



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



Université Amar Telidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : **HAMIDAT Aya Houaida**

DAKMOUSSI Fatna

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés des matériaux

Thème

**Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un support préparé
par valorisation d'un déchet agro-alimentaire**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
CHABIRA Salem Fouad	Pr	Président
GUENANE Hadjer	MCA	Examinatrice
TAOUTI Mohamed Bachir	MAA	Rapporteur

Promotion: Juin-2023

رَفَعِ اللهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنكُمْ

وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ

[المجادلة : 11]



Dédicaces

Je dédie ce travail ...

*A mon très cher père **ABD-EL-MALEK***

Toute l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers toi. Tu as toujours été pour moi un exemple du père affectueux, respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es. Vous avez toujours été mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour. Vous êtes et vous resterez pour moi ma référence, la lumière qui illumine mon chemin. Ce travail est le fruit de sacrifice dont vous avez fait preuve, de l'encouragement et le soutien que vous ne cessez de manifester, j'espère que vous y trouverez les fruits de votre semence et le témoignage de ma grande fierté de vous avoir comme père. J'implore Dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur. Je t'aime mon héro ♥

*A ma très chère mère **FATIHA***

Aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous, vos sacrifices innombrables et votre dévouement firent pour moi un encouragement. Vous avez guetté mes pas, et m'avez couvé de tendresse, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie. Je t'aime ma rose ♥

*A mes sœurs **Rihab, Doaa, Takwa et Yaqine** ma poupée, à mon chère frère **Mohamed**.*

En signe de l'affection et du grand amour que je vous porte, les mots sont insuffisants pour exprimer ma profonde estime..

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.



*A mon binôme **Fatna**, A tous mes amies sans exception, Aux gens qui m'aimaient, qui m'aidaient, me sentaient, me rendaient heureux, qui se souvenaient de moi dans la prière, qui était avec moi dans les mauvais moments avant les bons ... Je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

A tous mes professeurs depuis le premier jour d'école jusqu'à aujourd'hui.

Aya Houaida



Dédicaces

Je dédie ce travail ...

*A mon très cher père **SALÈM***

Toute l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers toi. Tu as toujours été pour moi un exemple du père affectueux, respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es. Vous avez toujours été mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour. Vous êtes et vous resterez pour moi ma référence, la lumière qui illumine mon chemin. Ce travail est le fruit de sacrifice dont vous avez fait preuve, de l'encouragement et le soutien que vous ne cessez de manifester, j'espère que vous y trouverez les fruits de votre semence et le témoignage de ma grande fierté de vous avoir comme père. J'implore Dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur. Je t'aime mon héro ♥

*A ma très chère mère **NAÏMA***

Aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous, vos sacrifices innombrables et votre dévouement firent pour moi un encouragement. Vous avez guetté mes pas, et m'avez couvé de tendresse, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie. Je t'aime ma rose ♥

*A mes chères frères **Aouak, Tayeb, Ibrahim, Mohamed.***

*A mes sœurs **Bouchra, Ahlem, Anfel, Nadjet, Samah, Nadjla, Fatima** ma poupée.*

En signe de l'affection et du grand amour que je vous porte, les mots sont insuffisants pour exprimer ma profonde estime..

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur



*A mon binôme Aya, A tous mes amies sans exception,
Aux gens qui m'aimaient, qui m'aidaient, me sentaient,
me rendaient heureux, qui se souvenaient de moi dans la
prière, qui était avec moi dans les mauvais moments
avant les bons ... Je vous dédie ce travail et je vous
souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

*A tous mes professeurs depuis le premier jour d'école
jusqu'à aujourd'hui.*

Fatna



Remerciement

Je remercie Tout d'abord à « Allah » qui nous a guidé sur le droit chemin tout au long de ce travail et nous a donné la santé, la force, la volonté, la patience et le courage d'accomplir ce modeste travail.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au soutien de plusieurs personnes qui ont contribué de près ou de loin à construire ce travail

On a voulu témoigner toutes nos gratitude :

Tous d'abord, Une grande gratitude à notre encadrant, Mr TAOUTI Mohamed Bachir d'avoir accepté d'encadrer ce travail avec beaucoup de compétences. qui nous a formidablement encadrées, soutenu et nous a aidé toujours par sa disponibilité, Merci pour votre indéfectible, votre rigueur scientifique et la confiance que vous nous avez accordé au cours de l'élaboration de ce mémoire. Merci pour l'acuité de vos critiques et pour vos conseils éclairés.

Veillez trouver dans ces pages une infime partie de notre infinie reconnaissance.

Membre de jury, Pr CHABIRA Salem Fouad et Dr GUENANE Hadjer pour m'avoir accepté d'examiner notre travail ; vos remarques et conseils et critiques me seront profitables.

On remercie très chaleureusement Monsieur Pr. BENALIA Mokhtar notre chef de département, Vos qualités humaines et professionnelles, font de vous un enseignant aimé de tous. Et Pr. SAIDAT Boubakeur. de nous avoir aidé et pour ses efforts au niveau de laboratoire.

Nos remerciements à tous nos enseignants qui nous ont assurés des études de haut niveau et qui nous ont permis d'acquérir des connaissances et qui ont contribué à notre formation de la graduation à la poste graduation.

*En fin, à tous ceux qui ont rendu possible ce travail, et même s'ils ne se retrouvent pas dans cette petite liste. A tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin, par un geste, une parole ou un conseil, nous leur disons **MERCI**.*

Liste des abréviations

MC	Marc de café
CA	Charbon actif
BM	Bleu de méthylène
ZnCl ₂	Acide chlorure de zinc
X _P	Rapport
m _{ZnCl₂}	Masse Acide chlorure de zinc
m _{MC}	Masse du marc de café
A	Absorbance.
l	La largeur de la cuve contenant l'échantillon.
C	Concentration molaire de l'échantillon.
ϵ	le coefficient d'extinction molaire (exprimé usuellement en mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹ si l'est exprimée en cm).
I ₀	Intensité du faisceau émergent.
I	Intensité du faisceau incident.
λ	Longueur d'onde.
m	La masse de charbon actif(g).
V	Le volume de solution.
C ₀	Concentration initiale du bleu de méthylène (mg/l).
C _e	Concentration à l'équilibre du bleu de méthylène (mg/l).
q _e	Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.
K _f	Constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption ($[mg]^{(1-n)} \cdot l^n \cdot g^{(-1)}$).
n	Constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption.
C _e	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.
q _m	Capacité maximale d'adsorption (mg/g).
K _L	Constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).
UV-Vis	ultraviolet visible
IR-TF	la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier
HCl	Chlorure d'hydrogène
T	température (k) ,(C°)
t	le temps

ΔG°	L'enthalpie libre du système
ΔS°	L'entropie standard du système
ΔH°	L'enthalpie standard du système
S_{BET}	La surface spécifique en (m ² /g).
pH _{pzc}	Le ph de point de charge nulle
pH	potential hydrogène
BET	Brunauer, Emmett et Teller
VT	Volume total des pores
V _{mic}	Volume des micropores
V _{més}	Volume des mésopores
D _p	Diamètre moyen des pores
R ²	Coefficient de corrélation carrée

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Chapitre I. Partie expérimentale		
Figure.I.1	Structure chimique de bleu de méthylène.	5
Figure.I.2	Solution du (BM) préparé.	5
Figure.I.3	Spectrophotomètre UV-Visible.	6
Figure.I.4	Purification de MC.	8
Figure.I.5	Montage à reflux et filtration.	9
Figure.I.6	Four à moufle.	10
Figure.I.7	Calcination du MC dans le four à moufle	10
Figure.I.8	Charbon actif préparé huit expérience	11
Figure.I.9	Spectromètre IR-FT	14
Figure.I.10	Analyseur BET	15
Figure.I.11	La centrifugation.	17
Figure.I.2	Les différents types d'isotherme d'adsorption.	18
Chapitre II. Caractérisation et tests d'adsorption		
Figure.II.1	Spectre d'adsorption en UV-visible du BM.	22
Figure.II.2	Courbe d'étalonnage du BM.	23
Figure.II.3	pH de la charge nulle.	24
Figure.II.4	Spectre IR-TF du CA-MC.	25
Figure.II.5	Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K par le charbon actif préparé.	27
Figure.II.6	Courbe de linéarisation de l'équation de BET pour l'échantillon de charbon actif préparé.	28
Figure.II.7	Isotherme d'adsorption du BM sur CA-MC.	29
Figure.II.8	Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Langmuir	30
Figure.II.9	Coupe représenté l'effet concentration sur paramètre d'équilibre.	30
Figure.II.10	Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Freundlich.	31
Figure.II.11	Effet de la température sur l'adsorption de BM.	34
Figure.II.12	Etude thermodynamique de l'adsorption du BM sur le CA.	34
Chapitre III. Optimisation des conditions d'activation par les plans d'expériences		
Figure.III.1	Domaine de variation du facteur.	37

Figure.III.2	Effet d'un facteur.	37
Figure.III.3	Effet des conditions de préparation sur le rendement d'adsorption.	39
Figure.III.4	Effet des paramètres opératoires.	41
Figure.III.5	Interaction entre facteurs.	41
Figure.III.6	Diagramme de Pareto des effets normalisés.	42
Figure.III.7	Relation entre rendement mesurée et estime.	43

Liste des tableaux


Tableaux	Titres	Pages
Chapitre I. Partie expérimentale		
Tableau.I.1	Regroupe les principaux groupes des colorants.	4
Chapitre II. Caractérisation et tests d'adsorption		
Tableau.II.1	Les caractéristiques du pic de spectre en UV-Vis.	22
Tableau.II.2	Les bandes infrarouges du CA-MC	26
Tableau.II.3	Paramètres structurales du charbon actif préparé.	28
Tableau.II.4	Les Constantes des différents modèles d'isothermes calculées	32
Tableau.II.5	La capacité d'adsorption du BM sur différents adsorbants.	33
Tableau.II.6	Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM	35
Chapitre III. Optimisation des conditions d'activation par les plans d'expériences		
Tableau.III.1	Les domaines de variation pour les facteurs choisis	38
Tableau.III.2	Matrice des expériences du plan factoriel complet	39
Tableau.III.3	Analyse statistique de signification des paramètres calculés	40
Tableau.III.1	Résultats de l'analyse de variance ANOVA.	42




Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale.	1
Chapitre I. Partie expérimentale	3
I.1. Introduction.	3
I.2 Produits et matériels utilisés.	3
I.2.1 Produits chimiques utilisées.	3
I.2.2 Matériels utilisés.	3
I.3. Les colorants.	4
I.3.1. Définition d'un colorant.	4
I.3.2. Classification des colorants.	4
I.3.2.1. Classification chimique.	4
I.3.2.2. Classification tinctoriale.	4
I.4. Préparation des réactifs.	5
I.4.1. Préparation de la solution BM.	5
I.4.2. Dosage de la solution du colorant BM.	6
I.4.2.1. Principe de la spectrophotométrie UV-Vis.	6
I.4.3. La loi de Beer- Lambert.	6
I.5. Le marc de café, un substituant intéressant.	7
I.5.1. Définition.	7
I.5. 2. Préparation et traitement de CA-MC.	7
I.5.3. Mode opératoire.	8
I.5.3.1. Purification.	8
I.5.3.2. Activation chimique.	8
I.5.3.3. Carbonisation.	9
 La méthodologie de préparation du CA à partir MC.	12
I.6. Caractérisation chimique du Charbon Actif.	13
I.6.1 pH au point de charge nulle (pHpzc).	13
I.6.2. Analyse structurale par (IR-TF).	13

