REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES ET

DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de fin de cycle

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Etude de l'adsorption d'un composé pharmaceutique sur marc de café

Réalisé par :

- ✓ **Azzi Meriem Imane**
- ✓ **Aougbi Rim**

Encadré par :

Abouseoud Mahmoud

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

En tout premier lieu, on remercie **ALLAH** , tout puissant, de nous avoir donné la force ,la santé ,la volonté et le courage pour mener à terme notre formation et pouvoir réaliser ce travail de recherche.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au niveau du laboratoire chimie 2 du Hall technologie de l'université Dr Yahia Fares de Médéa , sous la direction du professeur **ABOUSEOUD MAHMOUD** , On le remercie Pour la qualité de son encadrement exceptionnel, Pour sa Patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous remercions également ,les membres du jury de nous avoir fait l'honneur de juger ce mémoire. Veuillez acceptes l'expression de nous vive gratitude.

Merci du fond du cœur aux responsable du hall technologie et membres du Labo chimie 2 pour leur aide, amitié, gentillesse et leur soutien moral.

Enfin, un grand et sincère merci à ceux qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce précieux travail.

Dédicace

En témoignage d'affection, d'amour et de grande reconnaissance, aux êtres les plus chers que j'ai dans la vie

A mon très cher père, Mon plus haut exemple et mon modèle de persévérance pour aller toujours de l'avant et ne jamais baisser les bras. Pour son enseignement continu à m'inculquer les vraies valeurs de la vie et pour ses précieux conseils. J'espère que ce mémoire sera à la hauteur de tes attentes et qu'elle soit l'accomplissement de tous tes efforts.

A ma très chère mère, Pour son affection, sa patience, sa compréhension, sa disponibilité, son écoute permanente et son soutien sans égal dans les moments les plus difficiles de ma vie. Là où je suis arrivée aujourd'hui c'est à vous MES CHERS PARENTS que je le dois, que Dieu vous garde.

À mes frères , Aymen , Akrem ,Salah eddine . Je les remercie d'être à mes côtés , que Dieu vous protège

A ma chère sœur et binôme , Meriem Imane je l'a remercier pour sa présence, gentillesse compréhension , et conseils. Ce que tu as fait dans ma vie n'a pas de prix , je ne pourrais jamais te le payer . Ainsi à sa mère , ma formidable tente avec un très grand cœur , merci pour ton amour , conseils ,et tous les bons moments que nous avons passées ensembles .

À mon marie , Abdelaziz pour son soutien, sa présence et son encouragement qui m'ont permis d'avancer, il m'a été d'une aide précieuse. Un grand Merci.

À toute ma famille, , mes tantes : Fatima , Rabia , Kheira , Fadila mes oncles : Amer , Abdelrahmane

À ma copine : Kenza

À mes enseignants et mes ami(e)s d'étude

À tous ceux que j'aime dans le monde

Rim

Dédicace

Le premier et dernier merci à dieu tout-puissant. Son succès pour moi, m'a fait surmonter les difficultés et continuer à réaliser ce rêve et réussir dans ma vie.

À qui le Dieu Tout-Puissant a placé le ciel sous ses pieds et l'a vénéré dans son cher livre «Ma chère mère bien-aimée». Ma mère , s'est sacrifiée pour moi et m'a donné toute la confiance pour arriver pour ce jour. La prunelle de mes yeux et de mon cœur, que Dieu prolonge sa vie.

Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de mon père disparu trop tôt. . J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme.

A ma chère sœur et binôme , «Rim » Merci de créer des souvenirs , des fous rires , des moments précieux et le plus important d'avoir partagé avec moi les moments les plus difficiles de ce travail . Ainsi qu'un grand remerciement pour sa famille je suis tellement content d'avoir fait leurs connaissance .

À toutes ma famille : mes cousin(e)s, mes tantes et mes oncles

À mes chères copines : Yasmine , Azhar , Karima , Nourhane , Noussaiba

À tous mes collègues d'étude

À tous mes professeurs qui ont été avec moi tout au long de leur carrière académique, je les remercie pour leurs efforts avec nous.

À tous ceux que j'aime dans le monde

Meriem Imane

Résumé

Les substances pharmaceutiques sont produites et consommées en très grande quantité dans le monde et plusieurs voies conduisent à leur rejet dans les eaux, ils sont considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement, ils causent des risques pour l'homme etl'écosystèmes. L'objectif de cette étude est de déterminer le pouvoir adsorbant du marc de café, pour éliminer deux polluants pharmaceutiques (le paracétamol, l'acide salicylique). L'influence de certains paramètres sur l'adsorption des deux molécules sur savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, l'effet du pH de la solution, la concentration initiale.

Le comportement d'adsorption de ces molécules à l'équilibre a été examiné par les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les données d'équilibre étaient beaucoup plus en accord avec le modèle deLangmuir. Les études cinétiques d'adsorption du paracétamol et de l'acide salicylique indiquent bien que le processus est le modèle du pseudo premier ordre décrit bien la cinétique d'adsorption. Le marc de café est un adsorbant efficace dans l'élimination des effluents pharmaceutiques.

Mots clés : Adsorption, effluents pharmaceutiques, marc de café.

Abstract

Pharmaceutical substances are produced and consumed in very large quantities in the world and several routes lead to their release into water, they are considered to be persistent pollutants due to their continuous release into the environment, they cause risks for the man and ecosystems. The objective of this study is to determine the adsorbing power of coffee grounds, to eliminate two pharmaceutical pollutants (paracetamol, salicylic acid). The influence of certain parameters on the adsorption of the two molecules on the adsorbent-adsorbate contact time, the effect of the pH of the solution, the initial concentration.

The adsorption behavior of these molecules at equilibrium was examined by the isothermal models of Langmuir and Freundlich. The equilibrium data was much more in agreement with Langmuir's model. Paracetamol and salicylic acid adsorption kinetics studies clearly indicate that the process is the pseudo first order pattern. Coffee grounds are an effective adsorbent in the elimination of pharmaceutical effluents.

Keywords: Adsorption, pharmaceutical effluents, coffee grounds.

ملخص

يتم إنتاج المواد الصيدلانية واستهلاكها بكميات كبيرة جدا فيالعالم والعديد من الطرق تؤدي إلى تصريفها في المياه، وتعتبرملوثات ثابتة بسبب استمرار إطلاقها في البيئة، وهي تسببالمخاطر على البشر والنظم البيئية. الهدف من هذه الدراسة هو تحديد قوة المواد الماصة من بقايا القهوة، لإزالة اثنين من الملوثات الصيدلانية(الباراسيتامول ، حمض الساليسيليك). تأثير بعض المعلمات على الامتزازاثنين من الجزيئات على معرفة وقت الاتصال,ماصة ،ممتصة، وتأثيرحمضالمحلول، التركيز الأولي.

تم فحص سلوك الامتزاز لهذه الجزيئات في التوازن من قبل نماذج مأخوذة من لانغمييروفراندليش. وكانت بيانات التوازن أكثر انسجاما مع نموذج لانغمير. تشير دراسات الامتزاز الحركي للباراسيتامول ولحمض الساليسيليك إلى أن العملية هي نموذج الطلب الاول الزائف. بقايا القهوة هي مواد ماصة فعالة في القضاء على النفايات السائلة الصيدلانية.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز ، النفايات السائلة الصيدلانية ، بقايا القهوة.

Sommaire

Résumé
Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations
Introduction générale ……..... 1

Chapitre I : Les effluents pharmaceutique

I.1 Introduction ……. 3
I.2 Définition des substrats pharmaceutiques ……... 3
I.3 Les effluents pharmaceutiques …… 3
I.4 Problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques ……..... 4
I.5 Sources des effluents pharmaceutiques ……... 5
I.5.1 Sources diffuses …… 5
I.5.2 Sources ponctuelles …… 5
I.6 L'origine des effluents pharmaceutiques…….. 5
I.6.1 Rejets d'origine domestique ……... 5
I.6.2 Rejets des établissements de soins ……. 6
I.6.3 Rejets d'élevages ……..... 6
I.6.4 Rejets d'origine industrielle ……... 7
I.6.4.1 Industrie chimique fine ……..... 7
I.6.4.2 Industrie pharmaceutique …….. 7
I.7 Impact des effluents pharmaceutiques sur l'environnement ……... 8
I.8 Procédés de traitement des rejets pharmaceutiques ……..... 10
I.8.1 Procédés biologiques …… 10
I.8.1.1 Système aérobie …… 10
I.8.1.2 Système anaérobie ……..... 11
I.8.2 Procédés physiques ……. 11
I.8.3 Procédés chimiques ……... 12
I.8.4 Procédés physico-chimiques …….. 13
I.9. Conclusion …….. 13

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1 Introduction …… 14

II.2 Définition de l'adsorption …….. 14

II.3 Types d'adsorption ……. 15

II.3.1 Physisorption ……. 15

II.3.2 Chimisorption …… 16

II.4 Facteurs influençant sur l'adsorption …… 17

II.4.1 La température …….. 17

II.4.2Nature de l'adsorbât ……... 17

II.4.3 La polarité ……. 18

II.4.4 pH du milieu à traiter ……..... 18

II.4.5 Nature de l'adsorbant …… 18

II.5 Mécanismes d'adsorption ……... 19

II.6 Isotherme d'adsorption ……... 20

II.6.1. Définition de l'isotherme …….. 20

II.6.2 Classification des isothermes d'adsorption ……..... 20

II.6.2.1 Classification de Gilles……. 20

II.6.2.1.1 Classe S …….. 20

II.6.2.1.2 Classe L……... 21

II.6.2.1.3 Classe H……... 21

II.6.2.1.4. Classe C ……. 21

II.6.2.2 Classification de l'I.U.P.A.C ……..... 22

II.6.2.2.1 Type I …….. 22

II.6.2.2.2 Type II…….. 22

II.6.2.2.3 Type III …… 23

II.6.2.2.4 Type IV ……... 23

II.6.2.2.5 Type V ……. 23

II.6.2.2.6 Type VI ……... 23

II.7 Modèles des isothermes…….. 24

II.7.1 Modèle de Freundlich ……... 24

II.7.2. Modèle de Langmuir……. 25

II.7.3 Modèle de Temkin……. 26

II.8 Modélisation des cinétiques d'adsorption…….. 27

II.8.1 Cinétique de premier ordre…… 28
II.8.2 Cinétique de second ordre……. 28
II.9 Thermodynamique d'adsorption …… 29
II.10 Capacité d'Adsorption …….. 29
II.11 Application industrielle de l'adsorption ……... 29
II.12 Adsorbants ……... 30
II.12.1 Définition ……... 30
II.12.2 Types d'adsorbants …….. 30
II.12.2.1 Adsorbant a faible Capacité……..... 30
II.12.2.2 Adsorbants à haute Capacités……..... 30
II.12.2.2.1 Charbons actifs ……..... 30
II.12.2.2.2 Adsorbants minéraux …… 30
II.12.2.3 Biosorbants…….. 31
II.12.2.3.1 Marc de café …….. 32
II.12.2.3.2 Propriétés du marc de café…… 32
II.12.2.3.2.1 Propriétés physiques …… 32
II.12.2.3.2.2 Propriétés chimiques …… 33
II.13 Critère de la bonne qualité de l'adsorbant ……..... 34

Chapitre III : Procédures expérimentales et méthodes d'analyse

III.1 Introduction …….. 35
III.2 Matériels et produits chimiques utilisés ……... 35
III.2.1 Matériels ……. 35
III.2.2 Produits utilisés …….. 35
III.3 Préparation et caractérisation de l'adsorbant (le marc de café) ……... 36
III.3.1 Préparation …….. 36
III.3.2 Caractérisationdu marc de café …….. 36
III.3.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF) …… 37
III.3.2.2 Analyses physico-chimiques ……... 37
III.3.2.2.1 Masse volumique réelle ……. 37
III.3.2.2.2 Masse volumique apparente ……. 38
III.3.2.2.3 Volume poreux total (V.P.T) …… 38
III.3.2.2.4 Taux d'humidité …… 38
III.3.2.2.5 Taux de cendre …….. 39

III.4 Protocol expérimental de l'adsorption des polluants pharmaceutiques ……... 39
III.4.1 Le paracétamol ……. 39
III.4.2 L'acide salicylique ……... 40
III.5 Mesure de la concentration en produit pharmaceutique …….. 41
III.5.1 Préparation des solutions ……. 41
III.5.2 Courbes d'étalonnages des composés étudiés ……. 41
III.5.3 Mesure du pH des solutions préparées ……..... 42
III.6 Tests d'adsorption ……. 42
III.6.1 Influence du pH ……... 42
III.6.2 Influence de la concentration de la suspension du marc de café ……. 42
III.6.3 Influence de la concentration initiale ……... 43

Chapitre IV : Résultats et interprétation

IV.1 Introduction ……. 44
IV.2 Caractérisation de l'adsorbant ……. 44
IV.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF) …… 44
IV.2.2 Caractéristiques physico-chimiques …… 46
IV.3 La courbe d'étalonnage ……..... 47
IV.3.1 Courbe d'étalonnage du paracétamol …….. 47
IV.3.2 Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique ……. 48
IV.4 Influence des paramètres d'adsorption ……. 49
IV.4.1 Influence du pH …….. 49
IV.4.2 Influence de la concentration initiale ……... 50
IV.4.3 Influence de la concentration de la suspension du marc de café ……. 53
IV.5 Etude cinétique de l'adsorption …… 54
IV.5.1 Etude cinétique de l'adsorption du paracétamol …….. 54
IV.5.1.1 Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren) ……. 54
IV.5.1.2 Modèle cinétique de second ordre …….. 56
IV.6 Etude des isothermes d'adsorption …….. 61
IV.6.1 Isotherme de Langmuir …… 61
IV.6.2 Isotherme de Freundlich ……. 63
Conclusion générale …….. 67
Référence bibliographique …… 68

Liste des figures

Chapitre I : Les effluents pharmaceutiques

Figure I.1 : Schéma de circulation de médicaments et de leurs résidus dans l'environnement …….. 4

Figure I.2 : Les différentes sources de contamination par les médicaments ……. 6

Figure I.3 : Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique ……. 7

Figure I.4 : Epuration biologique aérobie …….. 10

Figure I.5 : Epuration biologique anaérobie …….. 11

Figure I.6 : Procédés de traitements physiques …….. 12

Figure I.7 : Procédés d'oxydation (dégradation) des polluants …… 13

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Figure II.1 : Phénomène d'adsorption ……... 14

Figure II.2 : Adsorption physique et chimique …….. 15

Figure II.3 : Schéma de l'adsorption physique …….. 16

Figure II.4 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériaumicroporeux

…… 19

Figure II.5 : Classification des formes d'isothermes par Gilles et al (1974) ……..... 22

Figure II.6 : Différents types d'isothermes d'adsorption de gaz selon l'I.U.P.A.C …….. 24

Figure II.7 : Structure du volume poreux d'un bon adsorbant …….. 27

Figure II.8 : Marc de café …….. 32

Chapitre III : Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

Figure II.1 : Préparation du marc de café …….. 36

Figure III.2 : Structure de paracétamol …… 39

Figure II.3 : Structure de l'acide salicylique ……. 40

Figure III.4 : Matériel utilisé pour les essais d'adsorption de substance pharmaceutique par adsorption sur marc de café ……... 43

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Figure IV : Spectre Infrarouge du marc de café …… 44
Figure IV.2 : Valeur de la langeur d'onde maximale du paracétamol ……... 47
Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du paracétamol à λ=288 nm ……... 47
Figure IV.4 : Valeur de la langeur d'onde maximale de l'acide salicylique ……. 48
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique à λ=295.5 nm …….. 48
Figure IV.6 : Effet du ph pour le paracétamol ……... 49
Figure IV.7 : Effet de ph pour l'acide salicylique ……. 49
Figure IV.8 : Evolution de la quantité de paracétamol adsorbée par le MC en fonction du temps de contact ……. 50
Figure IV.9 : Evolution de la quantité de l'AS adsorbée par le MC en fonction du temps de contact …….. 51
Figure IV.10 : Influence de la concentration initiale en paracétamol surla quantité fixée à l'équilibre ……... 52
Figure IV.11 : Influence de la concentration initiale en AS sur la quantité fixée à l'équilibre …… 52
Figure IV.12: Effet de la masse de MCsur le tauxd'élimination du paracétamol …… 53
Figure IV.13 : Effet de la masse de MC, sur le taux d'élimination de l'AS …….. 54
Figure IV.14: Résultats de la linéarisation du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du paracétamol par le marc de café ……. 55
Figure IV.15 : Résultats de la linéarisation du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'acide salicylique par le marc de café ……... 56
Figure IV.16 : Résultats de la linéarisation du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du paracétamol par le marc de café ……. 57
Figure IV.17 : Résultats de la linéarisation du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'acide salicylique par le marc de café …….. 58
Figure IV.18: Modélisation des isothermes d'adsorption du paracétamol selon le modèle de Langmuir ……... 62
Figure IV.19 : Modélisation des isothermes d'adsorption de l'AS selon le modèle de Langmuir ……. 62
Figure IV.20 : Modélisation des isothermes d'adsorption du paracétamol selon le modèle de Freundlich …….. 63
Figure IV.21: Modélisation des isothermes d'adsorption de l'AS selon le modèle de Freundlich ……... 64

Liste des tableaux

Chapitre I : Les effluents pharmaceutiques

Tableau I.1 : Niveaux de présence des médicaments dans les eaux superficielles (en µg/l) ……... 9

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique……. 17

Chapitre III : Procédures expérimentales et méthodes d'analyse

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques de paracétamol …… 40
Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique …….. 41

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Tableau IV.1 : Bandes de vibrations IR du marc de café …… 45
Tableau IV.2 : Caractéristiques physico-chimiques du marc de café ……. 46
Tableau IV.3 : Paramètres des modèles cinétique et capacités d'adsorption maximale de Paracétamol sur MC brut ……. 59
TableauIV.4: Paramètres des modèles cinétique et capacités d'adsorption maximale de l'acide salicylique sur MC brut 60
Tableau IV.5 : Valeurs des constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de paracétamol et d'acide salicylique par le marc de café ……... 65

LISTE DES ABREVIATIONS

Abs : Absorbance

AS : Acide salicylique

C_0 **:** Concentration initiale en adsorbat on phase liquide (mg/l).

C_e **:** Concentration à l'équilibre en adsorbat on phase liquide (mg/l).

EPA : Agence de protection de l'environnement.

FTIR : Infra rouge à transformée de Fourier.

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

K_f **:** La constantes de Freundlich.

K_l **:** La constante de Langmuir.

K_1 **:** Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre en (min^{-1}).

K_2 **:** Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre (mg/g.min).

m : Masse de solide adsorbant (g) .

MNU : Médicaments non utilisés.

n : Coefficient de Freundlich.

pH : potentiel de l'hydrogène .

PRO : Produits résiduaires organiques.

R% : Rendement d'élimination à l'instant t (%).

R² : Coefficient de régression.

T : Le temps (min).

UV : Ultra violet-visible.

λmax **:** Langueur d'onde maximale (nm).

$\rho_{réelle}$ **:** Masse volumique réelle (g/ml).

ρ_{app}**:** Masse volumique apparente (g/ml).

$V_{réel}$**:** Volume réel (ml).

Introduction générale

Introduction Générale

De nos jours,et avec le développement de la science, de nombreux médicaments sont apparuset avec cette évolution diverses substances chimiques sont détectées dans l'environnement dont plusieurs se sont avérées dangereuses et ont révélé des effets toxiques sur les organismes aquatiques, terrestres ainsi que sur l'homme.

Le traitement de nombreuses maladies chez l'Homme et chez les animaux repose sur l'usage de produits pharmaceutiques. La pollution environnementale par ces substances actives ainsi que leur produit de dégradation constitue une préoccupation émergente majeure , Selon des études (ANP, 2008), il faut en distinguer deux types de sources : les sources diffuses qui intéressent les populations humaines et animales en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique Ces résidus peuvent se répandre dans l'environnement lors de leur fabrication et leur utilisation. On les retrouve ainsi dans les eaux de surface et les eaux souterraines qui sont utilisées pour l'irrigation et la production d'eau potable[1]**.**Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng/l au µg /l,leurs présencevarie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques[2]**.**

Actuellement, un grand nombre de techniques de traitementdes effluents pharmaceutiquesont utilisées**s**et parmi ces technique on site l'adsorption qui est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide (gaz/liquide) vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat. Le solide, qui est le siège de l'adsorption s'appelle adsorbant. L'adsorption reste la technique la plus utilisée à l'échelle industrielle à cause de sa facilité et sa rentabilité.

Le but de ce mémoire est d'étudier l'adsorption d'un composé pharmaceutique sur marc de café, qui est un déchet agroalimentaire très répandu, en l'utilisant comme adsorbantest produit chaque jour en énormes quantités ; l'Algérie consomme annuellement en moyenne 14 800 tonnes de café[3].**C**es déchets sont classés parmi les déchets domestiques laissés pour compte et non exploités et en lui utilisent il aura undouble impact : son élimination en tant que déchet domestique et son utilisation en qualité d'adsorbant.

Notre mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre, consacré auxeffluentspharmaceutiques, leur impact sur l'environnement et les méthodes de traitement de ces polluants émergeants.

Le deuxième chapitre, présente les principes de base concernant l'adsorption, les types d'adsorption, ainsi que ses principales applications.Sont abordées particulièrement,les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption, les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que les principaux facteurs influençant l'adsorption.

Le troisième chapitre, regroupe la partie expérimentale où sont présentés le matériel et les méthodes utilisés pour la caractérisation de l'adsorbant ainsi que les protocoles d'adsorption de deux molécules modèles à usage pharmaceutique (paracétamol, acide salicylique), sous différentes conditions opératoires.

*Le dernierchapitre,*présente tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ; l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du paracétamol et l'acide salicylique par le marc de café , telles que : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du polluant et la validation des quelques modèles des isothermes et cinétique d'adsorption.

