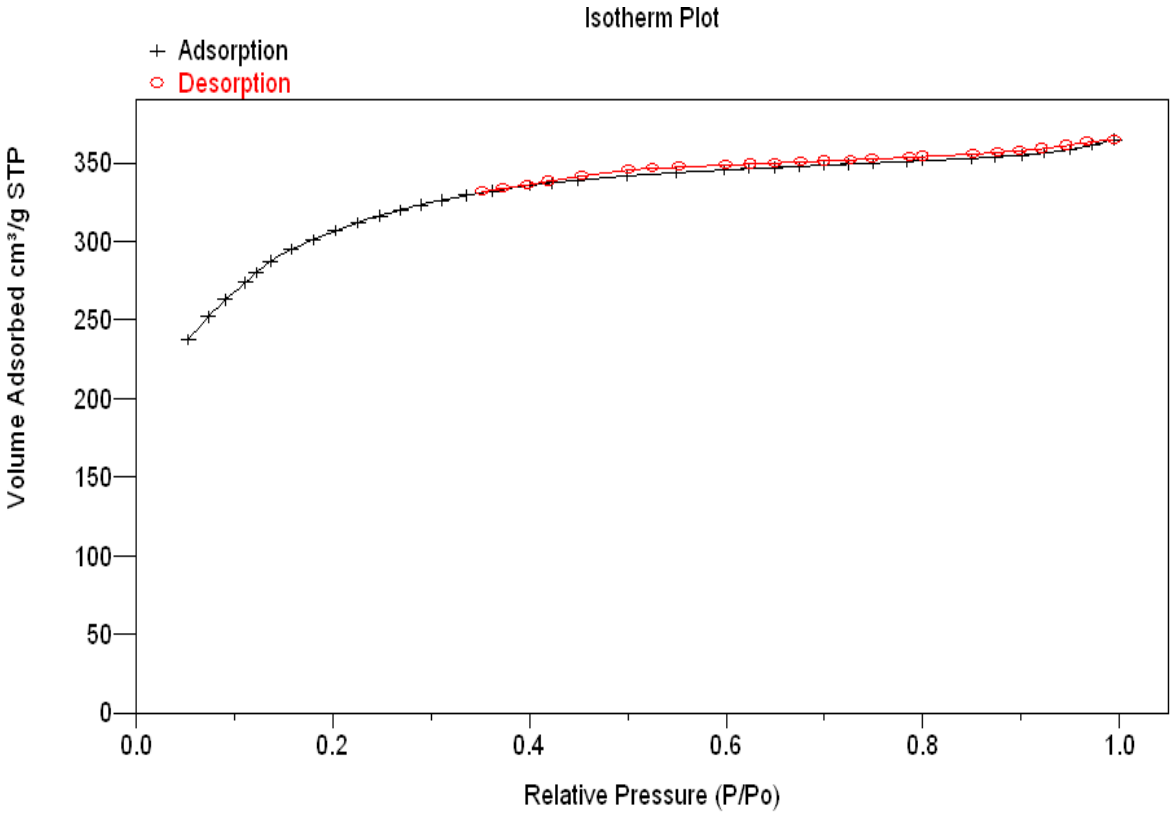


Figure III.2 : Isotherme d'adsorption du charbon actif

A partir de l'image donné par ASAP 2010, nous pouvons constater que la surface spécifique est de **975.8356m^2/g** , une valeur qui se rapproche de celle de la littérature « 1000 à 1500m^2/g » ; ceci prouve que notre charbon a subi une bonne activation chimique ; ainsi nous pouvons conclure que les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote du charbon est de type (I) avec présence de boucles d'hystérésis, par conséquent le matériau obtenu est microporeux .

III.4 caractérisation du charbon active par spectroscopie infrarouge « FTIR » :

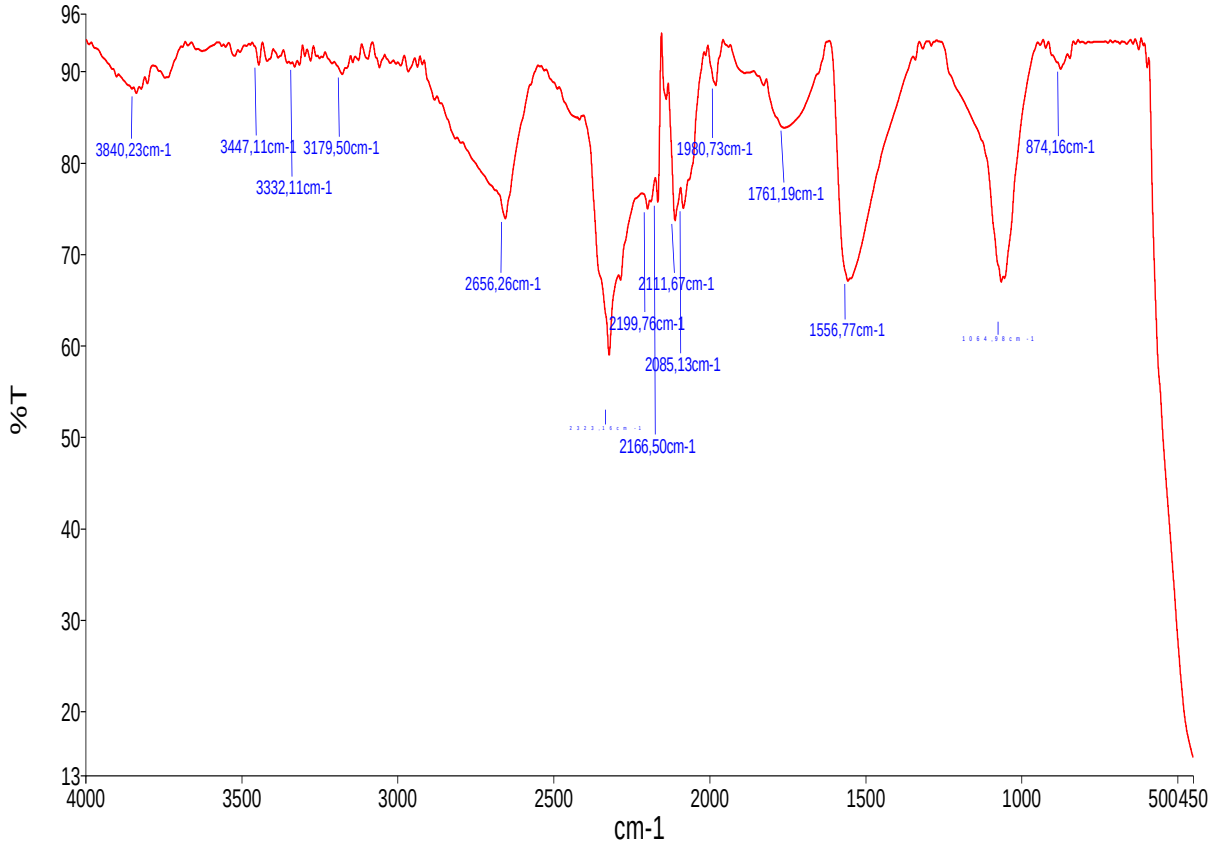


Figure III.3 : Spectre infrarouge du charbon actif

- Le spectre IR du charbon actif comporte les bandes de vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H entre 3000 et 3500 cm^{-1} (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Il montre des autres groupes: C-H, C=O, C=C et C-O. On observe qu'après modification du matériau brut une diminution de l'intensité de certains pics 1761 cm^{-1} pour le charbon actif.

III.5 La porosité

La porosité joue également un rôle important,

I.5.1 la taille des pores :

L'histogramme de la figure 4.1 montre la distribution en taille des pores obtenue par le logicielle KS-phase de Zeiss :

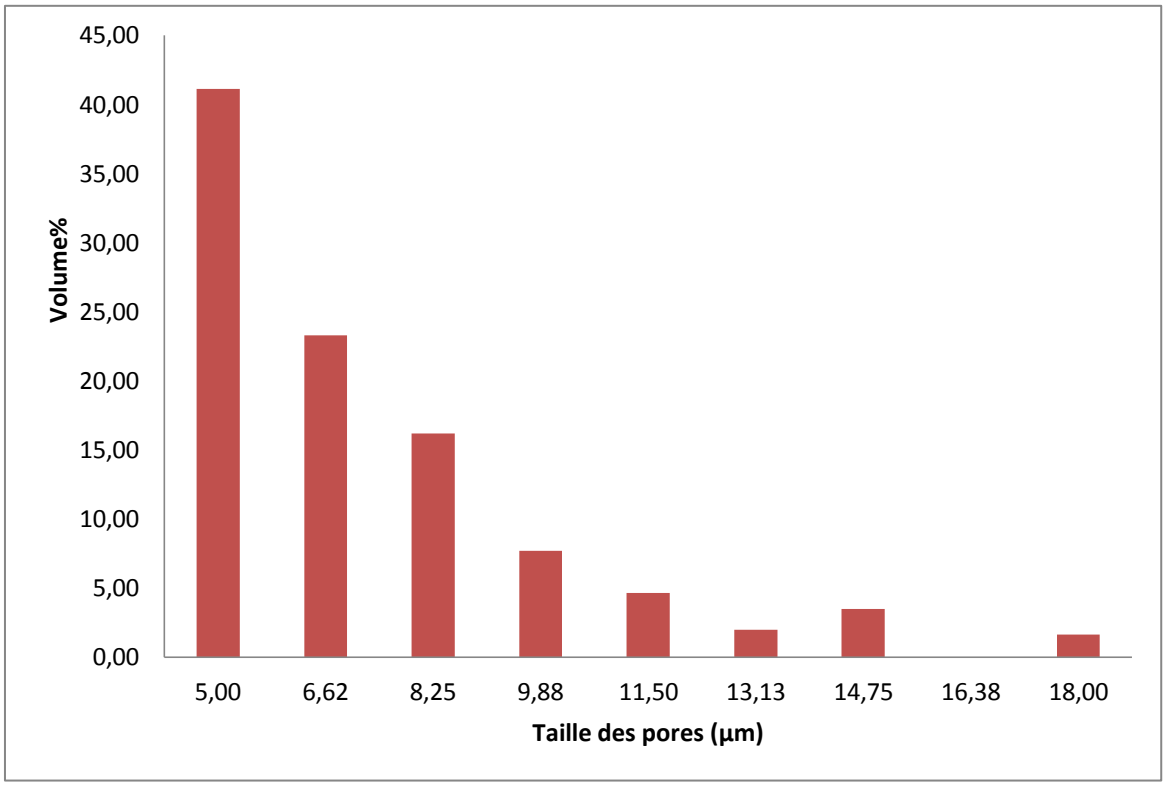


Figure III.4 : Distribution en taille des pores du charbon activé.

L'histogramme présentant une distribution de 5 à 18 µm montre que la fraction importante des pores se situe entre5 à 8 µm (représentent80% de la population).

III.5.2 taux de porosité

Le taux de porosité obtenus par le logiciel KS-phase de Zeiss pour notre charbon. Il est estimé à **0,80%** sur la base de 11 plages prises sur le charbon étudié. Ce résultat est pratiquement identique à celui trouvé dans des études antérieures pour des charbons activé chimiquement.

Les micrographies du charbon étudié prises avec un microscope optique équipé d'une caméra haute résolution sont représentées sur la Figure III.4.

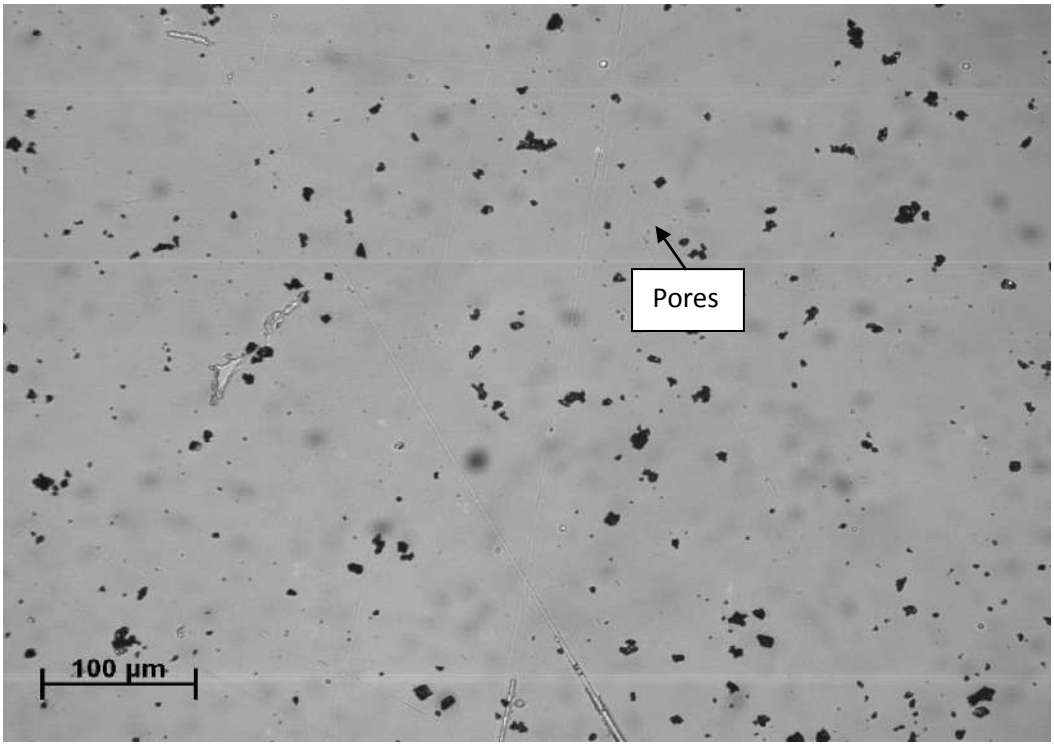


Figure III.5: Micrographies montrant le taux de porosité du charbon active (différentes plages)

Nous remarquons à partir de ces micrographies une distribution plus au moins homogène de la porosité qui reflète le taux moyen estimé (environ 0,8%).

III.6 Etude de l'élimination des colorants

II.6.1 Spectres d'absorption en UV-visible

Les spectres d'absorption en UV-visible du BM, BT et du BMBT ont été obtenus par un balayage spectral, entre 190 et 900 nm, d'une solution de colorant à 40µg/ml ; Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM, BT et du BMBT (nm).

a) Spectre d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM)

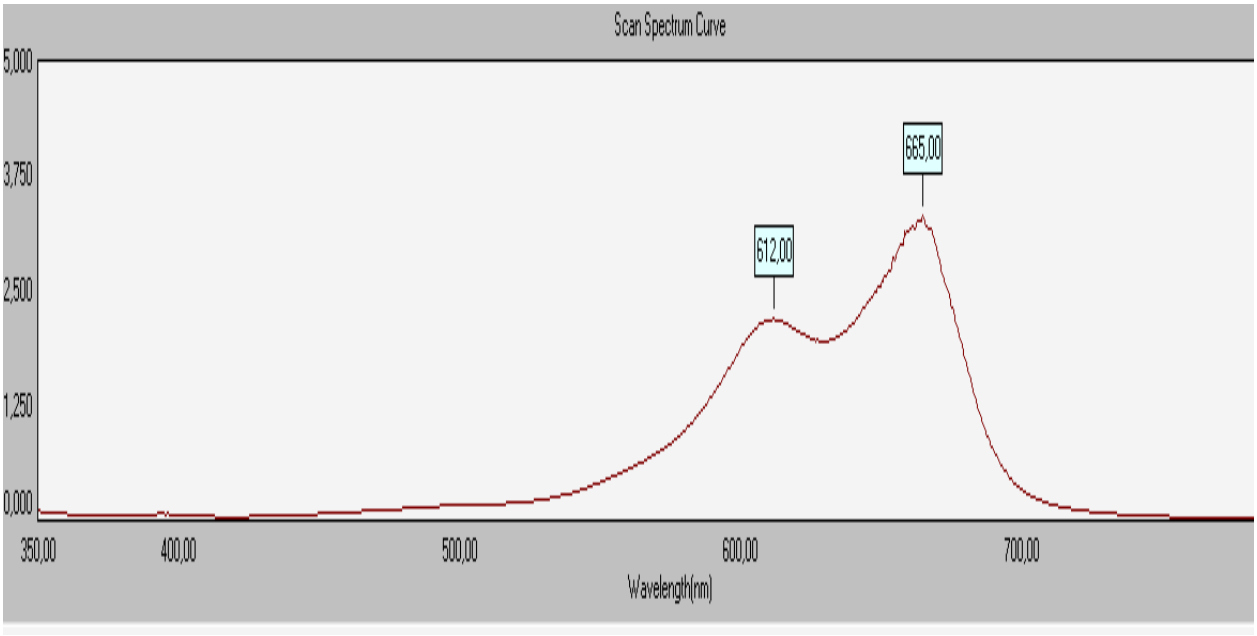


Figure III.6 : Spectre du Bleu de Méthylène

Le spectre d'adsorption montre que la longueur d'onde maximale du BM se situe dans les 665 nm

b) Spectre d'adsorption du Bleu de Bromothymol (BT)

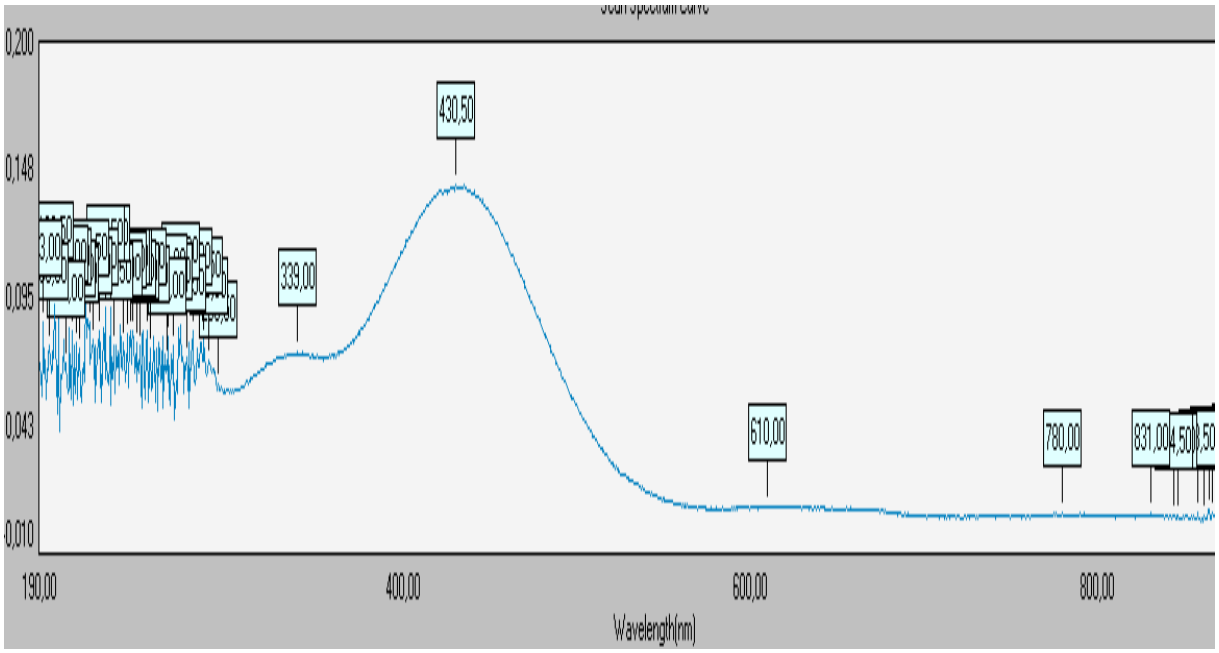


Figure III.7 : spectre du Bleu de Bromothymol

Le spectre d'adsorption montre que la longueur d'onde maximale du BM se situe dans les 430 nm.

c) Spectre d'adsorption du mélange (BMBT)

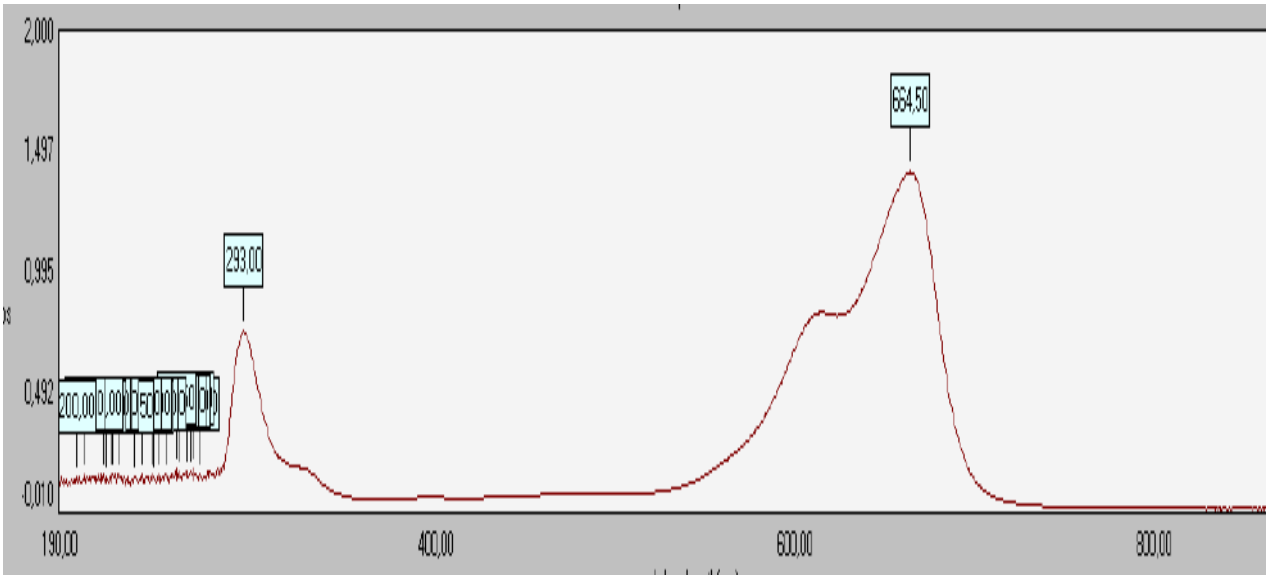


Figure III.8 : spectre du mélange (BMBT)

Le spectre d'adsorption montre l'existence de deux longueurs d'onde 664 et 293 nm.

