REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Science des Génies de l'environnement
Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Valorisation du marc de café pour l'adsorption d'un polluant organique

Présenté par

Bouchenafa Ibtissem

Bouguerra Assia

Proposé et Dirigé par

Dr. Abousaeoud Mahmoud

Promotion 2019

Remerciements

Au terme de ce Mémoire nous tenons à remercier tout naturellement en premier lieu **ALLAH** qui nous a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.

Le présent travail a été effectué de laboratoire Holl de technologies à l'université yahia fares Médéa Faculté de la Technologie Département de Génie de Procédés et Environnement

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur ***ABOUSAEOUD MAHMOUD***, *ma profonde* gratitude de m'avoir dirigé dans mes recherches, Je veux lui remercier pour ses encouragements, sa disponibilité, sa passion du travail et sa confiance qu'il m'a accordée malgré toutes les difficultés rencontrées.

Nos remercîments vont aussi à touts les enseignants et personne qui nous ont aidés de prés ou de loin à réaliser ce mémoire.

Nous tenons à exprime toute les notre gratitude aux membres de jury pour nous avoir fait l'honneur et le plaisir d'accepter de juger notre travaille.

En fin, nous tenons à exprimer nos reconnaissances à tous nous amis pour leur soutien moral.

DEDICACE

Je *dédie ce travail à :*

A mes parents qui mes sont très chers et dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fières de moi et de mon travail, car je suis fierte d'avoir des tels parents .

A mes frères : Mohamed, Ishak

A mes sœurs : Hanan ;fatma,afaf,radhia, ikram

À toutes ma famille BOUGUERRA,

Ma binôme ibtisem ,

Á toutes mes amies surtour :

Fella ,Sohila,Raniya,sabah,mebarka .

A tous ceux et celles qui sont chères à mon coeur.

A tous ceux qui m'ont aidé, de prés ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse

Á Toutes la promotion de génie procéde

« Master »2018-2019

ASSIA

DEDICACE

Je dédie ce mémoire à :
A mon Père ALI
Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu
Pour vous.
Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et
Nuit pour mon éducation et mon bien être.
Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as
Consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma très chère mère Mellouk Hayet
Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le
Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et
L'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et
De prier pour moi.
Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours
Pour mener à bien mes études.

A mon chère frère : Wahid .

A mes sœurs : Amina; Siham et Ahlam .

A ma meilleure amie et mon binôme « Bouguerra assaï » et sa famille.

A toute ma famille,
A toutes mes amies,
A toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin
A tous ceux que j'aime….

Ibtissem

ملخص

تهدف هذه الدراسة الى تثمين نفايات وفيرة ناتجة عن استهلاك اليومي للقهوة. تمت دراسة استخدام بقايا القهوة لامتزاز ازرق المثيلين خلال تجارب مغلقة في درجة حرارة الغرفة. تمت دراسة قدرة الامتزاز ' حركيته واليته في درجة حموضة و تراكيز محتلفة للصبغ.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن القهوة في شكلها غير المعالج لديها قدرة امتزاز قصوى في درجة الحموضة المعتدلة، مع كفاءة إزالة الصبغ تساوي 92.5 ٪. كما لوحظ أن التنشيط الكيميائي أو الحراري أو الفيزيائي لا يحسن من هذه القدرة. حركية الامتزاز سريعة جدا حيث تم إزالة أكثرمن 80 ٪ من أزرق المثيلين في غضون 5 دقائق. يتم الوصول إلى التوازن بعد 5 إلى 30 دقيقة وتتراوح قدرة امتزاز الصبغ بين 5 و 24 ملغ / غرام من بقايا القهوةمن أجل تركيز 10 إلى 50 مغ/ل على التوالي. تتبع حركية الامتزاز نموذج شبه الدرجة الثانية.

الامتزاز يتبع معادلة Freundlich (K_F =8.020, n=1.461) وقدرت مساحة السطح المحددة لبقايا البن الخام بحوالي 132.27 متر^2 /غرام. أثبتت اختبارات امتصاص على السرير الثابت الأخرى المزودة ببقايا القهوة إمكانية المعالجة المستمرة مع كفاءة إزالة تبلغ حوالي 97٪ واستقرار تشغيلي لمدة 6 ساعات.

الكلمات المفتاحية: القهوة ، الامتزاز ، الحركية ، متساوي الحرارة ' ازرق المثيلين

Résumer

Cette étude a pour objectif la valorisation d'un déchet abondant issu de la consommation quotidienne du café, le marc de café. L'utilisation du marc de café en tant qu'adsorbant du bleu de méthylène a été étudiée en batch à température ambiante. La capacité, la cinétique et le mécanisme d'adsorption ont été étudiés sous différentes conditions de pH et de concentration initiale de colorant.

Les résultats obtenus ont montré que le marc de café sous sa forme non traitée possède une capacité d'adsorption maximale à pH neutre avec un rendement d'élimination du colorant égale à 92.5%. L'activation chimique, thermique ou physique n'améliore pas cette capacité. La cinétique d'adsorption est très rapide. Plus de 80% du Bleu de méthylène est éliminé dès premières 5 minutes. L'équilibre est atteint après 5 à 30 minutes et la capacité d'adsorption du colorant varie entre 5 et 24 mg/g de MC pour des concentrations initiales de 10 et 50 mg/L respectivement. La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo deuxième ordre. L'adsorption suit l'isotherme de Freundlich (K_F =8.020, n_f=1.461) et la surface spécifique du marc de café brut a été estimée à 132.27m²/g. D'autres essais d'adsorption sur lit fixe garni de marc de café ont prouvé la faisabilité pour un traitement en continu avec un rendement d'élimination de l'ordre de 97% et une stabilité de fonctionnement de 6 heures.

Mot-clé : marc de café, adsorption, cinétique, isotherme , bleu de méthylène

Abstract

This study aims at the valorization of an abundant waste resulting from the daily consumption of the coffee, the coffee marc. The use of the coffee marc as an adsorbent methylene blue was studied in batch with room temperature. The capacity, the kinetics and the mechanism of adsorption were studied under various conditions of pH and initial concentration of dye.

The results obtained showed that the coffee marc in its untreated form has a capacity of maximum adsorption with neutral pH with an output of elimination of the dye equalizes to 92.5%. Chemical, thermal or physical activation does not improve this capacity. The kinetics of adsorption is very fast. More than 80% of the Méthylène blue is eliminated as of first 5 minutes. Balance is reached after 5 to 30 minutes and the capacity of adsorption of the BM varies between 5 and 24 mg/g of MC respectively. The kinetics of adsorption follows the model of pseudo second order. Adsorption follows the isotherm of Freundlich (K_f = 8.020, n_f= 1.461) and the specific surface of the raw coffee marc was estimated at 132.27m^2/g. Other tests of adsorption on fixed bed furnished with coffee marc proved feasibility for a treatment uninterrupted with an output of elimination of about 97% and one stability of operation 6 hours.

Key word: coffee marc, adsorption, kinetics, isotherm, methylene blue

SOMMAIRE

Introduction générale……...1

Chapitre I : Généralité de l'adsorption

I.1.Introduction ……...03

I.2.Définition……....03

I.3.Les types d'adsorption ……...04

I.3.1. L'adsorption physique…….....04

I.3.2. L'adsorption chimique……04

I.4.Facture influencent sur phénomène d'adsorption…….05

I.5.Mécanisme d'adsorption……07

I.6. Les isothermes d'adsorption…….....08

I .6.1. Classifications isothermes……...09

I .6.2. Modèle des isothermes……10

I .6.2.1. Modèle de Langmuir……..10

I. 6.2.2. Modèle de Freundlich……12

I .6.2.3. Isotherme de Temkin……13

I.7. Cinétiques d'adsorption-Modélisation……..14

I.7.1. Modèle pseudo-premier ordre ……..14

I.7.2. Modèle pseudo-second ordre……15

I.7.3. Modèle de la diffusion intra-particule……..15

I .8. Les applications de l'adsorption……...16

Chapitre II : Généralités sur l'adsorbant

II .1. Définition……17

II .2. Les types d'adsorbant classiques ……17

II. 2.1. Charbons actifs……..18

II.2.2. Adsorbants alternatifs au charbon actif ……22

II .2.2.1. Les minéraux……22

II .2.2. 2. Biologique……...22

II .3.le marc de café, un substituant intéressant……24

II.3.1. Définition……24

II.3.2. Propriétés de marc de café……...24

II.3.2.1. Propriétés Physique……24

II.3.2.2. Propriétés Chimique …….....25

II.3.3. Les utilisations de marc de café ……..27

II.3.3.1. Autres utilisations……28

Chapitre III : Partie expérimentale

III .1.Introduction…….30

III.2. Matériel ……..30

III.3. Méthodes et résultats……...31

III.3.1. Préparation du marc de café…….31

III.3.2. Caractérisation du MC …….31

III.3.2.1. Mesure de la densité apparente …….....31

III.3.2.2. Spectre Infra rouge du MC brut…….....32

III.3.3. Etude de la Cinétique d'adsorption du BM par le MC …….....34

III.3.3.1. Préparation de la courbe d'étalonnage …….34

III.3.3.2. Estimation comparative de la capacité d'adsorption du MC brut et activ.36

III.3.3.2.1. Marc de café sans traitement……..36

III.3.3.2.2. MC activé par traitement chimique……37

III.3.3.2.3. traitement par micro ondes……..38

III.3.3.2.4. thermique (pyrolyse)……...38

III.4. L'effet de pH sur la capacité d'adsorption du MC brut ……....39

III.5. Cinétique d'adsorption du BM sur le MC brut……...40

III.5.1. Etude expérimentale……40

III.5.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM sur MC……...41

III.6. Isotherme d'adsorption ……..46

III.7. L'adsorption sur lait fixe……50

Conclusion générale ……...54

Références bibliographiques

Les listes des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	05
Tableau I.2	Signification du facteur de séparation RL	12
Tableau. I.3	Exemples d'applications pour la purification et la séparation par adsorption des gaz et des liquides	16
Tableau II.1	Les caractéristiques des principaux adsorbants industriels	18
Tableau II.2	Principales caractéristiques du charbon activé	19
Tableau II.3	Caractéristiques physiques du marc de café en fonction de l'humidité	25
Tableau II.4	Composition élémentaire du marc de café	26
Tableau II.5	Les principaux composés du marc de café	26
Tableau II.6	Composition des principaux minéraux du marc de café	27
Tableau.7	Exemples de travaux sur l'adsorption de polluants sur le marc de café	28
Tableau III.1	Matériels et méthodes	30
Tableau III.2	Les déférentes masses et la densité de MC.	32
Tableau III.3	Bandes infrarouges observées dans les spectres FTIR de CA	33
Tableau III.4	Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène	35
Tableau III.5	Rendement d'adsorption du BM sur le MC non traité	36
Tableau III.6	Rendement d'adsorption du BM par le MC chimiquement traité	37
Tableau III.7	Rendement d'adsorption du BM par le MC traité par microondes	38
Tableau III.8	Rendement d'adsorption du BM par le MC thermiquement traité	39
Tableau III.9	déférent d'absorbance de solution de Ph	40
Tableau III.10	Paramètres des modèles cinétiques et quantités d'adsorption maximales	45
Tableau III.11	Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin	49
Tableau III.12	La surface spécifique	50

Liste des figures

Figures	Titre	page
Figure I.1	schéma de l'adsorption	03
Figure I.2	schéma de la surface des pores ;	06
Figure I.3	Représentation schématique des différents types de pores	06
Figure I.4	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	08
Figure I.5	Les différents types d'isothermes d'adsorption	10
Figure I.6	Isotherme d'adsorption modèle de Langmuir	12
Figure I.7	Isotherme d'adsorption modèle de Freundlich	13
Figure II.1	Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique	19
Figure II.2	Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné	20
Figure II.3	Principes de fabrication des charbons actifs	21
Figure II.4	Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage	25
Figure III.1	déférent étapes de préparations du MC.	32
Figure III.2	les trois pesées M1,M2,M3 pour la détermination de la densité apparente du MC	32
Figure III.3.	spectre FTIR du MC brut séché.	33
Figure III.4.	Bleu de méthylène	34
Figure III.5	Le spectrophotomètre UV-visible	35
Figure III.6.	courbe d'étalonnage du BM	35
Figure. III.7	Calcination du MC dans le four à moufle	39
Figure III.8	Cinétique d'adsorption du BM par le MC brut	41
Figure III.09	Représentation de la cinétique d'adsorption du B M par le MC brut par le modèle cinétique du pseudo premier ordre	42
Figure III.10	Représentation de la cinétique d'adsorption du B M par le MC brut par le modèle du pseudo second ordre	43
Figure III.11	Représentation de la cinétique d'adsorption du B M par le MC brut par le modèle de diffusion intra-particulaire	44
Figure III.12	Isothermes expérimentales d'adsorption du BM sur MC brut	46

Figure III.13	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir 1	47
Figure III.14	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich	48
Figure III.15	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.	48
Figure III.16	Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption sur colonne	51
Figure III.17	le rendement en fonction de concentration	52
Figure III.18	Le rendement en fonction de temps l'effluent	52

NOMENCLATURE

Notation	Signification	Unité
a_{BM}	La superficie occupée d'une molécule de bleu méthylène	å ²
B1	la constante de Temkin	(j/mol)
C_e	concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse	(mg/L).
C0	concentration massique initiale de soluté	(mg/L).
K_L	constante de Langmuir	(L/mg)
K_F	Constantes de Freundlich	(L/mg)
Kt	la constante d'équilibre d'adsorption	(L/g),
K_1	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre	(min)
k2	constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo second ordre	$(g.mg^{-1}min^{-1})$.
K_{int}	La constante de la diffusion intra particule en	$(mg^{-1}\ min^{1/2})$.
m	Masse d'adsorbant utilisé	(g)
M_{MB}	La masse moléculaire du bleu de méthylène	(g/mol)
N_A	Le nombre d'Avogadro	(mol^{-1})
Ng	la quantité de bleu de méthylène adsorbée	(mg/g)
qe	La quantité de soluté adsorbée	(mg/g)
qm	La quantité maximale de soluté adsorbée	(mg/g)
qt	la capacité d'adsorption à l'instant t	(mg/g)
RL	facteur de séparation (adimensionnel).	_
R^2	Coefficients de corrélations	_
S_{BM}	La superficie apparente	(m^2/g)
V	volume de solution	(ml)
v	vitesses d'agitation	(Tr /min)

ABREVIATION

BM	bleu de méthylène
DO	la densité optique
MC	marc de café
FTIR	La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourir

INTRODUCTION GENERALE

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce Procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible**.**

Au Cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

L'élément clé de l'opération de l'adsorption est l'adsorbant, qui est caractérisé par plusieurs propriétés telles que la surface spécifique ou la polarité, Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière.

Parmis les adsorbants plus utilisés le charbon actif, qui est caractérisés par une surface spécifique importante et une capacité très élevée vis-à-vis d'un large spectre de molécules organiques et minérales. La problématique principale avec le charbon actif est son coût de préparation et de régénération. C'est pourquoi, afin de rentabiliser le procédé d'adsorption, les recherches se sont concentrées sur l'élaboration de nouveaux matériaux adsorbants ou mieux encore la valorisation des dechets d'agriculture, de l'industrie agroalimentaire, de la biomasse lignocellulosique ou celle issue des microorganismes, pour les utiliser comme adsorbants alternatifs au charbon actif et aux adsorbants synthétiques et minéraux.

Le marc de café, déchet solide issu de la préparation de la boisson Café, figure parmi les adsorbants naturels valorisables en tant qu'adsorbant. La consommation mondiale de café génère annuellement sept (7) milliards de kilos de marc de café, ce qui présente approximativement 19000 tonnes par jour. L'algérie compte parmi les pays les plus consommateurs de café (130000 tonnes/an). Plusieurs travaux ont prouvé que le marc de café

sous sa forme brute ou activée (thermiquement, chimiquement ou physiquement), possèderait des propriétés intéressantes qui lui confèrent les qualités d'un bon adsorbant parfois comparable au charbon actif. Cette capacité s'est avérée intéressante vis-à-vis de différents types de molécules organiques telles que les colorants, les phénols, les acides……ainsi que des métaux lourds. Ce qui présente, par ailleurs, une voie rentable pour la réduction de la masse importante de marc de café produite quotidiennement**.** Le marc de café possède d'autres caractéristiques telles que sa biodégradabilité, sa non toxicité, la possibilité de son incinération en tant que biocombustible…etc..

Dans le cadre d'une valorisation des sous-produits naturels, nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation du marc de café pour son application dans l'adsorption de polluants organiques. L'influence des paramètres suivants sur la capacité d'adsorption, à savoir, la concentration initiale, la masse d'adsorbant, le temps de contacte et le pH.

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

- Premier chapitre sera consacré en une étude bibliographique sur les phénomènes d'adsorption, ses types, les principaux facteurs influençant l'adsorption ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentés.
- Deuxième chapitre sera dédié pour une étude sur les adsorbants, leur caractérisation, le mode de préparation. Une partie principale sera consacrée au marc de café en tant qu'alternative valorisable au charbon actif.
- Troisième chapitre, où la partie expérimentale sera présentée qui se résume en une étude de l'influence de différents paramètres sur l'adsorption du bleu de méthylène par le marc de café tels que : la nature de l'adsorbant (brut ou traité), la concentration initiale du colorant, le pH, le temps de contact. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption seront établies. Les données expérimentales seront exploitées dans le but de modéliser la cinétique et l'isotherme d'adsorption. Enfin, la faisabilité du traitement en continu sur lit fixe garni de marc de café sera étudiée à l'échelle laboratoire.

