

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Ecole Nationale Polytechnique**



Département du Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

## **Adsorption dynamique du phénol sur du marc du café**

Présenté par :

Souraya MEZOUARI

Présentée et soutenue publiquement le : 21/06/2017

### **Devant le jury :**

Président	Melle Jazia ARRAR,	MCA	ENP
Promoteur	Mr Abdelkader NAMANE,	MCA	ENP
Co-Promotrice	Melle Amira KHEMMARI,	Doctorante	ENP
Examineur	Melle Dalila HANK,	MCA	ENSA

ENP 2017



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Ecole Nationale Polytechnique**



Département du Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

**Adsorption dynamique du phénol sur du marc de café**

Présenté par :

Souraya MEZOUARI

Présentée et soutenue publiquement le : 21/06/2017

**Devant le jury :**

Président	Melle Jazia ARRAR,	MCA	ENP
Promoteur	Mr Abdelkader NAMANE,	MCA	ENP
Co-Promotrice	Melle Amira KHEMMARI,	Doctorante	ENP
Examineur	Melle Dalila HANK,	MCA	ENSA

ENP 2017

## **Dédicace**

A mes chers parents, pour leurs sacrifices et leurs encouragements,

A mes chère frères Mohammad et Saddak,

A ma chère sœur Imane,

A ma nièce Yasmine,

A mon beau-frère Abed Allah,

A toute ma famille,

A toutes mes amies, en particulier « Kawthar » et « Meriem » pour leurs compréhensions et leurs fidélités,

## **Remerciement**

Je remercie **DIEU** tout puissant qui m'a donnés le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur **A.E.K. NAMANE** et Melle **KHEMMARI Amira** pour leur disponibilité à toute épreuve, pour leur gentillesse et leur patience, pour leurs orientations et leurs remarques fructueuses. Tout mon respect et mon gratitude, merci.

Je remercie très sincèrement le président de jury et les membres de jury ayant acceptés d'évaluer ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues du groupe de Génie de l'Environnement.

Une attention toute particulière va aux membres du Département de Génie de l'Environnement pour l'aide technique et le travail administratif.

## ملخص

الهدف من هذا البحث هو دراسة الامتصاص الحيوي للفينول باستعمال نفايات القهوة. مختلف التجارب تنطوي على التدفق، تركيز السلطة وارتفاع السرير. باستغلال منحنيات الاختراق عن طريق تقنية منطقة النقل الجماعي يمكن وصف عامل التصفية.

وأخيرا، تم استخدام تطبيق تصميم مضروب  $2^3$  لتقييم النتائج.

**الكلمات الدالة:** الامتصاص الحيوي، نفايات القهوة، الفينول.

## Abstract:

The goal of this research is the study of the dynamic adsorption of phenol onto waste which is the coffee grounds. Various tests involving flow; concentration of flow and the height of the bed were made. The exploitation of the breakthrough curves by the technique of the Mass transfer zone, made it possible to characterize the filter.

Finally, the application of a factorial design  $2^3$  made it possible to evaluate the results obtained.

**Key words:** Dynamic adsorption, coffee grounds, phenol

## Résumé :

L'objectif de cette recherche est l'étude de l'adsorption dynamique du phénol sur un déchet qui est le marc de café. Différents tests impliquant le débit ; La concentration de l'alimentation et la hauteur du lit. L'exploitation des courbes de percée par la technique de la zone de transfert de masse a permis de caractériser le filtre.

Enfin, l'application d'un plan factoriel  $2^3$  a permis d'évaluer les résultats obtenus.

**Mots clés :** adsorption dynamique, marc du café, phénol.

## TABLES DES MATIERES

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Nomenclature	
Introduction générale.....	11

### Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1 Généralités sur le phénol.....	14
1.1.1. Introduction.....	15
1.1.2. Historique.....	15
1.1.3. Propriétés du phénol.....	15
1.1.4. Effet du phénol.....	16
1.1.5. Normes de rejet de phénol.....	16
1.1.6. Traitement des eaux polluées par le phénol.....	16
1.2. Marc de café.....	18
1.2.1. Propriétés du marc de café.....	18
1.2.1.1 Propriétés physiques du marc de café.....	18
1.2.1.2 Propriétés chimiques du marc de café.....	18
1.2.2. Les utilisations possibles du marc de café.....	18
1.3 Généralité sur l'adsorption.....	20
1.3.2. Types d'adsorption.....	20
Méthode de la zone de transfert de matière.....	20
Courbes de percée.....	20
1.4. Plan d'expérience.....	22

### Chapitre 2 : Méthodologie

2.1. Préparation des solutions étalons.....	35
2.2. Préparation du marc de café.....	35
2.3. Préparation de la solution de phénol.....	36
2.4. Dispositif expérimental.....	36

### Chapitre 3 : Résultats & Discussions

3.1 Adsorption dynamique sur du marc de café.....	39
3.1.1 Influence de la hauteur du lit.....	40
3.1.2 Influence de la concentration initiale.....	40
3.1.3 Influence du débit d'alimentation.....	41

3.2 Etude de l'effet des paramètres d'activation par plan factoriel.....	54
Conclusion générale.....	58
Bibliographie.....	60
Annexes.....	64



## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1-1</b> : Propriétés physicochimiques du phénol.....	13
<b>Tableau 1-2</b> : Composition élémentaire du marc de café.....	17
<b>Tableau 1-3</b> : Plan d'expériences et résultats expérimentaux.....	25
<b>Tableau 3-1</b> : Récapitulatif des différents calculs.....	34
<b>Tableau 3-2</b> : Récapitulatif des différents calculs.....	35
<b>Tableau 3-3</b> : Récapitulatif des différents calculs.....	36
<b>Tableau 3-4</b> : les niveaux faibles et élevés pour les paramètres étudiés.....	47
<b>Tableau 3-5</b> : tableau récapitulatif des essais du plan d'expérience .....	48
<b>Tableau 3-6</b> : Paramètres statistiques résultat du modèle.....	48

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1-1:</b> Courbe de percée pour un lit fixe.....	21
<b>Figure 2-1 :</b> dispositif expérimental de l'adsorption en dynamique.....	30
<b>Figure 3-1 :</b> courbe de percée pour différentes hauteurs du lit.....	33
<b>Figure 3-2 :</b> courbes de percée pour différentes concentrations initiales.....	34
<b>Figure 3-3 :</b> Courbes de percée pour différents débits d'alimentation.....	36
<b>Figure 3-4 :</b> Variation du temps de percée et de saturation en fonction des différents paramètres opératoires.....	38
<b>Figure 3-5 :</b> Variation du volume de percée et de saturation en fonction des différents paramètres opératoires.....	39
<b>Figure 3-6 :</b> variation de la quantité éliminée par le lit en fonction des différents paramètres opératoires.....	40
<b>Figure 3-7 :</b> variation de la quantité éliminée par le marc du café en fonction des différents paramètres opératoires.....	41
<b>Figure 3-8 :</b> variation de la capacité fractionnaire en fonction des différents paramètres opératoires.....	42
<b>Figure 3-9 :</b> variation de la hauteur de ZTM en fonction des différents paramètres opératoires.....	43
<b>Figure 3-10 :</b> variation du nombre d'unité de transfert en fonction des différents paramètres opératoires.....	44
<b>Figure 3-11 :</b> variation de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction des différents paramètres.....	45

## NOMENCLATURE

**C** : concentration instantanée de soluté (mg/l).

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale de soluté (mg/l).

**d<sub>app</sub>** : densité apparente (g/cm<sup>3</sup>)

**d<sub>réelle</sub>** : densité réelle (g/cm<sup>3</sup>)

**F** : capacité fractionnaire

**H<sub>L</sub>** : Hauteur du lit (cm)

**H<sub>Z</sub>** : hauteur de la zone de transfert de matière (cm)

**k** : le nombre de facteurs pour un plan d'expériences

**m** : masse d'adsorbant (g)

**m<sub>m.c</sub>** : masse du marc du café (g)

**N** : Le nombre d'essais pour un plan d'expériences factoriel.

**N<sub>Z</sub>** : Nombre d'unité de transfert (NUT)

**POA** : procédé d'oxydation avancé

**Q** : débit volumique (ml/mn)

**Q<sub>p/m</sub>** : La capacité d'élimination de l'adsorbant au temps de percée (mg/g)

**Q<sub>s/m</sub>** : La capacité d'élimination de l'adsorbant au point de saturation (mg/g)

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de détermination

**t<sub>p</sub>** : temps de fonctionnement au point de percée (mn)

**t<sub>s</sub>** : temps de fonctionnement au point de saturation (mn)

**U<sub>Z</sub>** : vitesse de déplacement de la ZTM (cm/mn)

**V** : Volume (ml)

**V<sub>p</sub>** : Volume épuré au point de percée (ml)

**V.P.T** : volume poreux total (cm<sup>3</sup>/g)

**V<sub>s</sub>** : Volume épuré au point de saturation (ml)

# **Introduction générale**

**Introduction générale :**

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites (**GUIVARACH, 2004**). Pour cela la protection de l'eau est devenue une préoccupation majeure de notre société.

Les sociétés mondiales consomment des quantités d'eau très importantes, pour un usage domestique ou industriel et l'utilisation de cette eau entraîne sa contamination par divers éléments (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est encore souvent rejetée dans le milieu naturel sans traitement.

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, des pesticides, du textile, du papier et même dans l'industrie pharmaceutique et beaucoup d'autres (**GACI & LAIDLI, 2012**).

Comme méthodes d'élimination ou de transformation de ces polluants, l'adsorption semblerait être une méthode de choix. Les charbons actifs sont parmi les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des effluents toxiques (**BOULAAJOU, 2013**). Cependant, en raison de leurs coûts de production élevés, il existe actuellement une grande variété des études sur le développement d'adsorbants peu coûteux utilisant des déchets de matériaux carbonés.

Plusieurs études ont axé sur l'application de tels matériaux comme adsorbants sans ou avec un traitement minimal (lavage, séchage, broyage), réduisant les coûts de production non seulement en utilisant une matière première bon marché mais aussi en supprimant les coûts énergétiques associés aux traitements d'activation. (**FRANCA, OLIVEIRA.S, & E, 2009**).

Dans cette étude on a choisi le marc du café comme adsorbant, pour le traitement des effluents phénoliques. Déchet dont la valorisation peut être bénéfique pour l'environnement.

Cette étude se présente sous forme de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique relative au phénol, au marc du café, au phénomène d'adsorption et notamment l'adsorption dynamique et en fin, une étude sur le plan d'expérience.

- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le matériel utilisé et la méthodologie du travail.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

**Chapitre 1**  
**Etude bibliographique**

## **1.1 Généralités sur le phénol**



**1.1.1. Introduction :**

Le phénol et ses composés dérivés ont reçu une attention considérable des écologistes, en raison de leurs effets indésirables dans le milieu aquatique. Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels, on le trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries (GIRISH & MURTY, 2012).

**1.1.2. Historique :**

En 1650, **Johann Rudolf Glauber**, un scientifique allemand découvrit le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille.

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. Plus tard il est devenu un objet de nombreuses études et plusieurs applications. Il intervient dans plusieurs procédés de fabrication de divers composés: sous-produit de raffinage de pétrole, produits pharmaceutiques, colorants,...etc (RAPPOPORT, 2003).

**1.1.3. Propriétés du phénol**

Le phénol est un solide incolore cristallisé sous forme d'aiguilles dans les conditions ambiantes habituelles. Sa formule chimique est la suivante :  $C_6H_6O$ . En plus, il a une odeur âcre et douceâtre. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité le phénol s'oxyde et il prend une couleur rose, puis rouge (BALASKA, 2015).

**Tableau 1-1 : Propriétés physicochimiques du phénol (INRS, 2008)**

Formule brute	$C_6H_6O$
Masse molaire (g/mol)	94,11
Densité liquide	1,049
Densité solide	1,071
pKa à 25°C	9,92
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	41

**1.1.4. Effet du phénol**

Le phénol est un produit dangereux pour tous les organismes vivants :

- **l'homme :**

Le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition. Le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale sont les principaux sites de métabolisation du phénol. Ce polluant est essentiellement éliminé par voie urinaire (**L. YUCEF & S.ACHOUR, 2004**).

- **Sur l'animal :**

Le phénol réduit l'activité enzymatique, des concentrations variant de 5 à 25 mg sont mortelles pour les poissons (**F.BOUAZZA, 2012**).

- **Effet sur l'environnement :**

-Il peut causer de graves brûlures et ses vapeurs sont toxiques.

-En doses toxiques, il provoque chez les poissons des états d'excitations de courtes durées suivies de pertes d'équilibre. (**HANK, 2005**).

**1.1.5. Normes de rejet de phénol :**

Les vapeurs sont également toxiques. La valeur limite de la concentration admissible dans l'air est fixée pour la France à 0,0002 mg.L<sup>-1</sup>.