I.7. Caractérisation physique du Charbon Actif.	14
I.7.1. Application de la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller)	14
I.8. Adsorption du BM sure charbon actif préparé.	16
I.8.1. Description de l'absorption en mode batch.	16
I.8.2. Isothermes d'adsorption du BM.	17
I.8.2.1. Description expérimentale.	17
I.8.2.2. Développement de modèles utilisé (Langmuir-Freundlich).	18
I.8.2.3. Isotherme de Langmuir.	18
I.8.2.4. Isotherme de Freundlich.	19
I.8.3. Etude de la thermodynamique d'adsorption.	20
Chapitre II. Caractérisation et tests d'adsorption	22
Introduction.	22
II.1. Propriétés spectrophotométriques d'adsorbat.	22
II.1.1. Spectre d'absorbance en UV-Visible du BM.	22
II.1.2. Courbe d'étalonnage du BM.	23
II.2. Caractérisation du charbon actif préparé.	24
II.2.1. Le pH de point de charge nulle (pHpzc).	24
II.2.2. Analyse structurale par (IR-TF).	25
II.2.3. Détermination de surface spécifique par la méthode BET.	26
II.2.3.1. Caractérisation texturale du charbon actif préparé.	26
II.2.4. Etude de l'adsorption du BM sur le CA-MC.	29
II.2.4.1. Modélisation d'isothermes d'adsorption.	29
 Modèle de Langmuir.	30
 Modèle de Freundlich.	31
 Comparaison entre les modèles.	31
II.2.5. Etude comparative.	32
II.2.6. Etude thermodynamique.	33
Chapitre III. Optimisation des conditions d'activation par les plans d'expériences	36
III.1. Notion de bas sur les plans d'expériences.	36
Principe.	36
III.1.1. Facteur.	36

III.1.2.Réponse.	37
III.1.3.Effet d'un facteur.	37
III.1.4. Plans factoriels complets 2^K .	38
III.2.Application d'un plan factoriel complet.	38
III.2.1. Facteur étudiés et domaines de variation.	38
III.2.2 Planification des expériences.	38
III.3 Réponse expérimentale choisie.	39
III.3.1. Détermination des conditions optimales de préparation.	39
III.3.2. Etablissement du modèle mathématique.	40
III.3.2.1.Estimation de coefficient inconnue.	40
III.3.3.Effet simple et interaction des facteurs.	41
III.3.3.1. Effet simple.	41
III.3.3.2.Interaction des facteurs.	41
III.3.4.Diagramme de Pareto.	42
III.3.5.L'analyse de variance ANOVA.	42
Conclusion Générale	44
Références bibliographiques	

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

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

Le marc de café, déchet solide issu de la préparation de la boisson Café, figure parmi les adsorbants naturels valorisables en tant qu'adsorbant. La consommation mondiale de café génère annuellement sept (7) milliards de kilos de marc de café, ce qui présente approximativement 19000 tonnes par jour. L'Algérie compte parmi les pays les plus consommateurs de café (130000 tonnes/an). Plusieurs travaux ont prouvé que le marc de café sous sa forme brute ou activée (thermiquement, chimiquement ou physiquement), posséderait des propriétés intéressantes qui lui confèrent les qualités d'un bon adsorbant parfois comparable au charbon actif. Cette capacité

s'est avérée intéressante vis-à-vis de différents types de molécules organiques telles que les colorants, les phénols, les acides.....ainsi que des métaux lourds. Ce qui présente, par ailleurs, une voie rentable pour la réduction de la masse importante de marc de café produite quotidiennement. Le marc de café possède d'autres caractéristiques telles que sa biodégradabilité, sa non toxicité, la possibilité de son incinération en tant que biocombustible...etc..

Dans le cadre d'une valorisation des sous-produits naturels, nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation du marc de café pour son application dans l'adsorption de polluants organiques. L'influence des paramètres suivants sur la capacité d'adsorption, à savoir, la concentration initiale, la masse d'adsorbant, le temps de contact et le pH. Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre de cette présente les méthodes d'analyses, les protocoles opératoires et les matériels expérimentaux utilisés pour la production de charbon actif et l'étude d'adsorption du bleu méthylène sur le charbon actif préparé. La deuxième partie est consacrée à la présentation et la discussion des résultats de la caractérisation chimique, par analyse structurale (IR-TF), le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) et aussi caractéristique physique pour déterminer la surface spécifique par la méthode BET. Aussi, les résultats de l'étude d'isotherme d'adsorption et l'étude thermodynamique. En troisième chapitre, nous présentons la théorie de modélisation basée sur les plans d'expériences. L'obtention d'un modèle mathématique nécessite dans un premier temps de limiter l'étude aux facteurs ayant une influence statistiquement significative sur les réponses observées. On utilise pour cela un plan factoriel complet afin de mesurer l'effet des facteurs choisis et leurs interactions sur le pouvoir adsorbant du charbon actif préparé.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatent les principaux résultats

Chapitre 1

Partie expérimentale

Partie expérimentale

I.1. Introduction :

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

I.2 Produits et matériels utilisés :

I.2.1 Produits chimiques utilisées :

Acide chlorhydrique 37% (HCl).

Acide chlorure de zinc ($ZnCl_2$).

Bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$).

Eau distillée (H_2O).

Marc de café.

I.2.2 Matériels utilisées :

Agitateur magnétique.

Balance de précision.

Centrifugeuse.

Etuve.

Four à moufle.

PH-mètre.

Spectrophotomètre UV-Vis.

Thermomètre.

I.3. Les colorants :

I.3.1. Définition d'un colorant :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.[1]

Tableau I.1: regroupe les principaux groupes des colorants.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.3.2. Classification des colorants :

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité.

I.3.2.1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

I.3.2.2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la

solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waal ou covalente.

I.4. Préparation des réactifs :

I.4.1. Préparation de la solution BM :

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [2]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne son spectre visible.

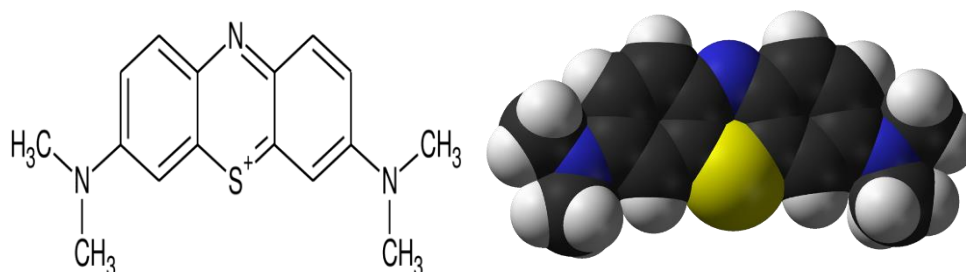


Figure I.1. Structure chimique de bleu de méthylène.

On fait la préparation d'une solution mère de bleu de méthylène dans de l'eau distillée à une concentration de 1000mg/l en agitation magnétique à pendant 20 min pour homogénéiser la solution.



Figure I.2. Solution du (BM) préparé.

I.4.2. Dosage de la solution du colorant BM :

I.4.2.1. Principe de la spectrophotométrie UV-Vis :

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse qui permet de la déterminer l'absorbance d'une substance chimique en solution, c'est-à-dire sa capacité à absorber allumière qui la traverse. L'absorbance d'une substance chimique dépend de la nature et de la concentration de cette substance ainsi que de la longueur d'onde à laquelle on l'étudie.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Dans la pratique, l'appareil réalise une mesure de l'intensité de la lumière après son passage au travers d'une cuve contenant la solution à étudier.

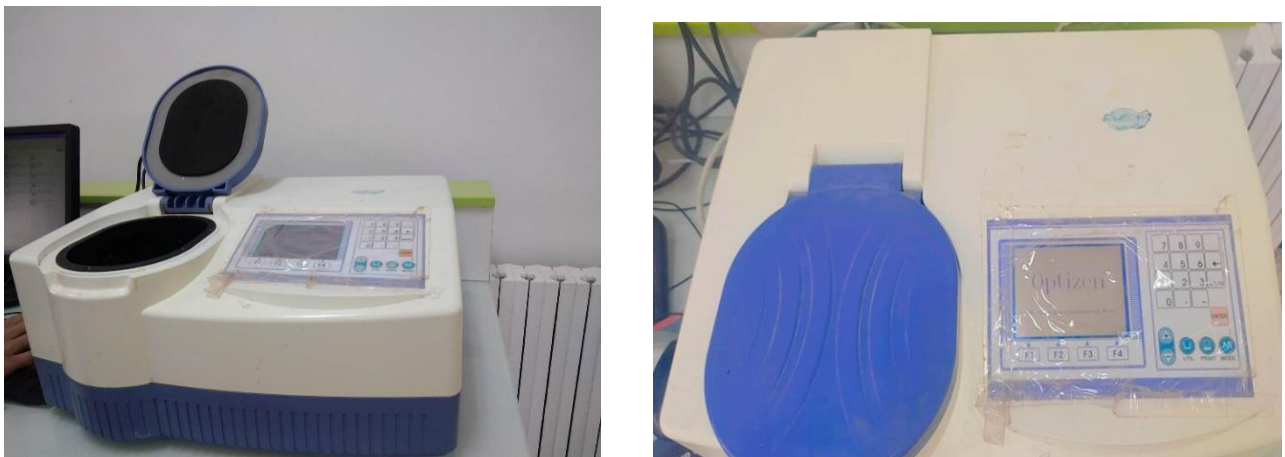


Figure I.3. Spectrophotomètre UV-Visible.

I.4.3. La loi de Beer- Lambert :

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c = \frac{\log I^0}{I} \quad \text{I.1}$$

Avec :

- l : la largeur de la cuve contenant l'échantillon (donc la longueur du chemin optique)
- c : la concentration molaire de l'échantillon.

- ϵ : le coefficient d'extinction molaire (exprimé usuellement en $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ si l'est exprimée en cm).
- I^0 : Intensité du faisceau émergent.
- I : intensité du faisceau incident.

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.) [3].

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à 675 nm. Effectuer des dilutions en série de la solution mère de BM pour établir une courbe d'étalonnage. On mesure de d'absorbance de ces solutions à l'aide d'une spectrophotométrie UV-Visible.

I.5. Le marc de café, un substituant intéressant :

Les Marc de café sont des matières organiques lignocellulosique valorisables qui pourraient être utilisés comme adsorbants sous leur forme brute ou après activation [4].

I.5.1. Définition :

Les déchets de café sont des résidus lignocellulosique générés en grande quantité partout dans le monde suite au traitement à la vapeur ou à l'eau de la poudre de café [5]. A signaler que le café est la deuxième marchandise la plus vendue au monde, après le pétrole. Le marc de café présente un grand potentiel comme adsorbant alternatif peu coûteux et facilement disponible pour l'élimination de colorants, de métaux ou autres. Plusieurs études lui sont consacrées en l'utilisant traité ou non dans l'adsorption des colorants et des métaux lourds [6] [7].

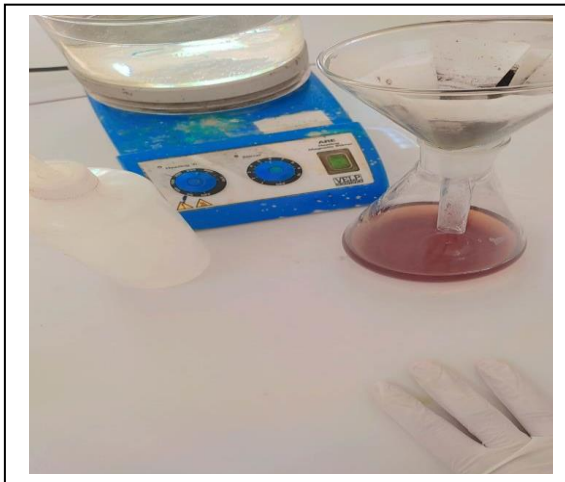
I.5. 2. Préparation et traitement de CA-MC:

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée à structure microporeuse. Il est obtenu à partir de matières organiques carbonisées, puis activées. Il présente une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant, il existe sous forme de poudre et de grains Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) les définit comme suit : «< Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent appelés adsorbants » [8]

I.5.3. Mode opératoire :

I.5.3.1. Purification :

Le marc de café a été récolté d'une manière arbitraire à partir de différents lieux (Cafétérias). Le MC a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une solution de lavage ayant un pH neutre pour éliminer tous les résidus solubles. A la fin du lavage, le MC a été séché dans une étuve à une température de 110 °C pendant 24 heures avant de soumettre pour activation.



MC Lavé à l'eau distillé



Séchage du MC dans l'étuve(110°C,24h)

Figure I.4. Purification de MC

I.5.3.2. Activation chimique :

L'adsorbant méso poreux est préparé en activant le marc de café avec Acide chlorure de zinc comme réactif chimique. Comme décrit ci-dessous, huit types de charbon actif ont été préparés dans des conditions différentes.

Le MC est imprégné de $ZnCl_2$ et les taux d'imprégnation sont respectivement de 150% et 300%. Ces carbones ont été étiquetés CA150-1-500, CA300-1-500, CA150-1-700, CA300-1-700, CA150-2-500, CA300-2-500, CA150-2-700 et CA300-2-700.