Le manuscrit sera finalisé par une conclusion générale synthétisant les résultats les plus pertinents et ouvrant les perspectives pour le développement du sujet.

Chapitre I

Généralités sur l'adsorption

I.1. Introduction

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir. Alors tout phénomène comportant un atome ou une molécule qui s'approche d'une surface et subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface, pourra être considérée comme « adsorption » [1].

I.2. Définition d'adsorption

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique. C'est un phénomène de surface, de nature physique ou chimique qui se déroule à l'interface adsorbat/adsorbant, les molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [2] .C'est un processus qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution [1]. C'est le terme utilisé pour décrire la tendance des molécules d'un phase fluide ambiant à adhérer à la surface d'un solide.[3]. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [4].

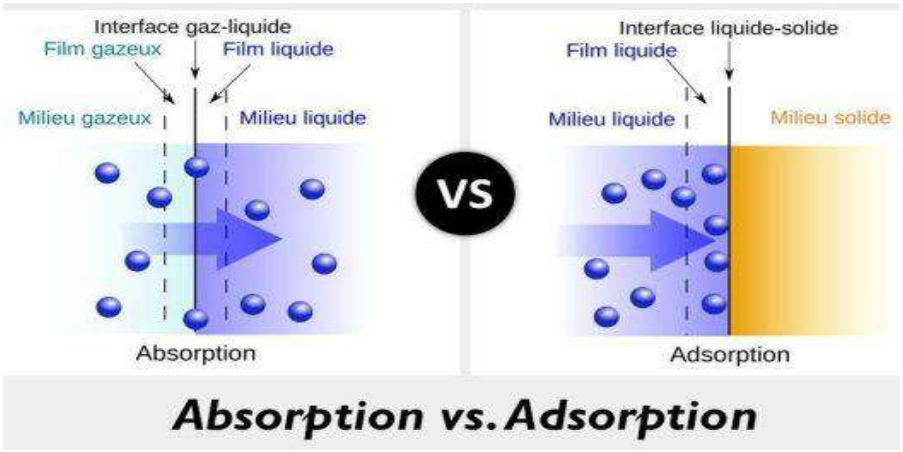


Figure I.1: schéma montrant la différence entre les mécanismes de l'adsorption et de l'absorption

I.3. Types d'adsorption

Au niveau moléculaire, l'adsorption est due à des interactions attractives entre une surface et les espèces adsorbées [5]. Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption [6-7] :

I .3.1. L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van Waals :

C'est le résultat de la création de forces intermoléculaires d'attractions entre les molécule de l'adsorbant et celles de l'adsorbat. Dans ce cas, les forces moléculaires qui conservent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant sont purement physiques et sont appelées forces de Wan Der Waal [5]. Ce type d'adsorption se caractérisé par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de Liquéfaction du gaz adsorbé [8].
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [7].

La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz-solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et de pression sont convenables (où l'effet de l'agitation thermique est atténué) [9]. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide ce qui est favorisé par un abaissement de la température [8].

I.3.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [10]. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre molécule en solution et la surface du support [11]. La chimisorption se caractérise par :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats ;

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [8].

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [12].

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I .4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs liés à la fois à l'adsorbant et à l'adsorbat, dont les principaux sont [13] :

I.4.1. La Surface spécifique :

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption. Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface[14] . Elle dépend aussi de

la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée [15].

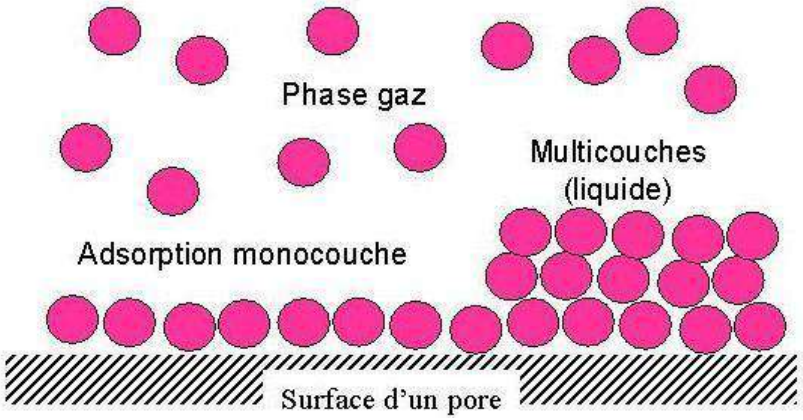


Figure I.2: Schéma de l'adsorption en mono-couches et en multicouches sur la surface du support

I.4.2. Porosité :

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [16]. D'une façon générale, un solide est considéré comme poreux si les irrégularités de sa surface sont plus profondes que larges. Nous rappelons que ces substrats sont classés suivants la taille des pores en trois catégories qui sont selon l'IUPAC [17] :

- ✓ les micropores : $\Phi < 2$ nm ;
- ✓ les mésopores : 2 nm $< \Phi <$ 50 nm ;
- ✓ les macropores : $\Phi >$ 50 nm ;

où Φ est le diamètre moyen des pores.

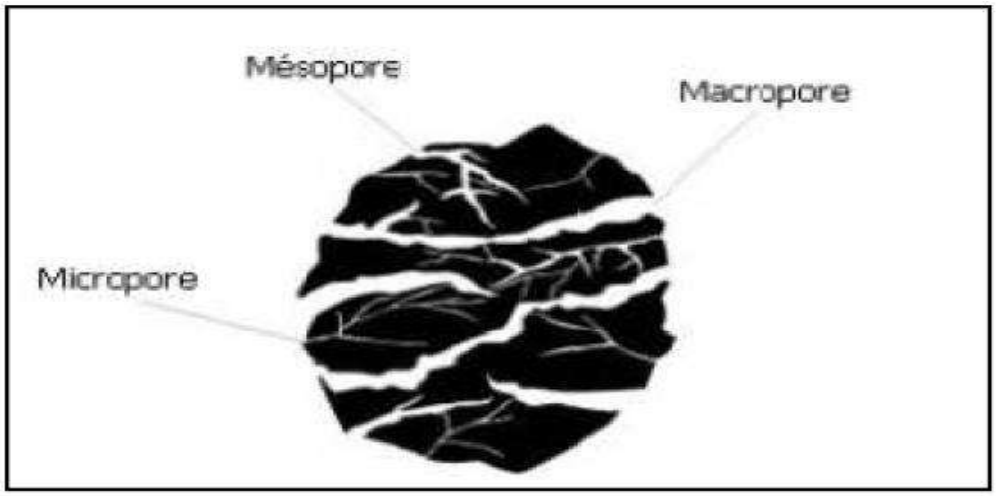


Figure I.3: Représentation schématique des différents types de pores

I.4.3. La température :

L'adsorption physique s'effectue à de basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ [15].

I.4.4. le pH :

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée [15].

I.4.5. La polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autre dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine…) [15].

I.5. Mécanisme d'adsorption

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase fluide vers la surface du solide. Ce processus s'opère en plusieurs étapes [18,19] :

- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

- Transfert de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [20].

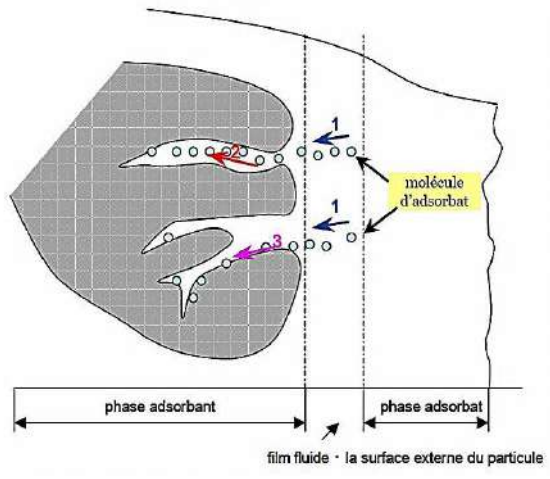


Figure I.4: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [21].

I.6. Les isothermes d'adsorption

L'étude des interfaces gaz-solides a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologique exploitant ces phénomènes (catalyse hétérogène, filtration et purification) [9].

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T, et de la pression de la vapeur P [22], de la valeur de la concentration initiale dans la solution. Ce qui peut etre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = f \text{ (P. T.gaz.liquide)}$$

Où

qe : La quantité de soluté adsorbée (mg/g),

qm : La quantité maximale de soluté adsorbée (mg/g)

Ce : Concentration massique de soluté (mg/l) [11].

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression.

$$\frac{q_e}{q_m} = f \text{ (P) T.gaz.solide}$$

Lorsqu'il s'agit d'un liquide adsorbé la relation devient comme suit :

$$\frac{q_e}{q_m} = f\ (C_e)\ \text{T.solide.liquide}$$

I .6.1. Classifications isothermes:

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et al. [23] en cinq principales classes :

- ✓ **Isotherme de type I :**

Caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre. Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas [8].

- ✓ **Les isothermes de type II :**

Correspondent en général à l'adsorption en multicouches sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

- ✓ **Isotherme de type III :**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions ou la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dés le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire[24,25].

- ✓ **Isotherme de type IV :**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 A°. La pente croit à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la multicouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

- ✓ **Isotherme de type V :**

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu a une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-a-dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isothermes est aussi

caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V et présente, à la fin, une pente différente attribuée à la géométrie des pores [26].

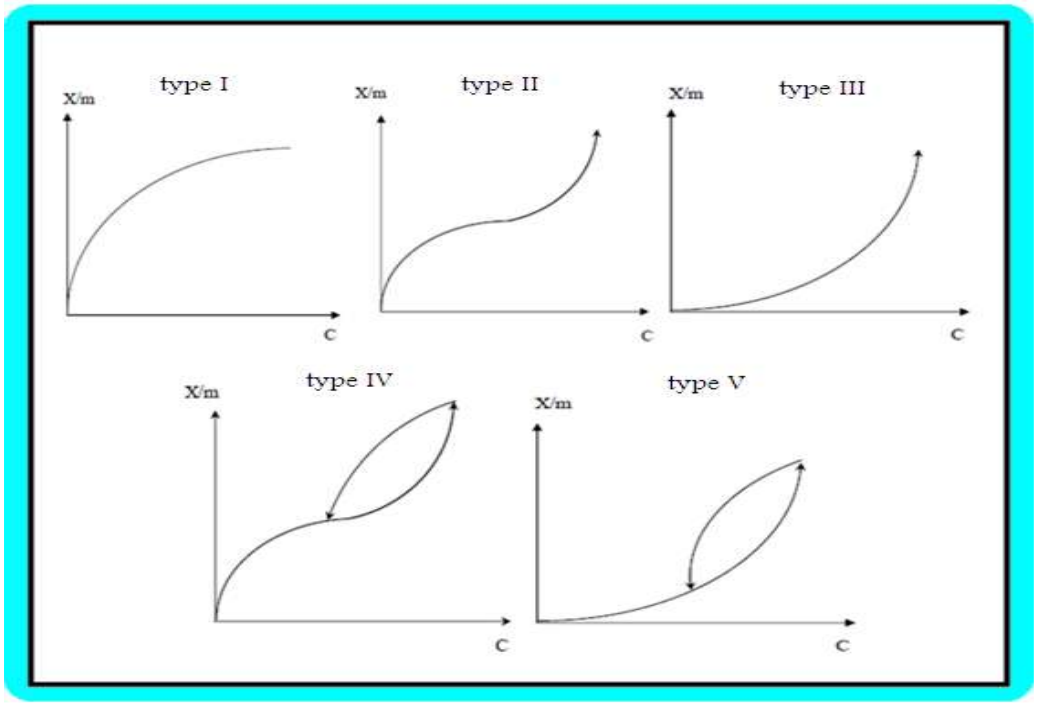


Figure I.5 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [27].

I .6.2. Modèle des isothermes

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Les modèles dont l'utilisation est la plus répandue sont ceux de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches [28].

I .6.2.1. Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [29] :

- Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.

- Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption. Les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quelque soit le taux de recouvrement [9]. Langmuir propose le modèle suivant :

$$q_e = q_{max} \frac{k_L . C_e}{1 + K_L . C_e} \qquad \textbf{I.1}$$

q_e: quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g);
q_m: quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant et formant une couche
q_{max}: quantité maximale adsorbable (mg/g)
K_L: constante de Langmuir (L/mg)
C_e: concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse (mg/L).
La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L . q_{max}} \qquad \textbf{I}.2$$

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, RL qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, RL est défini par l'équation suivante [1] :

$$RL = \frac{1}{(1 + KL.C0)} \qquad \textbf{I}.3$$

RL : facteur de séparation (adimensionnel).
KL : constante de Langmuir (L/mg).

Tableau I.2 : Signification du facteur de séparation RL [30].

Valeur de *RL*	Type de l'isotherme
0 < RL< 1	l'adsorption est favorable
RL > 1	L'adsorption est défavorable
RL = 1	L'adsorption est linéaire
RL = 0	L'adsorption est irréversible

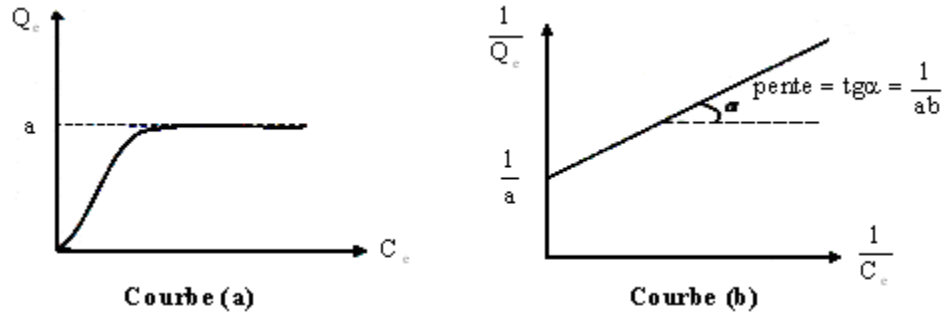


Figure I.6: Isotherme d'adsorption et sa linéarisation selon le modèle de Langmuir [31].

I.6.2.2. Isotherme de Freundlich :

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et lorsque les sites sont hétérogènes avec différentes énergies de fixation. L'isotherme est exprimée par l'équation [32] :

$$qe = K_F.C^{'/n} \qquad \textbf{I.4}$$

qe **:** Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

Ce **:** Concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l).

K_F et 1/n **:** Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } k_F + (\frac{1}{n}).\text{Ln } C_e \qquad \textbf{I.5}$$

En traçant **Ln qe** en fonction de **Lnce**, on obtient une droite de pente $\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{n}}$ et d'ordonnée à

L'origine **ln K** [8].

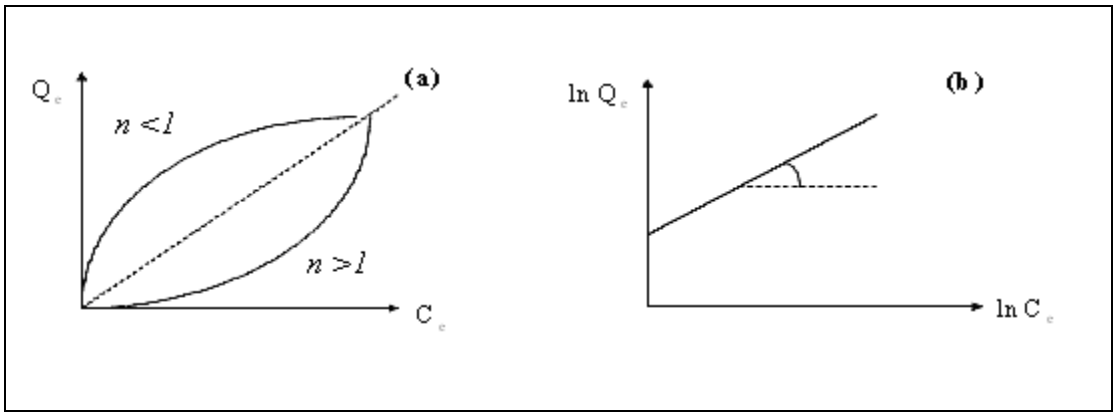


Figure I.7 : Isotherme d'adsorption et sa linéarisation selon le modèle de Freundlich [31].

I .6.2.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme suivante [32].:

$$qe = (RT/bt).\ln(kt.ce) \qquad \textbf{I.6}$$

Ou sous la forme :

$$qe = B1\ln Kt + B1\ln ce \qquad \textbf{I.7}$$

Avec :

B**1**= RT/ bt (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption

et Kt , la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie maximale de liaison.

R : la constante des gaz parfaits (8.31J/ mol.K).

T : la temptante des gaz parfai

bt : constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (j/mol),[30}

I.7. Cinétiques d'adsorption-Modélisation

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps.

La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [33].

Le modèle mathématique de la cinétique de sorption est basé sur la représentation que l'on se fait du mécanisme de la sorption selon les trois situations suivantes [9]:

- ✓ La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de soluté et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas, Il s'agit de modèles basés sur l'énergie des liaisons.
- ✓ La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination 'driving force models"; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.
- ✓ La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit de modèles de diffusion.