Les normes algériennes suivent en général celles de la réglementation française.

L'Organisation mondiale de la Santé a donc limité la concentration du phénol dans l'eau potable à 0,001 mg.L<sup>-1</sup> (**BARRIOS, et al., 2006**).

**1.1.6. Traitement des eaux polluées par le phénol :**

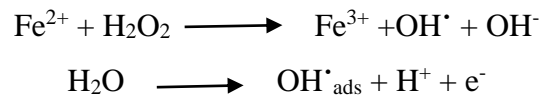
Plusieurs sociétés environnementales considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs à faible concentration pour les organismes et sont des polluants dangereux en raison de leurs effets nocifs potentiels pour la santé humaine.

Actuellement les effluents aqueux contenant du phénol, peuvent être traités par deux types de procédés. Au cours du traitement, le phénol peut être détruit, ou récupéré (**EHTASH, 2011**).

**a. Traitement chimique :**

Les effluents chargés en phénols peuvent être traités par les procédés d'oxydation avancée (POA) ou des procédés électrochimiques.

L'avantage dans les procédés d'oxydation avancée (POA) est d'utiliser un oxydant non toxique comme le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , alors que l'oxydation anodique de même génère autrement des radicaux libres. Respectivement les réactions sont :



La première réaction a lieu en milieu homogène en présence d'un catalyseur dans le but d'améliorer le processus d'oxydation (KUSIC, et al., 2006).

Dans la seconde, les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel réagissent avec les composés organiques. (GACI & LAIDLI, 2012).

**b. Traitement physique :****- L'extraction liquide-liquide :**

L'extraction liquide-liquide, appelée aussi extraction par solvant est une méthode physico-chimique de séparation de composés ou d'éléments chimiques.

Cette technique, peu pratiquée, trouve une application dans l'épuration de rejets particulièrement concentrés en composés phénoliques (TEIXEIRA, 2004).

**-L'adsorption :**

L'adsorption est définie comme étant la fixation de molécules de gaz ou de liquide sur une surface de solide. Elle comporte de nombreuses applications industrielles ; ainsi, l'élimination des phénols par adsorption a été utilisée sur nombreux matériaux naturels et synthétiques. Les charbons actifs sont parmi les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des effluents toxiques (N.NAIB, 2006).

**c. Traitement biologique :**

La purification des eaux polluées par voie biologique est une des méthodes alternatives les plus utilisées. Elle consiste à utiliser de la matière vivante telle que des microorganismes qui existent naturellement dans le milieu, des cellules animales et végétales (**PERRIN & SCHARFF, 1993**).

## **1.2. Marc de café**

### 1.2.1. Propriétés du marc de café

Le marc du café possède plusieurs propriétés, soit physiques, chimiques

#### 1.2.1.1. Propriétés physiques du marc de café

Le marc du café possède un haut taux d'humidité variant entre 55 et 80 %.

Le diamètre des grains de marc de café séchés varie entre 50 et 100  $\mu\text{m}$  pour le marc de café commercial. En général, la porosité du marc de café est de 0,63, Enfin, la surface des grains est de charge négative (K.SHEN & M.A.GONDAL, 2013).

#### 1.2.1.2. Propriétés chimiques du marc de café

Le carbone est l'élément majoritaire du marc de café. Le tableau 1-2 présente la composition élémentaire du marc de café.

**Tableau 1-2 : Composition élémentaire du marc de café (K.SHEN & M.A.GONDAL, 2013)**

Éléments	Quantités
Carbone (C)	49,7 %
Azote (N)	2,3 %
Glucides	45,3 %
Lipides	9,3-16,2 %
Protéines	14 %
Minéraux	6800 mg/kg de matière sèche

### 1.2.2. Les utilisations possibles du marc de café

La variété de matériaux présents dans le marc de café, laisse entrevoir de nombreuses possibilités de valorisation et d'utilisation. Parmi celles-ci se retrouvent les productions d'éthanol, de biodiesel, de combustibles pour les fours industriels et de granules de combustion pour les fours résidentiels. Le marc de café peut aussi être utilisé comme substrat pour la culture de micro-organismes, comme compost, peut être utilisé dans l'industrie alimentaire, dans la production de biomatériaux, dans la production de charbon actif, dans le traitement des eaux usées des industries et de l'eau potable, etc. (CARASSOU, 2015)

Toutes ces voies sont des opportunités pour le développement de nouvelles entreprises et le développement de nouvelles expertises. Par conséquent, le marc de café représente une avenue pour favoriser la croissance économique (CARASSOU, 2015).

## **1.3 Généralité sur l'adsorption**



### 1.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. (ETTLILI, 2008).

### 1.3.2. Types d'adsorption :

Selon les catégories des forces attractives, et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

➤ **Adsorption physique (ou physisorption)**

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 Van 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 (M. Kaustubha, D. Das, & BISWASOU., 2005).

➤ **Adsorption chimique (ou chimisorption)**

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 100 et 400 kJ.mol<sup>-1</sup>). De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif) (LEMAIRE, 2004).

### 1.3.3. Adsorption dynamique

Dans l'adsorption dynamique l'adsorbant est en contact avec un effluent de concentration connue circulant à travers une colonne en lit fixe.

#### **-Description de la colonne**

L'adsorbant est disposé sous forme de couche dans une colonne cylindrique dont le diamètre peut être de plusieurs mètres. La couche d'adsorbant, appelée " lit fixe ", a une hauteur généralement de 1 à 2 m. La colonne comprend une grille à sa partie inférieure qui est le support de l'adsorbant (TRIBOULET, 2016).

#### 1.3.4.1. Méthode de la zone de transfert de matière :

Ce concept a été développé par Michaels pour l'échange d'ions et plus tard adapté par Lukchis pour l'adsorption.

Il a été remarqué que durant le processus d'adsorption, ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène d'adsorption, mais seulement une partie de ce dernier, dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 80% de l'échange de soluté entre les phases mobile et fixe.

Cette portion de lit nommée « Zone de Transfert de Matière » se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation.

L'étude des phénomènes de transfert a permis de distinguer trois phases dans le lit adsorbant :

- Une zone d'adsorbant saturée en équilibre avec la phase mobile.
- Une zone de transfert de matière (Z.T.M) où a lieu le phénomène d'adsorption.
- Une zone d'adsorption « vierge » non encore utilisée (**HANK, 2005**)

#### 1.3.4.2. Courbes de percée :

L'examen d'une courbe de percée se base sur :

- ❖ Le temps de percée  $t_p$ , qui correspond au temps à partir duquel la concentration de sortie atteint la limite fixée par l'utilisateur ; le lit est alors partiellement saturé.
- ❖ Le temps de saturation  $t_s$ , ou on estime que le lit est saturé (**KROU, 2010**).

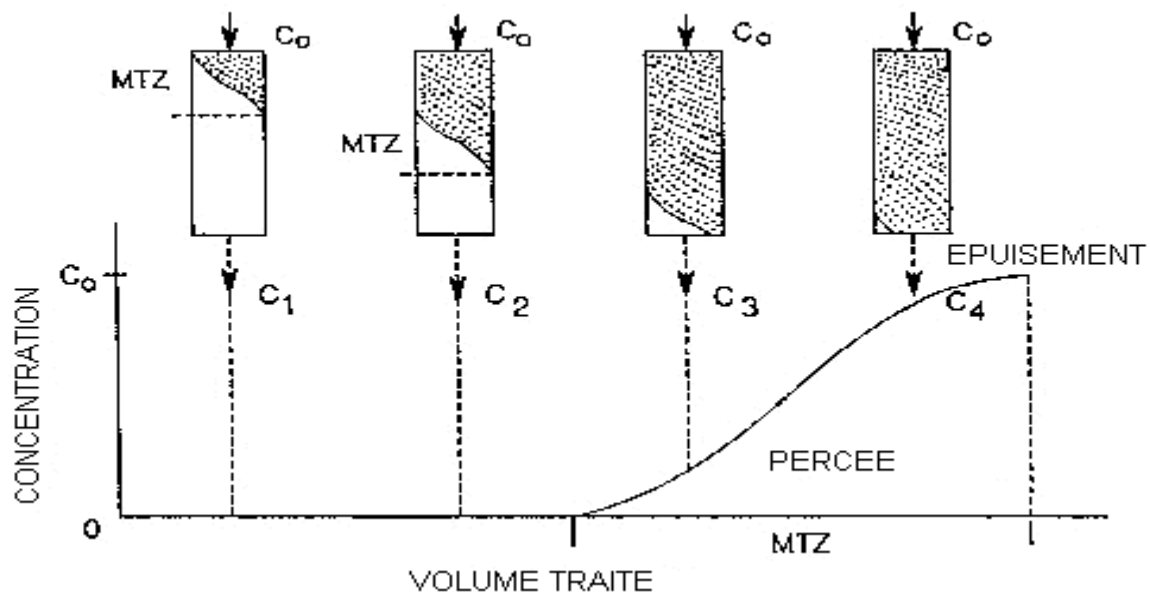


Figure 1-1: Courbe de perçage pour un lit fixe (Lenntech, 2017)

**-La capacité fractionnaire (F) :**

Elle détermine l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Notée F elle est définie comme étant la quantité d'adsorbant qui participe réellement au phénomène d'adsorption par rapport à la quantité totale d'adsorbant. En se basant sur la phase liquide on la définit comme le rapport entre la quantité de soluté réellement éliminée par rapport à la quantité maximale susceptible théoriquement d'être éliminée.

La capacité fractionnaire est donnée par le rapport :

$$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{C_0 (V_s - V_p)} \tag{1}$$

$V_p$  : volume épuré au point de percée (ml) ( $V_p = Q \cdot t_p$ )

$V_s$  : Volume épuré au point de saturation (ml) ( $V_s = Q \cdot t_s$ )

$C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/l).

$C$  : concentration instantanée de soluté (mg/l).

**-La hauteur de la Z.T.M (H<sub>Z</sub>):**

Elle est communément appelée la zone des opérations, c'est dans cette portion du lit que pratiquement se déroule la majeure partie du phénomène.

La hauteur de la Z.T.M est calculée comme suit :

$$H_Z = \frac{(V_S - V_p)}{V_p + F(V_S - V_p)} \cdot H_L \quad (2)$$

H<sub>L</sub> : est la hauteur du lit (cm).

V<sub>p</sub> : Volume épuré au point de percée (ml) (V<sub>p</sub> = Q.tp)

V<sub>s</sub> : Volume épuré au point de saturation (ml) (V<sub>s</sub> = Q.ts)

**-Vitesse de déplacement de la ZTM (U<sub>Z</sub>)**

Elle est directement liée à la profondeur de la ZTM. Elle est donnée par :

$$U_Z = \frac{H_L}{t_p + F.(t_s - t_p)} \quad (3)$$

**- Nombre d'unité de transfert (N<sub>Z</sub>)**

$$N_Z = \frac{H_L}{H_Z} = \frac{V_p + F(V_S - V_p)}{(V_S - V_p)} \quad (4)$$

**-La capacité d'élimination de l'adsorbant au temps de percée (Q<sub>p</sub>/m) :**

Elle mesure la quantité de soluté éliminée jusqu'au temps de percée par unité de masse d'adsorbant.

Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q_{P/m} = \frac{\int_0^{V_P} (C_0 - C) dV}{m} \quad (5)$$

C<sub>0</sub> : concentration initiale de soluté (mg/l).

C : concentration instantanée de soluté (mg/l).

V<sub>p</sub> : le volume d'effluent collecté au point de percée (ml) (V<sub>p</sub> = Q.tp)

m : masse de l'adsorbant (g).

**-La capacité d'élimination de l'adsorbant au point de saturation ( $Q_s/m$ ) :**

Elle mesure la quantité de soluté éliminée jusqu'au temps de saturation par unité de masse d'adsorbant.

Elle est exprimée par la relation suivante :

$$Q_{S/m} = \frac{\int_0^{V_s} (C_0 - C) dV}{m} \quad (6)$$

$C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/l).

$C$  : concentration instantanée de soluté (mg/l).

$V_s$  : le volume d'effluent collecté au point de saturation (ml) ( $V_s = Q \cdot t_s$ )

$m$  : masse de l'adsorbant (g) (**LUKCHIS, 1973**).

## **1.4 Plan d'expérience**

### 1.3.4. INTRODUCTION

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt,  $y$ , et des variables,  $x_i$ . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :  $y = f(x_i)$  (7)

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse (GEORGE, et al., 2005).

Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier. (TRIBOULET, 2008)

### 1.3.5. Vocabulaire de base des plans d'expérience

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs.

Parmi les facteurs on distinguera :

- **les facteurs contrôlables** qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau ...)
- **les facteurs non contrôlables** qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- **les facteurs d'entrée** dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...)

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée. Un facteur est une grandeur le plus souvent mesurable.

