

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire Des Sciences Et Techniques De l'Environnement

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

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

Thème

Cinétique de l'adsorption en batch du phénol sur marc de café en grain

MESSAI Insaf

Sous la direction de : Mr A. NAMANE MCA(ENP)

Mlle A. KHEMMARI Doctorante (ENP)

Présenté et soutenue publiquement le (21/06/2017)

Composition du Jury :

Présidente de jury : O.HAOUCHINE

Maitre de conférences B (ENP)

Examinatrice : S. AROUA

Maitre de conférences B (ENP)

Promoteur : Mr A. NAMANE

Maitre de conférences A (ENP)

Co-promotrice : Mlle A. KHEMMARI

Doctorante (ENP)

ENP 2017

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire Des Sciences Et Techniques De l'Environnement

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

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

Thème

Cinétique de l'adsorption en batch du phénol sur marc de café en grain

MESSAI Insaf

Sous la direction de : Mr A. NAMANE MCA(ENP)

Mlle A. KHEMMARI Doctorante (ENP)

Présenté et soutenue publiquement le (21/06/2017)

Composition du Jury :

Présidente de jury : O.HAOUCHINE

Maitre de conférences B (ENP)

Examinatrice : S. AROUA

Maitre de conférences B (ENP)

Promoteur : Mr A. NAMANE

Maitre de conférences A (ENP)

Co-promotrice : Mlle A. KHEMMARI

Doctorante (ENP)

ENP 2017

الملخص

الهدف من هذه الدراسة من ناحية هو اعداد الكربون المنشط من المخلفات الغذائية ثقل القهوة وتطبيقها في إزالة الفينول من الماء بالامتزاز ومن ناحية أخرى تسليط الضوء على تأثير تفعيل القهوة بواسطة
تم عرض النتائج التجريبية في شكل دراسة مقارنة بين استخدام القهوة وحدها الميكروويف.
واستخدام خليط القهوة + الكربون المنشط.
ايسوترم الامتزاز اكلتا الحالتين يتبع قانون لنغيمير وان الكمية العظمى الممتصة تقدر ب 10.904 مغ/غ في تركيز ابتدائي
يساوي 500 مغ/ل في حالة القهوة وحدها، و 21.40 مغ/غ في حالة الخليط.
حركية الامتزاز تخضع لنموذج الزائفة من الدرجة الثانية في كلتا الحالتين.
حليل النتائج بواسطة المخطط التجريبي بين ان جميع العوامل المدروسة تملك تأثيرا فعالا على معدل إزالة الفينول
الكلمات المفتاحية: ثقل القهوة، الفينول، النمذجة، امتزاز

Abstract

The objective of our work is the preparation of activated carbons from precursors which is a coffee ground and its application in adsorptive removal of the phenol contained in the waters, on the other hand it is the demonstration of the influence of the activation of coffee marc by microwave.

The experimental results are presented in the form of a comparative study between the use of the coffee grounds alone and the use of the marc mixture of coffee + activated carbon.

The adsorption isotherm for the two cases follows the Langmuir law and the maximum adsorbed quantity is of the order of 10.904 mg / g at an initial concentration of 500 mg / L in the case of coffee grounds alone and The order of 21.40 mg / g in the case of the mixture. The adsorption kinetics follows the pseudo-second order model for both cases. The use of the results by a factorial design showed that all the parameters studied (the initial concentration, the activation power, and the activation time) have a significant influence on the phenol removal rate.

Keywords: adsorption, coffee grounds, phenol, modeling.

Résumé

L'objectif de notre travail d'une part la préparation de charbons actifs à partir de précurseurs qui est **marc de café** et son application dans l'élimination par adsorption du phénol contenu dans les eaux, et d'autre part la mise en évidence de l'influence de l'activation du marc du café par microonde.

Les résultats expérimentaux sont présentés sous forme d'une étude comparative entre l'utilisation du marc du café seul et l'utilisation du mélange marc du café +charbon actif.

L'isotherme d'adsorption pour les deux cas suit la loi de Langmuir et que la quantité maximale adsorbée est de l'ordre de 10.904 mg/g à une concentration initiale de 500 mg/L dans le cas du marc du café seul et de l'ordre de 21.40 mg/g dans le cas du mélange. La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo deuxième ordre pour les deux cas. L'exploitation des résultats par un plan factoriel a montré que tous les paramètres étudiés (la concentration initiale, la puissance d'activation, le temps d'activation) ont une influence significative sur le taux d'élimination du phénol.

Mots clés : adsorption, marc du café, phénol, modélisation.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

A mon Père Saïd

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

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

A ma très chère mère Chaïb Naïma

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le
Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et
L'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et
De prier pour moi.*

*Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours
Pour mener à bien mes études.*

A mes chères frères : Abdelkarim et Nacef

A mes sœurs : Rodaina, Sarab et Malek

A ma meilleure amie : Gitoun Safaa

A toute ma famille,

A toutes mes amies,

A toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin

A tous ceux que j'aime.....

REMERCIEMENTS

Je remercie tous d'abord **Allah** de m'avoir donné la foi et le courage pour terminer ce mémoire de projet de fin d'étude, pour les efforts qui nous a donné, pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de Génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechniques d'Alger, sous la direction de **Mme A.HALLAL**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechniques d'Alger.