Enfin,Une *Conclusion générale,* résumant les résultats les plus pertinents et les perspectives de l'étude.

Chapitre I

Les effluents pharmaceutiques

I.1.Introduction

Les produits pharmaceutiques sont des éléments indispensables de la médecine moderne et traditionnellequi apportent des avantages significatifs à la société, ils sont utilisées pour introduire un effet bénéfique pour la santé humaine ou animale mais ne sont pas totalement métabolisés dans leur corps. La problématique est que malgré ces médicaments sont strictement réglementés pour contrôler leurs efficacité et garantir la sécurité des patient, les effets secondaires nocifs qu'ils peuvent avoir sur l'environnement n'ont pas été entièrement étudiés et ne sont pas couverts par des accords ou arrangements internationaux [4].

Depuis les années 1980 et grâce notamment aux progrès de l'analyses physico -chimique de nombreuses molécules pharmaceutique sont détecte dans les milieux aquatiques ce qui a rendu les scientifiques confus à ce sujet et s'interrogent sur la gravité et les conséquences sur l'environnement et la santé humaine de ces polluants.Différentes comportement ont été proposées, discutées, mises en œuvre pour limiter ce dommage environnemental (la gestion des médicaments non utilisés,l'amélioration des performances des stations d'épuration des eaux usées, La maîtrise des sites de production …etc.)[4].

I.2.Définition des substances pharmaceutiques

Les médicaments sont des moléculespossédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Plus de 3 000 principes actifs (PA) sont disponibles pour la prise en charge de la santé des populations humaines et animales à travers le monde. Ces PA, de nature très variée, sont en majorité issus de la synthèse chimique[5].

Elles sont classées comme des polluants émergents « micropolluants»car leurs concentrations trouvées dans l'eau sont de l'ordre nanogramme ou microgramme par litre [5].

I.3. Effluents pharmaceutiques

Un effluent désigne une eau résiduaire urbaine ou industrielle et plus généralement tout rejet liquide véhiculant une certaine charge polluante (dissoute dissoute, colloïdale ou particulaire).Les activités d'une industrie pharmaceutique génèrent des rejets liquides dont la composition varie selon la nature des matières premières, du produit manufacturé, et du procédé utilisé[6].

I.4. Problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques

Le terme de résidus de médicaments englobe plusieurs types de produits ou de molécules qui peuvent être issus d'un même médicament d'origine. Il y a tout d'abord la molécule mère qui est le principe actif retrouvé à l'identique dans le médicament d'origine et dans l'environnement. Ensuite le métabolisme d'une molécule par l'être vivant, la transforme en une molécule inactive ou active par des réactions enzymatiques . Il s'agit du résultat des interactions de la molécule-mère ou des métabolites avec le milieu dans lequel elle entre en contact, hors de l'individu traité [6].

Une étude menée par U.S. Geological Survey et l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) sur 139 cours d'eau dans 30 États a ainsi révélé la présence de traces médicamenteuses dans 80 % des échantillons.retrouvées des traces de somnifères, d'antidépresseurs, de contraceptifs, d'aspirine et de paracétamol, d'anti-inflammatoires, d'antiépileptiques, d'anticancéreux, de médicaments contre la tension artérielle et autres substances dont une grande partie est théoriquement délivrée sous contrôle médical[6].

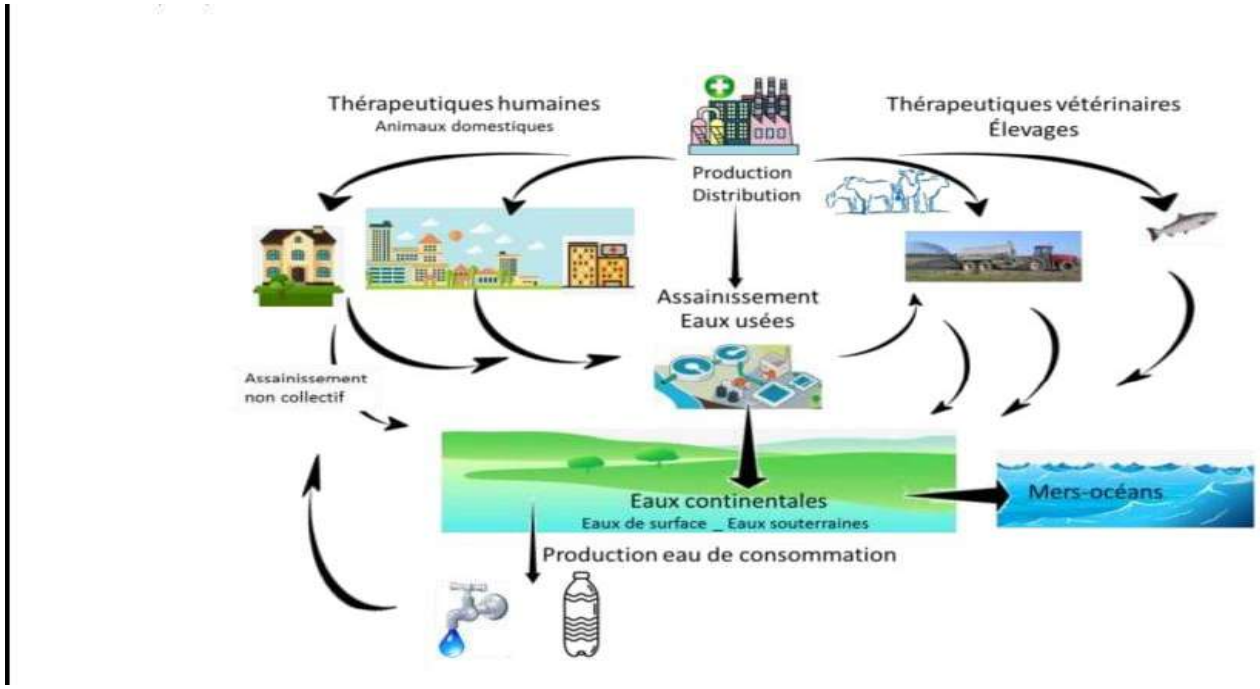


Figure I.1: Schéma de circulation de médicaments et de leurs résidus dans l'environnement[7].

I.5. Sources des effluents pharmaceutiques

Ils existe deux types de sources des effluents pharmaceutiques, la première c'est la source diffuse qui concerne la population humaines et animales et la deuxième qui est la source ponctuelle qui vient des émission plus concentrées mais limitées sur le plan géographique [8].

I.5. 1. Sources diffuses

Ce sont les traitements ambulatoires qui représentent la plus grande partie des médicaments rejetés par l'homme ainsi que les traitements des animaux domestiques dont la part n'a pas été évaluée mais qui, a priori, doit être faible. Une enquête a été réalisée auprès de 400 foyers dans le sud-est de l'Angleterre, en tenant compte pour chaque type de médicament, de sa métabolisation, que les traitements étaient ou non menés à leur terme, du retour dans les pharmacies ou du rejet dans les toilettes ou les égouts mais aussi de la dégradation dans l'environnement et dans les stations d'épuration [8].

I.5.2. Sources ponctuelles

Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration [8].

I.6. L'origine des effluents pharmaceutiques

I.6.1. Rejets d'origine domestique

L'usage des médicaments par la population est concéderai comme la principale source de rejet :après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées, les stations d'épuration urbaines ne dégradent qu'une partie.

Tous les médicaments font l'objet d'une métabolisation plus ou moins importante puis d'uneexcrétion chez l'homme. Ainsi, alors que les œstrogènes, notamment l'hormone de la pilule, sont généralement éliminés à plus de 90 % par le traitement des stations d'épuration,d'autres molécules, comme le propranolol (un bêta-bloquant) ont un taux d'abattement inférieur à 20 %[9].

1.6.2. Rejets des établissements de soins

Les établissements de pharmacie se caractérisent par une épaisse fusion de malades et l'emploi des agents chimiques variés tel que les biocides , réactifs de laboratoire ,produits phytosanitaires .. etc. Ils sont les principaux responsables de l'élimination des produits radio pharmaceutiques et anticancéreux. Ces derniers sont peu dégradés par les stations d'épuration et peuvent persister assez longtemps en gardant un potentiel hautement toxique et migrer dans les eaux de surface et les eaux de consommationdes concentrations moyennes de 146 et 109 ng/l avec des pointes de 4 500 et 3 000 ng/l respectivement pour le cyclophosphamide et l'ifosfamide ou des pointes de 3 000 ng/l pour le platine[10]. Des fluor quinones comme la ciprofloxacine ont été trouvées dans les effluents d'hôpitaux à des concentrations élevées de 5 à 100 μg/l [11].

1.6.3. Rejets d'élevages

Ils apportent une contribution locale parfois importante à la contamination des milieux aqueux. Les principales catégories de substances médicamenteuses qui y sont utilisées sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones. Certains, comme la tylosine, sont utilisés comme promoteurs de croissance. Ces médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lors du traitement des animaux d'élevage (porcs, volailles, bovidés, caprins, chevaux…) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture. Les lisiers et purins peuvent aussi participer à la dégradation des molécules comme l'enrofloxacine sur des périodes assez longues[12].

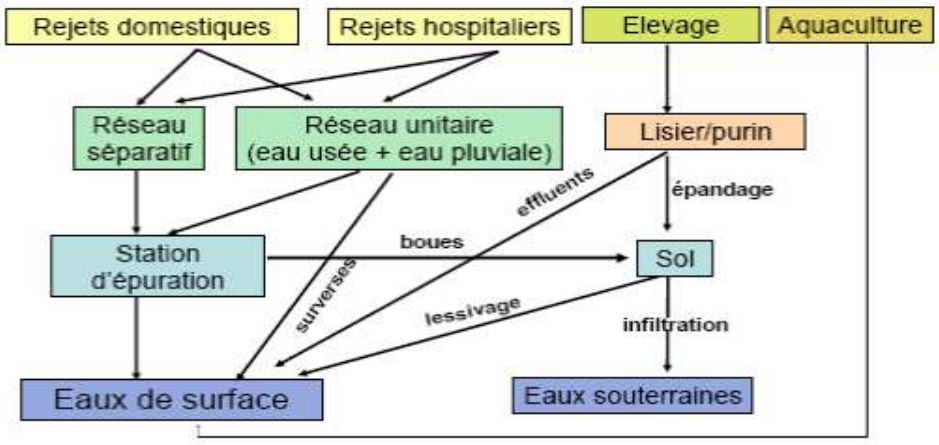


Figure I.2 : Les différentes sources de contamination par les médicaments.

1.6.4.Rejets d'origine industrielle

1.6.4.1. Industrie chimique fine

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules médicamenteuses mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits de réactions secondaires.

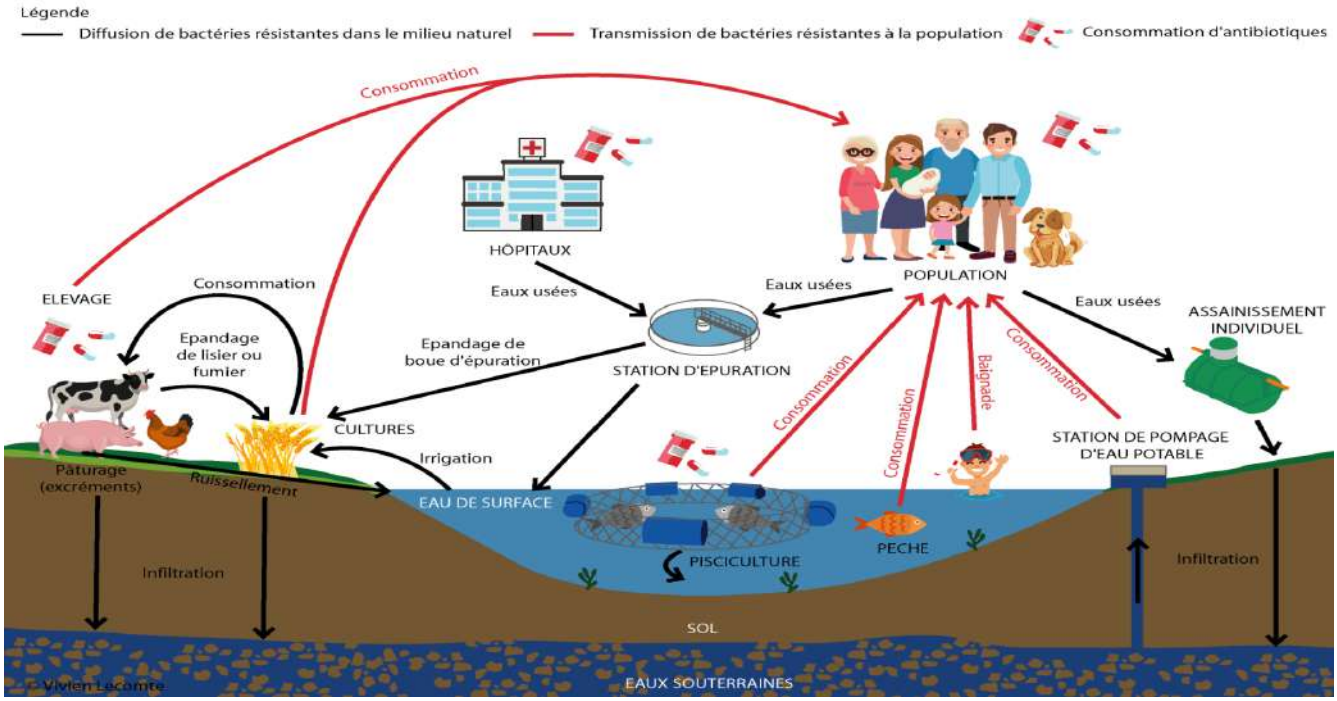


Figure I.3 : Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.

1.6.4.2. Industrie pharmaceutique

Ces rejets peuvent entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitement des effluents, notamment dans les pays en voie de développement[12]. Même si l'industrie pharmaceutique respecte aussi les bonnes pratiques de fabrication, les normes ISO 14000 et la législation sur les installations classées, il n'est pas impossible que des rejets de substances pharmaceutiques puissent se produire. Une étude allemande rapporte des concentrations élevées de phénazone et dediméthylaminophénazone (jusqu'à 95 µg/l). De même, des rejets de 45 kg/jour de diclofénac ont été évalués dans le Rhin, à Mayence, en relation avec la présence de plusieurs sites de production[13].

I.7. Impact des effluents pharmaceutiques sur l'environnement

Ces dernières années, les chercheurs ont orienté leurs efforts vers une évaluation plus complète du risque que les résidus des produits pharmaceutiques peuvent causer sur l'environnement, ils ont pris en compte le métabolisme, la toxicité et la biodégradabilité des médicaments[14].Les interactions contaminants/phases organiques et minérales des produits résiduaires organiques sont les moteurs de la dissipation de ces contaminants au cours du traitement biologique des produits résiduaires organiques (PRO) puis dans les sols après apport[15].

L'atmosphère est peu touché par cette contamination quant à l'incinération des MNU qui montre qu'elle peut être menée avec la sécurité de ne pas identifier dans les rejets ni les médicaments ni les produits intermédiaires qui peuvent modifier la structure des fumées.

Le sol peut être touché par la contamination qui provient des fumiers ou purins produits dans les étables, ce qui peut conduire à des concentrations locales parfois très fortes. Il en est de même pour les métabolites glucuronoconjugués des chlorotétracyclines excrétés par les volailles et qui sont reconvertis en molécules actives, sous l'action des bactéries dans les purins. Une autre conséquence de l'utilisation des purins dans l'amendement des sols agricoles est le transfert de résistances provenant de la microflore des organes des volailles ou des porcs [15].

Les milieux aquatique sont les lieux les plus touchés par cette contamination, la présence de ces rejets pharmaceutiques dépend de plusieurs facteurs tel que la demi vie des molécules, la stabilité, les propriétés physico-chimique. Les anticancéreux peuvent être considérés par principe comme générateurs de risques pour les animaux mais aussi pour l'homme car ils font partie des médicaments cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction. Ils peuvent agir sur de très nombreuses cibles[16]. Les résidus d'antibiotiques rejetés dans l'environnement sans être transformés peuvent rester biologiquement actifs et présenter des risques pour l'environnement, d'autant plus qu'ils peuvent se concentrer dans les chaînes alimentaires, Ils peuvent influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les eaux, les sols, les stations de traitement des eaux, ou les réseaux de distribution d'eau potable Des échanges de gènes de résistance peuvent se produire entre les bactéries de l'environnement des fermes piscicoles et les bactéries de l'environnement terrestre, y compris des bactéries pathogènes pour les animaux et pour l'homme[16].

Les expositions humaines ont fait l'objet de données relativement importantes en ce qui concerne l'absorption des eaux destinées à l'alimentation humaine. Par contre, les données relatives à l'exposition par les aliments végétaux et animaux ne sont pas disponibles. Or, il faudrait une évaluation des contaminations par les résidus de médicaments dans le « panier de la ménagère » par une surveillance spécifique des aliments. Parmi les sources directes d'absorption, il y a peu de cas identifiés de contamination de l'eau du robinet, mais il ne faut pas oublier que dans beaucoup de régions du monde, les eaux ne sont pas ou mal traitées.

Tableau I.1 :Niveaux de présence des médicaments dans les eaux superficielles (en µg/l).

Classe thérapeutique	Molécules	Concentrations (µg/l) min-max ou médiane	Références
AINS	Ibuprofène	0.08-0.22 <0.002-0.146 <0.02-5.044 0.2-1.0	Bendz *et al.*(2005) Wiegel (2003) Ashton *et al.* (2004) Kolpin *et al.* (2002)
	Diclofénac	1.2 <0.002-0.069 <0.02-0.568	Buser *et al* (1998) Wiegel (2004) Ashton *et al.* (2004)
	Kétoprofène	0.01-0.07 0.12	Bendz *et al.*(2005) Ternes (1998)
Analgésiques	Paracétamol	0.11	Kolpin *et al.* (2004)
	Dextropropoxyphène	<0.02-0.682	Ashton *et al.* (2004)
	Codéine	0.2-1.0	Kolpin *et al.* (2002)
Hypolipémiants	Gemfibrozil	0.001-0.17 <0.002-0.027 0.048-0.79 0.51	Bendz *et al.*(2005) Wiegel (2004) Kolpin *et al.* (2002) Ternes (1998)
	Ac.clofibrique	0.55	Stumpf *et al* (1996)
Anticonvulsivant	Carbamazépine	0.1-0.5 <0.03-0.14 1.1	Bendz *et al.*(2005) Wiegel (2004) Ternes (1998)
Bêtabloquants	Propranolol	0.01-0.215	Ashton *et al.* (2004)
Agents de contraste	Iopromide	0.09	Sacher *et al.*(2005)
	Iopamidol	0.18	Sacher *et al.*(2005)
Antibiotiques	Erythomycine	<0.01-1.022 0.1-1.7	Ashton *et al.* (2004) Kolpin *et al.* (2002)
	Triméthoprime	0.013-0.3 <0.01-0.042	Kolpin *et al.* (2002) Ashton *et al.* (2004)
	Sulfaméthoxazole	<0.05-0.239 0.15 (médiane)	Ashton *et al.* (2004) Kolpin *et al.* (2005)
	Chlortétracycline	0.42 (médiane)	Kolpin *et al.* (2005)
	Ciprofloxacine	0.02 (médiane)	Kolpin *et al.* (2005)
Antidépresseur	Fluoxétine	0.012	Kolpin *et al.* (2002)
Anxiolytique	Diazépam	0.06	Boyd *et al.* (2003)

I.8. Procédés de traitement des rejets pharmaceutiques

La dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques, biologique set électrochimiques l'épuration doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés .

I.8.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires. Les procédés biologiques font appel à des microorganismes tels que les bactéries, les levures pour la réduction de la charge organique des eaux résiduelles ou l'élimination des micropolluants toxiques spécifiques. Ce processus existe spontanément dans les milieux naturels tels que les eaux superficielles suffisamment aérées.

Ils existe deux types de traitement (aérobie et anaérobie), Les traitements aérobies sont les plus répandus, les traitements anaérobies restant réservés, aux cas de pollution fortement concentrée pour laquelle l'apport d'O_2 en quantité suffisante pose un problème [17].

I.8.1.1. Système aérobie

L'oxygène est l'accepteur final d'électrons préféré par toutes les cellules. S'il y a de l'oxygène dans l'environnement, celui-ci sera l'accepteur final d'électrons, ce qui implique d'obtenir des rendements énergétiques élevés et une importante production de vases, à cause de la croissance importante des bactéries en conditions aérobies [18].

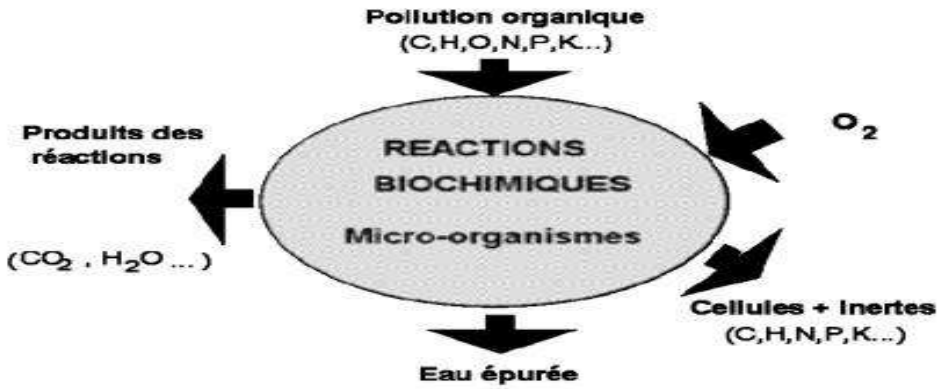


Figure I.4 : Epuration biologique aérobie.

