



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : **LAGHOUATI Nour Elhouda**

KHADROUN Ahlem

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

Évaluation du pouvoir d'adsorption d'un support préparé à partir du Marc de café pour l'élimination d'un colorant cationique

Jury de soutenance

Nom et Prénom	Grade	Qualité
CHAHBOUB Abdelaziz	MAA	Président
BEN DAHGANE Soumia	MAA	Examineur
TAOUTI Mohamed Bachir	MAA	Rapporteur

Promotion: JUIN 2021

Remerciement

Avant tout nous remercions « ALLAH » le tout puissant, de nous avoir ouvert les portes du savoir et qui sans lui ce travail ne serait jamais réalisé.

*Ce memoire est le resultat de recherche effectuée au **Laboratoire de génie de procédés de l'Université de Laghouat.***

*En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude envers monsieur **"TAOUTI Mohamed Bachir"** , qui en agissant à titre d'encadreur du mémoire, d'avoir fortement enrichi ma formation avec ses conseils, ses suggestions et ses commentaires qui m'ont été très utiles.*

*Nous voulons remercies vivement le chef de département Monsieur **TAOUTI Mohammed Ben Abdallah.***

Aussi, nous remercions tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail et qui ont fait part de leurs remarques constructives.

Un grand merci à nos enseignants et enseignantes pour leur efforts en donnant et en conseils que nous avons obtenus tout au long des années d'études, à les ingénieurs et les techniciens de laboratoire de département de génie des procédés.

En fin nous tenons remercier toutes les personnes qui nous ont aidés à réaliser ce travail de près ou de loin.

Nour el houda et Ahlem



Dédicace

Je dédie ce travail:

A mon père:

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma très chère maman:

la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon coeur, ma vie et mon bonheur: tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

A mon grand-père et ma grand-mère qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

Et mes sœurs: chaima, fattoum, arbia, et ritadj

A mes tantes et mes oncles et leurs familles (laghouati et rezigui).

A mon chère binôm dans ce travail, Ahlem khadroun , je lui souhaite du succès dans sa vie

À tous mes professeurs, particulièrement notre encadreur Mr TAOUTI. Mohammed el bachir que je ne remercierai jamais assez. Permettez-moi de vous dire, monsieur, que ce travail est le vôtre, vous serez toujours en ma mémoire, un symbole de sagesse et de bravoure.

Laghouati Nour El Houda



Je dédie ce travail:

Al'homme de ma vie, mon exemple éternel, et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis,

*à toi mon "**Père**".*

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon coeur, ma vie et mon bonheur; Maman que j'adore.

À Cindy et mon cher frère "issmail" Dieu le sauve.

*et Mes frères "**ibrahim, youcef, walid, mohammed**"*

*À ma grand-mère **Maima Aicha**.*

À l'âme de mon grand-père qui attendait mon diplôme, mais il a été kidnappé par la mort peu de temps avant mon diplôme, que Dieu ait pitié de lui

À Ma tante, son mari, Mohammad Kraybaa, et tous ses enfants.

À toute ma famille (Khadrone et Ben aissa).

À mon amie dans ce travail, Nour el Houda, je lui souhaite du succès dans sa vie.

À tous mes camarades de groupe G.C et tous ceux qui sont chers.

*Et À la fin on le remercie Mr. **TAOUTI Mohammed Bachir** pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

Merci, cher monsieur, pour tous les conseils que vous avez donnés, que "Dieu le fasse dans la balance de vos bonnes actions"..

Khadroun Ahlem

Liste des figures

Chapitre I. Partie expérimentale

Figure I.1 : Les solutions diluées de BM.....	5
Figure I.2 : Solution mère de BM	5
Figure I.3 : UV-visible	6
Figure I.4 : La loi de Beer Lambert.....	6
Figure I.5 : Purification du MC.....	7
Figure I.6 : L'activation chimique	8
Figure I .7: Four à moufle	9
Figure I .8: La méthodologie de préparation de CA.....	10

Chapitre II. Résultats et discussions

Figure II.1 : Spectre d'adsorption en UV-visible de BM.....	21
Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du BM.....	22
Figure II.3 : Spectre IR-TF du CA-MC.....	23
Figure II.4: La courbe d'isotherme linear plot	24
Figure II.5: La courbe de BET surface area plot.....	25
Figure II.6 : pH de la charge nulle	26
Figure II.7 : Effet de pH sur l'adsorption de BM sur CA-MC	27
Figure II.8 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps	28
Figure II.9 : Modèle pseudo premier ordre	29
Figure II.10 : Modèle pseudo second ordre	29
Figure II.11 : Modèle de diffusion intra particulaire.....	30
Figure II.12: Isotherme d'adsorption du BM sur CA-MC.....	31
Figure II.13 : Linéarisation des modèles d'isothermes d'adsorption	33
Figure II.14 : Courbe de variation de la quantité adsorbée du BM (mg/g) en fonction de la température(C^0)	34
Figure II.15 : Effet de la température sur l'adsorption du BM sur le CA.....	34

Liste des tableaux :

Tableau II.1 : Les caractéristiques du pic de spectre en UV-visible

Tableau II.2 : Bandes infrarouge du CA-MC

Tableau II.3 : Paramètres des modèles cinétiques étudiés

Tableau II.4 : Les constantes des isothermes Langmuir et Freundlich et Temkin

Tableau II.5 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant BM sur CA-MC

Tableau II.6 : La capacité d'adsorption du BM sur différents adsorbants

Liste d'abréviations et symboles

Liste d'abréviations et symboles

q_e : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Q_{ads} : la quantité adsorbée (mg/g).

B : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

N : constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption.

K_f : constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption.

L : longueur d'onde.

R (%) : taux d'élimination

A : absorbance

C : concentration massique du composé dose (g/l)

C_0 : concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg/l)

MC : marc de café

CA : charbon actif BM : bleu de méthylène

H_3PO_4 : Acide phosphorique

CAH1 : acide phosphorique un seul type de charbon actif

HCl : chlorure d'hydrogène

IR-TF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

M : masse de l'adsorbant utilisé (g)

V : volume de la solution

$(ml)N$: nombre d'essai

T : température (K) ,

$(C^0)_t$: le temps

Ph : potentiel hydrogène

PPO : pseudo-premier ordre

PSO : pseudo-second ordre

DIP : diffusion intra-particulaire

R^2 : coefficient de corrélation carrée

Liste d'abréviations et symboles

UV-Vis : ultraviolet visible

K_{id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire($\text{mg/g.min}^{1/2}$)

I : épaisseur de la couche limite

ΔG^0 : enthalpie libre du système

ΔS^0 : entropie standard du système

ΔH^0 : enthalpie standard du système

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I. Partie expérimentale

Partie expérimentale	4
I.1 Produits et matériels utilisés.....	4
I.2 Préparation des réactifs.....	4
I.3 Dosages des solutions du colorant BM	5
I.3.1 Principe de la spectrophotométrie UV-visible	5
I.4 Préparation et traitement de CA	6
I.4.1 Purification.....	7
I.4.2 Activation chimique	7
I.4.3 Carbonisation	8
I.5 Caractérisation Physico-chimique du charbon actif.....	11
I.5.1 pH au point de charge nulle.....	11
I.5.2 Analyse structurale par (IR-TF)	11
I.5.3 Application de la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller).....	12
I.6 Adsorption du BM CA-MC.....	14
I.6.1 Effet du pH sur l'adsorption.....	14
I.6.2 Etude de la cinétique d'adsorption.....	14
I.6.3 Isotherme d'adsorption	17
I.6.4 Effet de la température	18

Sommaire

Chapitre II Résultats et discussions

Introduction.....	19
II.1 Propriétés spectrophotométriques de l'adsorbat.....	19
II.1.1 Spectre d'absorbance en UV-visible du BM.....	19
II.1.2 Courbe d'étalonnage de BM.....	20
II.2 Caractérisation d'adsorbant.....	21
II.2.1 Analyse des fonctions de surface par IR-TF	21
II.2.2 Application de la théorie BET	22
II.2.3 Détermination du charge de point zéro pH_{pzc}	23
II.3 Etude de l'adsorption du BM sur le CA-MC	24
II.3.1 Effet de pH	25
II.3.2 Cinétique d'adsorption.....	26
II.3.2.1 Détermination du temps d'équilibre	26
II.3.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	27
II.3.3 Isotherme d'adsorption	29
II.3.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption	30
II.3.4 Etude de la thermodynamique d'adsorption.....	33
II.4 Etude comparative.....	34
Conclusion générale	
Conclusion générale.....	35

Bibliographie

Introduction générale

Introduction générale

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1, 2]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

Les colorants sont classés en colorants réactifs, azoïques, acides, basiques, directs et dispersants en fonction de leur structure chimique et les méthodes de production appliquées [3]. Actuellement, il existe environ 10 000 colorants commerciaux différents et des pigments et plus de 7×10^5 tonnes de colorants synthétiques sont produits chaque année dans le monde [4]. La pollution de l'eau par les colorants devient un énorme problème environnemental en raison de la grande variété de colorants utilisés dans différentes activités humaines. Les industries colorent leurs produits et rejettent une grande quantité d'effluents [5]. On estime que 10 à 15% des colorants sont perdus dans les effluents au cours des processus de teinture. Les décharges d'eaux usées colorées, sans traitement approprié, peuvent affecter l'environnement à plusieurs égards. Même à basse concentrations, les colorants sont visibles dans les effluents, et la forte absorption de lumière affecte la photosynthèse des espèces [4]. La plupart des colorants sont des composés organiques dont l'excès augmente la demande chimique en oxygène (DCO) des plans d'eau [6]. De plus, de nombreux colorants sont toxiques et dangereux pour les organismes aquatiques et leurs produits de dégradation peuvent être mutagènes et cancérogènes.

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant basique avec de larges applications [7,8]. Il est principalement utilisé par les industries impliquées dans les secteurs du textile, du papier, du caoutchouc, des plastiques, du cuir, des cosmétiques, de la pharmacie et de l'alimentation [4]. Les colorants basiques, comme BM, sont également considérés comme des colorants cationiques car ils forment un sel cationique coloré lors de leurs dissolutions dans l'eau [9].

Introduction générale

Les colorants cationiques sont considérés comme plus toxiques que les colorants anioniques, car ils peuvent facilement interagir avec la surface négative chargée des membranes cellulaires, et peut entrer dans les cellules. Certains des effets nocifs que BM peut causer, sont: augmentation du rythme cardiaque, vomissements, choc, cyanose, jaunisse et nécrose tissulaire chez l'homme [5]. Divers procédés d'élimination des colorants sont utilisés, tels que biologique, oxydation, précipitation chimique et séparation membranaire [10,11].

Plusieurs travaux traitant de l'élimination du bleu de méthylène sont présentés dans la littérature et utilisant des biosorbants obtenus à partir de matériaux ligno-cellulosiques sous forme naturelle comme le Coquille de fruit de pin [12], feuilles de thé noires [13], Herbe d'Alligator [14], les coquilles des noix [15], les noyaux des dattes [15], Canne à sucre [16].

Néanmoins, la plupart des marcs de café doivent être carbonisés avant toute utilisation [17]. La quantité de dioxyde de carbone produite par la combustion de 1000 g du marc de café est estimée à 538 g [17].

La valorisation des déchets alimentaires, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement.

Les charbons actifs, avec une abondance de micropores, sont des charbons actifs mésoporeux hautement développés et sont utilisés pour l'adsorption de molécules plus grosses telles que les colorants [18].

L'objectif de notre travail a pour but d'étudier l'élimination d'un colorant par adsorption sur charbon actif préparé par l'activation chimique du marc de café.