Le taux d'imprégnation est défini comme le rapport du poids de $ZnCl_2$ au poids du précurseur (marc de café séché), et est déterminé selon la formule suivante :

$$Xp = \frac{m_{ZnCl_2}}{m_{MC}} \times 100\% \quad \text{I.2}$$

Montage à reflux à une température fixe $T=85^{\circ}\text{C}$ pendant 6h. Avant opération carbonisation on filtre le mélange (08 expériences).



Figure I.5. Montage à reflux et filtration

I.5.3.3. Carbonisation :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées [9]. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation

Dans cette étape nous avons utilisé le 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 à 1200°C [10].



Figure I.6.Four à moufle

Entrez les huit échantillons dans four mis dans des tasses résistants à la température afin que chaque échantillon soit différent de l'autre : Rapport Xp, Température et Temps.



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

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.

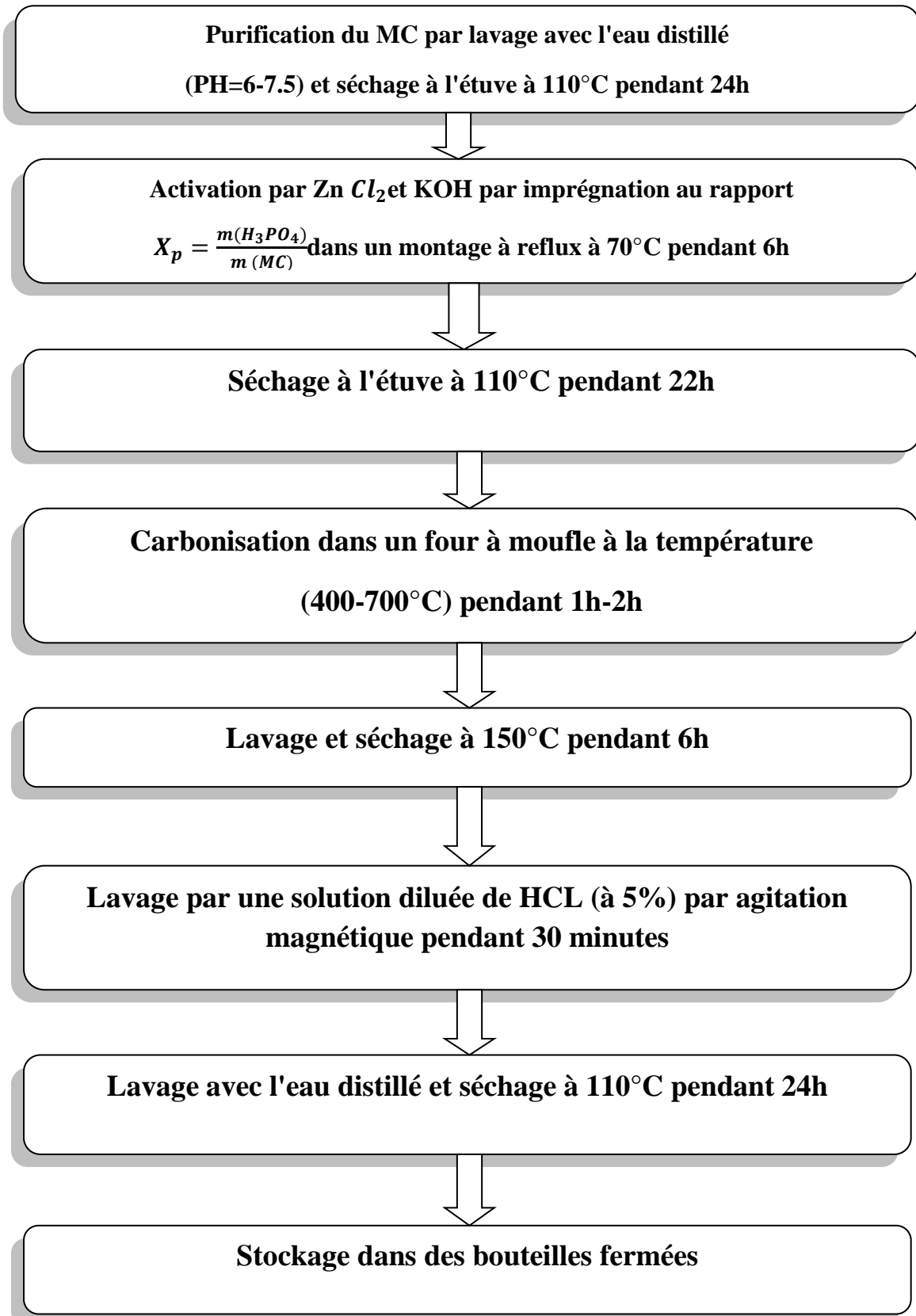
Le produit est lavé ensuite par une solution chlorure d'hydrogène (HCl) 1M par agitation magnétique pendant 20 min.

Relavé par l'eau distillé et séché à température 110 °C pendant 24h, après était stocké dans des bouteilles fermées.



Figure I.8. Charbon actif préparé huit expériences

La méthodologie de préparation du CA à partir MC :



Protocole expérimentale pour l'activation chimique du marc de café

I.6. Caractérisation chimique du Charbon Actif :

I.6.1 pH au point de charge nulle (pHpzc) :

Le pHpzc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, La charge nette de la surface des adsorbants est nulle [11]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pHpzc est de placer 50 ml de NaCl 0,05 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 3 et 11) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\text{pH} = f(\text{pHi})$ où $\text{pH} = (\text{pHf} - \text{pHi})$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pHpzc et il dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pHpzc est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [12].

Les valeurs de pHpzc de CAC est égales à 7,2 donc le charbon préparé dans cette étude a un caractère neutre. Les résultats sont similaires à ceux rapportés en bibliographie. Si le pH de la solution est inférieur au pHpzc, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pHpzc les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant).

I.6.2. Analyse structurale par (IR-TF) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FT-IR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la

molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [13].



Figure I.9. Spectromètre IR-FT

I.7. Caractérisation physique du Charbon Actif :

I.7.1. 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.



Figure I.10.Analyseur BET

On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est : $0.05 < P/P_0 < 0.35$ [14].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{I.3}$$

Où :

- V : (cm³/g) : Représente le volume adsorbé à la pression relative
- V_m : (cm³/g) : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.
- C : La constante BET qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \frac{\exp((E_1 - E_L)/RT)}{R \times T} \quad \text{I.4}$$

- E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.
- E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.
- R : constante des gaz parfaits
- T : température absolue.

Si : $C \gg 1$ affinité plus importante de l'adsorbat pour la surface.

Si : $C \gg 1$ affinité plus importante de l'adsorbat pour lui même.

La surface S_{BET} et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant

$$\frac{P}{[V(P)]_0 - P} = f \frac{P}{P_0} \quad \text{I.5}$$

A partir de la pente 'P' et l'ordonnée à l'origine 'O' de la droite BET on peut alors calculer C et V_m par les relations :

$$C = \frac{O+P}{O} ; V_m = \frac{1}{O+P} \quad \text{I.6}$$

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

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_M} \quad \text{I.7}$$

Où:

- S_{BET} : La surface spécifique en (m^2/g).
- N_A : Constante (nombre d'Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$).
- a_m : La surface occupée par la molécule de N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$).
- V_M : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).
- m : La masse de l'échantillon (g)

I.8. Adsorption du BM sure charbon actif préparé :

I.8.1. Description de l'absorption en mode batch :

Les expériences d'adsorption sont réalisées en réacteur statique. L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de composés organiques (Bleu de méthylène). On pèse quantité de charbon actif préparé pour chaque expérience on met dans flacon de verre 125ml en ajoute solution de BM Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre. On filtre le mélange par papier filtre, et ensuite par centrifugation. La centrifugation est un procédé de séparation des composés en fonction de leur différence de densité en soumettant une centrifugeuse à force. A la fin de chaque expérience après séparation par papier filtre entre par centrifugation à 6000tr/min pendant 20min.



Figure I.11.la centrifugation.

Dans cette étape, CA-MC le plus absorbé BM est identifié sur huit expériences on utilisant un spectrophotomètre.

Avant d'introduire huit expériences spectrophotométrique, nous effectuons une série de dilutions successives sont réalisées (facteur dilution).

Le rendement d'élimination des colorants est défini par :

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad \mathbf{I.8}$$

- c_0 : La concentration initiale du BM(mg/L)
- c : La concentration l'équilibre.

I.8.2. Isothermes d'adsorption du BM :

I.8.2.1. Description expérimentale :

L'étude des isothermes est effectuée pour essayer de comprendre le phénomène d'adsorption du BM sur le CA-MC.

On fixe les conditions expérimentales suivantes l'étude des isothermes d'adsorption :

On pesé 0.065g de charbon actif, dans chaque expérience on met dans des flacons de verre de 125ml un volume de 100ml du Bleu de méthylène à une température fixe à 25 °C. On réalise 11 expériences aux différentes valeurs de concentration initiale (entre 25mg/l et 500mg/l) du BM avec un temps de contact de 180 min pour chaque expérience.

On mesure l'absorbance à l'équilibre par UV-Vis à la longueur d'onde $\lambda = 675\text{nm}$ à la fin de chaque expérience après séparation par papier filtre entre par centrifugation à 6000 tr/min pendant 20 min.

Pour étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I.8.2.2. Développement de modèles utilisé (Langmuir-Freundlich) :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al. (1960). [15]

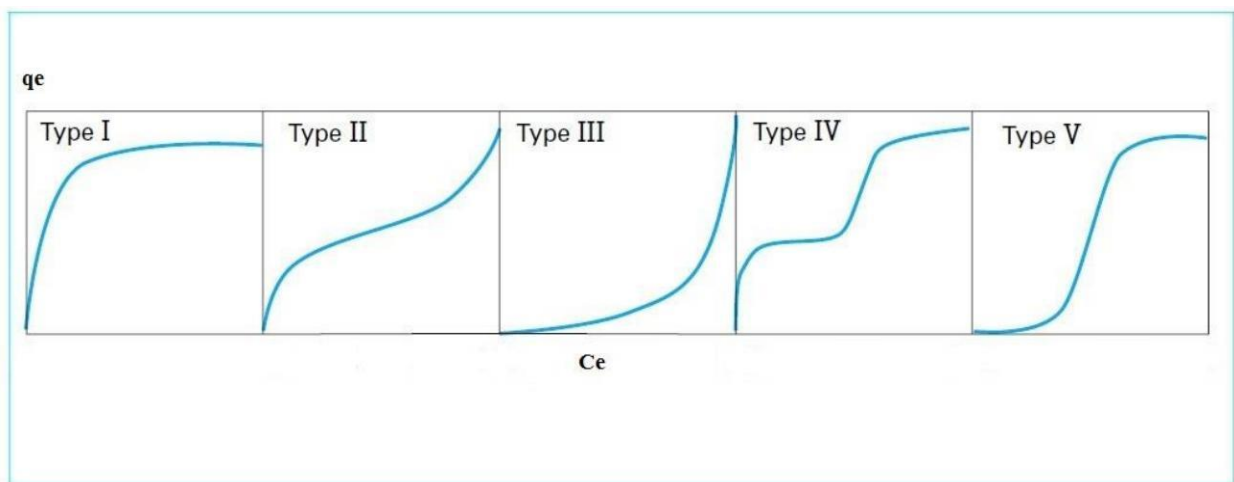


Figure I.12. Les différents types d'isotherme d'adsorption.

I.8.2.3. Isotherme de Langmuir :

Isotherme de Langmuir : Ce modèle proposé en 1918 repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface est énergétiquement homogène.
- ✓ Une seule entité est adsorbée par site.
- ✓ L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents ;
- ✓ Les molécules adsorbées ne réagissent pas entre elles ;
- ✓ L'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée et l'adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m).

L'isotherme de Langmuir est décrite par la relation suivante :

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

I.9

- q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- K_L : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

Des développements de l'équation conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir dont deux sont couramment utilisées :

➤ **Langmuir I :**

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} \times \left(\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \right) \quad \text{I.10}$$

➤ **Langmuir II :**

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \left(\frac{1}{q_m} \right) \times C_e \quad \text{I.11}$$

Ce modèle est caractérisé par un paramètre d'équilibre R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{I.12}$$

- ✓ $R_L=0$: adsorption irréversible.
- ✓ $0 < R_L < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable.
- ✓ $R_L=1$: adsorption linéaire.
- ✓ $R_L > 1$: adsorption thermodynamiquement défavorable.