III.7 Courbes de calibration

Pour calculer la concentration du BM, BT ou du BMBT restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages.

Les figures ci-dessous représentent les droites d'étalonnages du BM, BT et BMBT simultanément.

Tableau III.1 : Détermination de la droite de calibration du Bleu de Méthylène

concentration (µg/ml)	absorbance
8	0,53
16	1,392
24	1,954
32	2,562
40	3,201
48	3,987

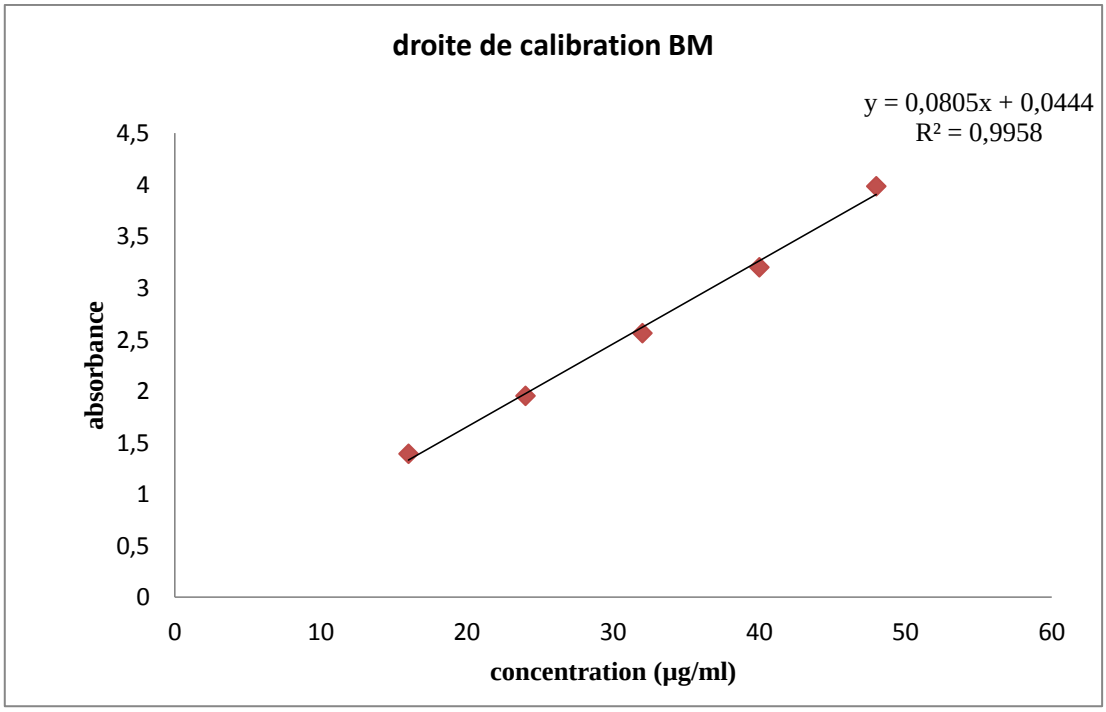


Figure III.9 : droite de calibration du Bleu de Méthylène

Tableau III.2 : Détermination de la droite de calibration du Bleu de Bromothymol

concentration (µg/ml)	**absorbance**
8	0,052
16	0,099
24	0,146
32	0,199
40	0,25
48	0,309

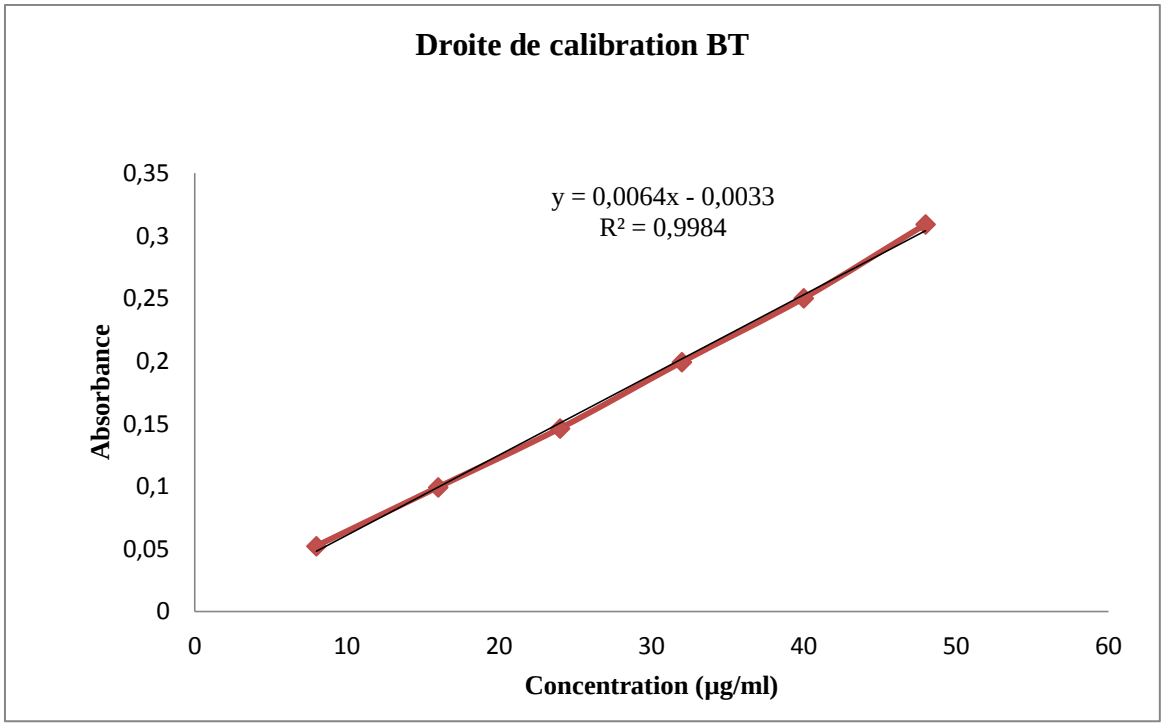


Figure III.10 : droite de calibration du Bleu de Bromothymol

Tableau III.3 : Détermination de la droite de calibration du mélange (BMBT)

concentration (µg/ml)	Absorbance
8	0,261
16	0,486
24	0,767
32	0,997
40	1,265
48	1,565

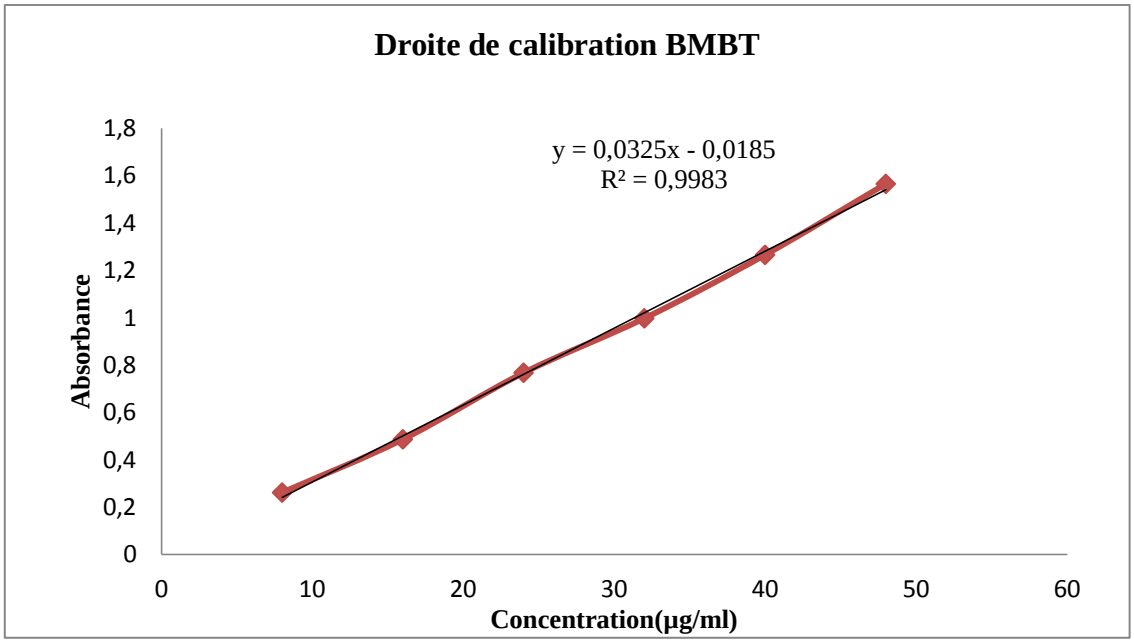


Figure III.11: Droite de calibration du mélange (BMBT)

A partir des figures, nous remarquons que la valeur du coefficient de corrélation est supérieur à 0.99 très proche de 1 et cela pour tout type de colorant.

III. 8 Optimisation des paramètres « masse de l'adsorbant, temps de contact, la température ainsi que le pH » :

Afin d'optimiser les paramètres, ainsi de comparer entre les différents colorants, nous avons étudié la cinétique de l'adsorption du BM, du BT et du BMBT sur les échantillons du charbon activé ; les résultats sont représentés sur les figures ci-dessous

III.8.1 Influence de la masse sur la capacité d'adsorption des colorants

Tableau III.4: Effet de masse sur la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène

masse (µg)	concentration (µg/ml)	absorbance	rendement
10	21,353	1,597	46,6175
20	13,657	1,021	65,8575
40	7,874	0,589	80,315
80	2,456	0,132	93,86
120	1,993	0,093	95,0175
160	1,11	0,226	97,225
200	0,75	0,094	98,125

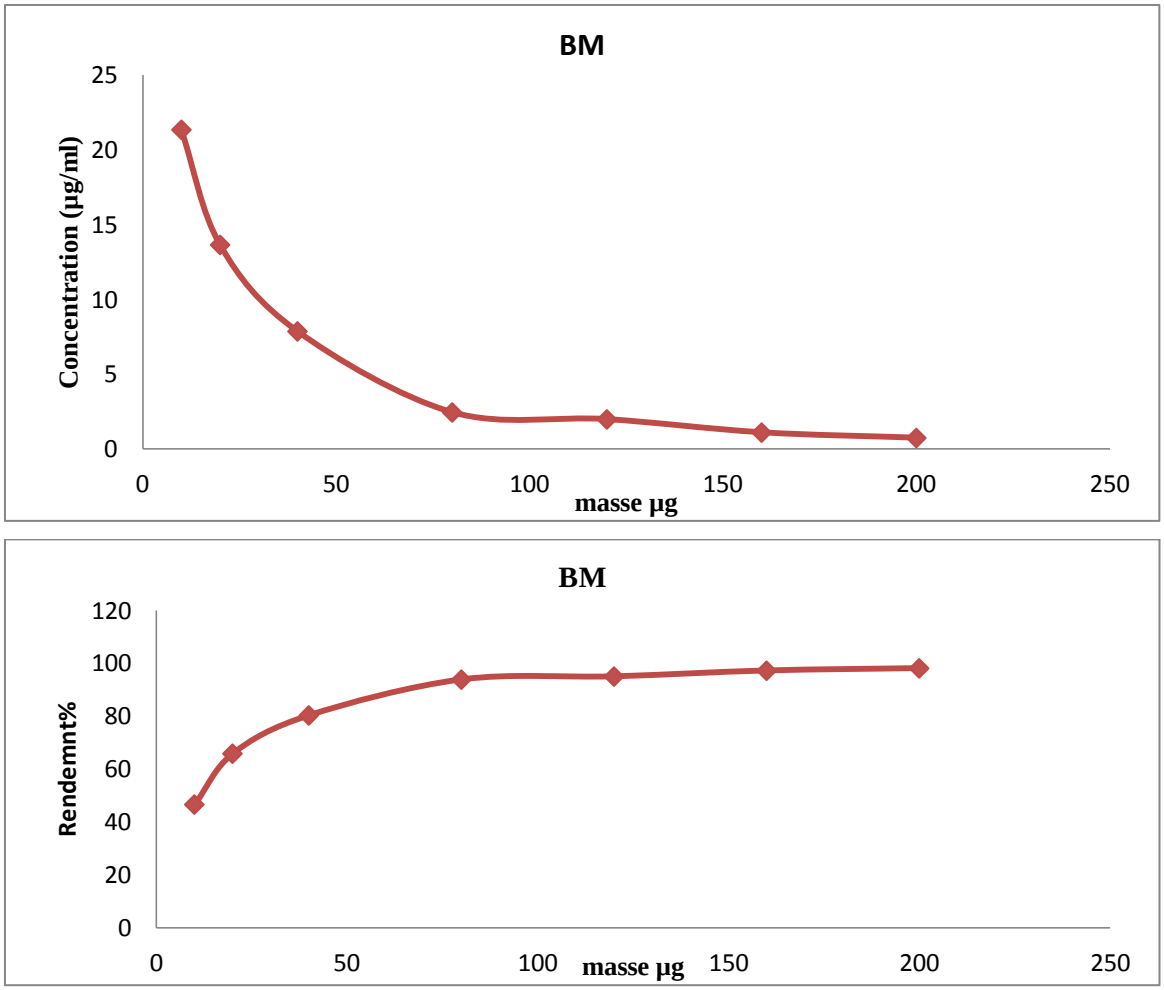


Figure III.12 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène

La Figure III.12 nous donne le pourcentage du BM en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente.

Tableau III.5 : Effet de masse sur la capacité d'adsorption du bleu de Bromothymol

masse (µg)	concentration (µg/ml)	absorbance	Rendement(%)
10	20,224	0,142	49,44
20	12,257	0,092	69,3575
40	4,769	0,045	88,0775
60	0,307	0,017	99,2325
80	0,0808	0,01	99,798
100	0,0649	0,011	99,83775
120	0,0489	0,012	99,87775

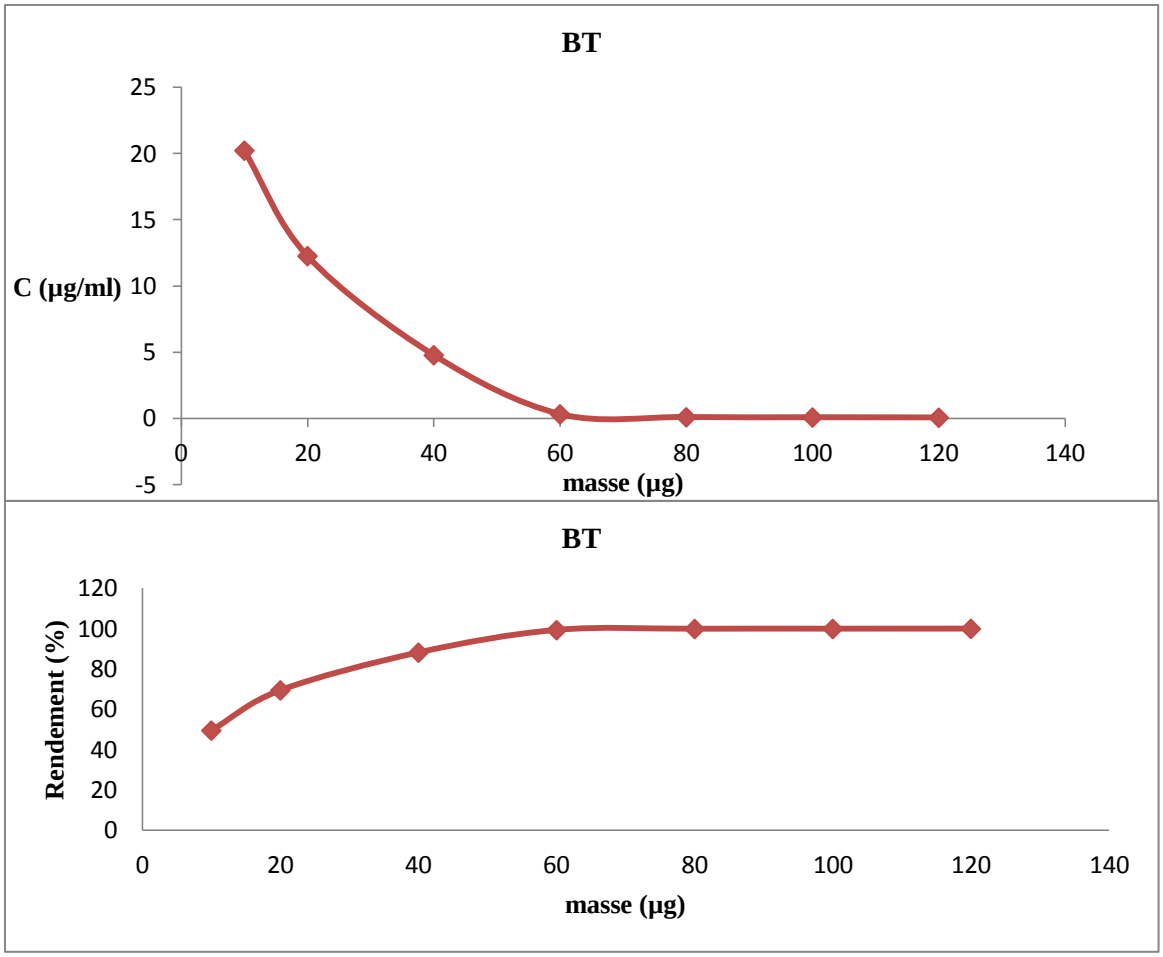


Figure III.13 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol

La Figure III.13 nous donne le pourcentage du BT en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que le pourcentage d'élimination du bleu de bromothymol augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente.