- Le premier chapitre présente les méthodes d'analyses, les protocoles expérimentaux et le matériel expérimental utilisé adsorber le bleu méthylène sur charbon actif préparé.
- le deuxième chapitre est consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant : la caractérisation chimique de cet adsorbant puis l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif préparé, Effet de pH et le temps de contact sur le rendement d'adsorption. Aussi l'isotherme et la thermodynamique d'adsorption ont été étudiées.

Chapitre I: Partie expérimentale

Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons essayer de valoriser les déchets alimentaires, nous avons utilisé le MC pour produire le CA.

Partie expérimentale :

I.1 produits et matériels utilisés :

Produits chimique utilisés:

- ✓ Eau distillée (H_2O).
- ✓ Acide chlorhydrique 37% (HCl).
- ✓ Acide phosphorique 85% (H_3PO_4).
- ✓ Bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$).
- ✓ Hydroxyde de potassium (KOH).
- ✓ Hydroxyde de sodium ($NaOH$) .
- ✓ Nitrate de potassium (KNO_3).

Matériels utilisés :

- ✓ Centrifugeuse.
- ✓ Spectrophotomètre UV-Vis.
- ✓ Four à moufle.
- ✓ Infrarouge (IR-TF).
- ✓ Appareil (BET).

I.2 Préparation des réactifs:

Préparation de la solution BM:

Le BM est choisi comme modèle d'un polluant organique destiné à la teinture. Il a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée (1L).



Figure I.1: Solution mère de BM

Nous avons préparé une solution mère de BM de concentration 1000ppm, puis nous avons fait les dilutions successives de la solution mère de BM permettant d'établir la courbe d'étalonnage par la mesure de l'absorbance de ces solutions à l'aide d'une spectrophotométrie UV-Visible.



Figure I.2: les solutions diluées de BM

I.3 Dosage des solutions du colorant BM :

I.3.1 Spectroscopie UV visible :

a) Principe

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces orbitales. Toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique.



Figure II.3: Spectrophotomètre UV-Visible

a) La loi de Beer Lambert:

La loi de Beer Lambert s'applique quand une radiation monochromatique traverse une solution diluée ($\approx 0.01M$) dans la quelle les espèces absorbantes ne sont pas impliquées dans un équilibre dépendant de la concentration La loi de Beer Lambert est donnée par la formule suivant;

$$A = \lg(I_0 / I) = \varepsilon l C \quad (I.1)$$

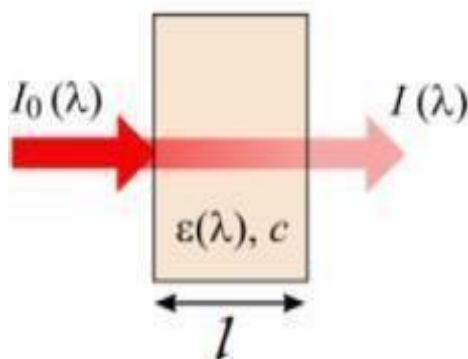


Figure II.4:La loi de Beer Lambert.

Avec:

A :absorbance;

I :intensité du faisce au émergent(A);

I_0 :intensité du faisce au incident(A);

ε : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($l.cm^{-1}.g^{-1}$) ;

C :concentration massique du compose dosé (g/l);

l :épaisseur de la cuve (cm).

I.4. Préparation et traitement de charbon actif:

Pour la préparation du charbon actif nous avons retenus un traitement chimique en se basant des données bibliographiques.

Le présent travail a étudié l'utilisation du résidu usé café moulu en tant que précurseur pour la production de charbon actif, le processus d'activation chimique a été réalisé selon le protocole opératoire de Benaissa.A [19]

Le charbon actif a été caractérisé et évalués en tant que adsorbants d'un colorant organique en milieu aqueux.

I.4.1 Purification:

Le MC est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude pour éliminer toutes les impuretés et jusqu'à la neutralisation du filtrat (PH=7), puis séché dans une étuve à 110°C pendant 24h avant de le soumettre à une activation.

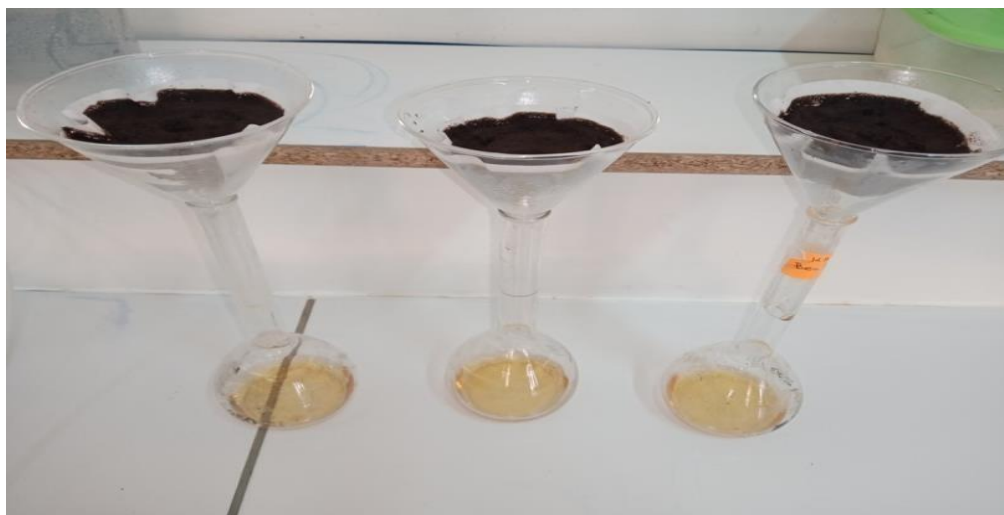


Figure I .5: purification de MC

I .4.2 Activation chimique:

Les adsorbants méso poreux ont été fabriqués par activation de résidus de café avec de l'acide phosphorique en tant qu'agent chimique. Un seul type de charbon actif a été Préparé avec des conditions différentes comme suit. Le marc de café séché a été divisé en la portion a imprégné dans H_3PO_4 avec des rapports d'imprégnation de 150%. Ces carbones ont été étiquetés comme CAH1.le rapport d'imprégnation est défini comme le rapport du poids (g) de H_3PO_4 au poids du précurseur (g de marc de café séché) et déterminé selon la formule suivante:

$$X_p = \frac{m(H_3PO_4)}{m(MC)} \quad (I.2)$$

Les échantillons imprégnés ont été placés dans un montage à reflux pendant 2h et séchés à 85°C pendant 2h.

Le **montage** à chauffage à **reflux** est un **montage** expérimental qui permet de chauffer un mélange réactionnel et en accélérer la réaction chimique, la température étant un facteur cinétique. Le reflux empêche la perte de réactif ou de produit par vaporisation.

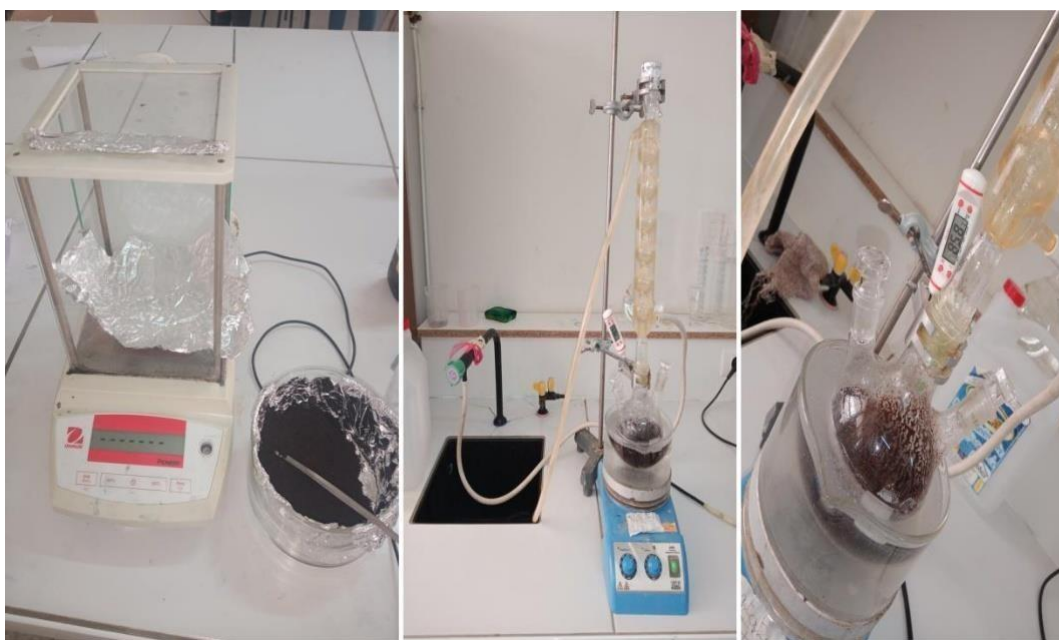


Figure I .6: activation chimique

I .4.3 Carbonisation:

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquide et gazeux). Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné.

Dans cette étape nous avons utilisé le four à moufle.

- **Four à moufle :**

Ces fours sont faits de moufles en céramique enveloppés extérieurement par l'élément chauffant. L'intérieur de la chambre de chauffe reste totalement libre, sans l'encombrement des résistances. Cela évite d'endommager les éléments chauffants en chargeant les échantillons, mais cela les protège également de la corrosion par l'évaporation éventuelle de produits provenant des échantillons. Cette méthode permet aussi d'avoir une parfaite stabilité de température à l'intérieur de la chambre. Sa température maximale est de 1100°C ou 1200°C.



Figure I .7: four à moufle

Notre produit a été mis dans des tasses résistants à la température, après a été mis dans le four à moufle à température 450°C pendant 1h. On a obtenu un produit fortement carboné il a été lavé par l'eau distillée plusieurs fois et séché à température 150°C pendant 6h, le produit est lavé ensuite par une solution chlorure d'hydrogène (HCL) par agitation magnétique pendant 30min, Relavé par l'eau distillé et séché à température 110°C pendant 24h, après était stocké dans des bouteilles fermés.