I.8.2.4. Isotherme de Freundlich :

Ce modèle proposé en 1926 est l'indicatif d'une surface hétérogène. Contrairement à isotherme de Langmuir où les sites sont énergétiquement équivalents, l'isotherme de Freundlich admet la coexistence de sites d'énergies différentes, la possibilité d'interactions entre les particules adsorbées et ne prévoit pas de limites supérieures à l'adsorption. Ce modèle est peu satisfaisant pour des concentrations élevées de solutés mais représente bien l'adsorption des solutions diluées. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^n \quad \text{I.13}$$

- K_F : Constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption
($[mg]^{(1-n)} \cdot l^n \cdot g^{-1}$)
- N : Constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption [16]

L'équation de Freundlich est plus exploitée sous sa forme logarithmique :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad \text{I.14}$$

Il est généralement admis que :

$n < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable:

- $0 < n < 0.5$: bonne adsorption.
- $0.5 < n < 1$: adsorption modérée.
- ✓ $n = 1$: adsorption linéaire.
- ✓ $n > 1$: adsorption faible [17]

I.8.3. Etude de la thermodynamique d'adsorption :

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 [18]. 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 $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température absolue.

Les paramètres thermodynamiques ; la chaleur d'adsorption (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'adsorption sont déterminées graphiquement. Le tracé de $\ln K_d = f(1/T)$ 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 30 mg de l'adsorbant à pH initial de la solution. Ces mélanges sont maintenus sous agitation constante pendant une durée de 1 h. 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⁻¹mole⁻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 [19].

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{I.15}$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{I.16}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad \text{I.17}$$

ΔH° : variation de L'enthalpie standard (kJ/mol).

ΔS° : variation de l'entropie standard (J/mol. K).

ΔG° : L'enthalpie libre standard (J/mol).

T : la température en kelvin.

R: la constante des gaz parfaits (8,32 J/mol.K).

q_e : la quantité adsorbée (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).

C_0 : concentration initiale (mg/L).

Chapitre II

Caractérisation et tests d'adsorption

Introduction

Dans ce chapitre on présente et discute toutes les résultats ce qu'on a trouvé au niveau de laboratoire de génie des procédés. On commence par un test d'adsorption pour les échantillons préparés pour choisir un échantillon d'étude. Et on caractérise la surface de cet échantillon par un spectre IR. Suivi par une série d'études cinétiques et thermodynamiques.

II.1. Propriétés spectrophotométriques 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 (450 ≤ .. ≤ 800 nm) est représentée dans la figure suivante :

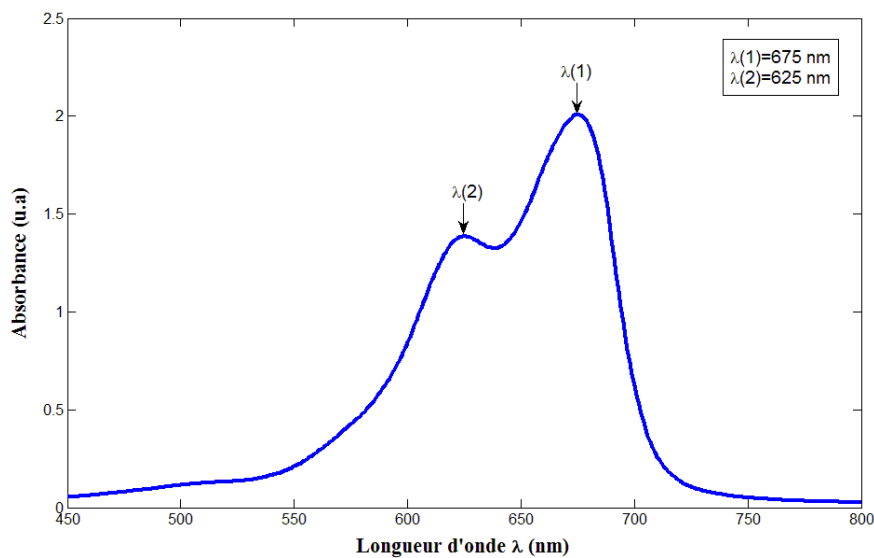


Figure II.1. Spectre d'adsorption en UV-visible du BM

Les caractéristiques du pic de spectre sont représentées dans le tableau suivant :

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

Adsorbat	BM
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	675
Abs	2.03

II.1.2. Courbe d'étalonnage du BM :

La solution mère du bleu de méthylène est préparée à raison de 1000 mg/l dans l'eau distillée. Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir les courbes d'étalonnage.

Absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène).

Les concentrations à l'équilibre (C_e) du BM sont déterminées à partir de l'absorbance en U.V.

La longueur d'onde max=675nm, sur un spectrophotomètre. Le résultat est représenté dans la figure suivante :

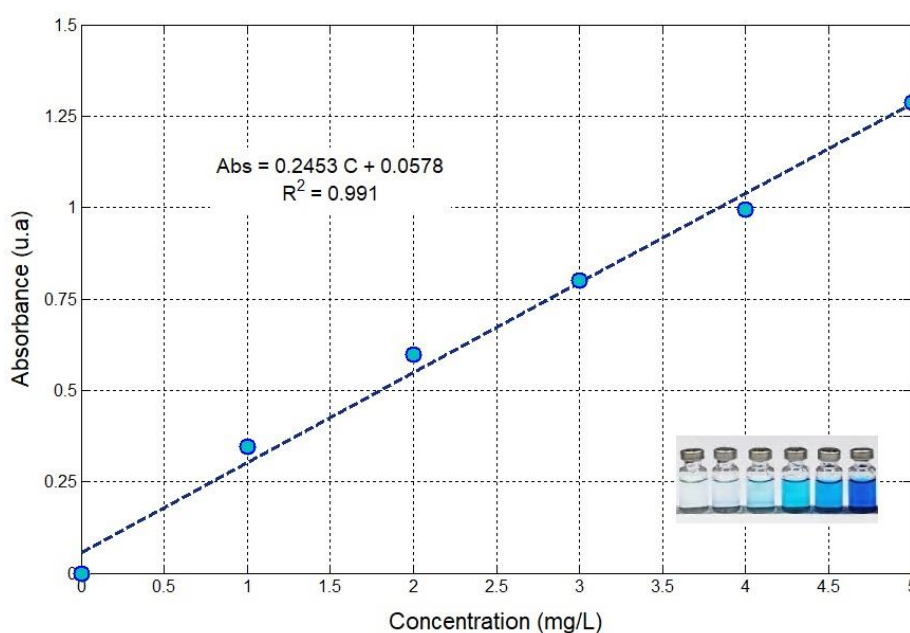


Figure II.2. Courbe d'étalonnage du BM

Les résultats expérimentaux dans la Figure II.2 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.991$.

L'équation obtenue entre la densité optique et la concentration du colorant est :

$$Abs = 0.2453 C + 0.0578$$

II.1

II.2. Caractérisation du charbon actif préparé :

II.2.1. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Pour déterminer le point de charge zéro ont réalisé 8 expériences aux différents valeurs du pH initial de la solution de KNO_3 , après 2 jours d'agitation continue, on mesure le pH final de chaque solution, on résume les résultats dans la figure suivante :

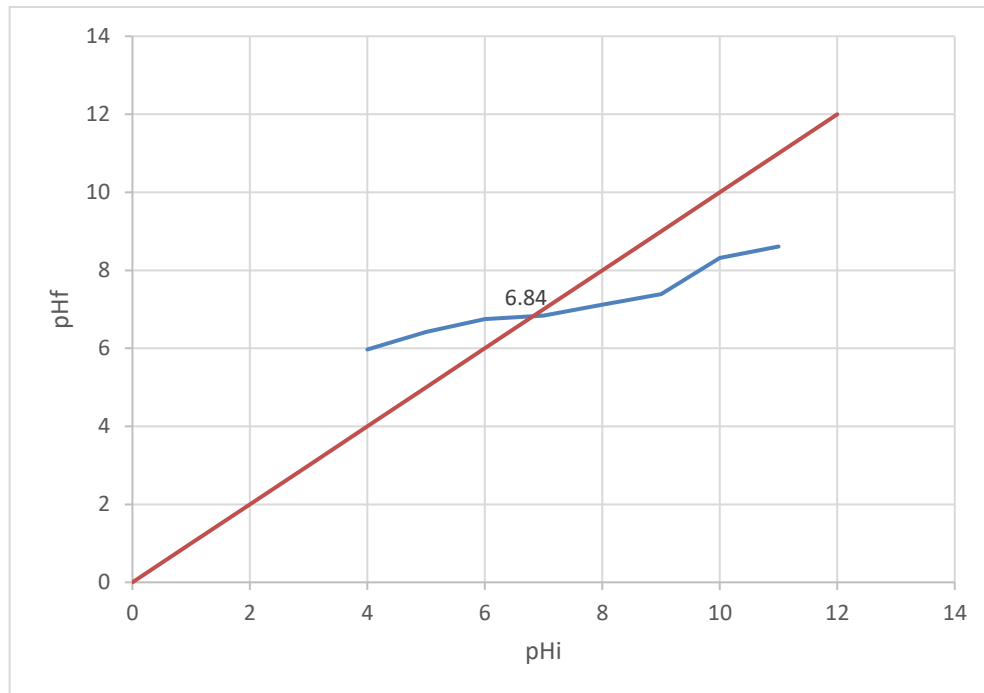


Figure II.3.pH de la charge nulle

A partir de la figure II.3 Le pH_{PZC} de CA est égale à 6.84.

La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH_f sont supérieures 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 de MC contient des groupements polaires tels que les hydroxydes et les carboxyles. et la charge électrique de l'adsorbant dépend du pH du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnelles de surface.

II.2.2. Analyse structurale par (IR-TF) :

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire.

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

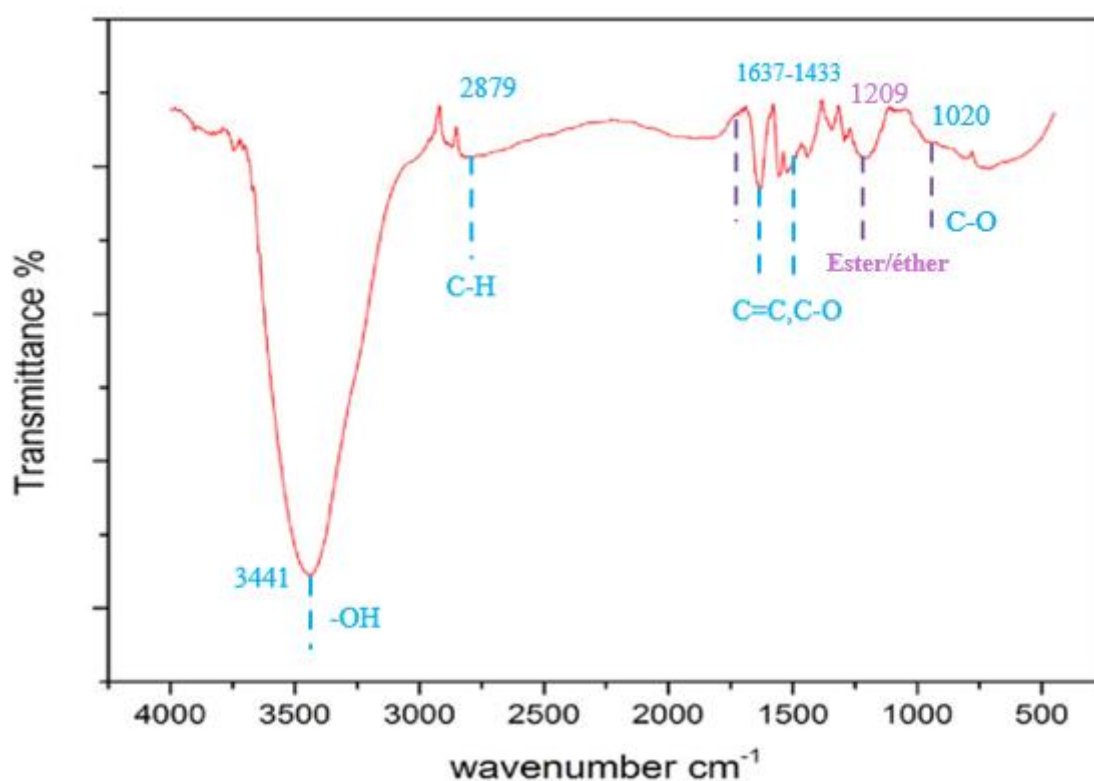


Figure II.4. Spectre IR-TF du CA-MC

Les principaux groupes fonctionnels de la poudre de Marc de café peuvent être vus à partir du spectre IR-TF.