I.7.1. Modèle pseudo-premier ordre :

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, qe, et la quantité qt adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre [34]. La vitesse d'adsorption sera donc exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dqt}{dt} = k_1 \times (qe - qt) \qquad \textbf{I.8}$$

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min-¹)

qt : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g);

qe : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation donne [25] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad \textbf{I.9}$$

En traçant Ln (qe-qt) en fonction du temps t , on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption k1.

I.7.2. Modèle pseudo-second ordre :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il suppose par ailleurs, une

hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et une indépendance du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle est décrit par l'équation suivante [35,36] :

$$\frac{dqt}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \qquad \textbf{I.1 0}$$

Après intégration, la constantes k_2 pourra etre obtenue à partir de la forme linéaire $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad \textbf{I.11}$$

Avec :

qt et qe : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre (mg/g);

k2 : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-second ordre (g.$mg^{-1}min^{-1}$).

I.7.3. Modèle de la diffusion intra-particule

Le modèle de diffusion intra-particule est proposé par Weber et Morris, (Yu et al, 2001) (pore diffusion model (PDM)), [37]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route, elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore par adsorption. Le modèle PDM est représenté par l'équation suivante :

$$q_{t=} K_{int} t^{1/2} + Li \qquad \textbf{I.12}$$

Où :

K_{int}: La constante de la diffusion intra particule en (mg.g^{-1} $min^{1/2}$).

Si qt= f (t½) est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_{int}.

Li : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

I .8 Applications de l'adsorption

Le tableau **1** donne, à titre d'exemples, une liste d'applications industrielles pour la séparation et la purification des gaz et des liquides par adsorption [38].

Tableau. I.3 : Exemples d'applications pour la purification et la séparation par adsorption des gaz et des liquides.

Application	Séparation	Adsorbants
	Purification des gaz	
Dessiccation Décarbonatation Traitement de l'air Désulfurisation	H2O/air, gaz naturel, etc. Décarbonatation CO2/gaz naturel, C2H4 , etc. Traitement de l'air COV, solvants, odeurs.../air Désulfurisation Composés soufrés/gaz naturel, H2 , LPG ou GPL...	Gels de silice, alumines, zéolites
	Fractionnement des gaz	
Production d'oxygène Production d'azote Production d'hydrogène , Séparation des paraffines	N2/O2 O2/N2 CO2 , CH4 , CO, N2 , NH3 .../H2 n-paraffines/iso-paraffines, aromatiques	Zéolites Tamis moléculaires carbonés Charbons actifs + zéolites zéolites
	Purification des liquides	
Dessiccation Traitement des eaux Décoloration	H2O/composés organiques Composés organiques, odeurs.../H2O Odeurs/sirops, huiles végétaux	Gels de silice, alumines, zéolites Charbons actifs Carbons actifs
	Fractionnement des liquides	
Séparation des paraffines Séparation des isomères Séparation des saccharides	n-paraffines/iso-paraffines, aromatiques p-xylène/m-xylène, o-xylène Fructose/glucose	Zéolites Zéolites Zéolites

Chapitre II

Généralités sur les adsorbants

II.1.Définition

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [1].

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g, atteignant même quelques milliers de m^2/g.
La plus grande partie de la surface adsorbant est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur [39].

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes [1] :

- Haute capacité d'adsorption.
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration.
- Sélectivité élevée.
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- Prix peu élevé.

II.2.Types d'adsorbants classiques

On distingue cinq grands types d'adsorbants classiques qui ont été largement utilisés : les charbons actifs, les Zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées. On fabrique pour les procédés d'adsorption environ 150 000 t.an^{-1} de zéolithes, 400 000 t.an^{-1} de charbons actifs, 75 000 t.an^{-1} d'alumines activées, 400 000 t.an^{-1} d'argiles et 25000 t.an^{-1} de gels de Silice. [31]
Le charbon actif est un excellent adsorbant organique: sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables. [31]
Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants minéraux naturels.

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

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

Tableau II.1 : Les caractéristiques des principaux adsorbants industriels [40].

adsorbant	**Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)**	**taille des pores (nm)**	**porosité interne**
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.3 à 0.4
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

II.2.1. Charbons actifs :

A) Structure et caractéristiques

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques ***Um*** de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique [31].

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet, la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone régulier, comparables aux cycles aromatiques. Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700- 1500 m^2/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans plusieurs domaines (traitement des eaux, la purification des produits pharmaceutiques, la catalyse).

D'un point de vue économique le charbon actif est un produit coûteux et sa régénération nécessite de le porter à haute température, ce qui est nuisible sur un plan environnemental.

Les chercheurs ont essayé de trouver des matériaux alternatifs, ayant des propriétés d'adsorption semblables à celles du charbon actif à faible coût [30].

Tableau II.2 : Principales caractéristiques du charbon activé [40].

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre: 8-9 µm ; granules : 0,55-1,05mm. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminuent.
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.

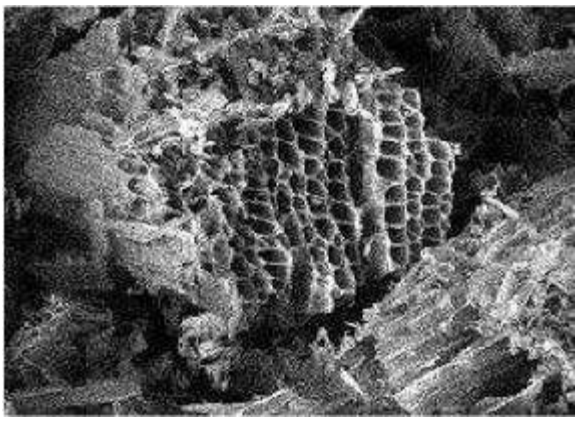


Figure II.1 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [41].

B) **Mode préparation de l'adsorbant- Exemple du charbon actif**

Le charbon actif peut être préparé à partir de différentes sources carbonées fossiles tels que la biomasse lignocellulosique, la tourbe et des résidus pétroliers; Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. La carbonisation (ou pyrolyse) transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte [42].

La matière première, basée sur une structure organique macromoléculaire, est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratation intramoléculaires au cours desquelles il y a formation principalement de liaisons insaturées (C=C). Cette première étape entraîne l'obtention de produits primaires principalement sous forme gaz et vapeurs. Ces espèces peuvent entraîner la formation du charbon actif (réactions secondaires) mais dépendent fortement de la température et du temps de séjour. Au cours de cette étape différents phénomènes peuvent être observés :

- Pour des températures proches de 500°C, il y a peu de réactions secondaires et les composés obtenus sont principalement composés de produits primaires stabilisés tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines

- Pour des températures proches de 1000°C, les réactions secondaires de type condensation Dials-Alde sont favorisées. Ces réactions permettent la formation de charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur [42].

Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation est présenté sur la **figure II.2**

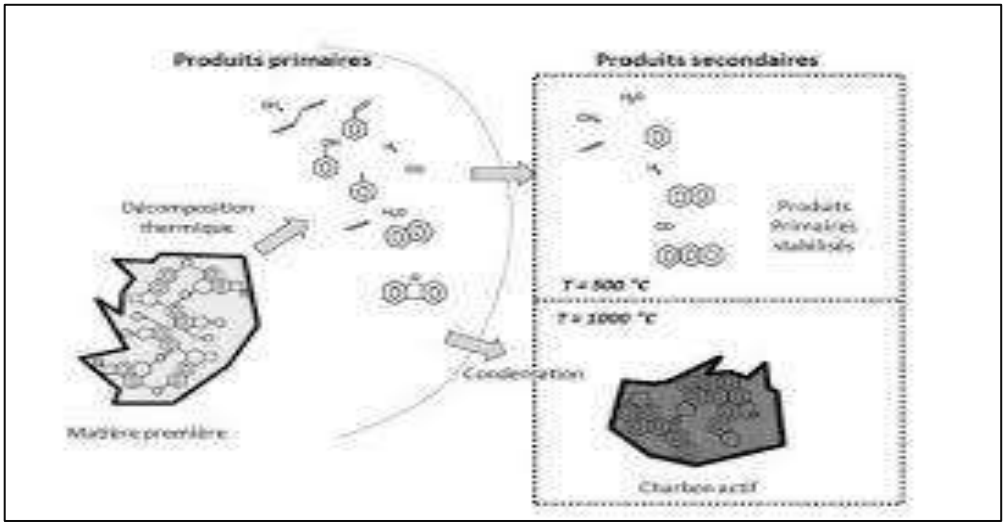


Figure II.2: Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné [43]

C) L'activation

i) ***L'activation physique***

L'activation physique est un processus en deux étapes: la pyrolyse, première étape, consiste à soumettre le précurseur à une température comprise généralement entre 700 et l000°C sous

atmosphère inerte. La seconde étape constitue l'activation. Elle consiste en une gazéification partielle de la matière pyrolyse à une température comprise entre 800 et ll00°C. Cette opération a pour rôle d'ouvrir et de développer la porosité du matériau [44].

ii*) L'activation chimique*

L'activation chimique est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique.

Dans un premier lieu, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et la matière première. Les agents oxydants les plus utilisés sont l'acide phosphorique (H_3PO_4) la potasse (KOH) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) [11].

Les mélanges solides résultant de ce processus subissent un traitement thermique, sous un flux de gaz inerte (généralement l'azote) à des températures comprises entre 500°C et 900 °C.

Les conditions du traitement thermique dépendent du précurseur et de l'agent activant utilisé.

Le charbon active est lavé (par exemple à l'acide nitrique HNO_3) puis rincé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat neutre [45].

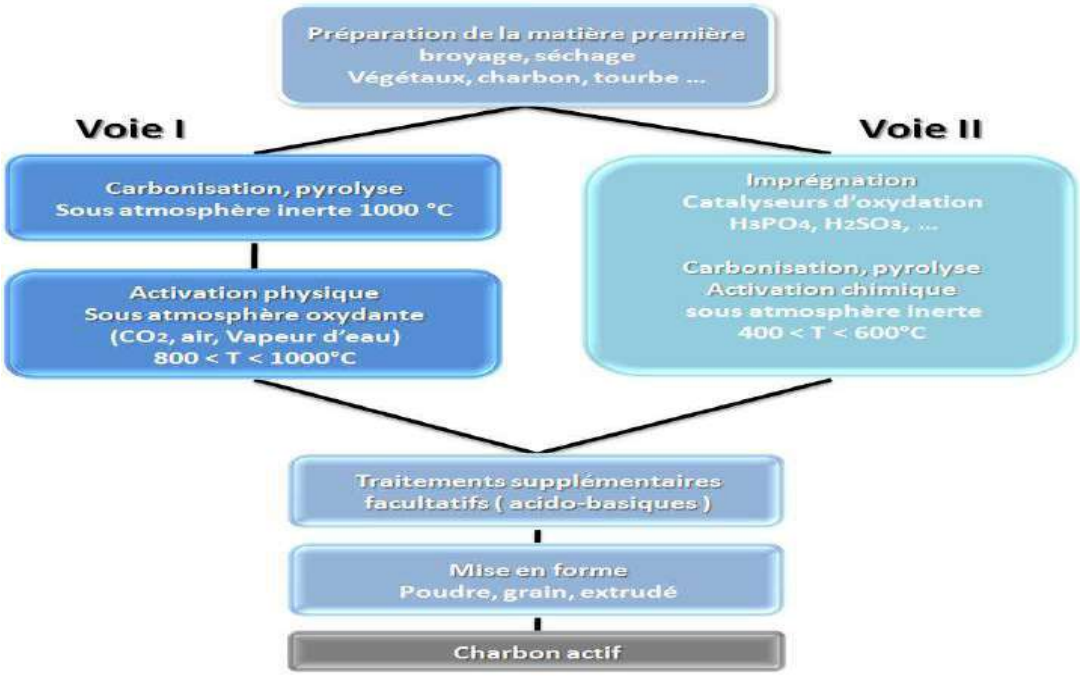


Figure II.3 : Principes de fabrication des charbons actifs [42].

II.2.2.Adsorbants alternatifs au charbon actif :

II.2.2.1. Les minéraux

a) Les Argiles

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique [31].
Les capacités d'adsorption des argiles résultent généralement d'une charge négative nette sur la structure des minéraux [46].

b) Les zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Ils sont également préparés par synthèse, leur pouvoir adsorbant est très important. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds dans les eaux résiduaires[47].

c) L'alumine

Est un gel cristallin poreux. Il est disponible sous forme de granulés de différentes tailles. Sa superficie peut s'étendre de 200 à 300 $m^2.g^{-1}$. La bauxite est une alumine cristalline poreuse naturelle souillée par des oxydes de kaolinite et de fer ayant une superficie de 25 à 250 $m^2.g^{-1}$[48].

d) Le gel de silice

Se prépare par la coagulation de l'acide silicique colloïdal qui conduit à la formation de granulés poreux et non cristallins de différentes tailles. Il est doté d'une superficie plus élevée que celle de l'alumine; elle s'étend de 250 à 900 $m^2.g^{-1}$. Sa capacité d'adsorption est assez élevée. Bien qu'il présente des caractéristiques intéressantes, mais c'est un adsorbant coûteux[48].

II.2.2.2. Biologique

Plusieurs types de matériaux organique ou biologique sont utilisés comme adsorbants. Entre autres on cite:

a) La tourbe

C'est l'un des matériaux naturels les plus largement étudiés comme adsorbant pour différents polluants tels que les colorants.

La tourbe contient des groupes fonctionnels polaires; des aldéhydes, des cétones, des acides et des composés phénoliques qui confèrent une diversité des interactions avec différents adsorbats [48].

b) La chitine et la chitosane

Ont été découvertes en 18 ème siècle, mais ce n'est que dans les années 1970 que leurs mise en valeur avait commencée. Ce sont des biopolymères obtenus par transformations successives des exosquelettes (carapaces) de crustacés provenant des déchets de l'industrie agro-alimentaire [49].

La chitine est le deuxième polymère naturel le plus abondant après la cellulose, elle est facile à obtenir et même renouvelable [50].

La chitosane se trouve rarement dans la nature, c'est le principal dérivé de la chitine obtenu par dés acétylation partielle en milieu basique, la chitine est donc sa source la plus intéressante. Une de ses applications importantes est basée sur sa capacité d'adsorber fortement une grande variété de polluants tels que les colorants [51].

C) biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$.

Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pèche.

Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds[52] ; la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants ; pour la fixation des ions métalliques les épluchures de grenadier ;déchet de thé, cendre d'enveloppe de riz; pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane, la sciure de bois, des écorces d'ail, marc de café .

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux[53].

Le marc de café peut également être utilisé après traitement comme charbon actif pour dépolluer les eaux usées contaminées par des polluants organiques et des colorants dans les industries textiles. Par exemple, le marc de café se révèle efficace pour adsorber la rhodamine, notamment grâce à la charge négative à sa surface avec un pH spécifique de la solution. [45]

II.3. Le marc de café, un substituant intéressant :

Les Marc de café sont des matières organiques lignocellulosiques valorisables qui pourraient être utilisés comme adsorbants sous leur forme brute ou après activation [54].

II.3.1.Définition

Les déchets de café sont des résidus lignocellulosiques générés en grande quantité partout dans le monde suite au traitement à la vapeur ou à l'eau de la poudre de café [55]. A signaler que le café est la deuxième marchandise la plus vendue au monde, après le pétrole. On estime la quantité annuelle générée [55].

Le marc de café présente un grand potentiel comme adsorbant alternatif peu coûteux et facilement disponible pour l'élimination de colorants, de métaux ou autres. Plusieurs études lui sont consacrées en l'utilisant traité ou non dans l'adsorption des colorants et des métaux lourds [56] [57].

II.3.2.Propriétés du marc de café

Le marc de café possède plusieurs propriétés physiques et chimiques :

II.3.2.1. Propriétés physiques du marc de café

Le marc de café possède un haut taux d'humidité variant entre 55 et 80 %. Plus l'humidité est grande plus la croissance microbienne est favorisée, donc des stratégies de conservations optimales sont nécessaire afin de récupérer une matière de qualité. Ces stratégies peuvent représenter des coûts économiques supplémentaires pour le transport [58].

En ce qui concerne la morphologie des grains de marc de café, la **figure II.4** illustre un grain de marc de café issu des commerces et prise par microscopie électronique à balayage (MEB).

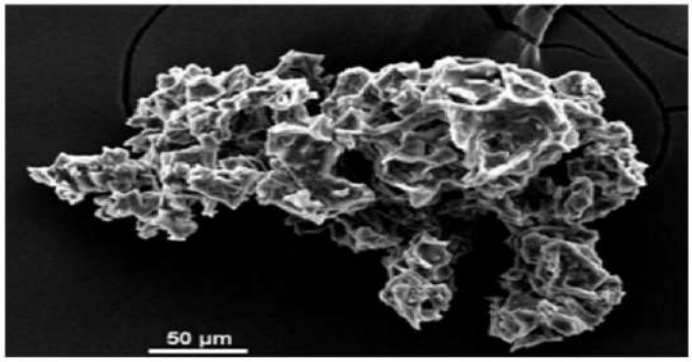


Figure II.4: Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage [59].

Le diamètre des grains de marc de café séchés varie entre 50 et 100 µm pour le marc de café commercial. Cependant, ce diamètre augmente avec le taux d'humidité. En effet, lorsque le marc de café devient de plus en plus humide, l'adhésion entre les grains augmente et ces derniers forment des agglomérats de plus grande taille. L'angle de talus quant à lui reste le même, peu importe le taux d'humidité du marc de café. L'angle de talus est une donnée utile pour déterminer les superficies nécessaires des aires d'entreposage du marc de café après l'avoir récupéré [60].