- **La réponse** est la grandeur mesurée à chaque essai; le plan vise à déterminer quels facteurs l'influencent ou quelle est son évolution en fonction de ceux-ci. (TRIBOULET, 2008)

**1.3.6. Méthode de plan factoriel**

Un plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essais N se calcule d'après la formule suivante :  $N = 2^k$  où k est le nombre de facteurs (GOUPY, 2001).

**-Choix d'un modèle**

Les plans d'expériences dits factoriels utilisent tous le modèle mathématique suivant qui relie la réponse y aux facteurs  $x_1, x_2, \dots, x_i \dots x_n$ . Ce modèle théorique est postulé a priori. Il s'agit d'un modèle polynomial. Où  $a_0, a_1 \dots a_n$  sont les coefficients du polynôme.

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n + \sum_{i,j=1}^n \text{ }_{i \neq j} a_{ij}X_iX_j + \sum_{i,j,k=1}^n \text{ }_{i \neq j \neq k} a_{ijk}X_iX_jX_k \quad (8)$$

Où  $a_0, a_1 \dots$  sont les coefficients du polynôme.

Les termes produits de type par exemple  $a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j$  correspondent aux interactions. (TRIBOULET, 2008).

**-Présentation des résultats d'essais**

A chaque essai, l'expérimentateur mesure la réponse qu'il a choisie. Par exemple, la réponse de l'essai n° 1 est  $y_1$ . Celle de l'essai n° 2 est  $y_2$ , et ainsi de suite. Ces réponses sont indiquées en face chaque essai et sont rassemblées dans la colonne «Réponse» (Tableau 1-3) (GOUPY, 2001).

Par exemple pour le plan  $2^2$  on a 4 essais :

**Tableau 1-3 : Plan d'expériences et résultats expérimentaux**

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	Réponse
1	-1	-1	$y_1$
2	+1	-1	$y_2$
3	-1	+1	$y_3$
4	+1	+1	$y_4$



**-Calcul des coefficients du modèle**

Dans un plan factoriel de N essais, les coefficients  $a_i$  peuvent être calculés par une formule de type : (TRIBOULET, 2008)

$$a_i = \frac{\sum_{j=1}^N Y_j}{N} \quad (9)$$

**1.3.7. Tests de significativité des effets et validation du modèle****1.3.7.1. Qualité d'ajustement des résultats**

La qualité des résultats est évaluée à partir du coefficient de détermination et le coefficient de détermination ajustée.

**-Coefficient de détermination**

Le coefficient de détermination est utilisée pour comparer plusieurs modèles (en choisissant le modèle avec le  $R^2$  le plus grand,  $0 < R^2 < 1$ ), il va conduire à choisir le modèle complet, qui colle le plus aux données.

Ce coefficient est donné par la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (10)$$

Avec :  $y_i$  les valeurs de mesures,  $\hat{y}$  les valeurs prédites et  $\bar{y}$  la valeur moyennes des mesures.

– Si  $R^2 = 1$ , le modèle explique tout, les points de l'échantillon sont parfaitement alignés sur la droite des moindres carrés ;

– Si  $R^2 = 0$ , cela veut dire que  $\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 = 0$ , donc  $y_i = \hat{y}$  pour tout  $i$  (GUYADER, 2013).

**-Coefficient de détermination  $R^2$  ajusté :**

Ce coefficient ajusté permet de tenir compte du nombre de degrés de liberté du problème. (MARIA, 2006)

$$R_{ajusté}^2 = 1 - \frac{(n-1)(1-R^2)}{(n-p)} \quad (11)$$

Avec :

$n$  : le nombre d'expériences réalisées.

$p$  : le nombre des coefficients du modèle.

### -Test de signification des effets du modèle (Test de Student)

On appelle **effets** les coefficients des facteurs et ceux des interactions dans l'écriture du modèle. Les calculs statistiques qui permettent de savoir si les effets sont significatifs, de calculer les intervalles de confiance ou de valider la linéarité du modèle font intervenir d'une part les résidus  $e_i$ , c'est-à-dire la différence entre la valeur expérimentale et la valeur prédite par le modèle et, d'autre part un estimateur sans biais de la variance commune des résidus. Cet estimateur est donné par :

$$S^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n e_i^2 \quad (12)$$

Où

$n$  : est le nombre d'expériences réalisées

$p$  : le nombre de coefficients du modèle

$e_i$  : les résidus.

Dans ces conditions, on peut montrer que tous les effets ont la même variance donnée par (TRIBOULET, 2016) :

$$S_i^2 = \frac{S^2}{n} \quad (13)$$

Pour effectuer l'évaluation statistique de la significativité des coefficients  $a_i$  on utilise le test de **Student** :

Si :  $t_i > t_c$ , alors le coefficient est significatif, sinon il est rejeté du modèle.

Le coefficient de Student est calculé par la relation suivante :

$$t_i = \frac{|a_i|}{S_i}, \quad i = \overline{1, n} \quad (14)$$

Avec :  $t_i$  est le coefficient de Student calculé,  $t_c$  est le coefficient de Student critique

La valeur de  $t_c$  est déterminé par une lecture sur la table de Student à  $(n - p)$  degrés de liberté et avec un seuil de confiance donnée (**RNC, 2013**).

L'intervalle de confiance de tout coefficient est alors :

$$a_i \pm t_{crit} * \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (15)$$

Pour effectuer le calcul des coefficients et les calculs statistiques qui permettent d'évaluer la qualité du modèle mathématique, il est préférable d'utiliser un logiciel adapté **JMP8**

# **Chapitre 2**

## **Méthodologie**

**Méthodologie :****2.1. Préparation des solutions étalons :**

Afin de déterminer les concentrations résiduelles ultérieures des solutions, une courbe d'étalonnage est établie. Pour cela on prépare des solutions de phénol à différentes concentrations (0,05 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 mg/l) et on lit leurs absorbances à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 510 nm. (**Voir annexe 2**).

**2.2. Préparation du marc du café :**

La valorisation de marc de café comme adsorbant n'est pas direct, elle est précédée par une simple modification, en subissant les opérations suivantes : un tamisage pour le choix de la granulométrie désirée (0,8 – 1 mm) ; une purification en le faisant bouillir dans de l'eau distillée et enfin un séchage en étuve à 105°C.

**2.3. Préparation de la solution de phénol :**

Nous avons préparé des solutions mères de phénol de concentrations molaires de (100 ; 300 ; 500 mg/L), ces préparations ont été obtenues respectivement par la dissolution des masses de (0,1 ; 0,3 ; 0,5g) de phénol dans 1L d'eau distillée

#### 2.4. Dispositif expérimental :

Pour l'étude dynamique on a utilisé le dispositif suivant :

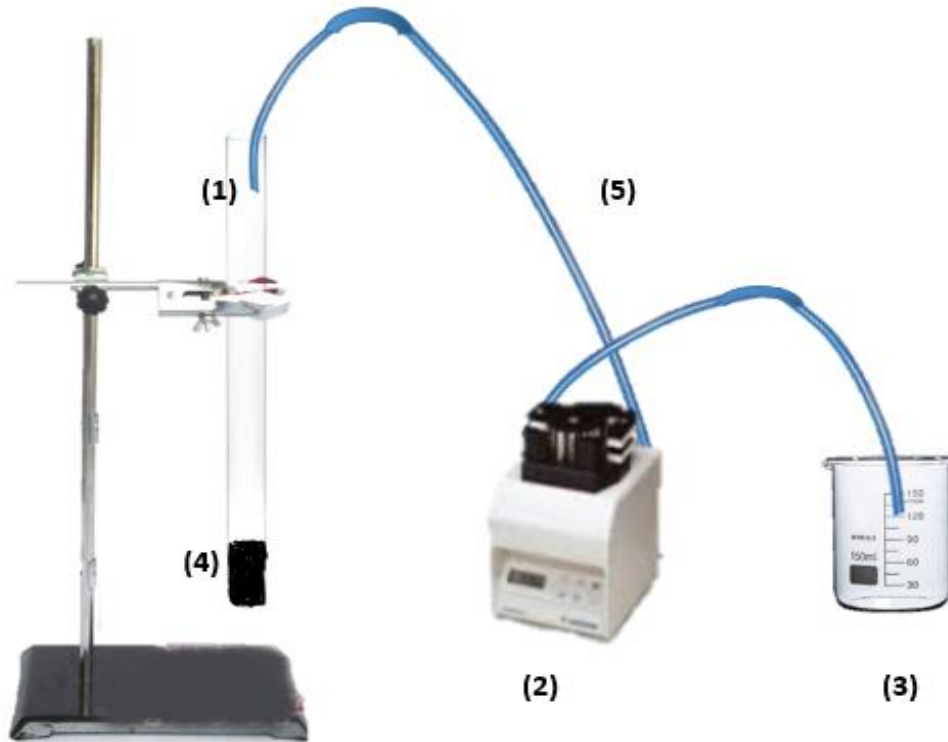


Figure 2-1 : dispositif expérimental

- (1) : colonne en verre.
- (2) : Pompe péristaltique.
- (3) : solution à traiter.
- (4) : marc du café.
- (5) : système d'alimentation.

### 2.5. Préparation de la colonne :

La colonne utilisée est un tube en verre de 2,5 cm de diamètre intérieur et de 40 cm de longueur.

Une fois la colonne est rincée à l'eau distillée, on la remplit avec une certaine masse connue de marc de café.

L'alimentation en solution se fait à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit précis.

Après la fixation des paramètres opératoires (débit d'alimentation, la hauteur du lit et la concentration de solution), la pompe est mise en marche.

Il s'agit dans cette partie d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur les paramètres qui caractérisent la zone de transfert de matière :  $F$ ,  $H_z$ ,  $U_z$ .

Pour étudier l'influence de chaque paramètre, on le fait varier en maintenant les autres paramètres fixes.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- ❖ La concentration de la solution : 100 mg/l, 300 mg/l, 500 mg/l
- ❖ Débit : 5 ml/mn ; 7,5 ml/mn ; 10 ml/mn
- ❖ La hauteur du lit :
  - $H = 5 \text{ cm}$      $\longrightarrow$     masse du marc du café = 10 g
  - $H = 7,5 \text{ cm}$      $\longrightarrow$     masse du marc du café = 15 g
  - $H = 10 \text{ cm}$      $\longrightarrow$     masse du marc du café = 20 g
- ❖ L'expérience est réalisée à température ambiante.

### 2.6. Dosage de phénol (méthode de la 4-aminoantipyrine)

Le liquide traité est récupéré périodiquement à la sortie de la colonne, chaque prélèvement va être dilué à l'aide d'une fiole jaugée de 100 ml, et ensuite dosé par la méthode colorimétrique avec l'amino-4-antipyrine (**Voir annexe 1**).

L'analyse se fait à l'aide d'un Spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 510 nm.

# **Chapitre 3**

## **Résultats & Discussions**



Dans le but d'étudier l'influence des variables opératoires sur les paramètres qui caractérisent la zone de transfert de matière :  $F$ ,  $H_z$ ,  $U_z$ ,  $N_z$ , nous avons suivi l'évolution de la concentration du phénol au cours de l'adsorption en fonction du temps, cette dernière nous a permis d'obtenir les courbes de percée représentée graphiquement et de déterminer certaines caractéristiques du lit :

- Les temps de percée  $t_p$  et de saturation  $t_s$  correspondant à des concentrations de percée et de saturation respectivement.
- Les volumes de percée  $V_p$  et de saturation  $V_s$ .