La large bande d'adsorption comprise un pic 3441 correspond aux vibrations d'élongation d'hydrogène des groupes hydroxyles -OH (de carboxyle, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Elle correspond aussi vibration d'élongation de -OH et de l'eau adsorbé dans le charbon actif.

La petite bande d'adsorption comprise un pic 2879 correspond aux vibrations de groupe C-H des alcanes.

Le pic à environ 1775 est caractéristique de la vibration d'élongation de groupe C=O des carboxyles.

Les pics à environ 1637 et 1433 correspond aux vibrations d'élongation des groupes C=O et C-O respectivement.

Le pic à environ 1209 caractéristiques d'élongation symétrique des groupes fonctionnels des ester et d'éther.

Le pic à environ 1020 correspond d'élongation des groupes C-O dans les alcools.

Tableau II.2. Les bandes infrarouges du CA-MC

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3441	ν (-OH)
2879	C-H
1775	ν (C=O)
1637-1433	ν (C=C, C-O)
1209	δ (Ester/éther)
1020	ν (C-O)

ν élongation, δ symétrique

II.2.3. Détermination de surface spécifique par la méthode BET :

II.2.3.1 Caractérisation texturales du charbon actif préparé :

L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K sur le charbon actif issu du FPA est présentée sur la figure suivante :

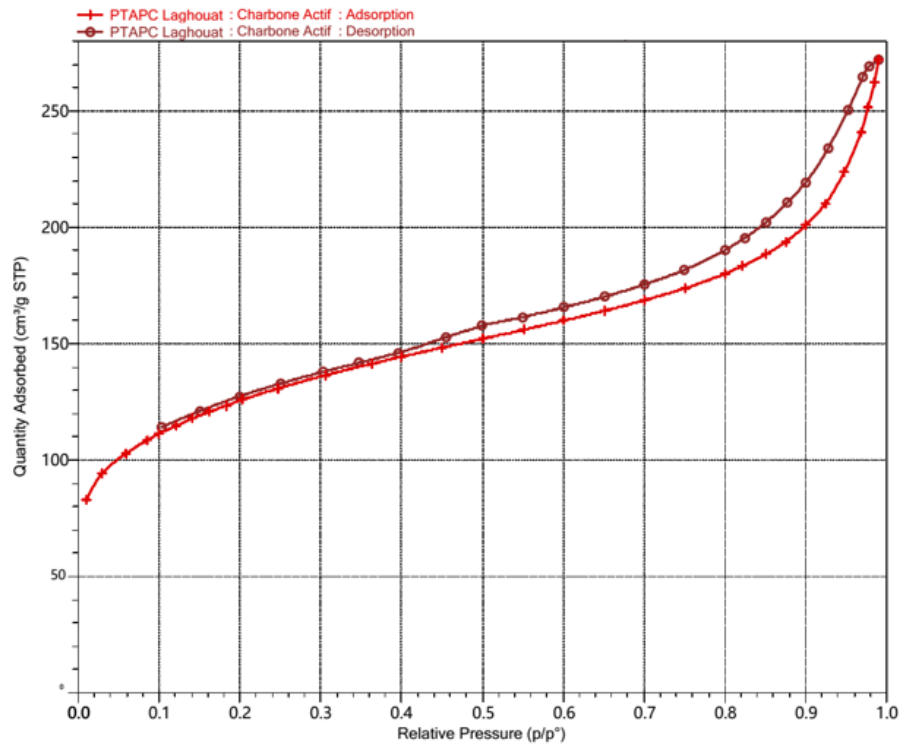


Figure II.5. Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K par le charbon actif préparé.

On remarque sur l'isotherme de CA-FPA que le plateau n'est pas clairement atteint, ce qui indique un élargissement des pores. Ce type d'isotherme (type II, en basant sur la classification IUPAC) montre une boucle d'hystérésis de type H4, indiquant la présence simultanée de micropores et mésopores. Cela est confirmé par les résultats présentés dans le tableau des propriétés texturales.

La figure suivante présente le tracé de la transformée de l'équation de BET. La droite obtenue de

pende $\left(\frac{c-1}{Q_m c}\right)$ et d'ordonnée à l'origine $\left(\frac{1}{Q_m c}\right)$ permettent de déterminer les constantes :

$$Q_m = 99,599 \text{ cm}^3/\text{g STP} \text{ et } c = -1316,527.$$

La connaissance de Q_m permet de déterminer la surface spécifique :

$$S_{\text{BET}} = 433,51 \text{ m}^2/\text{g}$$

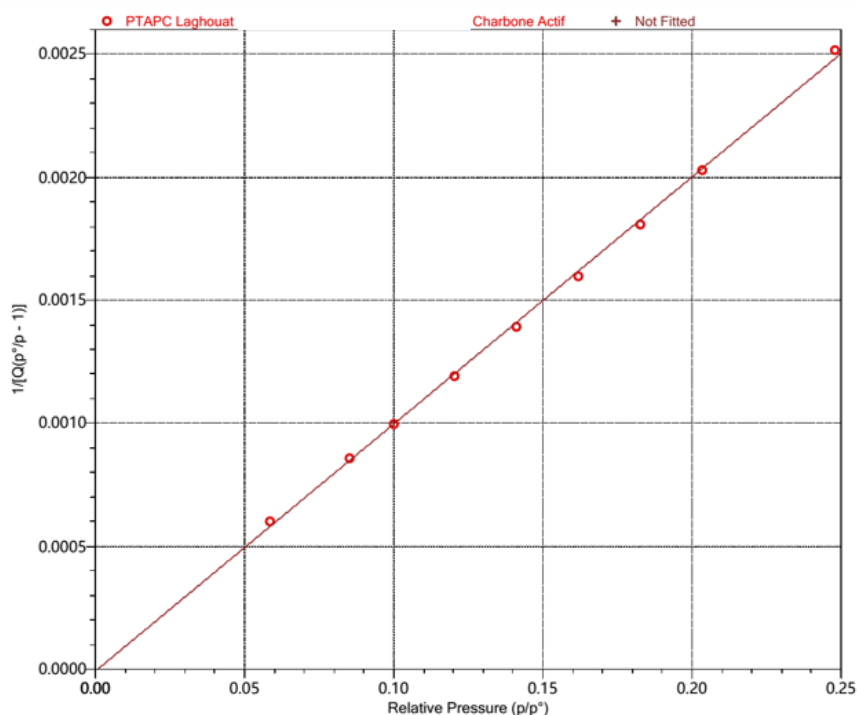


Figure.II.6. Courbe de linéarisation de l'équation de BET pour l'échantillon de charbon actif préparé.

Le volume des pores total (V_T) est déterminé par la quantité de N_2 adsorbée à $P/P_0=0,95$, le volume microporeux (V_{mic}) est déterminé par l'application de la méthode t-plot. Le volume des mésopores ($V_{més}$) a été déduit à partir de la différence entre volume total des pores et le volume des micropores et le diamètre moyen des pores (D_p) est calculé à partir de la surface spécifique (S_{BET}) et le volume total des pores. Les valeurs des différents paramètres texturales sont mentionnées dans le tableau ci-dessus.

Tableau.II.3 .Paramètres structuraux du charbon actif préparé.

Paramètres texturales	Valeurs
Surface spécifique (S_{BET})	433,51 m ² /g
Volume total des pores (V_T)	0,3159cm ³ /g
Volume des micropores (V_{mic})	0,0588cm ³ /g
Volume des mésopores ($V_{més}$)	0,2571 m ³ /g
Diamètre moyen des pores (D_p)	6,02 nm

D'après les résultats illustrés dans le tableau, nous remarquons que l'échantillon du charbon actif examiné est mésoporeux ($V_{més}/V_T(\%) = 81,4 \%$).

II.2.4. Etude de l'adsorption du BM sur le CA-MC :

II.2.4.1. Modélisation d'isothermes d'adsorption :

Les résultats d'isotherme d'adsorption du colorant sur le charbon actif CA-MC est présenté sur la figure II.7.

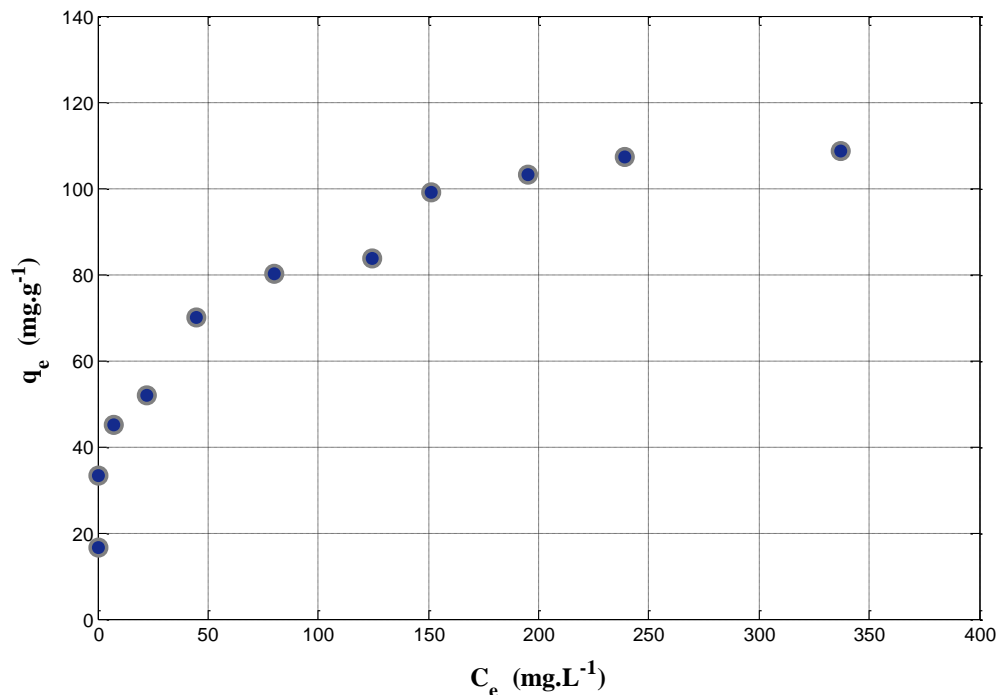


Figure II.7. Isotherme d'adsorption du BM sur CA-MC

L'isotherme montre dans les étapes initiales avec une plus haute inclinaison à faible concentration C_e et le q_e évalué indique qu'initialement il y a nombreux sites accessibles aisément. Alors qu'un autre plateau est atteint dans la courbe qui indique finalement que l'adsorbant est saturé à ce niveau.

Selon la classification d'isotherme d'adsorption, l'isotherme est de type 1 mono couche.

✚ **Modèle de Langmuir :**

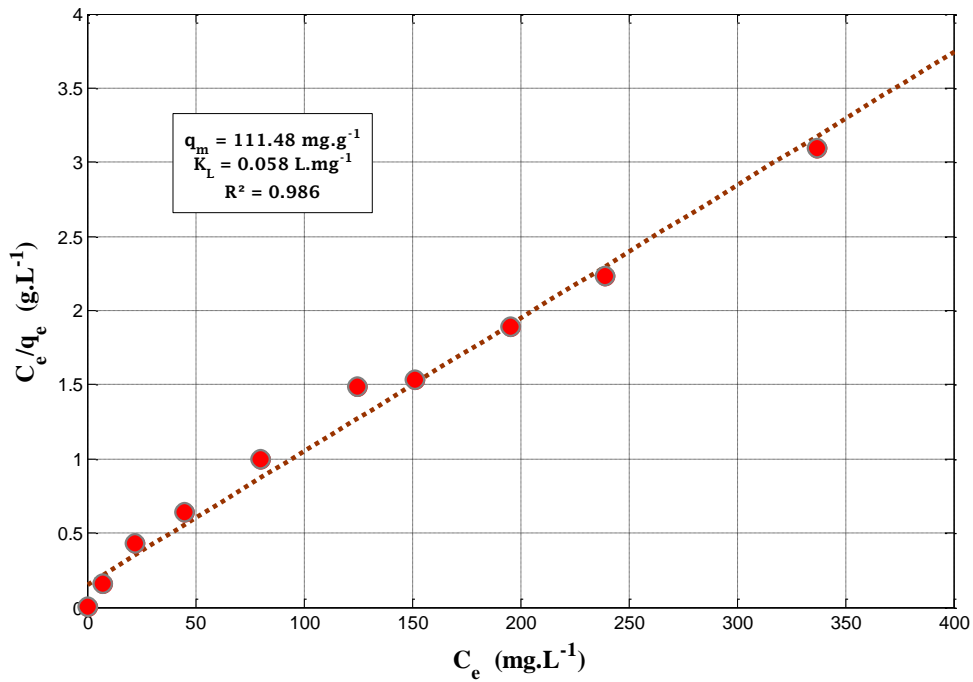


Figure II.8. Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Langmuir

Lorsque le phénomène d'adsorption obéit à la loi de Langmuir, la courbe expérimentale donnant $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ est une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent d'accéder aux paramètres d'adsorption q_m et K_L .