La densité apparente du marc de café est environ 0,42 g/cm^3 et la densité réelle est d'environ 1,16 g/cm^3.[61] En ce qui concerne leur porosité, les grains de marc de café ne possèdent pas de micropores. En général, la porosité est de 0,63, peu importe le taux d'humidité et la taille des pores, est d'environ 10 µm. Enfin, la surface des grains est de charge négative [60].

Tableau II.3: Caractéristiques physiques du marc de café en fonction de l'humidité [62].

Humidité (%)	**Angle de talus (°)**	**Densité apparente (g/cm^3)**	**Densité réelle (g/cm^3)**	**Diamètre (µm)**	**Porosité**
0,00	s.d.	s.d.	1,20	50-100	s.d.
15,2	38,7	0,43	1,16	583	0,63
17,7	37,8	0,43	1,16	617	0,63
43,1	37,7	0,41	1,11	880	0,63

II.3.2.2. Propriétés chimiques du marc de café

Le carbone est l'élément majoritaire du marc de café. Le tableau suivant présente la composition élémentaire du marc de café

Tableau II.4 : Composition élémentaire du marc de café [63].

Éléments	**Composition(%)**
Carbone (C)	49,7 %
Hydrogène (H)	s.d
Azote (N)	2,3 %
Oxygène (O)	s.d.
Ratio H/C	s.d
C/N	22 %

Le marc de café est essentiellement composé de polysaccharides, de lipides, de protéines, de polyphénols et de minéraux. Le **tableau II.5** présente la proportion des principaux composés retrouvés dans le marc de café

Tableau II.5 : Les principaux composés du marc de café [60].

Éléments	**composition (%)**
Glucides	45,3 %
Lipides	9,3-16,2 %
Protéines	14 %
Minéraux	6800 mg/kg de matière sèche
Polyphénols	13-18 mg acides galliques

Les glucides sont les éléments les plus abondants dans le marc de café. En effet, le marc de café est riche en cellulose et en hémicellulose. Plus précisément, le marc de café contient 46,8 % de mannose, 30,4 % de galactose, 19 % de glucose et 3,8 % d'arabinose[64].

En ce qui concerne les lipides, les données varient principalement entre 9,3 % et 16,2 %, parfois aux alentours de 20 %. De plus, cet ordre de grandeur ne varie pas. La part de lipides dans les grains café, quant à eux, varie entre 11 % et 20% Les lipides n'étant pas extraits de manière efficiente dans un milieu aqueux, il est normal de retrouver la quasi-totalité de ceux-

ci après que le café eut été filtré. Une part de lipide relativement similaire dans les différents types de marc de café facilite la récupération du café et sa réutilisation[65].

Ensuite, le marc de café contient entre 6,7 et 14 % de protéines selon les études. Cependant, il se peut que ces estimations soient surévaluées à cause de la présence d'autres composés contenant de l'azote tel que la caféine ainsi que plusieurs acides aminés. En effet, 17 aminés sont présents dans le marc de café, dont les neuf acides aminés essentiels. Ces derniers représentent presque 50 % des acides aminés présents.

Les minéraux sont aussi présents dans le marc de café. Ceux-ci sont en plus grande quantité dans le marc de café à express, que dans le marc de café filtre. Le tableau suivant détaille les principaux minéraux du marc de café [66].

Tableau II.6 : Composition minérale du marc de café [60].

Minéraux	**composition (mg/kg)**
Potassium	8824 ± 4662
Phosphore	1534 ± 503
Magnésium	2201 ± 1341
Calcium	349 ± 122
Fer	46 ± 21
Manganèse	27 ± 10
Cuivre	25 ± 12

II.3.3. Les utilisations possibles du marc de café

*****Le marc de café peut être un excellent adsorbant naturel pour l'élimination des métaux lourds tel que (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr) à partir de solution aqueuses, comme les eaux usée du lixiviat de décharge [5].

*Dans cette étude, H2SO4 et CH3COOH ont été immobilisés sur un résidu de café pour l'adsorption d'ammoniac en solution. L'adsorbant préparé par carbonisation à 500 ° C et modifié avec du H2SO4 présentait les meilleures performances d'adsorption en solution avec une capacité d'adsorption de 361,85 mgd'ammoniac / g d'adsorbant [67].

*le marc de café peu couteux a absorbé et éliminer le paraquant, un pesticide dangereux ; de ses solution aqueuse. Les résultats obtenus pour diverses masses d'adsorbant, temps d'agitation, concentration de paraquant et pH été détermines. La cinétique d'adsorption s'est avérée très rapide 27.87 mg/g [68].

*Etude de l'élimination des ions indium des solution aqueuses a l'aide de marc de café épuise. Les résultats expérimentaux de cette étude sont ceux qui sont adsorbants écologique pour l'adsorption des ions indium de la solution aqueuse, Le taux d'adsorption était rapide [69] .

D'autres travaux sur l'adsorption de différents polluants sur le MC sont illustres sur le tableau **Tableau II.7**

Tableau. II.7 : exemples de travaux sur l'adsorption de polluants sur le marc de café

Polluant	Rendement d'élimination	Capacité d'adsorption	Reference
Bleu de méthylène	0.99	360 mg/g	[57]
Eau usée textiles réelles	0.999	241 mg/g	[70]
Colorant dangereux à la rhodamine	0.882	17.369 Umol/g	[61]

II.3.3.1. Autres utilisations

a)- Production de biocarburants

Les productions successives de différents biocarburants sont possibles avec le marc de café. Cependant, certaines étapes sont nécessaires afin d'obtenir un rendement optimal. La production de biocarburant nécessite au préalable le séchage du marc de café. En effet, éliminer l'humidité est nécessaire afin d'obtenir des solvants de qualité dans la production de biocarburant (biodiesel, bioéthanol, bio huile). De plus, l'utilisation directe du marc de café comme granule de combustion nécessite la recherche d'un équilibre d'humidité afin d'améliorer les paramètres énergétiques du biocarburant. Aussi, la production de biodiesel, de bioéthanol, de bio huile et de granule de combustion peut se faire après une unique étape de séchage. Ainsi, les coûts de transformation du marc de café en sont diminués [71].

b)- Production de compost

Avec un bon ratio C/N, le marc de café peut être utilisé comme fertilisant. Ainsi, trois méthodes de compostage avec du marc de café ont été comparées, soit le vermicompostage, le compostage en cuve et le compostage en andain. Le compostage en cuve présente des résultats plus rapides, mais montre une plus grande perte en azote. Or le compostage en andain montre une plus grande augmentation en azote à hauteur de 75 %. En ce qui concerne le vermicompostage, il est fortement suggéré d'agir en cocompostage en mélangeant le marc de café avec d'autres matières organiques pour augmenter la quantité de nutriments [72].

c) Substrat pour la culture de micro-organismes et de champignons comestibles

Le marc de café peut être utilisé comme substrat pour la production de caroténoïde grâce à la culture de levure. Les caroténoïdes sont utilisés dans les industries agroalimentaires (colorant), cosmétiques et pharmaceutiques et sont donc des composés d'intérêts. Le marc de café peut aussi servir de substrat pour la culture de champignons comestibles sans ajout de supplément nutritionnel [73].

d) Industrie alimentaire

De nombreux constituants du marc de café cités précédemment peuvent être utilisés dans l'industrie de l'alimentation. En effet, le marc de café peut, par exemple, être utilisé pour la fabrication de spiritueux à saveur de café. Les poly phénols présents dans le marc de café sont aussi des composés d'intérêt pour l'industrie alimentaire. Ensuite, la composition en protéine du marc de café donne la possibilité de l'utiliser dans l'alimentation humaine [74].

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1. Introduction

L'objectif de cette partie expérimentale est l'étude de l'adsorption d'un colorant, le bleu de méthylène (BM), par le **marc de café** (MC) . L'étude sera entamée par la caractérisation et le traitement du MC pour réaliser son activation par différentes méthodes. Par la suite, des essais d'adsorption du BM seront menés sur les différentes formes traitées sous des conditions standards. Une fois le choix sera fait sur le type de MC, d'autres essais d'adsorption seront réalisés dans le but de déterminer le pH optimal d'adsorption. Par la suite, la cinétique d'adsorption du BM sur le MC sera suivie à température ambiante déterminer(22°-25°) pour différentes concentrations de BM. Les résultats seront exploités pour le choix du modèle cinétique et celui de l'isotherme d'adsorption. Enfin, des essais d'adsorption du BM sur lit fixe garni de MC seront menés dans le but d'étudier la faisabilité de traitement en continu.

III.2. Matériel

L'essentiel du matériel utilisé durant les manipulations est décrit dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Liste de matériel

Equipement	Verrerie	Réactifs
Etuve, Hotte, Four de mouffle Spectrophotomètre UV- visible, PH mètre, Balance analytique, Spectrophotomètre infrarouge, Agitateur, Centrifugeuse, Papier filtre, colonne, pompe, Laine de verre	Les verrerie classique, pycnomètre,	Le bleu de méthylène BM(Cheminova) Acide phosphorique H_3PO_4 84% Chlore zinc $ZnCl_2$ Poudre de MC commerciale eau distillée solutions tampons

III.3.Méthodes et Résultats :

III.3.1. Préparation du marc de café

Le marc de café a été récolté d'une manière arbitraire à partir de différents lieux (Caféterias) à Médéa. Le MC a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une solution de lavage ayant un pH neutre pour éliminer tous les résidus solubles. A la fin du lavage, le MC à été séché dans une étuve à une température de 105 °C pendant 24 heures [75]. Le MC est ensuite broyé puis tamisé dans le but d'obtenir des particules ayant une taille moyenne de 0.4mm [76]. Enfin, la poudre de MC a été conservée dans un récipient hermétiquement fermée en présence de sachets contenant du gel de silice [69].



MC lavé à l'eau distillée



Séchage du MC dan l'étuve(105°C,24h)



MC séché

Figure III.1. Différentes étapes de préparation du MC.

III.3.2. Caractérisation du MC :

III.3.2.1. Mesure de la densité apparente :

A l'aide d'un pycnomètre à col, on réalise les trois pesées suivantes :

M_1: Pycnomètre rempli d'eau jusqu'à trait de jauge et le solide (MC) à coté.

M_2 : pycnomètre contenant le solide (MC) et rempli d'eau jusqu' au trait de jauge.

M_e : Pycnomètre rempli d'eau jusqu'à trait de jauge.







Figure III.2: les trois pesées M1,M2,M3 pour la détermination de la densité apparente du MC

La masse du solide s'obtient par la différence :

$$m_s = M_1 - M_e$$

La masse d'eau occupant le même volume s'exprime par :

$$m_e = M_1 - M_2$$

L'expression de la densité apparente du MC par rapport à l'eau est donnée par l'expression suivante:

$$d = \frac{m_s}{m_e} = \frac{M_1 - M_e}{M_1 - M_2} \qquad \textbf{III.1}$$

Les résultats sont illustrés sur le tableau III.2

Tableau III.2. Les différentes masses et la densité du MC.

Les pesées	Masse (g)	La densité
$\mathbf{M_1}$	**46.351**	**0.644**
$\mathbf{M_2}$	**44.697**	
$\mathbf{M_e}$	**45.285**	

Ce résultat montre que la valeur expérimentale est du meme ordre de grandeur de la valeur signalée dans la literature [60]. La densité apparente du marc de café est d'environ 0,42 g/cm3 et la densité réelle est d'environ 1,16 g/cm3. Cette mesure n'est qu'à titre indicatif vu que le MC a été arbitrairement récolté.

III.3.2.2. Spectre Infra rouge du MC brut :

Des analyses par spectroscopie-infrarouge (FTIR -8400) pour les bandes d'adsorption entre 4000-400 cm^{-1}, sur un appareillage de type (Shimadzu-Japon) ont été réalisés sur une pastille de MC dans le KBr [11]

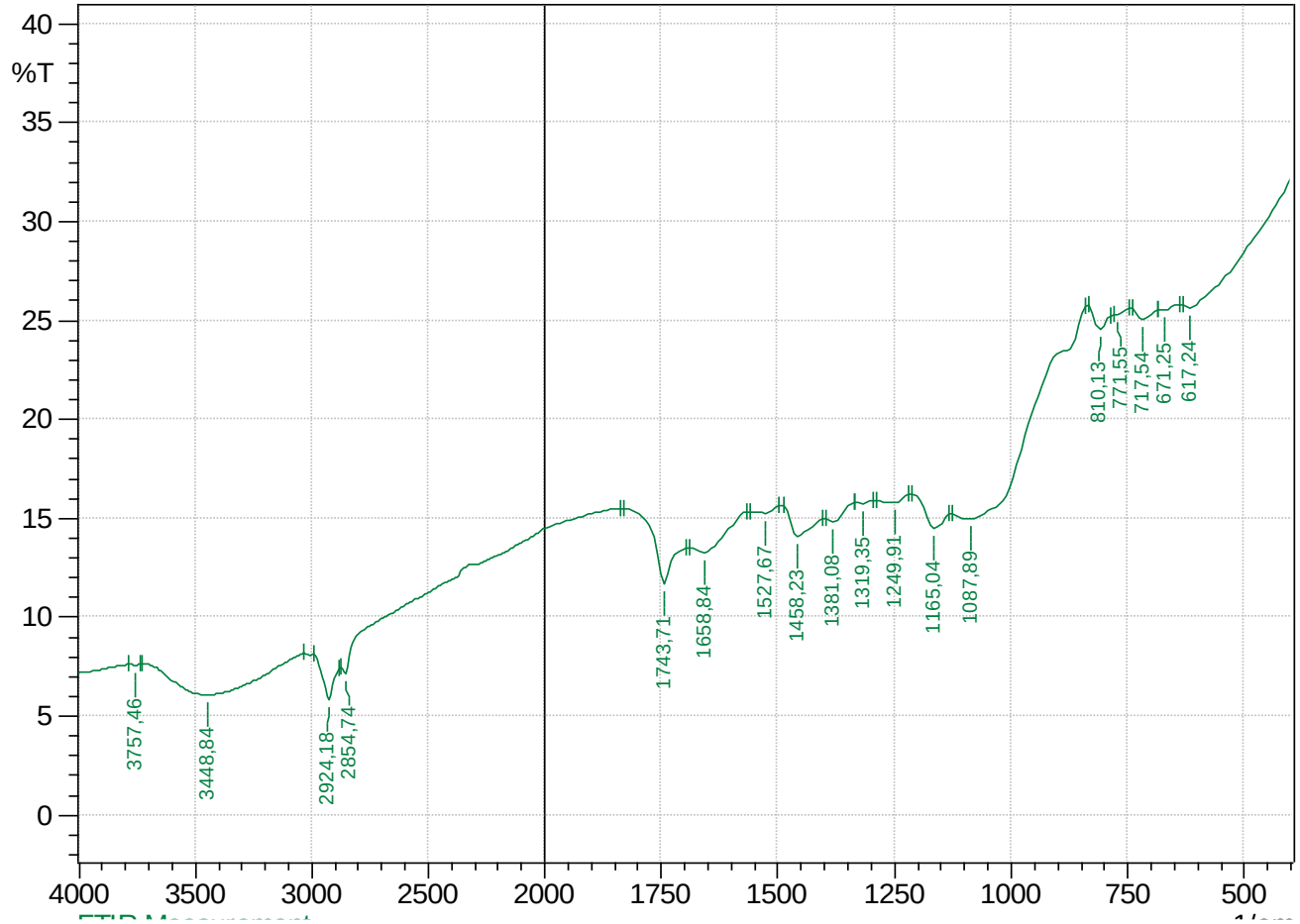


Figure III.3. spectre FTIR du MC brut séché.

Les résultats de l'analyse du spectre sont présentés dans le tableau III.3 [77]

Tableau III.3. Bandes infrarouges observées dans les spectres FTIR de MC

groupement	**position de la bande(cm^{-1})**
OH groupes d'hydroxyle collés	**3448**
C-H du groupe d'alcanes	**2923**
C=O de la groupe carboxylique	**1743**
–CH étirage Aromatiques	**894**
–CN étirage	**669**
–CN étirage	**614**

Le spectre de FT-IR du MC donné sur la figure III.3 montre une large bande centrée à 3357.95 cm-1 ce qui pourrait être attribué aux groupes d'hydroxyle collés (OH) sur la surface du marc de café brut. La bande dans la gamme de 2850 cm-1 peut être due à la présence de l'étirage de C-H du groupe d'alcanes dans MC]. Les pics à 1746 et 1662 cm-1 peuventt être assignés à l'étirage de C=O de la groupe carboxylique. Les bandes observées à 894 cm-1 correspondent à un groupement aromatique - étirage de -CH. Les bandes observées à environ 669-614 cm-1 sont assignées - à l'étirage de -CN. A partir de ces résultats, on pourra confirmer que le MC possède plusieurs groupements actifs qui pourraient interacter avec les groupements de la molécule de BM pour favoriser son adsorption. [76, 77].

III.3.3. Etude de L'adsorption du BM par le MC :

III.3.3.1. la courbe d'étalonnage:

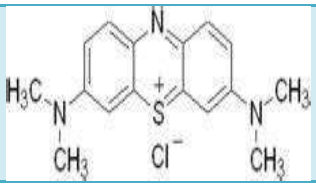
Le bleu de méthylène (BM) pur utilisé est un colorant basique de formule chimique brute C16H18ClN3S (tableau III.4) a été dosé par spectrophotométrie UV-visible.