A partir des équations développées dans le cadre de la technique de calcul de la Zone de Transfert de Matière (**voir Chapitre 1 : étude bibliographique**), nous avons calculé les différents paramètres suivants :

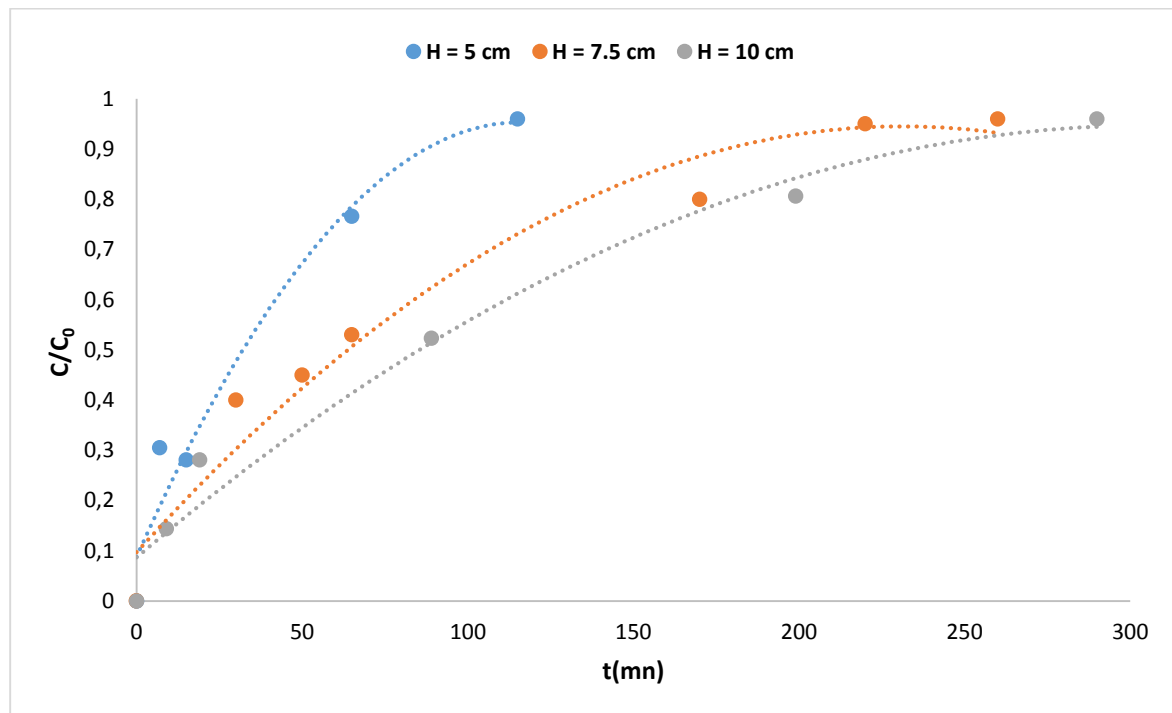
- La quantité éliminée par le lit  $Q_L$  (mg)
- La quantité éliminée par le marc du café  $Q_L/m$  (mg/g)
- La capacité fractionnaire  $F$
- La hauteur de la Z.T.M (pour l'adsorption).
- Nombre d'unité de transfert ( $N_z$ )
- Vitesse de déplacement de la ZTM ( $U_z$ ) (cm/mn)

### 3.1 adsorption dynamique sur du marc de café

#### 3.1.1 Influence de la hauteur du lit :

Nous avons étudié l'adsorption dynamique du phénol dans un lit fixe pour trois hauteurs différentes ( $H = 5\text{cm}$ ,  $H = 7,5\text{cm}$  et  $H = 10\text{cm}$ ) en maintenant le débit et la concentration fixes ( $Q = 5\text{ ml/mn}$  et  $C = 500\text{ mg/l}$ ).

Les différents résultats sont représentés graphiquement ci-dessous.



**Figure 3-1 : courbe de percée pour différentes hauteurs du lit**

$$Q = 5\text{ ml/mn}, C = 500\text{ mg/l}$$

D'après la figure 3-1, nous remarquons que les temps de percée et de saturation augmentent en fonction de la hauteur du lit.

A partir des courbes de percée, nous avons calculé les paramètres propres de la zone de transfert de matière ( $F$ ,  $H_Z$ ,  $U_Z$ ,  $N_Z$ ), ainsi que les paramètres déductibles des courbes de percée ( $Q_L$ ,  $Q_L/m$ ).

L'ensemble des résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

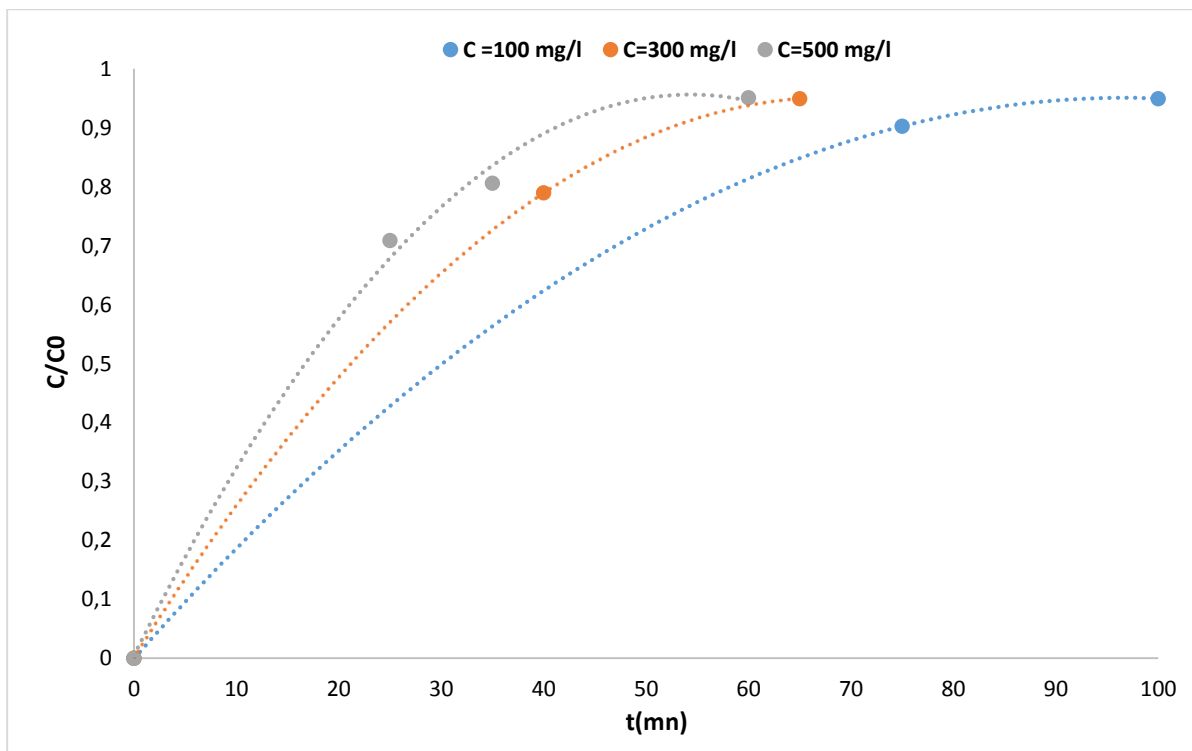
**Tableau 3-1 : Récapitulatif des différents calculs**

	H = 5 cm	H = 7.5 cm	H = 10 cm
$Q_L$ (mg)	114	214	289
$Q_L/m$ (mg/g)	11,40	14,26	14,45
F	0,42	0,41	0,44
$H_Z$ (cm)	9,98	15,05	19,17
$N_Z$	0,50	0,49	0,52
$U_Z$ (cm/mn)	0,09	0,07	0,08

**3.1.2 Influence de la concentration initiale :**

Pour déterminer l'influence de la concentration initiale en phénol sur l'adsorption, nous avons varié la concentration en maintenant les autres paramètres fixes ( $Q = 10$  ml/mn ;  $H=5$  cm).

Les différents résultats sont représentés graphiquement :



**Figure 3-2 : courbes de percée pour différentes concentrations initiales**

$Q = 10$  ml/mn ;  $H = 5$  cm

D'après la figure 3-2, il est clair que la concentration initiale du phénol et inversement proportionnelle à la concentration de sortie du phénol.

Nous remarquons aussi que les temps de saturation diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol.

Pour mieux comprendre l'influence de la concentration initiale du phénol sur les paramètres d'adsorption de ce dernier, nous avons fait les calculs suivants en se basant sur les relations présentées dans le 1<sup>er</sup> chapitre.

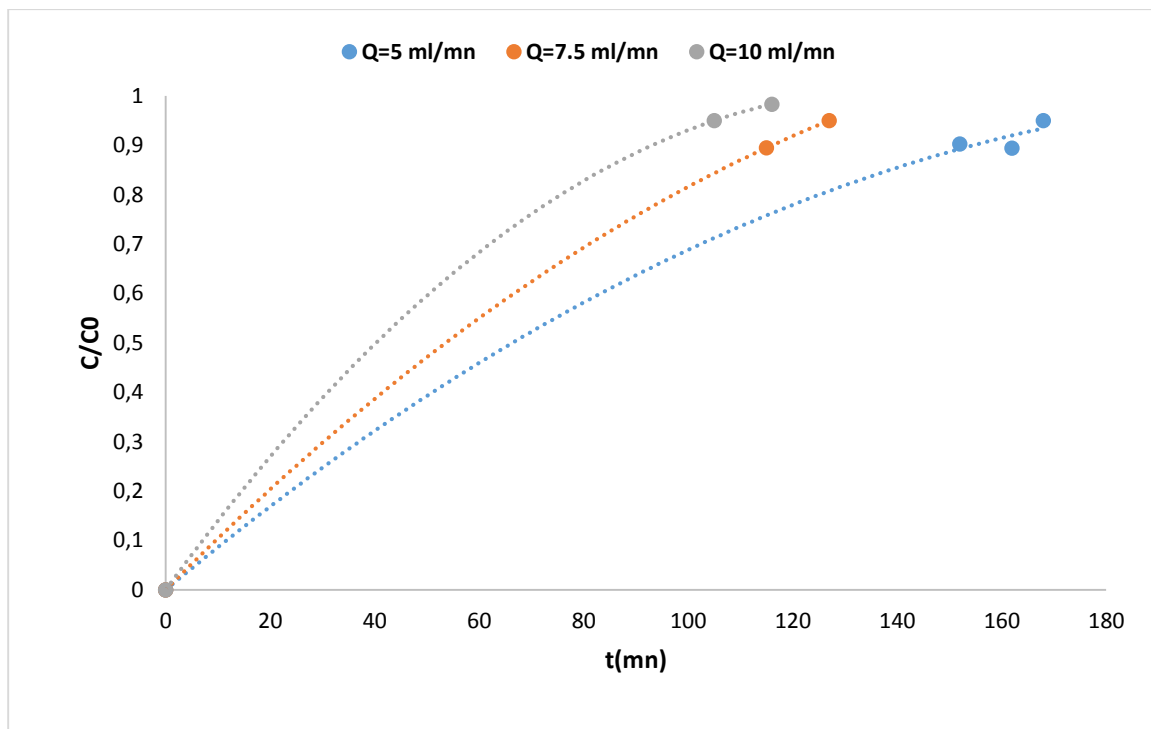
**Tableau 3-2 : Récapitulatif des différents calculs**

	C0=100	C0=300	C0=500
Q <sub>L</sub> (mg)	42,9	82,3	89,8
Q <sub>L</sub> /m (mg/g)	4,29	8,23	8,98
F	0,48	0,48	0,40
H <sub>Z</sub> (cm)	8,5	8,2	9,2
N <sub>Z</sub>	0,58	0,60	0,54
U <sub>Z</sub> (cm/mn)	0,0945	0,1431	0,2086

### 3.1.3 Influence du débit d'alimentation :

Afin de déterminer l'influence du débit d'alimentation sur l'adsorption en lit fixe, nous avons fixé la concentration initiale du phénol ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ) et la hauteur du lit ( $H = 10 \text{ cm}$ ) en faisant varier le débit ( $Q = 5 \text{ ml/mn}$  ;  $Q = 7.5 \text{ ml/mn}$  ;  $Q = 10 \text{ ml/mn}$ ).

Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure 3-3 :



**Figure 3-3 : Courbes de percée pour différents débits d'alimentation**

$C_0 = 100 \text{ mg/l}$  ;  $H = 10 \text{ cm}$

En analysant la figure 3-3, nous remarquons que le débit d'alimentation influe sur l'évolution de la concentration de sortie du phénol.

Nous constatons que les temps de saturation diminuent avec l'augmentation du débit d'alimentation, donc en augmentant le débit, la saturation du filtre est rapide, ce qui implique une diminution du temps de saturation.

Par la suite nous avons calculés les différents paramètres d'adsorption.

Tableau 3-3 : Récapitulatif des différents calculs

	Q=5 ml/mn	Q=7.5 ml/mn	Q=10 ml/mn
Q <sub>L</sub> (mg)	42,4	26,1	55,12
Q <sub>L</sub> /m (mg/g)	2,12	1,3	2,75
F	0,5	0,32	0,59
H <sub>Z</sub> (cm)	13,23	19,52	12,51
N <sub>Z</sub>	0,75	0,51	0,79
U <sub>Z</sub> (cm/mn)	0,09	0,18	0,14

Pour mieux comprendre le déroulement du processus d'adsorption dynamique par la méthode de la ZTM, nous avons suivi l'évolution de chaque paramètre de la ZTM en fonctions des paramètres opératoires

**a. Les volumes d'eau traités aux temps de percée et de saturation :**

**-Temps de percée et de saturation :**

Les temps de percée et de saturation restent les facteurs les plus déterminants pour le calcul et l'établissement des principaux paramètres de la zone de transfert de matière. Ils sont lus directement sur les courbes de percée.

Les temps de percée et de saturation correspondent aux temps misent par l'effluent pour voir sa concentration atteindre respectivement 0,2 ; 0,95 de la concentration initiale.