Je tiens à présenter mes remerciements les plus sincères à mon promoteur ; **Mrs NAMANE Abdelkader**, pour avoir accepté de m'encadrer, de m'avoir donné un sens de responsabilité, pour leurs générosités, leurs gentillesse, leurs patiences et leurs précieux conseils.

Je remercie également mademoiselle **KHEMMARI Amira** pour son aide et son soutien permanent tout au long de ces mois. Je la remercie également pour m'avoir conseillée, encouragée et soutenue tout au long de la thèse avec patience et disponibilité.

Mes remerciements sont adressés à madame **O.HAOUCHINE** pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également madame **S. AROUA** de l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les enseignants du département de Génie de l'Environnement.

A ma promotion 2017.

Enfin, je remercie tous mes amis pour leurs soutiens.

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce modeste travail.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	16
Chapitre 1 : Etude bibliographique	
1.1. Généralité sur le phénol.....	19
1.1.1. Définition	19
1.1.2. Propriétés du phénol	19
1.1.3. Les méthodes de production du phénol :	20
1.1.4. Toxicité et écotoxicité du phénol	20
1.1.5. Méthodes de traitement des solutions phénoliques :.....	20
1.1.6 Normes de rejets de phénol.....	21
1.2 Généralité sur le marc de café:.....	22
1.2.1 Propriétés du marc de café	22
1.2.2 Les utilisations possibles du marc de café	23
1.2.3. Impacts économiques de la récupération du marc de café et de sa mise en valeur :. 23	
1.3 L'adsorption	24
1.3.1 Définition	24
1.3.2. Les types d'adsorption	24
1.3.2.1. Adsorption chimique	24
1.3.3 Facteurs influençant l'adsorption	24
1.3.4 Isotherme d'adsorption	25
1.3.5 La cinétique d'adsorption	27
1.4. Les adsorbants	29
1.5. Plan d'expériences et modélisation mathématique	29
1.5.1. Introduction	29

1.5.2.	Méthode de plan factoriel complet	30
1.5.3.	Modèle mathématique	30
1.5.4.	Choix des expériences à réaliser et matrice des effets	30
1.5.5.	Test de significativité des effets (<i>Test de Student</i>)	30
1.5.6.	Analyse de la variance et validation du modèle (<i>Test de Fisher</i>)	31

Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale

2.1.	Caractérisation du marc de café activé et du charbon actif.....	33
2.2.	Etude de l'adsorption du phénol en batch	33
2.2.1.	Préparation de l'adsorbant	33
2.2.2.	La courbe d'étalonnage du phénol	33
2.2.3.	Préparation des solutions de phénol	34
2.2.4.	Etude de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.....	34

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1.	Caractérisation du marc de café et de charbon actif.....	36
3.2.	Analyse par spectroscopie Infrarouge	36
3.4.	Étude de l'adsorption du phénol sur marc de café activé.....	37
3.4.1.	Cinétiques et modélisation d'adsorption du phénol	37
3.4.1.1.	Détermination du temps d'équilibre.....	37
3.4.1.2.	Effet de la concentration initial	39
3.4.1.3.	Effet du Temps d'activation (pour le MC seul)	43
3.4.1.4.	Effet de la puissance d'activation (marc du café seul).....	44
3.4.1.5.	Effet du Temps d'activation (mélange 50%marc du café + 50%charbon actif)	47
3.4.1.6.	Effet de la puissance d'activation (mélange 50%marc du café +50%charbon).....	48
3.4.1.7.	Cinétique d'adsorption (mélange 75%marc du café + 25%charbon actif)	51
3.4.2.	Isothermes d'adsorption du phénol	53
3.4.2.1.	Effet du temps d'activation (pour marc du café seul)	53
3.4.2.2.	Effet de la puissance d'activation (pour marc du café seul).....	53

3.4.2.5 isotherme d'adsorption du phénol sur (0.25%CA+0.75%MC).....	58
3.5 Etude de l'effet des paramètres par plan factoriel.....	59
3.5.1 Interprétation des résultats.....	61
3.5.2 Réalisation des tests de significativité des effets.....	61
Conclusion générale	65
Référence	67
Annexe	73

Liste des figures

Chapitre 1 :

Figure 1-1 : Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage....22

Figure 1-2 : Différentes voies possibles de création de valeurs à partir du marc de café.....23

Chapitre 2 :

Figure 2-1 : Dispositif expérimental de l'adsorption en batch.....34

Chapitre 3 :

Figure 3-1 : spectre infrarouge du marc de café..... 36

Figure 3-2 : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol à une concentration initiale de 300mg/L, avec activation ($t_a=1$ min et $P=180$ W) et sans activation..... 37

Figure 3-3 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction de temps à différentes concentrations Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction de temps à différentes concentrations..... 38

Figure 3-4 : Effet du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur marc du café seul à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).....39

Figure 3-5 : Effet de la puissance d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur marc du café seul ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....44

Figure 3-6 : Effet du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur mélange (50%CA+50%MC) différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).....45

Figure 3-7 : Effet de la puissance d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur mélange (50%CA+50%MC) ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....48

Figure 3-8 : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol à une concentration de 300mg/L, (0.25gdu CA+0.75gMCSA)..... 48