La méthodologie de préparation du C_A à partir de MC:

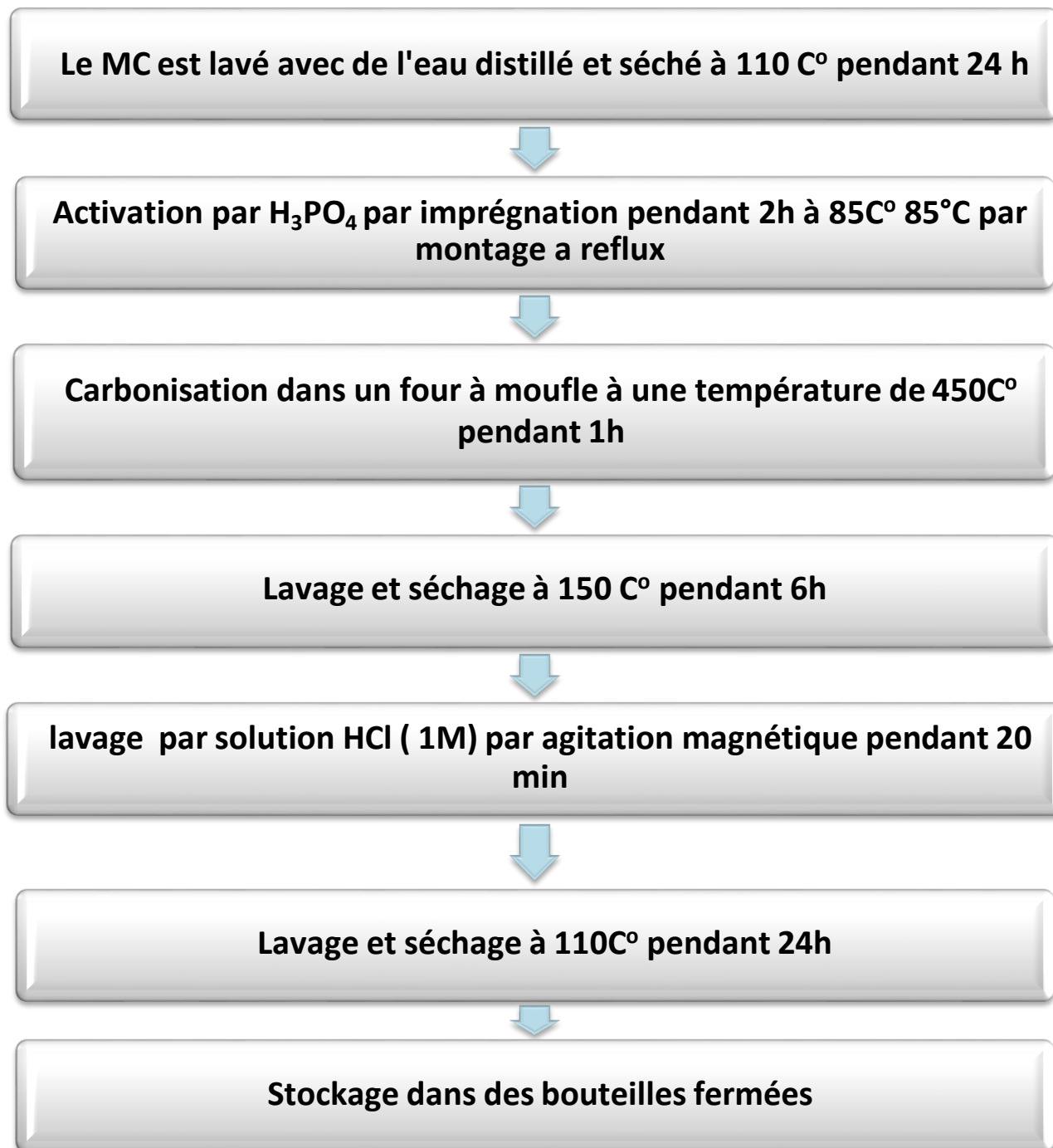


Figure I.8: la méthodologie de préparation de CA

I.5 Caractérisation Physico-chimique du charbon Actif:

I.5.1. pH au point de charge nulle:

La chimie de surface de tout matériau (comme le carbone) est déterminée par le caractère acide ou basique de leur surface. Nous savons qu'acide signifie une charge de surface positive et basique signifie une charge de surface négative. Il est donc très important de connaître la charge de surface du matériau dans le milieu aqueux, en particulier dans les études d'adsorption car on peut produire un matériau de grande surface mais si la charge de surface du matériau s'oppose à l'adsorption du fait d'être la même charge comme adsorbat, alors nous devons modifier et trouver les conditions de pH qui montrent la meilleure adsorption. Il faut également connaître le pH auquel la charge superficielle du matériau est nulle dans le milieu aqueux ou en d'autres termes le pH au point de zéro charge du matériau adsorbant. Maintenant, pour déterminer le pH au point de charge nulle ou le pH où la charge de surface du matériau adsorbant est nulle. Nous pouvons utiliser la méthode de la dérive du pH. Pour cela nous avons préparé plusieurs solutions de KNO_3 à différents pH initiales [20] par l'utilisation de NaOH pour baser et HCL pour acidifier le milieu à fin de déterminer leurs pH finales.

La nature du charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH au point de charge nulle et le pH dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH au point de charge nulle est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels [21].

I.5.2 Analyse structurale par (IR-TF):

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de Génie des procédés de l'Université d'Eloued, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR 8400S Shimadzu utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [22]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

I.5.3 Application de la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller)

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux Hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est : $0.05 < P/P^0 < 0.25$ [23].

La surface **BET** est calculée à partir de V_m par l'équation/

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{m \cdot V_M} \quad (I.3)$$

Où :

S_{BET} : La surface spécifique en (m²/g).

N_A : Constante (nombre d'Avogadro = 6.023 10²³).

a_m : La surface occupée par la molécule de N₂ (0.1627 nm²/molécule d'azote).

m : La masse de l'échantillon (g) et V_M : Le volume molaire de N₂ à TPN (22414cm³/mole).

Estimation des surfaces externes (t plot de De Boer)

Méthode t-plot (« t » de De Boer)

La méthode t-plot consiste à porter graphiquement la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat fixée par un corps de même nature mais non poreux.

Si l'adsorbant utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique, qui par principe doit être linéaire, passera par l'origine, si par contre le solide étudié est microporeux, la droite coupera l'axe des ordonnées à une valeur du volume adsorbé qui sera directement

liée au volume microporeux, alors l'intersection avec l'axe des ordonnées nous permet de déduire la valeur du volume microporeux.

De plus, la pente de cette droite (notée $s(t)$) permettra d'avoir accès directement à la surface externe développée $[a(t)]$ c'est-à-dire à une surface externe équivalente à un adsorbant non microporeux par la relation [24] :

$$s(t) = \frac{\alpha(t)}{\frac{M}{p}}$$

Dans le cas du diazote adsorbé à 77 K, $M=28$ g/mol et $\rho = 0,809$ g/cm³. La surface externe se calcule donc, à partir de la pente de la droite observée, par la relation :

$$a(t) = 0,0346[s(t) / \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{nm}^{-1}]$$

Alors par la méthode t-plot, et à partir des graphes représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat, on peut calculer le volume microporeux et la surface externe.

Si on a $S_{\text{BET}} - a(t) \neq 0$, la différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

Les valeurs de l'épaisseur ' t ' peuvent être obtenues, pour chaque pression relative d'équilibre à $\frac{v}{v^0}$ l'aide des équations suivantes [25].

I.6 Adsorption du BM sur CA-MC :

I.6.1 Effet du pH sur l'adsorption :

Dans tous les phénomènes d'adsorption le facteur pH présente un facteur très important .c'est un variable opérationnel important dans le traitement des eaux usées il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat aussi il peut caractériser le milieu et sa valeur dépend l'origine 'effluent. Donc, l'optimisation de PH est importante pour déterminer la capacité d'adsorption maximale dans toutes les études d'adsorption. à fin de déterminer l'influence de ce paramètre sur l'adsorption de BM sur CA, nous avons préparé plusieurs solution de BM à différents pH et mesuré l'absorbance de ces solutions après le phénomène d'adsorption.

I.6.2 Etude de la cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption décrit de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact .l'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps comprend les quatre étapes suivantes :

- 1- Le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant;
- 2- Le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant ;
- 3- La diffusion des solutés à l'intérieur des pores;
- 4- La réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant;

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant [26]. .

Pour l'étude cinétique nous avons examiné l'influence du temps de contact sur l'adsorption, pour cela nous avons mis en contact un volume de 200 ml de BM de concentration 75 mg/l avec un masse de CA égale à 150 mg, le bon contact et l'homogénéisation de solution est assurée par un agitateur magnétique.

La mesure de l'absorbance permet de déterminer la concentration instantanée du polluant en

fonction du temps à partir la courbe d'étalonnage.

- La quantité adsorbée peut être exprimée par l'équation.

$$Q_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot v}{m} \quad (I.5)$$

Avec :

- Q_i : la quantité fixée de l'adsorbat en (mg/g) de l'adsorbant .
- C_0 : concentration initial du soluté (mg/l) .
- C_i : concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre.
- v : le volume de la solution (l).
- m : la masse de l'adsorbant utilisée (g) .

On peut déterminer le rendement d'adsorption par la relation suivant:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_i)}{C_0} \cdot 100 \quad (I.6)$$

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'absorption, plusieurs modèles cinétiques ont été mis à contribution:

- **Le modèle de pseudo premier ordre :**

L'expression est donnée par Lagergren [27] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (I.7)$$

Où :

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM ou du VB sur les C_{As} en (min^{-1}).

q_e : quantité du BM adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité du BM adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (I.8)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (I.9)$$

✓ On trace $\ln (q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Ce modèle permet de d'écrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du Processus d'adsorption[28].

- **Le modèle pseudo-second-ordre:**

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [29]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (I.10)$$

Où :

K_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM ou du VB sur les CAs en (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{K_2 q_e t + 1} \quad (I.11)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

$h = k_2 q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [28].

- **Le modèle de diffusion intra particule:**

Les molécules du BM et du VB sont probable en transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intra particulaire à cause de la porosité des charbons actifs. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe), pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra particule, dans les pores), adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [29].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des deux colorants on utilise l'équation de Weber et Morris [30]:

$$q_t = K_i t^{1/2} + c \quad (I.13)$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

c : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante [31],

K_i : la constante de diffusion intra particule (mg/g min^{1/2}).

Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constante k_f et l'épaisseur de la couche limite C .

I.6.3 Isothermes d'adsorption.

- Isotherme de Freundlich.**

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$X/M = K.C_e^{1/n} \quad (I.14)$$

X : quantité d'impureté adsorbée (mg ou mmole)

M : masse de l'adsorbant (g)

X/M : quantité d'impureté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l ou mmole/l)

K, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant

La linéarisation de cette équation donne :

$$\log X/M = \log (K.C_e^{1/n}) = \log K + 1/n \log C_e \quad (I.15)$$

C'est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$. Des valeurs élevées de K et $1/n$ traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs s'indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en solution. Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres K et $1/n$ spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux. L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches.

• Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes la plus utilisée parce qu'elle est simple et a la capacité de représenter les résultats expérimentaux à l'échelle des gammes de concentrations. L'isotherme de Langmuir s'applique à l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées [32].

Cette isotherme repose sur les hypothèses suivantes :

- tous les sites actifs sont identiques ;
- adsorption en monocouche ;

il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface,

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.116)$$

K_L : constant d'équilibre de Langmuir (L/mg)

θ : taux de recouvrement

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

la forme de linéarisation (I.15) et de non linéarisation de l'équation de Langmuir (I.16) est

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (I.17)$$

(I.18)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e$$

De plus, le paramètre d'équilibre (facteur de séparation) R_L est l'un des facteurs les plus importants abordés dans ce travail, il est calculé par relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (I.19)$$

- $R_L = 0$ adsorption irréversible;
- $0 < R_L < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable;
- $R_L = 1$: adsorption linéaire (du type C);
- $R_L > 1$ / adsorption thermodynamiquement défavorable.

• Modèle de Temkin:

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin (équation. I.17) suppose que

l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich.

$$q_e = (RT/bT) \cdot \ln(AT \cdot C_e) = B \ln A + B \ln C_e \quad (I.20)$$

bT et AT : constantes de l'isotherme de Temkin

R : constante des gaz parfaits

C_e : concentration à l'équilibre

et T (K): température absolue.

I.6.4 Effet de la température:

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ($\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta H < 0$) selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [33]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. L'influence de la température sur l'adsorption du colorant BM par charbon d'actif a été déterminée à partir de $\ln K_j$ en fonction de l'inverse de la température absolue. Les paramètres thermodynamiques la chaleur d'adsorption (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'adsorption sont déterminés graphiquement. Le tracé de $\ln K_j = f(1/T)$ donne une droite dont la pente permet de calculer l'enthalpie standard (ΔH°), et l'entropie standard (ΔS°) est obtenue à partir de l'axe des ordonnées. Ces deux derniers permettent de calculer l'enthalpie libre d'adsorption (ΔG°) à différentes températures. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption des colorants par les cendres volantes et les mâchefers, nous avons effectué des expériences de décoloration en variant la température des solutions colorées de 25°C à 85°C.

Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de **50 ml** à la concentration de **50 mg /l** , avec une masse de **25mg** de l'adsorbant à pH initial de la solution . ces mélanges sont maintenus sous agitation constante pendant une durée de 60 min . la concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV- Visible à la longueur d'onde appropriée. les paramètres thermodynamiques , tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° (J mole⁻¹) la variation de l'entropie standard ΔS° (J K⁻¹ mole⁻¹)et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG° (J. mole⁻¹) sont calculés afin de déterminer la nature d'adsorption du BM sur la MC en utilisant les équations suivantes [34].

$$\ln K_j = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$

$$K_j = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad (I.21)$$

$$\frac{v}{m} = \frac{q_e}{C_e} \quad (I.22)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_j \quad (I.23)$$

Ou :

- **K_j**: la constante du coefficient de distribution.
- **C_e**: concentration d'équilibre de l'adsorbat .
- **C_o** : concentration initiale de l'adsorbat.
- **R**: constante des gaz parfait (8.32 J/mol. k.).
- **T**: température (K).
- **ΔH[°]**: variation de l'enthalpie standard (J / mol) .
- **ΔS[°]**: variation d'enthalpie standard (J / mol. K).
- **ΔG[°]** : l'enthalpie libre standard (J / mol).

Chapitre II: Résultats et discussions

I. Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons tous les résultats que nous avons trouvés au niveau de laboratoire de génie des procédés.

A partir de la, nous commençons un test d'adsorption des échantillons préparés pour la sélection de l'échantillon d'étude. La surface de cet échantillon est caractérisée par le spectre infrarouge (IR). Suivi d'une série d'études cinétiques et thermodynamiques.

II.1 Propriétés spectrophotométrique d'adsorbat :

II. 1.1 Spectre d'absorbance en UV-visible du BM:

La courbe de variation de l'absorbance d'adsorbat BM en fonction de longueur d'onde (400</>800) est représentée dans la figure suivante:

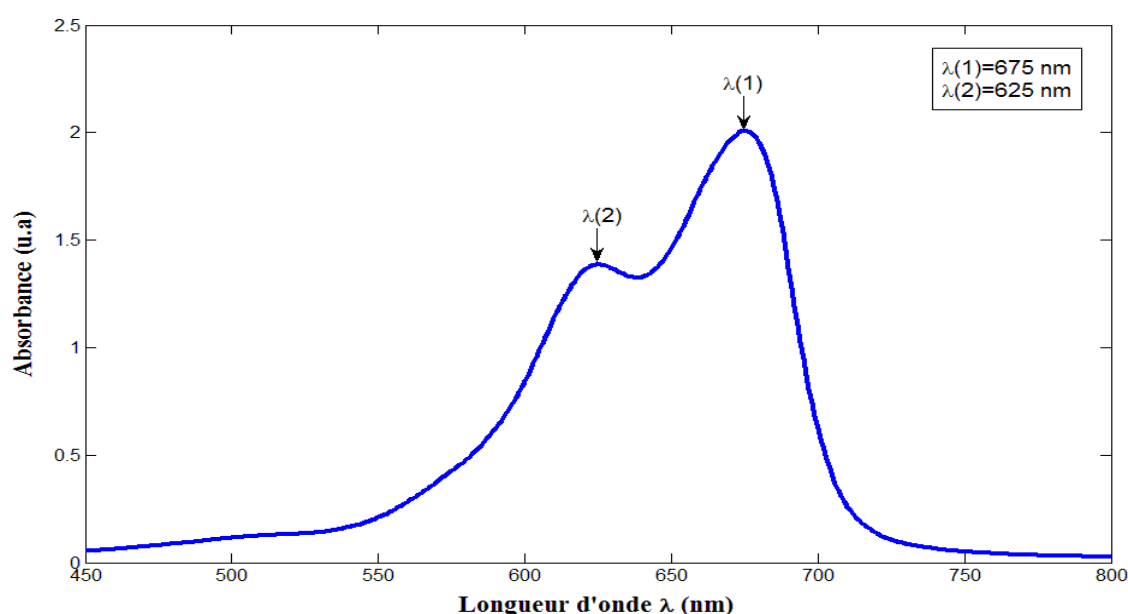


Figure II.1: Spectre d'adsorption en UV-visible du BM pour une concentration de 15mg/l

- Les caractéristiques du pic de spectre en UV-visible:

Tableau II.1: les caractéristiques du pic de spectre en UV-visible

Adsorbat	BM
$\lambda_{\max}$ (nm)	675
Abs	2

II.1.2 Courbe d'étalonnage de BM:

On prépare une solution mère à partir de colorant BM de concentration 1000mg/l (1g/l), 1g du poudre de BM est dissout dans l'eau distillée, avec un volume totale 1litre. A partir des dilutions successives de la solution mère on obtient une série des solutions filles avec des concentrations différentes.

Nous effectuons une manipulation à 20°C. Après cette série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage par la mesure de l'absorbance après chaque expérience.

$$(A) = f(\text{concentrations en BM}) \text{ (voir Figure II.2)}$$

Remarque:

Les concentrations à l'équilibre (C_e) du BM sont déterminées à partir de l'absorbance en U.V, à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 675\text{nm}$, sur un spectrophotomètre.

Le résultat est représenté dans la figure suivante:

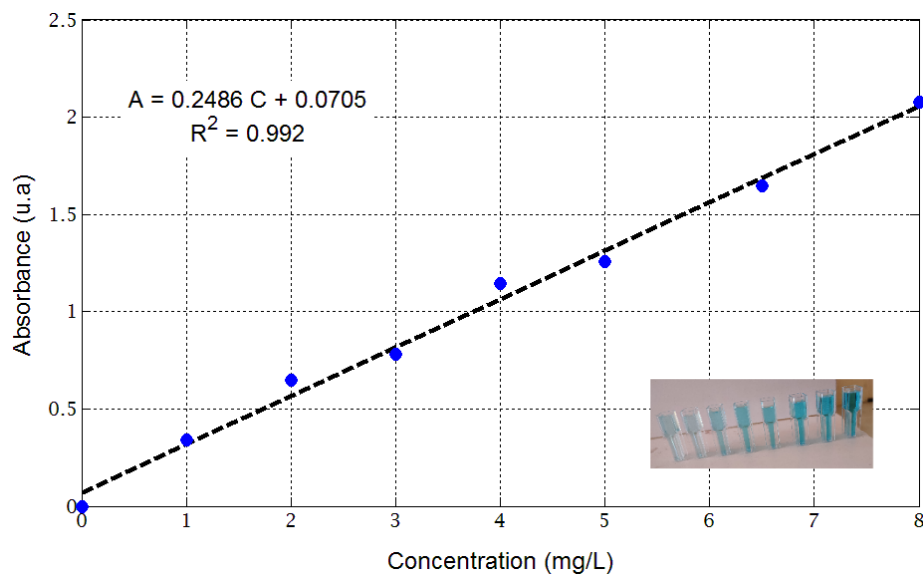


Figure II.2: Courbe d'étalonnage du BM

Les résultats expérimentaux dans la Figure II.2 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation carrée $R^2 = 0.992$.

II.2 Caractérisation de l'adsorbant;

II.2.1 Analyse des fonctions de surface par IR-TF;

En vue d'une identification des fonctions de surface du CA-MC, la surface du matériau a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

La spectre infrarouge du CA-MC est enregistré pour la gamme de longueur d'onde variant de 400-4000 cm^{-1} , et est illustré dans la figure suivante:

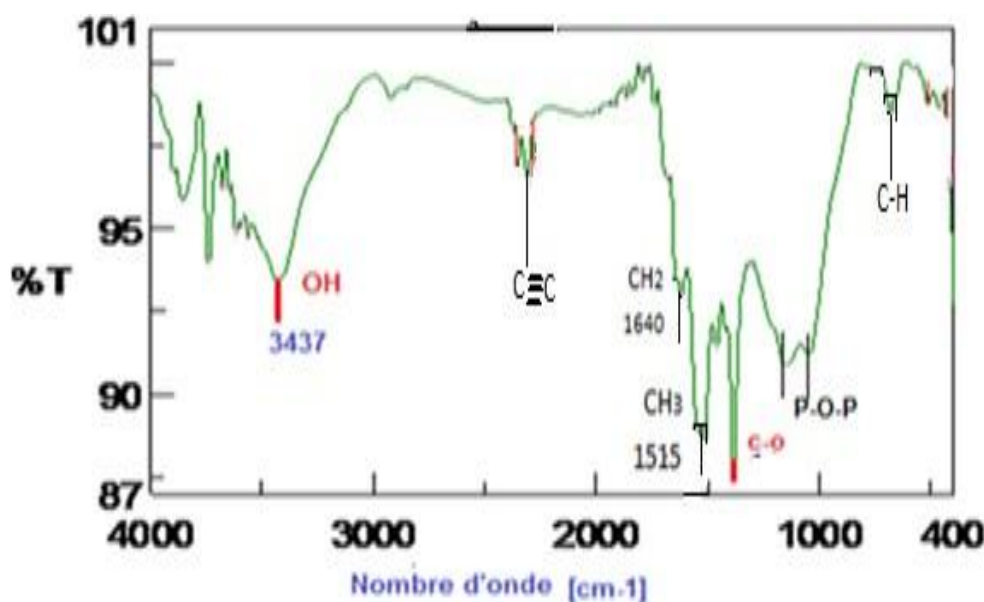


Figure II.3: Spectre IR-TF du CA-MC.

Les principaux groupes fonctionnels de la poudre du MC peuvent être vus à partir du spectre IR-TF, et les bandes les plus intenses sont signalées dans le Tableau II.3.

La large bande d'absorption à 3600-3200 cm^{-1} avec un maximum à environ 3437 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation des groupes hydroxyles liés à l'hydrogène-OH (à partir des carboxyle, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbé dans le charbon actif [35].

La région de 1640 à 1515 cm^{-1} donne une idée de l'abondance relative des groupes CH₂ et CH₃. Le pic à 1400 cm^{-1} observé sur le spectre peut être affecté à la bande de flexion O-H supportée par l'existence de groupes phénoliques [36].

Le spectre montre également une épaule dans l'empreinte principale de la région spectrale entre 1145-1010 cm^{-1} . Cette région est généralement attribué à la liaison ionisée P^+-O^+ dans les esters phosphates acides et à la vibration symétrique dans une chaîne P-O-P. Ces chaînes caractérisent la structure des charbons activés par l'acide phosphorique [37].

Tableau II.2: les bondes infrarouge du CA-MC :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3437	ν (-OH)
2300-2450	(C $\equiv$ C)
1640	(CH ₂)
1515	(CH ₃) δ
1400	(C-O)
1010-1145	ν_s (P-O-P, P ⁺ -O ⁻)
450-600	γ (C-H)

ν : élongation, δ : flexion dans le plan, γ : flexion hors plan, s: symétrique

II.2. 2 Application de la théorie BET :

Nous avons utilisé l'appareil de Micromeritics ASAP 2020 plus PTAPC- Laghouat.