Tableau III.6 : Effet de masse sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)

masse (µg)	concentration(µg/ml)	absorbance	Rendement(%)
10	27,129	0,874	32,1775
20	21,727	0,705	45,6825
40	3,254	0,127	91,865
60	2,998	0,119	92,505
80	2,966	0,118	92,585
100	2,568	0,102	93,58
120	2,467	0,098	93,8325

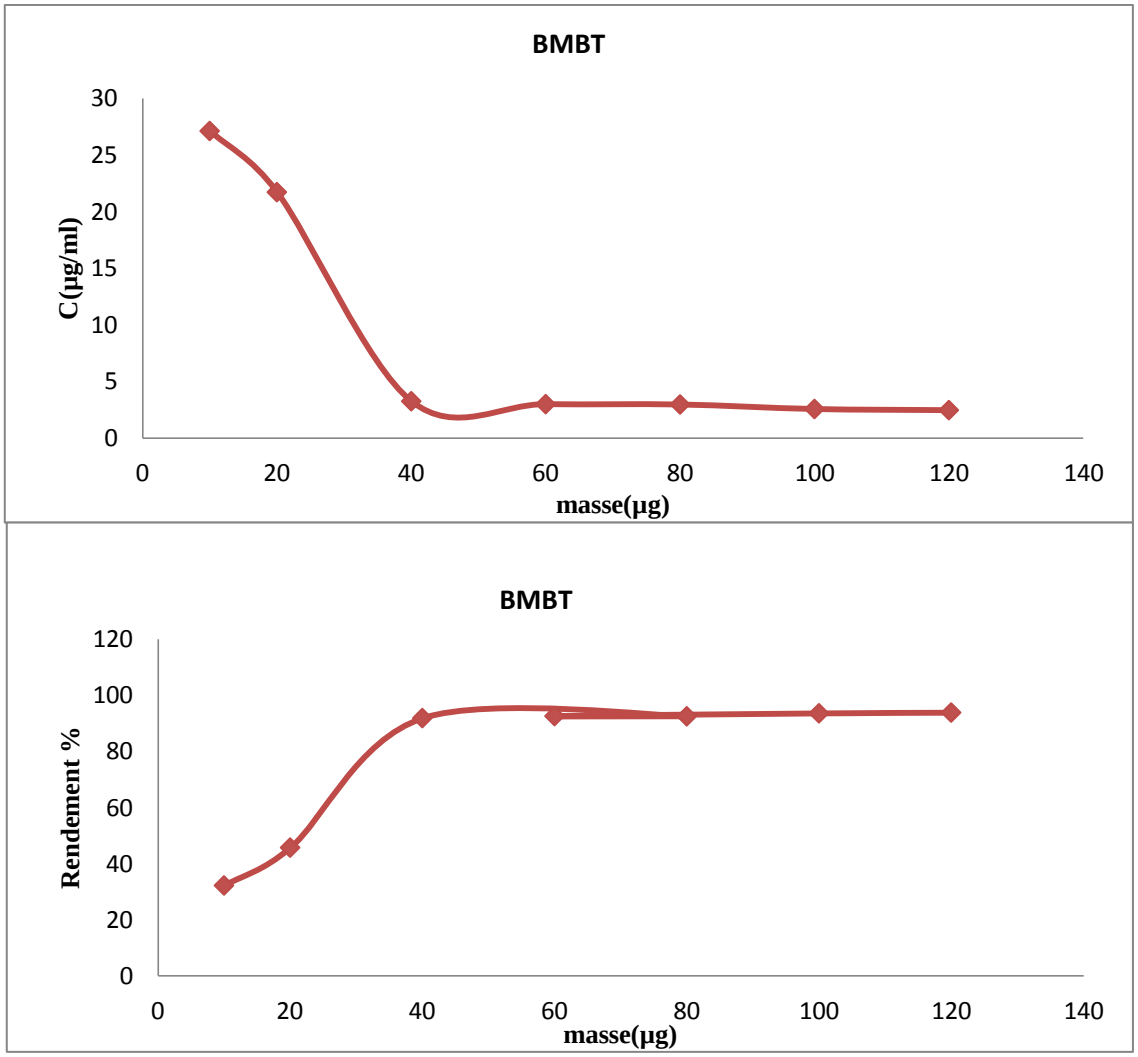


Figure III.14 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)

La figure ci-dessous représente une comparaison entre les différents colorants : BM, BT ainsi que le mélange des colorants " 50%BM, 50% BT ».

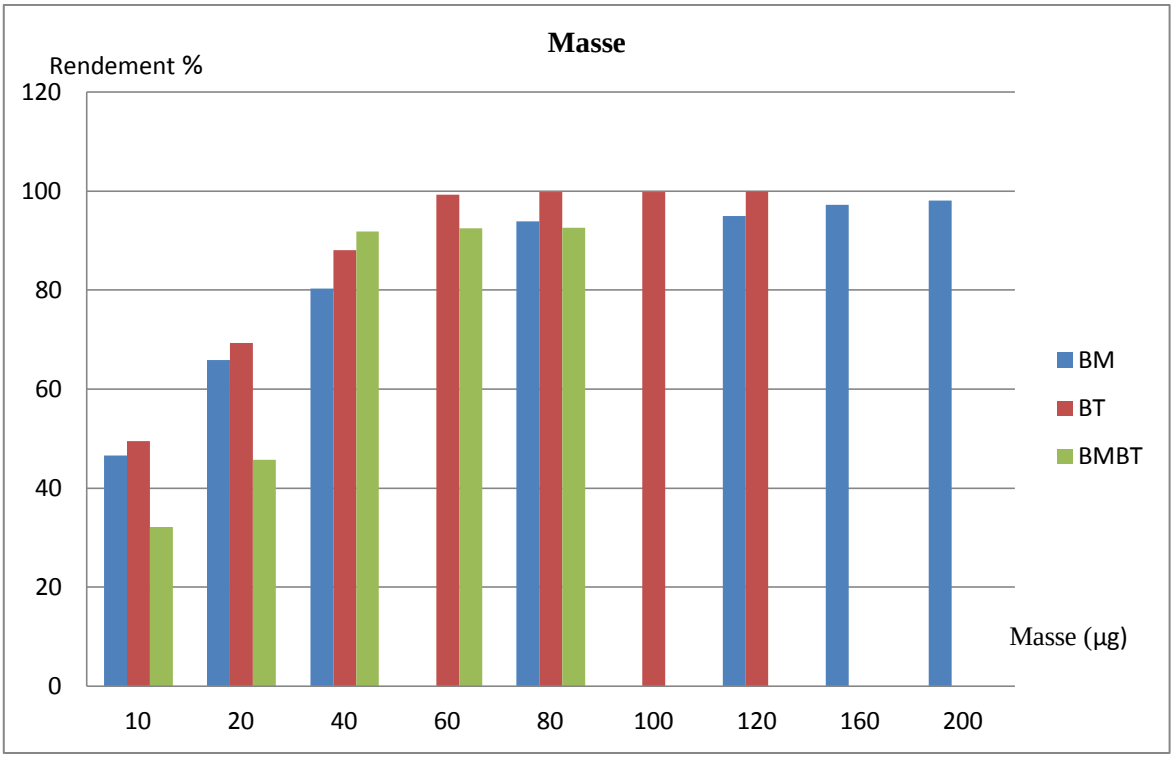


Figure III.15 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption des colorants.

La Figure III.15 nous donne le pourcentage du BM, BT et BMBT en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant favorise l'élévation de la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption, **[15]** par conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

Nous constatons qu'à partir de 40µg que le rendement des différents colorants est optimal ; néanmoins le rendement du BMBT est moins important par rapport aux deux autres colorants, ceci peut être expliqué par le complexe formé en mélangeant le BM et le BT.

III.8.2 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants

Tableau III.7: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène

temps de contact (min)	concentration (µg/ml)	absorbance	rendement
30	0,962	0,006	97,595
60	0,938	0,004	97,655
90	0,243	0,001	99,3925
120	0,143	0,001	99,6425
150	0,097	0,001	99,7575

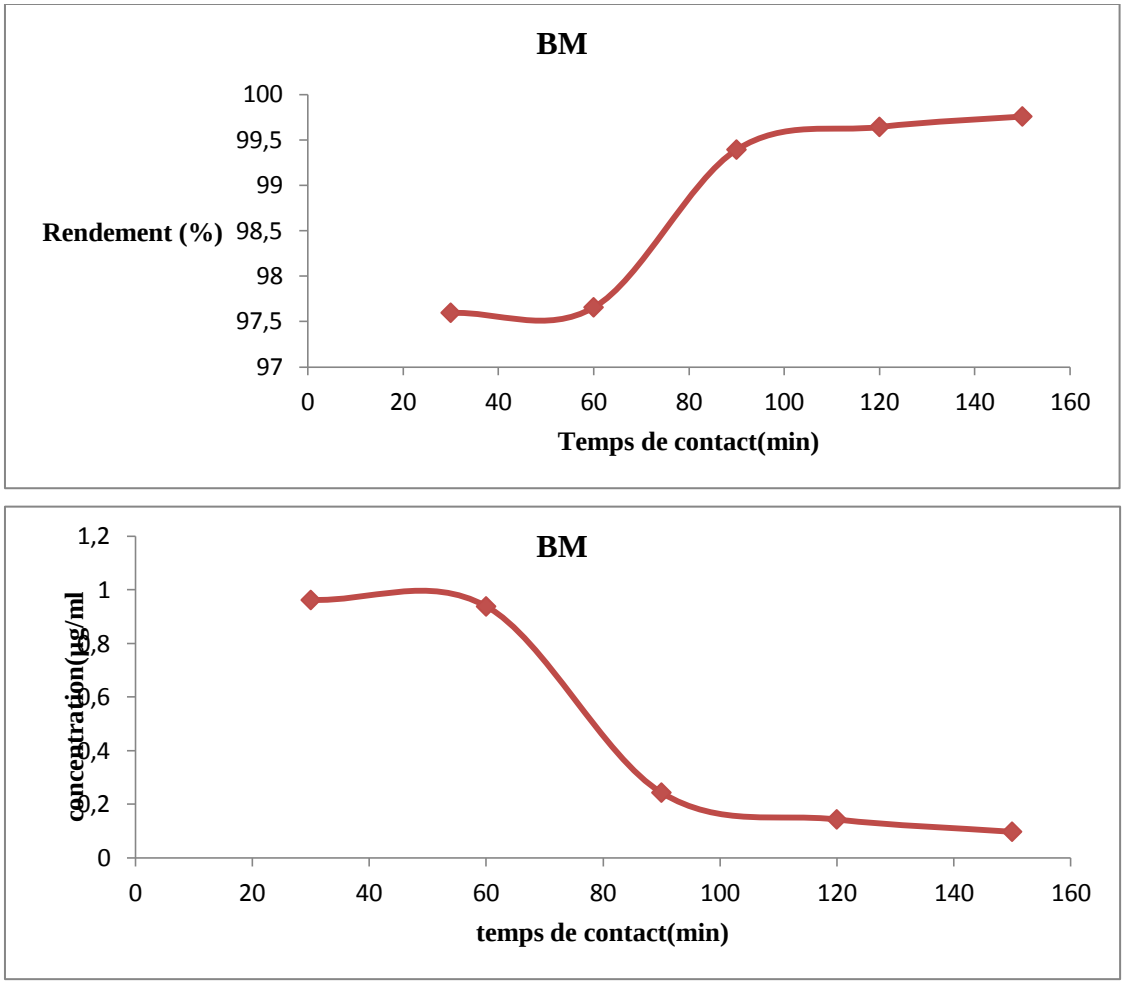
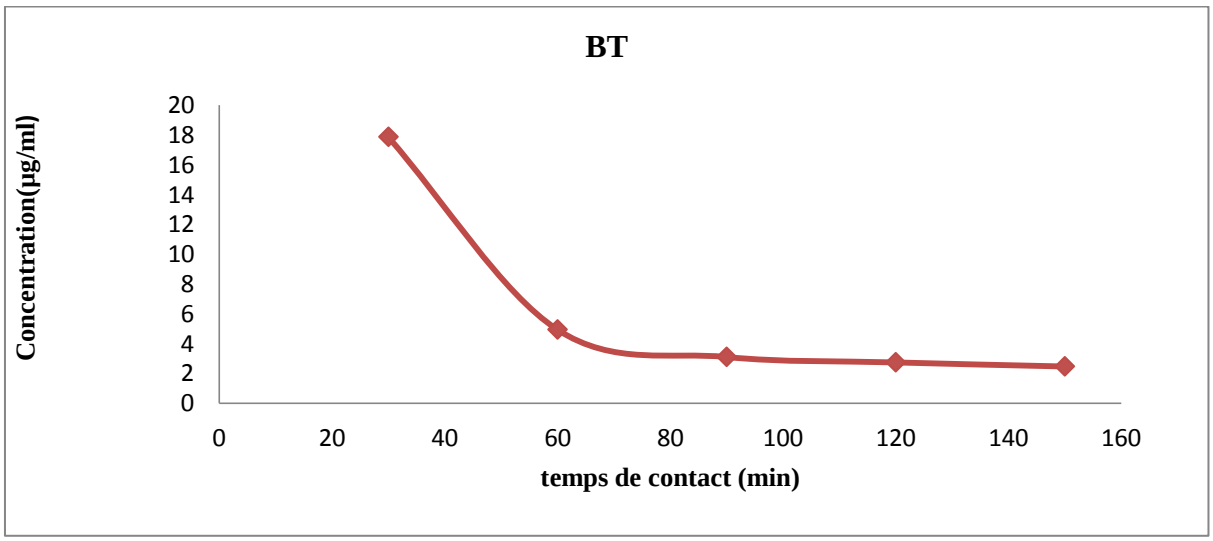


Figure III.16 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène

A partir de la figure III.16 que le BM présente des cinétiques d'adsorption très rapide cela est confirmé dans la littérature.

Tableau III.8: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption Bleu de Bromothymol

temps de contact (min)	concentration (µg/ml)	Absorbance	Rendement(%)
30	17,875	0,371	55,3125
60	4,936	0,194	87,66
90	3,098	0,05	92,255
120	2,735	0,084	93,1625
150	2,462	0,066	93,845



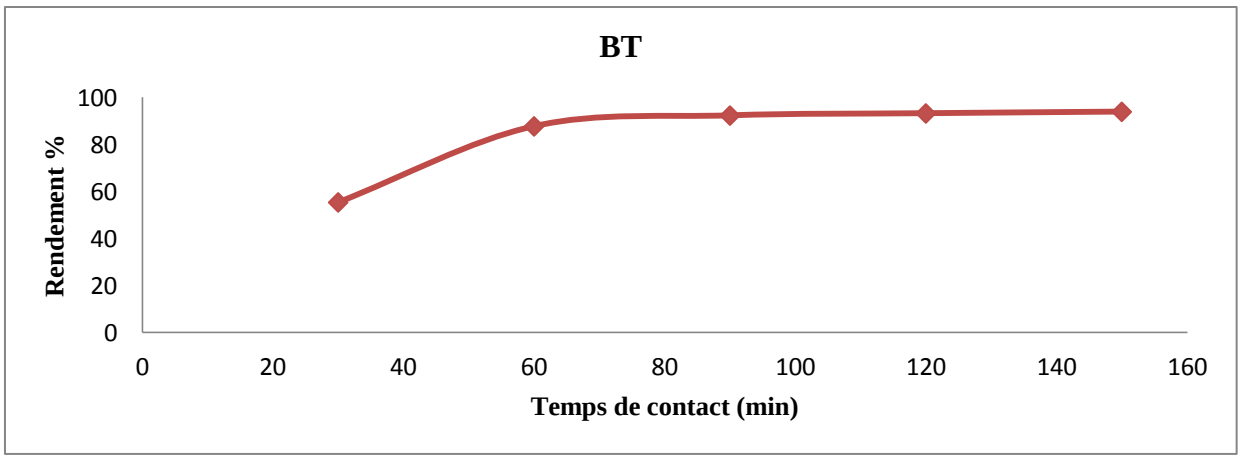


Figure III.17: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol

A partir de la figure III.17, nous constatons une augmentation du rendement jusqu'à stabilité totale .

Tableau III.9:effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption mélange(BMBT)

temps (min)	concentration(µg/ml)	Absorbance	Rendement(%)
30	9,39	0,319	76,525
60	6,674	0,234	83,315
90	2,103	0,091	94,7425
120	1,944	0,086	95.14
150	0,07	0,023	99,825

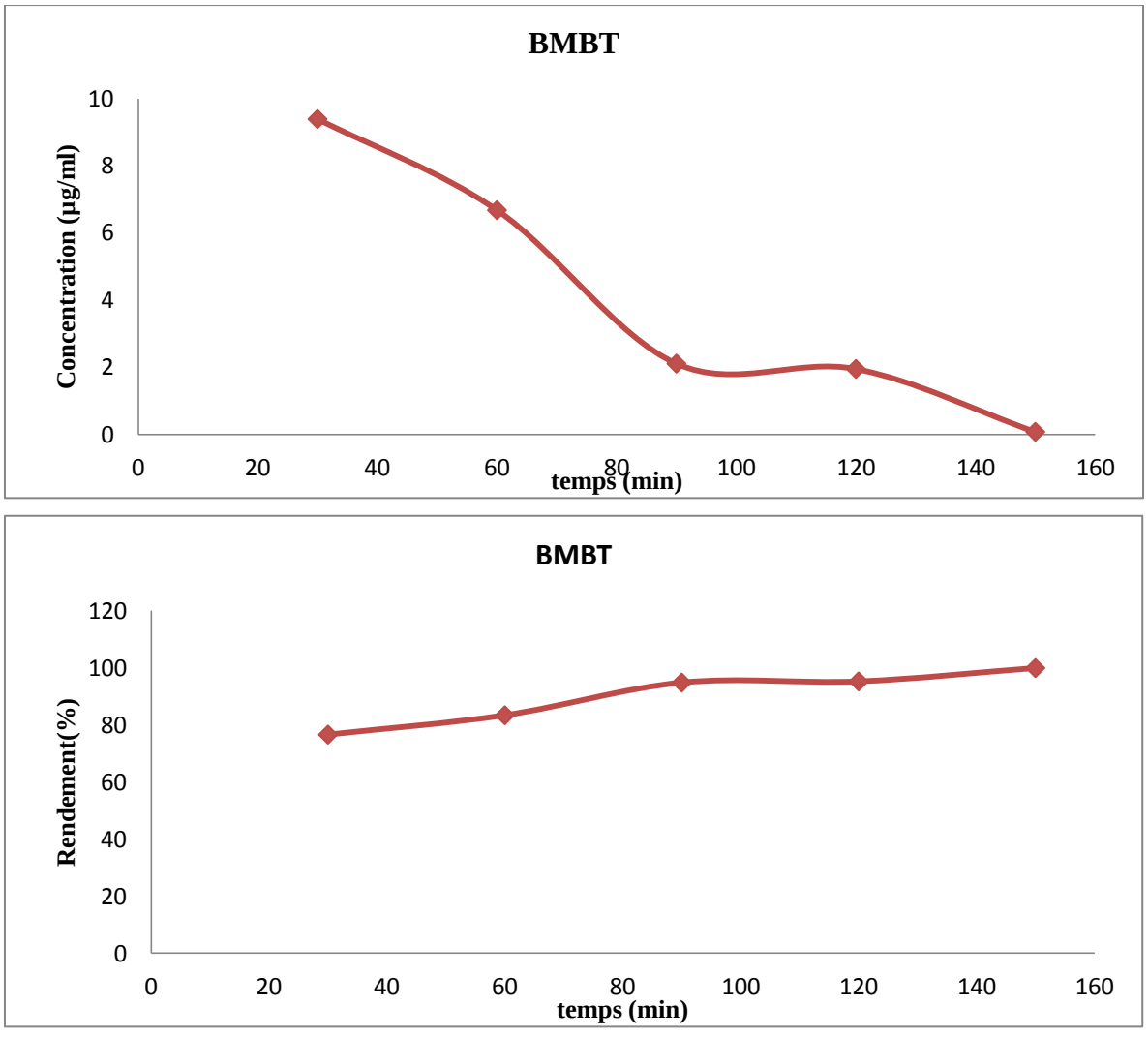


Figure III.18: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du mélange(BMBT)

A partir de la figure III.18 nous remarquons une augmentation légère du rendement cela revient à la composition du mélange 50% BM et 50% BT

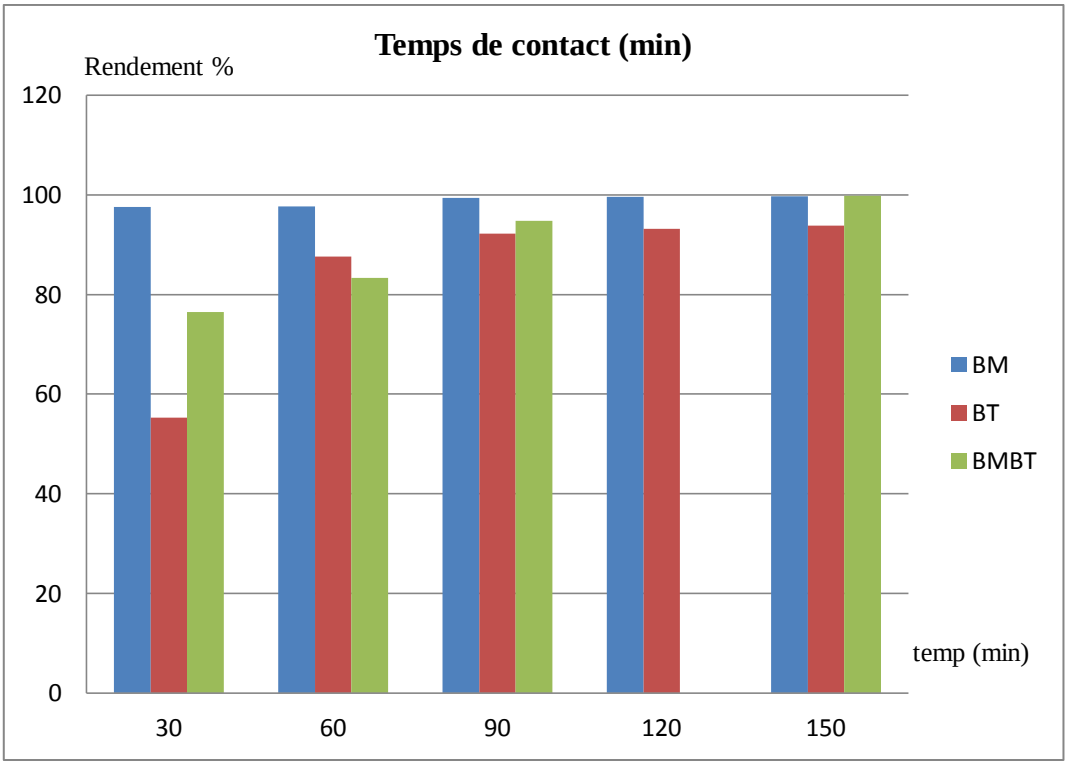


Figure III.19: Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants

Pour comparer entre les différents colorants, nous avons représenté sur la figure III.19 les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du BM, BT et BMBT sur le charbon actif Nous remarquons d'après ces expériences que le BM présente des cinétiques d'adsorption beaucoup plus rapide que celui des deux autres car le meilleur adsorbant du BM est le charbon actif.