I.8.1.2. Système anaérobie

Dans ce cas l'accepteur final d'électrons est la matière organique elle-même qui agit en tant que source de carbone. En conséquence de ce métabolisme, la plupart du carbone est destiné à la formation de sous-produits de la croissance (biogaz, c'est-à-dire CO_2 et méthane) alors que la fraction de carbone utilisée pour la synthèse cellulaire est basse. Pour ce qui est du traitement, cela entraine deux avantages : il se produit une faible quantité de boues en même temps que du biogaz est produit, ce qui peut être valorisé. Il est généralement mis à profit pour produire de l'énergie électrique, qui est consommée par l'installation elle-même [18].

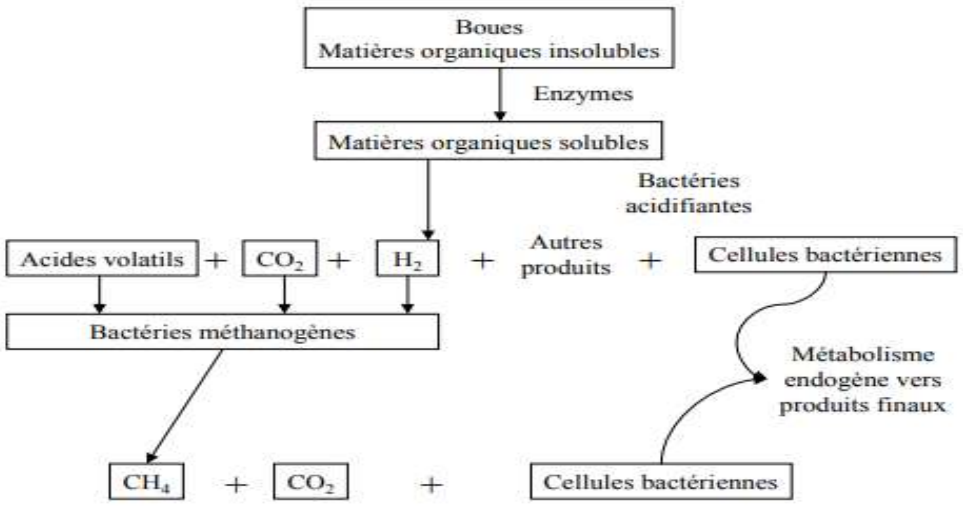


Figure I.5 : Epuration biologique anaérobie.

I.8.2.Procédés physiques

Les polluants dissous peuvent être séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif qui est utilisé comme support de filtration au sein des stations de traitement d'eau ou bien par filtration membranaire, ou bien dégrillage, dessablage, déshuilages[19].

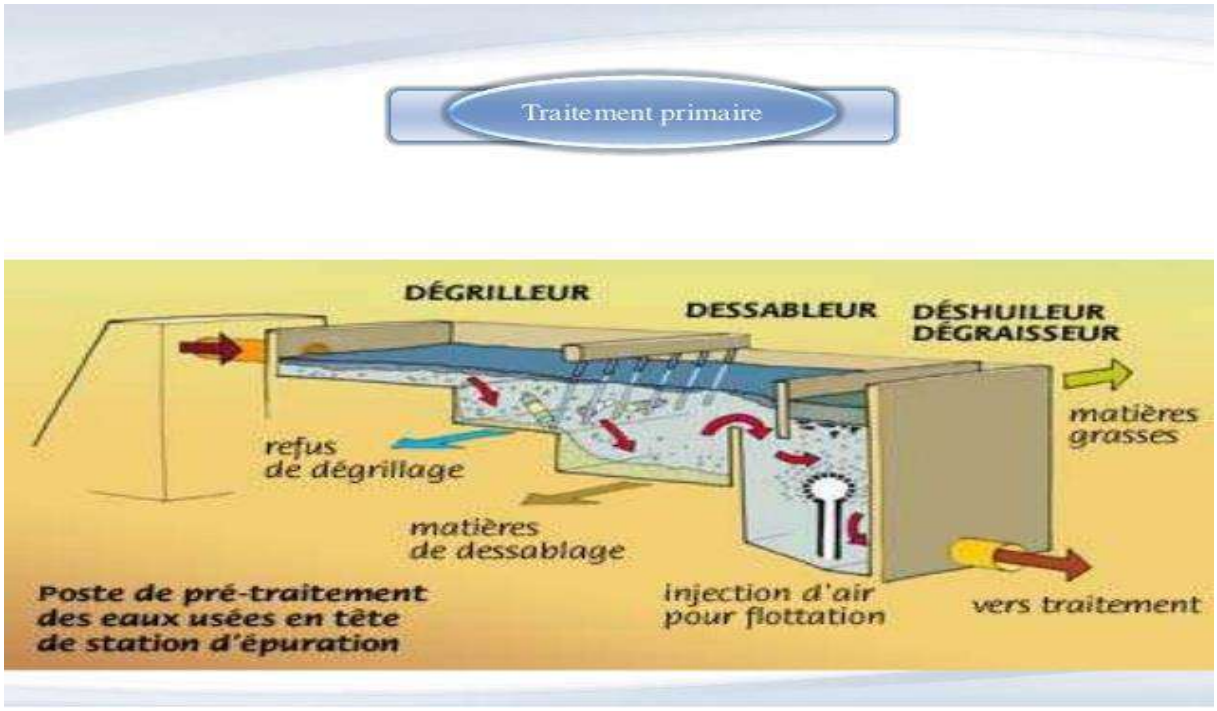


Figure I.6 : Procédés de traitement physique.

I.8.3. Procédés chimiques

L'oxydation chimique est utilisée dans le traitement des eaux, principalement dans le but de dégrader des composés soit toxiques, soit peu ou pas biodégradables.Certains polluants émergents peuvent être dégradés en des molécules encore plus toxiques que la molécule mère. Ces molécules peuvent être des métabolites, issus de la transformation par des animaux et l'homme suite à une ingestion. Elles peuvent être aussi des sous-produits de dégradation, issus d'actions environnementales[19].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) impliquent la formation «in situ» de radicaux hautement réactifs (radical hydroxyle OH• en particulier), en quantité suffisante pour assurer la purification de l'eau .. L'oxydation des polluants les transforme de façon ultime en dioxyde de carbone, eau et composées minéraux, ou au moins conduit à des produits intermédiaires le plus souvent inoffensifs (acides carboxyliques). Ces nouvelles technologies, qui permettent potentiellement d'éliminer les composés organiques réfractaires, ont été qualifiéesde«traitements du 21e siècle» [20].

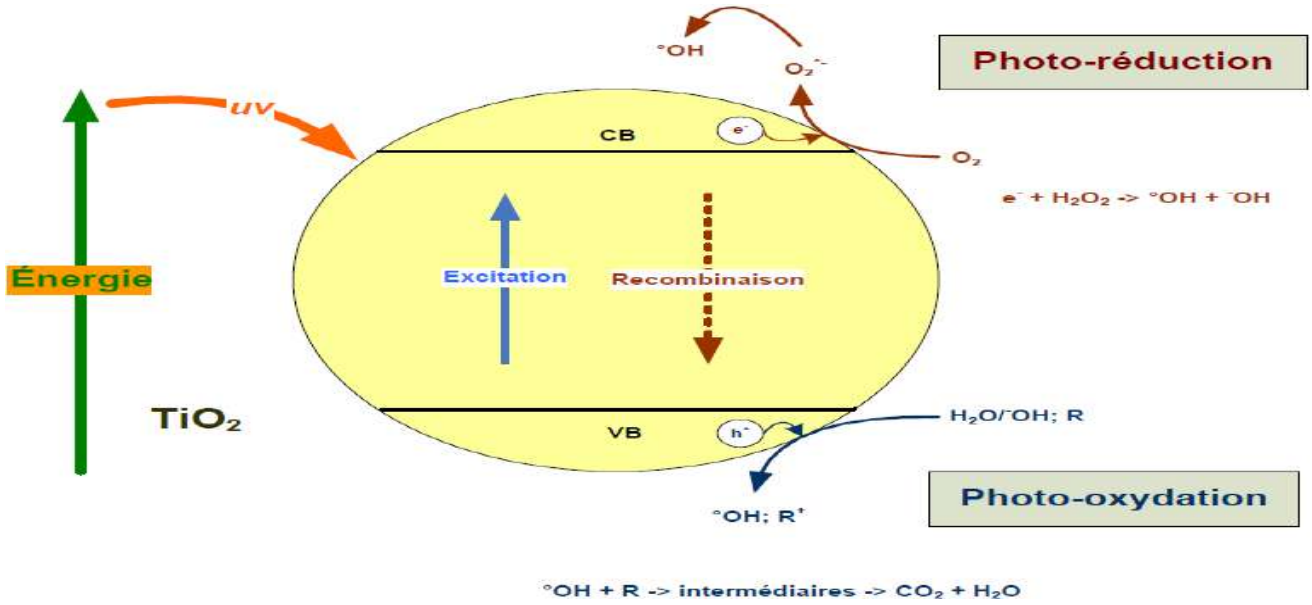


Figure I.7 : procédés d'oxydation (dégradation) des polluants.

I.8.4. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires , les techniques d'adsorption, d'échange d'ions, de séparation sur charbon actif et des procédés de séparation solide-liquide, microtamisage ,floculation ,décantation , stabilisation , épaississement et déshydratation des boues.Le principe de ces techniques est de concentrer les polluants, puis de les incinérer ou les mettre en décharge [19].

I.9. Conclusion

Dans le monde actuel, les substances pharmaceutiques sont essentielles pour assurer la santé des êtres humains et des animaux. La consommation de médicaments a un effet positif sur l'espérance de vie mais elle sont considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement , les méthodes de traitements cités ont des inconvénients car chaque méthode est destiné à éliminer un type de molécule chimique et non pas tous les types ce qui implique que le traitement va durer longtemps car il passe par plusieurs étapes c'est pour cela que les scientifiques essaient de développer des méthodes plus simples , rapides et non couteuses.

Parmi les procèdes de traitement des rejets , l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en oeuvre.

Chapitre II
Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [21].

L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des matières organiques qui sont les principaux polluants et la purification des eaux [22].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant sur l'adsorption.

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de nature physico-chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [23].

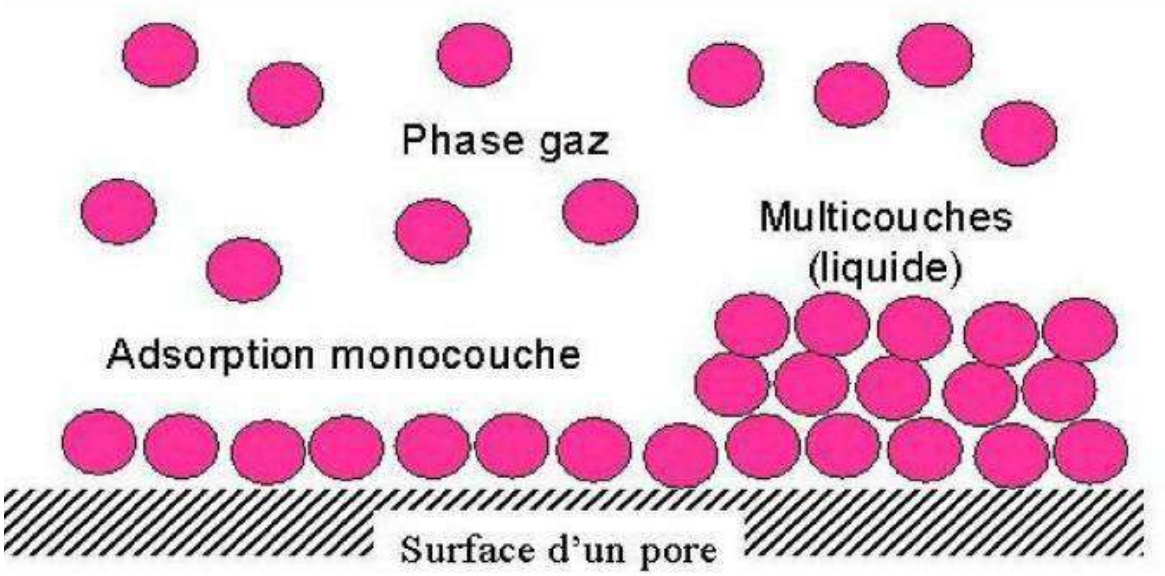


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption.

II.3. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsobat-adsorbant ou les forces quimaintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption[24].

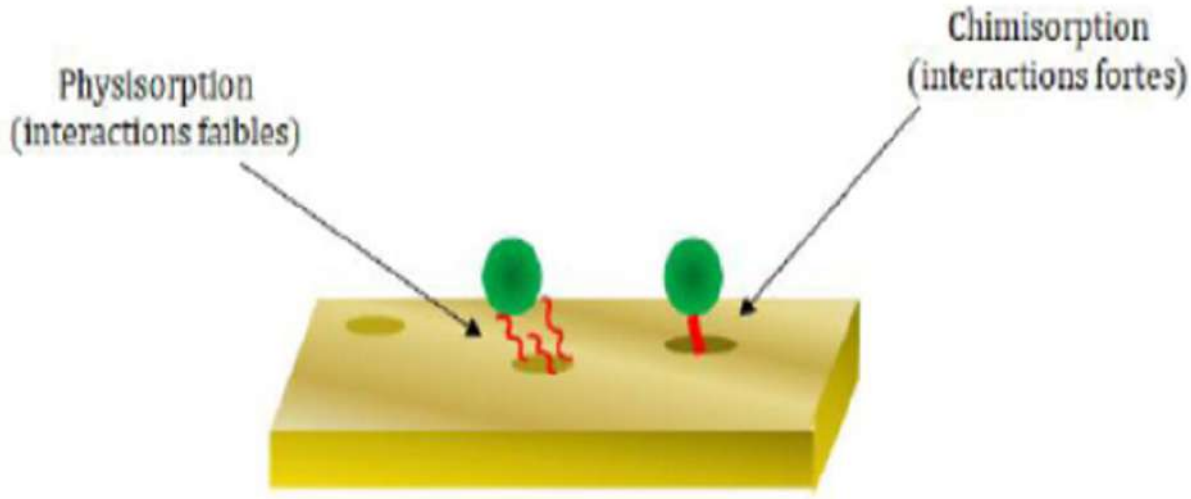


Figure II.2 :Adsorption physique et chimique.

II.3.1. Physisorption [25]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixentl'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les *forces deVan der Waals* (figure II.2).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phasefluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur deliquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

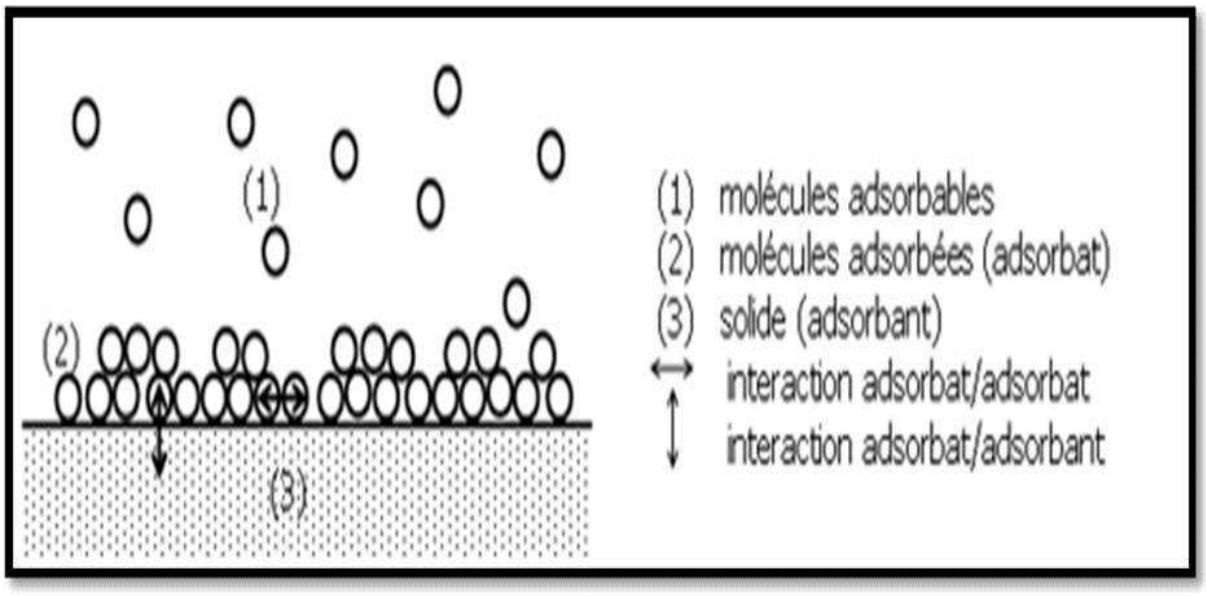


Figure II.3 : Schéma de l'adsorption physique [25].

II.3.2.Chimisorption[25]

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de naturechimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun outransfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surfaceentre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

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 chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction(de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixentcertains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent sesuperposer à l'adsorption physique.

Le tableau II.1résume les principaux critères qui permettent de différencier les deux types d'adsorption :

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[26].

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

II.4. Facteurs influençant sur l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés peuvent affecter l'adsorption d'unesubstance sur un support, parmi les plus importants nous citons [27,28]:

II.4.1. La température

L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et parconséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée àl'équilibre augmente quant la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique.

II.4.2. Nature de l'adsorbât

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité derétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit ladiffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.

- De sa concentration.
- De sa solubilité : selon la règle de LUNDELIUS « moins une substance estsoluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

II.4.3. La polarité

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entrele solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbentpréférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires,adsorbent préférentiellement des substances non polaires

II.4.4.pH du milieu à traiter

L'élimination des métaux par adsorption dépend du pH du milieu à traiter vuque ce dernier influence la charge de surface des supports et contrôle le phénomènede sorption. Denombreux auteurs affirment que le pH de milieu à traiter influe surl'adsorption des ions métalliques sur divers supports [29-30].

La technique de traitement dépendra de ce paramètre. Il est donc indispensable del'optimiser.

II.4.5. Nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. Lacapacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit:

- La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substancesadsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique,supérieure à 500 m2/g, caractéristique d'une très forte microporosité.
- La nature physico-chimique de la surface (la présence de groupes ionisés, degroupes fonctionnels actifs, etc). conditionnera la nature des liaisonsadsorbants/adsorbat.
- La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent lacapacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant.
- La densité des particules: qu'elle soit proche ou très différente de celle de lasolution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption .
- La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement lacapacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détériorationdes particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles derégénération.

II.5.Mécanismed'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, de calculer les coefficients de transfert de matière et de diffusion. La figure 4, représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide[31].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes :

- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain
- Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

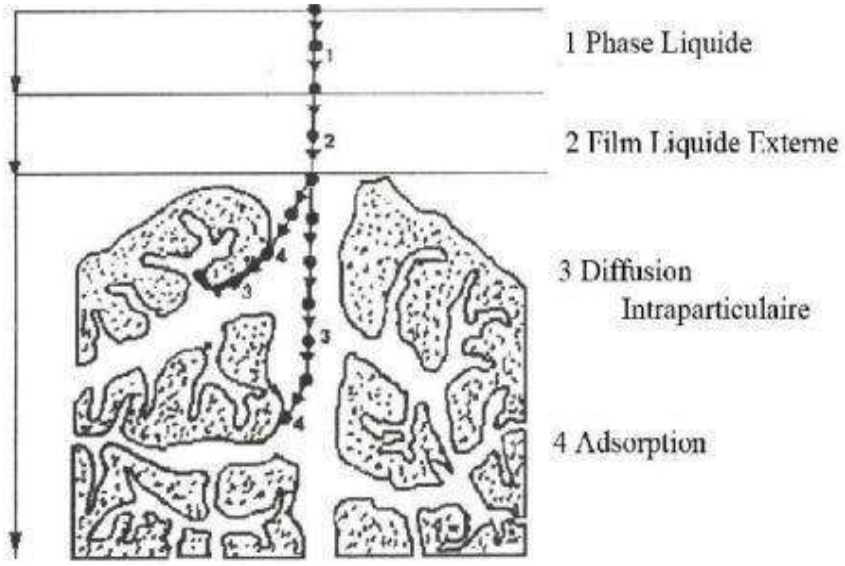


Figure II.4:domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériaumicroporeux [31].

II.6.Isothermed'adsorption

II.6.1. Définition de l'isotherme

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Qe (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration Ce (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibeQe = f(Ce), à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par BRUNAUER, EMMETT et TELLER en 1938. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de LAGMUIR [32].

II.6.2. Classification des isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbat. La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant[33].

Expérimentalement, on distingue celle de l'I.U.P.A.C, celle de Brunauer et Coll et celle de Gilles et Coll. Les classifications des isothermes les plus connues sont :

II.6.2.1. Classification de Gilles

II.6.2.1.1 Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de VAN DER WAALS, et se regroupent en écots dans lesquels elles se tassent les contres les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [32].

II.6.2.1.2. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractive latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules, isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales[32].

II.6.2.1.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaître importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté[32].

II.6.2.1.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette class sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir[32].