Figure 3-9 : isothermes d'adsorption du phénol sur MC seul à la puissance d'activation 180w..... 51

Figure 3-10 : Isotherme d'adsorption du phénol sur marc du café seul à temps d'activation 2 min..... 53

Figure 3-11 : isothermes d'adsorption du phénol sur (50% MC+ 50% CA) à la puissance d'activation 180w..... 53

Figure 3-12 : Isotherme d'adsorption du phénol sur (50%CA+50%MC) à temps d'activation 2 min..... 55

Figure 3-13 : isothermes d'adsorption du phénol sur (0.25%CA+0.75%MC)..... 56

Figure 3-14 : Effet d'interactions.....63

Annexes

Figure A- 1: Modèle pseudo premier ordre à différentes concentrations 76

a-m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.

b-m (50%MC+50% CA)=1, temps d'activation= 2min, puissance d'activation=450 w

Figure A- 2: Modèle pseudo second ordre à différente Concentrations du phénol.....77

a-m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.

b-m (50%MC+50% CA)=1, temps d'activation= 2min, puissance d'activation=450 w

Figure A- 3: Modèle de diffusion intra particule à différentes concentrations 77

a-m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w ;

b- m (50%MC+50% CA)=1 g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=450 w.

Figure A- 4: Modèle d'Elovich à différentes concentrations.....78

a-m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w ;

b- m (50%MC+50% CA)=1 g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=450 w

Figure A- 5: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).....79

Figure A- 6: Modèle de la cinétique du pseudo second ordre ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W)..... 79

Figure A- 7: Modèle de diffusion intra particule ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W)..... 80

Figure A- 8: Modèle d'Elovich ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W)..81

Figure A- 9: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....81

Figure A- 10: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....82

Figure A- 11: Modèle de la cinétique de la diffusion intra particule ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....83

Figure A- 12: Modèle d'Elovich ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....	84
Figure A- 13: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450w).....	85
Figure A- 14: Modèle de la cinétique du pseudo second ordre ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).....	86
Figure A- 15: Modèle de diffusion intra particule ; à différentes puissances d'activation (180,300 et 450W).....	87
Figure A- 16: Modèle d'Elovich ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).....	88
Figure A- 17: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....	89
Figure A- 18: Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....	90
Figure A- 19: Modèle de la cinétique de la diffusion intra particule ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....	91
Figure A- 20: Modèle d'Elovich ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).....	91
Figure A- 21: modélisation de de l'adsorption du phénol sur (0,25%CA+0,75%MC).....	92
Figure A- 21 : Modélisation de isothermes d'adsorption a la puissance d'activation p=180w.....	92
Figure A- 22 : Modélisation de isothermes d'adsorption a ta =2min.....	93
Figure A- 23 : Modélisation de isothermes d'adsorption a la puissance d'activation p=180w.....	93
Figure A- 24 : Modélisation de isothermes d'adsorption a ta=2min.....	93
Figure A- 25 : Modélisation d'isothermes d'adsorption.....	94

Liste des tableaux

Chapitre 1 :**Tableau 1-1 :** Propriétés physico-chimiques du phénol..... 19**Tableau 1-2 :** Composition élémentaire du marc de café.....23**Chapitre 03 :****Tableau 3-1 :** Caractéristiques du marc de café et du charbon actif.....36**Tableau 3-2 :** paramètres obtenus selon le modèle pseudo premier ordre à différentes concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w et m (50%CA+50%MC), temps d'activation= 2min, puissance d'activation =450w.....40**Tableau 3-3 :** paramètres obtenus selon le modèle deuxième ordre à différentes Concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w ; et m (50%MC+50% CA)=1, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=450w.....41**Tableau 3-4 :** les paramètres caractéristiques des cinétiques de diffusion intra particule à différentes Concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w ; et m (50%MC+50% CA)=1, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=450w.....42**Tableau 3-5 :** les paramètres caractéristiques des cinétiques d'Elovich à différentes concentrations ; à différentes Concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w ; et m (50%MC+50% CA)=1, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=450w.....43.**Tableau 3-6:** résultats des modèles de cinétique d'adsorption du phénol en fonction de la puissance et le temps d'activation dans le cas du marc du café seul.....46**Tableau 3-7:** résultats des modèles de cinétique d'adsorption du phénol sur (50%CA+50%MC) en fonction de la puissance et le temps d'activation.....50

Tableau 3-8 résultats des modèles de cinétique d'adsorption du phénol sur (0,25%CA+0,75MC).....	52
Tableau 3-9 : résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur marc du café seul a la puissance $p=180w$ en fonction de temps d'activation.....	54
Tableau 3-10 : résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol a $t_a=2min$ en fonction de puissance d'activation.....	54
Tableau 3-12 : résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur (50%CA+50%MC) en fonction de la puissance et le temps d'activation.....	56
Tableau 3-13 : résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol a $t_a=2min$ en fonction de puissance d'activation.....	57
Tableau 3-14 : résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol (0.75%MC+0.25%CA).....	58
Tableau 3-15 : les niveaux faibles et élevés pour les paramètres étudiés.....	59
Tableau 3-16 : Matrice du plan expérimental.....	60
Tableau 3-17 : Paramètres statistiques résultat du modèle.....	60