III.8.3 Influence de la température sur la capacité d'adsorption des colorants

Tableau III.10: Effet de la température sur la capacité d'adsorption Bleu de Méthylène

Température(°C)	Concentration(µg/ml)	Absorbance	rendement(%)
20	1,922	0,087	95,195
35	1,543	0,055	96,1425
50	1,223	0,028	96,9425
65	1,163	0,023	97,0925
80	1,128	0,02	97,18

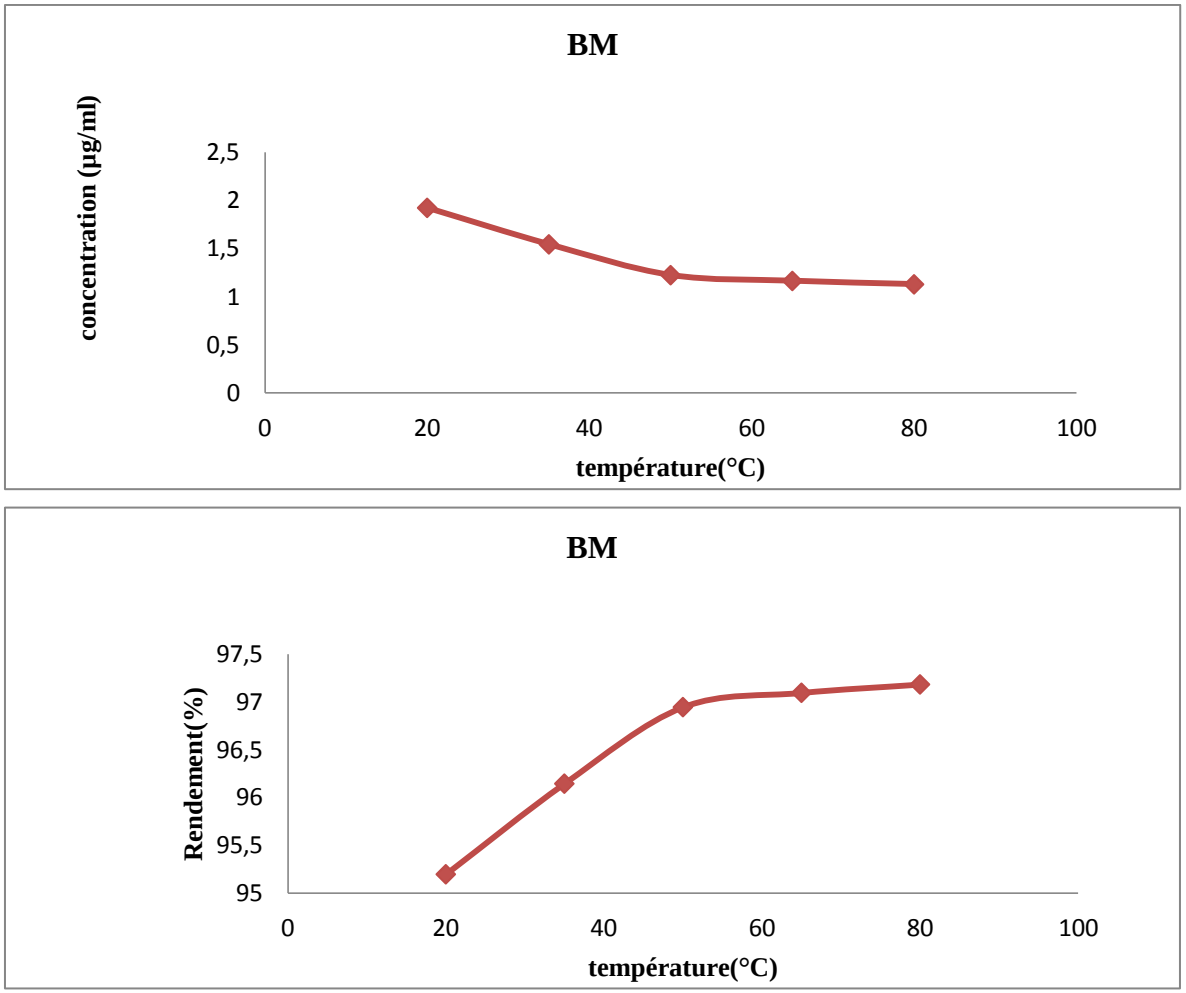


Figure III.20 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène

A partir de la figure III.20, nous constatons une légère augmentation de la capacité d'adsorption du BM

Tableau III.11 : effet de la température sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol

Température(°C)	Concentration(µg/ml)	Absorbance	Rendement(%)
20	11,779	0,089	70,5525
35	2,697	0,02	93,2575
50	2,108	0,015	94,73
65	1,369	0,0103	96,5775
80	0,015	0,001	99,9625

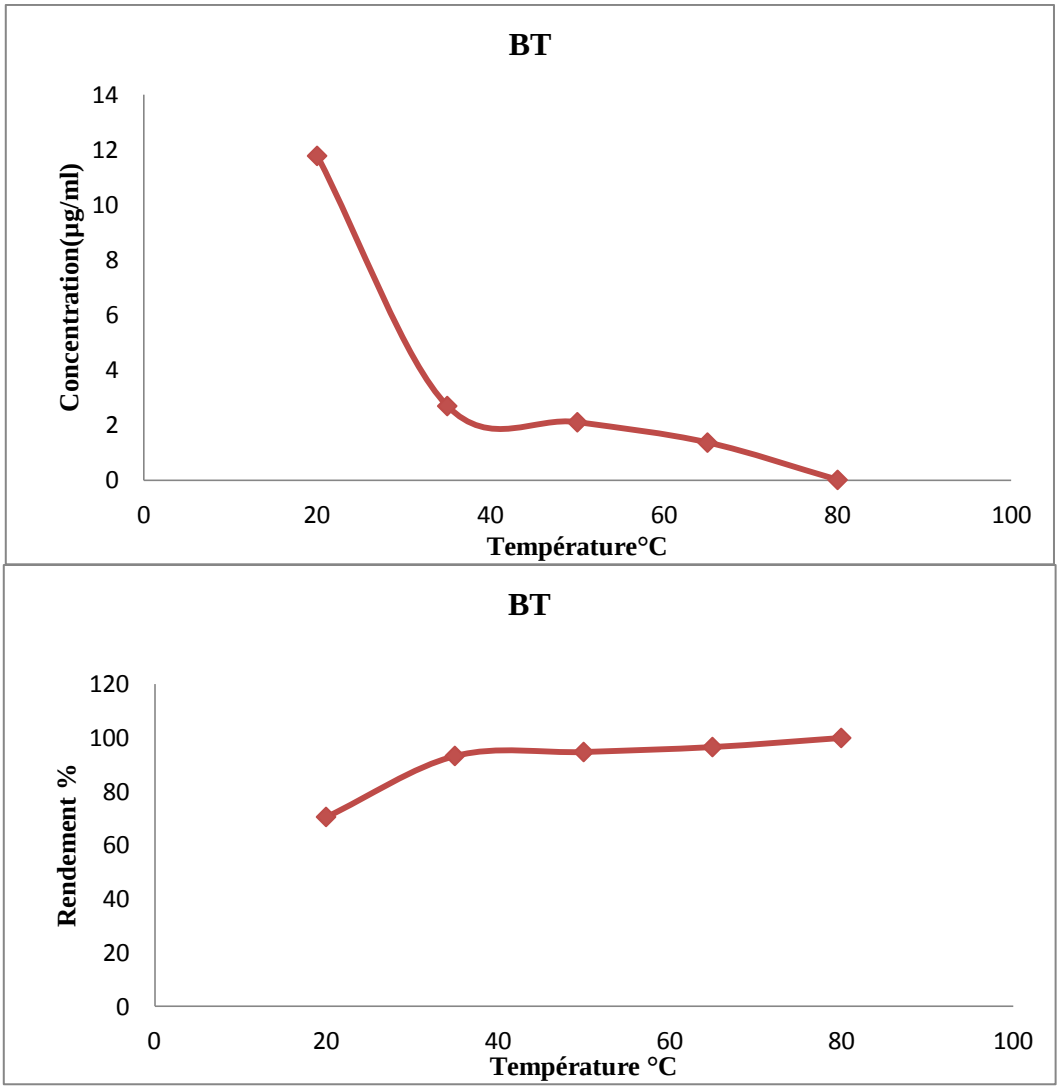


Figure III.21 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol

La figure III.21nous donne une idée sur la capacité d'adsorption du BT sur le charbon qu'a partir de 40°C .

Tableau III.12: effet de la température sur la capacité d'adsorption sur le mélange (BMBT)

température °C	Concentration (µg/ml)	Absorbance	Rendement %
20	2,487	0,099	93,7825
35	2,359	0,095	94,1025
50	2,231	0,103	94,4225
65	0,23	0,006	99,425
80	0,03	0,018	99,925

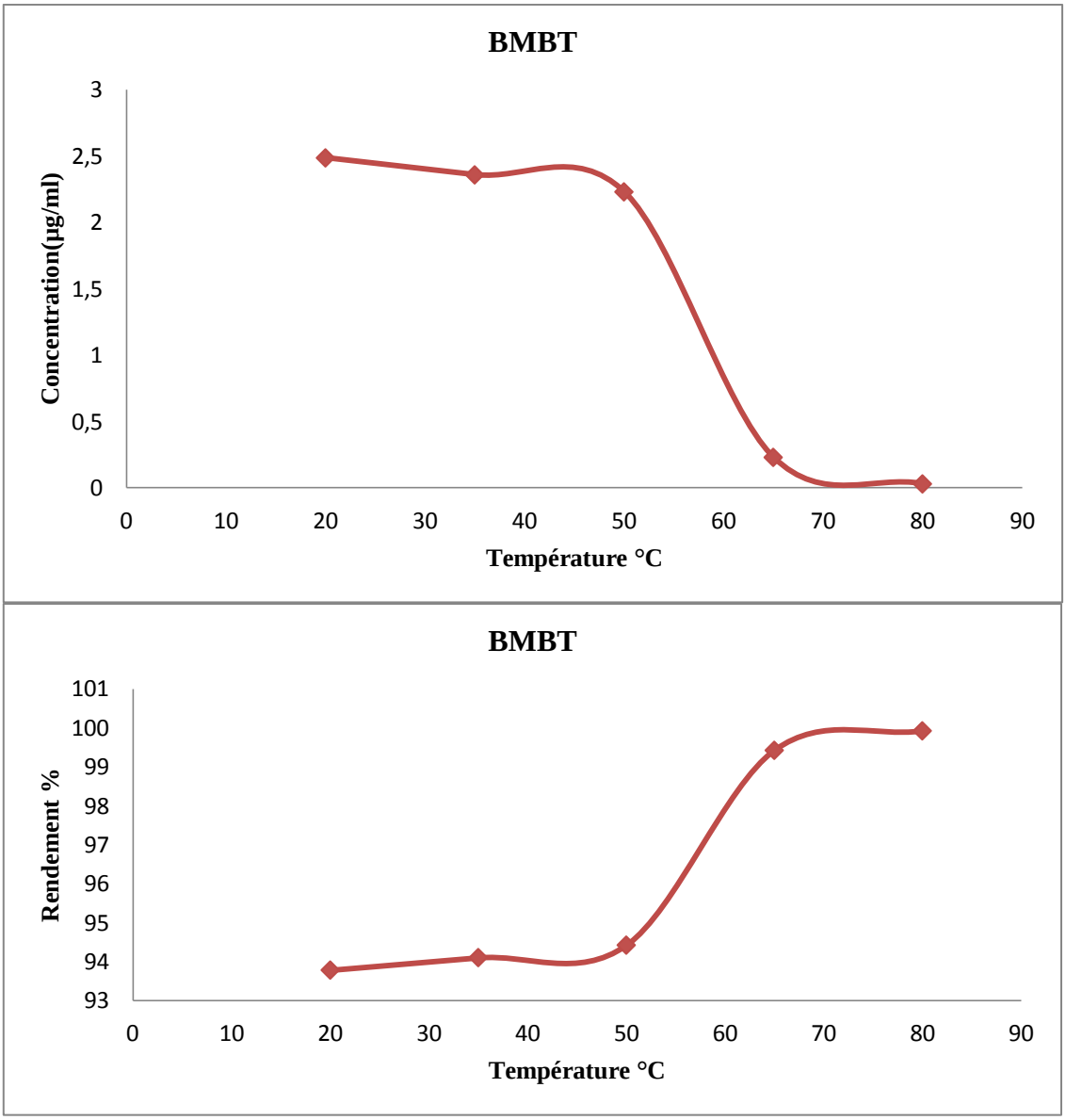


Figure III.22 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)

Nous pouvons conclure à partir de la figure ci-dessus que la température n'a pratiquement pas d'effet sur la capacité d'adsorption

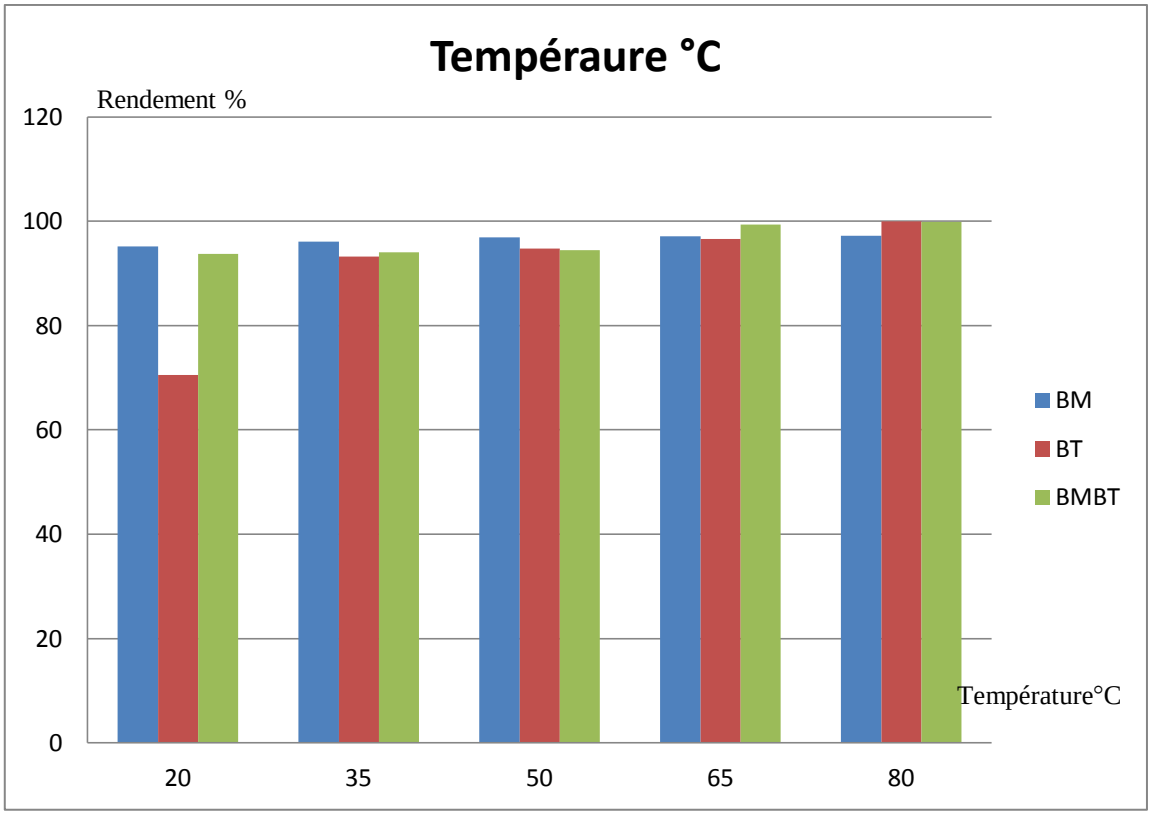


Figure III.23 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption des colorants

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution, [17].

La figure III .23 traduise l'effet de la température sur les quantités adsorbées des différents colorants. Cette figure indique que la température a pratiquement pas d'effet sur l'adsorption des colorants, Alors que l'augmentation de la température favorise une petite augmentation de la quantité adsorbée du BT, Néanmoins, le processus est endothermique, l'augmentation de la température permet d'augmenter la mobilité de la molécule du BM, [18]. Des mêmes résultats sont trouvés pour l'adsorption du BM à différents températures sur les grains de paume, [19] et l'adsorption du BM sur un charbon actif méso poreux synthétisé à partir des Tiges de Topinambour.