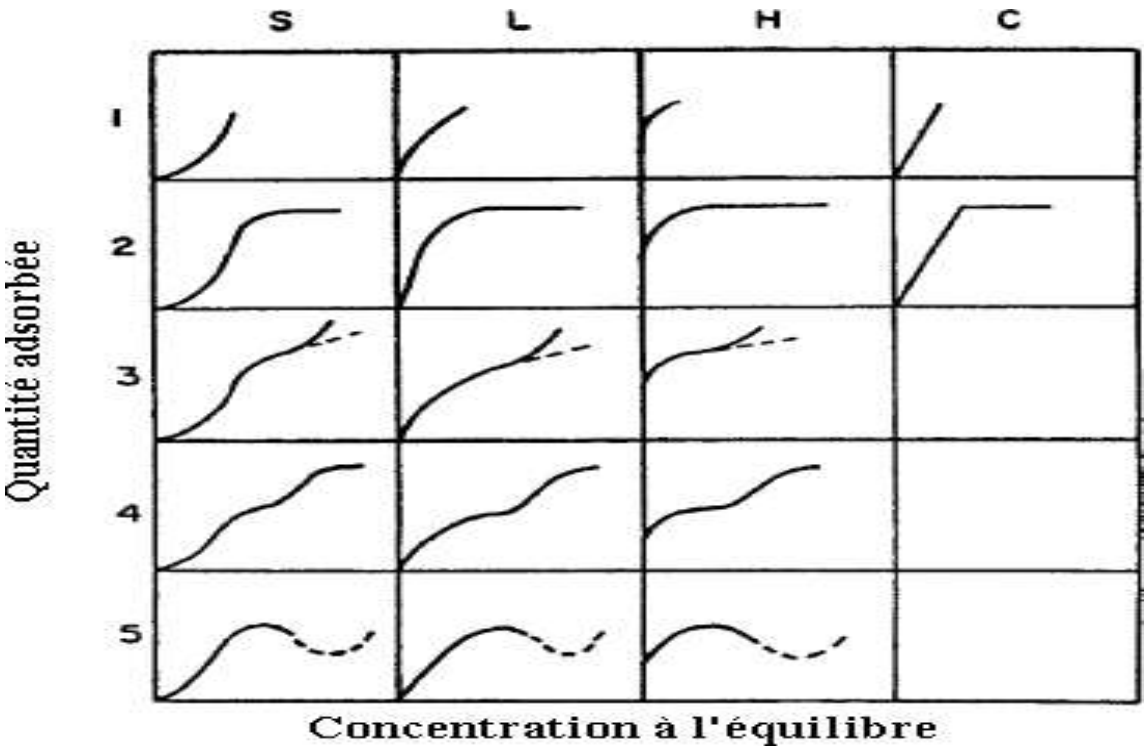


Figure II.5 : Classification des formes d'isothermes par Gilles et al (1974).

II.6.2.2. Classification de l'I.U.P.A.C

Selon la classification de l'I.U.P.A.C, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées selon six types (Figure).

II.6.2.2.1. Type I

L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type I, est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents[34].

II.6.2.2.2. Type II

L'isotherme de type II, est observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 500Â. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en

multicouches jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide[34].

II.6.2.2.3. Type III

Elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [34].

II.6.2.2.4.Type IV

L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV, est associée aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles des molécules de l'adsorbat entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée [34].

II.6.2.2.5.Type V

Les isothermes d'équilibre d'adsorption de type V, sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat qu'entre molécules d'adsorbat et celles de l'adsorbant [34].

II.6.2.2.2.Type VI

L'isotherme de type VI est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme[34].

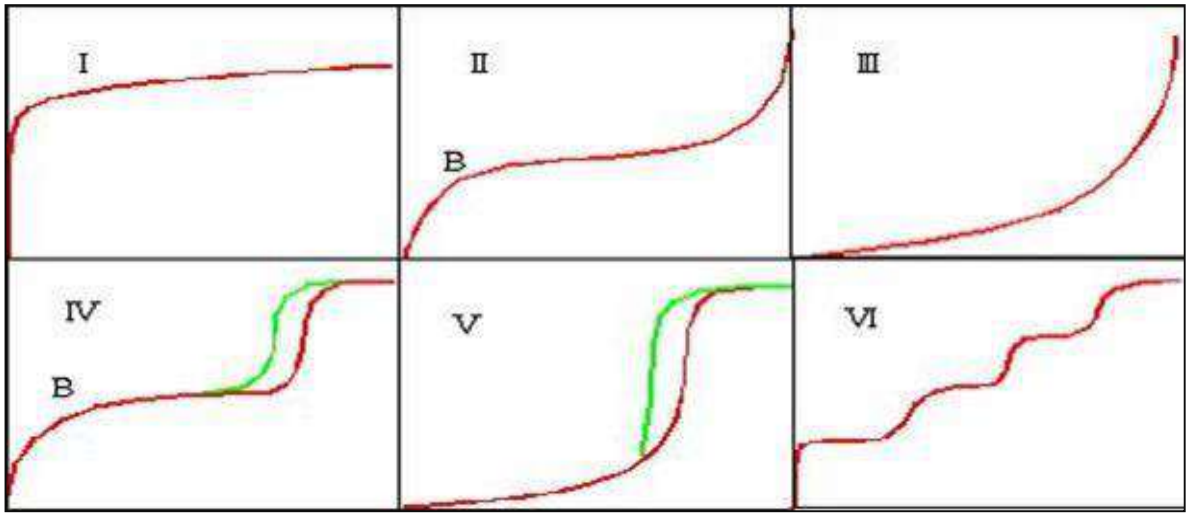


Figure II. 6 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C[33].

II.7. Modèles des isothermes

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et desparamètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi enutilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permetd'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le typed'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), lephénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sitesactifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) [35].

II.7.1. Modèle de Freundlich

En 1926 FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution, il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Cette équation prend la forme suivante [36] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \text{(II.1)}$$

Où :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

Ce : concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

$K_F$et n:constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées deK_F et n traduisent une forte adsorption des solutés, n'a toujours une valeur supérieure à 1et est souvent voisine de deux.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de FREUNDLICH conduit à l'équation suivant :

$$Log(q_e) = Log(K_F) + \left(1/n\right)Log(C_e) \quad \text{(II.2)}$$

En portant log(q_e) en fonction de log(Ce), on obtient une droite de pente (1/n) et d'ordonnée à l'origine égale à log(K_F), d'où on tire les constantes de Freundlich (K_F) et n.

II.7.2. Modèle de Langmuir

La théorie de LAGMUIR (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbée à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de LANGMUIR est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivant [37] :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{(1+K_L C_e)} \quad \text{(II.3)}$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme ($k_L . C_e$) peut être très inférieur à 1et il est alors négligé. La relation de LANGMUIR se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q_e = q_m K_L C_e \text{(II.4)}$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $(k_L . C_e)$ devient largement supérieur à 1. Cela implique tend versq_m.

La linéarisation de l'équation (3) conduite à l'équation suivante [38] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}\frac{1}{C_e} \text{(II.5)}$$

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g) ;

K_L: Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Le rapport R_L comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que Rtend vers zéro $R_L (R_L \rightarrow 0)$ et d'autant plus défavorable que R_L tend vers1 $(R_L \rightarrow 1)$

Définit par :

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_e)} \text{(II.6)}$$

Où :

K_L: constante de Langmuir

C_0est la concentration initiale maximale de l'adsorbat. (Mg/L)

II.7.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide. L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides [39]. La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit [40] :

$$q_{e=} \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(aC_e) \text{(II.7)}$$

Sous sa forme linéaire :

$$q_e = \text{B. Ln a + B . Ln } C_e \text{(II.8)}$$

Où : avec B=RT/b a Et b sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant En posant(qe) en fonction de ($lnCe$) on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine B.lna, cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, a et b.

II.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique des opérations fondées sur le phénomène d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaitre les facteurs qu'il faut optimise pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se produit selon une succession des étapes qui détermine la vitesse globale de processus :

- **Le transfert de masse externe :** implique le transfert et la diffusion de l'adsorbat à travers un film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- **Le transfert de masse interne :** qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbat.

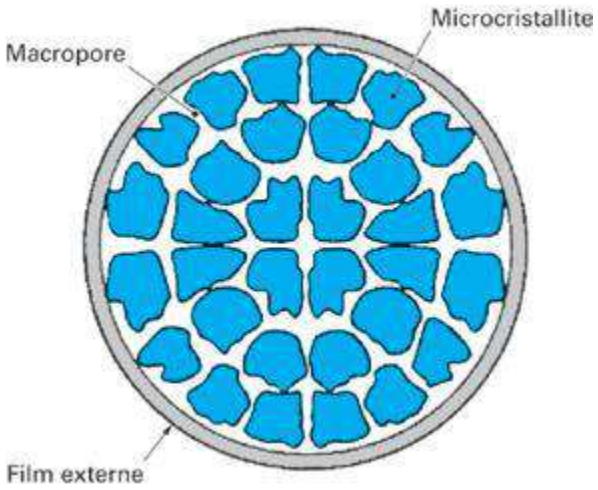


Figure II.7: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [41].

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse de l'adsorption, cependant, si l'adsorbant et poreux, ce qui est le cas le plus souvent.

C'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [42] plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme de processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'solide, parmi ces modèles, on retient :

II.8.1. Cinétique de premier ordre

LANGRANGE (1889) a proposé un modèle cinétique du pseudo première ordre exprimée par la relation suivant [43]:

$$\frac{d_{q_t}}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{(II.9)}$$

Où

q_e: la capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_t: la capacité d'adsorption à l'instant t(mg.g^{-1}).

K_1: la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre. (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (8) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_1/2.303).\ t \quad \text{(II.10)}$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant lalinéarité de la droite obtenue en portant ln ($q_e - q_t$) en fonction de t. L'ordonnée à l'origine etla pente de la droite permettent de calculer $q_e$théorique et la constante de vitesse du premierordre K_1.

II.8.2. Cinétique de second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [44].

$$\frac{d_{q_t}}{dt} = K_2\ (q_e - q_t)^2 \quad \text{(II.11)}$$

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre.

q_t: la capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K\, q_e^2} + \frac{1}{q_e} \,.\, t \quad \text{(II.12)}$$

II.9. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [45], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la Chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van T'hoff :

$$log\ c = \Delta s/R - \Delta H/RT \quad \text{(II.13)}$$

II.10.Capacité d'Adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée [46]. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau…) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives…).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivant :

$$Q = X/m \quad \text{(II.14)}$$

Où :

X : masse d'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg),

m : masse de l'adsorbant (g). D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet des sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [47].

II.11.Application industrielle de l'adsorption

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (Purification et Extraction) sont nombreuses [48]. Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des liquides
- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales

- Le traitement des eaux
- Le raffinage des produits pétroliers
- La catalyse de contact
- La déshumidification et la désodorisation de l'air
- La dessiccation de produits organiques industriels.

II.12. Adsorbants

II.12.1. Définition

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g, atteignant même quelques milliers de m^2/g. ces adsorbant sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [49].

II.12.2.Types d'adsorbants

II.12.2.1.Adsorbant a faible Capacité

C'est des solides non régénérables tel que la scorie, les cendres et les argiles. L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile [50].

II.12.2.2. Adsorbants à haute Capacités

Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autre solide. Tous ces adsorbants sont régénérables [51].

II.12.2.2.1. Charbons actifs

Le charbon actif est un adsorbant hautement poreux. ils sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est en suit oxydé par la vapeur d'eau dans les conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimique », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500m^2/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants plus répandus [52].

II.12.2.2.2. Adsorbants minéraux

- **Les zéolites** : Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4, de formule globale (AlO_2Mn SiO_2) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m^2/g mais, ils présentent une bonne sélectivité [53].
- **Les gels de silice** : ils sont préparés à partir de Si$(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si OH conduisent à des liaisons hydrogène. il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g [54].
- **Les argiles :** Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbant.
- **Les alumines activées :** Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du tri hydroxyde d'alumines Al$(OH)_3$qui conduite à un produit de composition approximative Al_2O_3 0.5H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m^2/g [55].

II.12.2.3. Biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale Cx(H_2O)y. Ces derniers désignent une grandevariété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sontselon leur abondance dans la nature. Ils sont pour la plupart des déchets agricoles etindustriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne àsucre,le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes,

les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des noix, **le marc de café**[56,57].

II.12.2.3.1. Marc de café

Le marc de café est le résidu insoluble après la déshydratation, la mouture et l'infusion des grains de café. Il existe deux sources:

- Celles générées par l'industrie du café soluble représentent environ 50% de la récolte mondiale de café chaque année
- Celles générées par les cafés et le public, représentant les 50% restants[58].



Figure II.8 : Marc de café.

II.12.2.3.2. Propriétés du marc de café

Le marc du café possède plusieurs propriétés physiques, chimiques et phytochimiques.

II.12.2.3.2.1.Propriétés physiques

- **Le taux d'humidité :** Le marc de café possède un haut taux d'humidité variant entre 55 et 80 %[58]. 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[59].

- **Le diamètre :** 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.
- **L'angle de talus :** 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
- **La densité apparente :** La densité apparente du marc de café est environ de 0,42 g/cm^3.
- **La densité réelle :** la densité réelle est d'environ 1,16 g/cm^3.
- **La 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.[60]Toutefois, cette porosité peut être augmentée si nécessaire en diminuant la cristallinité du marc de café en dégradant sa matrice cellulose-lignine[61].
- **Pouvoir calorifique :** calorifique est évalué en moyenne à 5000 kcal/kg de matière sèche. Cependant, des études affirment que ce pouvoir est de 5700 kcal/kg [62].

II.12.2.3.2.2.Propriétés chimiques

Le carbone est l'élément majoritaire du marc de café.La composition du marc de café est essentiellement faite de polysaccharides, de lipides, de protéines, de polyphénols et de minéraux[63]. Le tableau 2.4 présente la proportion des principaux composés retrouvés dans le marc de café.

- **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. Ces données varient d'une étude à l'autre, cela pouvant être dû à la variété des grains de café utilisés. Dans le marc de café expresso, le galactomannane est le plus abondant et représente 50 % des glucides[61].
- **les lipides :** les données varient principalement entre 9,3 % et 16,2 %, parfois aux alentours de 20 %. les lipides du marc de café sont composés de 84,4 % de triglycérides. Ceux-ci sont représentés par l'acide linoléique (C18:2), l'acide palmitique (C18:2) et (C16:0), l'acide oléique (C18:1) et l'acide stéarique. (Melo et autres, 2014) Les lipides du marc de café contiennent aussi des stérols, dont le

sitostérol (10-14 % du marc de café), le stigmastérol (4-5 %) et le campestérol (3-4 %)[62].

- **Les protéines :** le marc de café contient entre 6,7 et 14 % de protéines 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 [64].

II.13. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :

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

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et zéolites sont de bons adsorbants naturels. Les oxydes d'aluminium (Al_2O_3-n H_2O), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz l'élimination de l'eau dans les liquides [65].

Chapitre III : Procédures expérimentale et méthodes d'analyses

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé. Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbat utilisé : le paracétamol sur le marc de café.

III.2. Matériels et produits chimiques utilisés

III.2.1. Matériels

-ph mètre: La mesure du ph des solutions aqueuses, a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque OHAUS, muni d'une électrode.

- Etuve : Le marc de café a était séché a l'intérieur d'une étuve de marque Memmert

-Tamiseuse :L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque RETSCH AS équipée d'une série de tamis RETSCH de différentes dimensions

-Balance : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque

-Plaque chauffante : La température et la vitesse d'agitation ont été contrôlées à l'aide d'une plaque chauffante de marqueOVAN / HELDOLPH

-Spectrophotomètre UV-Visible : Les absorbances des solutions ont été mesurées par un spectrophotomètreUV-Visible mono-faisceau de marqueSHIMADZU(UV-1280)équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A .

-Spectroscopie-infrarouge : Les analyses par spectroscopie ont été réalisés sur un appareillage de type SHIMADZU (RTIR 8400).

-Verreries classique

III.2.2. Produits utilisés

- Eau distillée
- Solution tampons (pH4,5,7,9,10)
- Paracétamol
- Acide salicylique

III.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant (le marc de café)

III.3.1. Préparation

Le marc de café a été collecté à partir de plusieurs endroits (cafétérias, maison) à Médéa. Le marc de café a étélavé soigneusement plusieurs fois avec de l'eau distilléejusqu'à l'obtention d'une solution de lavage ayant un pH neutre. Après le lavage le MC estséché dans une étuve à 105° C pendant 24 h. Puis il un tamisage à l'aide d'une série de tamis de dimensions 500 µm.Les particules récupérées ont été conservée dans un récipient fermé en présence de sachets du gel de silice.



Figure III.1 : Préparation du marc de café.

III.3.2. Caractérisationdu marc de café

Les échantillons préparés, ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF), analyses physico-chimiques (Masses volumiques, réelle et apparente, le taux de cendres et le taux d'humidité).

III.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau [66].Le domaine infrarouge est caractérisé par des radiations dont le nombre d'onde est compris entre 10 et 12500 cm^{-1}. Il peut être divisé en trois régions [67].

• Proche infrarouge : 12500 cm-1 - 4000 cm^{-1}

• Infrarouge moyen : 4000 cm-1 - 400 cm^{-1}

• Infrarouge lointain : 10 cm-1 - 400 cm^{-1}

L'analyse de nos échantillons a été réalisée à l'Université Yahia Fares Médéa à l'aide d'un spectromètre de marque SHIMADZUE FTRI 8400S, piloté par un micro-ordinateur sur une gamme de travail de 4000 à 400 cm^{-1}

III.3.2.2.Analyses physico-chimiques

III.3.2.2.1. Masse volumique réelle

Les masses volumiques réelle et apparente, permettent de déterminer le volume poreux total. Le mode opératoire consiste en premier lieu à sécher le marc de café à l'étuve à 110°C pendant 24heures. On y prélève ensuite 1g, que l'on met dans un pycnomètre quel'on remplit avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge. La masse du marc de café et le volume de l'eau distillé utilisé, permettent de calculer la masse volumique réelle.

$$\rho_{réel} = \frac{m}{V_{réel}} \quad \text{(III.1)}$$

Avec :

$\rho_{réel}$: Masse volumique réelle (g/ml).

m: Masse de marc de café (g).

Vréel: Volume réel (ml).

Où

Vréel = Vp - Vm ;

Vm : Volume du méthanol (ml).

Vp : Volume du pycnomètre (ml).

III.3.2.2.2. Masse volumique apparente

Pour déterminer la masse volumique apparente, nous avons introduit dans une éprouvette, 1g de marc de café puis complété avec de l'eaudistillée. L'expression de la masse volumique apparente est donnée dans l'équation (III.2).

$$\rho_{app=}\frac{m}{V_{app}} \qquad \text{(III.2)}$$

Avec :

ρapp : Masse volumique apparente (g/ml) ;

Vapp : Volume d'eau distillée ajouté (ml) ;

m : Masse du marc de café (g).

III.3.2.2.3.Volume poreux total (V.P.T)

Le volume poreux total (V.P.T) en ml/g est calculé avec l'équation (III.3).

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} + \frac{1}{\rho_{réel}} \qquad \text{(III.3)}$$

III.3.2.2.4. Taux d'humidité

Pour la détermination du taux d'humidité, une quantité de 1 g de marc de café a été mise dans une étuve à 105 °C pendant 2 h. L'expression du taux d'humidité est donnée dans l'équation (III.4)

$$H(100\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \qquad \text{(III.4)}$$

H% : Taux d'humidité.

m_i : La masse de la coquille avant le séchage (g).

m_f : La masse de la coquille après le séchage (g).

III.3.2.2.5. Taux de cendre

La détermination du taux de cendres a été effectuée par calcination d'une masse de 20g de marc de café dans un four à moufle à 700 °C. L'expression du taux de cendre est donnée dans l'équation(III.5).

$$C(\%) = \frac{m_f}{m_i} \qquad \text{(III.5)}$$

C% : taux de cendre.

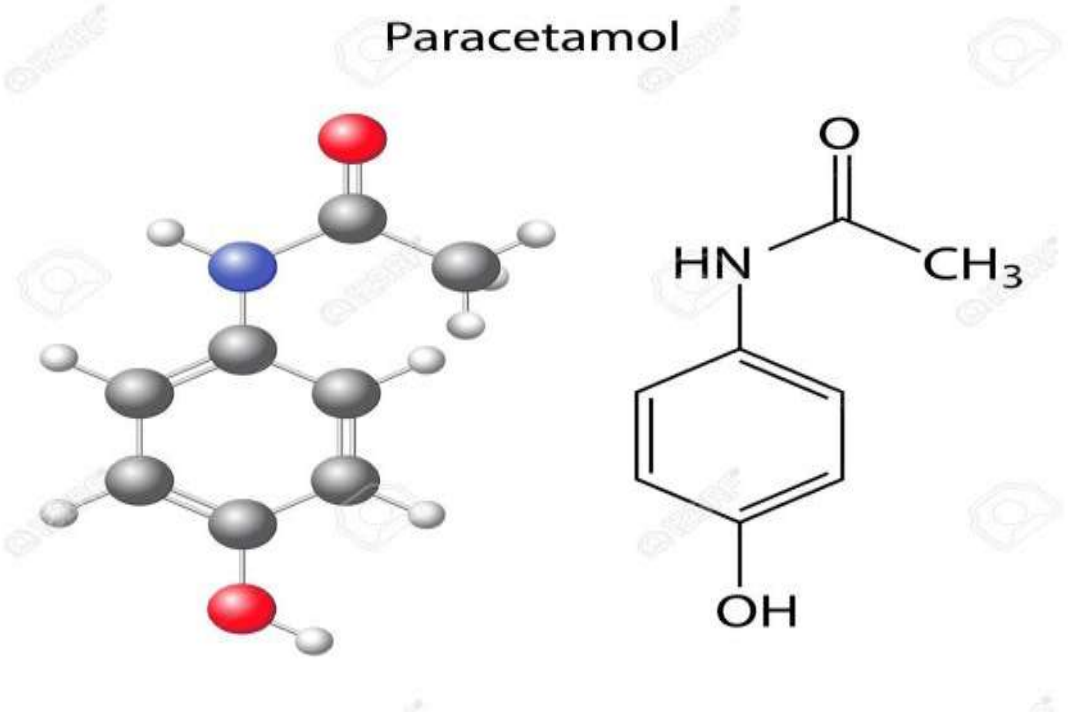
m_f : La masse initiale avant la calcination (g).

m_i : La masse finale après la calcination (g).