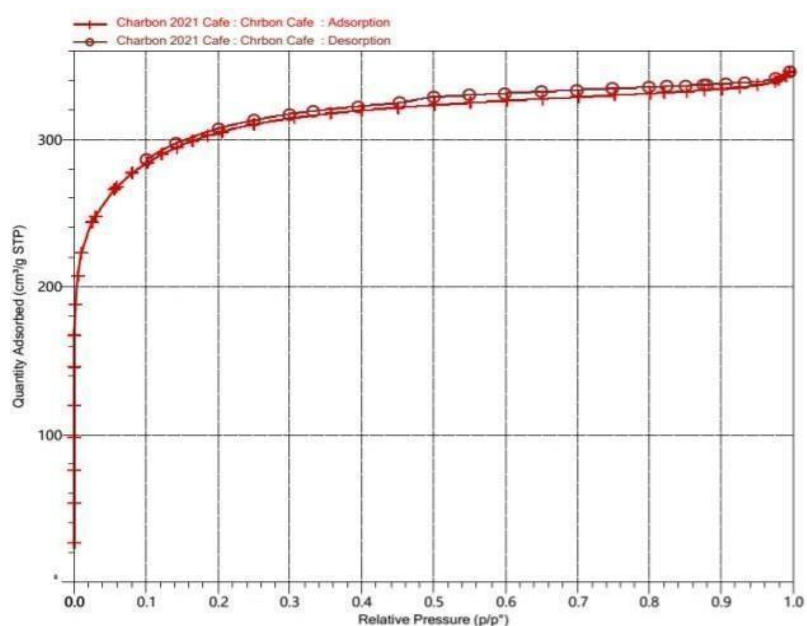


Figure II.4 : isotherm de l'adsorption de l'azote liquide à 77K° par CA

D'après ces résultats on observe que les surfaces BET :

$$S_{\text{BET}} = 951.2219 \text{ m}^2/\text{g}$$

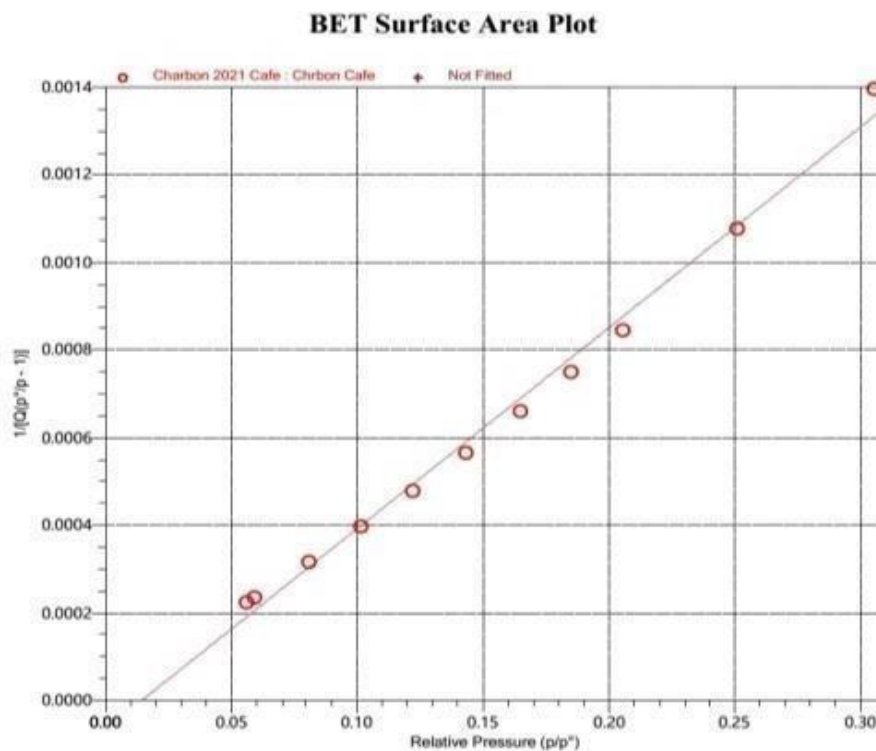


Figure II.5 : la courbe linéarisation de l'isotherme de BET.

II.2.3 Détermination du point de charge zéro (pH_{pzc}):

Pour déterminer le point de charge zéro, on a réalisé huit expériences aux différentes valeurs du pH initial de la solution du KNO_3 . Après 2 jours d'agitation continue, on a mesuré le pH final de chaque solution. On résume les résultats dans la figure suivante:

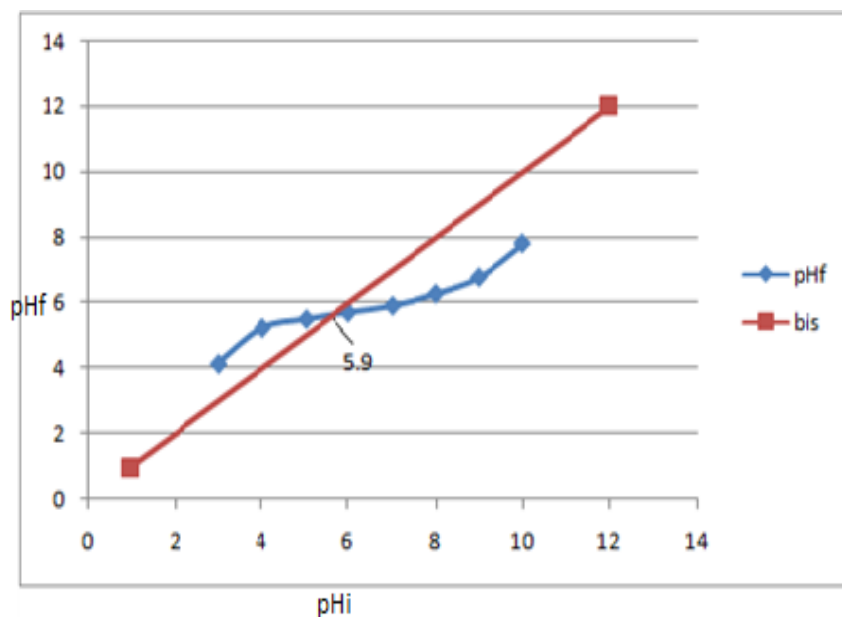


Figure II.6:pH de la charge nulle

La figure II.6 montre que le pH_{pzc} de CA est égal à 5,91. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative à celles capables de charbon actif lorsque les pH_f sont supérieurs au pH_{pzc} . Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations). Le CA du MC contient des groupements polaires tels que les hydroxyles et les carboxyles. Aussi, la charge électrique de l'adsorbant dépend du pH du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnels de surface.

[38] a remarqué que la rétention du BM sur un adsorbant augmente avec l'augmentation de la charge négative de la surface. Cela explique que la rétention est plus remarquable quand le pH dépasse la valeur de 5, néanmoins, cette perte d'efficacité, au fur et à mesure que le pH augmente, montre que la réaction est plutôt complexe et loin d'être une simple attraction électrostatique entre espèces de charge opposées.

II.3 Etude de l'adsorption du BM sur le CA-MC:

II.3.1 Effet du pH:

Afin de déterminer l'effet du pH sur l'effet d'adsorption de BM sur le CA, on a fait huit expériences aux différentes valeurs du pH de la solution. Après chaque expérience, on a mesuré l'absorbance par UV-Vis à la longueur d'onde $\lambda_{max}=675$ nm.

Les résultats sont présentés sur la figure suivante :

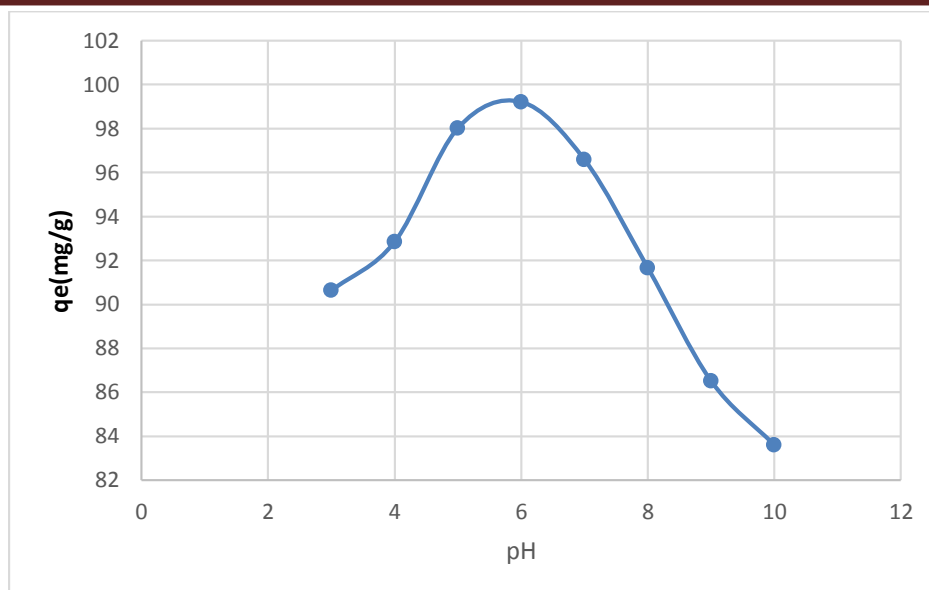


Figure II.7 : effet de pH sur l'adsorption de BM sur CA-MC

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH3 à pH10. Le rendement d'adsorption de colorant retenu par l'adsorbant à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution (Figure II.7). les taux de rétention sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 5 et 7, avec un pic de rétention vers pH6, Au-delà de pH7, une diminution dramatique de l'efficacité a été observée. Le même phénomène est observé pour les valeurs inférieures à pH5. Ce qui indique le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro. Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle.

II.3.2 Cinétique d'adsorption:

II.3.2.1.Détermination du temps d'équilibre:

Dans cette étape, nous avons étudié l'effet du temps de contact sur le taux de clairance BM sur une période de 3 à 110 minutes à température ambiante (25 °C). La variance de l'efficacité d'adsorption est illustrée dans la figure suivante:

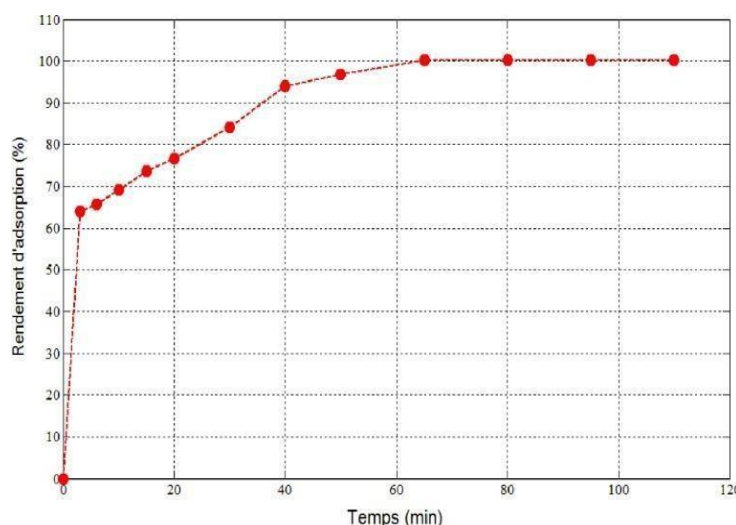


Figure II.8: variation de la quantité adsorbée en fonction du temps.

(V= 200ml ; m= 150mg ; T= 25C°)

La Figure II.8 représente la courbe variation de la quantité adsorbée en fonction du temps.

L'approche comporte deux parties:

- première étape dans les 20 premières minutes:

Adsorption rapide, on dit dans cette première période que les quantités absorbées sont inférieures à celles du capacité charbon actif.

- la deuxième étape de 20 minutes à 60 minutes:

La vitesse d'absorption devient lente, ce qui peut être attribué à l'indisponibilité des sites de réaction qui diminuent avec les composites et diminuent la force motrice.

- Ensuite, la stabilisation a lieu après 60 minutes.

Le temps minimum requis atteindre l'équilibre était de 60 min.

