

République algérienne démocratique et populaire



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique
Département De Génie De l'Environnement

MEMOIRE D'INGENIORAT

Pour l'obtention du titre d'ingénieur en Génie des procédés
Option : Génie de l'Environnement

THÈME

ADSORPTION DU PHÉNOL PAR LE MARC DE CAFÉ

Proposé par :
Mr A. NAMANE

Présenté par :
Mr. BELKESSA Abdelghani

Soutenu devant le jury composé de :

Mme S.ZEBOUDJ	<i>Maitre de conférences A (E.N.P)</i>	Présidente de jury
Mr A.CHERGUI	<i>Maitre de conférences A (E.N.P)</i>	Examineur
Mr A. NAMANE	<i>Maitre de conférences A (E.N.P)</i>	Encadreur
Mlle A. KHEMMARI	<i>Doctorante (ENP)</i>	Co-promotrice

Promotion : juin 2014

Remerciements :

-Tout d'abord je tiens à remercier le bon Dieu de m'avoir guidé dans le droit chemin et de m'avoir aidé pour ce travail.

-Je remercie énormément mes parents qui m'ont non seulement soutenu pour mon projet mais ne n'aussi soutenu durant toute une vie, je vous remercierai jamais assez.

-Mes respects et mes remerciements à monsieur A.E.K NAMANE (maitre de conférences) à l'école nationale polytechnique d'Alger pour les efforts fournis durant tout mon projet et aussi pour sa disponibilité dans tous les instants et ces nombreux et précieux conseils.

-Mes respects à à Mme S.ZEBOUDJ, maitre de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

- Mes sincères remerciements à Monsieur CHERGUI qui m'a fait l'honneur d'examiner mon projet.

-Mes sincères remerciements pour Mlle Khemmari Amira pour sa grande contribution à la réalisation de ce projet.

-Je suis très reconnaissant à tous les membres de jury, pour l'honneur qu'ils l'ont fait en acceptant chacun de participer au jury.

-Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire de Génie de l'Environnement, pour l'ambiance de travail, leur soutien et leur amitié.

-Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance.

DEDICACES

Je dédie mon travail à :

-Mes chers parents pour leurs encouragements.

- *RYMA* et *NADIR* et le petit ange *lína maría*.

- Mes sœurs jumelles *WISSEM* et *NESRINE*.

-Mes camarades de classe.

-Mes amis peu nombreux mais sur.

-Mes meilleurs amis. *Rahím, Mímí, Massí, Amíne*

Résumé :

Le but de notre travail est l'étude de l'élimination du phénol dans l'eau en utilisant le marc de café en tant qu'adsorbant.

L'effet de la concentration du phénol, la température et la masse de l'adsorbant sur les caractéristiques de l'adsorption sont étudiés.

Trois modèles de cinétique, ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour déterminer les paramètres caractéristiques du phénomène.

Mots clés: adsorption, phénol, marc de café, cinétique, isotherme.

Abstract:

The aim of our work is the study of the elimination of phenol in water using coffee grounds as an adsorbent.

The effect of the concentration of the phenol, the temperature and the mass of the adsorbent on the adsorption characteristics were investigated.

Three kinetic models were applied to experimental results to determine the characteristic parameters of the phenomenon.

Key words: adsorption, phenol, coffee, kinetics, isothermal.

الملخص

الهدف من عملنا هو دراسة التخلص والقضاء على الفينول الموجود في المياه باستخدام القهوة باعتبارها مكثف.

تأثير تركيز الفينول، درجة الحرارة وكتلة المكثف على خصائص الامتزاز.

تم تطبيق ثلاثة نماذج الحركية إلى النتائج التجريبية لتحديد مع الممميزة لهذه الظاهرة.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز الفينول، القهوة، الحركيات، تأثير الحرارة.

Symboles :

C_0	concentration initiale en soluté	mg.l ⁻¹ (ppm)
C_e	concentration de soluté à l'équilibre dans la phase aqueuse	mg.l ⁻¹ (ppm)
DO	densité optique	
m	masse	[g]
MC	marc du café	
N	constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption	sans unité
Q_e	quantité de soluté retenue à l'équilibre par le solide	mg.g ⁻¹
Q_m	quantité maximum de soluté retenue à l'équilibre par le solide	mg.g ⁻¹
V	volume de solution	ml
V_c	volume réel du marc de café.	ml

SOMMAIRE :

Partie théorique :

I) introduction :

-origine de l'eau dans la terre.....	2
-déchets solides.	2
-recyclage d'un déchet.....	3

II) généralités sur le phénol :

1-phénol.....	3
2fabrication.....	4
3-utilisation.....	4
4-toxicité.....	5
5-traitement des eaux phenolées.....	5
5-1) traitement chimique.....	5
5-2) traitement électrochimique.....	6
5-3) traitement physique.....	6

III) adsorption :

1- adsorption.....	6
2-facteurs influencent sur le phénomène d'adsorption.....	6
3-types d'adsorption.....	7
3-1) adsorption physique.....	7
3-2) adsorption chimique.....	7

4-mécanisme	
d'adsorption.....	8
5-isothermes d'adsorption.....	8
6-classification des isothermes d'adsorption.....	8
6-1) Les isothermes de type L.....	9
6-2) Les isothermes de type H.....	9
6-3) Les isothermes de type C.....	9
7-classification et modèles d'isotherme.....	9
8-classification et modèles cinétique	12-13
Partie expérimentale :	14
II) caractérisation de marc de café:	
a-caractérisation physico-chimique.....	18-19
b-caractérisation structurelle.....	20
c-étude acido-basique.....	19
II) cinétique d'adsorption :	
a- Temps d'équilibre.....	21-22
b- Effets de la température.....	23
c- Effet de la concentration.....	27

III) Isotherme d'adsorption :

- a- Détermination des types d'isotherme 31
- b- L'effet de la température sur l'isotherme d'adsorption.....31
- c- Effet de la concentration sur l'isotherme d'adsorption 32

IV) Exploitations et interprétation des résultats

Conclusion44

VI) Annexes :

- 1-annexe de produits.....45-46
- 2-annexe de l'appareillage.....46-48

VII) Références bibliographiques :

a-sources et références.....54

Liste des figures :

I) Partie théorique :

Figure	Description de la figure	Page
Figure1	<i>structure cyclique du phénol</i>	2
Figure2	<i>Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain</i>	7
Figure 3	<i>Représentation des différentes isothermes d'adsorption</i>	9
Figure 4	<i>lavages successifs du marc de café</i>	17

II) Partie pratique :

Figure 5	Evolution du PH de l'eau utilisée en fonction des nombres d'essais	19
Figure 6	Evolution du pH du M.C en fonction du temps	20
Figure 7	spectre infrarouge du marc de café	21
Figure 8	la cinétique d'adsorption de phénol sur le marc de café (30mg/l ; 25°C ; 0.5g du marc de café).	22
Figure 9	la cinétique d'adsorption du phénol par marc de café à différentes température (30 mg.l-1 ; 0.5g du marc de café)	23
Figure 10	Modèle pseudo-ordre1 à différentes températures.	24
Figure 11	Modèle pseudo-ordre 2 à différentes températures	25

Figure 12	Modèle intraparticulaire à différentes températures	26
Figure 13	la cinétique d'adsorption de phénol par marc de café à différentes concentrations.	27
Figure 14	Modèle pseudo-ordre1 à différentes concentrations	28
Figure 15	Modèle pseudo-ordre2 à différentes concentrations	29
Figure 16	Modèle intraparticulaire à différentes concentrations	30

Figure 17	Adsorption du phénol par le marc de café a 25°	31
Figure 18	Adsorption du phénol par le marc de café a 35°	32
Figure 19	Adsorption du phénol par le marc de café a 45°	32
Figure 20	Isotherme d'adsorption du phénol par le marc de café selon le modèle de Langmuir a 25°,35°,45°	33

Figure 21	Isotherme d'adsorption du phénol par le marc de café selon le modèle de frendlish a 25°,35°,45°	34

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I) Introduction :

L'un des problèmes majeurs du 21^{ème} siècle est la pollution qui ravage notre environnement et menace notre propre existence. Cette dernière est causée principalement par une forte industrialisation qui rejette des polluants toxiques sans se soucier de leurs effets.

La pollution de l'eau par les composés organiques est causée principalement par une forte industrialisation qui rejette des polluants toxiques dans l'environnement. Comme la majorité des polluants, les composés phénoliques sont nocifs, et ils se trouvent dans les effluents de nombreuses industries, telles que les industries chimiques et pétrochimiques, celles des résines et des cokeries, des pesticides, du textile, du papier et même dans l'industrie pharmaceutique et beaucoup d'autres.[1].

C'est pour cela que Les rejets industriels, les effluents urbains et même dans les nappes phréatiques contaminées sont les polluants les plus fréquemment rencontrés dans les rivières, les eaux marines,

Origine de l'eau dans la terre

Près de 97% de l'eau planétaire se trouve dans les mers et les océans. Cette eau est trop salée pour pouvoir être consommée.

Un peu plus des trois-quarts de la réserve d'eau douce de la planète est retenue dans les glaces des régions polaires. Le reste donc un tout petit quart avec lequel doit satisfaire tous ses besoins en eau de l'humanité.

Cette pollution de l'eau peut se présenter sous différentes formes : chimique, mais aussi bactériologique, thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou superficielles. Il peut même s'agir de la pluie ou des rosées, de neige ou des glaces polaires.

Les hydrocarbures sont une source importante de pollution des eaux. Ils peuvent provenir des transports terrestres, des fuites de cuves...qui atteignent ensuite les rivières, Ou pollutions marines (déballastages de bateaux pétroliers, plate-forme pétrolières...).

Les grandes catastrophes causant des marées noires, comme les naufrages de l'Erika ou de Deepwater Horizon, ne sont qu'une petite partie du problème. [2].

Déchets solides

.Les déchets solides, qu'ils soient de papier, de carton ou en plastique, souillent nos eaux, notre environnement, comme ils souillent les rues de nos villes et les prairies de nos campagnes.

Recyclage d'un déchet

La valorisation des déchets ou revalorisation est un ensemble de procédés par lesquels on transforme un déchet matériel en un nouveau matériau. La valorisation des déchets est généralement considérée comme un procédé moderne dans lequel on utilise les atouts d'un déchet dans des fins scientifiques en l'utilisant dans des procédés différents les plus courants sont le traitement des eaux usées par adsorption en utilisant par exemple le noyau des dattes ou le marc de café qui sont considérés comme des déchets recyclés pour la production d'un adsorbant. [3].

II) généralités sur le phénol

a) phénol

C'est un composé organique aromatique de formule C_6H_5OH , appelé aussi acide phénique, hydroxybenzène ou encore acide carbolique.