Une solution mère à 1 g/L a été préparée et les solutions fill, à partir de laquelle des solutions à différentes concentrations ont été réalisées par dilutions [21] :1 mg /L ,2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8mg/L, 10 mg/L (Figure III.4).



Figure III.4. Bleu de méthylène

Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène [77].

Nom usuel	**Bleu méthylène**
Formule chimique	C16H18N3ClS
Masse moléculaire (g. mol^{-1})	319.86
Solubilité dans l'eau	Elevée
λmax (nm)	664
Structeure	

Les spectres d'absorption en UV-visible du BM ont été obtenus par un balayage spectral, entre 200 et 800 nm [2] à l'aide d'un spectrophotometre SHIMADZU 1240 (Figure III.5). Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique ont été employées pour la mesure de la densité optique [21]. La longueur d'onde utilisée pour le dosage du colorant est 664 nm obtenu.



Figure III.5. Le spectrophotomètre UV-visible.

La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 1 à 10 mg/L de BM. La droite d'étalonnage donnant l'absorbance D.O. en fonction de la concentration DO.= f(C) permet d'obtenir le coefficient d'extinction du composé étudié [78].
La courbe d'étalonnage est illustrée sur la figure III.5

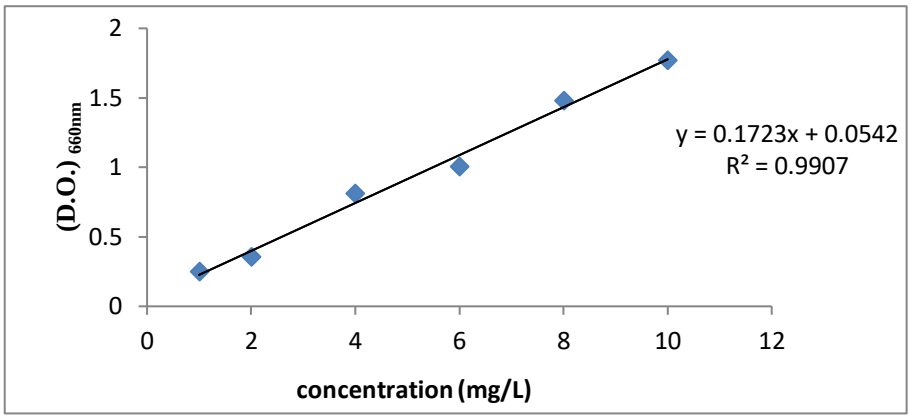


Figure III.6 .courbe d'étalonnage du BM

III.3.3.2. Estimation comparative de la capacité d'adsorption du MC brut et activé :

La capacité d'adsorption du MC brut ou traité par différentes méthodes a été estimée sous des conditions fixées de température et de pH, en le mettant en contact avec une solution ayant une concentration donnée de BM pendant une durée déterminée.

III.3.3.2.1 Marc de café sans traitement

Dans un erlenmeyer de capacité 250mL, le marc de café non traité (brut) (1g) est mis dans une solution (100 mL) de bleu de méthylène (BM) (5mg/L) dans l'eau distillée (pH 7), ayant une densité optique initiale $(DO)t_0$. Le mélange est maintenu à une température ambiante ($22\pm$ 3°C) pendant 3 heures sous agitation constante 300 tr/min. .La solution est ensuite laissée pour se décanter puis elle est centrifugée pendant 2 minutes afin d'éliminer la phase solide. Un prelévement est réalisé sur le surnageant contenant le BM résiduel (non adsorbé) qui sera estimé par dosage colorimétrique à 664nm. La concentration résiduelle est estimée à partir de la courbe d'étalonnage préalablement établie.

Le rendement d'adsorption sera estimée par le biais du rendement d'adsorption donné par l'équation suivante :

$$R\% = \frac{(DO)t_0 - (DO)t_3}{(DO)t_0} \times 100 \qquad \textbf{III.2}$$

Avec

$(D.O)t_0$: absorbance à t=0 en (h),

$(D.O)t_3$: absorbance à t=3 en (h),

Tableau III.5. Rendement d'adsorption du BM sur le MC non traité
(pH7, T° ambiante , BM= 5 mg/L)

Temps (h)	(DO) nm	R %
0	**1.035**	**92.46**
3	**0.078**	

Les resultat dans le Tableau III.5 montre à priori que le MC possède une bonne capacité d'asorption du BM sous les conditions prédefinies.

III.3.3.2.2. MC activé par traitement chimique

A) MC imprégné avec l'acide phosphorique H_3PO_4

Une masse (20g) de MC sec tamisé (0.4mm) a été imprégnée pendant 1-3 h dans une solution 50 ml d'acide phosphorique, H_3PO_4 (1M) [56]. Le mélange est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention de pH neutre, le solide est séché à 110 °C pendant 18 h. Une masse de 1(g) de MC traité est introduite dans 100 (ml) de solution du bleu de méthylène (5mg/L). Le mélange est maintenu sous agitation de 300 (tour/min) pendant 3 heures. La solution est ensuite laissée pour se décanter puis centrifugée pendant 2 minutes de 4000(tr/min). Le BM résiduel est dosé par spectrophotométrie UV visible..

B) MC imprégné avec le chlorure de zinc ($ZnCl_2$)

Une masse (20g) de MC sec tamisé (0.4mm) a été imprégné pendant 1-3 h dans une solution 50 ml chlorure de zinc $ZnCl_2$ (1g/L) [56]. Le mélange est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention de pH neutre, le solide est séché à 110 °C pendant 18 h. Une masse de 1(g) de MC imprégné est introduite dans 100 (ml) de solution du bleu de méthylène avec concentrations (5mg/L). Le mélange est maintenu sous agitation de 300 (tour/min) pendant 3 heures, La solution est ensuite laissée pour se décanter puis centrifugée pendant 2 minutes. Le BM résiduel est dosé par spectrophotométrie UV visible.

Le rendement d'adsorption est estimé à partir de l'équation III.2

Les résultats sont illustrés sur le tableau III.6

Tableau III.6. Rendement d'adsorption du BM par le MC chimiquement traité

Type de traitement chimique	Durée de traitement (h)	R%
$ZnCl_2$	1	84.44
H_3PO_4		81.44
$ZnCl_2$	3	87.24
H_3PO_4		85.89

Les marc de café préparés par traitement chimique avec H3PO4, ZnCl2 ont montré une capacité moyenne d'adsorption de 84%. La durée de traitement influe peu sur cette capacité. Le traitement chimique n'améliore pas la capacité d'adsorption du MC natif.

III.3.3.2.3. traitement par micro ondes

Une masse 20g de MC sec tamisé (0.4mm) est déposée dans un verre de montre et introduite dans un appareil à micro ondes (commercial). L'intensité du chauffage est réglée à 700 w [79], et la durée de traitement a été fixée à 5,7 ou10 min. A la fin du traitement et après refroidissement des échantillons, une masse 1g de MC est mise dans une solution 100ml de BM (5mg/L) et le système est maintenue sous agitation 300tr/min pendant 3h ; La solution est ensuite laissée pour se décanter puis centrifugée pendant 2 minutes . Le BM résiduel est dosé par spectrophotométrie UV visible. Le résultat est illustré dans le tableau III.7

Tableau III.7. Rendement d'adsorption du BM par le MC traité par microondes

Temps(h)	Durée d'exposition aux microondes (min)	(DO) nm	R%
t =0	/	1.035	/
t =3	5	0.170	83.57
	7	0.156	84.49
	10	0.273	73.62

Le marc de café traité par rayonnement microndes possède également une capacité à adsorber le BM. Les résultats obtenus dans le tableau **III.8** montrent que la durée d'exposition a un faible effet faible sur l'adsorption jusqu'à 10 min d'exposition, au delà de laquelle la capacité d'adsorption diminue suite à une altération de la surface et une perte probable de certains groupements garantissant les interactions physiques avec le soluté.

III.3.3.2.4. Traitement thermique (pyrolyse)

Un échantillon de MC est disposé dans un recipient en porcelaine resistante à la chaleur hermetiquement fermé et déposé dans un four à moufle (Figure III.6), pour subir une calcination à 500°C pendant 2 heures [54]. Après la calcination, l'échantillon est refroidi puis broyé [28], ensuite tamisé pour obtenr des particules de taille moyenne 0.4 mm.



Figure. III.7. Calcination du MC dans le four à moufle

Une masse de 1(g) de MC pyrolyse est introduite dans 100 (ml) de solution du BM (5mg/L), et une vitesse d'agitation de 300 (tour/min) après 3 heures La solution est ensuite laissée pour se décanter puis centrifugée pendant 2 minutes Un prelévement est réalisé sur le surnageant contenant le BM est dosée par spectrophotométrie UV visible [80]. Les résultats sont présentés dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Rendement d'adsorption du BM par le MC thermiquement traité.

Temps(h)	(D.O) nm	R%
t =0	1.035	87.72
t =3	0.127	

les resultas dans le **Tableau III.8** obtenus par le traitement thermique (pyrolyse) montrent que le MC conserve sa capacité d'adsorption et qu'elle n'est pas amélioré par le traitement à la chaleur. Ceci montre sa stabilité thermique qui pourrait etre parmi les critères de choix comme adsorbant ou comme support de catalyseur.

En conclusion, les différents types de traitement, chimique, thermique ou par microondes, n'améliorent pas la capacité d'adsorpion du MC brut sous les conditions de l'expérience.

Donc, afin de rentabiliser energétiquement et économiquement le procédé d'adsorption par le MC, la forme brute (lavée et séchée à l'étuve) a été choisie pour le reste de l'étude et pour usage pratique, vu que le rendement maximal a été obtenu en utilisant le MC brut.

III.4. L'effet de pH sur la capacité d'adsorption du MC brut :

En utilisant des solutions tampons de pH [2, 6, 7,9], des essais d'adsorption en batch du BM par le MC brut ont été réalisés à température ambiante T=22°C. Dans des recipients de 250mL, contenant 100 mL de solution tampon , on introduit 0.5 ml de BM (1g/L) et 0.2g de MC brut sec. Le mélange est maintenu sous agitation 300tr/min pendant 3 h. La phase solide est séparée par centrifugation pendant 2 minutes 4000tr /min et l'absorbance finale est mesurée à λ=644 nm.

Les résultats de l'effet de pH sur le rendement d'adsorption sont présentés sur le tableau III .9

Tableau III.9. Effet de pH initial sur le rendement d'adsorption du BM par le MC brut

pH	**2**	**6**	**7**	**9**
R%	**89.95**	**92.01**	**92.46**	**91.65**

L'optimisation de pH a été réalisée par l'examen de la variation de la capacité de rétention du BM et par le MC en fonction du pH de la solution allant de 2 à 9. Les résultats montrent que pour la gamme étudiée, l'effet de variation de pH initial a peu d'effet sur la capacité d'adsorption du BM sur le MC brut. Ceci peut s'expliquer par la nature des liaisons impliquées et qui ne sont pas affectées par les charges de l'adsorbant et de l'adsorbat. Un pH optimal de 7 sera donc fixé pour le reste de l'étude.

III.5. Cinétique d'adsorption du BM sur le MC brut

III.5.1. Etude expérimentale :

Une masse de 0.2 (g) de MC brut est introduite dans 100 (ml) de solution du bleu de méthylène à différentes concentrations initiales dans la gamme 10 à 50 (mg/l). Le pH des suspensions est maintenu à 7 à une température de 25°C et une vitesse d'agitation de 300 (tour/min). Des prelevements d'aliquots de 4 mL ont été réalisés toutes les 5minutes. Après

separation du MC, le BM résiduel est dosépar UV visible. L'expérience est menée pendant 40minutes.

La quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant est donnée par l'équation suivant [81] :

$$q_{e=} \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \qquad q_{t=} \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \qquad \textbf{III.3}$$

qe : La quantité de soluté adsorbée (mg. g-1) ;

qe : La quantité de soluté adsorbée à l'instant (mg.g^{-1})

qm : La quantité maximale de soluté adsorbée (mg. g^{-1}) ;

V : Volume de solution (L) ;

Ce : Concentration massique de soluté à l'equilibre (mg/L) ;

C0 : Concentration massique initiale de soluté (mg./L) ;

m : Masse d'adsorbant utilisé (g).

La Figure III.8 représente les résultats du suivi de la cinétique d'adsorption du BM sur le MC brut à pH 7 et température ambiante.

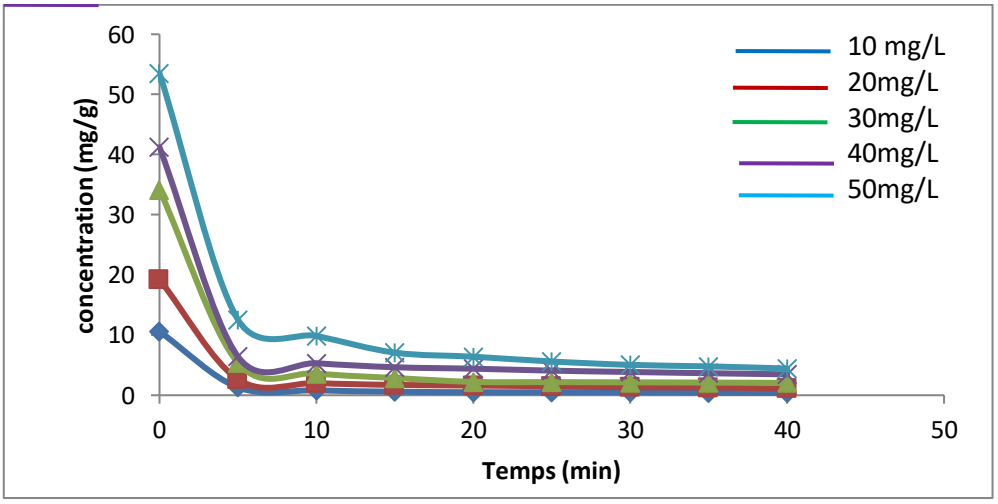


Figure III.8: Cinétique d'adsorption du BM par le MC brut (pH7, T° ambiante, 0.2g de MC)

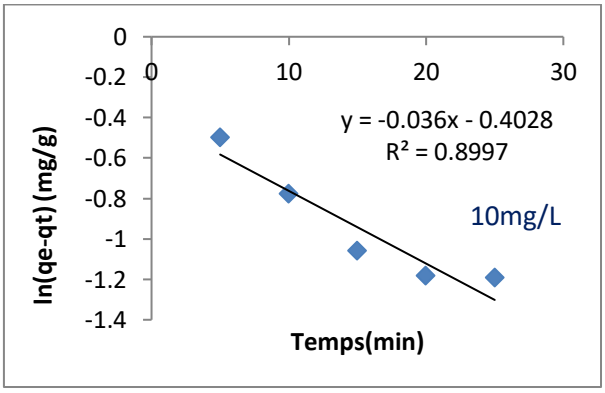
Figure III.8 montre que le phénomène d'adsorption du BM est rapide. Plus de 80% du BM est éliminé dès les premières 5 minutes quelque soit la concentration initiale. Ce qui montre une bonne affinité avec l'adsorbant sous les conditions données. Au-delà de 10 minutes l'équilibre est atteint suite à la saturation des sites. La variation du degré d'adsorption peut

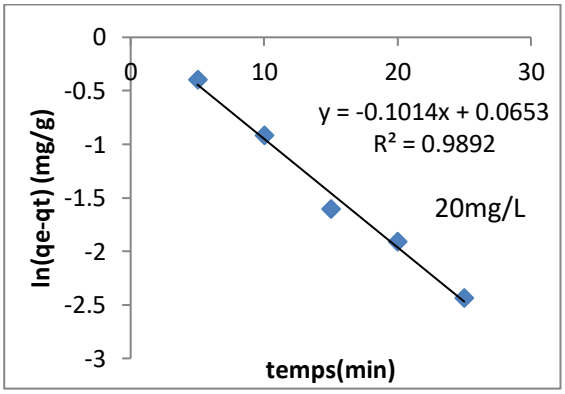
être due au fait qu'au départ, tous les sites sur la surface du l'adsorbant sont vides et la concentration de soluté était relativement élevée [82].

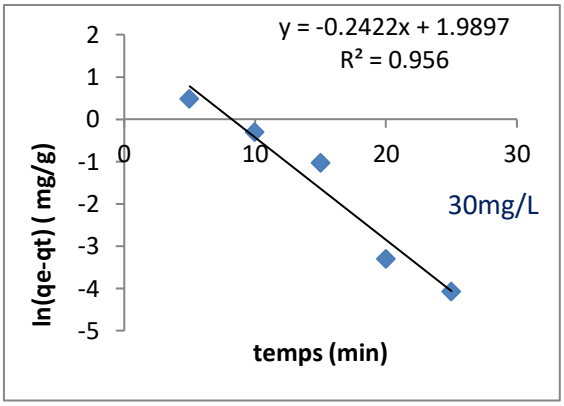
La capacité d'adsorption du BM varie entre 5 et 24 mg/g de MC pour des concentrations variant entre 10 et 50 mg/L respectivement., Les résultats de La capacité d'adsorption t avec des recherches bibliographiques précédentes. L'adsorption du BM sur le marc de café trairé thèrmique à été 360 mg/g [34].L'adsorption de BM sur le marc de café non traiter à été 104.5 mg/g[83].