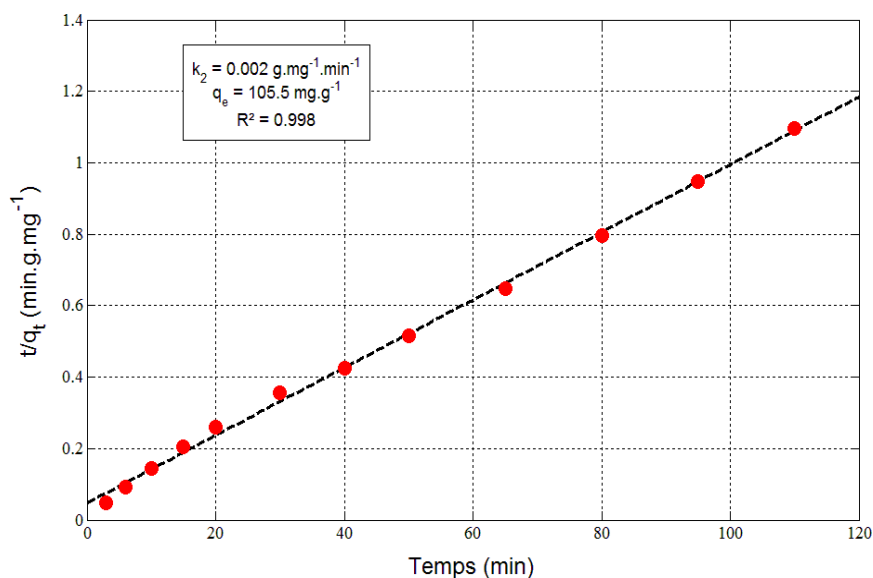
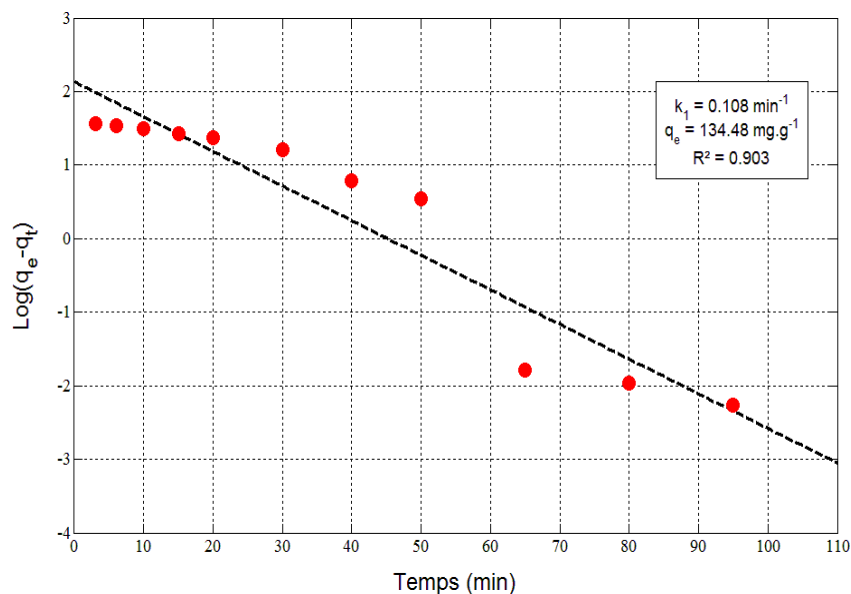
Après la saturation, l'adsorption nécessite un grand temps de diffusion interne des molécules adsorbées dans les pores de l'adsorbant car la surface du CA est déjà saturée.

II.3.2.2 Modélisations de la cinétique d'adsorption:

Nous avons utilisés trois modèles pour étudier la cinétique d'adsorption du BM sir CA préparé à partir des déchets de café:

- Modèle pseudo premier ordre.
- Modèle pseudo deuxième ordre.
- Modèle de diffusion intra-particulaire.

I.inéarisation des modèles de cinétique:



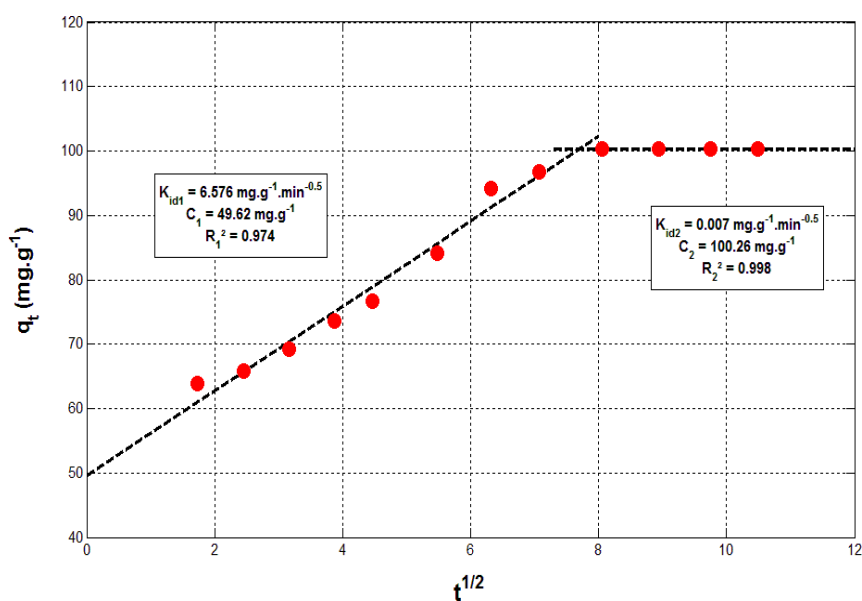


Figure II.11: Modèle de diffusion intra-particulaire

Tableau II.3 paramètres des modèles cinétiques étudiés:

Modèle(PPO)	Qe(mg/g)	K1(min ⁻¹)	R ²
	134.48	0.108	0.903
Modèle(PSO)	q _e (mg/g)	K2(g/mg.min)	R ²
	105.5	0.002	0.998
Modèle(DIP)	K _{id1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	C ₁ (mg.g ⁻¹)	R ² ₁
	6.578	49.62	0.974
	K _{id2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	C ₂ (mg.g ⁻¹)	R ² ₂
	0.007	100.26	0.998

La cinétique d'adsorption du BM sur le CA a été étudiée, on appliquant les modèles (**pseudo premier ordre(PPO)** ; **Modèle pseudo second ordre(PSO)** ; **Modèle de diffusion intra-particulaire (DIP)**).

Les trois supports ont enregistré des bonnes capacités d'adsorption pour éliminer le bleu de méthylène.

Grâce aux résultats obtenus dans le **tableau II.3** et des "**figures II.9 , II.10 ,et II.11**" nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé et présente les meilleurs résultats pour du modèle cinétique est **pseudo deuxième ordre** avec une facture de corrélation carrée $R^2 = 0.998$, donc nous pouvons considérer ce modèle est celui décrit mieux le processus d'adsorption de bleu du méthylène sur ces adsorbants.

Ce modèle suppose que l'étape limitant l'adsorption est la chimisorption qui implique des échanges d'électrons à l'interface solide-liquide

II.3.3 Isothermes d'adsorption:

L'étude des isothermes est effectuée pour essayer de comprendre le phénomène d'adsorption du BM sur le CA-MC; dans des conditions expérimentales pour l'étude d'adsorption isothermes Des expériences sont effectuées avec différentes valeurs de la concentration initiale du complexe BM. Après chaque expérience, l'absorbance à l'équilibre est mesurée par UV-Vis à la longueur d'onde $\lambda_{\max}$. A travers les résultats obtenus, nous avons dessiné une courbe représentant isotherme d'adsorption du BM sur CA-MC. La capacité d'adsorption est la maximale en cas de saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration de l'adsorbat dans la solution reste constante à

L'équilibre.

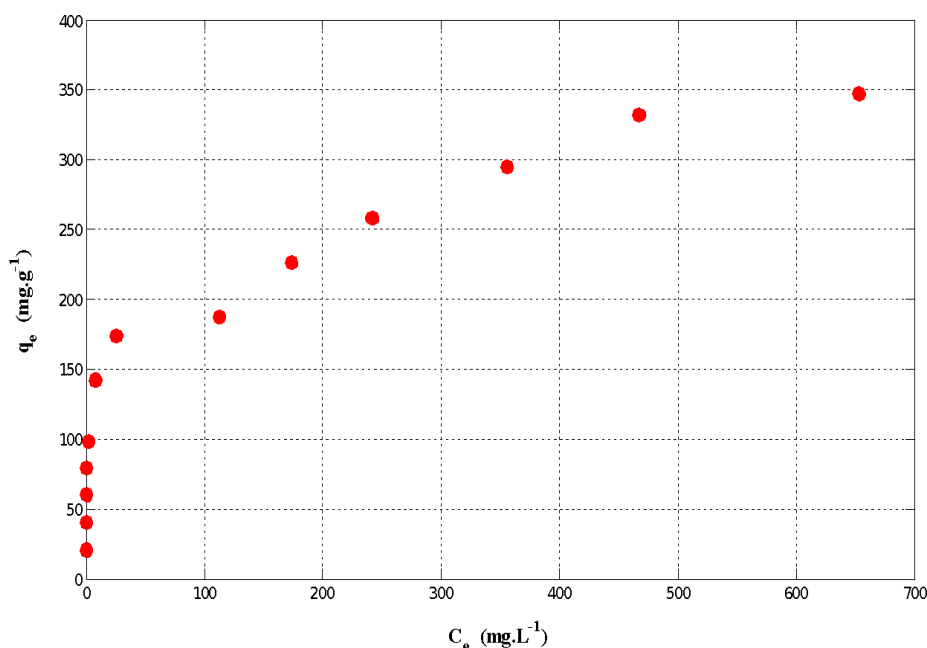
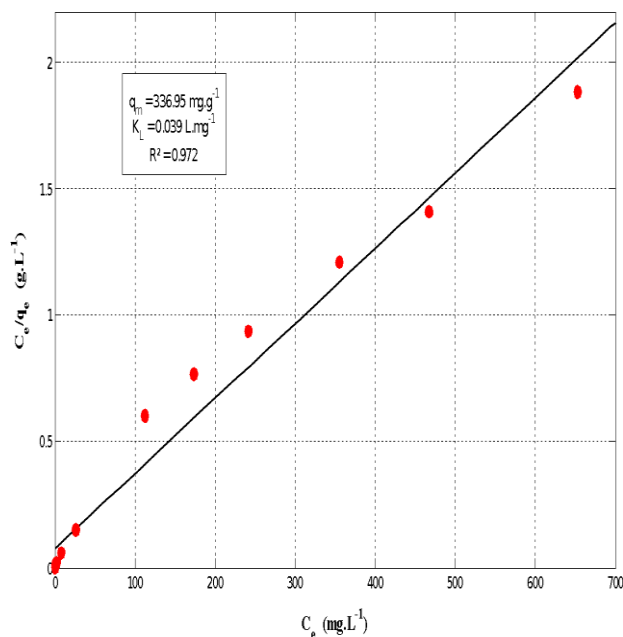


Figure II.12: isotherme d'adsorption du BM sur CA-MC:

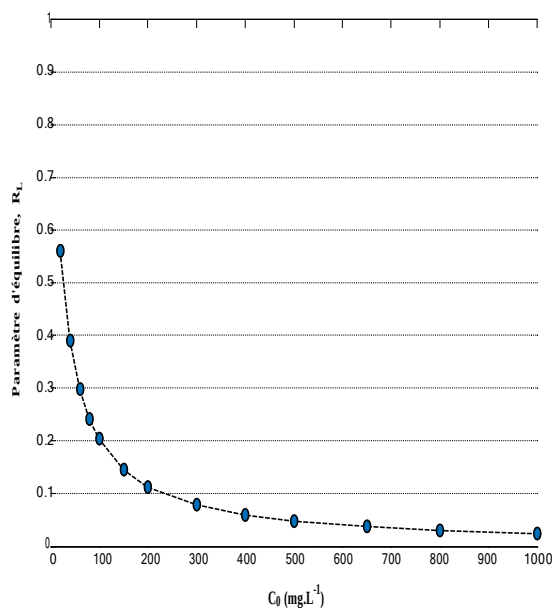
(m=100mg ; V=100ml ; T=25 C°; pH=6)

II.3.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption:

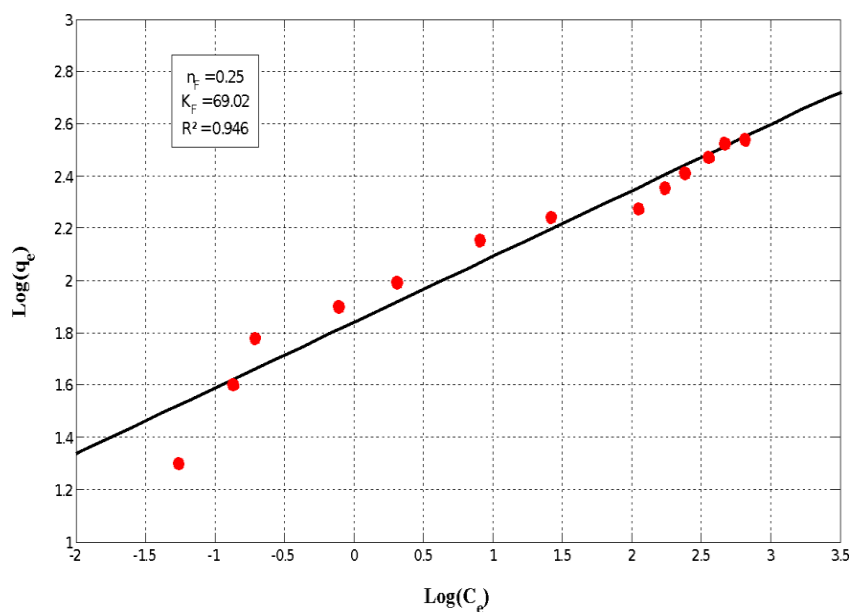
Afin d'examiner la possibilité de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, il a été deux modèle les employés en adsorption, ce sont les modèles de Freundlich et Langmuir et Temkin . L'emploi des équations de ces deux modèles (équation I.14; et I.16 et I.20) aux résultats expérimentaux obtenus, donne la représentation graphique (Figures II.13).



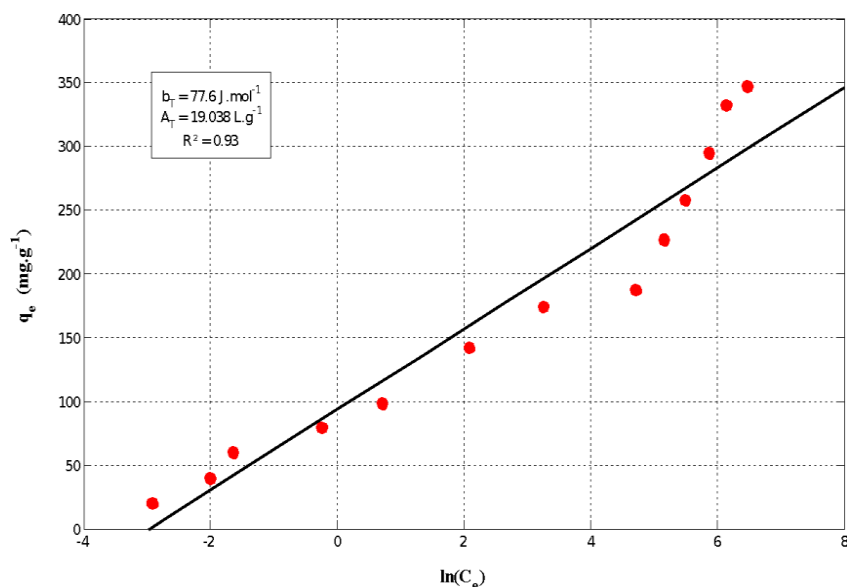
(a1)



(a2)



(B)



(C)

FigierII.13: linéarisation des modèles d'isothermes d'adsorption

(a₁et a₂) Langmuir. (B) Freundlich. (C) Temkin.

Les résultats expérimentaux obtenus, pour la températures étudiée ont permis de calculer les différents paramètres et le coefficient de corrélation des trois modèles **Langmuir** et **Freundlich** **Temkin** (tableau II.4).

Tableau II.04: les constantes des isothermes Langmuir et Freundlich et Temkin.

Température (K ⁰)	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	K _F	N _F	R ²	b _T (j/mo)	A _T (l.g ⁻¹)	R ²
298.15	336.95	0.039	0.972	69.02	0.25	0.946	77.6	19.038	0.93

D'après les résultats du **tableau II.4**, qui représente (des résultats de modélisation des isothermes (Langmuir ; Freundlich ; Temkin), représenter bien les isothermes d'adsorption du BM. On peut remarquer que les coefficients de corrélation, sont plus élevés pour le modèle de Langmuir. Ceci suppose que l'adsorption du BM se fait en une seule couche complètement saturée et l'adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée, sur une surface est énergétiquement homogène, l'activité à

un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents et ce d'après les hypothèses du modèle Langmuir «les valeurs de RL est inférieure a 1 donc l'adsorption thermodynamique favorable ».

II.3.4 Etude de la thermodynamique d'adsorption:

L'influence de la température est étudiée dans l'intervalle (40C°-85C°)les essais sont réalisée sur des mélanges de 50ml de solutions de colorant à la concentration de 50 mg/l. on fixe les conditions expérimentales suivantes: $m = 25\text{mg}$, $t = 60\text{min}$.

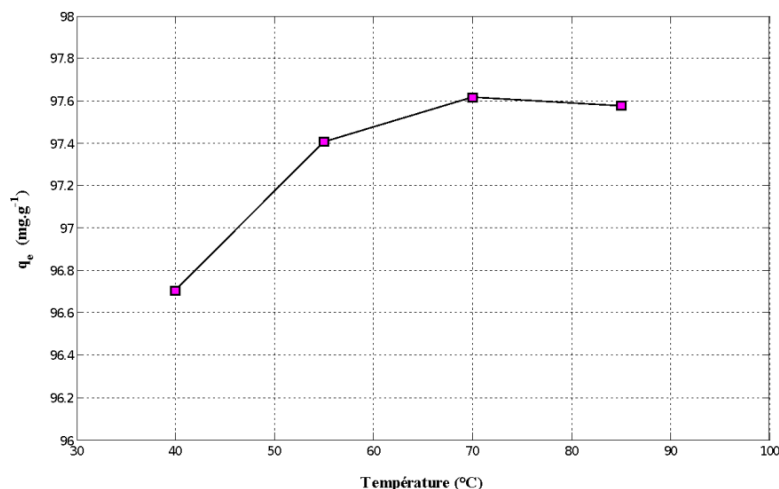


Figure II.14 effet de la température sur l'adsorption du BM sur le CA-MC

Nous remarquons sur la courbe de variation de la quantité adsorbée du BM (mg/g) en fonction de la température (C°), que L'absorption maximale est à une température 70C° .

On réalise cinq expériences aux différentes valeurs de température de réaction. Après chaque expérience, on mesure l'absorbance par **UV-Vis** à la longueur d'onde λ_{max} . Nous avons résumé les résultats dans la figure suivante:

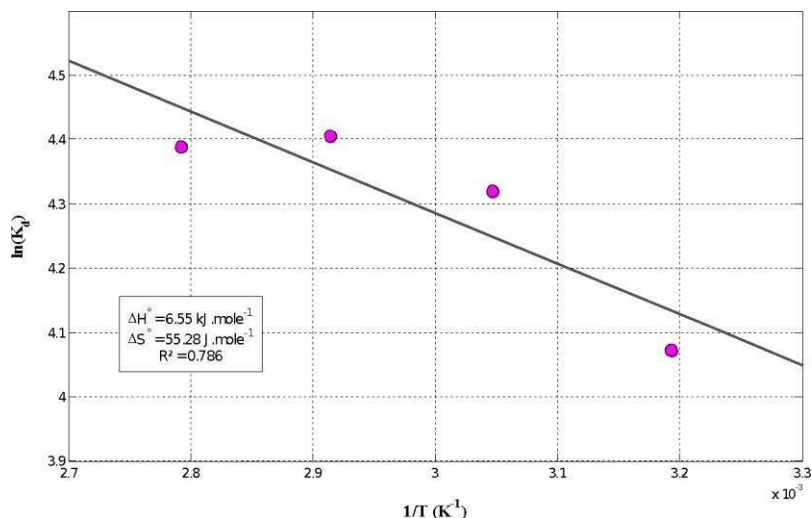


Figure II.15 : la détermination de paramètre thermodynamique

Tableau II.5: paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant BM sur CA-MC.

Paramètres thermodynamique	Température (C°)			
	40	55	70	85
$\Delta G^\circ(\text{J/mol})$	-10760.85	-11590.00	-12419.24	-13248.44
$\Delta H^\circ(\text{J/mol})$	6550			
$\Delta S^\circ(\text{J/mol.K})$	55.28			

A travers les résultats obtenus dans le **tableau II.5**: la valeur positive

ΔH° (6550J/mol) indique que le processus d'adsorption est endothermique.

La valeur positive d'entropie ΔS° (55.28J/mol.K) montre que l'adsorption de BM sur le CA est accompagnées par un désordre du milieu (les molécules de colorant adsorbées sur la surface de CA sont organisées d'un façon aléatoire).

La variation d'enthalpie libre ΔG° est négative l'adsorption sur CA est donc faisable et le processus est spontané[39]. Elle indique également la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption.

II.4 Etude comparative:

La sélection d'adsorbants appropriés pour éliminer les colorants se concentre sur divers critères tels que leur capacité d'absorption maximale, leur structure interne et leur texture (surface spécifique et porosité). Donc les propriétés d'adsorbants sont simplement liées à la nature de l'adsorbant et à la différence de la méthode de préparation. A partir de la, nous avons comparé la capacité maximale d'adsorption qui est égale à 336,95(mg/g) à pH=6 de notre adsorbant avec des autres adsorbants sont joints dans le tableau suivant, et conclu que le charbon actif préparé par le MC est plus favorable pour l'adsorption de BM par rapport aux quelques adsorbants.

Il s'avère que les résidus de café peuvent être utilisés parmi les meilleures matières premières pour la production du charbon actif en termes d'efficacité d'absorption de bleu du méthylène dans l'industrie.

Tableau II.6: la capacité d'adsorption du BM sur différents adsorbants

Adsorbant	Masse d'adsorbant (g/100ml)	pH	Température (°C)	q _{max} (mg/g)	Référence
Coquille de fruit de pin	0.3	8.5	25	529	[40]
Marc de café	0.1	6	25	336.95	Notre étude
Déchets palmier	-	-	20	122	[41]
Déchets de thé	0.1	4.5	-	85.16	[42]
Peaux d'orange	0.4	8	60	83.33	[43]
Canne à sucre	-	2	-	13.4	[44]
Peaux de pommes de terre	0.02	2	35	10.4	[45]

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principale de notre travail est d'évaluer la capacité d'élimination du bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir du marc de café.