Il est la plus simple molécule de la famille phénols.

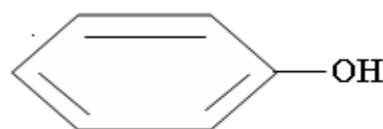


Figure 1 : structure de phénol

Sa masse moléculaire est de : 94 gr/mol. ; Son point d'ébullition est de : 182°C., son point de fusion : 41°C.

Le phénol a une constante molale cryoscopique de 6,84 °C·kg/mol et une constante molaleébullioscopique de 3,54 °C·kg/mol. [4]

b) Procédés de fabrication

Il existe plusieurs méthodes de production du phénol mais deux d'entre elles sont mises en œuvres industriellement.

*La méthode de Hock qui comporte trois phases :

- Alkylation du benzène avec du propène pour former de l'isopropyl benzène (cumène).
- Oxydation du cumène donnant naissance à du tert-hydroperoxyde ;
- Séparation en phénol et acétone.

*La méthode Dow qui consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol. [5]

c) utilisation

Environ deux millions de tonnes de phénol sont utilisées dans la communauté européenne annuellement.

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique.

Il constitue la matière première pour la production des résines phénoliques, de caprolactam utilisé dans la fabrication du nylon, d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphényl-ethers de chlorophénol et d'autres substances chimiques telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine, l'acide picrique.

Il est également utilisé pour la désinfection, dans la fabrication de dissolvant pour peinture et vernis, dans la fabrication de laques, de peintures, de caoutchouc, d'adhésifs, de durcisseur, de matériaux isolants et dans l'industrie pharmaceutique [6].

d) toxicité

Les vapeurs et les solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée.

L'inhalation des vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme).

L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires, Cette dernière peut finalement entraîner la mort. [7]

e) Traitement des eaux phénoliques

Les rejets d'eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes des substances phénoliques constituent un problème de plus en plus préoccupant. Cependant, pour éviter les effets toxiques de ces substances et protéger l'environnement, il est impératif de procéder à un traitement approprié avant leur rejet dans le milieu naturel.

Différentes technique sont utilisées en vue leur destruction complète ou partielle.

e.1 Traitement chimique

- Les procédées d'oxydation avancée (POA)

- Oxydation par oxygène moléculaire :

Ce procédé consiste à provoquer l'oxydation des phénols sous pression 10 bars en présence de carbonate de soude et d'un catalyseur. On obtient une destruction phénolique de 97%.

- Oxydation par le réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) :

Le système H₂O₂/Fe₂₊,

le mécanisme d'oxydation par le réactif de Fenton s'effectue en milieu acide (pH compris entre 3 et 4) :



Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel réagissent avec les composés organiques

L'oxydation du phénol par le réactif fenton H₂O₂/Fe₂₊ a montré que le degré de dégradation du phénol pouvait atteindre 90%.

e.2 Traitement électrochimique

L'oxydation anodique est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé OH[•] sur la surface d'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande à grande surtension d'oxygène.



Les composés organiques et en particulier le phénol en milieu aqueux sont lentement oxydés sur des anodes comme le platine et l'oxyde de plomb, à cause de la production des acides carboxyliques (fumarique, maléique, oxalique).

e.3 Traitement physique

- L'extraction liquide-liquide :

Appelée aussi extraction par solvant est une méthode physico-chimique de séparation de composés ou d'éléments chimiques.

Elle est basée sur la différence de solubilité d'un même composé dans deux solvants non miscibles. Le plus souvent, l'un des solvants est l'eau et le second un solvant de préférence organique inerte. Cette technique, peu pratiquée, trouve une application dans l'épuration de rejets particulièrement concentrés en composés phénolés. . [8].

III) généralités sur l'adsorption :

a)- Introduction :

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

C'est un processus complexe au cours duquel des molécules viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant. Les forces mises en jeu, sont des interactions physique ou chimique selon la nature du système.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat. [9].

b) Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

*les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles.... ;

*les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire... ;

*les paramètres physiques : température, pH. [10].

c) Les types d'adsorption

La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

c-1)- L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Wan Der

Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilojoules par mole. [11]

c-2) L'adsorption chimique (chimisorption)

Un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de fortes liaisons entre adsorbat et adsorbant (covalent par exemple). [12]

d) Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes.

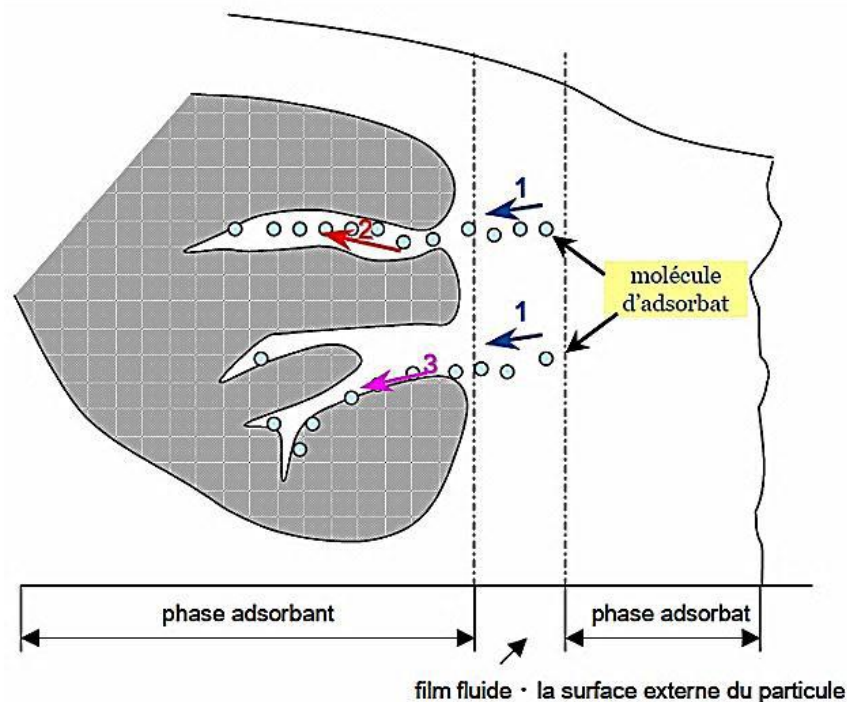


Figure 2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [13].

e) Les isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité adsorbée (gaz/ou, liquide) retenue par un échantillon donné dépende de la température T, de la pression P, de la valeur de la concentration initiale de la solution, de la nature de l'adsorbat et d'adsorbant. [14].

f) Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes :

-Les courbes de type S : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;

-Les isothermes de type L (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;

-Les isothermes de type H (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.

-Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.[15]

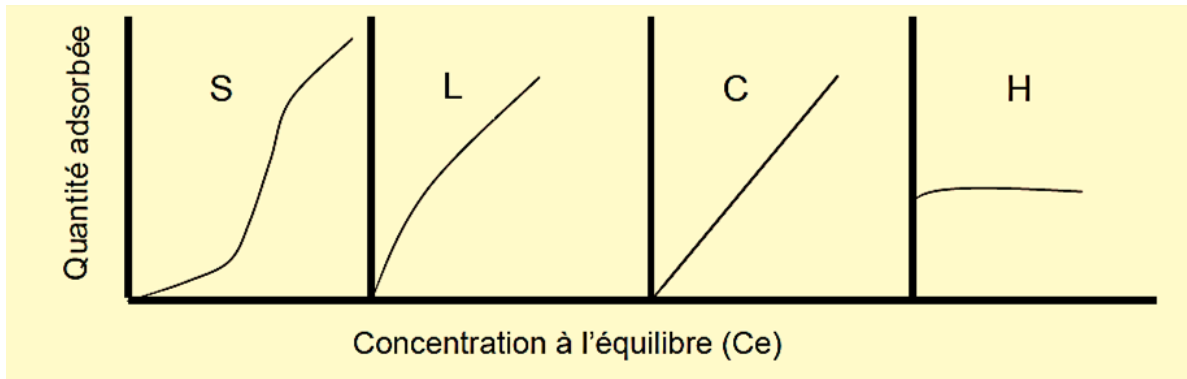


Figure 3: Représentation des différentes isothermes d'adsorption) [14].

g) Modèles des isothermes

La modélisation mathématique est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir) ou empirique (modèle de Freundlich), qui permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques). [15].

g-1) Modèle de Freundlich :

Les isothermes concaves sont les plus fréquentes. Le premier modèle utilisé dit de Freundlich était empirique (Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909), basé sur la relation (4) entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide q_e et la concentration de composé restant en solution C_e .

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \dots \dots (1)$$

Où :

K_f et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

K_f : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$: l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \dots \dots \dots (2)$$

Cette dernière équation est celle d'une droite ayant pour ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

La pente de la droite est $1/n$.

g-2) Modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir, proposée en 1918, repose sur les hypothèses suivantes :

Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon activé.

Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.

Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.

L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents.

L'équation obtenue est comme ceci :

$$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \dots \dots \dots (3)$$

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹).

X : masse d'impuretés adsorbées (mg).

q_m : capacité maximale de l'adsorbant (mol.g⁻¹), appelée aussi capacité ultime.

b : constante d'équilibre de la réaction soluté / adsorbant (L.mg⁻¹) (l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant).

$1/b$: constante de dissociation de l'adsorbant (constante de Langmuir k_d).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹). m : masse d'adsorbant

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$1/q_e = 1/q_m + (1/c_e) 1/q_m b [16] \dots \dots \dots (4)$$

-L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $1/bq_m$

l'ordonné à l'origine $1/q_m$. [15].

h) Modèles de cinétique

h-1) Cinétique de l'adsorption

De nombreuses études expérimentales proposent des modèles cinétiques variables afin d'investiguer le mécanisme de l'adsorption. Ainsi, de nombreuses études cinétiques ont été réalisées sur les divers adsorbants afin de trouver le mécanisme contrôlant le procédé d'adsorption. Ho et al. (2000) ont discuté divers modèles décrivant le phénomène de diffusion à la surface et dans les pores des particules dans une revue spécialisée, dont on cite le modèle de diffusion de film, le modèle de diffusion intraparticulaire, le modèle de diffusion extraparticulaire, le modèle de diffusion de pores . [16].

h-2) Modèle pseudo-ordre 1

Le plus ancien des modèles cinétiques. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la vitesse peut être écrite par :

$$dQ(t)/dt = k_1 (Q_{eq} - Q(t)) \dots \dots (5)$$

Après l'intégration on obtient :

$$\ln (Q_{eq} - Q) = \ln(Q_{eq}) - k_1 t \dots \dots (6)$$

Le tracé de $\ln(Q_{eq}-Q_{adsorbé})=f(t)$, nous permettra de déterminer la constante cinétique K_1 et l'origine $\ln(Q_{eq})$. [17].

h-3) Modèle pseudo-ordre 2

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétique d'adsorption en prenant compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible

$$dQ(t)/dt = k_2 (Q_{eq}-Q(t))^2 \dots\dots\dots(7)$$

Ou :

k_2 : constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-second ordre (g.g-1.min-1).