III.8.4 Influence du pH sur la capacité d'adsorption des colorants

Tableau III.13: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène

pH	Concentration (µg/ml)	Absorbance	Rendement (%)
6	3,44	0,215	91,4
8	1,424	0,045	96,44
10	1,234	0,029	96,915
11	1,128	0,02	97,18

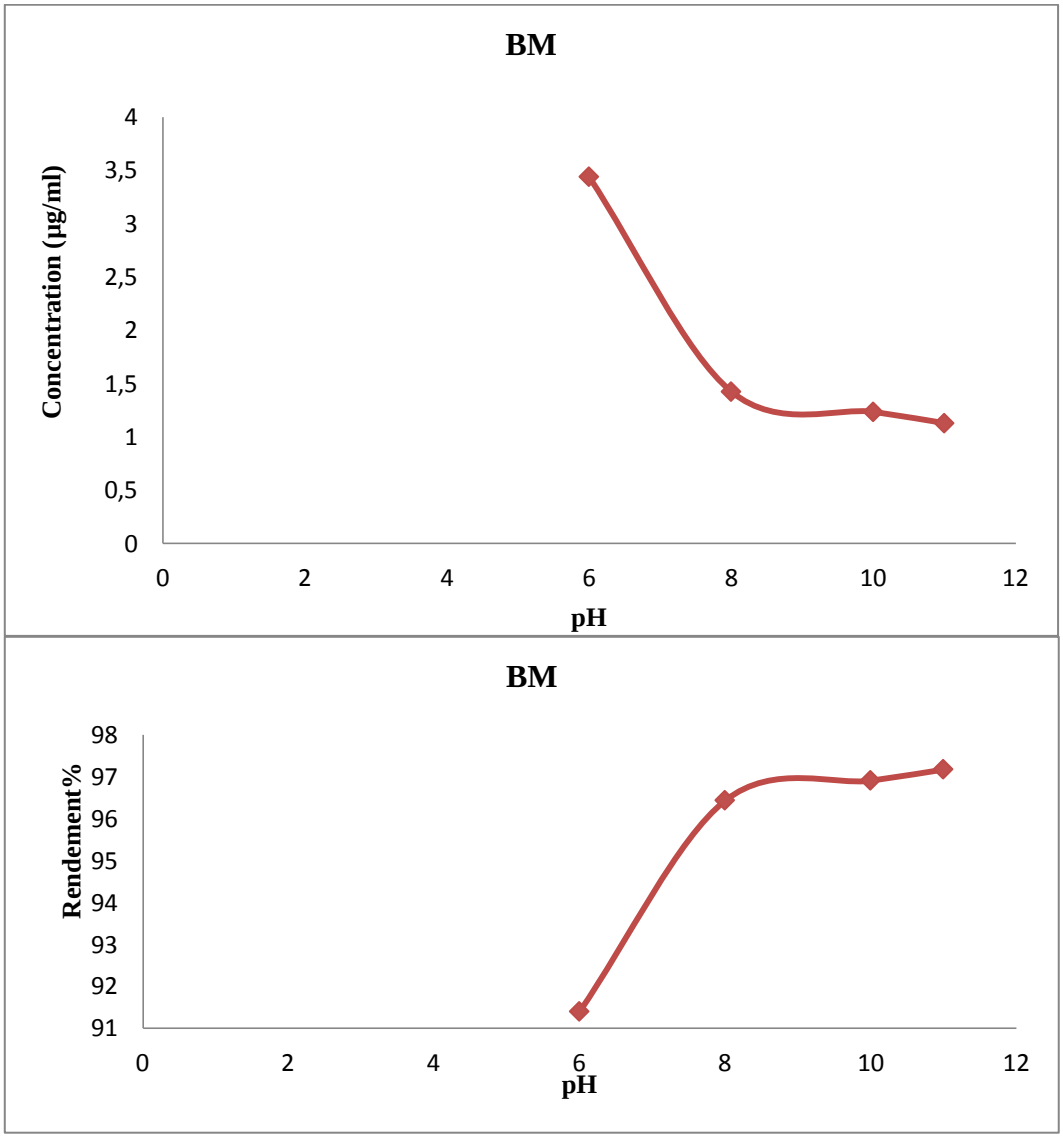


Figure III.24: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène

A partir de la figure, nous remarquons que le rendement augmente avec l'augmentation du PH

Tableau III.14: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol

PH	concentration (µg/ml)	Absorbance	Rendement %
6	17,356	0,124	56,61
8	0,307	0,017	99,2325
10	0,489	0,012	98,7775
11	2,379	0,03	94,0525

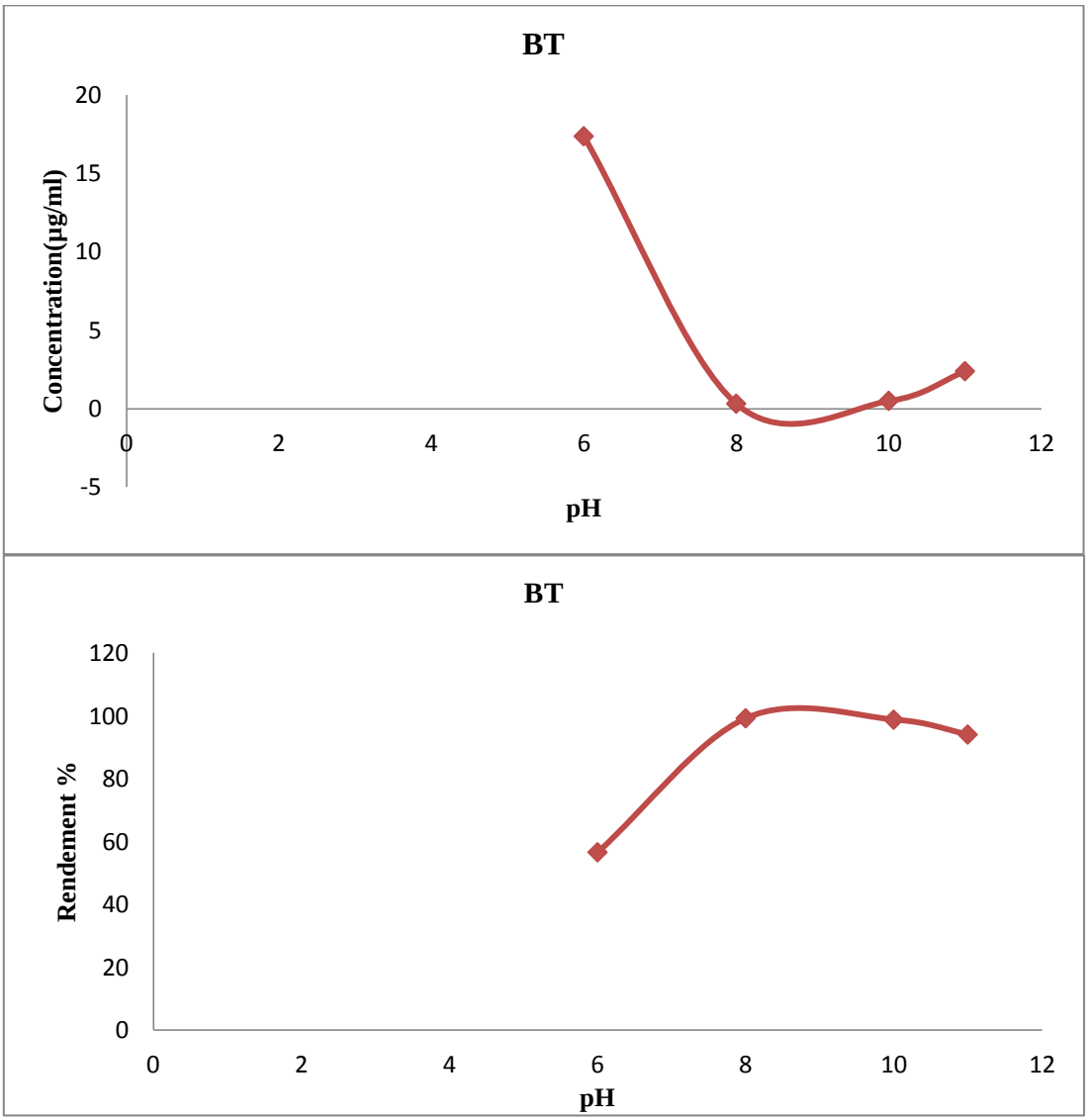


Figure III.25: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du Bleu de Bromothymol

La figure ci-dessus traduise que le PH optimale se situe à la valeur de8.

Tableau III.15: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)

PH	Concentration (µg/ml)	Absorbance	Rendement %
6	0,601	0,044	98,4975
8	0,313	0,035	99,2175
10	0,409	0,038	98,9775
11	0,473	0,04	98,8175

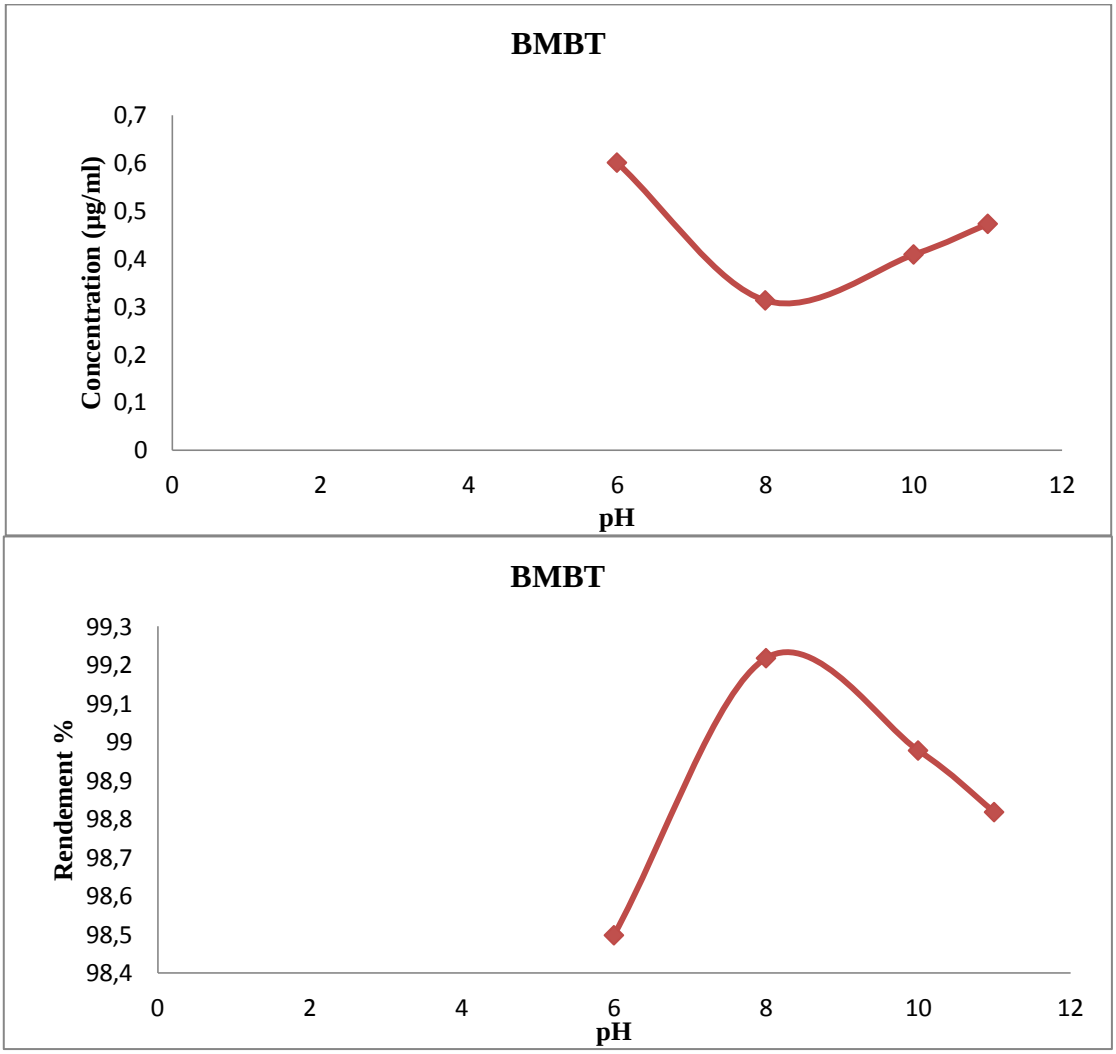


Figure III.26: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du mélange (BMBT)

A partir de la figure III.26 on observe une légère augmentation de la quantité adsorbée du BMBT lorsque le pH augmente

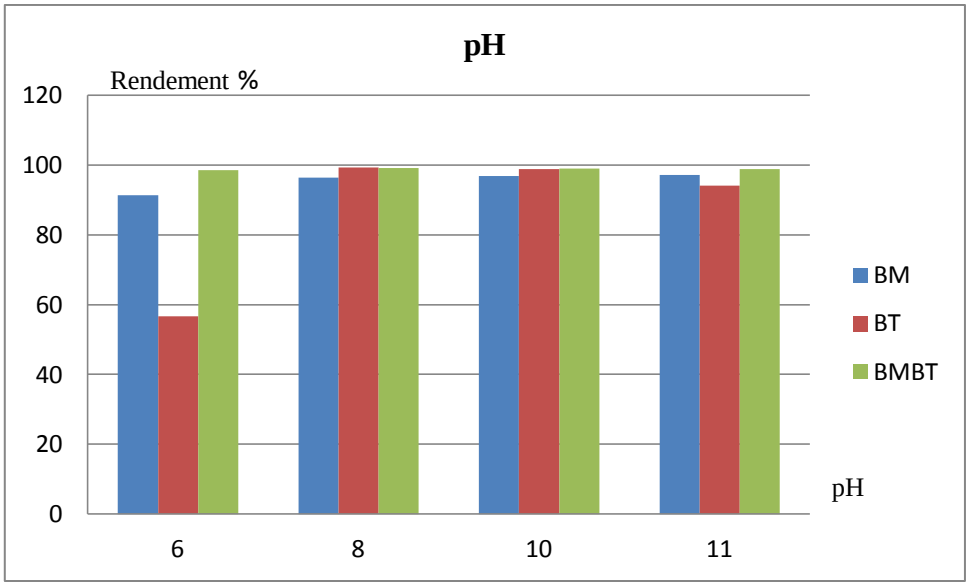


Figure III.27 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption des colorants

A partir de la figure III.27 on observe une légère augmentation de la quantité adsorbée du BM lorsque le pH augmente, l'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes du charbon actif et des colorants. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface de charbon devient plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

Le rendement est optimale que sa soit pour le BMBT ou BT à un pH =8 alors qu'il est maximale à un pH= 11 pour le BM.

CONCLUSION

Conclusion :

Au cours de ce travail, nous avons entrepris l'étude d'adsorption qui a servi à établir l'affinité du charbon actif vis à vis des colorants (BM, BT ou BMBT) pour optimiser son élimination.

L'objectif de ce travail est d'optimiser et de maitriser les différents paramètres influents sur les cinétiques d'adsorption, cet objectif est atteint par la réalisation de différents traitements et la compréhension des différents mécanismes responsables de l'élimination de colorants.

Ce travail rentrant dans le cadre des études menées sur l'élimination des colorants, ne constitue qu'une modeste contribution à la compréhension des différents phénomènes rencontrés sur l'adsorption, c'est une ouverture vers d'autres investigations.

A la lumière des résultats obtenues présentés dans le chapitre III, nous pouvons conclure que :

- Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à une température de 400°C alors un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique.
- L'exploitation des résultats expérimentaux, nous ont permis de constater que les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons du charbon sont de type (I) avec présence de boucles d'hystérésis, par conséquent le matériau obtenu est microporeux. Nous avons constaté que le charbon activé chimiquement présente une valeur de surface spécifique 975 ,83m²/g, cette valeur est importante elle se rapproche de celle donnée dans la littérature (1200 m^2/g)
- Le spectre IR du charbon actif comporte les bandes de vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Il montre des autres groupes: C-H, C=O, C=C et C-O. On observe qu'après modification du matériau brut une diminution de l'intensité de certains pics à 1761 cm^{-1} pour le charbon actif.
- La porosité du charbon est estimé au environ de 0,8%
- Les résultats des analyses par microscopie optique, nous ont permis de voir la morphologie des particules du charbon ; cette micrographies est une distribution plus au moins homogène de la porosité qui reflète le taux moyen estimé (environ 0,8%).
- L'étude de l'adsorption, nous a permis de constater que l'élimination des colorants dispersés par le charbon actif est meilleure lorsque la quantité d'adsorbant augmente car l'augmentation de la masse de l'adsorbant favorise l'élévation de la surface spécifique par conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé ; Nous constatons qu'a partir de 40µg que le rendement des différents colorants est optimale ; néanmoins le rendement du BMBT est moins important par rapport aux deux autres colorant, ceci peut être expliqué par le complexe formé en mélangeant le BM et le BT
- Concernant l'influence du temps de contact, nous constatons que le BM présente des cinétiques d'adsorption beaucoup plus rapide que celui des deux autres
- L'augmentation de la température n'a pratiquement pas d'effet sur l'adsorption des colorants

- L'élimination des colorants est meilleure lorsque le pH augmente car la surface du charbon devient plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique**.**

Comme perspectives liées à ce présent travail, il serait intéressant d'approfondir l'étude des paramètres opératoires sur la cinétique d'adsorption du charbon ou autres matériaux lourds, et continuer l'étude , il est souhaitable de faire d'autres méthodes d'analyses complémentaires pour bien expliquer les phénomènes non traités dans le présent travail.

- ✓ Caractérisation du charbon élaboré par diffraction des rayons-X et par microscopie électronique à balayage (MEB).

REFERANCE BIBILOGRAPHIQUE

[1] P.A Webb et C , orr. Analytical Methods in fine particle Technologiy Micromeritics Instrument Corporation, Ga, USA 1997.

[2] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35 (2005) 219–238.
[3] V.K. Gupt, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management 90 (2009) 2313–2342.
[4] S. Tahiri, A. Messaoudi, A. Alibizane, M. Azzi, M. Bouhria, S. Alami Younsi, J. Mabrour, "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry ", water Qual. Res., Vol. 38, n°.2, Paris, pp. 393-411,Canada, 2003.
[5] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phas. Equil. 317 (2012) 9-14.
[6] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. Carbon 39 (2001) 1103-1116.
[7]. ISO/WD 15901-3 , Reference number of document ISO/TC 24/SC WG 3: "Pore size distribution and porosity of solid materials. Evaluation by mercury porosimetry and gas sorption. Part 3: Analysis of micropores by gas sorption".
[8] P.A Webb et C , orr. Analytical Methods in fine particle Technologiy Micromeritics Instrument Corporation, Ga, USA 1997 .
[9] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. FathyRole. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H3PO4 activation: batch and column studies, Dyes Pigments, 76 (2008) 282 -289.
[10] A.-N.A. El-Hendawy, S.E. Samara, B.S. Girgis. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects. 180 (2001) 209–221.

[11] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcıa, A. Martınez-Alonso, J.M.D. Tascon. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 70 (2003) 779-784.
[12] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. Chem. Eng. J. 189 (2012) 148-159.
[13] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds bychemical activation with ZnCl2 and H3PO4. J. Hazard. Mater. B119 (2005) 189-194.
[14] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave, energy. Fuel. 87 (2008) 3278–3285.
[15] E. Zawlotzki Guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrichimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques", thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 2004.

[16] INRS "Dermatoses professionnelles aux colorants", Document pour le médecin de travail, N°100, 4ème trimestre, 2004.
[17] INRS "Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologie Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface

area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. Chem. Eng. J. 174 (2011) 117-125.

[18] S. Mdaghri Alaoui, F. Arrachidi, F. Z. El Hassani, H. Aissam, M. Merzonki, M. Benlemlih, "Traitement et valorisation des margines marocaines par les procédés biotechnologiques", 3ème journées internationale des Géosciences de l'environnement, El Jadida les 8,9 et 10 Juin 2005, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, Maroc.
.
[19] M. Iley, H. March, F. Rodriguez Reinoso, " The adsorptive properties of carbonised olive stones" Carbon, Vol.11, pp. 633-638, 1973.
[20] M. T. Gonzales, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez Reinoso, " Steam activation of olive stone chars, development of porosity" Carbon, Vol.32, n°.8, pp. 1407-1413, 1994.
[21] M. T. Gonzalez, F. Rodriguez Reinoso, A. N. Garcia, A. Marcilla, "CO2 activation of olive stones carbonised under different experimental conditions" Carbon, Vol.35, n°.1, pp.