III.4. Protocol expérimental de l'adsorption des polluants pharmaceutiques

III.4.1.Le paracétamol

Le paracétamol,aussi appelé acétaminophène est la substance active de nombreuses spécialité médicamenteuses de la classe des antalgiques antipyrétiques non salicylés. le nom paracétamol vient de la contraction de para-acétyl- amino- phénol ,Acétaminophène quant à lui prouvient de N-acétyl-para-aminophénol[67].



Figures III.2 : structure du paracétamol.

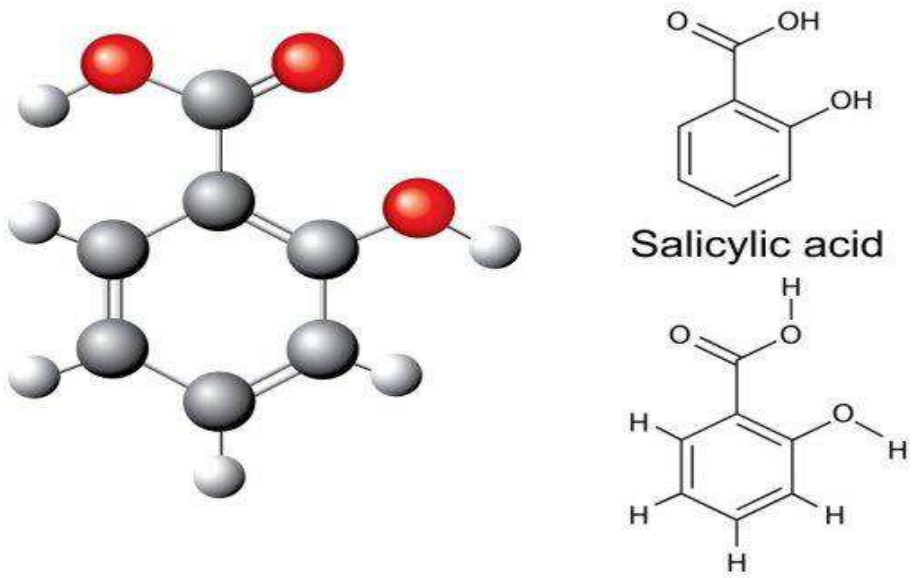
Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques de paracétamol.

Formule brute	Masse molaire	Solubilité	Densité (masse volumique)	Constant de dissociation	Caractères organoleptiques
$C_9H_8NO_2$	151, 2 g/mol	**Eau**: assez soluble. **Alcool** :facilement soluble.	1.293g /ml à 21°C	pKa = 9.5	poudre cristalline blanche, inodore

Remarque : Le paracétamol utilisé est une formulation commerciale « Sapramol, SAIDAL » en poudre contenant 500mg de principe actif

III.4.2.L'acide salicylique

L'acide salicylique ou acide 2-hydroxybenzoique est un composé organique aromatique,l'un des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) [68].



Figures III.3 : structure du l'acide salicylique.

Tableau III.2. Propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique.

Formule brute	Masse molaire	Solubilité	Densité (masse volumique)	Constant de dissociation	Caractères organoleptiques
$C_7H_6O_3$	138.120 g/mol	**Eau**:2.5g/l	1.443g /ml à 21°C	pKa_1 = 2.98 (acide benzoïque) pka_2= 13.6 (phénol)	Poudre cristalline incolore ou cristaux sous forme d'aiguilles

Remarque : L'acide salicylique est d'une pureté 99%, utilisé dans les formulations pharmaceutiques.

III.5. Mesure de la concentration en produit pharmaceutique

La méthode choisie pour le dosage du paracétamol et de l'acide salicylique est la spectrophotométrie UV-visible vu sa simplicité et sa fiabilité. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution[69]. Les solutions obtenues avant et après adsorption sont des solutions aqueuses transparentes absorbant dans le domaine UV [69]. On procède tout d'abord au balayage dans le domaine de l'ultraviolet 190-300nm pour déterminer la longueur d'onde donnant l'absorbance maximale. Les concentrations résiduelles sont déterminées indirectement à partir des valeurs de l'absorbance à partir d'une courbe d'étalonnage.

III.5.1. Préparation des solutions

Les solutions mères de chacun des polluants modèles choisis ont été préparées par dissolution d'une masse (500mg) de chaque médicament dans un litre d'eau distillée. Les solutions filles de concentrations plus faibles sont préparées par simples dilutions à partir de la solution mère pour les différents essais d'adsorption réalisés.

III.5.2. Courbes d'étalonnages des composés étudiés

En adsorption on a deux composés à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution[68]. Pour calculer la concentration des composésaprès l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (absorbance) à partir de solution de concentration connue du composé à doser obtenues par des dilutions successives. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage (A = f (C)) on exploite sa concentration.

III.5.3. Mesure du ph des solutions préparées

la mesure du ph des solutions préparées s'est faite au moyen d'un ph mètre préalablement étalonné à l'aide de solutions tampon adéquates.

III.6. Tests d'adsorption

III.6.1.Influence du ph

Le ph de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution [70]. Par conséquent il contrôle le phénomène d'adsorption. Quel que soit le paramètre testé, les expériencesdéroulent comme suit :

- On introduits dans un Erlenmeyer de(100 ml), 0.5 g de marc de café
- On prépare une solution de paracétamol ou de l'acide salicylique de concentration connue (25 ,50,75,100) qu'on verse dans un Erlenmeyerpuis on met en route l'agitation (250 tr/min) pendant 1h.
- Apres 1h on prend un prélèvement de 2 ml, le prélèvement est filtré à l'aide d'un filtre seringue
- On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV.
- On varie le ph à chaque fois (4 ,5,7,9,10)

III.6.2.Influence de la concentration de la suspension du marc de café

La variance de la quantité de l'adsorbant peut aussi jouer un rôle important , nos essai sont déroule comme suit :

- On prépare unesolutions de paracétamol ou de l'acide salicylique de concentration connue (50),à un ph neutre (7) qu'on verse dans un Erlenmeyer.
- On varie à chaque fois la masse (0.5 g , 1g , 1.5g ,2g) puis on met en route l'agitation (250 tr/min) pendants 1 h.
- On prend des prélèvements filtrés à l'aide d'un filtre seringue et on mesure l'absorbance.

III.6.3.Influence de la concentration initiale

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer ladurée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée des composés .les expériencesse déroulent comme suit :

- On introduits dans un Erlenmeyer de (100 ml), 0.5 g de marc de café.
- On prépare des solutions de paracétamol ou de l'acide salicylique de concentration connue (25,50,75,100) qu'on verse dans un Erlenmeyerpuis on met en route l'agitation (250 tr/min) à un pH égale à 7 (neutre).
- On prélève un échantillon après les 15 premières minutes de contact et ainsi de suite pendant toute la durée de l'expérience. Les échantillons sont immédiatement filtrés à l'aide d'un filtre seringue.
- Après chaque prélèvement on mesure l'absorbance dans l'UV.



Figure III.4: Matériel utilisé pour les essais d'adsorption des substances pharmaceutiques par adsorption sur marc de café.

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats et leurs interprétations concernant l'adsorbant (marc de café) , l'adsorption du paracétamol et de l'acide salicylique .la cinétique et les isothermes d'adsorption y sont présentées et discutées. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité d'adsorbant préparé.

IV.2.Caractérisation de l'adsorbant

IV.2.1.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF)

Nous donnons sur la figure, le spectre d'absorption infrarouge de notre adsorbant (marc de café). Le tableau regroupe, les différentes bandes observées sur le spectre IR.

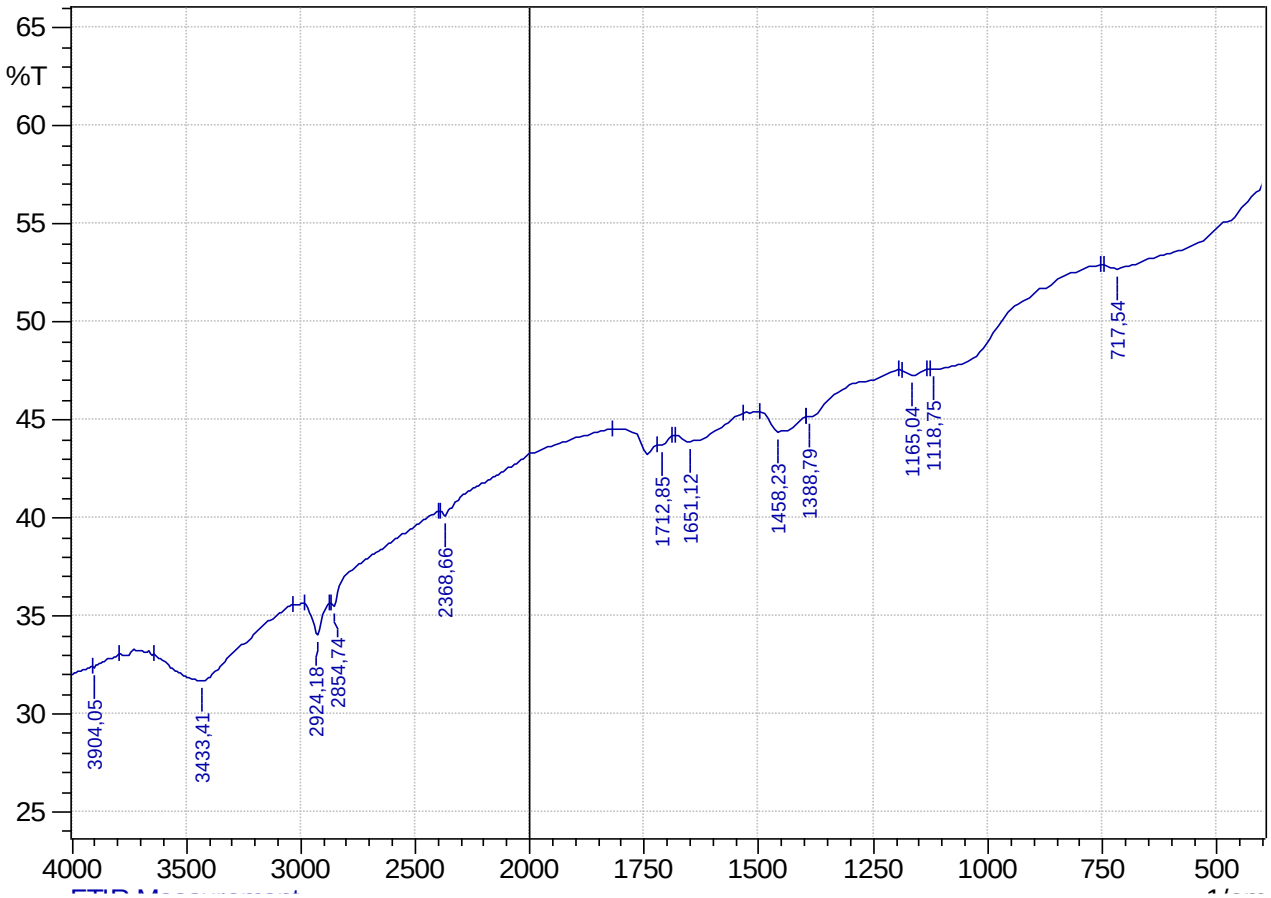


Figure IV.1 : Spectre Infra-Rouge du marc de café.

Tableau IV.1.Bandes de vibrations IR du marc de café.

Bandes observées (cm^{-1})	Attribution
3433.41	υ(O-H)
2924.18	υ (C-H)
1712.85	υ (C=O)
1456.23	υ (C=C)
1165.04	υ (C-O)
717.54	υ(C-Cl)

Une bande large est observée centré à3433.41 cm^{-1}correspond à l'élongation du groupe (O-H) des liaisons hydrogène des alcools et des phénols [71].

La bonde dans la gamme de 2924.18 cm^{-1}peut être due à la présence de l'étirage de C-HCes bandes peuvent être également attribuées à la présence de la caféine [72].

La bande fine vers 1712.85cm^{-1}est attribuée à la vibration d'élongation du groupe carbonyle (C=O) des aldéhydes, des cétones, des lactones, des acides carboxyliques, des esters aliphatiques [73], ou des triglycérides [74].

Les bandes d'intensité moyenne entre 1456.23cm^{-1}sont associées à la vibration de la double liaison (C=C) des lipides, des acides gras, ou à celle de (C=C) des cycles aromatiques [75].

Celle de 11.65.04cm^{-1}est attribuée à la vibration d'élongation du groupe (C-O) des esters, des phénols, des éthers, des anhydrides et des acides carboxyliques.

IV.2.2. Caractéristiques physico-chimiques

Nous avons rassemblé dans le tableau, les caractéristiques physico-chimiques du marc de café.

Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimiques du marc de café.

Caractéristique	Valeur
Masse volumique réelle (g/ml)	1.11
Masse volumique apparente (g/ml)	0.4
Volume poreux total (ml/g)	1.59
Taux d'humidité (%)	42.30
Taux de cendres (%)	2.77

Le marc de café étudié possède une masse volumique réelle de 1.11 et une masse volumique apparente égale à 0.4 ceci est identique avec celui de Silva et autres, 2012 [76].

Le taux d'humidité estimé à 42.03%.Notre résultat est cohérent avec celui de Cruz et al., (2015) [58] ayant trouvé un taux d'humidité du MC variant entre 18 à 45%.L'origine,le type, la variété du café, et les différentes techniques de préparation de café ont été rapportés avoir un effet significatif sur le taux finale d'humidité du marc.

Les minéraux présentent 2.77 % de la matière sèche du marc de café. Le résultat obtenu dans cette étude est en accord avec celui de Cruz et al. (2015)[58]rapportant une quantité des minéraux dans le marc du café variant entre 0.8-3.5% MS.

IV.3. La courbe d'étalonnage

IV.3.1. Courbe d'étalonnage du paracétamol

La solution mère de paracétamol (500 mg/l) a été préparée et ensuite a été dilué avec d'eau distillée à un ph = 7 aux concentrations initiales requises. Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : absorbance (A) = f (concentrations en Paracétamol) à partir des dilutions successives de la solution mère. Après adsorption, les filtrats sont analysés par spectrophotométrie UV-Vis,la longueur d'onde d'adsorption maximale qui est **λ = 288 nm.**

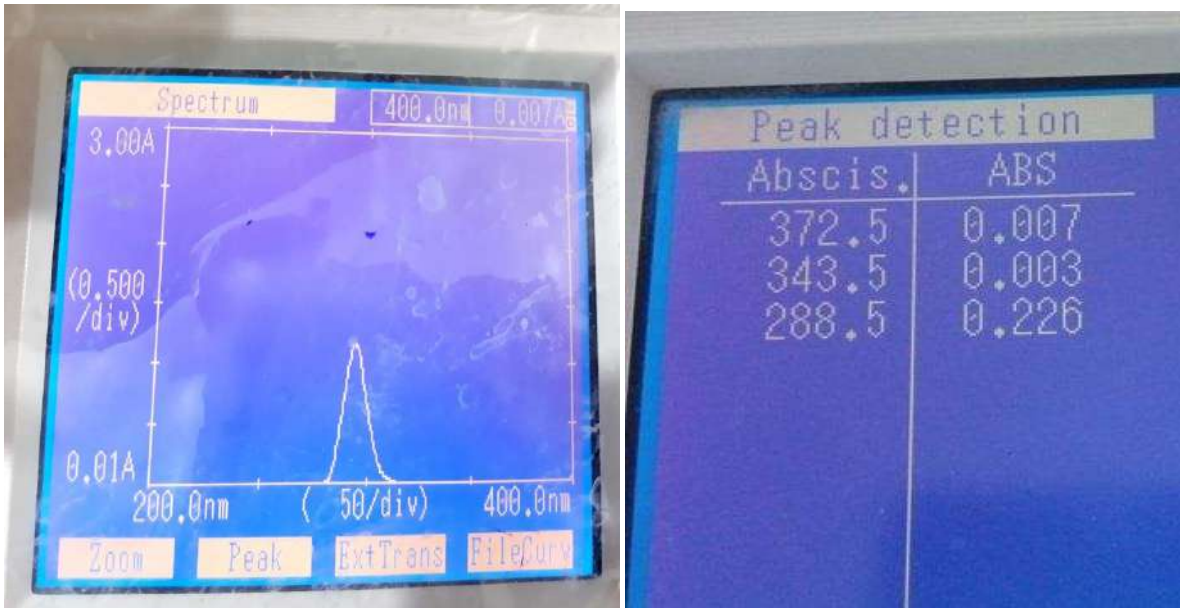


Figure IV.2 : Valeur de la langeur d'onde maximale du paracétamol.

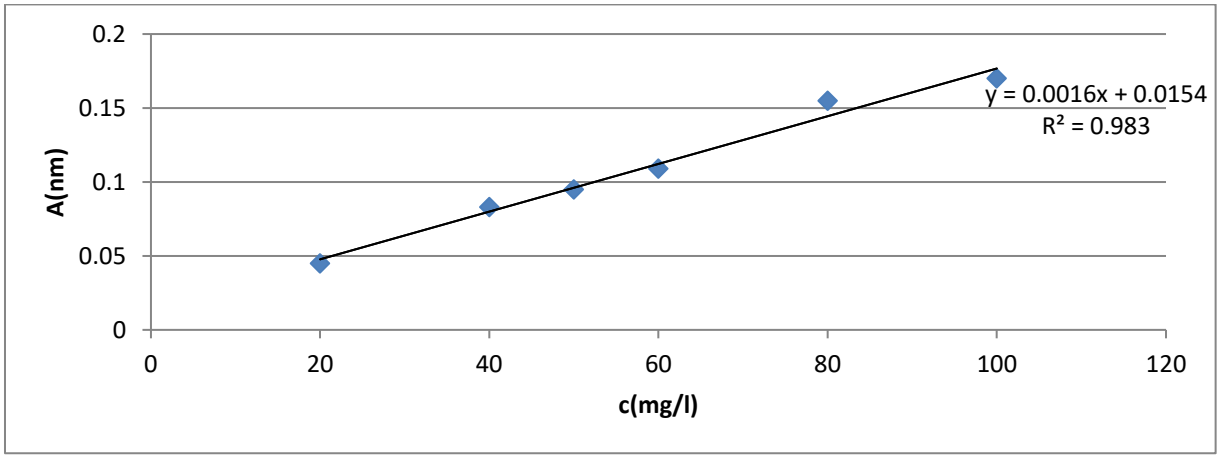


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du paracétamol à λ=288 nm.

IV.3.2. Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique

La solution mère de paracétamol (500 mg/l) a été préparée et ensuite a été dilué avec d'eau distillée à un pH = 7 aux concentrations initiales requises. Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : absorbance (A) = f (concentrations en Paracétamol) à partir des dilutions successives de la solution mère. Après adsorption, les filtrats sont analysés par spectrophotométrie UV-Vis,la longueur d'onde d'adsorption maximale qui est **λ = 295.5 nm** d'autre ont trouvé une langueur d'onde maximale de 296 nm [77].



Figure IV.4 : Valeur de la langeur d'onde maximale de l'acide salicylique.

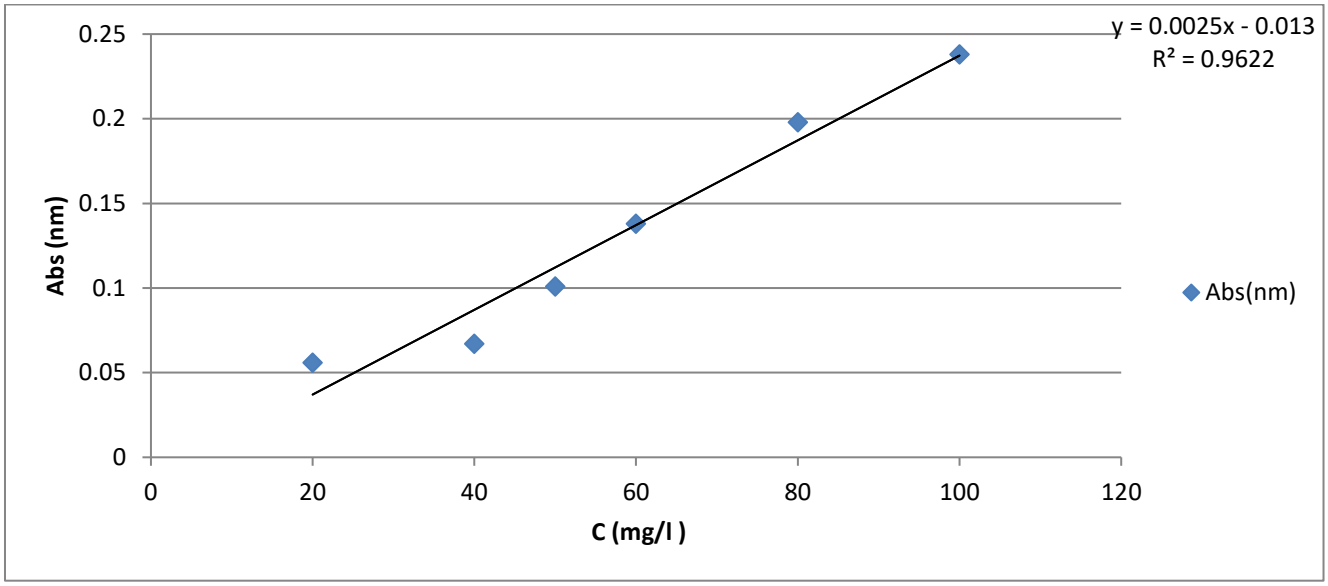


Figure IV.5 :Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique à λ=295.5 nm.