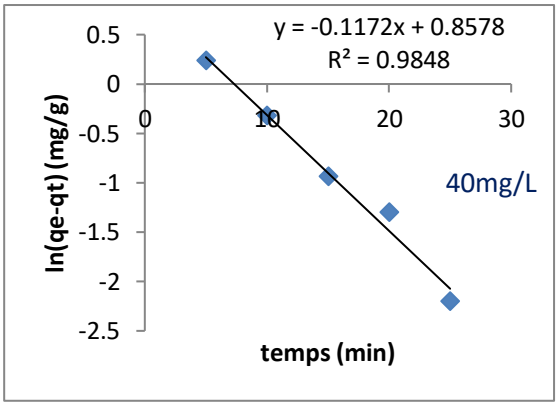
III.5.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM sur MC

La modélisation cinétique a été réalisée selon les trois modèles : pseudo(premier ordre ; second ordre et le modèle de diffusion. Les résultats sont illustrés sur les figures III.09 ; 10 et 11.









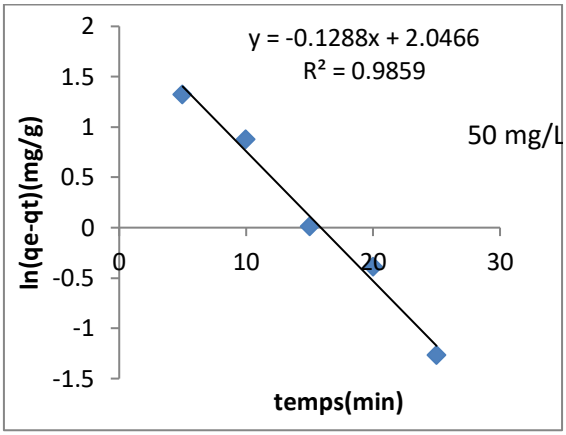
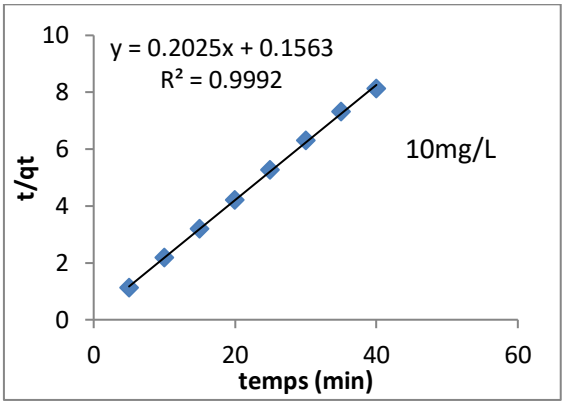
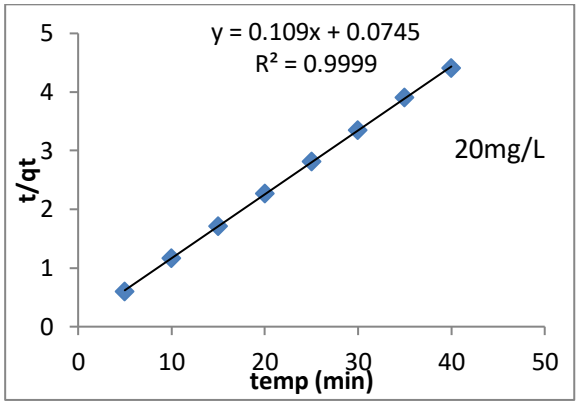
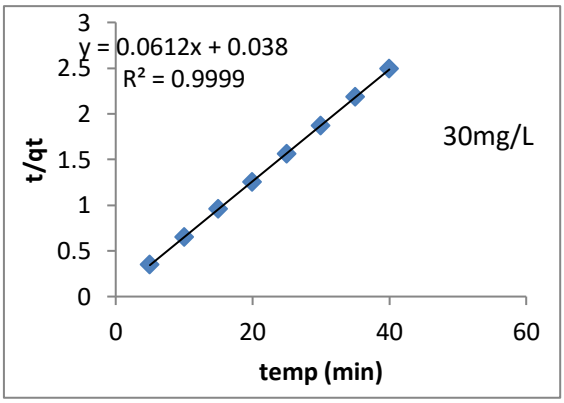
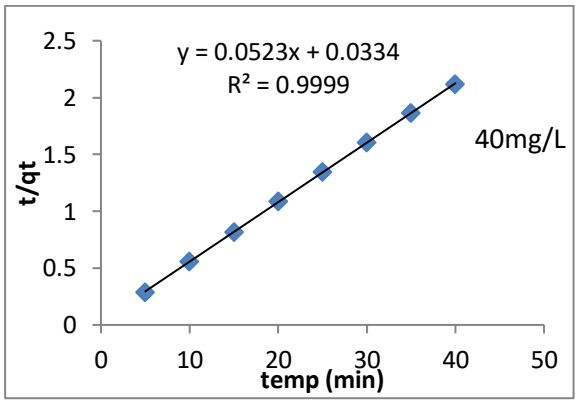


Figure III.09: Représentation de la cinétique d'adsorption du B M par le MC brut par le modèle cinétique du pseudo premier ordre









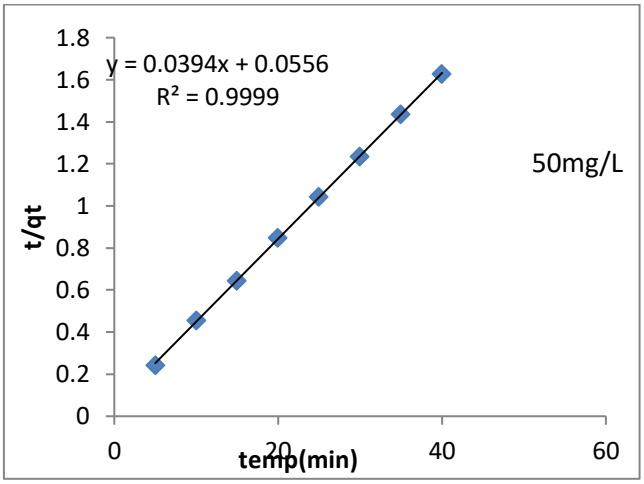
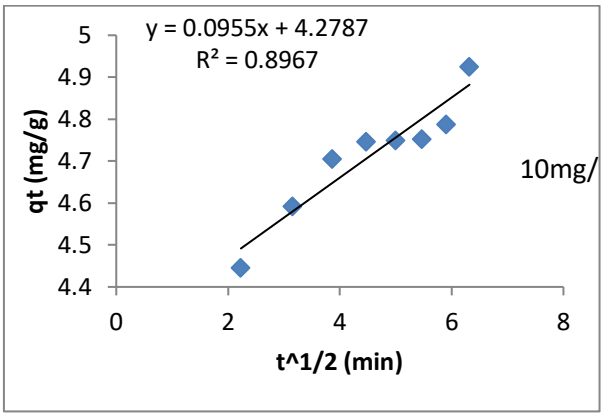
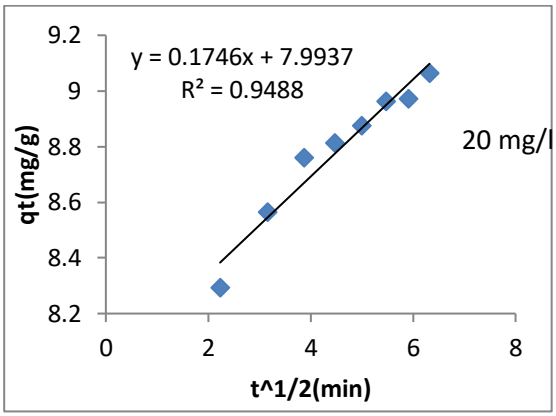
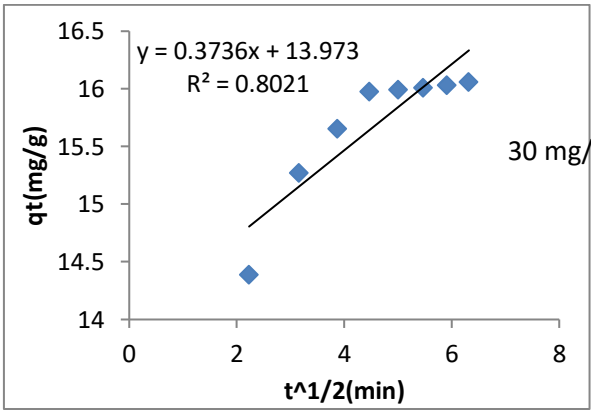
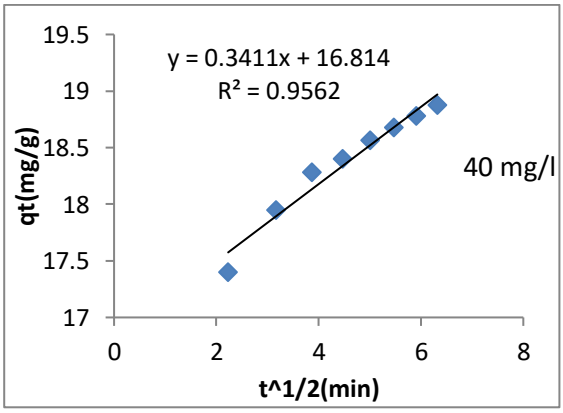


Figure III.10 : Représentation de la cinétique d'adsorption du B M par le MC brut par le modèle du pseudo second ordre.









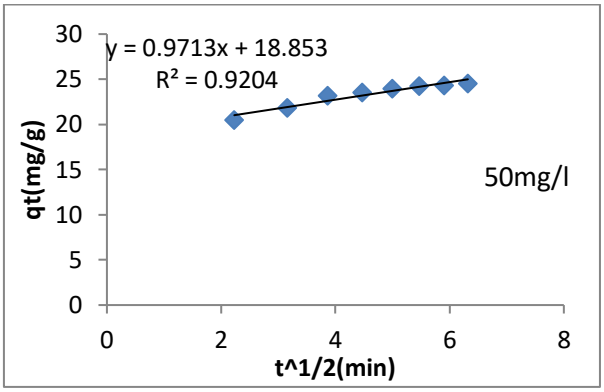


Figure III.11: Représentation de la cinétique d'adsorption du B M par le MC brut par le modèle de diffusion intra-particulaire.

Le calcul des paramètres des modèles est illustré sur le tableau III.10

Tableau III.10 : Paramètres des modèles cinétiques et capacités d'adsorption maximales du BM sur le MC brut

Modèle	**Paramètre**	**Concentration de BM (mg/L)**				
		10	20	30	40	50
Pseudo 1ere ordre	R^2	0.899	0.989	0.956	0.984	0.985
	K_1 (min^{-1})	0.036	0.101	0.242	0.117	0.128
	Qe.exp (mg/g)	5.053	8.963	16.012	18.677	24.242
	Qe.cal(mg/g)	0.668	1.067	7.308	2.356	7.736
Pseudo 2ème ordre	R^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
	K_2(g/mg.min)	0.251	0.168	0.102	0.086	0.041
	Qe.cal(mg/g)	4.950	9.174	16.393	19.230	25.649
	Qe.exp(mg/g	5.053	8.963	16.012	18.677	24.242
Diffusion intra-particulaire	R^2	0.896	0.948	0.802	0.956	0.920
	Kp	0.095	0.174	0.373	0.341	0.971
	Li	4.278	7.993	13.97	16.81	18.85

D'après les résultats du tableau 10 et des figures ,09 10 et 121 , les valeurs des coefficients de corrélations du modèle cinétique de pseudo second ordre sont très porche de 1 par rapport aux autres modèles. Aussi, les valeurs des quantités adsorbées Qe.cal calculées par ce modèle sont comparables à celles expérimentales Qe.exp. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour l'adsorbat étudié Les valeurs de constante cinétique K2 montrent que la rétention du BM par le MC est assez rapide.

Les résultats d'analyse cinétique sont en accord avec des recherches bibliographiques précédentes. L'adsorption du BM sur le marc de café non traité [83], et par activation chimique [34].L'adsorption du pesticide paraquat sur MC [83], et l'adsorption du phénol sur le marc du café activé par micro-ondes.[85]. suivent également un modèle cinétique de second ordre

III.6. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption de l'adsorbats (BM) sur l'adsorbant (MC) et le type de mécanisme d'adsorption. Pour cela notre étude est réalisée à différentes concentrations initiales de 10 à 50 mg/L pour BM pendant 40 min d'agitation à pH 7 et à température 25°C. La figure III. 13 représente la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration d'équilibre Qe = f(Ce). Ces isothermes sont de type **II** [24,25].

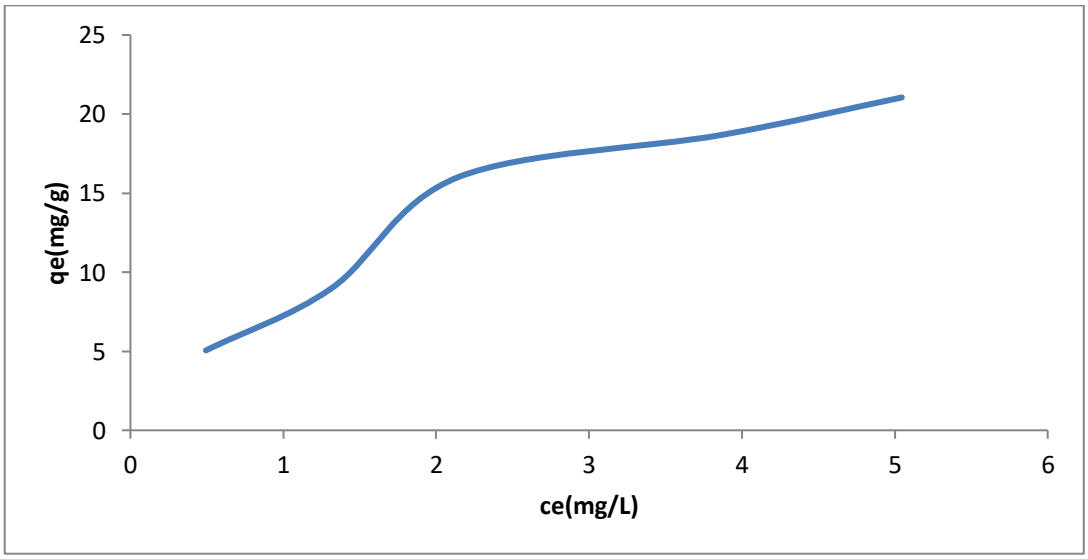


Figure III.12 : Isothermes expérimentales d'adsorption du BM sur MC brut à pH=7 et à 25°C, v=300 tr/min,V=100ml .

A) Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin

Afin de déterminer le modèle d'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le marc de café, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de. Langmuir, Freundlich, det Temkin. Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes. Les figures III.1 III.2 représentés les courbes linières de ces modèles d'isothermes.

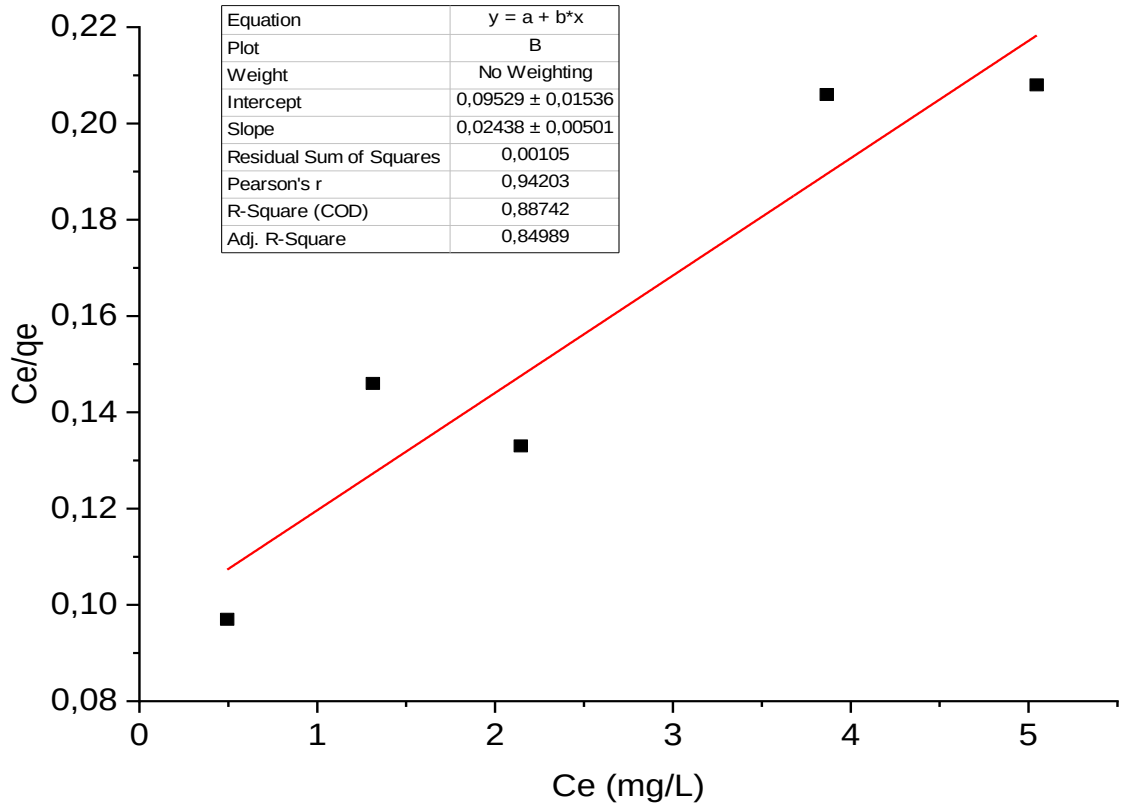


Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du BM sur MC brut selon le modèle de Langmuir 1 linéarisé