Après intégration, on obtient la relation. Cette dernière relation a souvent été appliquée à l'adsorption de polluants sur support solide, notamment par Ho et Mc Kay (1998).

$$1/(Q_e-Q_t) = 1/Q_e + kt \dots\dots\dots(8)$$

On trace le rapport $1/(Q_e-Q) =f(t)$ la pente = k_2 et l'origine $1/Q_{eq}$. [18]

h-4) Modèle intraparticulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intraparticulaire, décrit par la fonction :

$$Q(t) = k_d t^{1/2} \dots \dots \dots (10)$$

k_d : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Le modèle de diffusion intraparticulaire consiste à tracer quantité adsorbée Q en fonction du $t_{1/2}$ est présenté. . [19]

PARTIE EXPÉRIMENTALE

III) Méthode

Courbe d'étalonnage

L'établissement de la courbe d'étalonnage qui est donné en annexe, , phénol qui est préparée en introduisant une masse de 0,1 g de phénol solide dans une fiole d'un volume de 1L. Ensuite on remplit cette fiole avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

On entame une dilution de la solution mère pour obtenir des solutions fille a différent concentrations comme suit : (5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L).

Etablissement de La cinétique le l'adsorption

-L'équilibre thermodynamique de l'adsorbat en phase liquide dépend non seulement de la vitesse avec laquelle le constituant de la solution diffuse dans l'adsorbant mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. Des essais d'adsorption ont été réalisés dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre Dans une série d'erlenmeyer sec on introduit une masse d'0,5g de notre adsorbant et on ajoute 100 ml de solution phénolée a une concentration connue.

Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers et filtrés. La concentration résiduelle en phénol est déterminée par la méthode du 4-amino antipyrine.

- les résultats obtenues sont représentés graphiquement $C = f(t)$.

Effets de la concentration initiale

Dans le but de déterminer l'effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption, nous avons établi plusieurs cinétiques à différentes concentrations initiales 10, 30 et 90 mg/L.

Effets de la température

Plusieurs cinétiques d'adsorption ont été établie à différentes températures (25°C ; 35°C ; 45°C).

La même procédure que celle adoptée pour l'établissement de la cinétique d'adsorption a été suivie. Sauf que les erlenmeyers ont été mis dans un agitateur doté de régulateur de température.

Isotherme d'adsorption à différentes températures

Les équilibres d'adsorption ont été déterminés à différentes températures. Pour une concentration initiale de 60mg/L de notre solution phénolée.

Il a été introduit dans des erlenmeyers contenant notre solution phénolée, des masses de notre marc de café de (de 0,2 à 1g), les solutions agitées étaient maintenues à une température de 25°C.

Le temps d'équilibre atteint (déterminé par des essais de cinétique), le surnagent filtré, et dosé par la méthode de 4-amino-antipyrine. Une solution témoin sans adsorbât, servant de référence, a été traitée dans les mêmes conditions.

La même procédure a été suivie pour les températures de 35 et 45 °C.

Lavage du marc de café

Préparation du marc de café.

Comme on le connaît l'Algérie est une pays consommateur de café et donc Le marc de café résidus de boisson a été récupéré d'un seul même endroit.

Le marc de café brute a subi une série de tamisage pour éliminer la partie fine.

Après cette étape notre marc de café a subi plusieurs lavages et par la suite bouilli dans de l'eau distillée. Après refroidissement, des lavages successifs ont été fait comme suit :

Le lavage de marc de café se fait en effectuant une série de lavages successifs et il se fait en mettant une masse de marc de café brute dans un erlenmeyer d'un 1 L de volume , le tout est mis sur un feu jusqu'à bouillir

Comme la photo le montre :



Figure4 : lavages successifs du marc de café.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. Caractérisation du marc de café

Une caractérisation de notre adsorbant a été réalisée et des différents résultats résumés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : caractéristiques physico-chimiques du M.C.

Caractéristiques du m.c	
Masse volumique réelle (g/cm^3)	1.03
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0.38
Volume poreux total (cm^3/g)	1.61

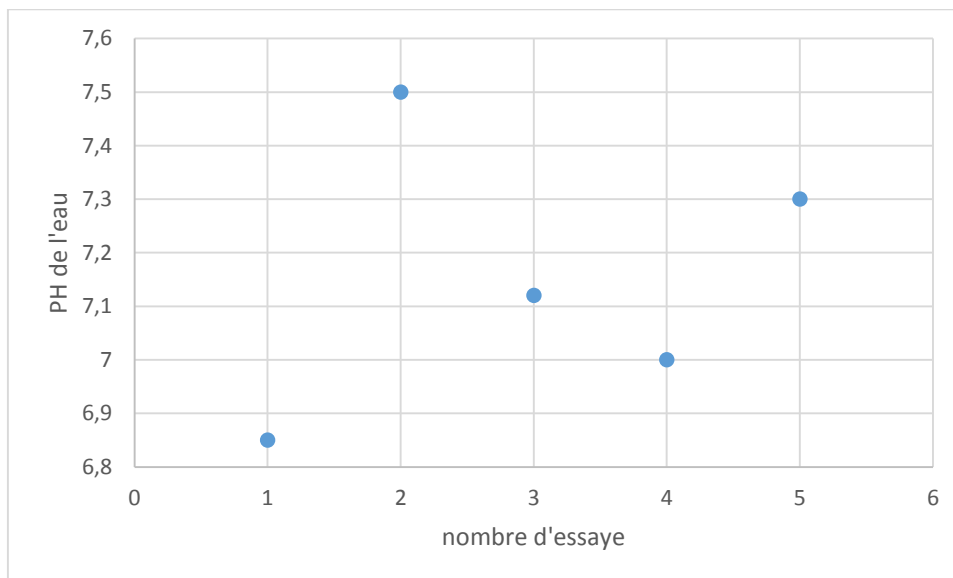


Figure 5 : Evolution du pH de l'eau utilisée en fonction des nombres d'essais

On constate qu'au cours des différents lavages, le pH de l'eau de lavage a tendance à se stabiliser vers une valeur de $\text{pH}=7.1$

b-Etude des propriétés acido-basiques

Les propriétés acido-basiques du marc de café ont été déterminées en mesurant le pH d'une solution de marc de café et d'eau distillée. Pour cela, 1g de l'adsorbant est mélangé avec 150ml d'eau distillée. Le tout est ensuite homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique réglé à une vitesse de 400 trs/min et des mesures de pH sont effectuées périodiquement (toutes les 10min).

Les résultats de l'expérimentation sont représentés graphiquement :

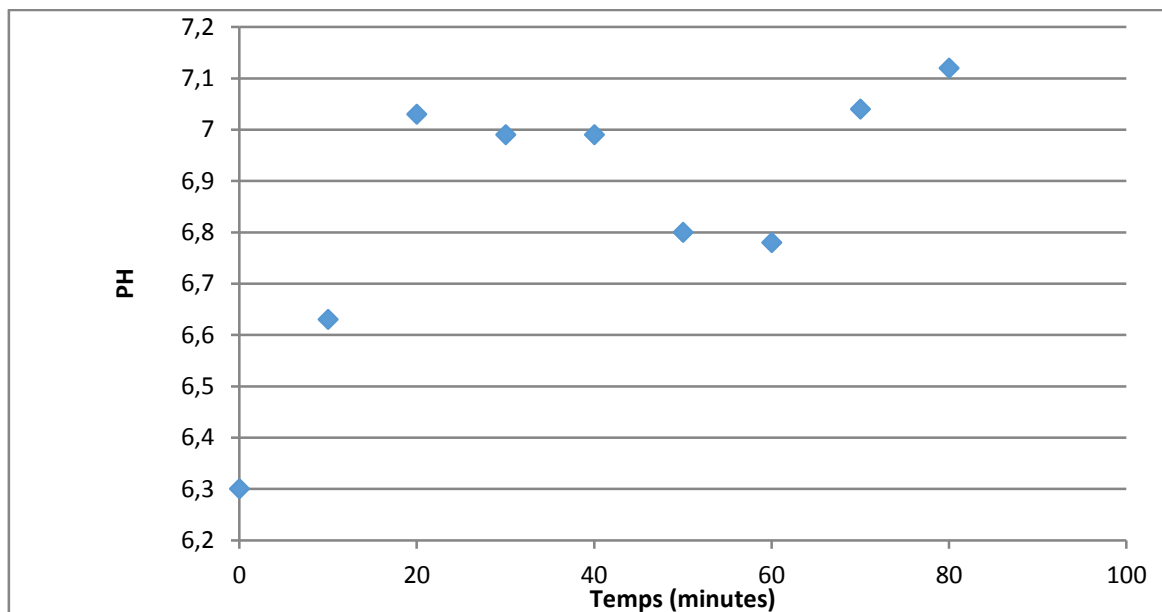


Figure 6 : Evolution du pH du M.C en fonction du temps

Initialement La surface de notre adsorbant est relativement acide. La libération de quelques groupements basiques atténue cette acidité pour qu'à la fin on ait une surface relativement neutre.

c- Caractérisation structurale :

Etude de spectroscopie infrarouge :

L'absorption infrarouge est une méthode privilégiée pour identifier les groupements fonctionnels de surface du marc de café.

Le principe de la technique consiste à préparer une pastille par compression de mélange (1mg du marc de café avec 299mg de KBr). La pastille ainsi obtenue est traversée par un faisceau infrarouge.

Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier type **[20]**.

Les résultats de l'analyse sont donnés sur la figure (7).