IV.4. Influence des paramètres d'adsorption

IV.4.1.Influence du ph

Les expériences sont réalisées à une température ambianteà une vitesse d'agitation de 250trs/min. Le volume de la solution à traiter est de 100ml, la masse d'adsorbant est fixée à 0.5g.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.4 :

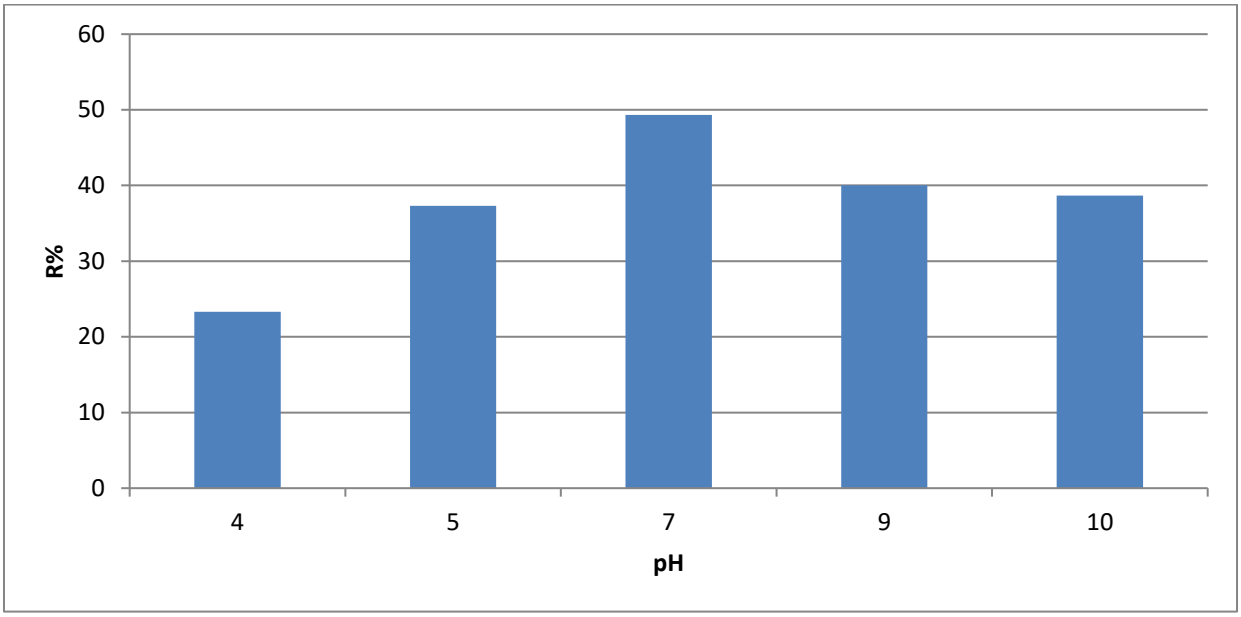


Figure IV.6 : Effet du ph pour le paracétamol.

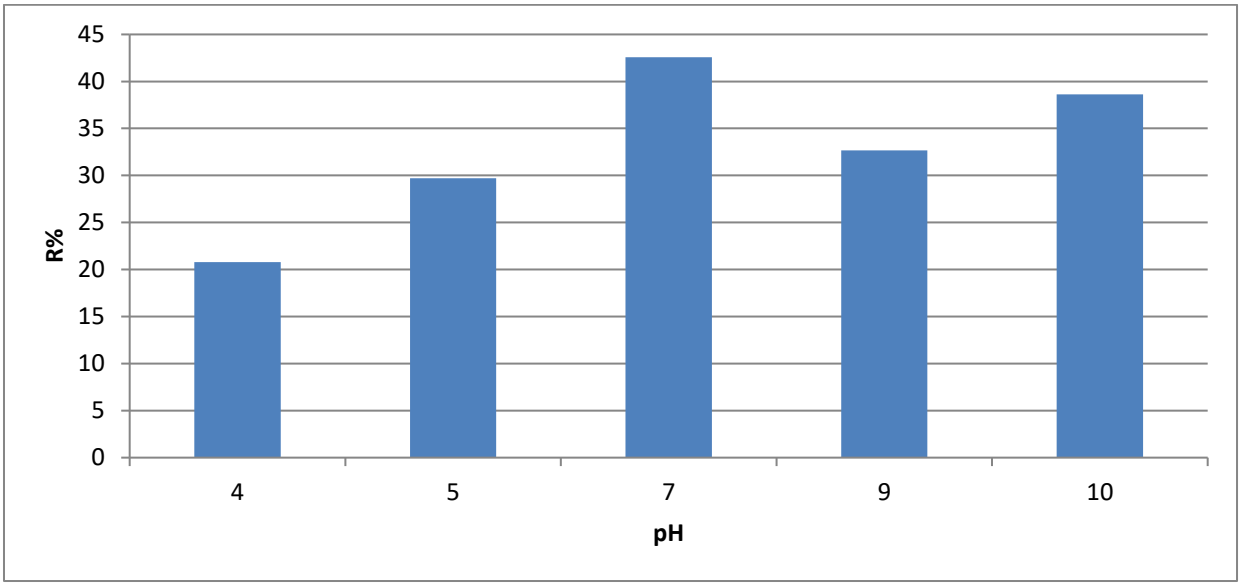


Figure IV.7 : Effet de ph pour l'acide salicylique.

Nous observons que pour les deux molécules le rendement est élevé quant le pH est neutre , l'adsorbat se fixe sur la surface de l'adsorbant grâce à une interaction électrostatique entre la forme moléculaire de l'adsorbat et la charge positive de l'adsorbant grâce aux liaisons de Van der Waals , les ionsOH^{-1}entourent les cations du paracétamol et l'acide salicylique par attraction électrostatique, ce qui les empêchent d'être retenus sur les sites anioniques de l'adsorbant [24]. Ce résultats est identique à celui de Valentina Bernal ,AlessandroErto, , Liliana Giraldo et Juan Carlos Moreno-Piraján[76].

IV.4.2.Influence de la concentration initiale

Les expériences sont réalisées à une température ambiante à une vitesse d'agitation de 250 trs/min et à ph=7. Le volume de la solution à traiter est de 100ml , la masse d'adsorbantest fixée à 0.5 g. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.8.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e).v}{m} \qquad \text{(IV.1)}$$

q_t: capacité d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre respectivement.

C_0(mg/g) : concentration initiale(paracétamol, AS).

C_e(mg/l) : concentration résiduelle à l'instant et à l'équilibre respectivement.

m : masse d'adsorbant(g).

V : Volume initial de solution.

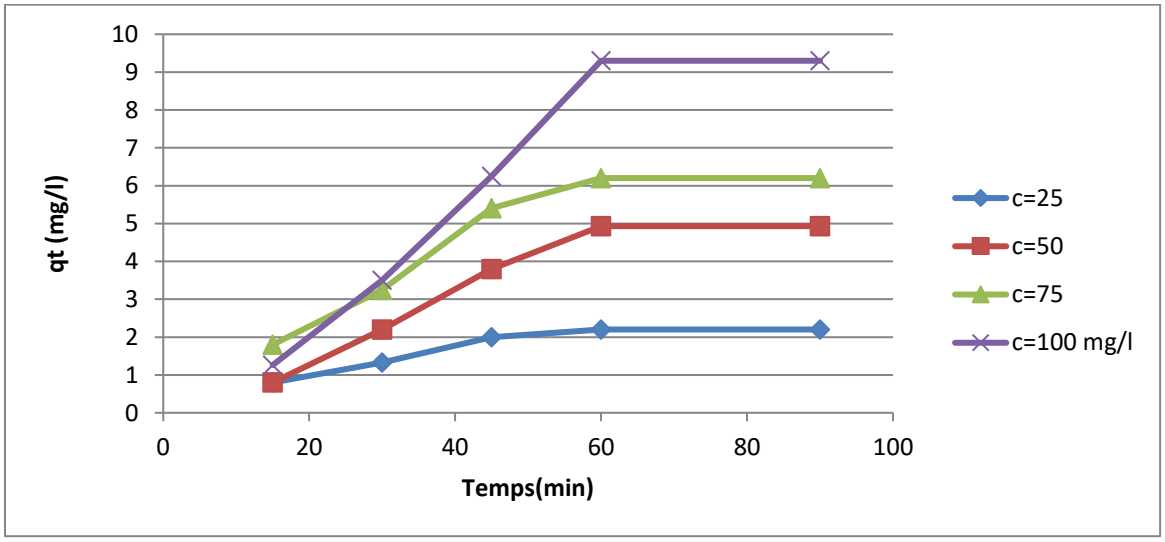


Figure IV.8 : Evolution de la quantité de paracétamol adsorbée par le MC en fonction du temps de contact.

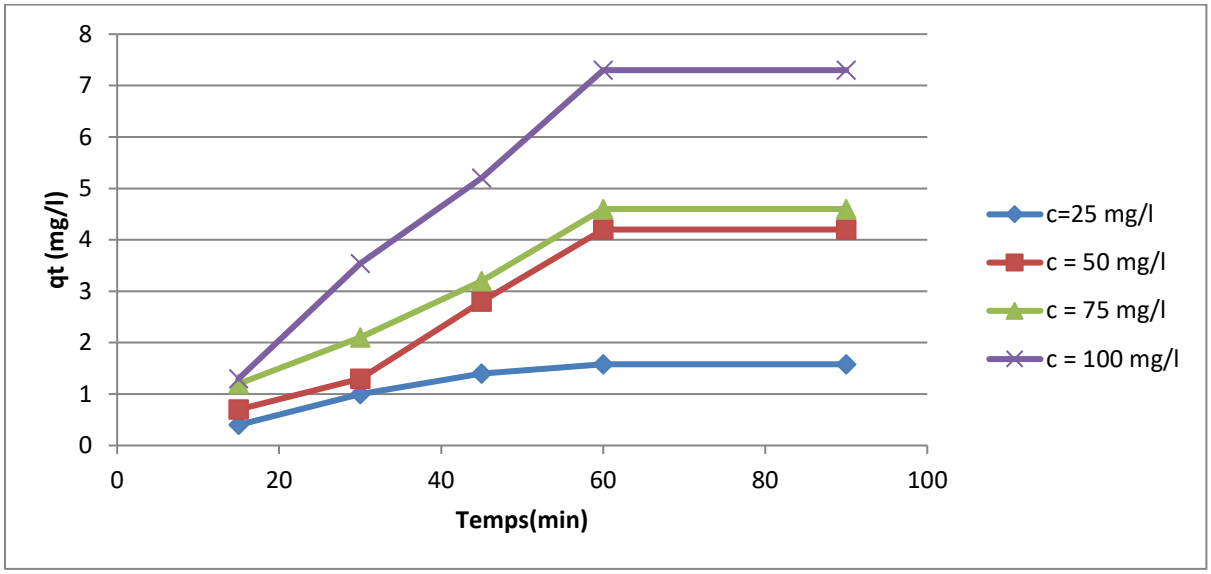
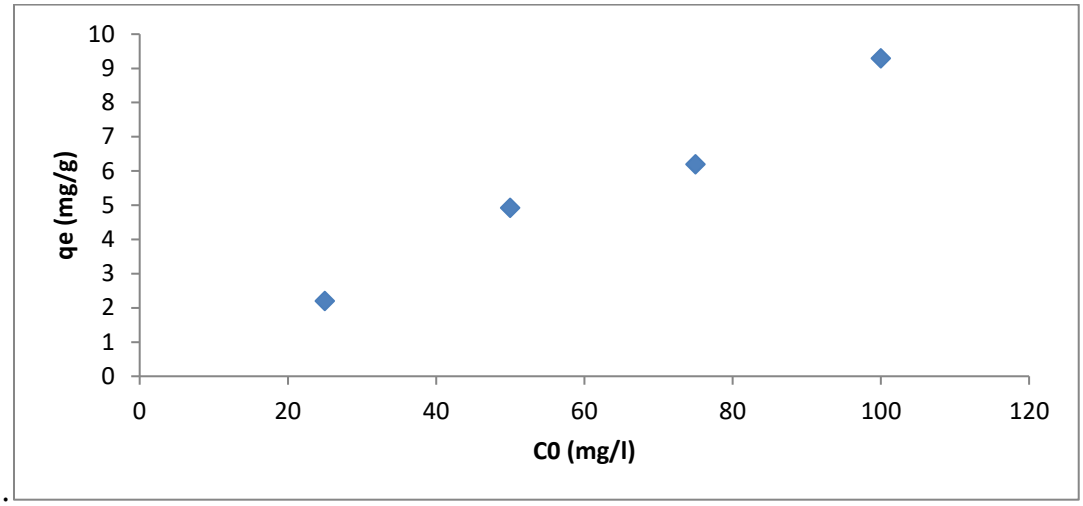


Figure IV.9 : Evolution de la quantité de l'AS adsorbée par le MC en fonction du temps de contact.

Les courbes de la figure 8 et 9, montrent que le temps d'équilibre d'adsorption du paracétamol et l'acide salicylique par le marc de café (MC) est de 60min. L'adsorption des deux composées dépend fortement de la concentration initiale. En effet, une augmentation de cette dernière conduit à un accroissement de la quantité de paracétamol et l'AS éliminée, ceci est due à l'augmentation de la force d'entrainement (gradient de concentration) qui dépend du potentiel (loi de Nernst) électrochimique de l'ion par rapport au potentiel de la membrane.[78]. Pour toutes les concentrations nous remarquons que l'adsorption se fait de manière rapide durant les premiers instants. Ce qui est dû au fait qu'au début tous les sites superficiels de l'adsorbant sont disponibles, avec le temps, l'efficacité d'adsorption diminue à cause de la saturation des sites actifs [79,80]. Le processus d'adsorption se fait en deux étapes. La première phase est rapide en raison de la fixation rapide des molécules du paracétamol et l'AS sur la surface du marc de café. La seconde est lente, elle correspond à un attachement plus lent qui conduit à un état d'équilibre [81]. Nous représentons sur les figures 9et 10, la quantité adsorbée, en fonction de la concentration initiale en paracétamol et l'AS.



.

Figure IV.10 : Influence de la concentration initiale en paracétamol surla quantité fixée à l'équilibre.

La figure 10, montre que la quantité de paracétamol adsorbée par MC augmente de 2.2 à 9.3mg/g pour des concentrations allant de 25 à 100 mg/l. Cette augmentation est due à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide. L'ensemble de ces résultats indique que l'adsorption du paracétamol par le marc de café dépend de la concentration initiale en paracétamol. Ce résultat est identique à celui de Fatma Medjdoub[33].

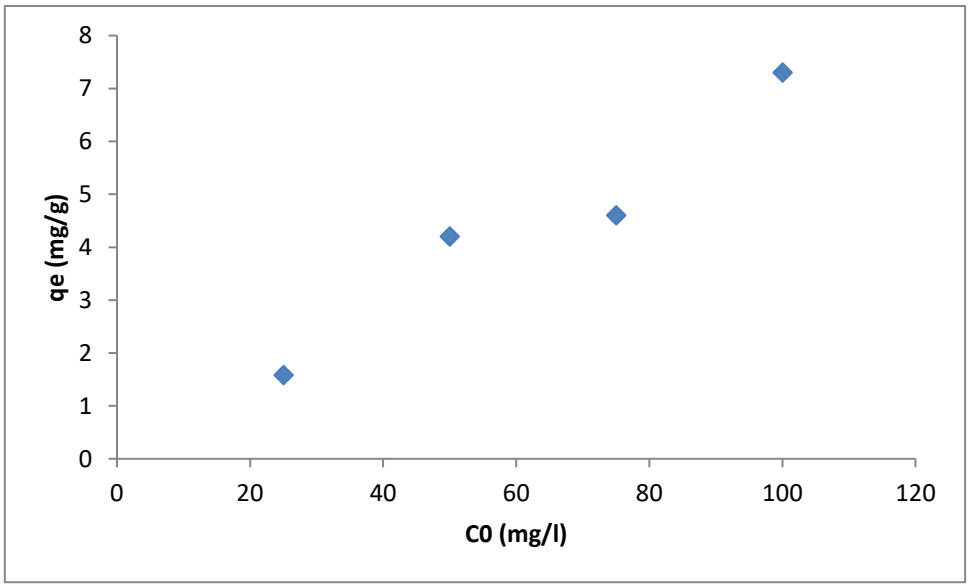


Figure IV.11 : Influence de la concentration initiale en AS sur la quantité fixée à l'équilibre.

La figure 11, montre que la quantité de l'AS adsorbée par MC augmente de 1.58 à 7.3mg/g pour des concentrations allant de 25 à 100 mg/l. Cette augmentation est due à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide.

L'ensemble de ces résultats indique que l'adsorption du L'AS par le marc de café dépend de la concentration initiale en AS.

IV.4.3.Influence de la concentration de la suspension du marc de café

Les résultats de l'étude de l'influence de la concentration de la suspension de MC sur l'adsorption du paracétamol, sont représentés sur la figureIV.12 et celle de l'As sont représentés sur la figure IV13 :

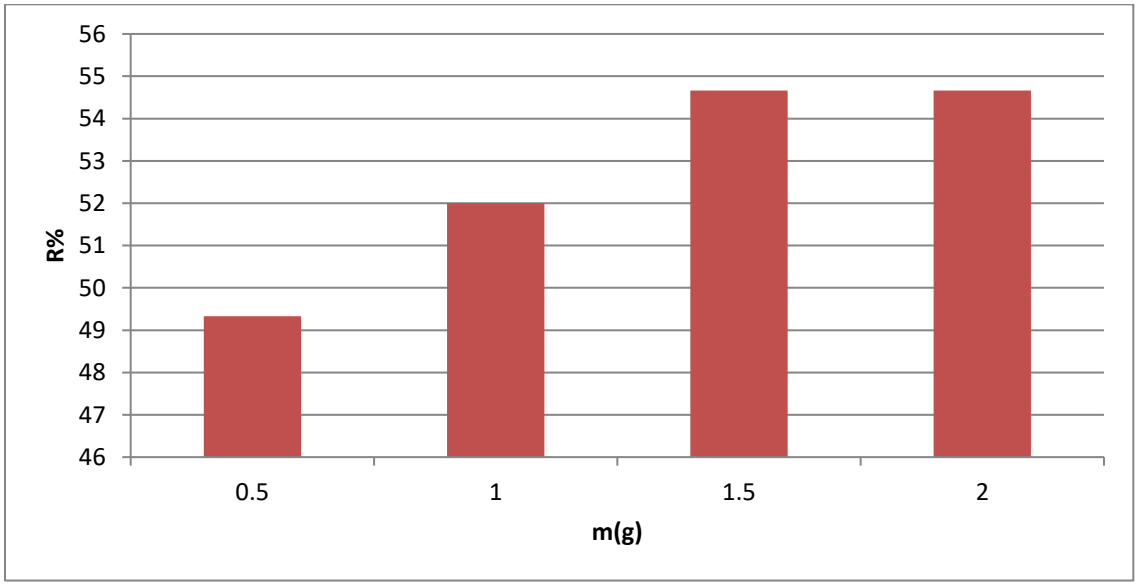


Figure IV.12: Effet de la masse de MC, sur le taux d'élimination du paracétamol.

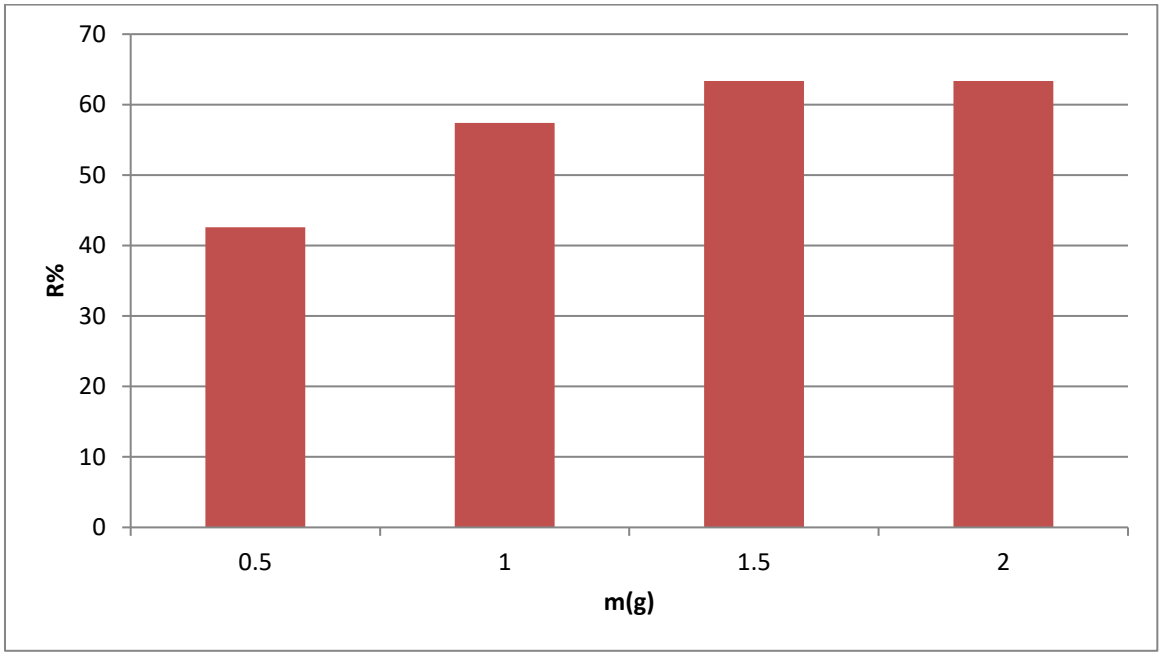


Figure IV.13 : Effet de la masse de MC, sur le taux d'élimination de l'AS.

Les résultats obtenus ont montré que :

Le taux d'élimination paracétamol par le marc de café (MC) augmente avec la concentration en marc de café, il passe de 49.33à 54.66%, et pour l'acide salicylique il augmente de 42.57 à63.36 % quand la masse du marc de café passe de 0.5à 2 g, ensuite il devient stable. L'augmentation de la masse du marc de café engendre l'accroissement du nombre de sites actifs, ce qui entraîne l'accroissement du taux d'élimination du paracétamol . Quand la concentration du marc de café dépasse une certaine valeur, le rendement devient constant car son ajout n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains [34].