(T°= ambiante 22°C±2°C ; pH7)

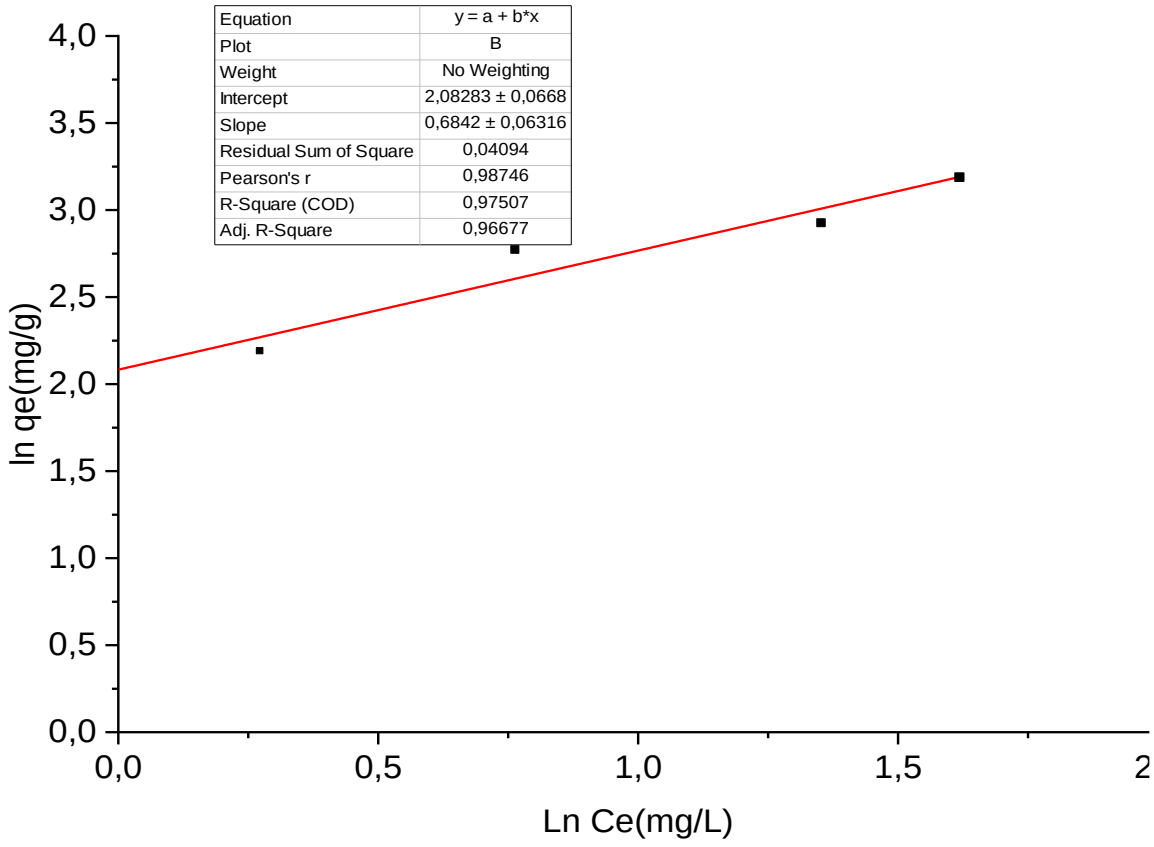


Figure III.14: Isotherme d'adsorption du BM sur MC brut selon le modèle de Freundlich linéarisé.

(T°= ambiante 22°C±2°C ; pH7)

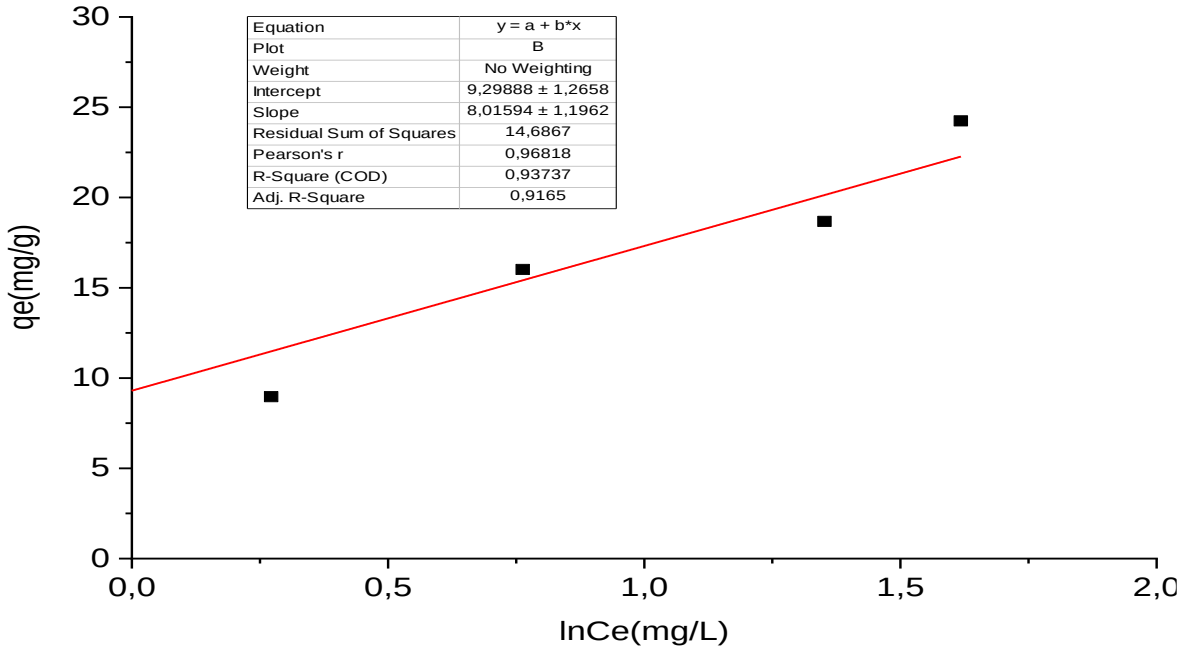


Figure III.15 : Isotherme d'adsorption du BM sur MC brut selon le modèle de Temkin linéarisé.

(T°= ambiante 22°C±2°C ; pH7)

Ce tableau III.11: représente les paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin, le rendement d'adsorption à faible et forte concentration, le coefficient de corrélation (R^2) pour le MC.

Tableau III.11: Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin.

Isothermes	Paramètres	MC
Langmuir	R^2	0.88
	K_L(l/mg)	0.250
	Q_m(mg/g)	41.66
	R_L	0.444
Freundlich	R^2	0.970
	K_F	8.020
	n_F	1.461
Temkin	R^2	0.93
	K_T	3.190
	B (j/mol)	8.015

Les valeurs des constantes de chaque modèle (tableau 11), indiquent que le modèle de Freundlich représente parfaitement le processus d'adsorption du MB sur MC brut, avec des valeurs de coefficient de corrélation proche de l'unité (0,97).

La valeur de l'exposant 1/n est inférieure à l'unité, elle est de 0,684. D'après la classification proposée par Gilles et al. [86], l'isotherme obtenue pour notre adsorbant est de type II (1/n<1). Par ailleurs, la constante KF traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide [87]. La valeur de KF est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbé. Autrement dit, plus la valeur de KF est élevée plus la quantité retenue est importante [4].

Les résultats d'analyse isotherme sont en accord avec des recherches bibliographiques précédentes. L'adsorption du BM sur le marc de préparer par activation de H3PO4 [57], et préparer par l'activation chimique (ZnCl2, KOH , NaHCO3)[85]. l'adsorption du phénol sur le marc du café activé par micro-ondes[83].suivent également le modèle de langmuir.

B) Estimation de la surface spécifique

Après le traçage des courbes des isothermes, on a conclu la valeur de capacité maximale qm (mg. g-1) qui a été adsorbé par le MC. Cette dernière (qm) permet de l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule bleu de méthylène (BM) à partir de l'équation suivante [88] :

$$S_{BM}=\frac{(qm \times a_{BM} \times N_A \times 10^{-20})}{M_{MB}} \qquad \textbf{III.4}$$

là où

S_{BM} : est la superficie apparente m^2/g;

qm : est la quantité de bleu de méthylène adsorbée à la couche unitaire des sorbants en mg/g

a_{BM} : est la superficie occupée par une molécule de bleu de méthylène =197.2 Å ² (Graham, 1955) ;

N_A : est le nombre d'Avogadro = 6.02 x10^{23} mol^{-1} ;

M_{MB} : est la masse moléculaire du bleu de méthylène = 373.9 g/mol ;

Tableau III.12. Comparaison des surfaces spécifiques du MC brut (eq. III.4) avec d'autres adsorbants

Echantillon	**S_{BM} m^2/g**	**References**
MC non traité	132.27	Ce travail
MC traiter par KOH et carbonisation	305.62	[88]
MC préparer par activation thermochimique	925 (BET)	[34]

On remarque que la valeur de la surface spécifique du MC dans tous les cas est déferent . Néanmoins, le traitement par voie thermochimique est assez couteux et parfois techniquement difficile.[87.34] .

III.7. Adsorption sur lit fixe

Des essais en continu ont été menés sur une colonne en verre à lit fixe garnie de MC brut, ayant un diamètre D= 1.5cm et une longueur L= 42 cm. La hauteur du lit a été choisie H = 15 cm [83] (voir dispositif sur la figure III.17

La solution de BM est introduitedans la colonne à l'aide d'une pompe peristaltique à un débit approximatif 100mL/h [83]. Le pH de la solution était maintenu constant (7) et les expériences étaient menées sous température ambiante (22-25°C).

Pour déterminer l'efficacité d'adsorption exprimée en rendement, la concentration du MB dans l'effluent sortant de la colonne était mesurée. Des échantillons à la sortie ont été prélevés chaque 2 min et la concentration en BM résiduel était estimée par UV-vis à λ 664 nm.

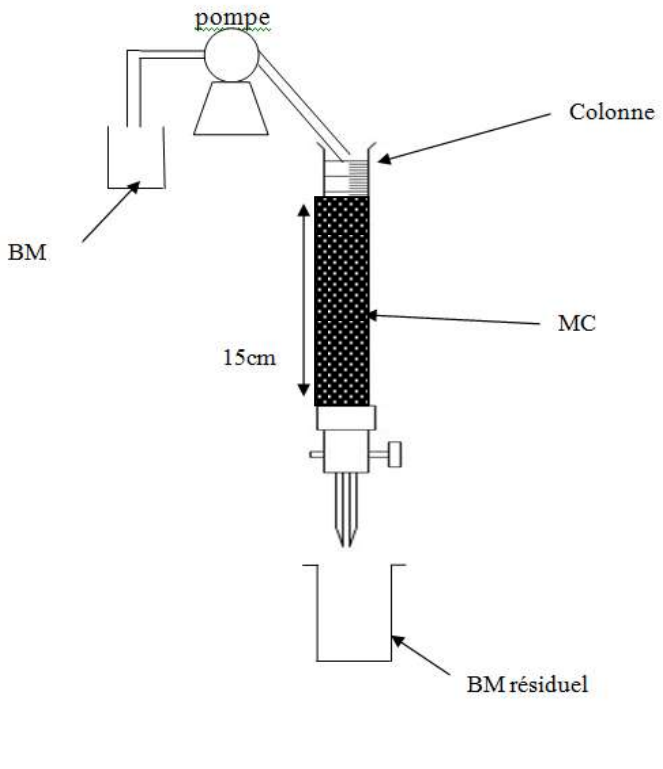


Figure III.16: Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption sur colonne à lit fixe de MC. Hauteur de la colonne=15 cm, diamètre interne=1,5 cm et débit=1.5 mL/min.

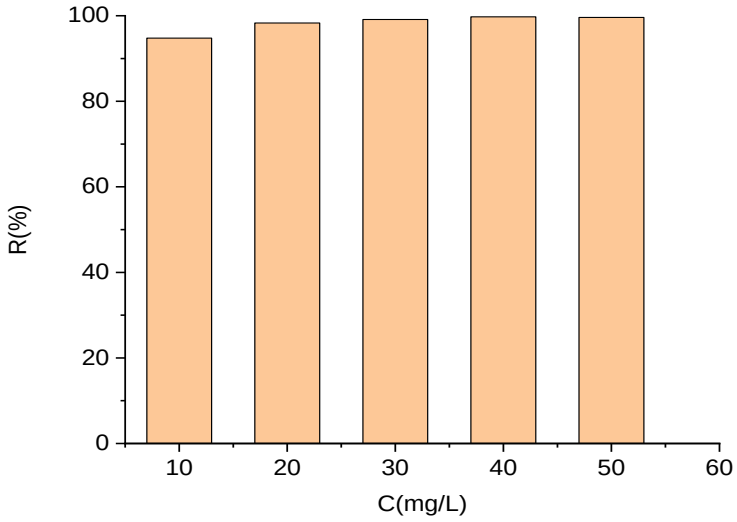


Figure III.17 : Rendement d'élimination du BM sur lit fixe de MC en fonction de la concentration initiale

H=15cm, Q=1.5 ml/min, C=10-50 mg/l,T=25°C,pH=7 ; volume traité 100mL

La figure III.17 illustre que le rendement d'élimination du BM par le MC n'est pas affecté par la variation de la concentration du BM dans l'alimentation. Plus de 97% du BM est adsorbé sosu les conditions de l'expérience.

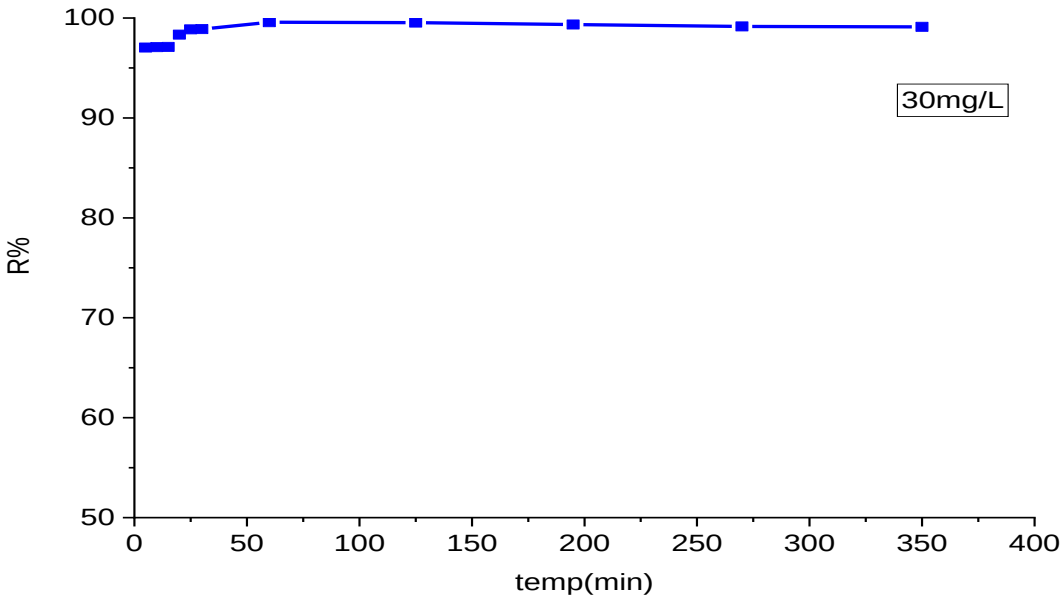


Figure III.18. Le rendement en fonction de temps l'effluent pour H=15cm, Q=1.5 ml/min,

C=30mg/L,T=25°C,pH=7

La figure **III.18** montre que l'état stationnaire est atteint assez rapidement sous les conditions données, donc le rendement d'élimination reste stable pour une durée de traitement de 6 heures.

A noter que la granulométrie du MC a été changée (≥ 0.4 mm) de façon à diminuer l'effet de colmatage du suppor

Conclusion Générale

Le but de notre travail était la valorisation du marc de café pour l'adsorption d'un polluant organique. L'adsorbat modèle choisi était le bleu de méthylène (BM). Ce travail a été étudié en particulier l'influence de certains paramètres tels que la qualité de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale du soluté,.

Le Marc de café (MC) obtenu comme déchet commercial a été utilisé dans cette étude a été partiellement caractérisé. Par la suite, une étude comparative préliminaire a été menée pour justifier le choix de la forme de MC qui sera adéquate pour l'étude. En effet, la capacité d'adsorption du BM par le MC brut, sous conditions fixes de température et de pH, s'est avérée relativement plus importante que celle des MC chimiquement, physiquement ou thermiquement traités. Ce qui justifie le choix pour le reste de l'étude et qui est aussi motivé par des considérations technico-économiques.

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge indique une présence de groupements actifs dans le processus d'adsorption tels que O-H, C-H, C=O, C=C,-CN et C-C.

L'effet de variation du pH initial sur l'adsorption du BM par le MC brut n'était pas significatif, ce qui a entrainé le choix du pH neutre comme pH optimal.

L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption du BM par le MC brut était très rapide et que l'équilibre est atteint au bout de 5 à 30 min en fonction de la concentration initiale.

L'augmentation de la concentration du colorant (BM) de 10 à 50 mg/L entraine une

augmentation de la capacité de l'adsorption de 5 à 24.112 mg/g respectivement.

La modélisation de la cinétique d'adsorption pour le colorant (BM) a révélée sa conformité avec le modèle Pseudo 2ème ordre .