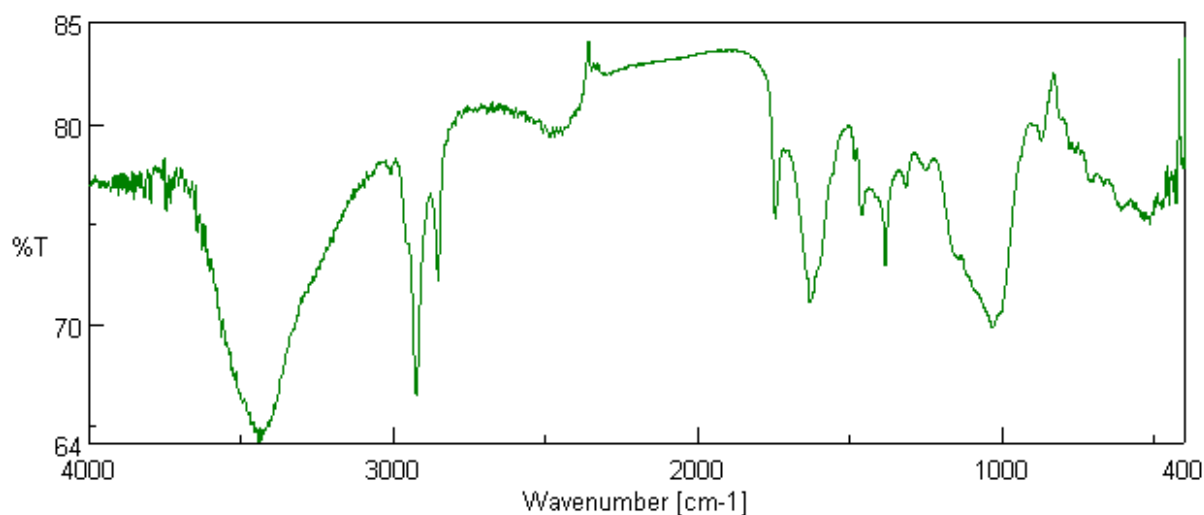


Figure 7: spectre infrarouge du marc de café

Le spectre IR présente de larges bandes à 3427 cm^{-1} en raison de l'étirement groupe O-H.

La bande d'absorption à 2924 cm^{-1} est due à la contribution de l'étirement de la liaison C-H

La vibration d'élongation à 1637 cm^{-1} est attribuée à la présence de la double liaison C=C

En plus de cela, le spectre IR montre la bande d'absorption à 1510 cm^{-1} indiquant la présence d'un cycle aromatique.

La présence de liaison Si=O est confirmée par le pic à 1033 cm^{-1} .

II. La cinétique d'adsorption

a- détermination du temps d'équilibre :

Des essais de cinétique d'adsorption de phénol sur du marc de café ont été réalisés dans le but de déterminer le temps d'équilibre et d'appliquer différents modèles cinétiques aux données expérimentales obtenues, de calculer les différents paramètres y intervenant, de déterminer leur évolution en fonction de la concentration et de la température.

Dans un premier temps, on trace les quantités adsorbées Q en fonction du temps. Les différents résultats sont présentés graphiquement dans la figure ci-dessous.

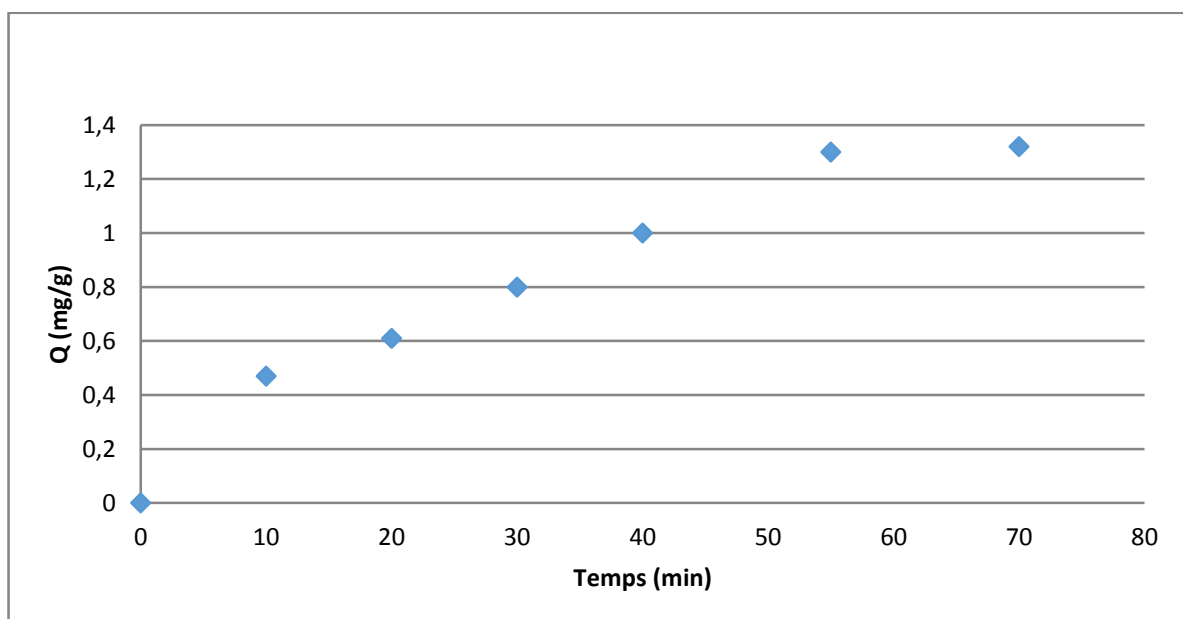


Figure 8: la cinétique d'adsorption de phénol sur le marc de café (30mg/l ; 25°C ; 0.5g du marc de café).

La figure 8 : représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps, la cinétique d'adsorption du phénol à une allure caractérisé par une faible adsorption les premiers minute de contact phénol-marc de café, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre l'équilibre.

On constate que l'adsorption est relativement lente, l'équilibre est atteint au bous de 60 minutes, a l'équilibre la quantité maximale adsorbée est de $Q_e=1,4\text{mg/g}$

b- L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption

Pour cela nous avons fait varier la température de la cinétique d'adsorption en maintenant les autres paramètres constants.

La représentation de la cinétique et les modèles appliqué dans les graphes suivants :

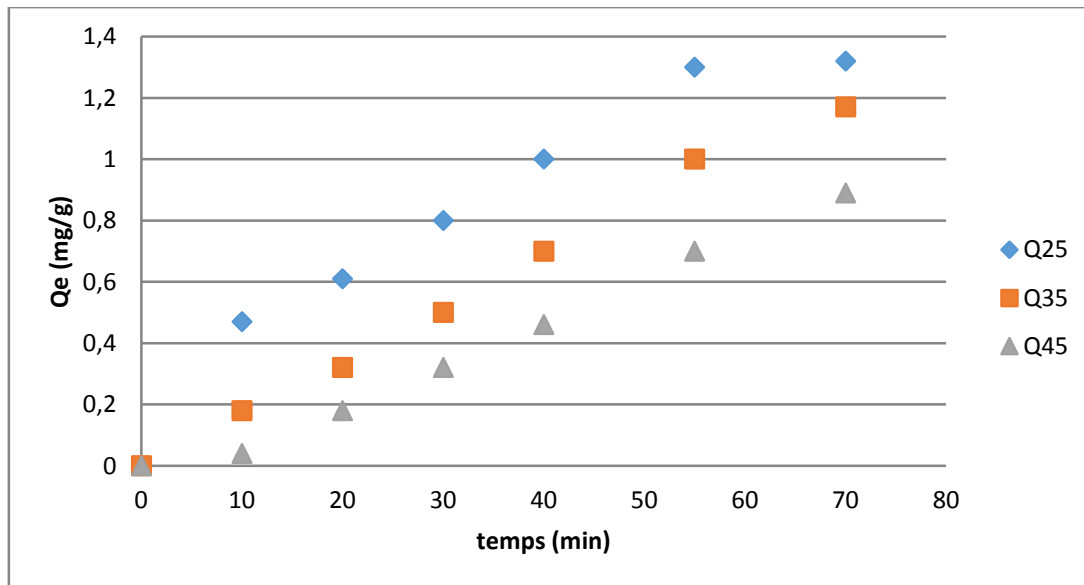


Figure 9: la cinétique d'adsorption du phénol par marc de café à différentes température (30 mg.l⁻¹ ; 0.5g du marc de café)

On Confirme par ces essais que le temps d'obtention de l'équilibre est de 60 minute et qu'il pratiquement indépendant de la température contrairement à la quantité adsorbée qui diminue avec l'accroissement de la température .

Modèle pseudo-ordre 1

C'est le plus ancien des modèles cinétiques. Il considère que l'adsorption est limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. La vitesse peut être écrite par la relation :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_1 \cdot (Q_{eq} - Q(t)) \implies \ln(Q_{eq} - Q(t)) = \ln Q_{eq} - K_1 t \dots\dots\dots(10)$$

Le tracé $\ln(Q_{eq} - Q(t)) = f(t)$ de permet de déterminer la constante cinétique K_1 .

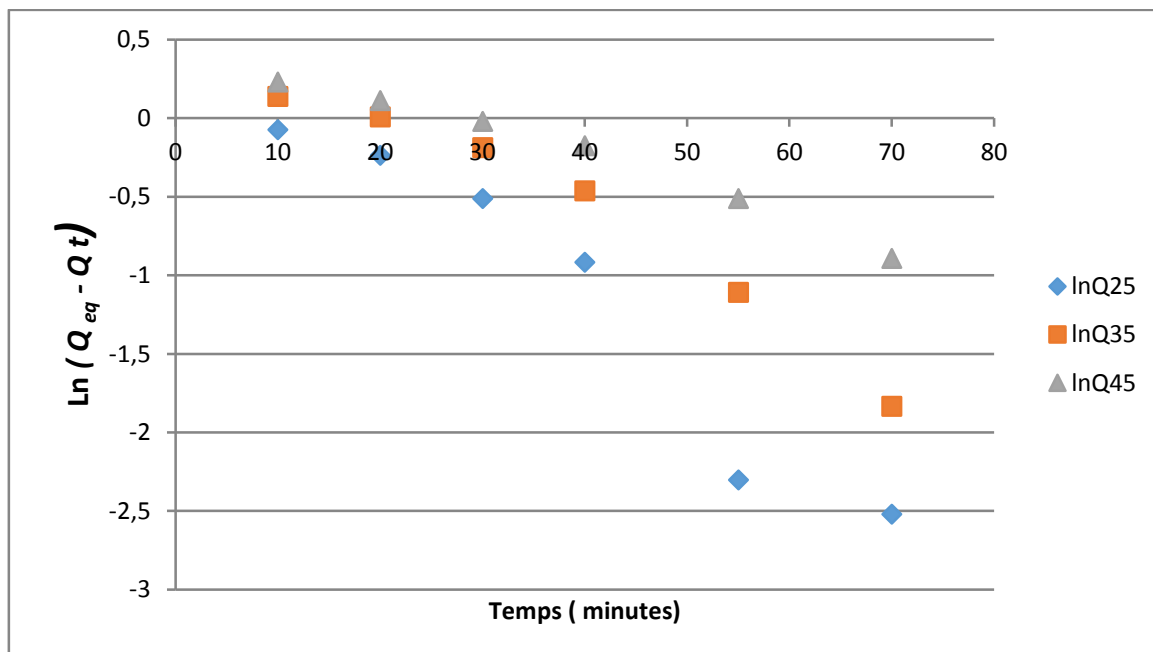


Figure 10: Modèle pseudo-ordre 1 à différentes températures.