IV. 5.Etude cinétique de l'adsorption

A fin d'identifier la nature de la cinétique nous avons considérés deux modèles cinétiques: le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre.

❖ **Cas du paracétamol**

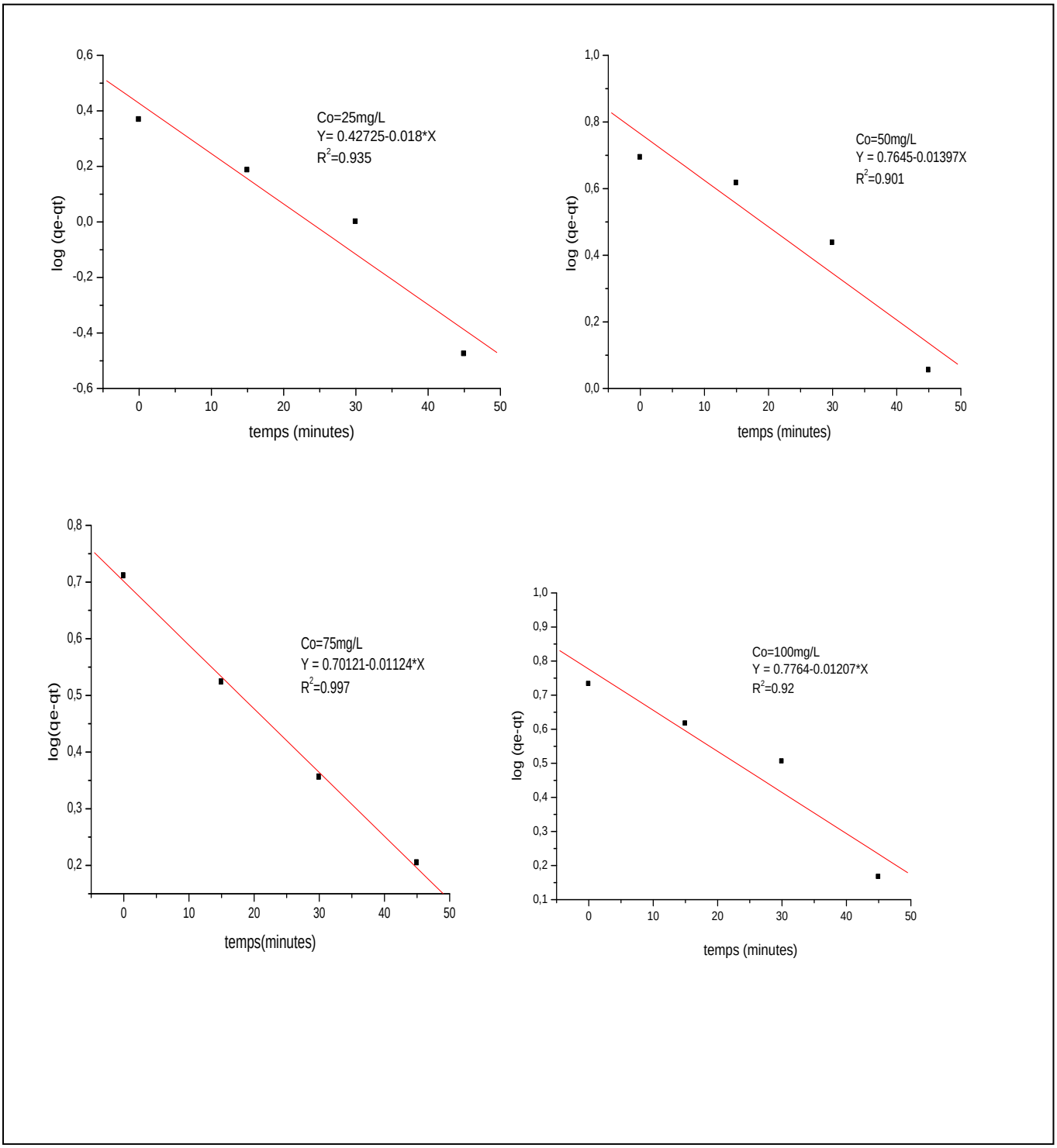


Figure IV.14: Résultats de la linéarisation du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du paracétamol par le marc de café.

❖ **Cas de l'acide salicylique**

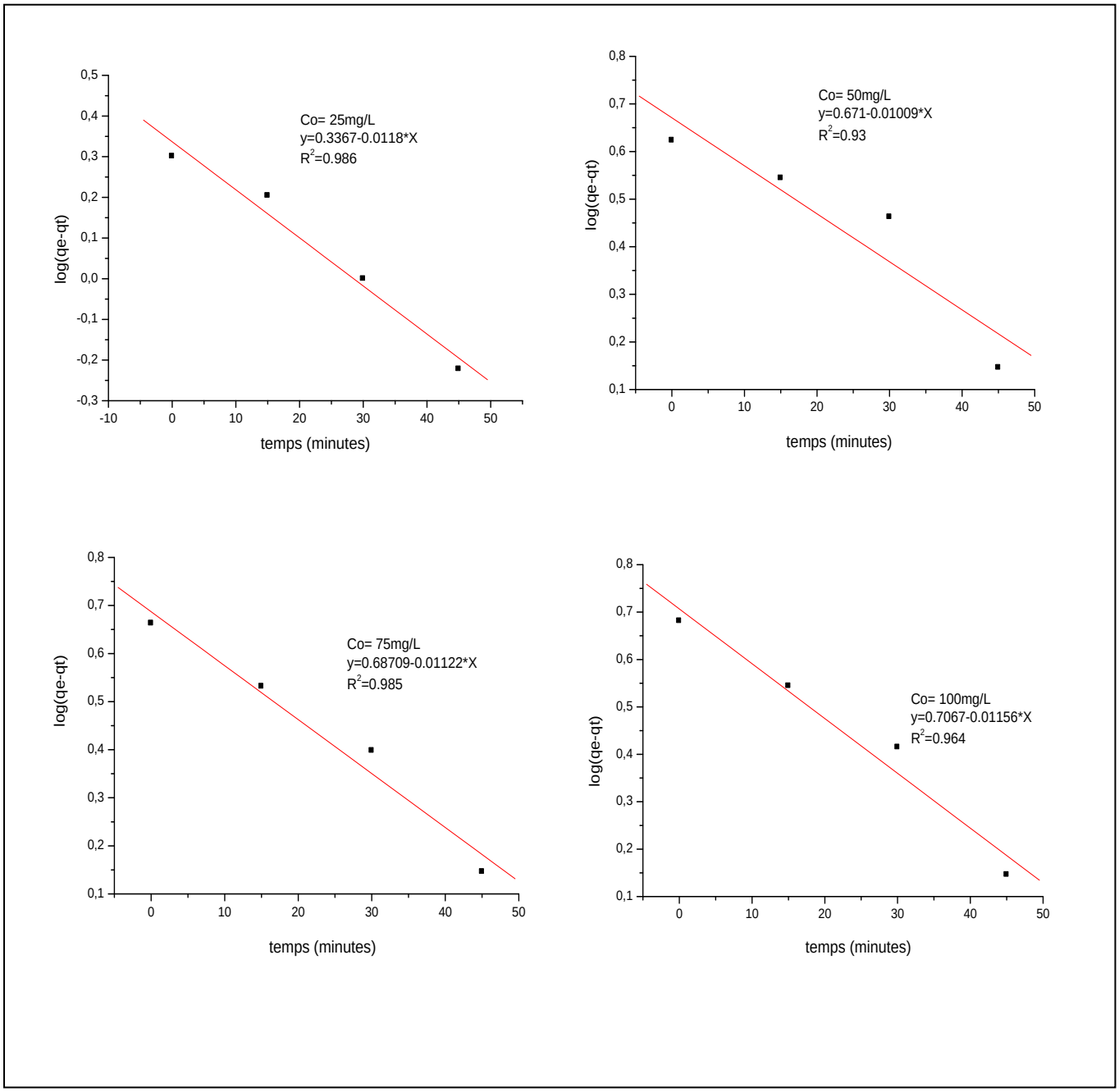


Figure IV.15 : Résultats de la linéarisation du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'acide salicylique par le marc de café.

IV.5.1.2.Modèle cinétique de second ordre

Les paramètres de la cinétique d'adsorption de second ordre ont été déterminés à partir de la représentation de 1/qt en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau

❖ **Cas du paracétamol**

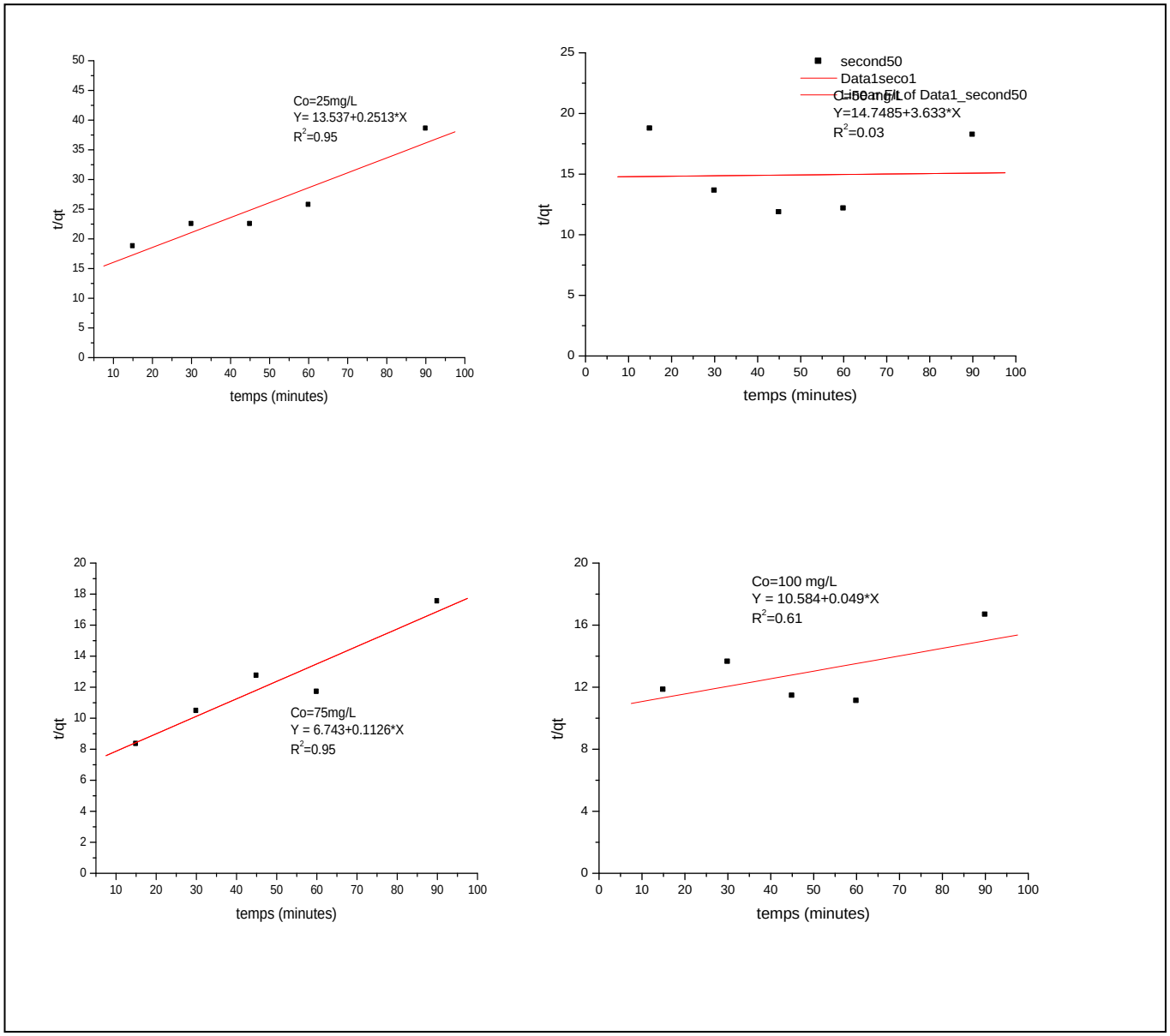


Figure IV.16 : Résultats de la linéarisation du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du paracétamol par le marc de café.

❖ **Cas de l'acide salicylique**

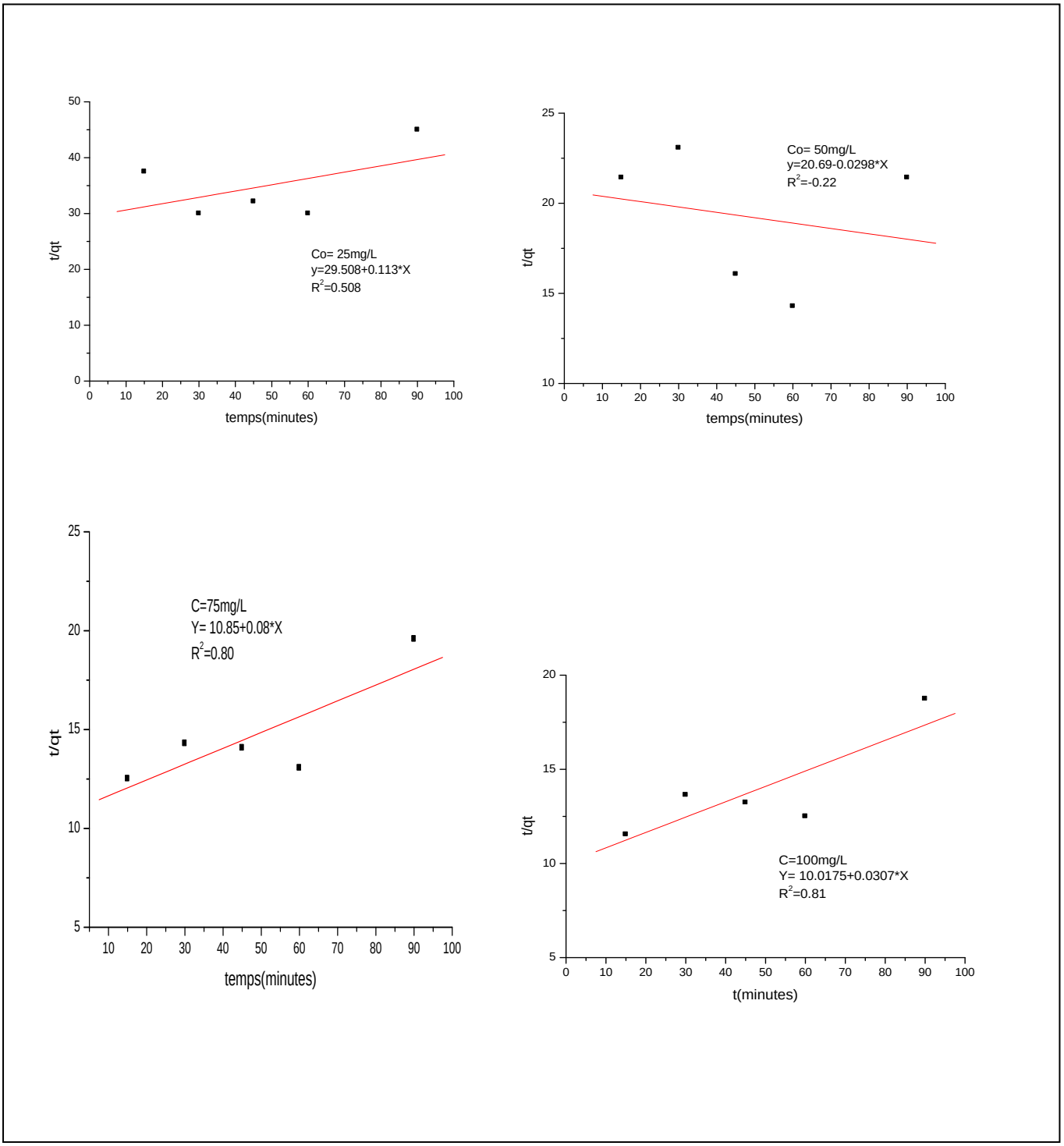


Figure IV.17 : Résultats de la linéarisation du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'acide salicylique par le marc de café.

Tableau IV.3 : Paramètres des modèles cinétique et capacités d'adsorption maximale de Paracétamolsur MC brut.

Modèle	Paramètre	Concentration de Paracétamol (mg/l)			
		25	50	75	100
Pseudo 1ère ordre	R^2	0.935	0.901	0.997	0.921
	$K_1(min^{-1})$	0.0415	0.0322	0.0259	0.0278
	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	2.2	4.93	6.2	9.3
	$Q_{e.cal}$(mg/g)	2.67	5.81	5.01	5.97
Pseudo 2ème ordre	R^2	0.95	0.031	0.95	0.61
	$K_2(min^{-1})$	1.169	0.896	0.0019	0.0046
	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	2.2	4.93	6.2	9.3
	$Q_{e.cal}$(mg/g)	3.979	0.275	8.86	20.408

D'après les résultats indiqués sur le tableau IV.3 pour le premier ordre, nous remarquons que les valeurs du coefficients de corrélations R^2 sont très proche de 1, et les quantités adsorbées expérimentale (Qe.exp) et calculée (Qe.cal) sont voisines, par contre pour le 2éme ordre nous remarquent que les valeurs du coefficients de corrélations R^2 sont loin du 1 , et les quantités adsorbées expérimentale (Qe.exp) et calculée (Qe.cal) ne sont pas voisines ce

signifie que le modèle cinétique pseudo-premier ordre décrit bien les cinétique d'adsorption du paracétamol .

Les valeurs de la constante cinétique K_1montrent que la rétention du paracétamol par le MC est assez rapide.

TableauIV.4: Paramètres des modèles cinétique et capacités d'adsorption maximale de l'acide salicylique sur MC brut.

Modèle	Paramètre	Concentration de l'AS (mg/l)			
		25	50	75	100
Pseudo 1ère ordre	R^2	0.986	0.934	0.985	0.964
	$K_1(min^{-1})$	0.0253	0.0232	0.0258	0.0266
	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	1.58	4.2	4.6	7.3
	$Q_{e.cal}$(mg/g)	2.17	4.69	4.86	5.09
Pseudo 2ème ordre	R^2	0.867	0.982	0.953	0.967
	$K_2(min^{-1})$	0.004	0.0005	0.0006	0.0001
	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	1.58	4.2	4.6	7.3
	$Q_{e.cal}$(mg/g)	8.84	33.57	12.5	32.57

D'après les résultats indiqués sur le tableau IV.3 pour le premier ordre, nous remarquons que les valeurs du coefficients de corrélations R^2 sont très proche de 1, et les quantités

adsorbées expérimentale (Qe.exp) et calculée (Qe.cal) sont voisines, par contre pour le 2éme ordre nous remarquent que les valeurs du coefficients de corrélations R^2 sont loin du 1 , et les quantités adsorbées expérimentale (Qe.exp) et calculée (Qe.cal) ne sont pas voisines ce signifie que le modèle cinétique pseudo-premier ordre décrit bien les cinétique d'adsorption de l'acide salicylique.

Les valeurs de la constante cinétique $\boldsymbol{K_1}$ montrent que la rétention de l'acide salicyliquepar le MC est assez rapide.

Le modèle pseudo-deuxième ordre ne peut décrire les cinétiqued'adsorption dans les deux cas étudiés. Les valeurs des coefficients de corrélations sont faibles et les valeurs de Q_e et K_2ne reflètent pas les données obtenues à partir des expériences.

IV.6. Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire pour un système adsorbat-adsorbant donné [82].

Elles sont obtenues à partir d'une représentation graphique de qe en fonction de Ce, qui sont respectivement la quantité d'adsorbant fixée et sa concentration à l'équilibre.

IV.6.1.Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est valide pour une couverture monocouche d'adsorption de chaque molécule sur une surface complètement homogène, comme cité dans le chapitre II, équation (II.3).

L'équation de Langmuir :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$$

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;
q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g) ;
K_L: Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg).
La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_m}+\frac{1}{K_L\,q_m}\frac{1}{C_e}$$

En traçant 1/qe en fonction de 1/Ce on obtient une droite de pente $1/K_Lq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$.

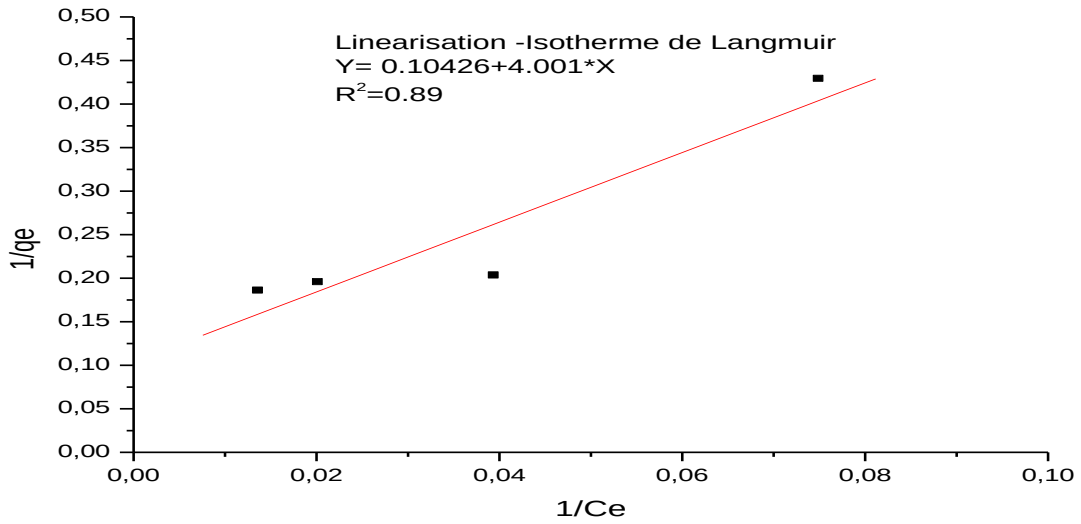


Figure IV.18: Modélisation des isothermes d'adsorption du paracétamol selon le modèle de Langmuir.