-Le calcul du volume de percée et de saturation correspondant, se fait à partir de la formule suivante :

$$V_p = Q \cdot t_p$$

$$V_s = Q \cdot t_s$$

Q : Le débit volumique (ml/mn)

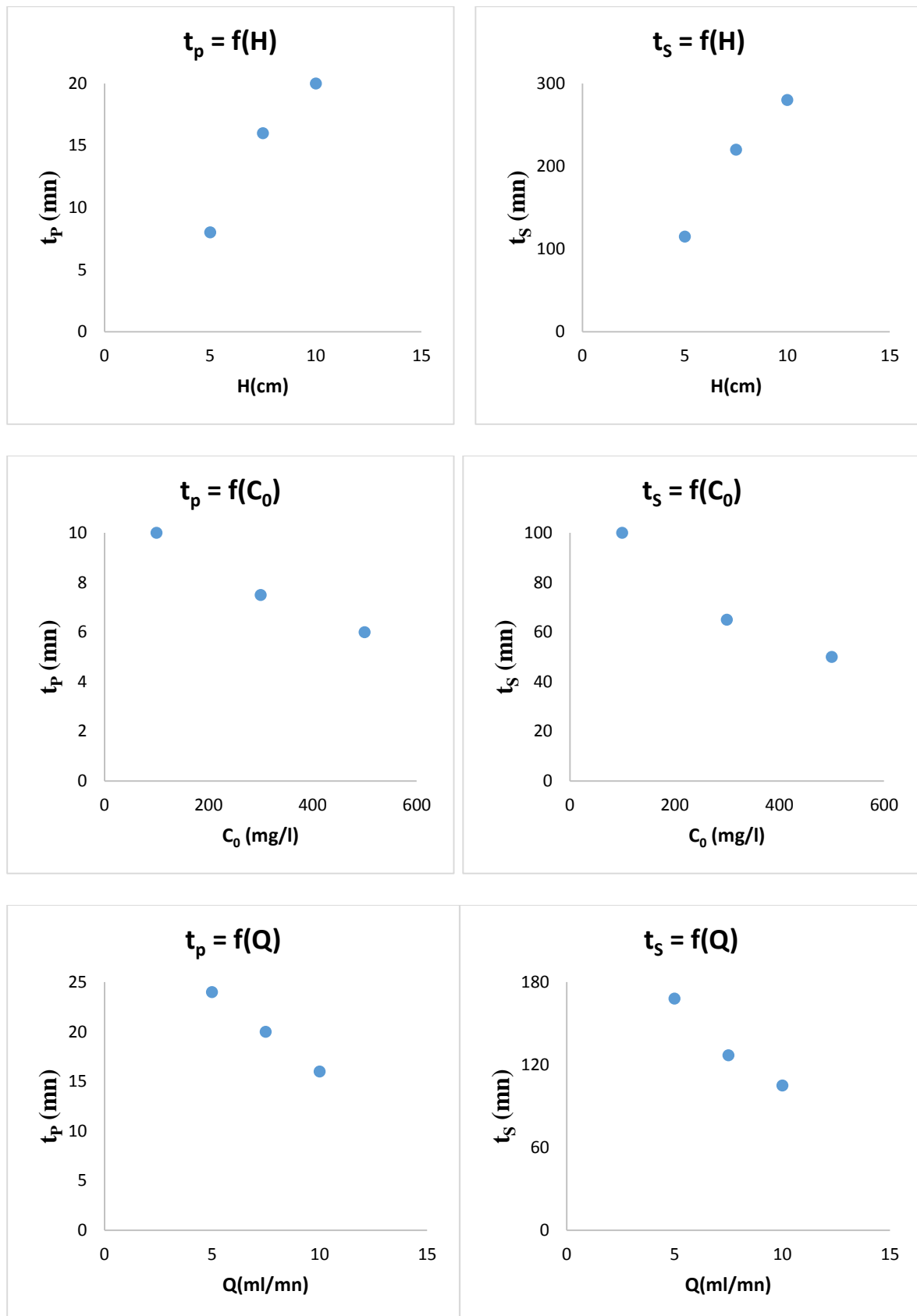


Figure 3-4 : Variation du temps de percée et de saturation en fonction des différents paramètres opératoires

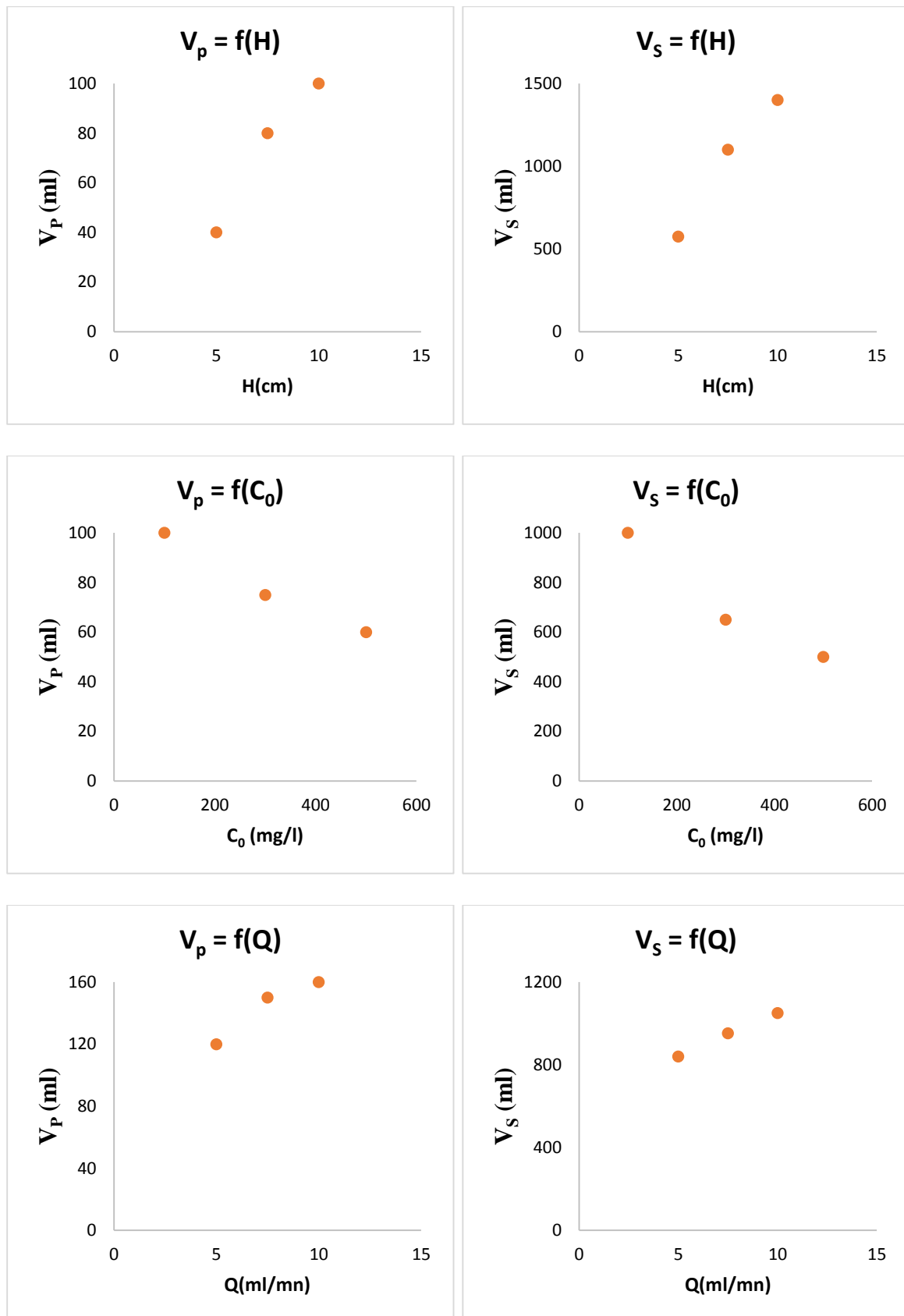


Figure 3-5 : Variation du volume de percée et de saturation en fonction des différents paramètres opératoires



D'après les figures ci-dessous, nous constatons que les temps de percée et de saturation augmentent en fonction de la hauteur du lit, et diminuent en fonction du débit et de la concentration initiale. De plus, les volumes de percée et de saturation augmentent en fonction de la hauteur et du débit et diminuent en fonction de la concentration.

**b. La quantité éliminée par la ZTM ( $Q_z$ ) :**

Elle a été déterminée graphiquement à partir de la relation suivante :

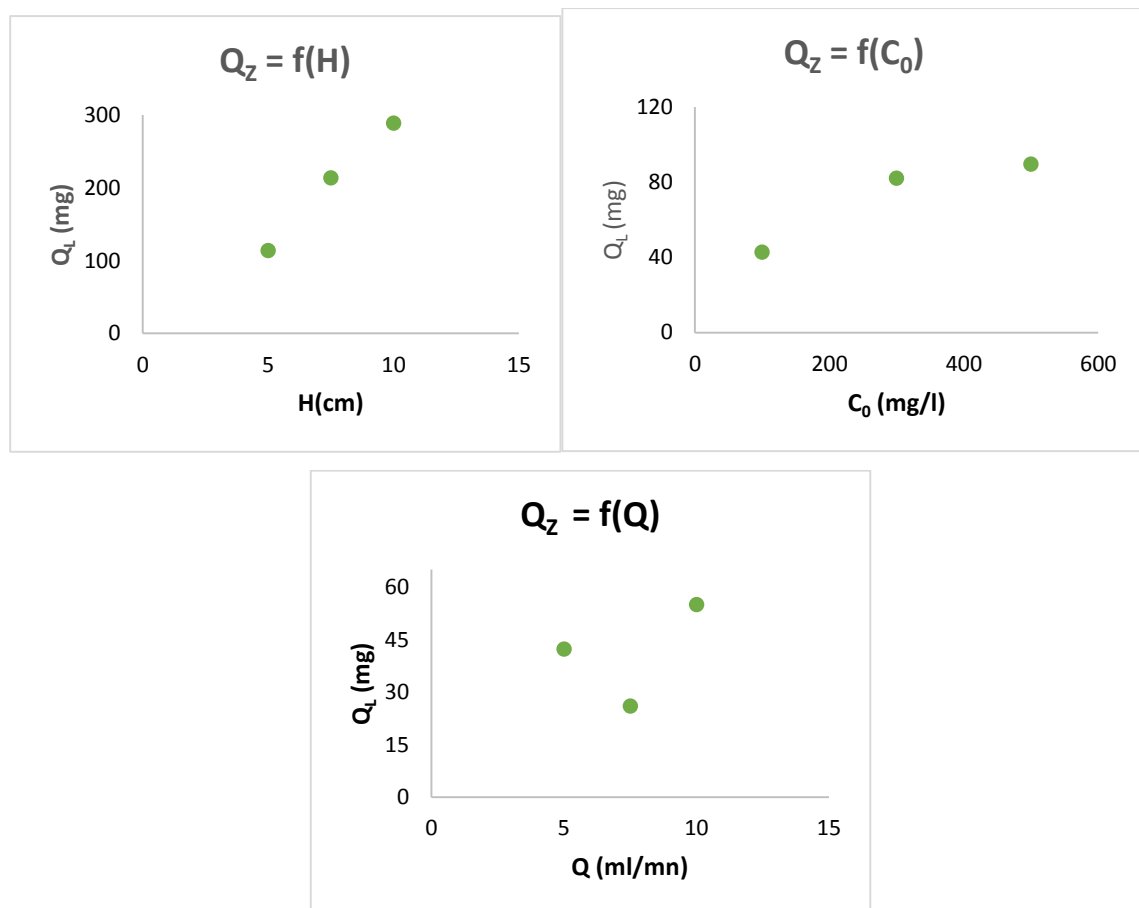
$$Q_z = \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV \tag{16}$$

$C_0$  : concentration initiale du phénol (mg/l)

$C$  : concentration instantanée du phénol (mg/l)

$V_p$  : le volume de percée (ml)

$V_s$  : le volume de saturation (ml)



**Figure 3-6 : variation de la quantité éliminée par la ZTM en fonction des différents paramètres opératoires**

c. Quantité éliminée par le marc du café ( $Q_L/m$ ) :