Tableau 2 : paramètres obtenus selon le modèle pseudo-ordre 1 à différentes températures.

T° (C)	K ₁ (min ⁻¹)	Q _{exp} (mg/g)	Q _{th} (mg/g)	R ²
25	0,043	1,4	1,83	0,961
35	0,033	1,32	1,95	0,954
45	0,018	1,3	1,63	0,976

Globalement, les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques et les coefficients de corrélations linéaires R² tendent vers l'unité montre que ces adsorptions sont bien ajustées par le modèle pseudo-premier ordre.

Modèle pseudo-ordre 2

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétique d'adsorption en prenant compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [21].

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_2 \cdot (Q_{eq} - Q(t)) \implies \frac{1}{(Q_{eq} - Q(t))} = \frac{1}{Q_{eq}} + K_2 t$$

Le tracé $\frac{1}{(Q_{eq} - Q(t))} = f(t)$ permet de déterminer k_2 .

$$\left(\frac{1}{Q_{eq} - Q(t)} \right)$$

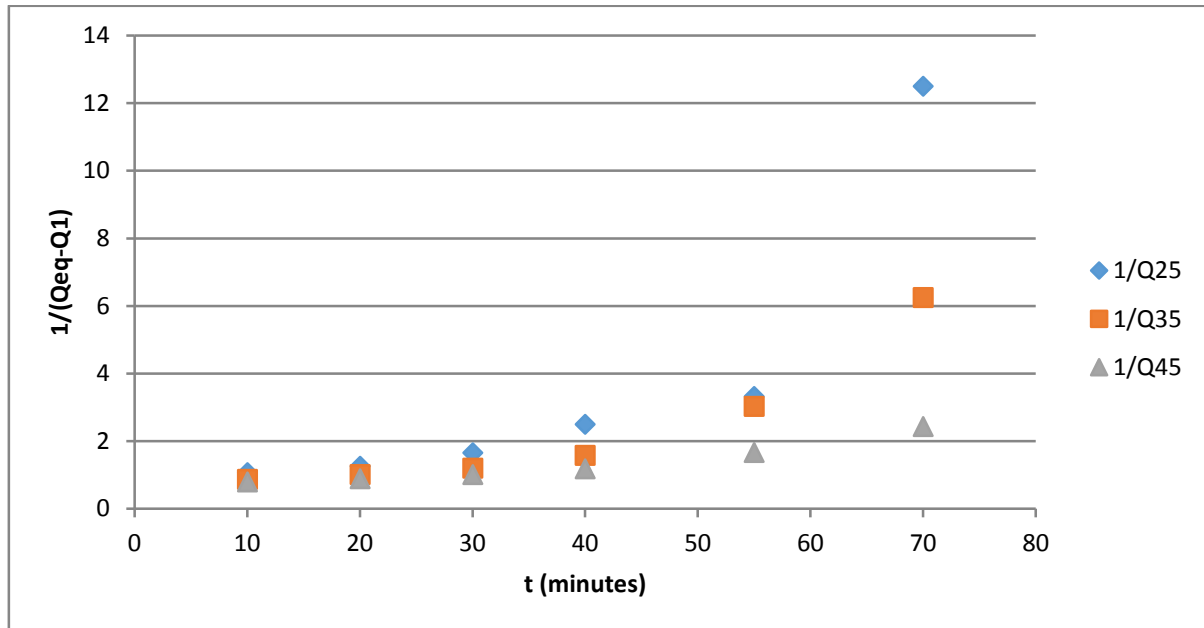


Figure 11: Modèle pseudo-ordre 2 à différentes températures

Tableau 3 : paramètres obtenus selon le modèle pseudo-ordre 2 à différentes températures

T° (C)	K ₂	R ²	Q _{eq}
25	0.061	0.966	9.259
35	0.045	0.916	7.142
45	0,026	0.912	3,003

Modèle intraparticulaire :

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intraparticulaire, décrit par la fonction. [22].

$$Q(t) = k_d t^{1/2} \dots \dots \dots (11)$$

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

Le modèle de diffusion intraparticulaire consiste à tracer $Q(t) = f(t^{1/2})$ qui permet de déterminer la constante k_d .

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux et qui sont les suivantes:

- le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micro- et macro-pores;
- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface: adsorption, complexation et précipitation. . [23].

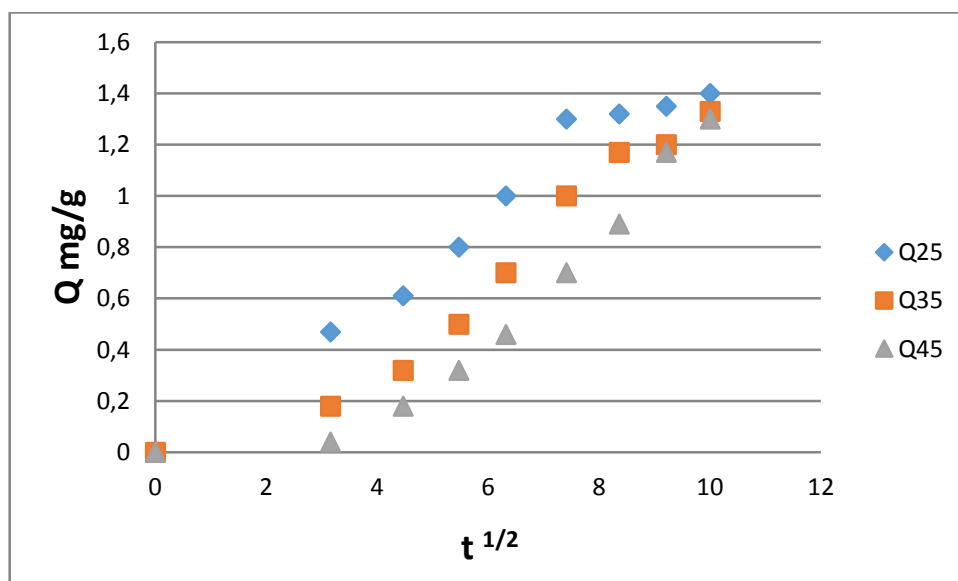


Figure 12: Modèle intraparticulaire à différentes températures

Tableau 4 : paramètres obtenus selon le modèle de diffusion intraparticulaire à différentes températures

Température (C)	K_d ($\text{mg g}^{-1}\text{mn}^{-1/2}$)	R^2
25	0,166	0,979
35	0,144	0,902
45	0,108	0,842

c- L'effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption

Pour cela nous avons fait varier la concentration de la cinétique d'adsorption en maintenant les autres paramètres constants. La représentation de la cinétique et les modèles appliqué dans les graphes aux dessous.

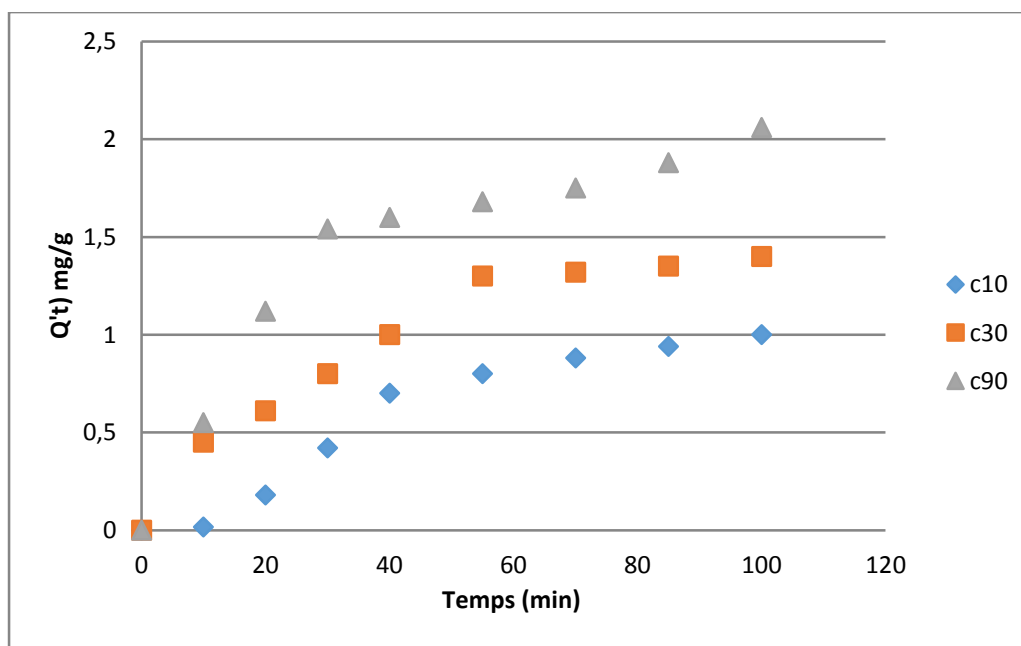


Figure 13: la cinétique d'adsorption de phénol par marc de café à différentes concentrations a une température de 25°.

On remarque que la variation de la concentration n'a pas d'effet sur le temps d'équilibre. En revanche, elle influe sur le taux d'adsorption.

Modèle pseudo-ordre1

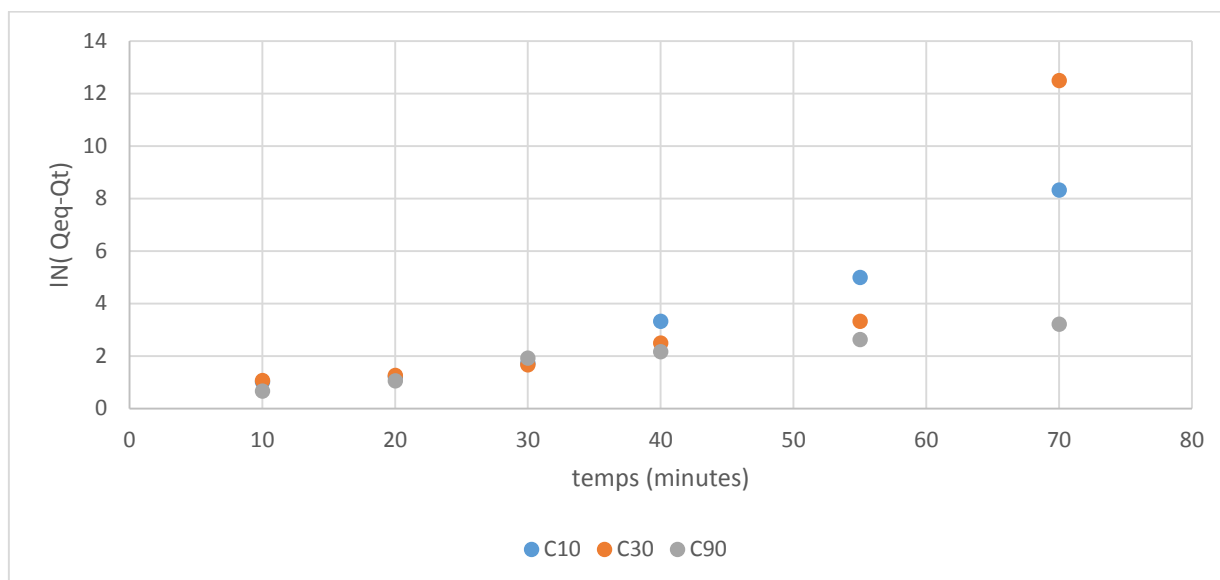


Figure 14: Modèle pseudo-ordre1 à différentes concentrations.