Liste des abréviations

M.C	- Marc de café.
C.A	- Charbon actif.
MCNA	- Marc du café non activé.
Ta	- Temps d'activation.
P	- Puissance d'activation.
C0	- Concentration initiale de phénol dans la solution (mg/L).
Ce	- Concentration de phénol à l'équilibre (mg/l).
X	- Masse du phénol adsorbée (mg).
Qe	- Quantité du phénol adsorbée à l'équilibre (mg/g).
Qt	- Quantité adsorbée au temps t (mg/g).
M	- Masse du marc de café
KL	- Coefficient de Langmuir caractéristique du couple adsorbat-adsorbant.
Qmax	- Capacité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche
KF et nF	- Coefficients caractéristiques de Freundlich du couple adsorbat-adsorbant.
K1	- Constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/min).
K2	- Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième –ordre.
Kint	- Constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min ^{1/2}).
Li	- Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.
A	- Taux d'adsorption initiale en (mg/g min).
β	- Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).
H	- L'humidité %
ρ_{app}	- Densité apparente (g/cm ³).
γ_s	- Densité réelle (g/cm ³).
ζ	- la porosité (cm ³ /g).
DO	- la densité optique.
R ²	- Coefficient de corrélation.
a_i ,	- Coefficients linéaires.
a_{ij}	- Termes d'interaction de deuxième ordre.
X1	- Paramètres du plan factoriel.
Y	- Taux d'élimination du phénol.

Introduction générale

Introduction générale

Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes, dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un motif de préoccupation croissant, compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur l'environnement et sur la santé.

En effet, de nombreux composés organiques, non biodégradables, se retrouvent en faible concentration dans les cours d'eau et les nappes souterraines. Ils traversent même les stations d'épuration sans être dégradés, ils résistent à l'autoépuration et représentent un risque pour l'environnement.

On peut citer les phénols (**Carmen Manole ; 2007**) ou encore leurs dérivés tels que les chlorophénols, les nitrophénols, les crésols, les diméthylphénols et les xylols (**B. Lemière ;2001**)

Ces composés sont considérés par l'Agence de Protection de l'Environnement comme d'importants polluants organiques. Ils sont présents dans les eaux usées de nombreuses industries telles que la chimie des polymères, des produits pharmaceutiques, les raffineries de pétrole, les procédés pétrochimiques, .etc... C'est dans ce contexte que diverses autorités ont imposé des restrictions sévères quant à la concentration de rejet de ces eaux, qu'il faut impérativement traiter (**A. Namane ,et al ;2008**).

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour le transfert du phénol est devenue une méthode de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine agro-alimentaire avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en phénol. Parmi ces matériaux, le marc de café a fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. (**A.Namane, et al., 2005**).

Dans le cadre d'une valorisation des sous-produits naturels, nous nous sommes intéressés au marc de café activé par voix électromagnétique . L'influence des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption a été étudiée, à savoir, la concentration initiale, le temps d'activation, et la puissance d'activation.

Ce travail est présenté sous forme de trois chapitres :

- Dans le 1^{er} chapitre nous présentons le cadre théorique de notre étude, nous commençons par les généralités sur le phénol et ses propriétés, après nous présentons les propriétés du marc de café, ensuite nous finissons par introduire le phénomène de l'adsorption avec ses différents aspects, et le plan d'expérience.
- Dans le 2^{ème} chapitre, nous avons présenté la méthodologie expérimentale, Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

- la préparation et la caractérisation de marc de café et du charbon actif utilisé.
 - l'étude de l'élimination du phénol par adsorption sur le marc de café en batch
- Enfin le 3^{ème} chapitre présentera les différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1. Généralité sur le phénol

1.1.1. Définition

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand a découvert le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Environ deux siècles plus tard son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvient à l'isoler pour la première fois et il le nomme "acide carbolique". Le phénol à cette époque est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydroxybenzène ou d'acide carbolique. Il est de la famille des alcools aromatiques il est présent dans de nombreux végétaux. Il a une structure moléculaire simple (**Moamer Ehtash ,2011**).

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 (**Moamer Ehtash ,2011**).

1.1.2. Propriétés du phénol

Les propriétés physico-chimiques du phénol sont rassemblées dans le tableau 1-1 :

Tableau 1-1 Propriétés physico-chimiques du phénol (Messikh, 2008)

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Masse molaire (g.mol⁻¹)	94,11
pKa	9,99 à 20°C
Point de fusion(C°)	40,9
Température d'ébullition (C°)	181,8
Solubilité	A 25 °C, il est soluble dans l'eau (environ 80 g.L-1)
Densité (D₄₂₀) (g.cm-3)	1,07
Viscosité dynamique (mPa.s)	3,44
Densité de vapeur (air = 1)	3 ,24
Diamètre cinétique (A)	5,23
Seuil olfactif (mg/m³)	0,18
Limite d'explosivité	1,3 - 9,5 % Vol

1.1.3. Les méthodes de production du phénol

Bien que le phénol soit présent dans l'environnement, il peut-être extraie des goudrons ou des eaux résiduaires des unités de craquage, il est produit en majeure partie de manière synthétique. Le phénol est principalement utilisé en tant qu'intermédiaire (**Perrin et Scharff, 1993**) :

- dans l'industrie des matières plastique (résine phénolique, bisphénol A....) ;
- pour la fabrication de plastifiants, d'adhésifs, de durcisseurs, de dissolvants, d'isolants.