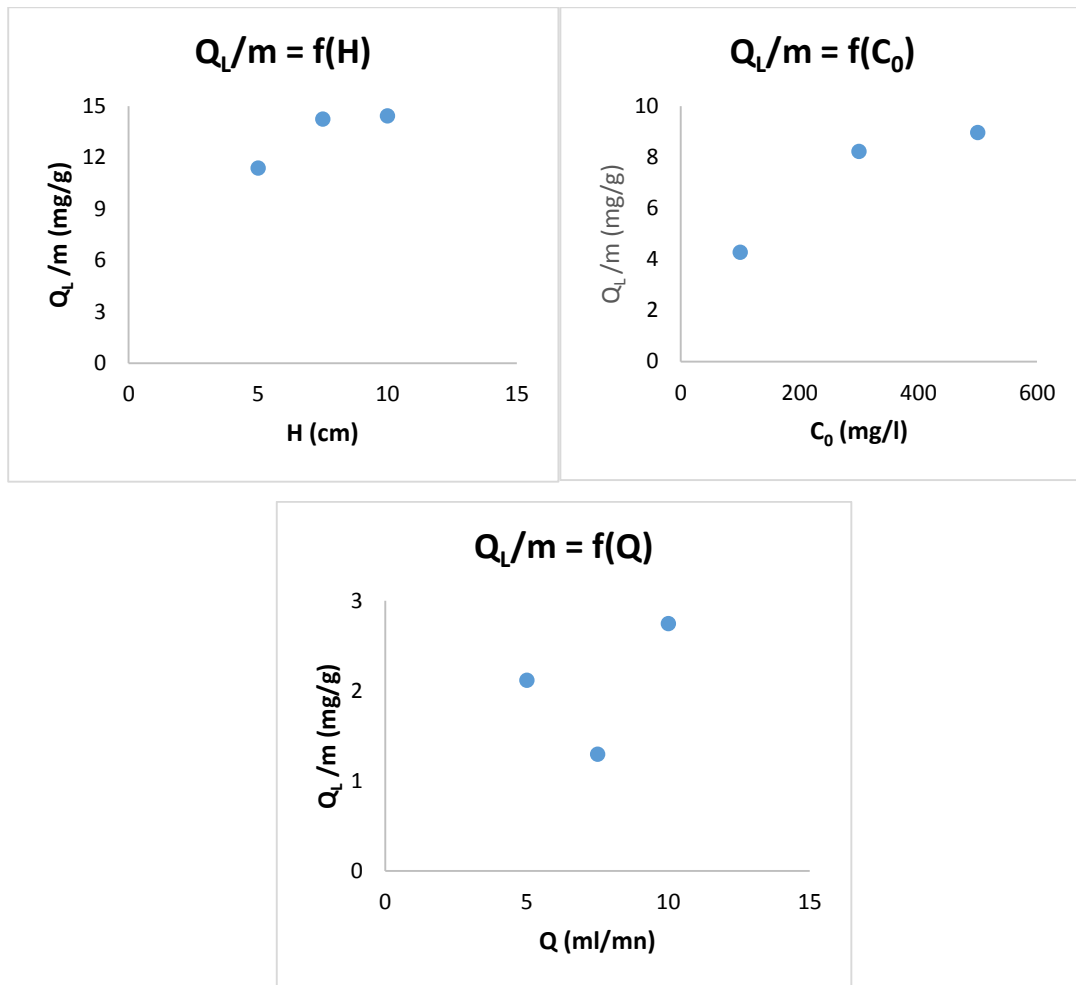


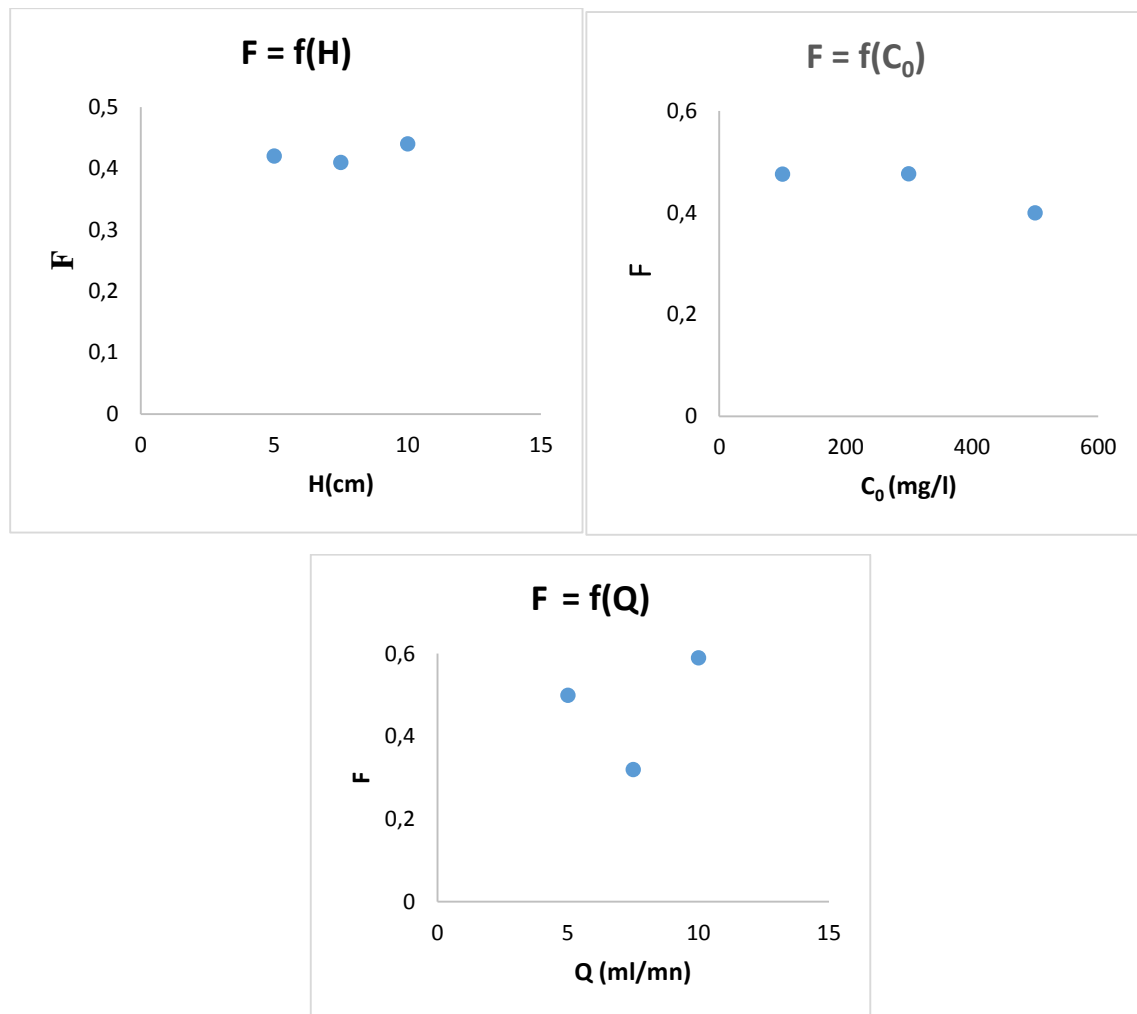
Figure 3-7 : variation de la quantité éliminée par le marc du café en fonction des différents paramètres opératoires

D'après la figure 3-7, nous pouvons dire que  $Q_L$  et  $Q_L/m$  évoluent de la même manière.

Ces grandeurs augmentent avec la hauteur du lit et la concentration initiale du phénol et cela pour les hauteurs inférieures à 7,5 cm et les concentrations inférieures à 300mg/l

d. Evolution de la capacité fractionnaire (F) :

Elle a été déterminée à partir de la relation (1) [Chapitre 1]



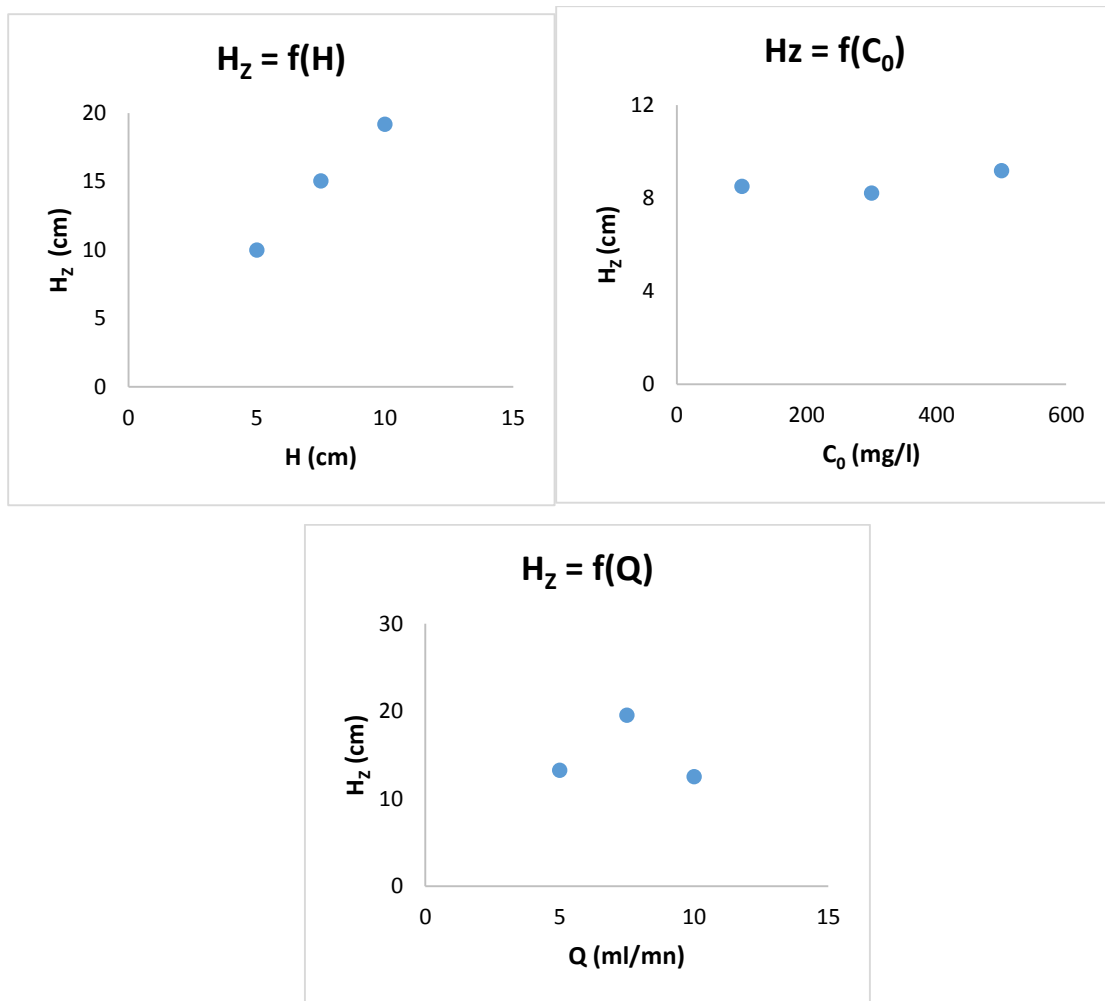
**Figure 3-8 : variation de la capacité fractionnaire en fonction des différents paramètres opératoires**

Nous constatons que la capacité fractionnaire  $F$ , augmente légèrement avec la hauteur du lit, et diminue pour des concentrations supérieures à  $C_0 = 300$  mg/l, et elle diminue pour des débits inférieurs à 7,5 ml/mn.

**e. La hauteur de la zone de transfert de matière (ZTM) :**

Elle est considérée comme le principal paramètre de la dynamique d'échange, plus faible est cette hauteur, meilleure est la vitesse d'échange.