Tableau 5 : paramètres obtenus selon le modèle pseudo-ordre 1 à
Différentes concentrations :

concentration	K1	Qeexp	Qe the	R ²
10	0,037.	1	1,55	0,982
30	0,044	1,4	1,86	0,961
90	0,025	2,06	1,496	0,873

Modèle pseudo-ordre2 :

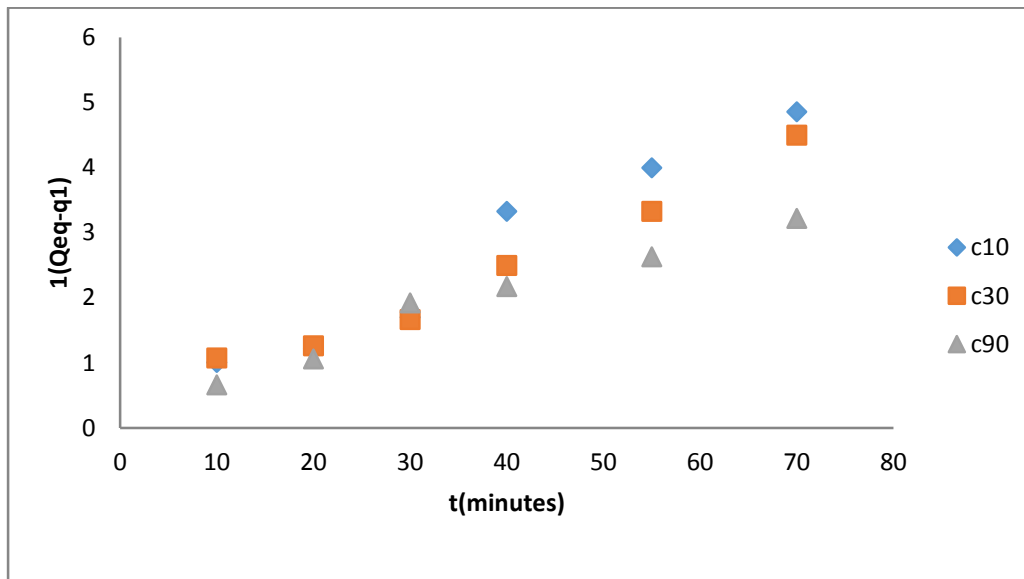


Figure 15: Modèle pseudo-ordre2 à différentes concentrations

Tableau 6 : paramètres obtenus selon le modèle pseudo-ordre 2 à différentes concentrations.

concentration	k	R ²	Qeq
10	0,07	0,955	17,54
30	0,058	0,974	5,586
90	0,025	0,967	2,74

Modèle intraparticulaire :

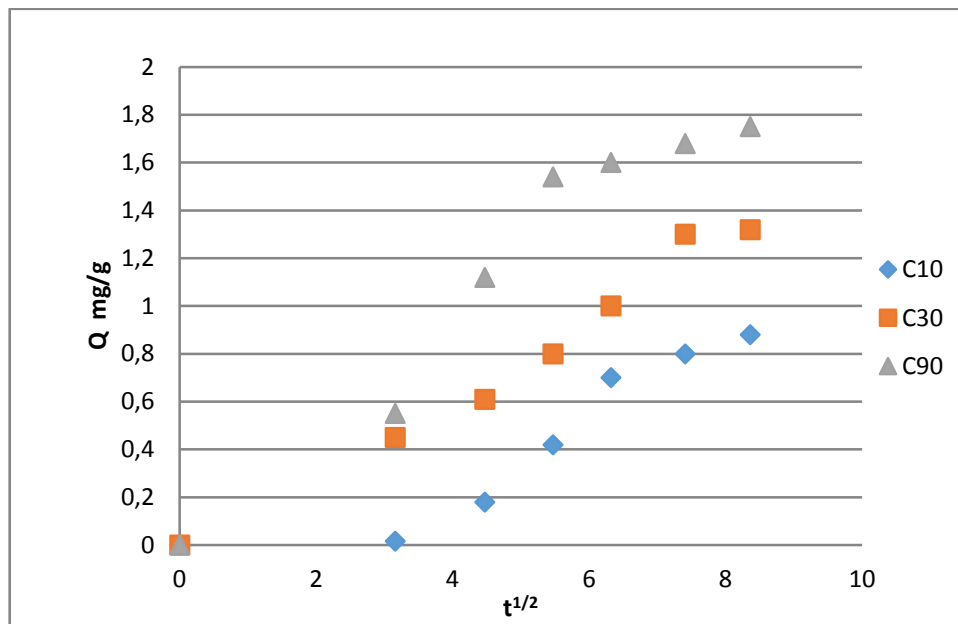


Figure 16 : Modèle intraparticulaire à différentes concentrations

Tableau 7 : paramètres obtenus selon le modèle de diffusion intraparticulaire à différentes concentrations.

Concentration	Kd	R ²
10	0,121	0,858
30	0,166	0,979
90	0,229	0,937

III. Isotherme d'adsorption

a- Détermination des types d'isotherme

Rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité de composé adsorbée sur un solide en fonction de sa concentration dans le fluide en contact, à une température T donnée.

Les résultats obtenus dans l'établissement de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le marc de café ont été représenté graphiquement.

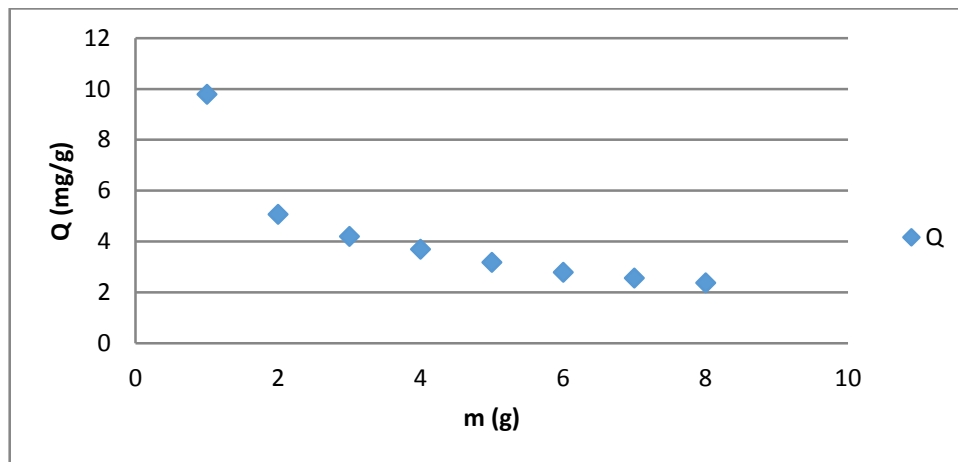


Figure 17: isotherme d'adsorption à 25°C

b- L'effet de la température sur l'isotherme d'adsorption

Par la suite des essais ont été faits afin d'étudier l'effet de la température (25°C, 35°C, 45°C), les autres conditions opératoires demeurant constantes. Les résultats expérimentaux ont été présenté sous-forme d'un histogramme.

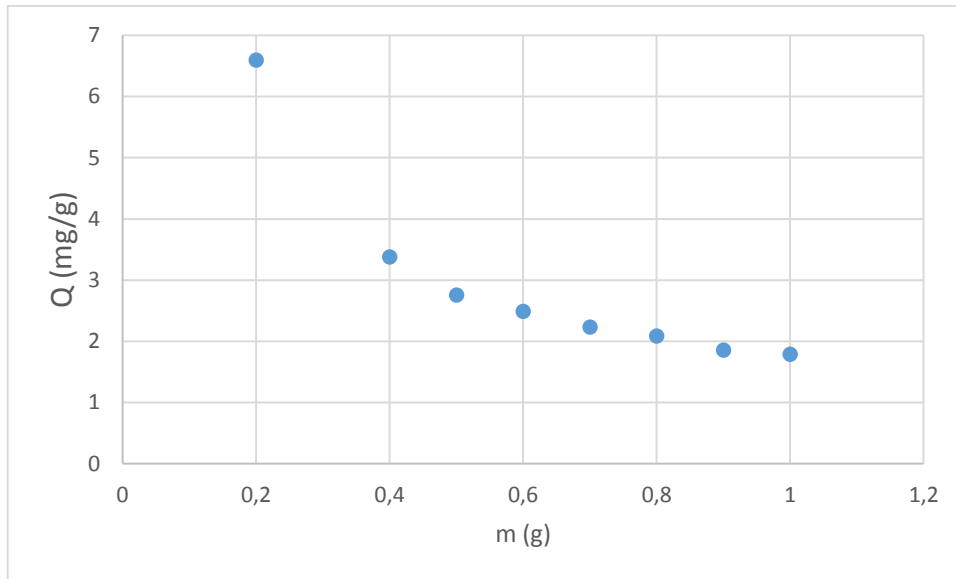


Figure 18 : isotherme d'adsorption à 35 °

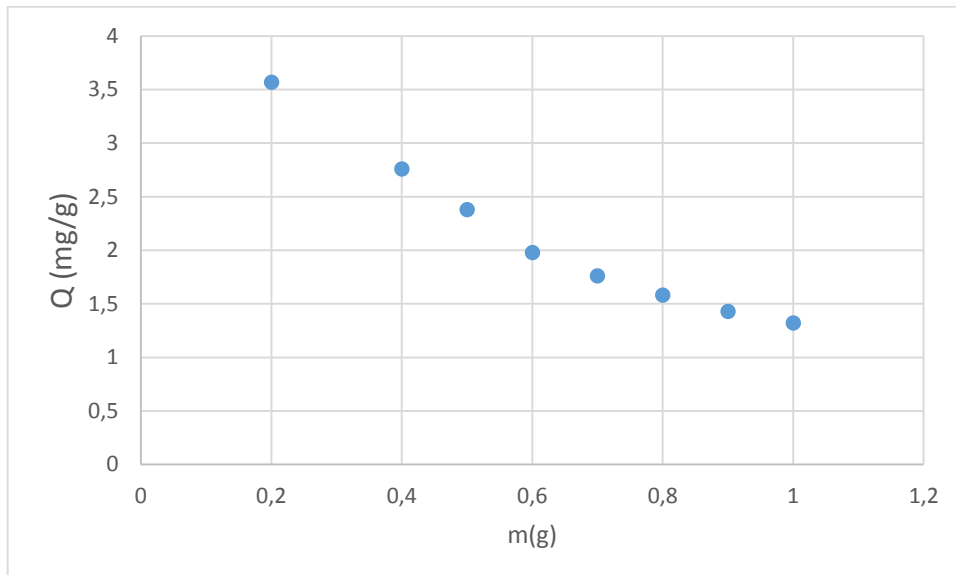


Figure 19 isothermes d'adsorption à 45 °

c- Modélisation des isothermes :

Modèle de Langmuir :

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit.

$$Q_e = x/m = q_m b C_e / (1 + b C_e)$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \left(\frac{1}{c_e} \right)$$

b : constante d'équilibre de la réaction adsorbat / adsorbant (L.mg⁻¹)

Les tracés des courbes de 1/Q_e en fonction de 1/C_e sont représentés dans les figures (19, 20, et 21). Le tableau regroupe les différentes valeurs de q_men (mg.g⁻¹) et b en (L.mg⁻¹).