Les isothermes d'adsorption de colorant (BM) sur le marc de café est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich. La surface spécifique du MC brut était estimée à 132.27 m^2/g …….

Les essais sur montage de laboratoire ont montré que l'adsorption sur lit fixe de MC est faisable avec un rendement dépassant 97% A différentes concentrations. La stabilité de fonctionnement a été aussi vérifiée.

Après cette étude, nous pouvons juger que le marc de café peut être valorisé comme adsorbant bon marché qui possède des caractéristiques intéressantes pour sa mise en œuvre dans l'élimination des colorants des effluents industriels.

En perspectives de cette étude nous pouvons proposer :

- Mener des essais d'activation par traitement thermochimique du MC
- Etudier l'effet de la température et de l'agitation sur la capacité d'adsorption.
- Etudier l'effet de la granulométrie sur l'adsorption.
- Réaliser des études sur l'adsorption d'autres colorants ou d'autres molécules organiques ou des métaux lourds.
- Réaliser une étude sur le MC dans les traitements des eaux usées ou potable.
- Déterminer les paramètres diffusionels qui permettront un calcul plus rigoureux du lit fixe et une meilleure compréhension des phénomènes associés à l'adsorption.

[1] : Benarima. AH.et. Kouadri Moulay.R : « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs. » Mémoire master de Génie des Procédés université Ouargla 07/06/2017.

[2] : Maiza. H : « Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. » Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, (2009), p. 4, 6, 17, 18.

[3] : Douglas Ruthven.M : «Adsorption ». Encyclopédie de technologie chimique Kirk-Othmer, 1991.

[4] : Bouziane. N. : « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole Par voie photochimique et par adsorption sur La bentonite et le charbon actif en poudre. »Mémoire magister en chimie université Constantine le 30 mai 2007.

[5]: Seniunait. J, Vaiškunait .R ,Bolutien .V.: "Coffee grounds as an adsorbent for copper and lead removal form aqueous solutions." Vilnius Gediminas Technical University, Faculty of Environmental Engineering, Department of Environmental Protection,
Saul_tekio al. 11, 10223 Vilnius, Lithuania.

[6] : Aziri .S.: " étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou, (2012), p. 12, 16, 17, 18, 20.

[7] : Sedira.N : " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013).

[8] : Guesmia.S. : « l'adsorption des colorants (bleu de Méthylène et chrome iii) sur la bentonite. » Mémoire de Master en Génie des Procédés université Biskra Juin 2015.

[9] : Moulay- Babaa.R. : « Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois. » Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux le 07 Décembre 2004 .

[10] : Benamraoui .F. :«Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture » 2014.

[11] : Cherraye. R. : « Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant). » 2011/2012.

[12] : Bouaziz. A.: « Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin » 2009.

[13] : Hoa P. N., Rio.S., Faur. C., Le Coq. L., Le Cloirec. P., Nguyen. T. H.: « Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, carbon vol ». 44, pp. 2569-2577, 2006.

[14]: Nasuha .NHameed. B.H : " Adsorption of methylene blue from aqueus solution onto

NaOH-modified rejected tea". Chem. Eng. J. 166 (2011) 783-786.

[15] : Serraye .L. Et M.A. Souigat : « Étude Comparative de la Capacité Adsorbant de Deux types de Charbon Actif à Partir des Fibres de Palmier Dattier », Mémoire de Master de Génie chimique, université kasdi merbah ouargla, 07/06/2017.

[16] : Belkbir .Z : « valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives », Mémoire de Magister , universite M'HAMED BOUGARA BOUMERDES, P 27-28, (2007).

[17]: Ofomaja. A. E:" Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm

Kernel fibre : effect of fibre dose. Biochem". Eng. J. 40 (2008) 8-18.

[18]: Luna M.D.G., Edgar.E.D., Genuino D.A.F., Futalan C.M., Wan M-W." Adsorption ofEriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chimical Engineers 44 (2013) 646-653.

[19]: Yu. L.Y-M Luo:" The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem

artichoke stalk-based mesoporous activated carbon". J. of Environmental chemical Engineering 2 (2014) 220-229.

[20] : Kanouri. R.,Labide. A : « Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia », Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.

[21] : Manole Creangã.C. : « Procédé Ad-Ox D'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007, p. 10,11 .

[22] : Mohammed.M., SLASLI.A. :« Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. »Thèse de Docteur Sciences Chimie-Physique. Université de Neuchâtel .3 décembre 2002.

[23] : Babakhouya. N : « Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants Naturels », Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdès, 2009-2010.

[24]: Stoeckli F, Currit L. A. Laederach, T. A. Centeno; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* ; 90 , 3689, (1994).

[25]: Carrasco-Marin. F. A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno-Castilla *J. Chem. Soc. Faraday Trans*; 93, 2211, (1997).

[26] : Chitour.C : « Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.

[27] : Daoud. T : « Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «

La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.

[28] : Benmeziane. K., Lehllali. S. : « Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes », Mémoire de fin de cycle Génie des Procédés de l'environnement, Université A.MIRA-BEJAIA ,03 juillet 2017.

[29]: Weber.W. J, Mc Ginley R. M. And Katz L.E.*J.* Water. Research. 25, 499-528, (1991).

[30]: Amra. S. Houari. S. : « Adsorption du Noir Eriochrome T sur le marc de café non traité » , Mémoire de Master en Chimie Université A. MIRA – Bejaïa, 25/06/2015.

[31] : Bouziane. N. : « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole Par voie photochimique et par adsorption sur La bentonite et le charbon actif en poudre. »Mémoire magister en chimie université Constantine le 30 mai 2007.

[32] : Amra. S., Houari. S. : « Adsorption du Noir Eriochrome T sur le marc de café non traité » , Mémoire de Master en Chimie Université A. MIRA – Bejaïa, 25/06/2015.

[33] : Guechi. .E : « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériauxsorbants non conventionnels et à faible coût'. Thèse de doctorat en *Génie Chimique* chimie.Faculté des Sciences de l'Ingénieur Département de Génie des Procédés. Université Badji Mokhtar– Annaba; (2010).

[34] : Reffas. A : « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et Bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du Marc de café. »Thèse doctorat en génie de l'environnement université Constantine le 05 /12 /2010.

[35] : Coulibaly.S.L : 'Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers'; Thèse de doctorat en Chimie Appliquée Chimie des Substances Naturelles; Université de Lorraine; (2014).

[36] : Kumar. D.B. et Kacha. S. : ' Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un Colorant basique sur la sciure de bois'; R. s. E; J. Wat. Scienc; 24 (2011) 131-144.

[37]: Chakravorti. R.: " Pore and solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers ", (1874).

[38] : Ming Sun.L, BARON.G: " Adsorption Procédés et applications **"** Expert Groupe, Direction Ingénierie – Air Liquide Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie, Professeur au Département de Génie Chimique de la Vrije Universiteit Brussel (VUB), Belgique. Doc. J 2 731.

[39] : Chawki. D : « Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles », Thèse du doctorat en sciences en chimie industrielle 10/04/2014.

[40] : Habibi. A. Hamidi. Z. : « Elaboration de charbons actifs modifiés par des liquides ioniques, Etude des propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques' ; 2017/2018.

[41] : Omlin, L. Chesaux : « Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour L'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines'; Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne Suisse; (2010).

[42] : Kania. N. : « Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. » Thèse docteur en chimie organique et macromoléculaire l'université d'Artois. Le 22 avril 2010.

[43]: Menéndez-Díaz.A. Martín-Gullón.I." Interface Science and Technology, vol. 7, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Edited by Teresa J. Bandosz The City College of New York, USA, p. 572.

[44]: Chowdhury.A. & Thynell.S. T.: "Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of imidazolium-based ionic liquids. ThermochimicaActa, 443(2), 159-172. (2006).

[45]: Katsyuba S. A., ZverevaVidiš.E. E., & Dyson.P. J. A:" Application of densityfunctional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids. TheJournal of Physical Chemistry A, 111(2), 352-370 (2007).

[46] : Hamouma. O., S. Saoudi; 'adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié'; Mémoire Master en Chimie Analyse; Bejaïa; (2013).

[47] : Bouziane. N. : 'Elimination du 2-mercapto benzothiazole par voie photochimique et par sur la bentonite et le charbon actif en poudre'; mémoire de magister en chimie département de chimie; Université Mentouri de Constantine; (2007).

[48]: Gupta, Suhas. V.K.:"Application of low-cost adsorbents for dye removal'; A review'; J.Environm. Manag; 90(2009).

[49] : Kadouche. S. :Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux'; Thèse de doctoraten chimie appliquée; Département de chimie; Université Mouloud Mammeri TiziOuzou; (2013) 150.

[50]: Rinaudo. M.;'Chitin and chitosan: "Properties and applications'; Prog. Polym. Sci; 31(2006) 603–632.

[51]: Crini. G., M Badot. P., E.Guibal: 'Chitine et chitosane Ed Press, Univ Franche courté; (2009).

[52]: Gabriela Huamán .P, Luciana Maria S ,de Mesquita. M, Leonardo. T, Gustavo .A, Saavedra; P: "Biosorption of cadmium by green coconut" shell powder, Minerals Engineering 19, 380–387 (2006).

[53] : Khalfaoui.A : « Épouse DERBAL ''Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane''2012.

[54] : Mariana. M. et al 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 358 012027 " Uilization of Activated Carbon Prepared from Aceh Coffee Grounds as Bio-sorbent for Treatment of Fertilizer Industrial Waste Water " 18/02/2019.

[55]: Javier Sánchez. A.: " Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation " Master Thesis in Chemical Engineering Stockholm, Sweden, March 2011.

[56]: Franca.A.S., Oliveira .L. S., M. E. Ferreira: 'Kinetics and equilibrium studies of Méthyléne blue adsorption by spent coffee grounds'; Desalination; 249(2009) 267–272.

[57]: Reffas. A. Bernardet V., B. David, L. Reinert, M.L. Bencheikh, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux; 'Carbons prepared from coffee grounds by H3PO4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL'; Journal of Hazardous Materials; 175(2010) 779–788.

[58] : Cruz.R., Cardoso.M.M. Fernandes.L., et M. Oliveira,. (2009). Espresso Coffee Residues: A Valuable Source of Unrestricted Compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 60, p. 7777-7784. . http://pubs.acs.org/journal/jafcau (Page consultée le 6 juin 2015).

[59]: Chen.K.I,. Lo Y.C, C.W.Liu, C.C. Chou, et K.C. Cheng, (2013) Enrichment of two isoflavone aglycones in black soymilk by using spent coffee grounds as an immobiliser for bglucosidase. *Food Chemistry*, vol. 139, p. 79-85.

[60] : Carassou. F. : « une récupération spécifique du marc de café aurait-elle une plus-value pour la communauté cas de l'île de Montréal. » maîtrise en environnement université de Sherbrooke.» Septembre 2015.

[61] : Shen. K., et Gondal. M.A., (2013) Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *Journal of Saudi Chemical Society*. www.sciencedirect.com (Page consultée le 12 juin 2015).

[62] : Silva .M.A,. Nebra. S.A, Machado, et Sanchez. M.J.M, C.G. (2012) The use of biomass residues in the brazilian soluble coffee industry. *Biomass and bioenergy*, vol. 14, p. 457-467. http://www.journals.elsevier.com/biomass-and-bioenergy/(Page consultée le 6 juin 2015).

[63]: Limousy. L. eguirim.M. Dutournié. P. Kraiem.N. M. Lajili, et R. Said, (2013) Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. Fuel, vol. 107, p. 323-329

[64]: Ballesteros. L.F., Teixeira.J.A., et S.I.Mussatto,:"Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol*, vol. 7, p. 3493-3503. (2010).

[65] : Melo. M.M.R, Barbosa. H.M.A,Passos. C.P., et Silva. C.M., (2014) Supercritical fluid extraction of spent coffee grounds: Measurement ofextraction curves, oil characterization and economic analysis. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 86, p. 150-159. www.elsevier.com/locate/supflu (Page consultée le 12 juin 2015).

[66]: Vega. R.C., Pina. G.L., Castaneda. H.A.V., et D. Oomah, (2015) Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Food Science and Technology*, vol. 45, p. 24-36. http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.012 (Page consultée le 12 juin 2015).

[67]: Kanchalar Keeratirawee:" Coffee Residue-Based Adsorbent for Ammonia Removal from Aqueous Solution''International Conference on Advances in Agricultural, Biological & Environmental Sciences (AABES-2015) July 22-23, 2015 London(UK)

[68]: Jurgita Seniunait, Rasa Vaiškunait, Violeta Bolutien : « Coffee grounds as an adsorbent for copper and lead removal form aqueous solutions » Vilnius Gediminas Technical University, Faculty of Environmental Engineering, Department of Environmental Protection,

[69]: Wei-Lung Chou and All : " Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds" Department of Safety, Health and Environmental Engineering, Engineering, Hungkuang University, Sha Lu,

[70]: G. Z. Kyza , N. K. Lazaridis and A. Ch. Mitropoulos "Optimization of Batch Conditions and Application to Fixed-Bed Columns for a Sequential Technique of Total Color Removal Using "Greek Coffee" Residues as Materials for Real Dyeing Effluents**"** Journal of Engineering Science and Technology Review 5 (2) (2012) 66 – 75 (Received 6 May 2012; Accepted 20 December 2012).

[71] : Gomez-de la Cruz.F.J. Cruz-Peragon.F. Casanova-Pelaez.P.J., et Palomar-Carnicero. J.M., (2015) A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. *Fuel Processing Technology*, vol. 130, p. 188-196. www.elsevier.com/ locate/fuproc (Page consultée le 6 juin 2015).

[72]: Adi.A.J, et Noor.Z.M. : "(2009) Waste recycling: Utilization of coffee grounds and kitchen waste in vermicomposting. *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 1027-1030. www.elsevier.com/locate/biortech (Page consultée le 12 juin 2015) .

[73] : Leifa,F. Pandey. A., et Soccoli. C.R.:" Production of *Flammulina velutipes* on Coffee Husk and Coffee Spent-ground. *Brazilian archives of biology and technology*, vol. 44, p. 201-212. (2001).

[74]: Sampaio. A., Dragone. G., M. Vilanova, J.M.Oliveira, J.A. Teixeira, et S.I. :"Mussatto, (2013) Production, chemical characterization, and sensory profile of a novel

spirit elaborated from spent coffee ground. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 54, p. 557-563. www.elsevier.com/locate/lwt (Page consultée le 12 juin 2015).

[75] : Amra.S Shouari. S. : « Adsorption du Noir Eriochrome T sur le marc de café non traité » , Mémoire de Master en Chimie Université A. MIRA – Bejaïa, 25/06/2015.

[76]: Siti Syamimie.A :" Malachite Green Adsorption by Spent Coffee Grounds" 1Faculty of Engineering Technology, University Malaysia Perlis, Sungai Chuchuh, 02100 Padang Besar, Perlis, Malaysia 2012

[77]: Nese Ertugay, Emine Malkoc "Adsorption Isotherm, Kinetic,and Thermodynamic Studies for Methylene Blue from Aqueous Solution by Needles of Pinus Sylvestris L" Deparment of Environmental Engineering, Ataturk University, Erzurum, Turkey Accepted: 6 March 2014.

[78]: Chakravorti R, " Pore and solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers ", (1874).

[79]: Cibele C. Alves.O. Adriana Franca.S., and Leandro,Oliveira.S. "Comparison of Microwave Assisted Thermo-Chemical Procedures in the Production of Adsorbents for Wastewater Treatment", International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 6, No. 12, December 2015

[80]: javier sánchez.A. : "Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation " Master Thesis in Chemical Engineering Stockholm, Sweden, March 2011.

[81] : Vargas, Alexandro Mm, et al. "Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (Delonix regia) pods." Journal of environnemental management 92.1 (2011) : p. 178-184.

[82]: Azouaou. N :"adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds:Equilibtium, kinetics and thermodynamics. - 2010.

[83]: Odysseas K : « Fixed-bed-column Studies for Methylene Blue Removal and Recovery by Untreated Coffee Residues "Laboratory of Simulation of Industrial Processes, Department of Industrial Management and Technology, University of Piraeus, Piraeus 18534, Greece, Journal of Environmental Science and Engineering B 5 (2016) 412-418.

[84]: Marija D. Pavlović1, Aneta V. Buntić2, Slavica S. Šiler-Marinković3, Dušan G. Antonović4, Milica D. Milutinović5, Neda R. Radovanović6 and Suzana I. Dimitrijević-Branković7 :" Spent Coffee Grounds as Adsorbents for Pesticide Paraquat Removal from its Aqueous Solutions" International Conference on Civil, Biological and Environmental Engineering (CBEE-2014) Istanbul (Turkey) May 27-28, 2014.

[85]: Messai. I : « Cinétique de l'adsorption en batch du phénol sur marc de café en grain » Mémoire, en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Polytechnique Présenté et soutenue publiquement le (21/06/2017) .

[**86]: Giles C.H., Mc Evant.M., Nakhawas. S.W,and Smith. D.J,Studies in : "**Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of SolidsJ. Chem. Soc. vol. 786, p. 3973- 3990, 1960.

[87] : Monarrez I : « Les pesticides dans les sols, des dispositifs tampon, enherbés et boisés Rôle des matières organiques », Thèse doctorat, institue agronomique Paris-Grignon, 2004.

[88]: ali alnassar.f :" preparation and characterization of activated carbon from coffee wastes" al-imam muhammad ibn saud islamic university college of science department of mathematics. decenbre 2015.