Depuis 2006, le phénol ne peut plus être utilisé comme substance active biocide (désinfectant) (**INRS, 2005**).

1.1.4. Toxicité et écotoxicité du phénol

Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive. Il a une forte capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau et les muqueuses. Les systèmes cardiovasculaires et nerveux sont également des cibles. Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III (**SFC, 2009**).

Les études sur le phénol et ses dérivés révèlent qu'ils sont toxiques et très dangereux pour la vie aquatique (**Pan et Kurumada, 2008**). Le phénol présent dans l'environnement conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Il peut notamment modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses (**Babich et Davis, 1981; Huang et al., 2007**).

En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel (**Moamer Ehtash, 2011**).

1.1.5. Méthodes de traitement des solutions phénoliques

Les procédés de traitement des rejets d'eau phénolique se répartissent en deux grandes catégories :

- L'une a pour but la récupération des phénols.
- L'autre permet leur élimination.

Les procédés de traitement des eaux résiduaires phénoliques peuvent être divisés en deux grandes classes :

1.1.5.1 le traitement physico-chimique : procédés d'oxydation avancée

a) Traitement par l'ozone

L'ozone est un agent oxydant puissant qui présente l'avantage d'éviter de faire apparaître des produits secondaires après détoxification des eaux traitées (**H. Roques, 1990**).

b) Traitement par l'ozone + U.V

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que l'association ozone+U.V est plus performante pour l'élimination des composés phénoliques que l'ozone seul (**M. D. Gurol et R, 1987**).

c) Traitement par adsorption sur charbon actif

De très nombreux ouvrages et publications font le point sur l'utilisation du charbon actif pour le traitement des eaux du fait que sa fabrication ne coûte pas chère et il peut être régénéré facilement (**S. Hazourli, 1991**).

1.1.5.2 traitements biologiques

Le traitement biologique consiste à utiliser des microorganismes qui existent naturellement dans le milieu. Plusieurs espèces de bactéries sont connues pour dégrader le phénol. Ce sont *Alcaligenes* sp et *Acromobacter* sp, *Rhodococcus* sp, *erythropolis* *Rhodococcus*, *Acinetobacter* sp, *Candida tropicalis* et *Candida maltosa*, *Pseudomonas putida*, *thermoleovorans* *Bacillus*, et des champignons tels que *Fusarium* sp, *Aspergillus* sp, *Penicillium* sp et *Graphium* sp 1 (**Tziotzios et al., 2007**).

1.1.6 Normes de rejets de phénol

a) Normes sur les eaux potables

L'organisation mondiale de la santé (**OMS**) a limité la concentration du phénol dans l'eau potable à 0,001 mg/l (**Barrios-Martinez, 2006**), alors que l'Union Européenne (**UE**) impose une concentration totale du phénol inférieure à 0,0005 mg/l dans l'eau potable. (**Jiang, 2003**), alors que dans les eaux de rejets usés et industriels, elle est de 1mg/l. (**Salumu, 2010**).

b) En Algérie

d'après l'arrêté algérien publié dans le journal officiel de la République N° du 23 Safar 1434 correspondant au 6 janvier 2013 fixant les valeurs limites maximales et les données particulières relatives aux rejets d'effluents, de déversements ou de dépôts de matières de toute nature ne présentant pas de risques de toxicité ou de nuisance dans le domaine public hydraulique. La concentration en phénols, doit être inférieure ou égale à 0,3 mg.L-1. (**Arrêté,**

2013) à titre de comparaison en France, elle est 0,02mgL⁻¹ (**le Journal Officiel de la République Française, 1998**).

1.2 Généralité sur le marc de café

1.2.1 Propriétés du marc de café

Le marc de café possède plusieurs propriétés, physiques, chimiques et également bioactives.

1.2.1.1 Propriétés physiques du marc de café

Le marc de café possède un haut taux d'humidité variant entre 55 et 80 %. (**Gomez-de la Cruz et autres, 2015**).

La figure 1-1 illustre un grain de marc de café issu des commerces et prise par microscopie électronique à balayage

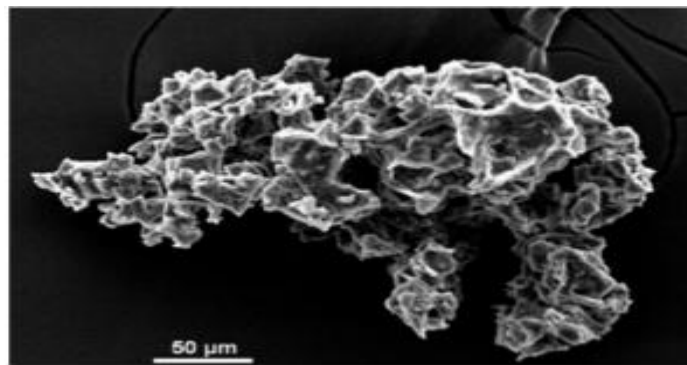


Figure 1-1 Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage (Chen et al. 2013)

En ce qui concerne leur porosité, les grains de marc de café ne possèdent pas de micropores. En général, la porosité est de 0,63, peu importe le taux d'humidité et la taille des pores, est d'environ 10 µm. (**Chen et al., 2103**) Toutefois, cette porosité peut être augmentée si nécessaire en diminuant la cristallinité du marc de café en dégradant sa matrice cellulose-lignine. (**Ballesteros et al., 2010**) Enfin, la surface des grains est de charge négative (**Shen et Gondal, 2013**).