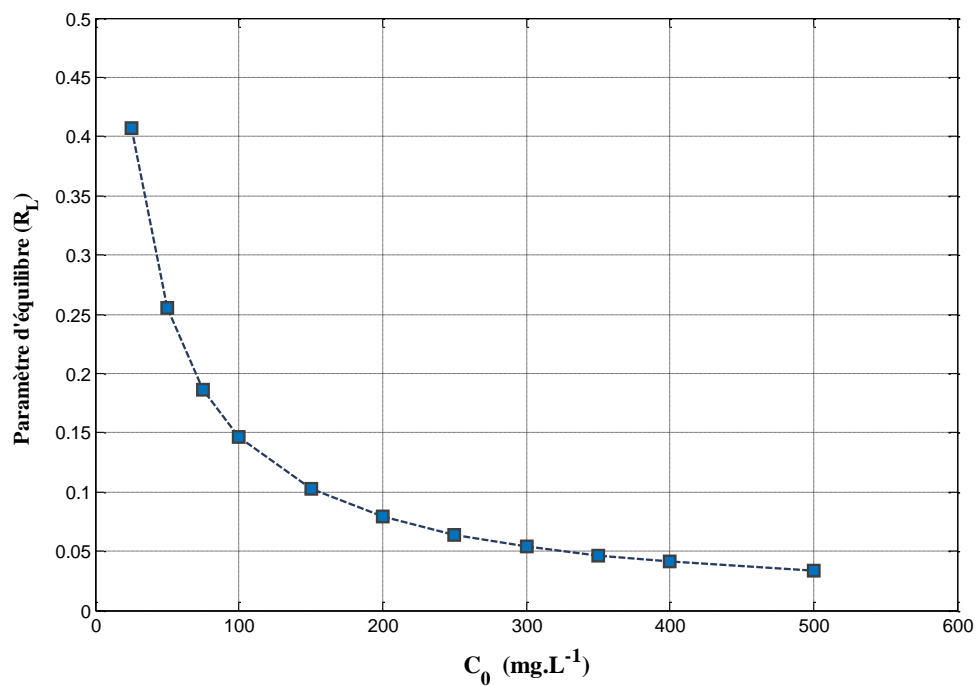


Figure II.9. Coupe représenté l'effet concentration sur paramètre d'équilibre

La Figure II.9 représente l'effet de la concentration sur le paramètre d'équilibre. On peut remarquer que les valeurs de R_L sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui révèle une adsorption favorable.

✚ Modèle de Freundlich :

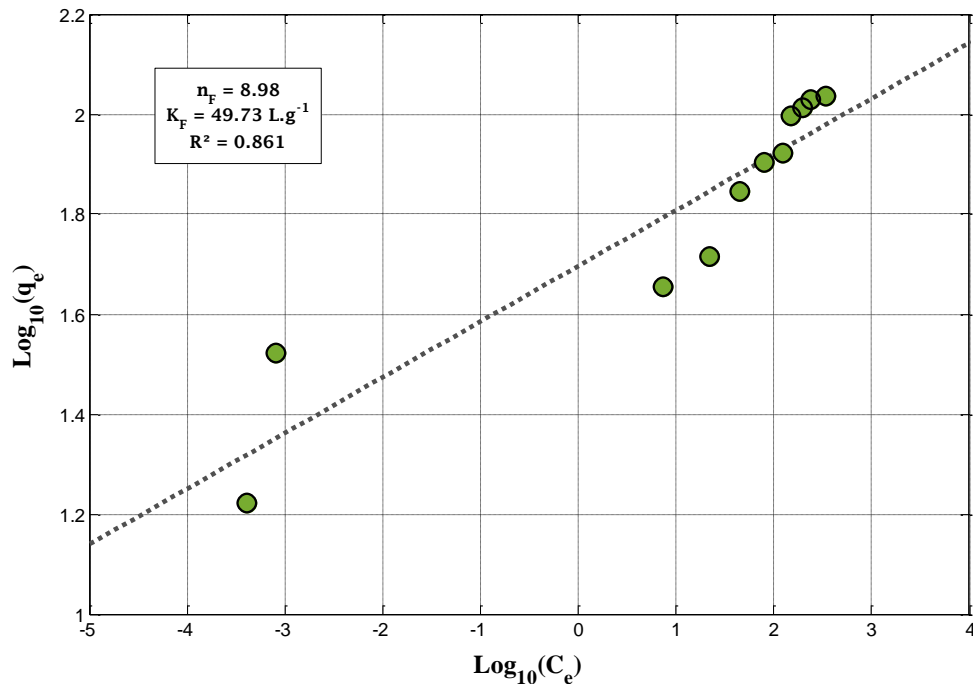


Figure II.10. Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Freundlich.

D'après la figure II.10 on voit bien que le modèle de Freundlich ne peut pas décrire de façon satisfaisante les données expérimentales concernant l'adsorption du BM, le coefficient de corrélation égale à 0.861.

✚ Comparaison entre les modèles :

Les résultats de la représentation graphique de chaque isotherme permettent de dresser le tableau II.3. qui donne les valeurs des constantes de chaque modèle mathématique ainsi que le coefficient de détermination (R^2) rendant compte de la plus ou moins bonne corrélation entre la fonction et sa variable associée. D'après les résultats sur le tableau II.3. Nous pouvons constater que : L'isotherme de l'adsorption du BM sur le charbon actif est bien représentée par le modèle de Langmuir qui donne un coefficient de détermination $R^2=0,986$ très proche de 1 avec une valeur de $K_L(0.058 \text{ L/m})$

Tableau II.4. Les Constantes des différents modèles d'isothermes calculées

Langmuir			Freundlich		
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \left(\frac{1}{q_m}\right) \times C_e$			$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e$		
q_{\max} (mg/g)	K_L (L/m)	R^2	K_F L/g	n	R^2
111.48	0.058	0.986	49.73	8.98	0.861

II.2.5. Etude comparative :

La capacité d'élimination de BM des solutions aqueuses par l'utilisation d'adsorbant du MIC été comparée à celles des autres adsorbants rapportés dans la littérature.

Le Tableau II.3 indique la capacité de l'adsorption maximale q_{\max} sur la capacité d'adsorption de Langmuir. L'adsorption maximale de BM à pH 8 obtenus dans cette étude était de 111.48mg/g et elle était favorable que d'autres nombreux adsorbants. La disponibilité et la rentabilité de MC sont des avantages supplémentaires pour l'utiliser comme un adsorbant efficace pour l'élimination du BM dans les rejets d'industrie textile.

Tableau II.5. La capacité d'adsorption du BM sur différents adsorbants.

Adsorbant	Masse d'adsorbant	Température	q_{max}	Référence
	(g/100mL)	($^{\circ}C$)	(mg/g)	
Coquille de fruit de pin	0.3	25	529	[20]
Déchets palmier	-	20	122	[21]
Marc de café	0.05	25	111.48	Présente étude
Kaolin modifié	0.1	18.5	111	[22]
Déchets de thé	0.1	-	85.16	[23]
Peaux d'orange	0.4	60	83.33	[24]
Fibres de luffa cylindrica	-	40	52	[25]
Peaux de pommes de terre	0.02	35	10.4	[26]

II.2.6. Etude thermodynamique :

L'effet thermodynamique caractérisant la solidité de la liaison du colorant avec les sites actifs de l'adsorbant.

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivantes [3]:

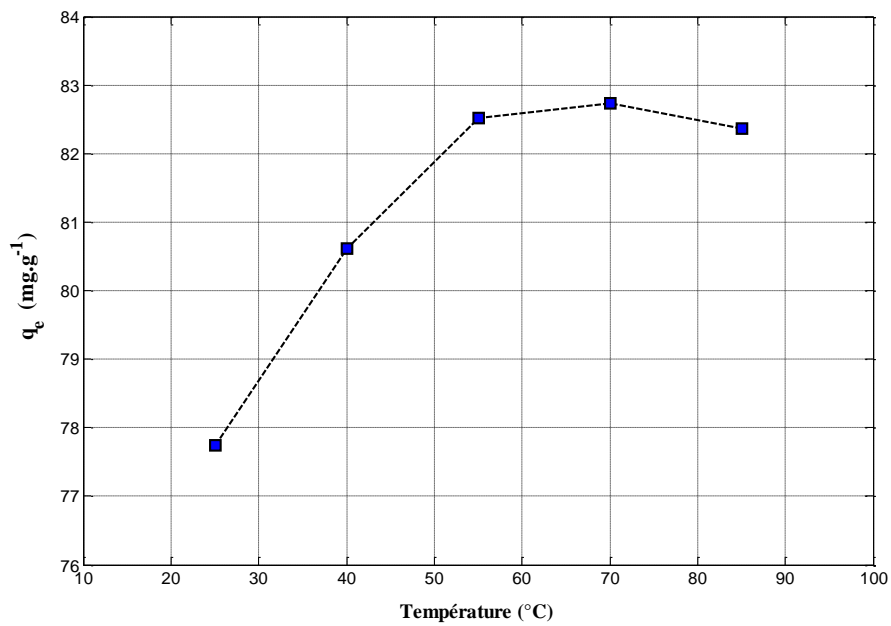


Figure II.11. effet de la température sur l'adsorption de BM

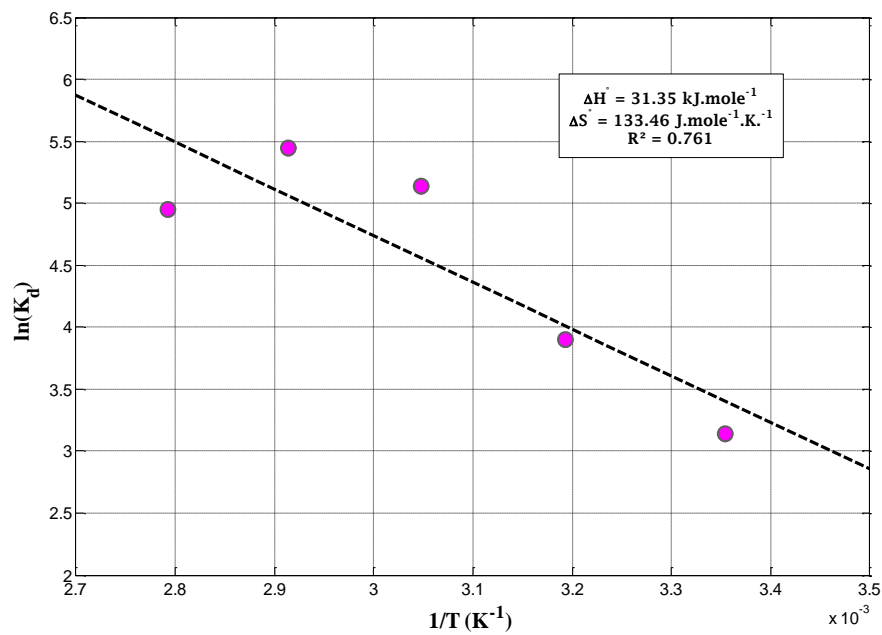


Figure II.12. Détermination des paramètres thermodynamiques.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le Tableau III-2.

Tableau II.6. les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM:

paramètres thermodynamique	Température (k)				
	298	313	328	343	358
$\ln(K_d)$	2.79×10^{-3}	2.92×10^{-3}	3.05×10^{-3}	3.19×10^{-3}	3.36×10^{-3}
ΔG°	-6.9174	-7.6041	-8.3233	-9.1034	-10.0079
ΔS° (J/mol. K)	133.46				
ΔH° (kJ/mol)	31.35				

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du BM est spontanée quelque soit la température, le processus d'adsorption du BM est physique puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à zéro. L'enthalpie libre ΔH° est positive, ce qui implique que le processus de l'adsorption est endothermique ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption, ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution au cours du processus d'adsorption et il indique également une bonne affinité du matériau.