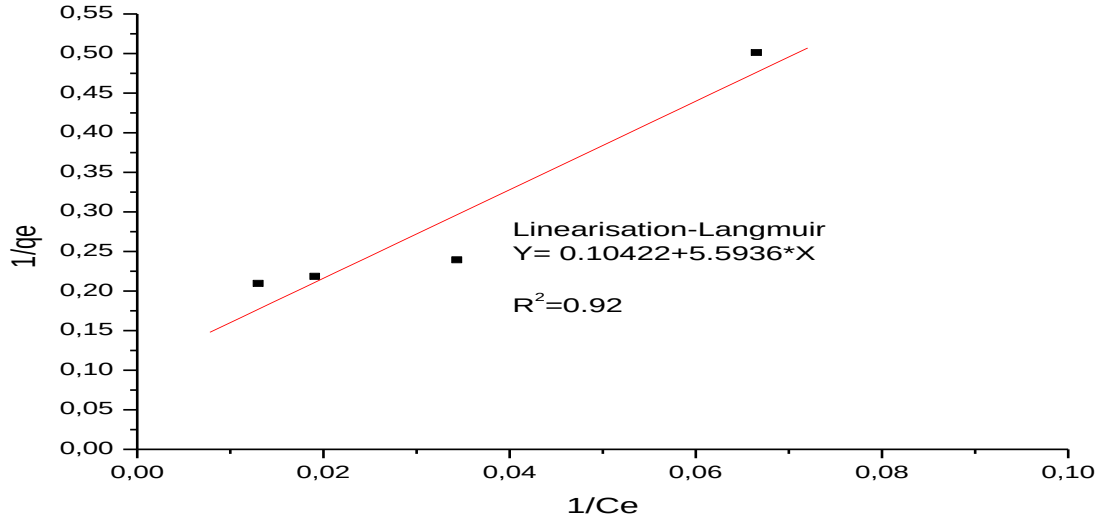


Figure IV.19 : Modélisation des isothermes d'adsorption de l'AS selon le modèle de Langmuir.

IV.6.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires, il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées comme cité dans le chapitre II, équation (II.1).

L'équation de Freundlich :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

Ce : concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F et n : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de FREUNDLICH conduit à l'équation suivant :

$$Log(q_e) = Log(K_F) + (1/n) Log(C_e)$$

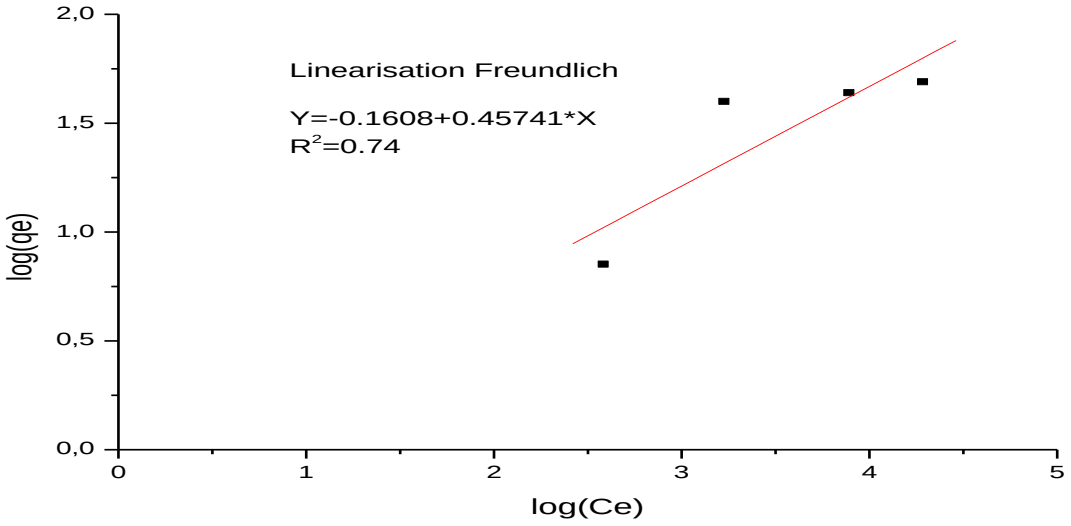


Figure IV.20 : Modélisation des isothermes d'adsorption du paracétamol selon le modèle de Freundlich.

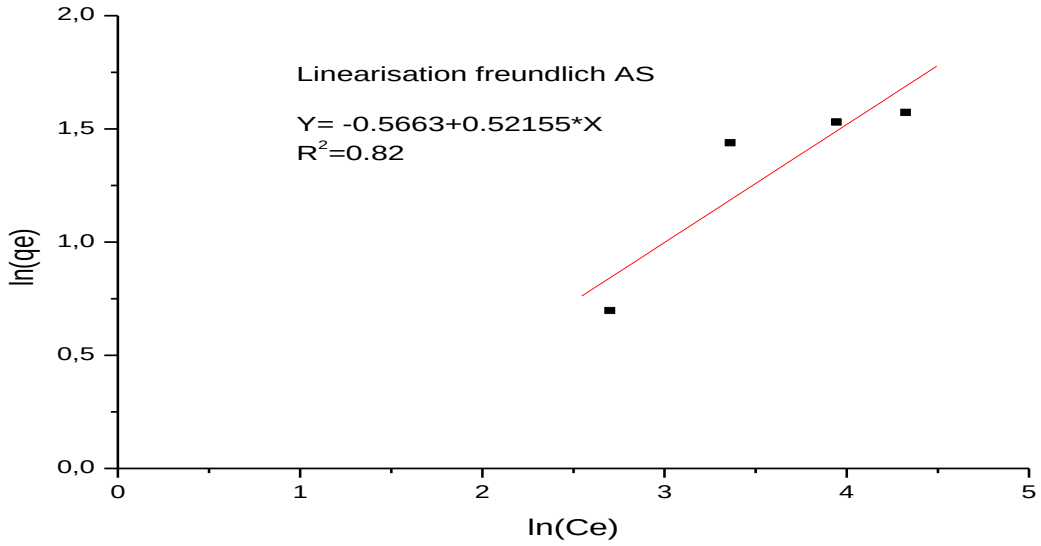


Figure IV.21: Modélisation des isothermes d'adsorption de l'AS selon le modèle de Freundlich

Dans le tableau nous avons porté les modèles des isothermes et les résultats des modélisations en utilisant les régressions linéaires et nom linéaires (les quantités maximales adsorbées et les coefficients de corrélation R^2.

Tableau IV.5 : Valeurs des constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de paracétamol et d'acide salicylique par le marc de café.

Langmuir				Freundlich		
Cas	**K_L (l/mg)**	**Qm (mg /g)**	**R^2**	**K_F(L/mg)**	**N**	**R^2**
Cas1 : paracétamol	0.026	9.59	0.89	1.174	2.186	0.74
Cas 2 : Acide salicylique	0.0186	9.595	0.92	0.172	1.155	0.80

❖ **Cas du paracétamol**

Les valeurs des constants de chaque modèle (tableau IV.4) indiquent que le modèle de Langumier montre une bonne linéarité dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer respectivement les paramètres Qm et K_l ,donc il représente parfaitement le processus d'adsorption du paracétamol sur MC brute, ce résultat concorde avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [34,83].D'autres études ont montré que le modèle deFrendlichest plutôt valide [85].

❖ **Cas de l'AS**

Les valeurs des constantes de chaque modèle (tableau IV.4) indiquent que le modèle de Langmuirdécrit bien l'isotherme d'adsorption de l'AS(bonne linéarité dont la pente et l'ordonnée à l'origine)ce qui permet de déterminer respectivement les paramètres Qm et K_l.

Ce résultats est le même trouvé par Beninati et al., 2008[84].

Les isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) décrivent d'une manière adéquate l'adsorption des molécules pharmaceutiques sur le marc de café.

Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation du MC dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants pharmaceutique[86].

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif visé à travers ce travail est la valorisation d'un déchet ménager, le marc de café, et l'utiliser brute dans la dépollution des effluents pharmaceutique en exploitant ses propriétés adsorbants pour l'élimination du paracétamol et l'acide salicylique.

L'ensemble des résultats obtenus conduit aux conclusions suivantes :

- L'étude de la caractérisation physico-chimique effectuée sur le marc de café par différentes méthodes d'analyses a montré qu'il possède un volume poreux total égal à 1.59(ml/g), un taux d'humidité égale à 42.30% et de cendre égale à 2.77.

- Il ressort des résultats des tests d'adsorption que :
  - La concentration initiale du paracétamol et l'acide salicylique a une influence importante sur la capacité d'adsorption. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.
  - Le taux d'élimination croit avec l'augmentation de la masse du marc de café et atteint un maximum (54.66 %) pour le paracétamol et (63.36 %) pour l'acide salicylique.
  - Le procédé d'adsorption dépend fortement du pH de la solution. L'adsorption est favorable à pH=7 avec un taux d'élimination de (49.33%) pour le paracétamol et (42.57 %) pour l'acide salicylique.
  - L'application des modèles d'adsorption Freundlich, et Langumier montrant que le modèle de Langumier est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption étudié.
  - Les résultats obtenus à partir des modèles cinétiques prouvent que la cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle de pseudo premier ordre pour les deux molécules paracétamol et l'acide salicylique.

D'après cette étude, nous constatons que le marc de café peut être valorisé comme un adsorbant qui possède des caractéristiques intéressantes pour sa mise en œuvre dans l'élimination des effluents pharmaceutiques.

Pour les perspectives de l'étude, il est recommandable de :

- Mener des essais d'activation par traitement chimique, physique et thermochimique du MC, afin d'augmenter sa surface spécifique et par conséquence sa capacité d'adsorption.
- Etudierl'effet de l'agitation,la température, la granulométrie sur la capacité d'adsorption du MC.
- Effectuer des essais d'adsorption sur des matrices réelles.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

[1]Site web,https://www.phytocontrol.com/veille-reglementaire/produits-pharmaceutiques-dans-lenvironnement/.

[2] Kümmerer, 2001 ; Heberer, 2002 ; Miège et al., 2006.

[3] Site web, www.mincommerce.gov.dz.

[4]Impact des médicaments sur l'environnement : état des lieux, évaluation des risques, communication,10.2515/therapie/2011040.

[5] Rapport-Médicaments-Environnement .2019.04.24 VF.

[6] OlivierPetitjean ,La pollution de l'eau par les produits pharmaceutique une menace dont on commence seulement à prendre la mesure. 11.12.2008.

[7] Casellas C, Levi .Y. Évaluation des risques environnementaux et sanitaires liés aux résidus de médicaments dans les eaux : préalable fondamental pour guider les décisions de gestion. Environnement, risques et santé. 2018 ;17:29-39.

[8]BouguebinaZineb.Contributionà l'étude de l'impact des rejets des effluent pharmaceutiques sur un cladocère Daphnia magna.

[9] Gabet-Giraud, Distribution d'estrogènes et de bêtabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans l'eau de surface, 2009.

[10]BalaguerMotivational climate and goal orientations as predictors of perceptions of improvement, satisfaction and coach ratings among tennis players ,1999.

[11] Hartmann A, Locatelli A, Amoureux L, Depret G, Jolivet C, Gueneau E et al. Occurrence of CTX-M Producing Escherichia coli in Soils, Cattle, and Farm Environment in France (Burgundy Region). Front Microbiol, 2012 ;3:83. doi: 10.3389/fmicb.2012.00083.

[12] S,A , pierini . S,M, THomazEffects of inorganic carbon source on photosynthetic rates of Egeria najas Planchon and Egeria densa Planchon (Hydrocharitaceae) ,2004.

[13] Besse, Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets pour les écosystèmes d'eau douce ,2010.

[14] Ternes **,**Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment - An overview ,2001.

[15] Filipa Aleksandrova V, Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse De Doctorat, 2014.

[16]Aemig, imenez J, Patureau D, Michel J, Molina .Evaluation et réduction des risques de contamination par des polluants organiques dans le contexte de l'usage de produits résiduaires organiques sur sols agricoles ,2016.

[17] Claude Delporte, Traitements biologique aérobies des effluents industriels ,10 janv 2007.

[18] Site web , https://condorchem.com/fr/blog/traitement-biologique-des-eaux-usees/.

[19] AbolghasemAlighardashi.Composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines.Analyse bibliographique. II, Effet de deux antibiotiques de type macrolide sur les boues activées.

[20] Filipa AleksandrovaVelichkova .Vers un procède fenton hétérogène pur le traitement en continu d'eau polluée per des polluants pharmaceutique, 2014.

[21]Marie-Danielle,Jeanne.Thérèse: Le chien, Bioindicateur d'expositionàdes contaminants minéraux et organiques d'origine environnementale. ALFORAT, 2009.

[22]KHIRANI,Sarah.Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat. Toulouse, INSA, 2007.

[23]V. Chatain, Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon (2004).

[24] C.E.Chitour, Physico-chimie des surfaces . Les interfaces gaz-solide et

liquide-solide, Édition O.P.U ;Alger1992, Vol 2.

[25] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril 2005364-

366.

[26]Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, EcoleNationale polytechnique.juin,2009.

[27] M. Mekaoui, thèse de Doctorat d'Etat, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau,2001.

[28] F.Bouchemal et S. Achour., Essais d'Adsorption de la Tyrosine sur Charbon Actif en Grains et en Poudre, Larhyss Journal. 2007,Vol.6, p. 81-89.

[29] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir et M. Karatas. Heavy metal adsorption bymodified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. Journal of Hazardous Materials.2007, Vol. 141, p. 77–85.

[30] S. Paul, D. Bera, P. Chattopadhyay et L. Ray. Biosorption of Pb(II) BY Bacillus Cereus M116 Immobilized In Calcium Alginate Gel. Journal for Hazardous Substance Research, 2006 ; Vol.5.

[31]C.Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique. Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France 2007.

[32] site web //www.cairn.info/revue-sante-publique-2010-3-page-325.htm.

[33] O. ABID, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse ,1987.

[34]Medjdoub.F ; 2018 Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation Des Différents Types D'adsorbants Naturels.

[35] Elimination d'un colorant (Rouge Azucryl) par adsorption sur le marc de café. Thèse master ,Université Abderrahmane Mira- Bejaia ,2018.

[36] A. REFFAS, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constatine ,2010.

[37] G. D. Halsey. The role of surface heterogeneity. Advan. catalysis, 1952,4,259-269.

[38] DIPA ET COLL., 2002 ; AVOM ET COLL,2001.

[39] DEMRIBAS et coll., 2006 ; Gilles et coll., 1960.

[40] J.ZELDOVITCH d'âpres J. Chaussidon, A.Jelli. Chimie physique des phénomènes de surface, Masson et Cie1971**.**

[41] O.FERRANDON, H.BOUABANE et M.MAZET. Contribution à l'étude de la validité de différences modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Journal of water science, vol. 8, no 2,1995, p. 183-20.

[42] Technique de l'ingénieur. J1092. www.technique-ingeieur.fr.

[43] Louis Robert, opération unitaire << adsorption >> technique de l'ingénieur. 2000, J.2730 a-9.

[44]CASSANPH, BAGLIN A, FRIT D.Les hyperoxaluriesRevue de médecine (cinetiquebendada). 1976 ;17 ; p 803-808.

[45]JUNGERS.P,DAUDON.M. Le Duc a lithiases calcique secondaires.Ln<<lithiaseurinaire>>,1989.

[46]KAYODEO.A.,UNUABONAH E.I., OLU-OWOLABI B.I., KINETIC and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb2+ and.

[47] S.TERCHI, Adsorption Du bore en solution Aqueuse Essais de Dépollution, Mémoire de magistère, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2009.

[48]SHERMA Y.C., WENG C.H., REMOVAL OF CHROMIUM (VI) from water and Waste Water by using riverbed sand: KINETICAN DÉQUILIBRIUM studies. Journal of Hazardous Matériels 142,449.

[49] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, water res. 1996 ; 30 ; pages 1137-1142.

[50]LIANG-MING SUN et FRANCIS MEUNIER, technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, adsorption aspects théoriques, centre FRANÇIAS. P J2730-3.

[51]S. E. CHITOUR, chimie de surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU Alger ,1981.

[52]M.S.OULI, cours de procèdes unitaires biologiques et traitement des eaux, office des publications universitaire, 2008.

[53] FIANI. Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif.modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur. INPG-EMSE, SAINT-ETIENNE, France (2000).

[54] Sodira M.N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes .Mémoire de magister Univ, Mohamed-Chérif Messaidia , 2013.

[55] Industrial alumina chimicals. Acsmonograph. 1986 ; 184.

[56] Mme khalfaouiamel épouse derbal « etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur desmatériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane» **.**thèse du doctorat en sciencesengenie des procedes.

[57] ElmyreClervil Projet de Fin d'Etudes «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux ».

[58] CruzR., Mendes, E., Torrinha, A., Morais, S., Pereira, J.A., Baptista, P. et Casal, S. Revalorization of spent coffee residues by a direct agronomicapproach. Food Research International. 2015 ;vol. 73, p. 190196.

[59] CruzR.,Cardoso, M.M., Fernandes, L. et Oliveira, M. Espresso Coffee Residues: A Valuable Source of Unextracted Compounds. Journal of agricultural and foodchemistry. 2009; vol. 60, p. 77777784.

[60]Chen K.I., Lo, Y.C, Liu .C.W, Chou,C.Cet Cheng, K.C. Enrichment of two isoflavone aglycones in black soymilk by using spent coffee grounds as an immobiliser for b-glucosidase. Food Chemistry. 2013;vol. 139, p. 79-85.

[61]BallesterosL.F., Teixeira, J.A et Mussatto, S.I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. Food BioprocessTechnol. 2010;vol. 7, p. 3493-3503.

[62] Zuorro A. et Lavecchia, R.Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. Journal of Cleaner Production.2012;vol. 34, p. 49-56.

[63] zamora n , Pastoriza,S , et Henares.J.A.R. Revalorization of coffee by-products. Prebiotic, antimicrobialand antioxidant properties. LWT - Food Science and Technology. 2015;vol. 61, p. 12-18.

[64] Vega R.C., Pina, G.L, Castaneda, H.A.V. et Oomah, D. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. Food Science and Technology. 2015;vol. 45, p. 24-36.

[65] Petrick.S,Obruca.S , Benesova. P, et Marova, I. Bioconversion of spent coffee grounds into carotenoids and other valuable metabolites by selected red yeast strains.Biochemical Engineering Journal. 2014; vol. 90, p. 307-315.

[66]Hosni K., Hassen I., M'Rabet Y., Sebei H., and Casabianca H.Genetic relationships between some Tunisian Citrus species based on their leaf volatile oil constituents. BiochemicalSystematics and Ecology. 2013;50: 65-71.

[67]M.Hadioui. Synthèses d'hydroxyapatite et de silice greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat.Université Paul Sabatier. France. (2007).

[68] Site web,https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Paracetamol.html

[69] Site web ,https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_salicylique

[70]Bell LC, Posner AM, Quirk JP. Le point de charge nulle de l'hydroxyapatite et de la fluorapatite en solutions aqueuses. J Coll Interf Sci. 1973; 42 :250-261.

[71] N.Azouaou, Z. Sadaoui, H. Mokaddem, Removal of lead from aqueous solution onto untreated coffee grounds : a fixed-bed column study, Chem Eng Trans. 2014; 38: 151-156.

[72] A.P. Craig, A. S. Franca, L. S. Oliveira, Discrimination between defective and nondefective roasted coffees by deffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. Food Sci. Technol. 2012; 47: 505-511.

[73] D. J. Lyman, R. Benck, S. Dell, S. Merle, J. Murray-Wijelath, FTIR-ATR analysis of brewed coffee : effect of roasting conditions, J. Agric, Food Chem.2003;2 : 3268-3272.

[74] E. K. Kemsley, S. Ruault, R. H. Wilson, Discrimination between coffeeanaphora variant robusta beans using infrared spectroscopy, Food Chem. 1995; 54: 321-326.

[75] D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M. A. Olivella, N. Fiol, I. Vellaescusa, H. Pereira, The chemical composition of exhauted coffee waste, J. Homepage, Ind Crop Prod.2013;5 :423429.

[76] Silva, Nebra, S.A., Machado, M.J.M et Sanchez, C.G. The use of biomass residues in the brazilian soluble coffee industry. Biomass and bioenergyp.2012 ; p7.

[77]LiberationControlee De l'acide Salicylique A Partir Des Disques Utilisant Des Polymeres Et CopolymeresSynthetises A Base De N-Vinyl-2-Pyrrolidone Comme Matrices Dans Des Milieux Gastro-Intestinal.

[78] M. Kaustubha, D. Das, M. N. BISWASOU, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl2 activation, Chemical Engineering Journal. 2005; vol 115, p. 121–131.

[79] Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons.

[80] A.S. Franca, L. S. Oliveira, M. E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorbtion by spent coffee grounds, Desalination. 2009; 249;267-272.

[81]N. Azouaou, Z. Sadaoui, A. Djaafri, H. Mokaddem. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds, Equilibrium, Kenetics and thermodynamics, J. Hazard Mat. 2010;184;126-134.

[82]Y.Fenga, c, F Yang a, YongqiamWanga,c, Li Maa, YounghongWua, Philip G. Kerr b, Linzhang Yang. Basic dye adsorption onto an agro-based waste material Sesame hull (Sesamumindicum L); Bioressour Technol.2011; 102;10280-10285.

[83] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review, Chemosphere.2005; 58 ; 1049-1070.

[84] Sabina Beninati, Domenica Semeraro and Marina MastragostinoAdsorption of Paracetamol and Acetylsalicylic Acid onto Commercial Activated Carbons.

[85] A. Aloui, a. Zertal étude de l'elimination du paracetamol par le charbon actif en milieu aqueux.

[86]Bouchetaabbès. Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite ; 2017.