1.2.1.2 Propriétés chimiques 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 (Limousy et autres, 2013,)

Éléments	Quantités
Carbone (C)	49,7 %
Hydrogène (H)	s.d.
Azote (N)	2,3 %
Oxygène (O)	s.d.
Ratio H/C	s.d.
C/N	22

1.2.2 Les utilisations possibles du marc de café

De multiples voies de valorisation et d'utilisations sont possibles. Parmi celles-ci se retrouvent les productions de combustibles pour les fours industriels. 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. (Lee et autres, 2015).

1.2.3. Impacts économiques de la récupération du marc de café et de sa mise en valeur

La figure 1-2 résume, de manière non exhaustive, les différentes voies possibles de création de produits et ainsi de valeur.



Figure 1-2 Différentes voies possibles de création de valeurs à partir du marc de café (Barbero et Flore, 2015)

1.3 L'adsorption

1.3.1 Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces mais on cherche à l'exploiter en employant des solides à porosité élevée (**R. Desjadins, 1997**).

1.3.2. Les types d'adsorption

1.3.2.1. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. Elle se distingue par des énergies d'adsorption élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹)- Elle est aussi favorisée à température élevée (**D. M. Nevskaja, 2001**).

1.3.2.2. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals (**Desjadins, 1990**).

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol⁻¹. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée (**S. Arris, 2008**).

1.3.3 Facteurs influençant l'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont (**C.E. Chitour, 1992**) :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...

Les paramètres physiques : tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption.

1.3.4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement (**Lian-Ming Sun, 2003**) :

- ✓ de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✓ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

1.3.4.1. Capacité d'adsorption

Le procédé utilisé est le suivant : des quantités connues de marc de café sont introduites dans des volumes d'eau à traiter et après un temps de contact donné, la concentration résiduelle du soluté est mesurée. La quantité adsorbée sera égale alors à :

$$X = (C_0 - C_e) V \quad (\text{équation 1})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg.L⁻¹).

C_e : Concentration à l'équilibre (finale) d'impuretés (mg. L⁻¹).

V : Volume de solution (L).

X : Masse de soluté adsorbées (mg).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de (X/m) en fonction de C_e , m étant la masse du marc de café utilisée (**Irinislimane, 2007**).

1.3.4.2. Isotherme d'adsorption de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes (**Weber et coll, 1991**) :

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

- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante (**Dipa et coll., 2002 ; Avom et coll., 2001**).

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L} \quad (\text{equation 2})$$

Q_{max} : la capacité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche (mg/g).

K_L : le coefficient de Langmuir caractéristique du couple adsorbat-adsorbant

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

Q_e : la capacité adsorbée à l'équilibre.

En linéarisant l'équation (2),-On obtient-L'équation (3) est celle d'une droite d'ordonnée **1/Q_e** et d'abscisse **1/C_e**

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} K_L C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (\text{équation 3})$$

1.3.4.3. Isotherme d'adsorption de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption qui consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il peut être décrit par l'équation suivante (**AREFFAS, 2010**).

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{équation 4})$$

Où Avec K_F et n_F sont des coefficients caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant.

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

$$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad (\text{équation 5})$$

Cette dernière équation est celle d'une droite (ordonnée : $\ln(Q_e)$; abscisse : $\ln C_e$) on obtient donc une droite sur papier logarithmique.

1.3.4.4. Isotherme d'adsorption de Temkin

Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites.

Dans des conditions intermédiaires de recouvrement (ni très faible ni total), on admet que le domaine de chaleur d'adsorption est assez large pour que le recouvrement soit total pour les sites les plus favorables, aux plus grandes chaleurs d'adsorption et inversement, le recouvrement soit très faible pour les sites les moins favorables (Arris, 2008).

L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{équation 6})$$

Où :

$RT/b = B$ (constante de Temkin) ;

R : la constante des gaz parfait (8,314 j/mole.k) ;

C_e : la concentration du phénol à l'équilibre (mg/L) ;

T : la température absolue (k) (R.I. Yousefa et al., 2011).

1.3.5 La cinétique d'adsorption

Une cinétique d'adsorption a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption, 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, dont on cite le modèle de cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren), le modèle de la cinétique du pseudo second ordre, modèle de la diffusion intra particule, modèle d'Elovich (Y.S.HO et G.Mckay,1998).

1.3.5.1 Modèle de cinétique pseudo premier ordre

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 :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_T) \quad (\text{équation7})$$

Avec :

K1 : la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l/min).

Qt : la capacité d'adsorption a l'instant t (mg/g).

Qe : la capacité d'adsorption a l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation () pour les conditions aux limites ($Q_t=0$ à $t=0$; $Q_t=Q_t$ à $t=t$; devient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{équation 8})$$

1.3.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

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 (Errais, 2011).