Chapitre III
Optimisation des conditions d'activation
par les plans d'expériences

III.1. Notion de bas sur les plans d'expériences

Principe :

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés. Permet de résoudre certains problèmes particuliers. Nous pouvons cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories : - les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres, - les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum. L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum [27].

III.1.1.Facteur :

Un facteur peut être toute variable obligatoirement contrôlable, pouvant influencer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général, un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que souvent notée par +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (figure III-1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation.

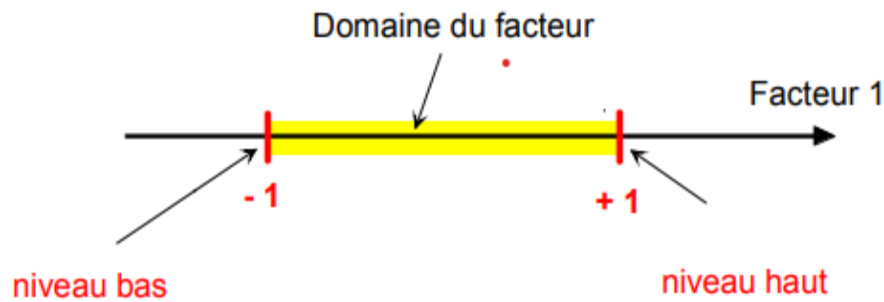


Figure III.1. Domaine de variation du facteur.

III.1.2. Réponse :

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai, le plan vise à déterminer les facteurs influençant ou l'évolution de l'influence en fonction de ceux-ci. Cette grandeur est souvent mesurable comme la résistance à la compression, l'affaissement et l'air occlus mais elle peut également être qualitative [28]

III.1.3. Effet d'un facteur :

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passé du niveau -1 au niveau +1. [29] Soient y_1 et y_2 ces valeurs (figure II.10).

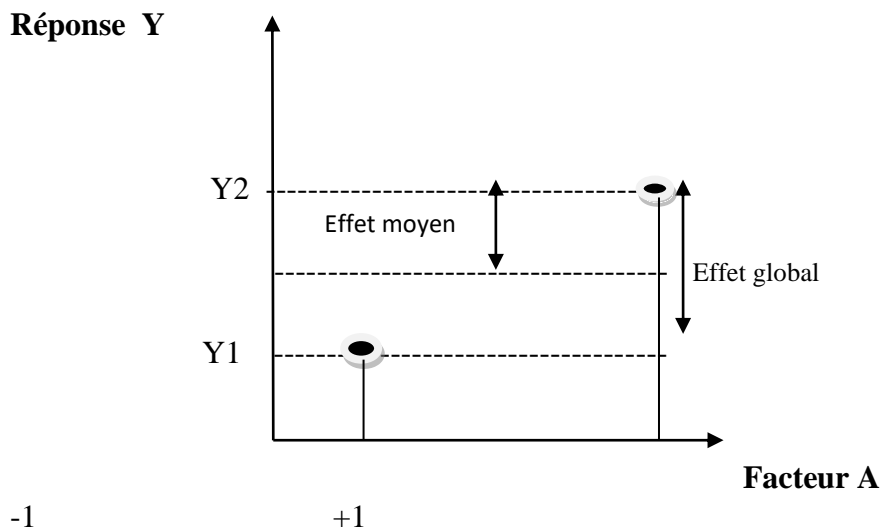


Figure III.2. Effet d'un facteur.

Nous distinguons :

Effet global($Y_2 - Y_1$).

Effet moyen($(Y_2 - Y_1) / 2$).

III.1.4. plans factoriels complets 2^K :

Ces plans sont les plus simples à réaliser. Ils consistent à prendre pour chaque facteur deux valeurs significatives (ou niveaux) qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. La borne inférieure est le niveau bas (indiqué par -1). La borne supérieure est le niveau haut (indiqué par +1). Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées.

La dénomination 2^k a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux haut et bas des facteurs, et k indique le nombre de facteurs.

Dans ce travail, le plan factoriel complet a été utilisé afin de réduire le nombre d'expérience à effectuer et de fixer les paramètres optimaux et démontrer l'effet de chaque paramètre sur un autre et sur l'adsorption de charbon actif et les caractéristiques de charbon actif. On prend ($n = 2$ et $k = 3$). Ainsi, le nombre total des expériences nécessaires à cette étude est de $2^3 = 8$. Sachant que les facteurs étudiés sont : le rapport, le temps et la température [30].

III.2. Application d'un plan factoriel complet :

III.2.1. Facteur étudiés et domaines de variation:

Les facteurs étudiés accompagnés de leur domaine de variation sont donnés dans le tableau suivant : Notons que les facteurs, la température, le rapport.

D'imprégnation et le temps sont les facteurs les plus étudiés en raison de leurs sur le procédé de préparation des charbons actifs par voie chimique.

Tableau III.1. Les domaines de variation pour les facteurs choisis :

Facteur	Nomination	Niveau bas (-1)	Niveau haut(+1)
Rapport Xp(%)	A	150	300
Température (C⁰)	B	500	700
Temps(h)	C	1	2

III.2.2 Planification des expériences :

Conditions expérimentales des essais programmés par le plan factoriel complet 2^3 et les rendements d'adsorption obtenus.

Tableau III.2 : matrice des expériences du plan factoriel complet.

N° Expérience	Xp	Température	Temps	Rendement d'adsorption (%)
	A	B	C	Y
1	-1	-1	-1	70,43
2	+1	-1	-1	64,61
3	-1	+1	-1	69,41
4	+1	+1	-1	60,99
5	-1	-1	+1	76,37
6	+1	-1	+1	60,77
7	-1	+1	+1	70,20
8	+1	+1	+1	54,46

III.3 Réponse expérimentale choisie :

III.3.1. Détermination des conditions optimales de préparation :

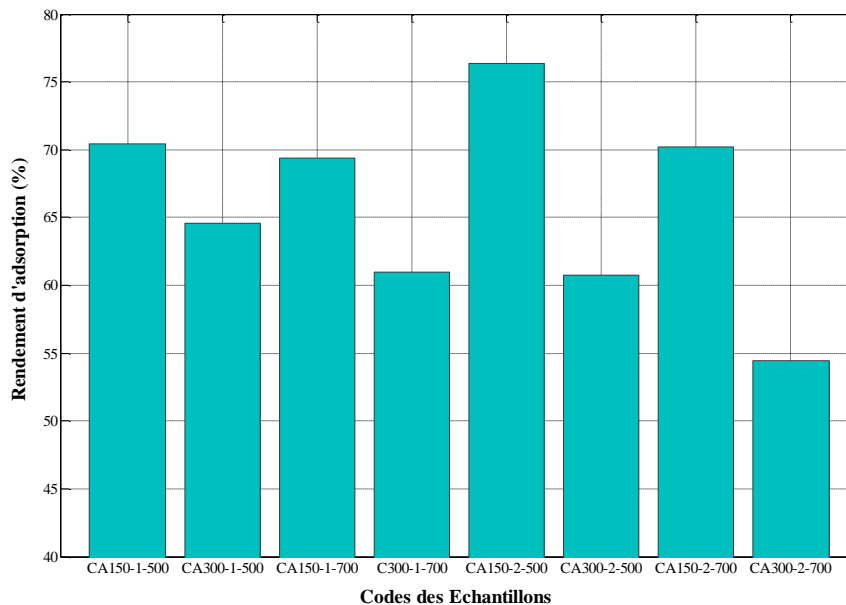


Figure III.3 : effet des conditions de préparation sur le rendement d'adsorption

Diagramme Représenter effet des conditions de préparation sur le rendement d'adsorption et nous concluons que la meilleure condition pour sa préparation est l'expérience numéro 5.

III.3.2. Etablissement du modèle mathématique :

Dans ce travail, notre but a été de trouver un modèle mathématique, empirique, qui représente bien le phénomène qui nous intéresse dans le domaine expérimental choisi. Notre étude comportant quatre facteurs, le modèle recherché est utilisé pour expliquer le phénomène de l'élimination du BM par adsorption sur CA-MC. La forme codée du modèle mathématique choisi est donnée par l'expression suivante :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ij} x_i^2 + \sum a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad \text{III.1}$$

y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

- x_i Représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori.
- Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

III.3.2.1. Estimation de coefficient inconnue :

Tableau III.3. Analyse statistique de signification des paramètres calculés

Terme	Effet	Coefficient	Ecart Type	Statistique	Quantile Critique
Constant	-	65,905		214,800	
A	-11,395	-5,697		-18,567	
B	-4,280	-2,139		-6,971	
C	-0,910	-0,453	0,307	-1,477	6,314
AB	-0,685	-0,342		-1,115	
AC	-4,275	-2,137		-6,965	
BC	-1,960	-0,981		-3,198	
R ²	99,78 %				

$$Y = 65.905 - 5.697x_1 - 2.139x_2 - 0.453x_3 - 0.342x_1x_2 - 2.137x_1x_3 - 0.981x_2x_3 .$$

III.3.3.Effet simple et interaction des facteurs

III.3.3.1.Effet simple :

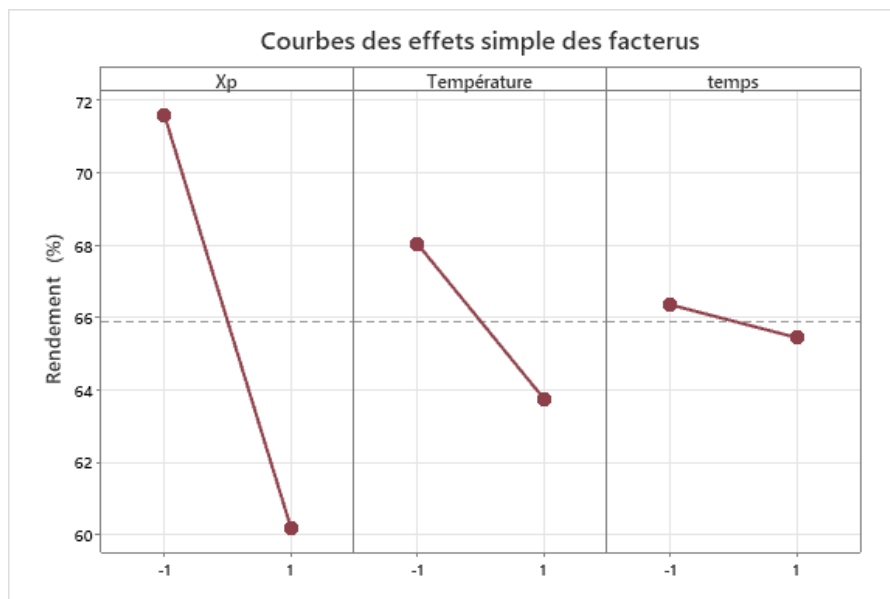


Figure III.4: effet des paramètres opératoires.

On Remarque que le grand effet concerne le rapport XP suivie la température et le temps de carbonisation. On remarque que tous les facteurs ont un effet décroissant sur le rendement de l'adsorption.

III.3.3.2.Interaction des facteurs :

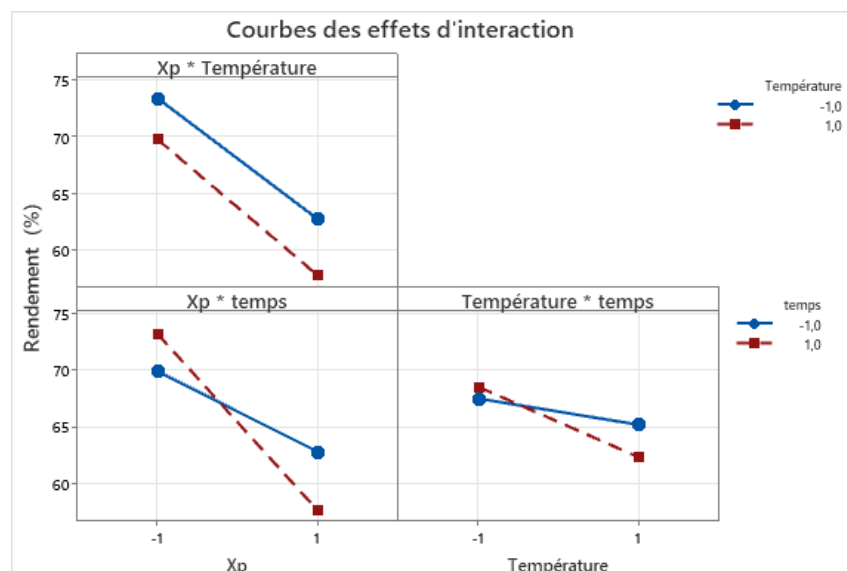


Figure III.5: interaction entre facteurs.