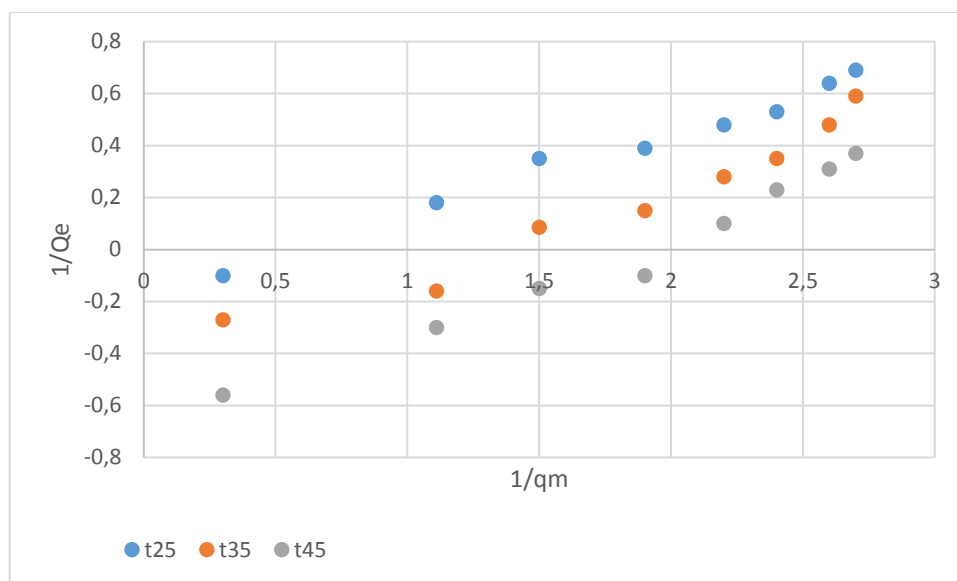


Figure 20: isotherme d'adsorption du phénol par le marc de café selon le modèle de Langmuir à 25°,35°,45°C.

Tableau 8 : paramètres d'isotherme d'adsorption à différentes températures du phénol par le marc de café selon le modèle de Langmuir.

T (°C)	R ²	q _m (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)
25	0,960	2,183	0,226
35	0,978	2,202	0,778
45	0,968	1,79	0,223

Les valeurs des coefficients de corrélation trouvés sont tous supérieurs à 0.960, indiquant que le modèle de Langmuir ajuste très bien les résultats expérimentaux obtenus.

On constate que la capacité d'adsorption du marc de café est appréciable plus de 2 mg.g⁻¹ pour un déchet ménagé.

Modèle de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée repose sur l'équation empirique suivante.

.

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\text{Ln}Q_e = \text{Ln}k_f + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e$$

Le tracé des courbes Ln Q_e en fonction de Ln C_e est représenté sur les figures (22, 23 et 24), les constantes de l'isotherme d'adsorption K_f et 1/n sont regroupés dans le tableau.

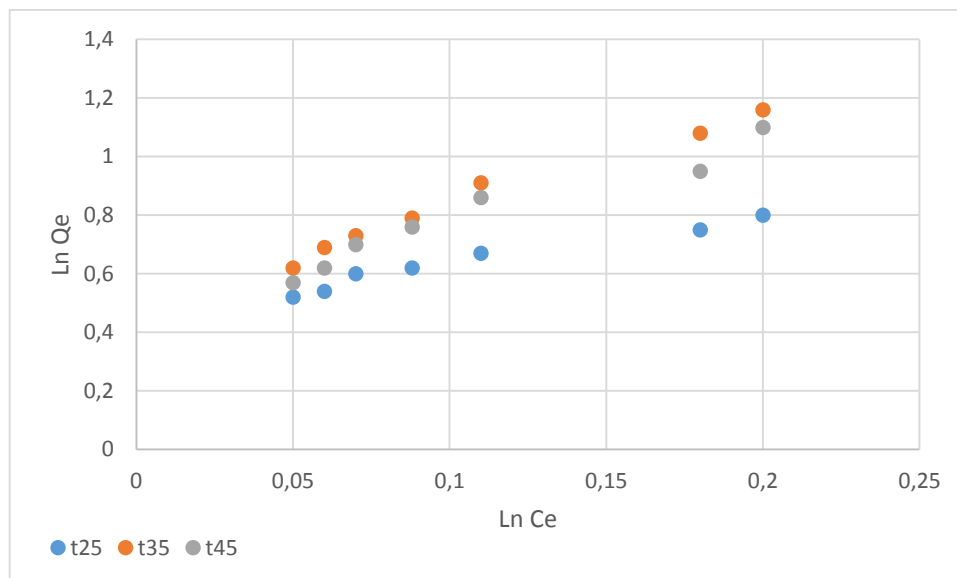


Figure 21: isotherme d'adsorption du phénol par le marc de café selon le modèle de Freundlich à 25°C,35°,45°

Tableau9 : paramètres d'isotherme d'adsorption à différentes températures du phénol par le marc de café selon le modèle de Freundlich.

T (°C)	R ²	n	K _f (mg.g ⁻¹)
25	0.989	3	0.729
35	0.964	3	0.602
45	0.982	3	0.511

D'après le tableau 9 les valeurs des coefficients de corrélation trouvés sont tous supérieurs ou égales à 0,96, indiquant que le modèle de Freundlich ajuste bien les résultats expérimentaux obtenus. De même que pour le modèle de Langmuir, les constantes déterminées reflètent que système adsorbant-adsorbé n'est très approprié en l'état, faible valeurs de K_f.

Conclusion :

D'après les résultats obtenus, la température n'a pas d'influence sur le temps d'équilibre d'adsorption par contre, elle influence la quantité de phénol adsorbé et une bonne adsorption se fait dans une température de 25 °.

La concentration de phénol n'a pas d'influence sur le temps d'équilibre mais sur la quantité d'adsorption, et une bonne adsorption est faite à une concentration de 90 mg/l.

Pour ce qui est de la cinétique d'adsorption, on a vu que notre cinétique est pseudo-

D'ordre 1 ce qui veut dire que notre adsorption est homogène et suit une loi de la première couche, et que le mécanisme d'adsorption est simple

Et pour ce qui est de l'isotherme on a vu que notre marc de café suit une isotherme de Langmuir qui veut dire que c'est une isotherme simple. Et la meilleure quantité adsorbée est faite avec la plus faible masse de marc de café avec une température de 25°.

En conclusion on peut remarquer que nos résultats sont moyens, mais cela sans procéder à une activation du marc de café.

En perspective et dans la suite d'améliorer les capacités d'adsorption de notre marc de café une activation est préconisée.

Annexes

Méthode d'analyse de phénols :

La détermination du phénol peut s'effectuer par application de nombreuses méthodes analytiques, la méthode la plus utilisée est le dosage *colorimétrique*.

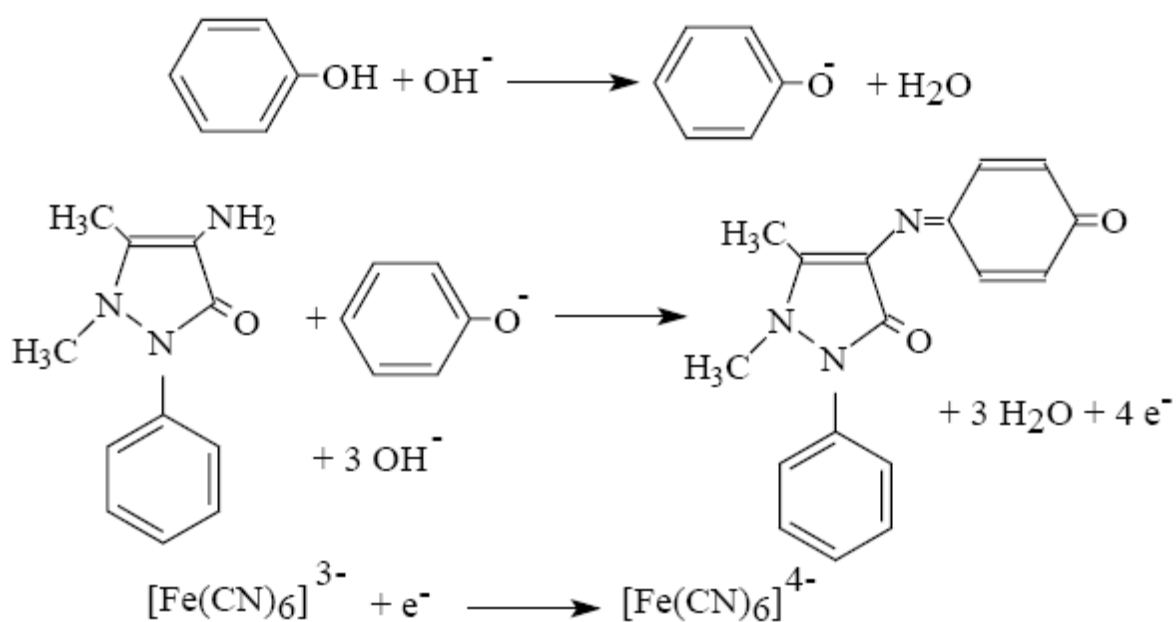
Méthode à l' amino-4-antipyrine

La méthode par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à l' amino-4antipyrine permet le dosage du phénol.

1. Principe :

Le phénol donne avec l' amino-4-antipyrine en milieu alcalin et en présence de ferricyanure de potassium un complexe de coloration rouge.

Il s'agit de la condensation en milieu basique de l'ion phénate sur la 4-amino antipyrine en présence d'un oxydant, l'hexacyanoferrate(III) de potassium (ferricyanure de potassium).