Dans cette étude, nous avons activé le MC par voie thermochimique, par l'acide phosphorique H_3PO_4 à $450^\circ C$, le CA préparé aux taux d'imprégnation $X_p = 150 \%$ donne un meilleur rendement d'adsorption du BM sur le CA.

L'acide phosphorique présente l'avantage de favoriser le développement une texture mésoporeuse et microporeuse, avec un rendement d'adsorption élevé.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'étude de l'effet du pH a permis de montrer que : le pH du milieu a une influence sur le rendement d'adsorption dont le rendement d'adsorption est maximale au $pH = 6$.
- la détermination de la surface spécifique BET représente une tâche majeure pour la caractérisation de solides poreux, et la valeur de la surface de BET est :
 $SBET = 951.2219 \text{ (m}^2/\text{g)}$.
- Les efficacités du traitement d'adsorption du bleu de méthylène sont variables selon les matériaux adsorbants testés.
- Le CA, préparé à partir du MC par activation de H_3PO_4 , est un matériau adsorbant capable d'éliminer le colorant BM à partir de solutions aqueuses.
- l'adsorption nécessite un grand temps de diffusion interne des molécules adsorbées dans les pores de l'adsorbant, car la vitesse d'absorption diminue de 20 minutes à 60 minutes puis se stabilise, ce qui est attribué à l'indisponibilité des sites de réaction qui diminue avec le temps et à la diminution de la force motrice.
- Les modèles cinétiques ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption de BM sur CA préparé. Les résultats ont indiqué une équation de Modèle : (**pseudo deuxième ordre**) et fourni une meilleure corrélation carrée pour les données d'adsorption obtenues avec un coefficient de corrélation (**$R^2=0,998$**).

Conclusion générale

- L'isotherme de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux avec une ($R^2 = 0,972$) .
- La capacité maximale d'adsorption du BM sur le CA est égale **336,95(mg/g)**.
- Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus pour BM sont: des valeurs négatives de (ΔG°), ceci montre une réaction d'adsorption spontanée avec des valeurs positives de (ΔH°) qui indique que le processus endothermique.

En définitive, ces résultats expérimentaux démontrent le grand potentiel du CA préparé à partir du marc de café et activé par de H_3PO_4 , pour adsorber le bleu du méthylène efficace de bleu de méthylène dissout dans les solutions aqueuses et on peut l'utiliser dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'eau.

Les études continuent de rechercher d'autres supports qui seront combinés avec le marc de café afin d'améliorer les sorties incolores pour une utilisation possible des rejets de textiles et autres effluents chargés en polluants organiques.

Bibliographie

- [1]. Rana, T, Gupta, S, Kumar, D, Sharma, S, Rana, M, Rathore, VS, Pereira, Ben M.J, 2004, Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, *Environ, Toxicol, Pharmacol*, 18 (1), 1-7.
- [2]. Ali, M., Sreekrishnan, T.R, 2001, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, *Adv, Environ, Res*, 5 (2), 175-196.
- [3]. Baghapour, M.A., Pourfadakari, S., Mahvi, A.H.: Investigation of Reactive Red Dye 198 removal using multiwall carbon nanotubes in aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* (2014). doi:10.1016/j.jiec.2013.11.029
- [4]. Mohammed M.A.: Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent: A Review. *Res. J. Chem. Sci.* 4(1), 91-102 (2014).
- [5]. Dragan, E.S., Loghin, D.F.A.: Enhanced sorption of methylene blue from aqueous solutions by semi-IPN composite cryogels with anionically modified potato starch entrapped in PAAm matrix. *Chem. Eng. J.* (2013). doi:10.1016/j.cej.2013.08.081
- [6]. Yan, H., Zhang, W., Kan, X., Dong, L., Jiang, Z., Li, H., Yang, H., Cheng, R.: Sorption of methylene blue by carboxymethyl cellulose and reuse process in a secondary sorption. *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* (2011). doi:10.1016/j.colsurfa.2011.02.045
- [7]. Khan T.A.: Removal of some basic dyes from artificial textile wastewater by adsorption on Akash Kinaricoal. *J. Sci. Ind. Res.* 63, 355-364 (2004)
- [8]. Karaçetin, G., Sivrikaya, S., Imamoğlu, M.: Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* (2014). doi:10.1016/j.jaap.2014.09.006
- [9]. Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V.V.: Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *J. Chem. Eng. Process. Technol.* (2014). doi:10.4172/2157-7048.1000182
- [10]. K. Singh and S. Arora, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 41, 807 (2011).
- [11]. A. B. dos Santos, F. J. Cervantes and J.B. van Lier, *Bioresour. Technol.*, 98, 2369 (2007)
- (12) Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vaggetti, J.C.P., Simon, N.M., Calvete, T., Veses, R.C. (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1213-1222.
- (13) ABUL HOSSAIN M., M. KUMITA, Y. MICHIGAMI et S. MORI (2005). Optimization of parameters for Cr (VI) adsorption on used black tea leaves. *Adsorption*, 11, 561-568.
- [14] WANG X.S., Y.P. TANG et S.R. TAO (2008). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by the nonliving biomass of alligator weed: Kinetics and equilibrium. *Adsorption*, 14, 823-830
- (15) Mohammed Khaled Bachkhi. THÈSE Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix, 2018

Bibliographie

- (16) SHARMA D.C. et C.F. FORSTER (1994). A preliminary examination into the adsorption of Cr (VI) using low-cost adsorbents. *Biores. Technol.*, 47, 257-264
- [17]. M. Hirata, N. Kawasaki, T. Nakamura, K. Matsumoto, M. Kabayama, T. Tamura, I. Tanada, Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, *J. Colloid Interface Sci.* 254 (2002) 17–22.
- [18] Gao Y, Yue Q, Xu S, Gao B. Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared by activation with different alkali salts. *Mater Lett* 2015;146:34–6.
- [19]. Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.
- [20]. Master Thesis in Chemical Engineering Stockholm, Sweden, March 2011
- [21] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blaquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211 (2012) 310-317.
- [22] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011)
- [23] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [24] N. Nasuha, B.H. Hameed. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 783-786.
- [25] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39
- [26] Ch. Chitour. *Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide*, volume 2 (1992).
- [27]. these de doctorat de monsieur : Reffas Abdelbaki ; etude de l'adsorption des colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbon actifs préparés à partir du marc de café, École doctorale sciences et ingénierie des systèmes, de l'environnement et des organisations (Chambéry), 2010
- [28] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [29] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. *École doctorale Chimie de Lyon* (2009).
- [30] Y. S. Ho, G. McKay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115-154

Bibliographie

- [31] J. Ma, F. Yu, L. Zhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W. Yuan, J.H. Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 5749-5760.
- [32] W.J. Weber, J.C. Morris. Kinetic of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Div. ASCE* 89 (1963) 31-59.
- [33] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61(2005) 492-501.
- [34] H. Qiu hong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghshereht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199
- [35] Rytwo, G., Ruiz-Hitzky, E., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 71(2003) 751.
- [36] Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., *Journal of Hazardous Materials*. 119 (2005) 117.
- [37] Reffas A., Bernardet V., David B., Reinert L., Bencheikh Lehocine M., Dubois M., Batisse N. et Duclaux L., 2010. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N- 2RBL. *Journal of Hazardous Materials* (175), pp. 788–779 .
- [38] OFOMAGA. 2007
- [39] Gherbi, N., Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université de Constantine, Algérie, (2008).
- [40] R. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 354–364
- [41] G. Ma, F. Yu, L. Zhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W. Yuan, J.H. Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Mater. Interfaces* 4 (2014) 5749-5760
- [42] T. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon (2009).
- (43) S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1906) 1-39
- [44] SHARMA D.C. et C.F. FORSTER (1994). A preliminary examination into the adsorption of Cr (VI) using low-cost adsorbents. *Biores. Technol.*, 47, 257-264.
- [45] SARMA. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.* 42 (2014) 41-49.

عنوان المذكرة: تقييم قوة الامتزاز للدعامة المحضرة من القهوة للتخلص من صبغة كاتيونية

المؤطر: تاوتي محمد البشير

الإسم: نور الهدى. احلام

اللقب: لغواطي . خضرون

ملخص: من خلال الدراسة التطبيقية حول امتزاز الميثيلين الأزرق على الكربون النشط يمكن أن يكون للنفايات الصناعية العديد من التطبيقات في إجراءات إزالة تلوث المياه، والطريقة الأكثر شهرة هي الامتصاص الحيوي. تم تحضير مادة الامتصاص الحيوي عن طريق التنشيط الكيميائي لبقايا القهوة باستعمال حمض الفسفوريك، وقدة ا. تم تحديد الخصائص الكيميائية للسطح بواسطة الأس² تم تمييز الممتازات مسبق الهيدروجيني عند نقطة الشحن الصفرية، مما أكد الطابع المحايد للمادة و بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء الذي حدد المجموعات الوظيفية المميزة للسطح ثم درسنا: تأثير العوامل المختلفة على الامتزاز مثل (درجة الحموضة، ووقت التلامس)، الخواص الحركية، متساوي مغ/غ وأن العوامل المذكورة 336.95 الحرارة وديناميكا الامتزاز. أظهرت النتائج أن الفحم المنشط قادر على إزالة الملون باقصى قدر من الامتصاص أعلاه لها تأثير على مردود الامتزاز.

كلمات مفتاحية: بقاء القهوة، الامتزاز، أزرق الميثيلين، الكربون المنشط

Memory title : Evaluation of the adsorption power of a support prepared from coffee grounds for the elimination of a cationic colorant

Name: Nour El Houda. Ahlem

First name : Laghouati. Khadroun

Directed by : TAOUTI M.B

Abstract : Through the applied study on methylene blue adsorption by active carbon., Industrial waste can have many applications in water pollution removal procedures, the most well-known method being biosorption. the biosorbent was prepared by chemical activation of coffee residues with the phosphoric acid . The adsorbent has been characterized beforehand. The chemical characterization was carried out by pH at zero charge point (pHPZC), which confirmed the neutral character of the material, and by infrared spectroscopy (TF-IR) which determined the characteristic functional groups of the surface then we studied: the effect of different parameters on adsorption such as (pH, and contact time), kinetics, isotherms and thermodynamics of adsorption.the results showed that the activated carbon prepared by coffe residues is able to eliminate BM with a maximum amount of adsorption $q_m = 336.95 \text{ mg / g}$ and that the previous parameters have an influence on the adsorption efficiency.

Key words: coffeeresidues, adsorption, methylene blue, activated carbon

Titre du mémoire : Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un support préparé à partir du Marc de café pour l'élimination d'un colorant cationique

Nom: Laghouati. Khadroun

Prénom: Nour El Houda. Ahlem

Encadreur: TAOUTI M.B

Résumé : Grâce à l'étude pratique sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif, "Les déchets industriels peuvent avoir de nombreuses applications dans les procédures de dépollution de l'eau, la méthode la plus connue étant la biosorption. le biosorbant a été préparé par activation chimique de résidus de café par l'acide phosphorique.L'adsorbant a été préalablement caractérisé. La caractérisation chimique a été réalisée par le pH au point de charge zéro (pHPZC), qui a confirmé le caractère neutre du matériau et par spectroscopie infrarouge (IR-TF) qui a déterminé les groupes fonctionnels caractéristiques de surface puis nous avons étudié : l'effet des différents paramètres sur l'adsorption tels que (le pH, et le temps de contact), la cinétique, les isothermes et la thermodynamique d'adsorption.les résultats ont montré que le Charbon actif préparé à partir du marc de café est capable d'éliminer le BM avec une quantité maximale d'adsorption $q_m=336.95\text{mg/g}$ et que les paramètres précédents ont une influence sur le rendement d'adsorption.

Mots clés : Marce de café, adsorption, bleu de méthylène, charbon