[24] A. H. El Sheikh, A.P. Newman, H. K. Al- Daffaee, S. Phull, N. Cresswell, D. "characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques" J. Anal. Appl. pyrolysis, Vol.71, pp. 151-164, 2004.

[25]. Adkins, B.D. and Davis, B.H., 1988. Comparison of nitrogen adsorption and mercury penetration results I. Pore volume and surface area obtained for type IV isotherms. Adsorpt. Sci. Technol. 5, 76 - 93.

ANNEXE

ANNEXE 1 : Résultats d'analyse BET du charbon activé

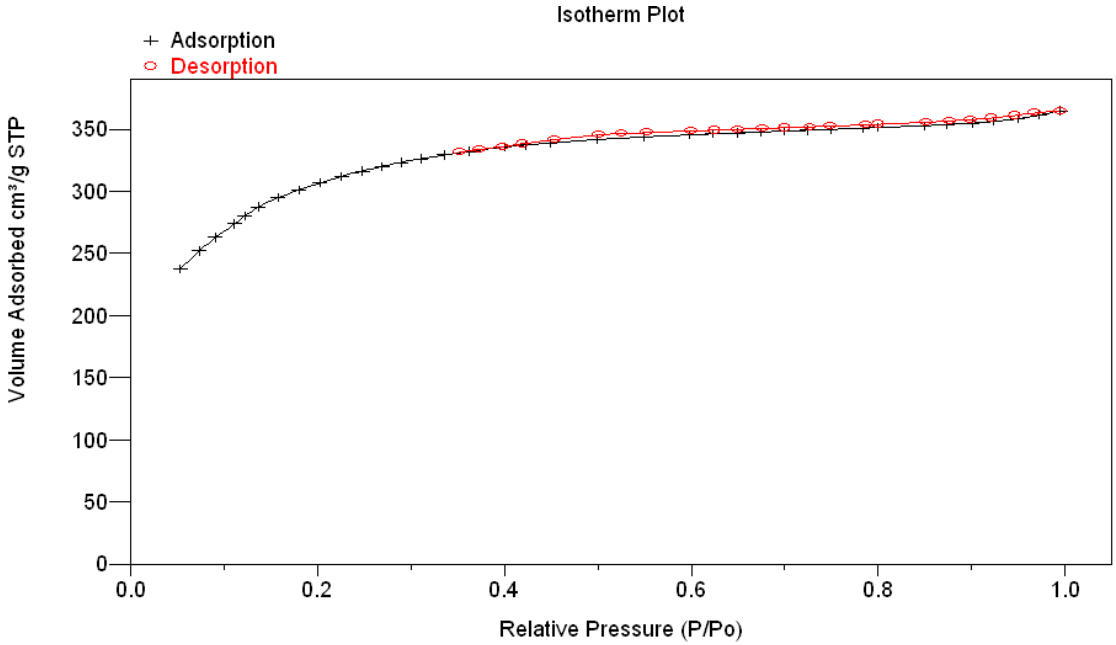
ASAP 2010 V5.00 E Unit 1 Serial # 1552 Page 1

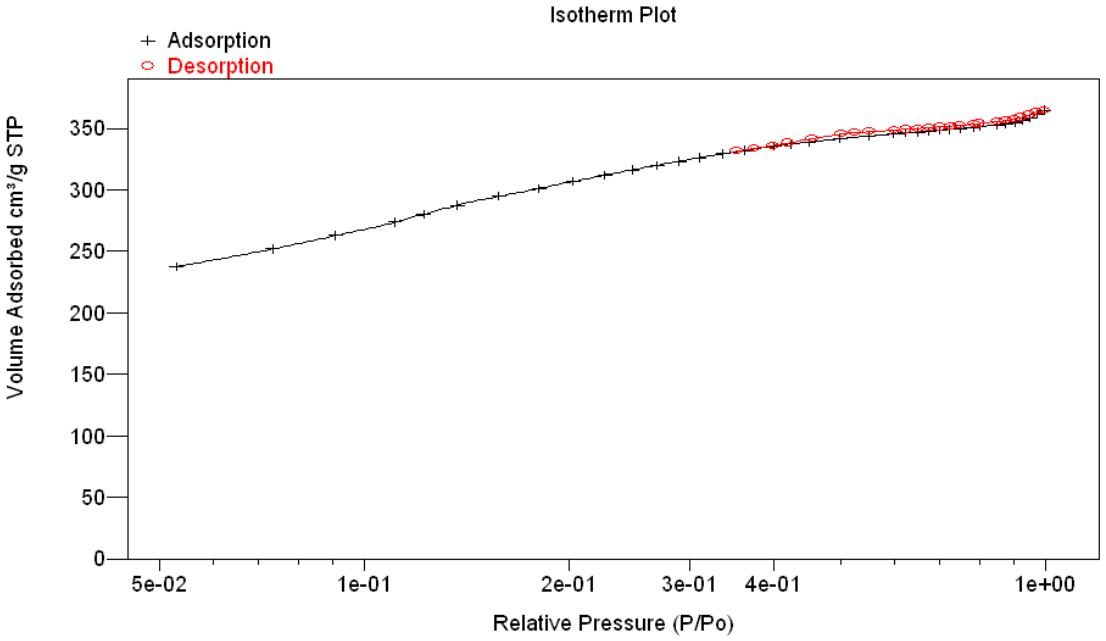
Sample: charbo dpart melhani
Operator: DTC
Submitter: 200 DEG/22H
File Name: C:\...\OLDDAT~1\000-554.SMP

Started: 27/02/2017 10:24:53 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 27/02/2017 17:34:37 Analysis Bath: 77.30 K

Analysis Log

Relative Pressure	Pressure (mmHg)	Vol Adsorbed (cm³/g STP)	Elapsed Time (HR:MN)	Saturation Press.(mmHg)
			00:00	0.00000
0.052992383	29.13022	237.8498	02:22	
0.073333035	44.28598	252.0482	02:36	
0.090741139	58.66279	262.9028	02:47	
0.110900117	75.98840	273.7745	02:57	
0.122235139	87.54066	280.1311	03:05	
0.136848147	102.77386	287.5595	03:14	
			03:16	758.74890
0.157483911	119.50152	294.7169	03:24	
0.180467217	136.95399	301.1809	03:32	
0.202637714	153.79446	306.9108	03:41	
0.225623242	171.25313	311.9785	03:48	
0.247584746	187.93723	316.3051	03:55	
0.269122655	204.30238	320.0579	04:02	
0.289757642	219.98462	323.2942	04:09	
0.310407301	235.67781	326.1769	04:15	
0.335810448	254.98247	329.3139	04:21	
0.362150720	275.00134	332.1338	04:27	
0.400004613	303.76645	335.5291	04:33	
0.423505598	321.63138	337.2675	04:38	
0.448890451	340.92526	338.9091	04:42	
0.498930385	378.95114	341.5813	04:47	
0.549421664	417.32413	343.7322	04:52	
0.598470863	454.60089	345.4559	04:56	
0.622653246	472.98590	346.2336	04:59	
0.649379272	493.30444	347.0246	05:02	
0.674125444	512.12030	347.7253	05:05	
0.699253170	531.22729	348.4148	05:08	
0.724056517	550.08295	349.1129	05:10	
0.749502084	569.43378	349.7911	05:13	
0.783534595	595.31006	350.7466	05:16	
			05:17	759.78363
0.799020749	607.08289	351.2490	05:19	
0.849499229	645.43561	352.7822	05:23	
0.873370610	663.57269	353.7129	05:26	
0.876560123	665.99603	356.6458	05:59	
0.850808484	646.43036	355.5661	06:02	
0.800355310	608.09686	353.9106	06:06	
0.787497726	598.32788	353.4893	06:08	
0.748825924	568.94568	352.4625	06:11	
0.726926298	552.30670	351.8362	06:13	
0.699436108	531.42010	351.1262	06:16	
0.675678235	513.36926	350.5173	06:19	
0.649982949	493.84641	349.8710	06:22	
0.625226507	475.03687	349.2260	06:25	
0.600147530	455.98227	348.5599	06:28	
0.552391753	419.69821	347.2635	06:32	
0.525487748	399.25699	346.4615	06:35	
0.501647414	381.14349	345.4466	06:39	
0.453822632	344.80701	341.5470	06:47	
0.419120972	318.44125	338.1665	06:54	
0.398177421	302.52869	336.0341	07:00	
0.373672619	283.91034	333.7753	07:05	
0.351792233	267.28598	331.6111	07:10	


Isotherm Plot
Adsorption
Desorption
Volume Adsorbed cm³/g STP
350
300
250
200
150
100
50
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative Pressure (P/Po)


Isotherm Plot
Adsorption
Desorption
Volume Adsorbed cm³/g STP
350
300
250
200
150
100
50
0
5e-02
1e-01
2e-01
3e-01
4e-01
1e+00
Relative Pressure (P/Po)

ASAP 2010 V5.00 E Unit 1 Serial # 1552 Page 4

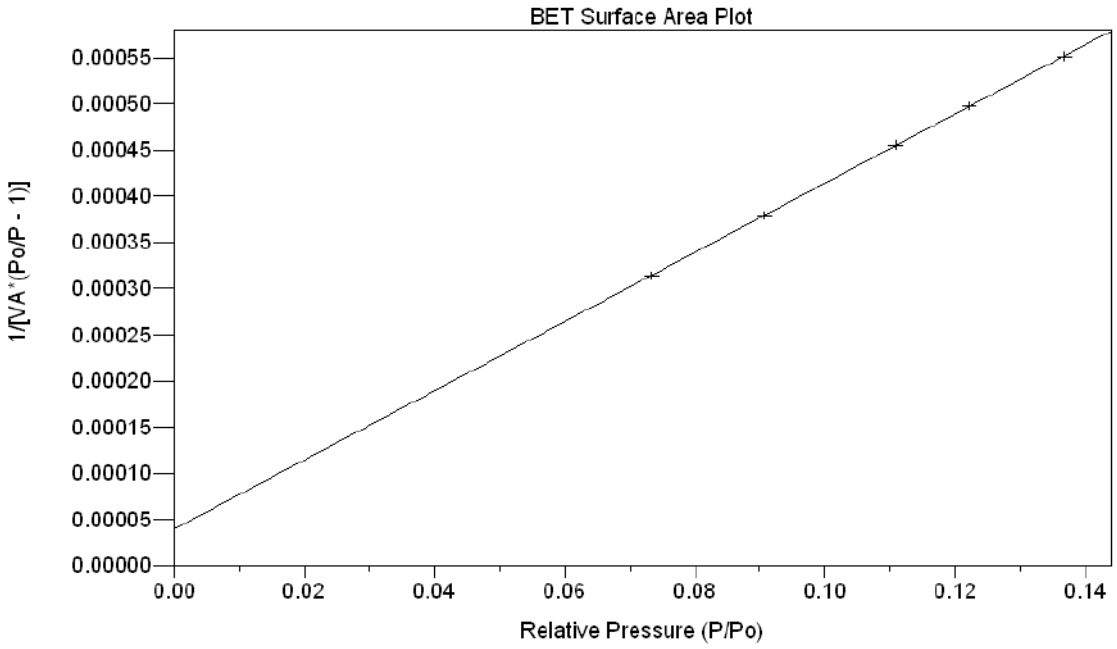
Sample: charbo dpart melhani
Operator: DTC
Submitter: 200 DEG/22H
File Name: C:\...\OLDDAT~1\000-554.SMP

Started: 27/02/2017 10:24:53 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 27/02/2017 17:34:37 Analysis Bath: 77.30 K

BET Surface Area Report

BET Surface Area:	975.8356	±	22.4304 m²/g
Slope:	0.003738	±	0.000012
Y-Intercept:	0.000040	±	0.000001
C:	93.833350		
VM:	264.671875		cm³/g STP
Correlation Coefficient:	9.999854e-01		
Molecular Cross-section:	0.1620		nm²

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm³/g STP)	1/ [VA*(Po/P - 1)]
0.073333035	252.0482	0.000314
0.090741139	262.9028	0.000380
0.110900117	273.7745	0.000456
0.122235139	280.1311	0.000497
0.136848147	287.5595	0.000551



ASAP 2010 V5.00 E Unit 1 Serial # 1552 Page 6

Sample: charbo dpart melhani
Operator: DTC
Submitter: 200 DEG/22H
File Name: C:\...\OLDDAT~1\000-554.SMP

Started: 27/02/2017 10:24:53 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 27/02/2017 17:34:37 Analysis Bath: 77.30 K

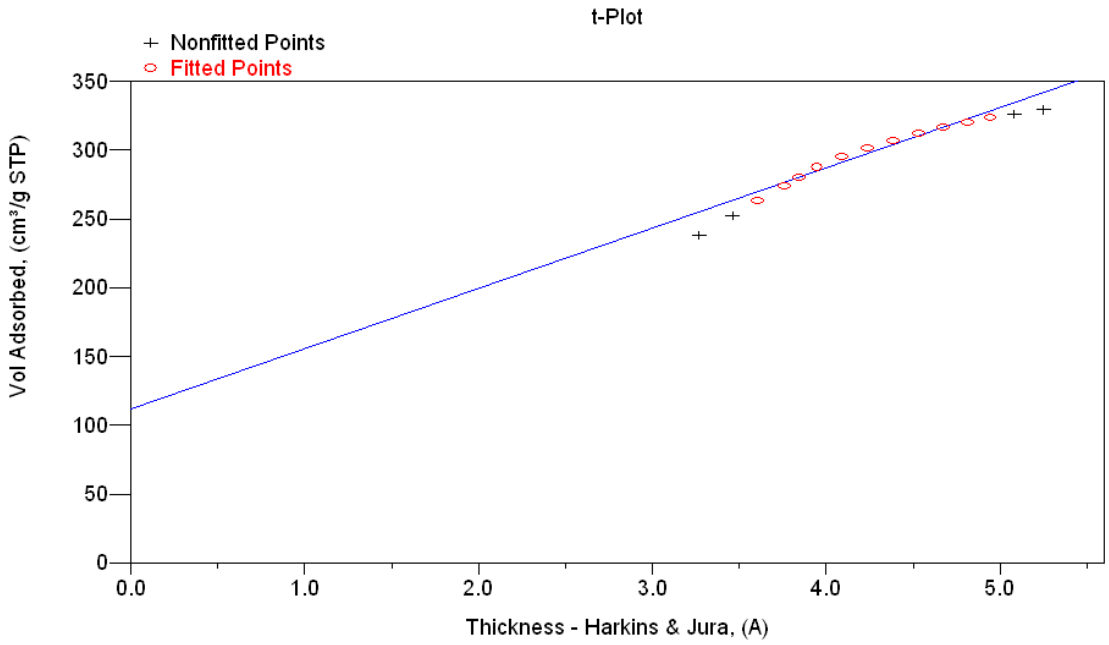
t-Plot Report

Micropore Volume:	0.172431	cm³/g	
Micropore Area:	474.3545	m²/g	
External Surface Area:	677.8148	m²/g	
Slope:	43.820453	±	2.712830
Y-Intercept:	111.475730	±	11.610109
Correlation Coefficient:	9.83187e-01		
Thickness Range:	3.5000 to 5.0000 A		

t = [13.9900 / (0.0340 - log(P/Po))] 0.5000

Surface Area Correction Factor: 1.00
Density Conversion Factor: 0.001547
Total Surface Area (by BET): 1152.1693

Relative Pressure	Statistical Thickness, (A)	Vol Adsorbed (cm³/g)
0.052992383	3.2682	237.8498
0.073333035	3.4599	252.0482
0.090741139	3.6055	262.9028
0.110900117	3.7609	273.7745
0.122235139	3.8440	280.1311
0.136848147	3.9476	287.5595
0.157483911	4.0889	294.7169
0.180467217	4.2416	301.1809
0.202637714	4.3859	306.9108
0.225623242	4.5338	311.9785
0.247584746	4.6744	316.3051
0.269122655	4.8125	320.0579
0.289757642	4.9457	323.2942
0.310407301	5.0802	326.1769
0.335810448	5.2483	329.3139



ASAP 2010 V5.00 E Unit 1 Serial # 1552 Page 8

Sample: charbo dpart melhani
Operator: DTC
Submitter: 200 DEG/22H
File Name: C:\...\OLDDAT~1\000-554.SMP

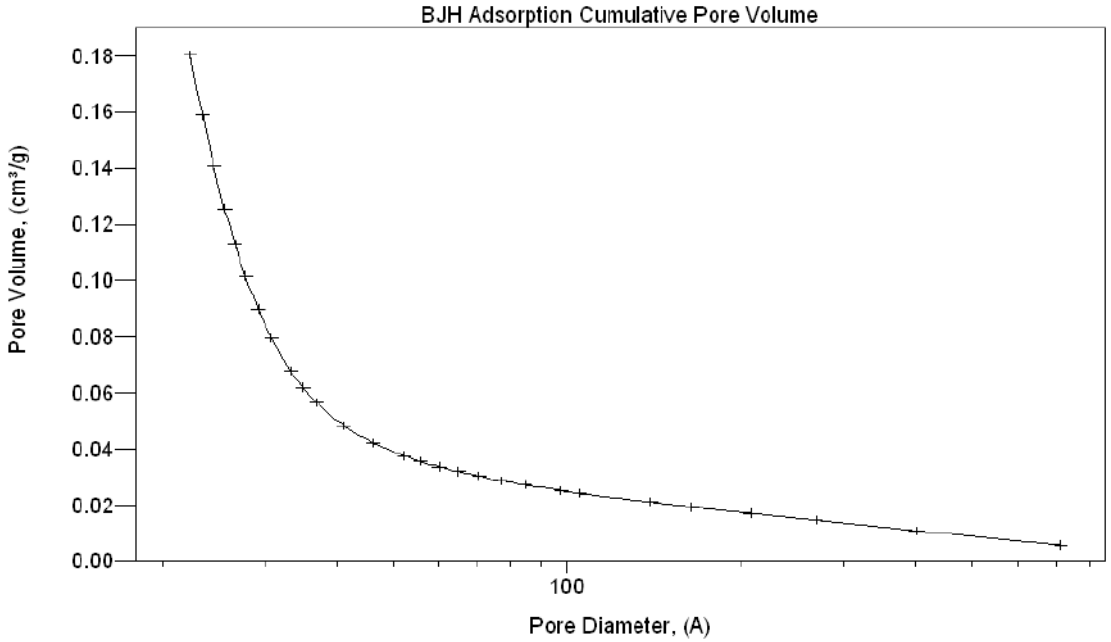
Started: 27/02/2017 10:24:53 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 27/02/2017 17:34:37 Analysis Bath: 77.30 K