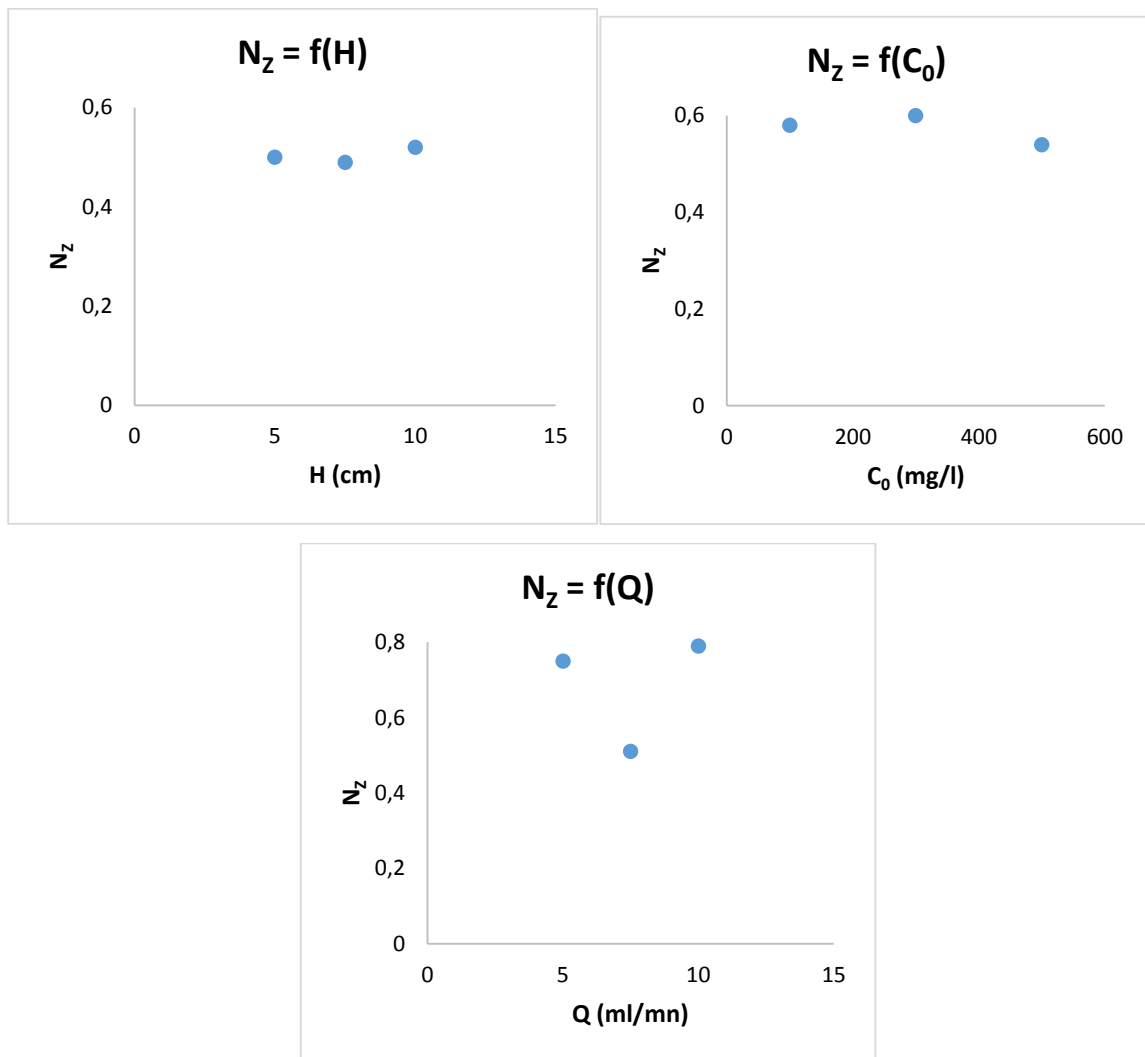
Elle a été calculée par la relation (2) [Chapitre 1].



**Figure 3-9 : variation de la hauteur de ZTM en fonction des différents paramètres opératoires**

Nous pouvons dire que la hauteur de ZTM augmente fortement avec la hauteur du lit, et elle est presque constante avec la concentration initiale du phénol, alors qu'elle diminue pour des débits supérieurs à 7,5 ml/mn.

**f. Nombre d'unité de transfert ( $N_z$ ) :**



**Figure 3-10 : variation du nombre d'unité de transfert en fonction des différents paramètres opératoires**

D'après la figure 3-10, nous constatons que le nombre d'unité de transfert augmente pour des hauteurs supérieures à 7,5 cm, et diminue légèrement avec la concentration, alors qu'il diminue pour des débits inférieurs à 7,5 ml/mn.

**g. la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière ( $U_z$ ) :**

Elle est définie par la formule suivante :

$$U_z = \frac{H_L}{t_P + F.(t_S - t_P)} \quad (17)$$

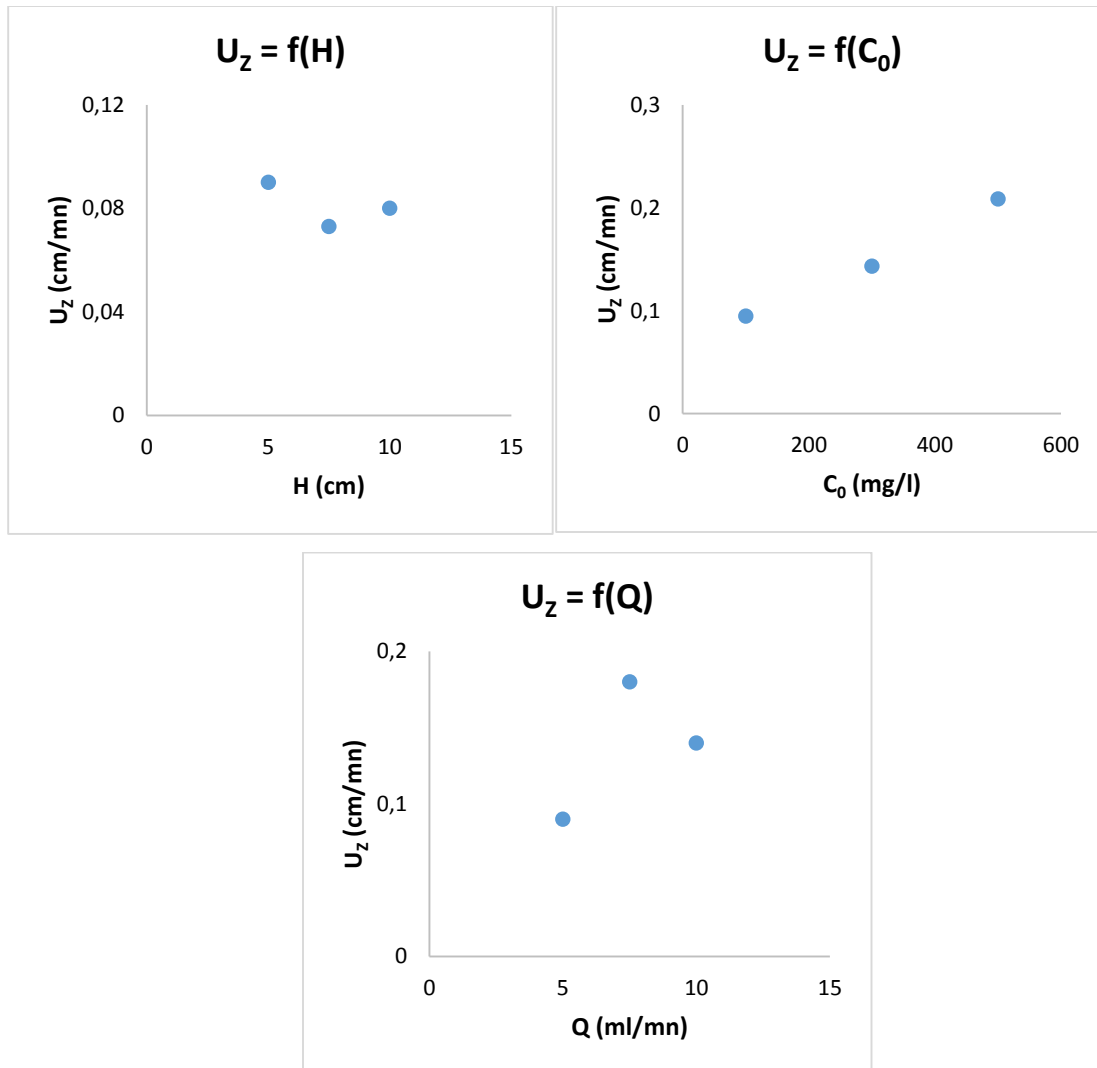
Avec :

$H_L$  : la hauteur du lit (cm).

$t_p$  : temps de fonctionnement au point de percée (ml)

$t_s$  : temps de fonctionnement au point de saturation (ml)

F : capacité fractionnaire



**Figure 3-11 : variation de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction des différents paramètres**

Nous pouvons dire que la vitesse de déplacement augmente fortement avec la concentration et le débit, et cela pour des débits inférieurs à 7,5 ml/mn, or elle diminue avec la hauteur.

**Discussion :****▪ La quantité éliminée par le lit ( $Q_L$ ) :**

Suivant les résultats obtenus, la quantité éliminée par le lit ( $Q_L$ ) augmente en fonction de la hauteur de ce dernier, et diminue pour des débits inférieurs à  $Q = 7,5$  ml/mn, cependant qu'elle n'évolue pas avec la concentration. En fait, en augmentant la hauteur du lit, la hauteur de la ZTM augmente et par conséquent, il y aura une amélioration de l'efficacité d'élimination et augmentation de la quantité éliminée. Par contre en augmentant le débit, la hauteur de la ZTM diminue, ce qui implique une chute de l'efficacité d'où une diminution de la quantité éliminée.

Nous avons trouvés que  $Q_L$  et  $Q_L/m$  évoluent de la même manière.

**▪ La capacité fractionnaire (F) :**

Nous constatons que la capacité fractionnaire F augmente légèrement avec la hauteur du lit, et diminue avec le débit et la concentration, ceci peut être expliqué par le fait que la hauteur du lit augmente entraîne un nombre de sites plus important, donc la capacité d'adsorption augmente, par contre l'augmentation du débit entraîne une diminution du temps de contact et par conséquent une perte d'efficacité, et de même pour la concentration, d'où une diminution de la capacité fractionnaire.

**▪ La hauteur de la ZTM ( $H_z$ ) :**

La hauteur de la ZTM est un des plus importants paramètres dans la dynamique d'adsorption, nous remarquons qu'elle augmente avec la hauteur du lit et diminue avec le débit, alors qu'elle n'évolue pas avec la concentration. En augmentant la hauteur du lit, on fournit plus de sites d'adsorption ce qui améliore le transfert d'où une augmentation de la hauteur de la ZTM. Par contre le fait qu'on augmente le débit on diminue le temps de séjours des molécules du soluté dans la colonne et par suite le transfert devenus plus faible d'où une diminution de la hauteur de la ZTM

**▪ Le nombre d'unité de transfert ( $N_z$ ) :**

A partir des résultats, nous pouvons dire que le nombre d'unité de transfert est inversement proportionnel à la hauteur de la ZTM.

▪ **La vitesse de déplacement de la ZTM ( $U_z$ ) :**

Elle mesure la vitesse de saturation du lit. D'après les résultats, elle augmente avec le débit et la concentration et diminue avec la hauteur. En augmentant la hauteur du lit, la hauteur de la ZTM augmente, et par suite la vitesse d'échange soluté-solide diminue d'où une diminution de la vitesse de déplacement de la ZTM. Par contre en augmentant le débit et la concentration la hauteur de la ZTM diminue ce qui implique une augmentation de la vitesse d'échange soluté-solide et par conséquent une augmentation de la vitesse de déplacement de la ZTM.

**3.2 Etude de l'effet des paramètres d'activation par plan factoriel :**

L'étude précédemment présentée montre que la quantité éliminée par le lit dépend de trois paramètres qui n'agissent pas de la même manière. Il est donc utile d'effectuer un plan factoriel pour identifier l'influence de ceux paramètres.

D'après l'étude bibliographique, pour un plan factoriel à deux niveaux et pour trois paramètres, le nombre d'essai est  $2^3$ , l'équation de régression à trois paramètres et leur interaction est :

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (18)$$

Avec :  $a_0, a_1, a_2, a_3$  sont les coefficients linéaires,  $a_{12}, a_{13}, a_{23}, a_{123}$  sont les termes d'interaction.  $X_1, X_2$  et  $X_3$  sont, respectivement, les facteurs de dimension codée des paramètres suivants étudiés : le débit d'alimentation, la concentration initiale du phénol et la hauteur du lit.

Y est la variable de réponse, dans notre étude c'est la quantité éliminée par le lit ( $Q_L$ )

**Tableau 3-4 : les niveaux faibles et élevés pour les paramètres étudiés**

Variables	Symbole	Domaine et niveau	
		-1	+1
le débit d'alimentation (ml/mn)	$X_1$	5	10
la concentration initiale du phénol (mg/l)	$X_2$	100	500
la hauteur du lit (cm)	$X_3$	5	10



Pour un plan de trois paramètres à deux niveaux, on aura huit essais :

**Tableau 3-5 : tableau récapitulatif des essais du plan d'expérience**

Expériences	X1	X2	X3	Q <sub>L</sub>
1	+1	+1	+1	108,5
2	+1	+1	-1	89,8
3	+1	-1	+1	55,12
4	-1	+1	+1	289
5	-1	-1	+1	42,4
6	+1	-1	-1	42,9
7	-1	+1	-1	114
8	-1	-1	-1	4,53

Le centre :  $X_1=7,5$  ;  $X_2 = 300$  ;  $X_3 = 7,5$

Les effets individuels et d'interaction, les coefficients  $ai$  et  $aij$  du modèle et les erreurs et les valeurs du test Student sont déterminés par logiciel de modélisation **JMP8** présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 3-6 : Paramètres statistiques résultat du modèle**

Terme	Estimation	Ecart-type	Rapport t	Prob> t	R <sup>2</sup>
<b>Constante</b>	85,02	23,37	3,64	0,1708	<b>R<sup>2</sup>=0,91</b> <b>R<sup>2</sup>aj=0,32</b>
<b>débit</b>	-19,20	24,793	-0,77	0,5805	
<b>concentration</b>	57,04	24,793	2,3	0,2610	
<b>La hauteur</b>	30,47	24,793	1,23	0,4348	
<b>Débit/ concentration</b>	-31,97	24,793	-1,29	0,4199	
<b>Débit/ hauteur</b>	22,74	24,793	-0,92	0,5274	
<b>Concentration/hauteur</b>	17,95	24,793	0,72	0,6011	
<b>Débit/ concentration/ hauteur</b>	-16,33	24,793	-0,66	0,6292	

Le modèle est :

$$Y = 85,02 - 19,20X_1 + 57,04X_2 + 30,47X_3 - 31,97X_{12} + 22,74X_{13} + 17,95X_{23} - 16,33X_{123}$$

**Interprétation du tableau :**

Les valeurs des deux coefficients ( $R^2$  et  $R^2_{aj}$ ), nous indique que la qualité d'ajustement du modèle est mauvaise, de plus tous les coefficients ne sont pas significatif. Par la suite nous ne pouvons pas choisir ce modèle, il faut faire plus d'essais pour qu'on puisse faire une modélisation

# **Conclusion générale**

### **Conclusion générale**

Notre travail avait pour objectif principal la mise en évidence des qualités adsorbantes d'un sous-produit alimentaire (le marc du café), qu'on cherche à valoriser pour l'élimination du phénol dans l'eau.