Cette figure illustre les interactions positives et négatives possibles d'ordre 2 parmi les facteurs température, temps et rapporte Xp.

On remarque les effets fortes d'interaction entre le temps et X_p , entre le temps et la température et l'effet d'interaction négligeable entre X_p et la température.

III.3.4. Diagramme de Pareto :

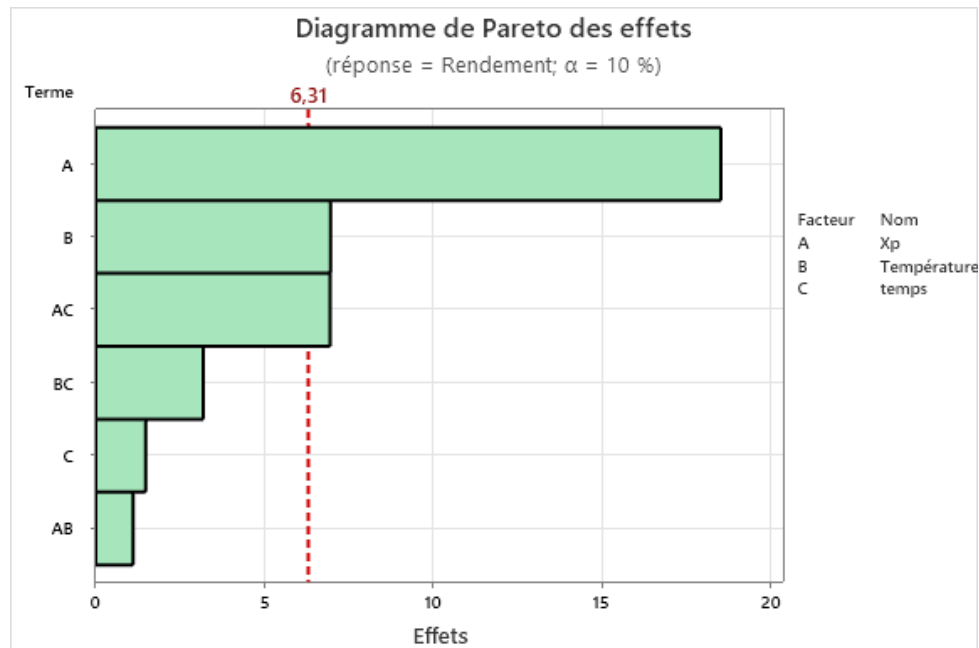


Figure III.6 : Diagramme de Pareto des effets normalisés.

Les figures III.6 représentent les effets principaux des facteurs étudiés d'où nous avons trouvé après la comparaison avec la quantile critique (6.31) que la concentration de BM, MCA température et le temps ont un effet significatif sur le rendement l'adsorption par conséquent X_p a un effet non significatif sur le rendement d'adsorption, ses résultats sont bien présentés dans le diagramme de Pareto.

III.3.5. L'analyse de variance ANOVA :

Tableaux III.4 : Résultats de l'analyse de variance ANOVA.

Source	Ddl	Somme des Carrés	Moyenne des Carrés	F	f
Régression	6	343,04	57,173	75,917	58,204
Résidus	1	0,753	0,753		
Totale	7	343,79			

Ce tableau représente l'analyse de validation de modèle basée sur un test statistique de FISHER, D'après l'analyse de tableau on remarque que statistique du test F est supérieure au quantile critique de Fisher f.

Donc on peut confirmer la validité du modèle avec un niveau de confiance de 90%.

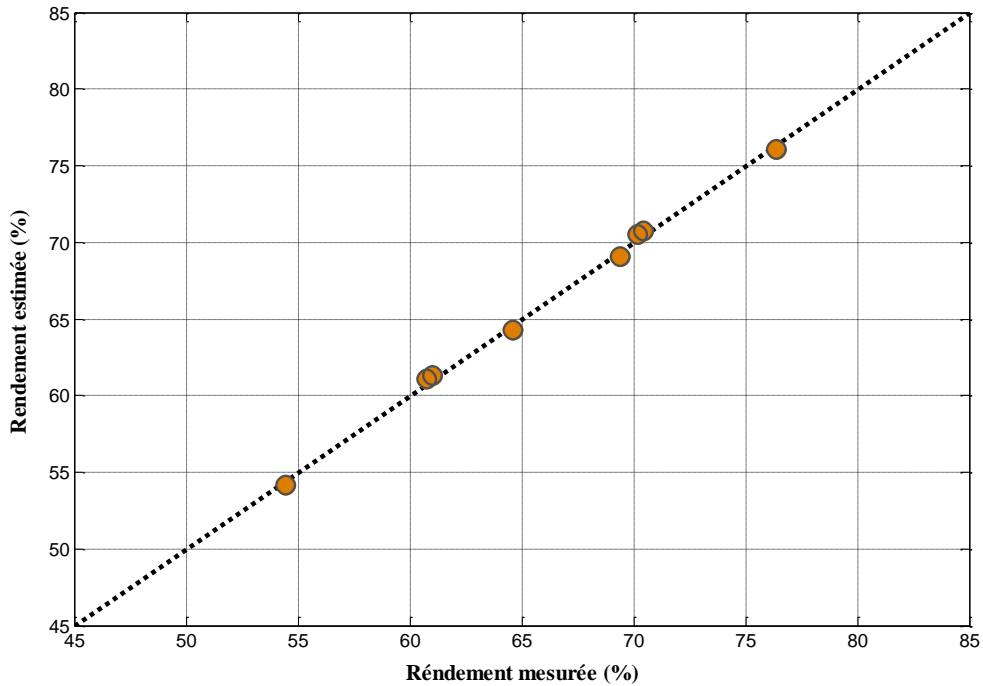


Figure III.7 : Relation entre rendement mesurée et estime.

La courbe représente la relation entre le rendement mesuré et le rendement estimé d'où nous concluons que les valeurs de rendement mesurées sont très proches du rendement estimé.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Nos travaux ont eu pour objectif d'évaluer la possibilité de valoriser le Marc de café en l'activant afin d'obtenir un charbon actif performant dans le but d'éliminer le colorant du bleu de méthylène fréquemment utilisé dans la teinturerie des textiles, Nous avons choisi de préparer le CA à base du Marc de café par une activation chimique en présence d'acide chlorure de Zinc. Dans ce travail on a étudié la possibilité d'éliminer le colorant BM présent en solution aqueuse, par adsorption sur un CA préparé à partir du MC. Les caractérisations texturale et chimique ont montré que le charbon à base de MC présente des propriétés bien distinctes.

Dans cette étude, nous avons activé le MC par voie thermochimique, par l'acide chlorure de zinc $ZnCl_2$, à 500-700 °C en faisant varier le rapport d'imprégnation X_p . Le CA préparé aux taux d'imprégnation X_p 150 et 300% ont été étudiés.

L'acide chlorure de Zinc présente l'avantage de favoriser le développement d'une texture mésoporeuse et microporeuse, avec un rendement d'adsorption élevé. Nous avons amélioré le procédé d'activation du marc de café par le rapport d'imprégnation X_p -150%.

Ce travail a permis de donner les éléments nécessaires à une éventuelle utilisation du charbon CA150-2-500 dans le domaine du traitement des rejets de l'industrie textile. Cette utilisation devra se baser sur les principaux résultats suivants :

1. Le CA préparé à partir du MC par activation de $ZnCl_2$, est un matériau adsorbant capable d'éliminer le colorant BM à partir de solutions aqueuses.
2. La caractérisation par la spectroscopie infrarouge indique une présence de groupements actifs tels que -OH, C-H, C=O, C=Cet C-O,C-O.
3. Les isothermes d'adsorption du BM ont été étudiées à une température de 25 °C sur l'adsorbant. Nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en simulant les équations des isothermes de Langmuir et Freundlich, par des relations linéaires. Le modèle de Langmuir possède un meilleur coefficient de corrélation que l'autre modèle, et les valeurs de la constante de Langmuir K_L , sont indicatives d'une force d'interaction entre la surface du charbon et le colorant.
4. L'adsorption maximale du BM obtenus dans cette étude était de 111.48 mg/g et elle était favorable que d'autres nombreux adsorbants.

Ces résultats démontrent le grand potentiel de CA préparé à partir du MC par activation de $ZnCl_2$ entant qu'adsorbant peu couteux pour le traitement économique des effluents industriels.

L'ensemble de ces résultats montre que l'activation thermochimique du MC permet d'obtenir des CA ayant de bons rendements massiques, vis à vis de l'élimination des colorants organiques des effluents de l'industrie textile. Ce mode d'activation évitant le prétraitement thermique pourrait permettre d'envisager un développement à l'échelle industrielle de la production de ces CA.

Dans ce travail, nous avons établi un modèle mathématique basé sur un plan factoriel complet 2^3 de deux niveaux à trois facteurs.

Cette modélisation nous apporte une bonne connaissance du phénomène de l'adsorption de BM par CA à partir de MC dans le domaine expérimental étudié. Nous avons étudié l'effet de différents facteurs (X_p , Température et le temps de carbonisation) sur l'adsorption de BM. On a montré que le rapport X_p et la température de carbonisation ont un effet significatif sur l'adsorption du BM, par contre l'effet du temps de carbonisation est non significatif sur le rendement d'adsorption. Ces informations nous ont permis de choisir les meilleures conditions d'études pour l'adsorption.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. MOREAU, (2003) " L'adsorption et l'environnement ". ENS.
- [2] L. Zhenwang, L. Zhenluc, L. Iranjan. The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnesences mechanism.
- [3] BenAïssa A, thèse doctorat "étude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif", université Mentouri Constantine
- [4] Mariana. M. et al 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 358 012027 " Utilization of Activated Carbon Prepared from Aceh Coffee Grounds as Bio-sorbent for Treatment of Fertilizer Industrial Waste Water " 18/02/2019.
- [5]: Javier Sánchez. A.: " Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation " Master Thesis in Chemical Engineering Stockholm, Sweden, March 2011.
- [6]: Franca.A.S., Oliveira .L. S., M. E. Ferreira: 'Kinetics and equilibrium studies of Méthylène blue adsorption by spent coffee grounds'; Desalination; 249(2009) 267–272.
- [7]: Reffas. A. Bernardet V., B. David, L. Reinert, M.L. Bencheikh, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux; 'Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL'; Journal of Hazardous Materials; 175(2010) 779–788.
- [8] Mémoire Optimisation par le plan factoriel complet de la préparation d'un charbon actif ;présenté par BELKOCEIR Kaouthar Khadîdja ;soutenu le 25/09/2019.
- [9] Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jiménez Maleon , M.C.M., Cheick Fall
- [10]https://www.nabertherm.fr/produkte/details/fr/labor_muffeloefen?fbclid=IwAR0OvPtnmWCHeYGyXuFfzY4-rd19AjYs3i1CGGiomVtmHpPserMS7DbJq7g
- [11] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 237-242.

- [12] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211 (2012) 310-317.
- [13] Chebil L., thèse « acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudozyma*: études cinétique, structurale et conformationnelle », institut national polytechnique de lorraine, 2006
- [14] Ch. Chitour. Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide, volume 2 (1992).
- [15] M.A. Ahmed, N.K. Rahman. Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Ramazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. Chem. Eng. J. 170 (2011) 154-161
- [16] Sekirifa et Hameed, 2000; 2003
- [17] Hazourli et al., 2006; 2007.
- [18] Rytwo, G., Ruiz-Hitzky, E., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 71 (2003) 751.
- [19] Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., Journal of Hazardous Materials. 119 (2005) 117.
- [20] Royer et al, 2009.
- [21] Guiza et al, 2004.
- [22] Boukhemkhem et al, 2014.
- [23] Tamez et al, 2009.
- [24] Senthilkumarel et al, 2014.
- [25] Demirt et al, 2008.
- [26] Sharma et al, 2014.
- [27] Goupy et Creighton, 2006.
- [28] Boudaoud et al, 2003.
- [29] Baron et Olivier, 1996.
- [30] Tutoriel - Les plans d'expériences - Jacques Goupy.