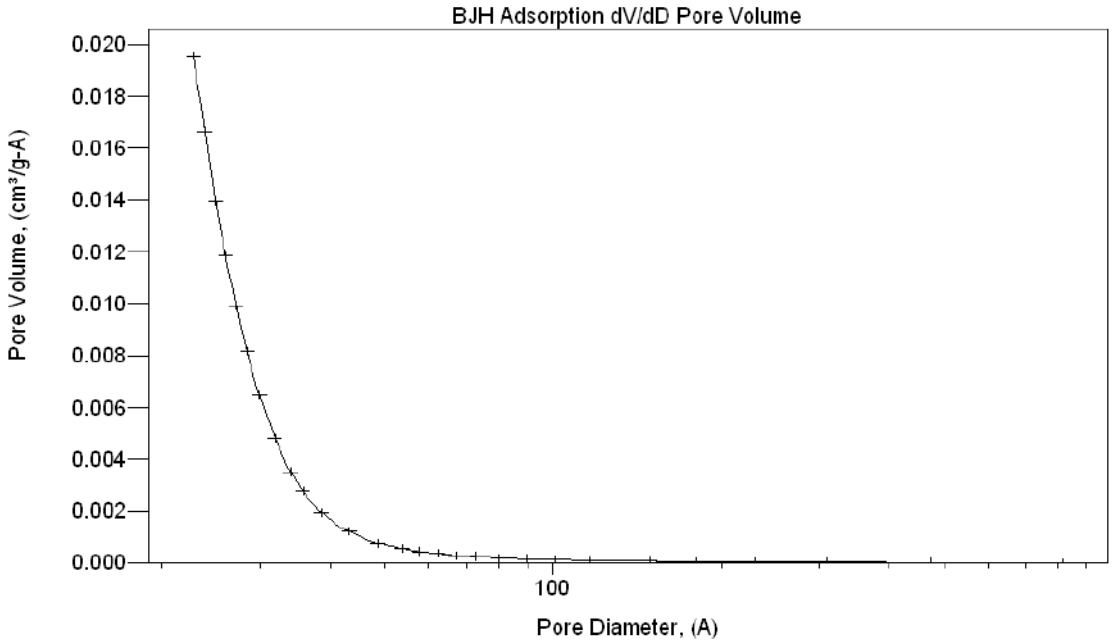
BJH Adsorption Pore Distribution Report

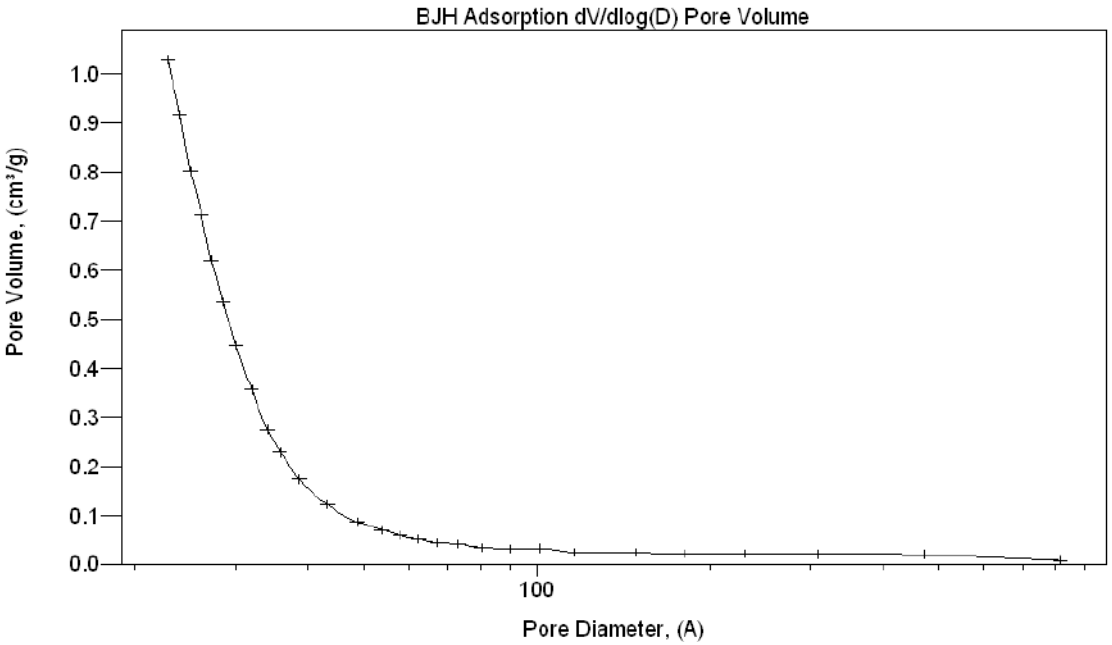
t = 3.5400 x [-5.0000 / ln(P/Po)]0.3330

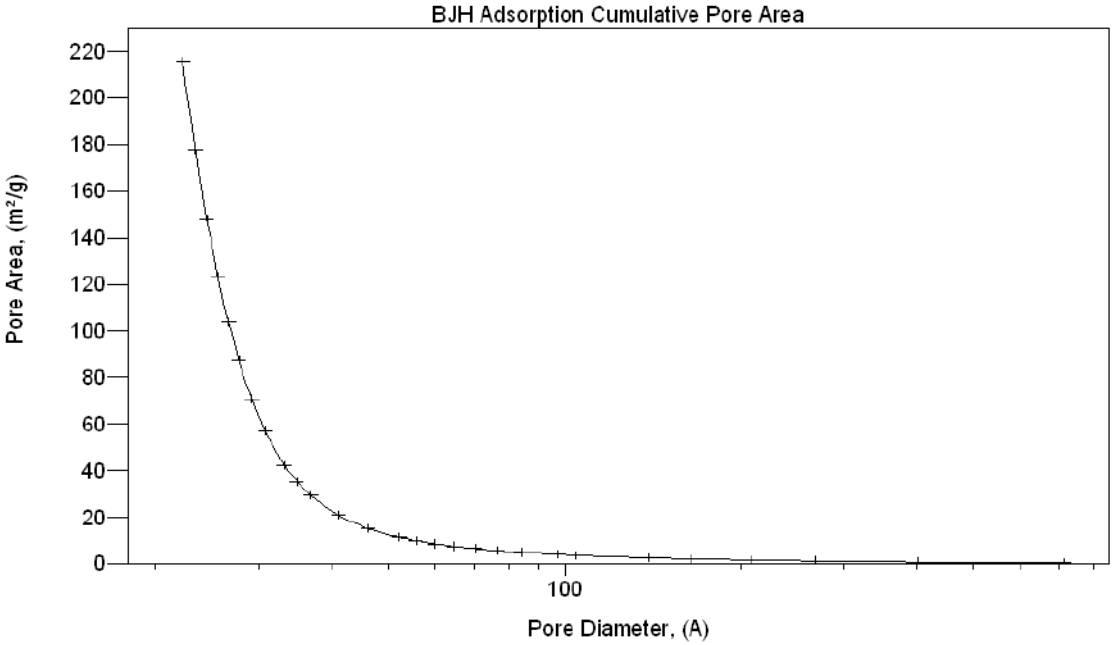
Diameter Range: 17.0000 to 3000.0000 A
Adsorbate Property Factor: 9.530000 A
Density Conversion Factor: 0.001547
Fraction of Pores Open at Both Ends: 0.000

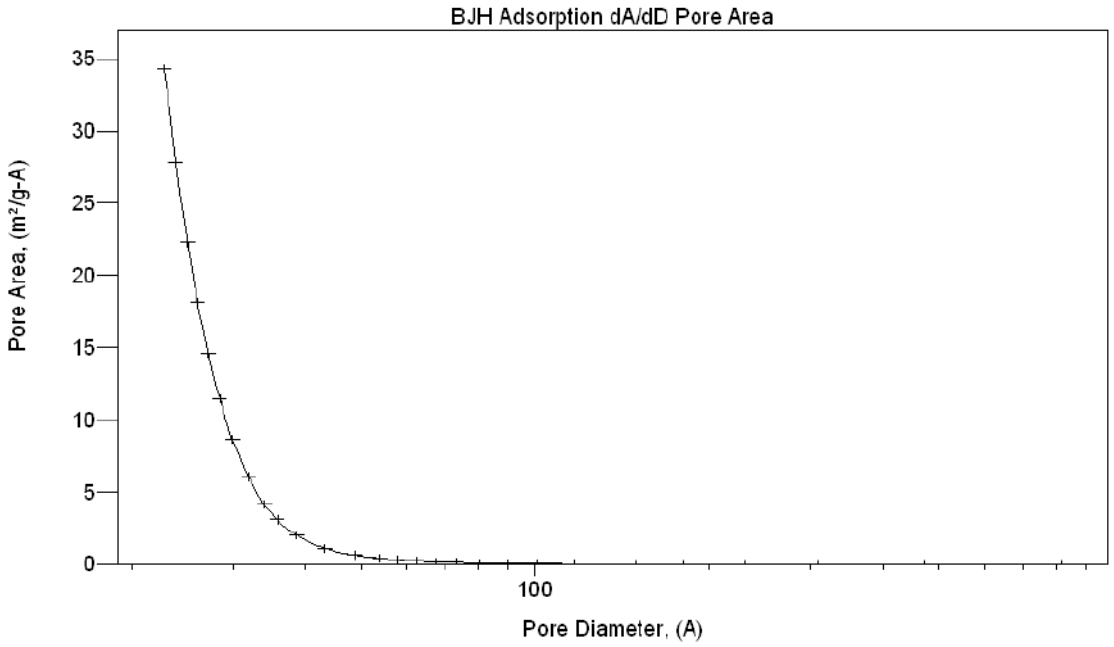
Pore Diameter Range (A)	Average Diameter (A)	Incremental Pore Volume (cm^3/g)	Cumulative Pore Volume (cm^3/g)	Incremental Pore Area (m^2/g)	Cumulative Pore Area (m^2/g)
3540.7- 712.9	816.2	0.005805	0.005805	0.284	0.284
712.9- 400.6	472.8	0.005207	0.011012	0.441	0.725
400.6- 268.9	308.5	0.003653	0.014665	0.474	1.199
268.9- 208.0	230.3	0.002514	0.017179	0.437	1.635
208.0- 164.3	180.7	0.002230	0.019409	0.494	2.129
164.3- 139.0	149.3	0.001793	0.021202	0.480	2.609
139.0- 104.9	116.7	0.003060	0.024262	1.049	3.658
104.9- 97.5	100.9	0.001053	0.025316	0.418	4.076
97.5- 84.4	89.9	0.002031	0.027347	0.904	4.980
84.4- 76.7	80.1	0.001481	0.028828	0.740	5.719
76.7- 70.3	73.2	0.001585	0.030413	0.867	6.586
70.3- 64.8	67.3	0.001601	0.032014	0.951	7.537
64.8- 60.2	62.3	0.001678	0.033692	1.078	8.615
60.2- 55.7	57.8	0.001957	0.035649	1.356	9.971
55.7- 52.2	53.9	0.001996	0.037646	1.483	11.453
52.2- 46.2	48.8	0.004640	0.042285	3.807	15.260
46.2- 41.1	43.3	0.006196	0.048481	5.730	20.990
41.1- 36.8	38.7	0.008235	0.056716	8.521	29.511
36.8- 34.9	35.8	0.005309	0.062025	5.932	35.443
34.9- 33.3	34.0	0.005811	0.067836	6.830	42.273
33.3- 30.8	31.9	0.011873	0.079709	14.884	57.156
30.8- 29.2	30.0	0.010255	0.089965	13.694	70.850
29.2- 27.8	28.4	0.011780	0.101744	16.562	87.412
27.8- 26.7	27.2	0.011122	0.112867	16.366	103.778
26.7- 25.6	26.1	0.012810	0.125677	19.645	123.423
25.6- 24.5	25.0	0.015208	0.140885	24.338	147.761
24.5- 23.4	23.9	0.018011	0.158897	30.136	177.897
24.5- 23.4	23.9	0.018011	0.158897	30.136	177.897
23.4- 22.3	22.8	0.021614	0.180511	37.902	215.799

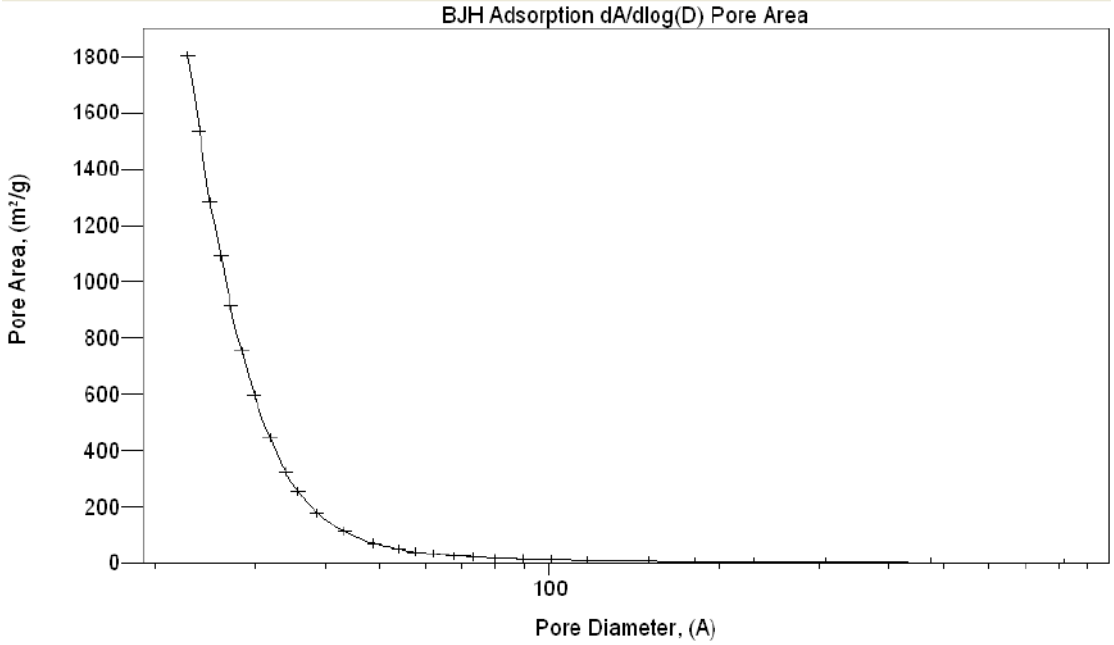

BJH Adsorption Cumulative Pore Volume
Pore Volume, (cm³/g)
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
100
Pore Diameter, (A)


BJH Adsorption dV/dD Pore Volume
Pore Volume, (cm³/g-A)
0.020
0.018
0.016
0.014
0.012
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
100
Pore Diameter, (A)


BJH Adsorption dV/dlog(D) Pore Volume
Pore Volume, (cm³/g)
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
100
Pore Diameter, (A)


BJH Adsorption Cumulative Pore Area
Pore Area, (m²/g)
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
100
Pore Diameter, (A)


BJH Adsorption dA/dD Pore Area
Pore Area, (m²/g-A)
35
30
25
20
15
10
5
0
100
Pore Diameter, (A)


BJH Adsorption dA/dlog(D) Pore Area
Pore Area, (m²/g)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
100
Pore Diameter, (A)

ASAP 2010 V5.00 E Unit 1 Serial # 1552 Page 15

Sample: charbo dpart melhani
Operator: DTC
Submitter: 200 DEG/22H
File Name: C:\...\0LDDAT~1\000-554.SMP

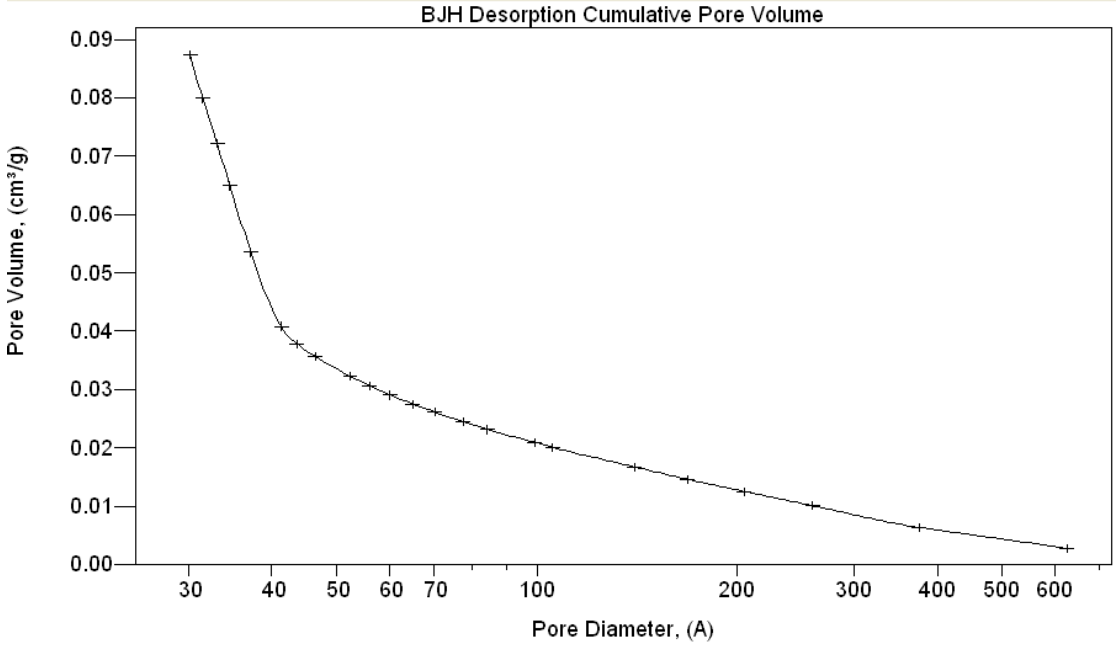
Started: 27/02/2017 10:24:53 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 27/02/2017 17:34:37 Analysis Bath: 77.30 K