2. Réactifs :

Solution de ferricyanure de potassium :

-ferricyanure de potassium 8g

-eau permutée 100ml

Préparer cette solution chaque jour.

Solution d' amino-4-antipyrine :

-Ferricyanure de potassium 2g

-Eau permutée 100ml

Préparer cette solution chaque jour.

Solution tampon

-Prendre 57.2ml de la solution d'ammoniac (20% et D=0.91)

-Ajouter 6.76g de NH_4Cl

-Compléter la solution à 100ml

Solution mère étalon de phénol à 0.1g/L :

-Phénol 0.1g

-Eau permutée 1000ml.

3. Mode opératoire

Pour un volume de 100ml d'eau à analyser (faire une dilution en respectant la gamme de concentration appropriée à cette méthode d'analyse) :

-Ajouter 2ml de solution tampon ;

-Ajouter 2ml de 4-AAP, agité immédiatement ;

-Ajouter 2ml de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, agité ;

-Laisser la coloration se développer pendant 15mn ;

-Faire la lecture de la D.O. à 510nm au spectrophotomètre.

Cette méthode est valable pour des concentrations de 0.05 à 1mg/l.

La concentration inconnue en phénol peut donc être déterminée en mesurant la DO à 510 nm au spectrophotomètre UV/visible.

4. Courbe d'étalonnage du phénol

a- Courbe d'étalonnage à 270 nm

[phénol] (mg/L)	5	10	15	20	30	40	50	60	80	90
DO	0,072	0,125	0,216	0,297	0,45	0,601	0,75	0,85	1,367	1,464

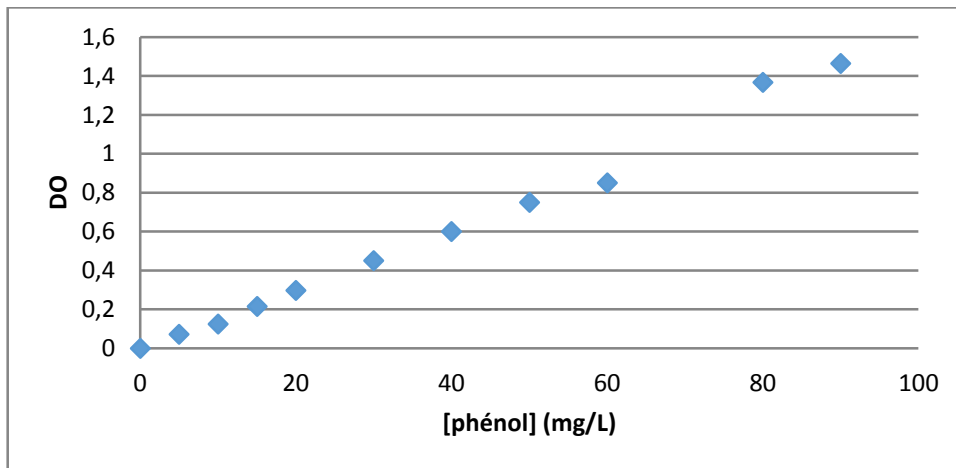


Figure 25 : Courbe d'étalonnage du phénol à 270 nm.

b- Courbe d'étalonnage à 510 nm

[phénol]	0.05	0.07	0.1	0.2	0.3	0.5	0.8	1.0
DO	0.008	0.014	0.016	0.026	0.046	0.073	0.114	0.142

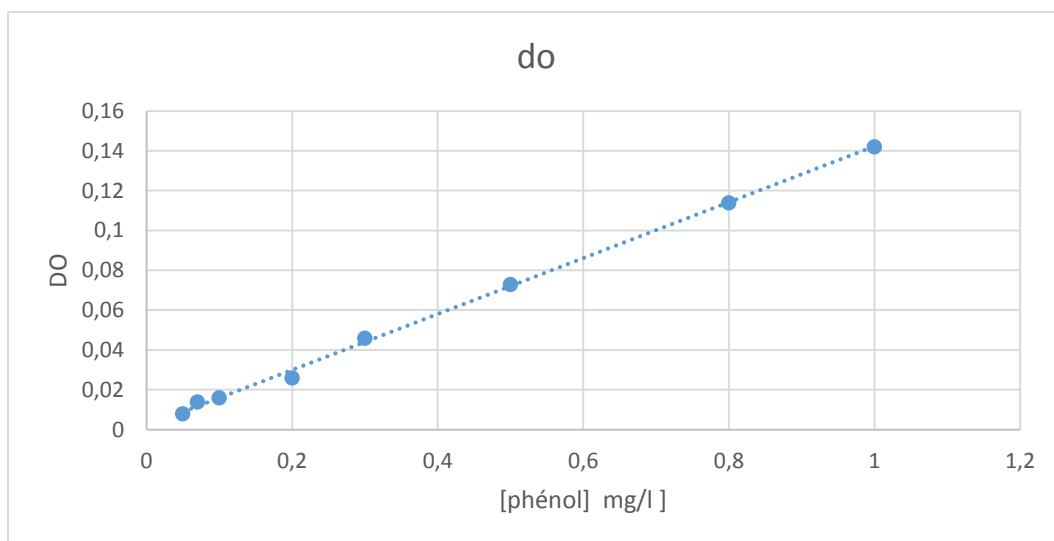


Figure 26 : Courbe d'étalonnage du phénol à 510 nm

Caractérisation du marc de café :

b- Caractérisation physico-chimique :

Taux d'humidité :

Il représente le rapport exprimé en pourcentage massique du poids d'eau contenu dans le matériau par rapport son poids à sec.

Il est déterminé de la manière suivante : 1g du marc de café (m_1) est séché dans une étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante (m_2).

Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$H\% = (m_1 - m_2) \cdot 100 / m_1$$

Masse volumique réelle :

Une quantité (m_1) de marc de café sec est mise dans un pycnomètre préalablement taré. Il est ensuite rempli de méthanol et repesé (m_2). La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol (ρ_m), permet de calculer la masse volumique réelle du marc de café (ρ_m).

$$V_m = m_2 / \rho_m \text{ avec } : V_c = V_T - V_m$$

Ou :

m_2 : masse de méthanol,

m_1 : masse totale (marc de café + méthanol),

V_t : volume total du pycnomètre,

V_m : volume du méthanol utilisé,

V_c : volume réel du marc de café.

Masse volumique apparente :

La méthode consiste à mettre une masse m_1 du marc de café dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Le volume occupé par cette masse est noté V_1 . Il est nécessaire de secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et d'éviter leur adhésion sur les parois de l'éprouvette. La masse volumique apparente (ρ_{app}) du marc de café s'obtient par la relation suivante :

$$\rho_{app}(\text{g.Cm}^{-3})=m_1/v_1$$

Volume poreux total :

Le volume poreux total V.P.T est déterminé à partir de la masse volumique apparente (ρ_{app}) du marc de café et de la masse volumique réelle ($\rho_{réelle}$) par la relation :

$$V.P.T (\text{cm}^3.\text{g}^{-1}) = (1/\rho_{app} - 1/\rho_{réelle})$$

Références bibliographiques :

[1] - [pichard, 2000; Rodier, 2009] : l'analyse de l'eau ; l'eau résiduaire, eau de mer
jean rodierbernardlegube, nicolemerlet, régise brunet .collection : technique et ingénierie,
dunod

2009, 9^{ème} édition

[2]- [casgrove et *al.*, 2000]: colloid science: principles, methods and applications.

[3]- [casgrove et *Al* 2000]: thorough introduction to colloid science for industrial
chemist, [Wikipedia, 2014].

[4]- [N.Hellal, 2013] : cours de biochimie, professeur à l'école nationale
polytechnique

[5]- [Pichard, 2005, basic chemical, wikipédia].

[6]- [Pichard, 2005].

[7]- [Pichard, 2005].

[8]- [Naib, 2006].

[9]- [H. Maiza (2000)], Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du
phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale
Supérieure Polytechnique, p. 3, 4.]

[10]- [A. Boucif (2009)] : Etude de la Co-adsorption de deux pesticides
(DiuronetMetribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire de magister, Ecole Nationale
Supérieure Polytechnique, p. 10.

* [M.O. Benabderrahmane (2006)] : Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus), Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 2.

*[I. Bounour (2000)] Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'Etat, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p.6.

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

[12]- [S. Arris. (200)] : Etude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p. 30.

[13]- [D. M. Nevskaja, A. Guerrero-Ruiz (2001)] Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons, Journal of Colloid and Interface Science vol. 234, p.316–321,

[14]- [W. L. Chou, C. T. Wang, K. Y. Huang, Y. C. Chang¹, C. M. Shu(2012)] : Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds, International Journal of Physical Sciences Vol. 7, No. 16, p. 2445 – 2454 .

[15]- [H. Maiza (2009)] : Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 3, 4.

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

[17]- [Singh et Al., 2004] book: Microarray analysis of the genome-wide response to iron deficiency and iron reconstitution in the cyanobacterium *Synechocystis* .
sp. PCC 6803. Plant Physiol 132: 1825-1839.

[18]-[Khezami et al., 2005] : Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials, Volume 123, Issues 1–3, 31 August 2005, Pages 223-231 Lotfi Khezami, Richard Capart

[19]- [Irinislimane, 2007] : thèse de doctorat : synthèse de nouveaux polymères dérivés de l'huile de tournesol et étude de leur biodégradabilité.

[21]- [Francis Rouessac, Annick Rouessac, (2004)] : Analyse chimique « méthodes et techniques instrumentales modernes », Cours et exercices corrigés, 6e édition,

[22]- [Errais, 2011].

[23]- [Irinislimane, 2007] : thèse de doctorat : synthèse de nouveaux polymères dérivés de l'huile de tournesol et étude de leur biodégradabilité.

Liste des tableaux

Tableau 1 : caractéristiques physico-chimiques du M.C.

Tableau 2 paramètres obtenus selon le modèle pseudo-ordre 1 à différentes températures.

Tableau 3 : paramètres obtenus selon le modèle pseudo-ordre 2 à différentes températures.

Tableau 4 : paramètres obtenus selon le modèle de diffusion intraparticulaire à différentes températures.

Tableau 5 : paramètres obtenus selon le modèle pseudo-ordre 1 à différentes concentrations.

Tableau 6 : paramètres obtenus selon le modèle à pseudo-ordre 2 différentes concentrations.

Tableau 7 : paramètres obtenus selon le modèle de diffusion intraparticulaire à différentes concentrations.

Tableau 8 : paramètres d'isotherme d'adsorption à différentes températures du phénol par le marc de café selon le modèle de Langmuir

Tableau 9 : paramètres d'isotherme d'adsorption à différentes températures du phénol par le marc de café selon le modèle de Freundlich.