Il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t) \quad (\text{équation 9})$$

Avec :

K2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième –ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

Qt : la capacité d'adsorption a l'instant t (mg/g)

Qe : la capacité d'adsorption a l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites ($Q_t=0$ à $t=0$; $Q_t=Q_t$ à $t=t$; devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{équation 10})$$

1.3.5.3 Modèle de la diffusion intra particule

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 intra particulaire, décrit par la fonction (Irinislimane, 2007) :

$$Q_t = K_{int} t^{0.5} + L_i \quad (\text{équation 11})$$

Avec :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min^{1/2}) .

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g).

L_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

1.3.5.4 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbant – adsorbant. (Y.Elovich, et al., 1962).

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t} \quad (\text{équation 12})$$

1.4. Les adsorbants :

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants à faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles. Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des déchets agro-alimentaires ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

1.5. Plan d'expériences et modélisation mathématique

1.5.1. Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. (Jacques, 2001)

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. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur (George.E.P, et al., 2005).

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle de *l'espace expérimental* et celle de *la modélisation mathématique* des grandeurs étudiées.

Dans cette partie, on va établir un plan d'expérience pour notre étude afin de trouver un modèle mathématique convenable, qui permet d'estimer le taux l'élimination de phénol en

fonction de trois paramètres clés : la concentration initiale de phénol, la puissance d'activation et le temps d'activation.

1.5.2. Méthode de plan factoriel complet

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 (**Jacques, 2001**).

1.5.3. Modèle mathématique

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.

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n + \sum_{i,j=1, i \neq j} a_{ij}X_iX_j + \sum_{i,j,k=1, i \neq j \neq k} a_{ijk}X_iX_jX_k$$

1.5.4. Choix des expériences à réaliser et matrice des effets

Pour le plan factoriel complet, La matrice des essais à réaliser pour obtenir le plan d'expériences optimal se déduit en fait des critères permettant d'obtenir les coefficients avec le maximum de précision. Le système d'équations à résoudre doit présenter des coefficients devant les inconnues (qui sont les coefficients du modèle à déterminer) pouvant se mettre sous la forme d'une matrice nommée *matrice des effets*.

1.5.5. Test de significativité des effets (Test de Student)

L'outil fondamental de ces tests de significativité est l'estimation de la variance des résidus du modèle linéaire qui n'est utilisable que s'il y a moins de coefficients (p) que le nombre d'expériences réalisées (n).

L'analyse de la variance permet alors de tester l'influence des facteurs sur la réponse Y, qui est donnée par :

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

Avec :

n : le nombre d'expériences réalisées.

p : le nombre des coefficients du modèle.

e_i : les résidus.

1.5.6. Analyse de la variance et validation du modèle (*Test de Fisher*)

L'analyse de la variance consiste à comparer à l'aide d'un test de Fisher (F), la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (donc au modèle), avec la somme des carrés des résidus. (**Jacques, 2001; Pillet, 2001**)

On notera, Y_i les réponses observées lors de la réalisation des expériences et Y_{iest} la réponse estimée à l'aide du modèle linéaire. On notera, de même, Y_{moy} la moyenne des réponses. On définit alors trois types de "variations".

Chapitre 2

Méthodologie expérimentale

2.1. Caractérisation du marc de café activé et du charbon actif

Les paramètres physico-chimiques qui ont été étudiés pour la caractérisation du marc de café activé ainsi que ceux du charbon actif sont : la densité apparente, la densité réelle, l'humidité et la porosité (voir annexe 1).

2.2. Etude de l'adsorption du phénol en batch

2.2.1. Préparation de l'adsorbant

2.2.1.1. Préparation du marc du café

Dans cette étude l'adsorbant est préparé à partir de déchets agroalimentaires (le marc de café) pour obtenir un produit exploitable dans le traitement des eaux et notamment dans l'élimination des hydrocarbures.

La préparation du marc du café passe par trois étapes :

Dans la 1^{ère} étape le marc de café utilisé a été tamisé et les grains de dimension compris entre 0,8 et 1mm ont été retenus pour les essais d'adsorption.

La deuxième étape consiste à faire bouillir le marc de café dans de l'eau distillée ; ensuite lavé jusqu'à la disparition de la couleur et l'obtention d'une eau de rinçage claire et séché dans l'étuve de température 105 °C pendant 24 heures avant de subir une activation.

La troisième étape était celle de l'activation électromagnétique dans un four à micro-ondes à des temps d'activations différents, soit 1, 2 et 3 minutes et même à des puissances différentes soit, 180, 300 et 450 W.

2.2.1.2. Préparation du charbon actif

Le charbon actif est bouilli dans de l'eau distillée, et ensuite séché à 105°C dans une étuve.

2.2.2. La courbe d'étalonnage du phénol

A partir d'une solution mère de phénol de 1 mg/l, nous avons préparé les solutions standards de concentrations 0,05 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,8 et 1mg/l. Ces solutions sont dosées par la méthode de la 4- aminoantipyrine, Par la suite analysées à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 510 nm.

Une courbe d'étalonnage est ainsi établie représentant la densité optique DO en fonction de la concentration initiale (**Voir annexe 1**).

2.2.3. Préparation des solutions de phénol

Une solution mère de concentration 500 mg/L est préparée en faisant dissoudre une masse de 125 mg de phénol dans 250 ml d'eau distillée. Les solutions de concentration désirée sont obtenues par dilution.