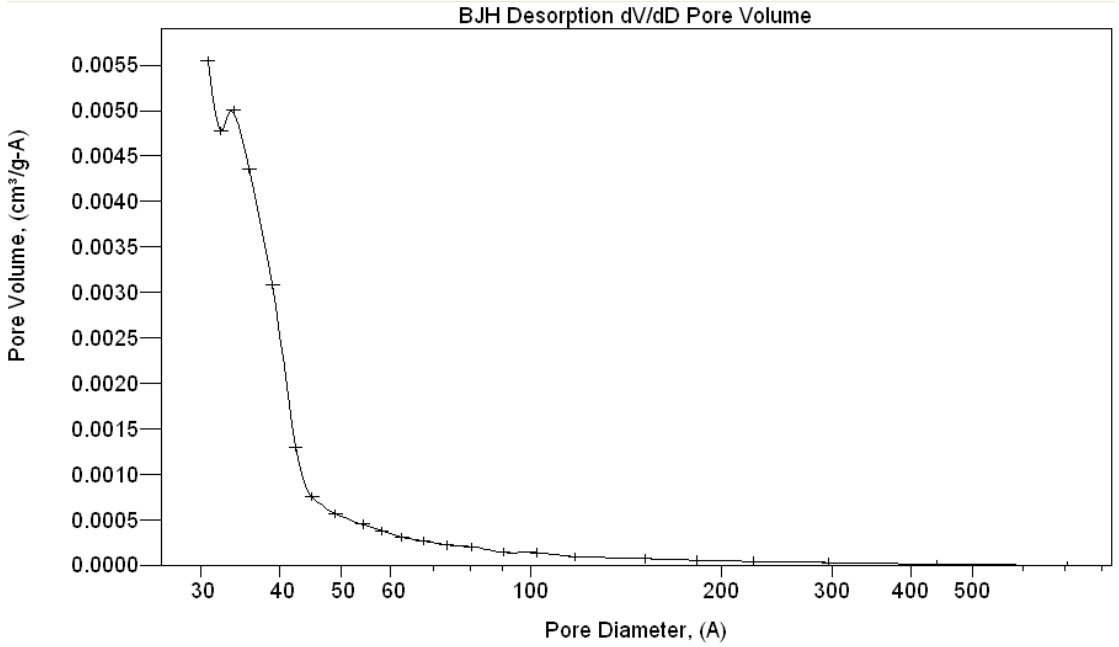
BJH Desorption Pore Distribution Report

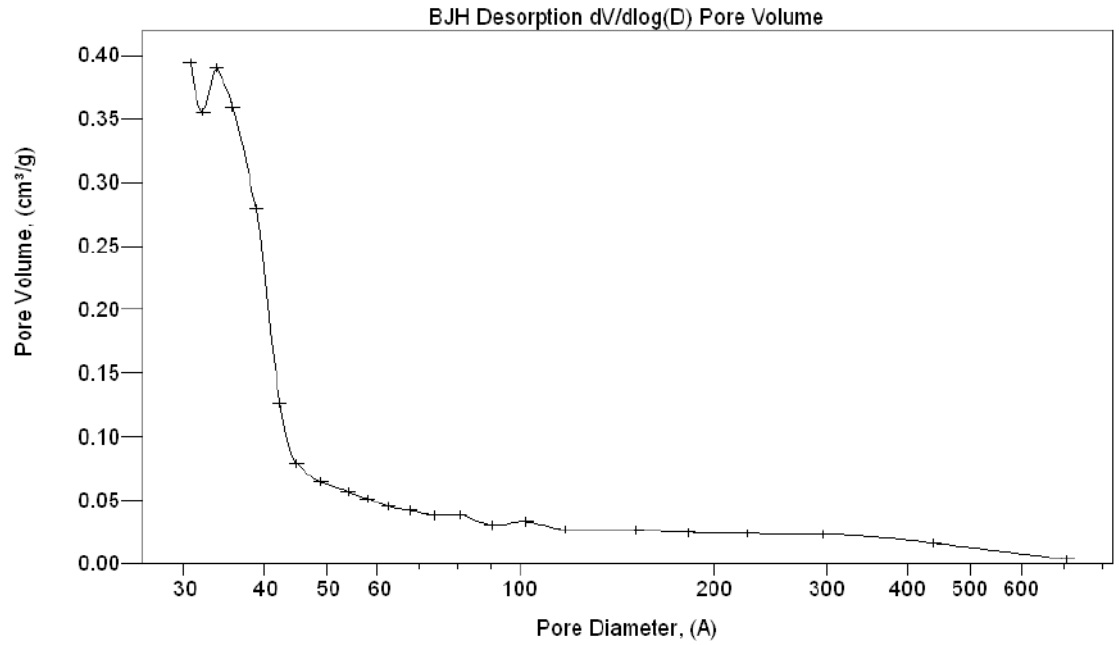
t = 3.5400 x [-5.0000 / ln(P/Po)]0.3330

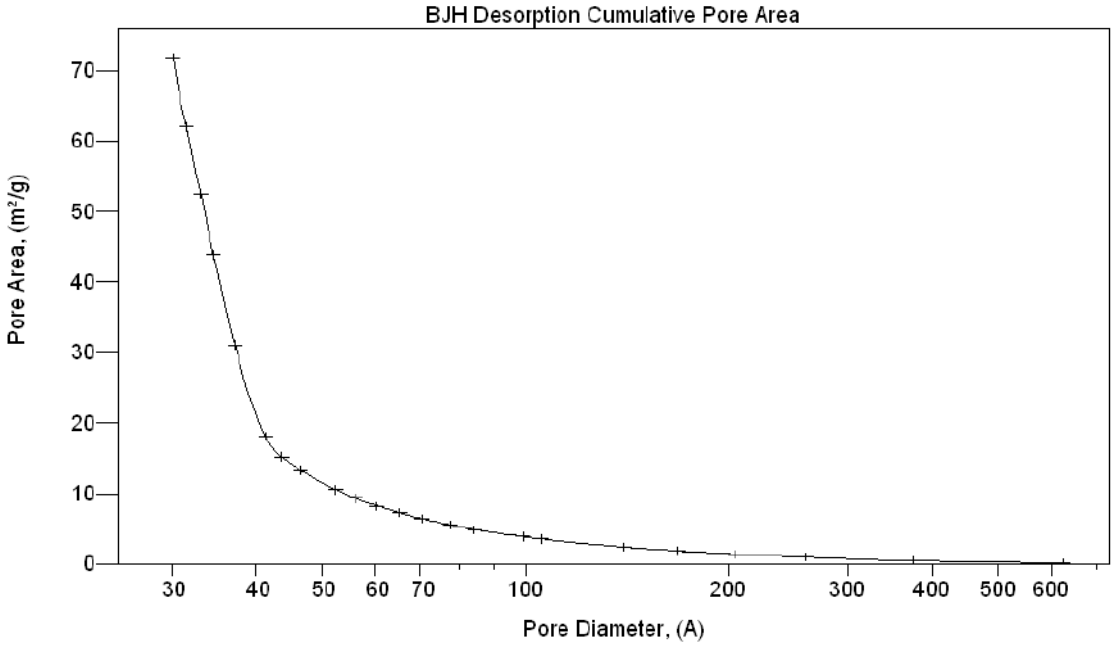
Diameter Range: 17.0000 to 3000.0000 A
Adsorbate Property Factor: 9.530000 A
Density Conversion Factor: 0.001547
Fraction of Pores Open at Both Ends: 0.000

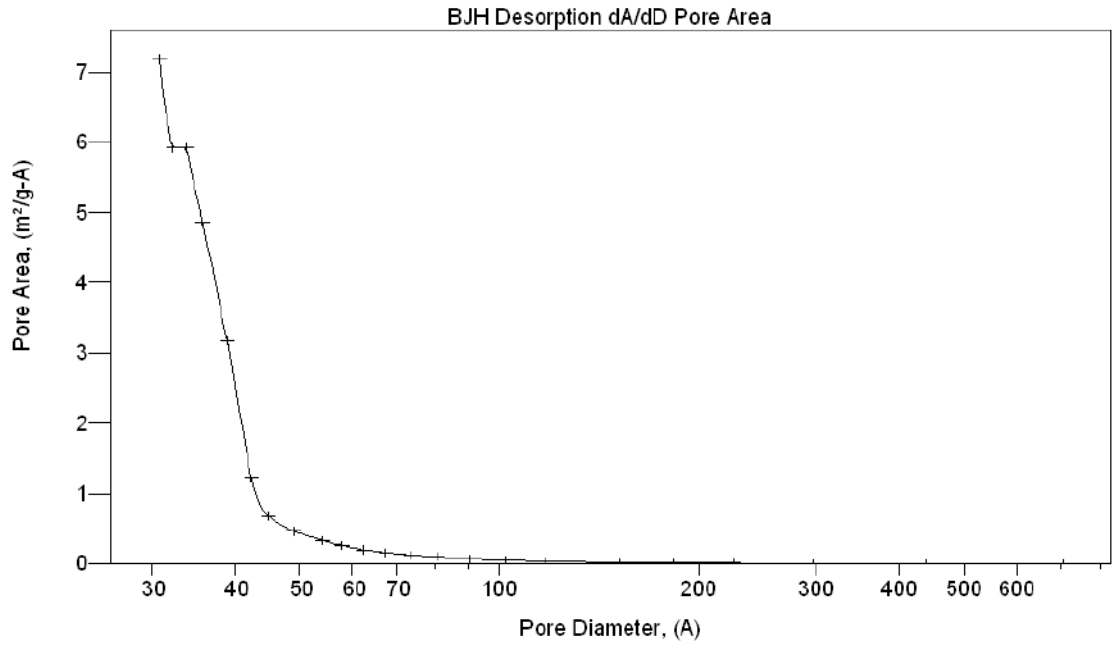
Pore Diameter Range (A)	Average Diameter (A)	Incremental Pore Volume (cm^3/g)	Cumulative Pore Volume (cm^3/g)	Incremental Pore Area (m^2/g)	Cumulative Pore Area (m^2/g)
3540.7- 624.8	706.6	0.002779	0.002779	0.157	0.157
624.8- 375.1	439.0	0.003568	0.006347	0.325	0.482
375.1- 259.6	295.8	0.003724	0.010071	0.503	0.986
259.6- 204.6	225.2	0.002445	0.012516	0.434	1.420
204.6- 168.4	182.8	0.002082	0.014597	0.456	1.876
168.4- 140.2	151.5	0.002109	0.016707	0.557	2.433
140.2- 105.5	117.5	0.003355	0.020062	1.142	3.574
105.5- 99.3	102.2	0.000883	0.020945	0.346	3.920
99.3- 84.2	90.3	0.002169	0.023114	0.961	4.881
84.2- 77.5	80.5	0.001387	0.024501	0.689	5.570
77.5- 70.4	73.5	0.001592	0.026093	0.866	6.436
70.4- 65.1	67.5	0.001402	0.027495	0.831	7.266
65.1- 60.3	62.5	0.001523	0.029017	0.975	8.241
60.3- 56.1	58.0	0.001569	0.030587	1.082	9.323
56.1- 52.5	54.2	0.001665	0.032252	1.230	10.553
52.5- 46.5	49.1	0.003371	0.035623	2.749	13.302
46.5- 43.6	45.0	0.002185	0.037808	1.944	15.246
43.6- 41.3	42.4	0.002998	0.040806	2.829	18.075
41.3- 37.2	39.0	0.012694	0.053500	13.020	31.095
37.2- 34.6	35.8	0.011402	0.064902	12.747	43.841
34.6- 33.1	33.8	0.007306	0.072208	8.639	52.481
33.1- 31.5	32.3	0.007686	0.079894	9.524	62.005
31.5- 30.2	30.8	0.007527	0.087421	9.773	71.778

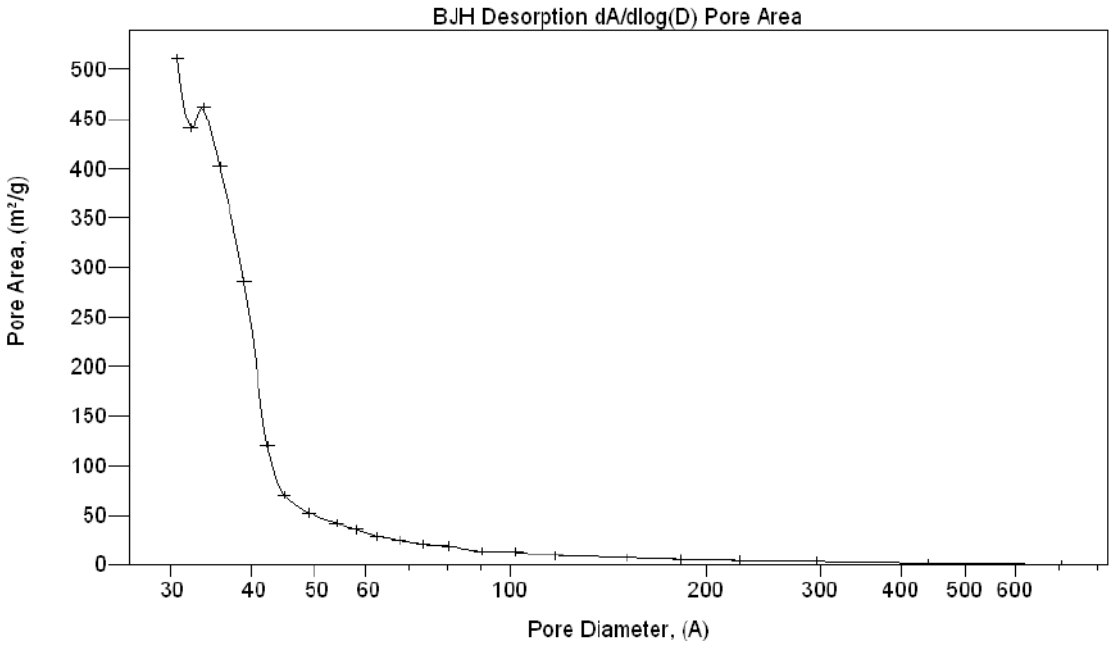



BJH Desorption dV/dD Pore Volume
Pore Volume, (cm³/g-A)
0.0055
0.0050
0.0045
0.0040
0.0035
0.0030
0.0025
0.0020
0.0015
0.0010
0.0005
0.0000
30
40
50
60
100
200
300
400
500
Pore Diameter, (A)


BJH Desorption dV/dlog(D) Pore Volume
Pore Volume, (cm³/g)
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
30
40
50
60
100
200
300
400
500
600
Pore Diameter, (A)


BJH Desorption Cumulative Pore Area
Pore Area, (m²/g)
70
60
50
40
30
20
10
0
30
40
50
60
70
100
200
300
400
500
600
Pore Diameter, (A)


BJH Desorption dA/dD Pore Area
Pore Area, (m²/g-A)
7
6
5
4
3
2
1
0
30
40
50
60
70
100
200
300
400
500
600
Pore Diameter, (A)



Sample: charbo dpart melhani
Operator: DTC
Submitter: 200 DEG/22H
File Name: C:\...\OLDDAT~1\000-554.SMP

Started: 27/02/2017 10:24:53 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 27/02/2017 17:34:37 Analysis Bath: 77.30 K

Options Report

Adsorptive Properties

Adsorptive:	Nitrogen
Maximum manifold pressure:	925.00 mmHg
Non-ideality factor:	0.000062
Density conversion factor:	0.0015468
Therm. tran. hard-sphere diameter:	3.860 A
Molecular cross-sectional area:	0.162 nm²

Analysis Conditions

Analysis preparation options:

Fast evacuation:	No
Unrestricted evac from:	5.0 mmHg
Evacuation time:	0.10 hours
Leak test:	No

Free Space

Free space group:	Measured
Lower dewar after free space:	Yes
Evacuation time:	0.10 hours
Outgas test:	No

Equilibration options:

Equilibration interval:	5 secs
Min. equil. delay at P/Po >= 0.995:	600 secs

Sample backfill options:

Backfill at start of analysis:	Yes
Backfill at end of analysis:	Yes
Backfill Gas:	Analysis gas

```
                    Target pressure options:

          Use first pressure fixed dose:  No
           Use maximum volume increment:  No
                      Target tolerance:  5.0 %  or 5.0 mmHg
                  Low pressure dosing:  No

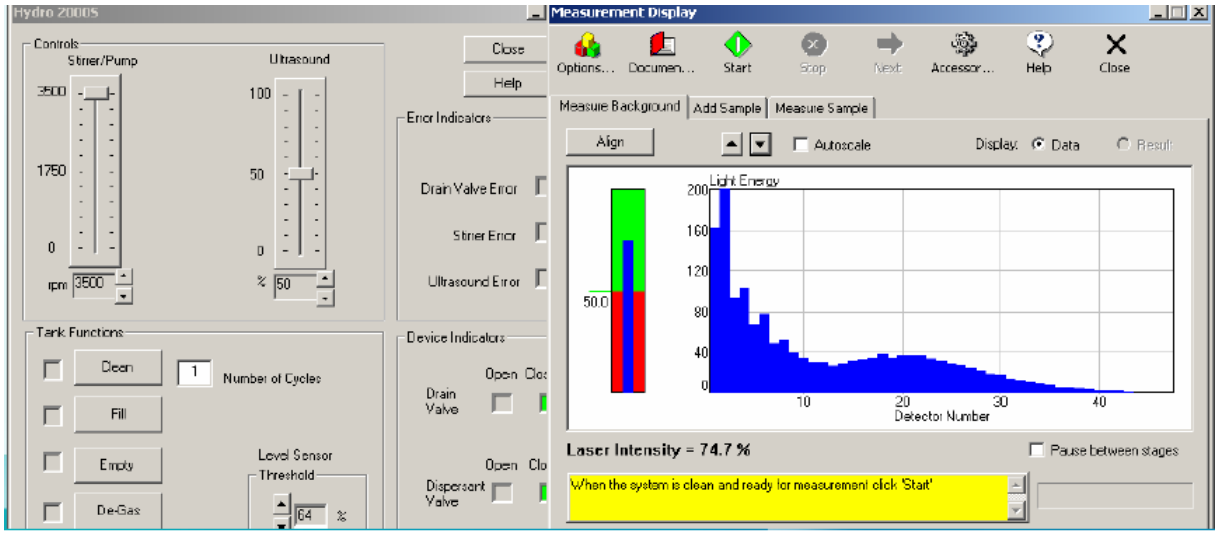
                 Po and Temperature options:

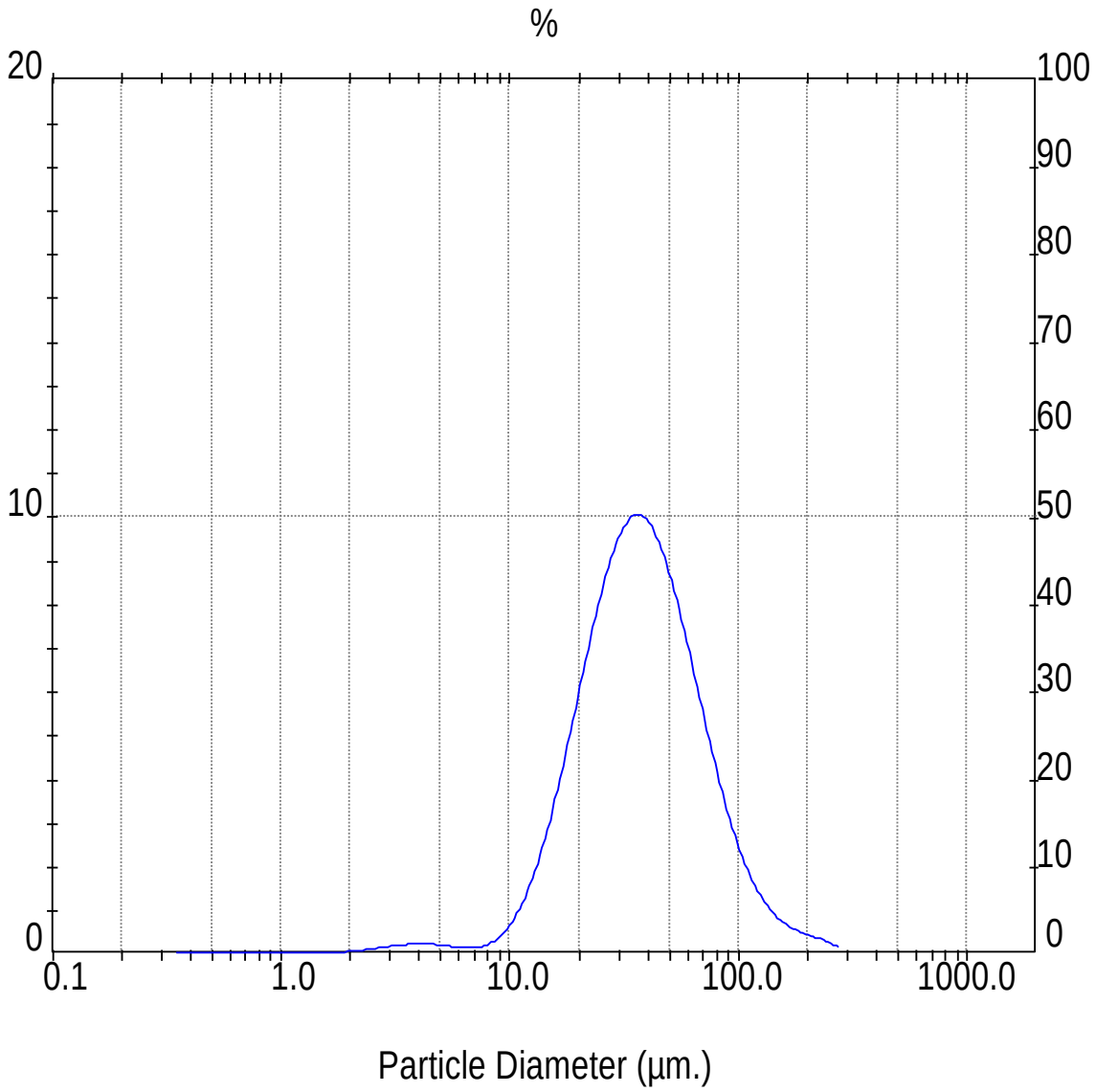
                            Po type:  Measured
                    Temperature type:  Entered
                         Temperature:  77.30 K
                Measurement interval:  120 minutes

        Inside diameter of sample tube:  9.530 mm
```

BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A):	33.4590	A
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A):	48.7175	A

ANNEXE 2 : Résultats d'analyse granulométrique du charbon




%
20
10
0
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.1
1.0
10.0
100.0
1000.0
Particle Diameter (µm.)

ANNEXE 3 : Résultats d'analyse microscopique du charbon

Sample Number: **1**
Material: **Evaluation du taux de graphite**

Magnification: **Epiplan20X@1300**

Phase Content and Particle Sizing

Field	Vol.%	5,00	6,63	8,25	9,88
1	0,59	59,56	17,82	8,62	14,00
2	0,74	37,21	20,89	20,37	21,52
3	0,83	36,69	36,60	26,72	0,00
4	0,60	51,60	35,68	0,00	12,72
5	0,81	42,59	42,64	14,77	0,00
6	1,27	33,89	13,29	0,00	14,48
7	1,01	30,35	17,66	25,60	0,00
8	0,88	34,93	16,27	12,22	0,00
9	0,73	41,60	0,00	16,95	13,66
10	0,70	40,10	23,39	25,10	11,42
11	0,53	49,96	20,13	13,52	16,39
12	0,78	31,71	23,55	33,68	11,06
13	0,70	24,13	38,82	17,45	0,00
14	0,82	47,99	29,39	6,36	0,00
15	1,07	54,36	13,05	21,67	0,00
Mean:	**0,80**	41,11	23,28	16,20	7,68