Nous nous sommes intéressés, à l'adsorption en continu

Une caractérisation des colonnes d'adsorption a été faite en utilisant la technique de la Zone de Transfert de Matière.

Les résultats indiquent que la quantité éliminée par le lit ( $Q_L$ ) augmente en fonction de la hauteur de ce dernier, et diminue pour des débits inférieurs à  $Q = 7,5$  ml/mn, cependant qu'elle n'évolue pas avec la concentration et que  $Q_L$  et  $Q_L/m$  évoluent de la même manière, alors que la capacité fractionnaire  $F$  augmente légèrement avec la hauteur du lit, et diminue avec le débit et la concentration.

Il a été trouvé que la hauteur de la ZTM augmente avec la hauteur du lit et diminue avec la concentration et le débit. Par contre la vitesse de déplacement diminue avec la hauteur et augmente avec la concentration et le débit.

# **Bibliographie**

**Bibliographie**

- BALASKA, A.** (2015). Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar- ANNABA.
- BARRIOS-MARTINEZ, A., BARBOT, MARROT, B., MOULIN, P., & et ROCHE, N.** (2006). Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR.". *Journal of Membrane Science* 281(1-2), 288-296.
- BOULAAJOUL, S.** (2013). Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60). master académique. Université Kasdi Merbeh Ouargla.
- CARASSOU, F.** (2015). Une récupération spécifique du marc de café, cas de l'île de Montréal. Maitrise en environnement. Université de Sherbrooke.
- EHTASH, M.** (2011). Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Rouen. France.
- ETTLILI, N.** (2008). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. thèse de doctorat. Institut Nationale Polytechnique de Lorraine .
- F.BOUAZZA.** (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. mémoire de magistère. université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- FRANCA, .., OLIVEIRA.S, & E, F.** (2009). Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination* 249, pp. 267–272.
- GACI, K., & LAIDLI, M.** (2012). valorisation du marc du café en vue de son application dans le traitement des eaux polluées par le phénol. master.
- GEORGE, P. B., WILLIAM, G. H., STUART, & HUNTER, J.** (2005). *Statistics for Experimenters*. New-York: deuxième édition. John Wiley and Sons.
- GIRISH, C. R., & MURTY, V. R.** (2012). Adsorption of phenol from wastewater using locally available adsorbents. *Journal of Environmental Research And Development*, pp. Vol. 6 No. 3A,.

- GOUPY, J.** (2001). Introduction aux Plans d'expériences. - Dunod. Paris.
- GOUPY, J.** (2006). Les plans d'expériences.[ouvrage]
- GUIVARACH, E. Z.** (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton".Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Dans U. d. Marne-La-Vallée, Institut Francilien des Géosciences.
- GUYADER, A.** (2013). Régression linéaire. Dans P.-A. C. Matzner-Løber, Régression avec R. Université Rennes 2.
- HANK, D.** (2005). Etude de la biosorption du phénol dans un lit de charbon actifensemencé par *Pseudomonas aeruginosa* en système continu. Magister. Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- INERIS.** (2005). Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Institut National de l'Environnement Industriel et des risques INERIS–DRC-01-25590-01DR021. N°2-1.
- INRS.** (2008). Fiche Toxicologique. Institut National de Recherche et de Sécurité.
- K.SHEN, & M.A.GONDAL.** (2013). Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. Journal of Saudi Chemical Society.
- KAUSTUBHA, M., & BISWASOU, M. N.** (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by  $ZnCl_2$  activation. Chemical Engineering Journal vol 115, pp. 121–131.
- KROU, N. J.** (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A. L., & SELANEC, I.** (2006). Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. Journal of Hazardous Materials 136(3), 632-644.
- L. YUCEF, & S.ACHOUR.** (2004). Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03.
- LEMAIRE, F.** (2004). Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne.

- Lenntech, BV.** (2017). Adsorption / Charbon Actif . Récupéré sur <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>: Copyright © 1998-2017 Lenntech B.V. All rights reserved
- LUKCHIS, G.** (1973). Adsorption system. part II. Chem. Eng. 80, pp. 83-90.
- MARIA, S.** (2006). Modélisation parcimonieuse : application à la sélection de variables et aux données STAP. Thèse de doctorat. Université de Rennes 1.
- MECHAELIS, A. S.** (1952). Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed. Ind.Eng. Chem., pp. pp. 358-364.
- N.NAIB.** (2006). Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignons d'olive. Thèse de magister . Université de Boumerdes .
- PERRIN, R., & SCHARFF, J.-P.** (1993). Chimie industrielle 1. Paris, Livre [Ouvrage].
- RAPPOPORT, Z.** (2003). The Chemistry of Phenols. (J. W. Chichester, Éd.) England.
- RNC.** (2013, juin). [http://eduscol.education.fr/rnchimie/math/triboulet/plans\\_experiences](http://eduscol.education.fr/rnchimie/math/triboulet/plans_experiences). Récupéré sur Ressources Nationales de Chimie.
- TEIXEIRA, S.** (2004). Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques. Thèse de Mester em Engenharia Quimica. (UFRN-Brésil).
- TRIBOULET, P.** (2008). Notions de bases sur les plans d'expériences.[ouvrage]
- TRIBOULET, P.** (2016, juin 01). Ressources Nationales de Chimie. Récupéré sur Nancy-Metz.



# **Annexes**

## Annexe 1 : propriétés physico-chimiques du marc du café

### 1. Taux d'humidité :

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

Il est déterminé de la manière suivante : 1g du marc de café ( $m_0$ ) est séché dans une étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante ( $m_1$ ).

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

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100$$

$m_0$  : masse du marc du café avant séchage (g).

$m_1$  : masse du marc du café après séchage (g).

### 2. La densité apparente :

Dans une éprouvette graduée, une masse de marc du café ( $m$ ) occupera un volume  $V$ . La densité apparente peut être calculée au moyen de l'équation suivante :

$$d_{\text{app}} = \frac{m}{V}$$

$d_{\text{app}}$  : densité apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$m$  : masse du marc du café (g)

$V$  : volume de l'éprouvette avec marc du café ( $\text{cm}^3$ )

### 3. La densité réelle

Le principe consiste à calculer le volume d'éthanol déplacé par l'introduction d'une masse de marc de café dans une éprouvette graduée ; le calcul de la masse volumique absolue (réelle) est réalisé par la formule suivante :

$$d_{\text{réelle}} = \frac{m}{V_2 - V_1}$$

$d_{\text{réelle}}$  : densité réelle ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$m$  : masse du marc du café (g)

$V_1$  : volume de l'éprouvette sans le marc du café ( $\text{cm}^3$ )

$V_2$  : volume de l'éprouvette avec le marc du café ( $\text{cm}^3$ )

#### 4. La porosité

La porosité est due à la présence dans la structure du solide des pores, On peut mesurer la porosité avec précision à l'aide d'un pycnomètre. Le calcul empirique et qualitatif de la porosité totale s'effectue en faisant la différence des deux densités relative et apparente.

$$\zeta (\%) = [(densité réelle - densité apparente) / densité réelle].100$$

#### 5. Volume poreux total

Le volume poreux total V.P.T est déterminé à partir de la masse volumique apparente du marc de café et de la masse volumique réelle par la relation :

$$V. P. T (cm^3 \cdot g^{-1}) = \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_{réelle}}$$

L'ensemble des résultats obtenus à partir des relations citées ci-dessus est rassemblé dans le tableau

#### Caractéristiques physico-chimiques du marc du café

Paramètres	M.C
Humidité (%)	8,3
Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,5
Densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	1,25
Porosité (%)	60
pH	6
Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	1,2

## Annexe 2 : Dosage du phénol par la méthode colorimétrique

### 1. Dosage de phénol (méthode de la 4-aminoantipyrine)

#### ▪ Principe

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).

#### ▪ Réactifs :

1- Solution d'4-amino-antipyrine à 2%

2- Solution de ferricyanure de potassium à 8%

3- Solution tampon à pH = 10 et 32%

(Dissoudre 16.9g de NH<sub>4</sub>Cl dans 111.25ml de NH<sub>4</sub>OH, et compléter à 250ml avec de l'eau distillée).

#### ▪ Mode opératoire :

La méthodologie du dosage, par UV Visible de phénol pour un volume de 100ml d'eau à analyser est basée sur les étapes suivantes :

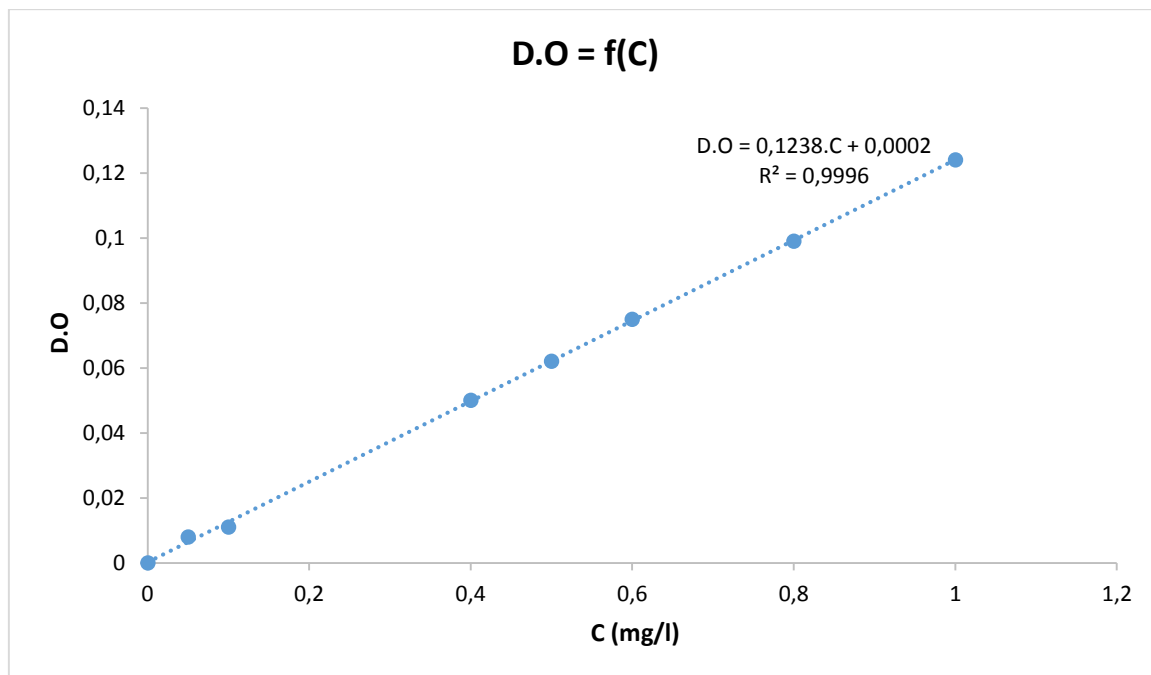
- ✓ diluer 100 fois la solution inconnue (prélever 1 ml de la solution en fiole jaugée de 100 ml et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée) ;
- ✓ ajouter 2 ml de la solution de 4-amino antipyrine ; agiter immédiatement ;
- ✓ ajouter 2 ml de solution de ferricyanure de potassium ; agiter ;
- ✓ laisser la coloration se développer à température ambiante pendant 15 min ;
- ✓ Faire la lecture de D.O. à 510nm au spectrophotomètre.

#### ▪ La courbe d'étalonnage :

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en phénol a été obtenue en employant les solutions du phénol de concentrations comprises entre 0.05 et 1(mg/L). Les données expérimentales rapportées ci-dessous indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9996$ .

La concentration en phénol déterminée à partir de l'équation de la droite de régression suivant :

## 2. Courbe d'étalonnage de phénol à 510 nm



**La courbe d'étalonnage de phénol**