2.2.4. Etude de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont obtenues en suivant l'évolution de la concentration résiduelle du phénol en fonction du temps.

L'isotherme d'adsorption quant à elle est obtenue en calculant la concentration résiduelle au bout d'un temps (temps d'équilibre) déterminé précédemment par l'étude cinétique.

Les différents essais ont été réalisés dans les cas de : le marc du café seul ; soit un mélange de 50/50 (marc du café /charbon actif)

Les isothermes et les cinétiques d'adsorption ont été déterminées en utilisant l'appareillage montré à la figure 2-1.



Figure2-1: Dispositif expérimental de l'adsorption en batch

L'appareillage contient :

- un Agitateur (Heidolph Unimax 1010)
- 6 erlenmeyers identiques (100 ml) avec des rapports variables phénol/adsorbant ;

Les essais sont faits à une température ambiante sous une agitation de 150 tr/min.

Au cours de cette étude nous avons fait varier la concentration du phénol du 50 mg/l jusqu'au 500 mg/l en maintenant la masse de l'adsorbant constante de 1g.

L'avantage de ce système c'est ce qu'il nous permet réaliser plusieurs essais en même temps.

Chapitre 03

Résultats & discussion

3.1. Caractérisation du marc de café et du charbon actif

Pour la caractérisation du marc de café et du charbon actif une série d'analyses physico-chimique est établie dont certains résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 3- 1: Caractéristiques du marc de café et du charbon actif.

Paramètres	M.C	C.A (A.Namane, et al., 2005)
Diamètre (mm)	0,8	
pH	6,3	5,7
Humidité (%)	4%	5
Densité apparente (g/cm ³)	0,5	0,73
Densité réelle (g/cm ³)	1,25	1,48
Porosité (cm ³ /g)	0,61	0,64
Volume poreux (cm ³ /g)	1,2	1,29

3.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge

La figure 3-1 représente le spectre IR du marc de café obtenu :

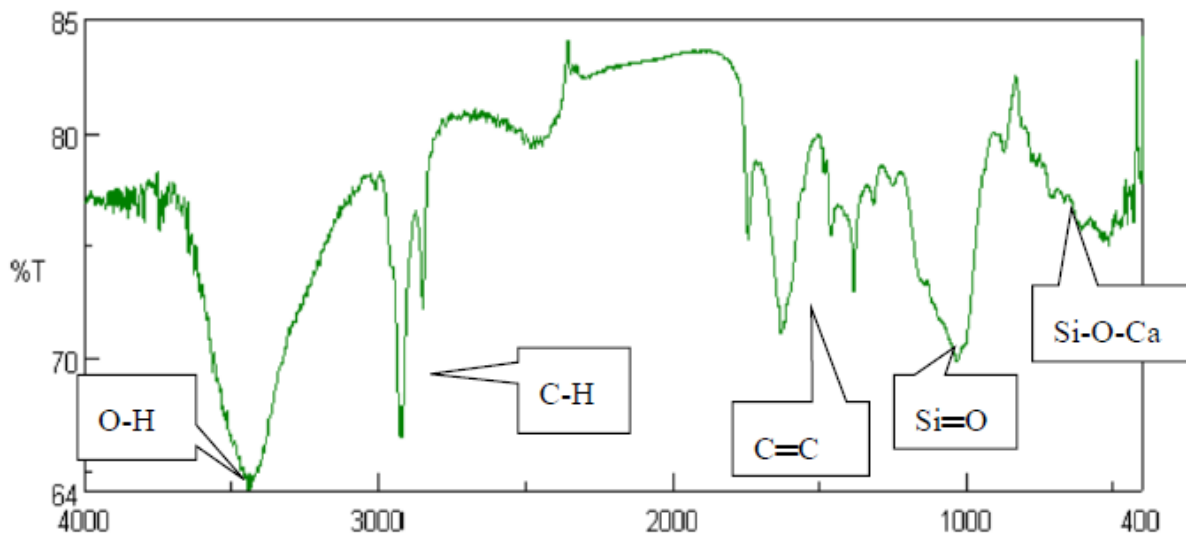


Figure 3- 1 : spectre infrarouge du marc de café.

- en raison de l'étirement groupe O-H le spectre IR représente une large bande à 3427cm¹
- 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 attribué 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} .
- La bande intense à 470 cm^{-1} désigne la présence du groupe Si-O-Ca.

3.4. Étude de l'adsorption du phénol sur marc de café activé

3.4.1. Cinétiques et modélisation d'adsorption du phénol

Pour déterminer le temps d'équilibre et l'ordre de la cinétique d'adsorption on utilise les modèle de cinétique suivants : le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo deuxième ordre modèle de la diffusion intra particule et Modèle d'Elovich.

3.4.1.1. Détermination du temps d'équilibre

Pour déterminer le temps d'équilibre des essais de cinétique d'adsorption du phénol sur marc du café sont réalisé ; Des modèles de cinétique d'adsorption sont appliqués aux données expérimentales obtenues. Ce que nous a permis de calculer les différents paramètres q et y intervenants et déterminer leur évolution en fonction de la concentration et de temps et de la puissance d'activation par micro-ondes.

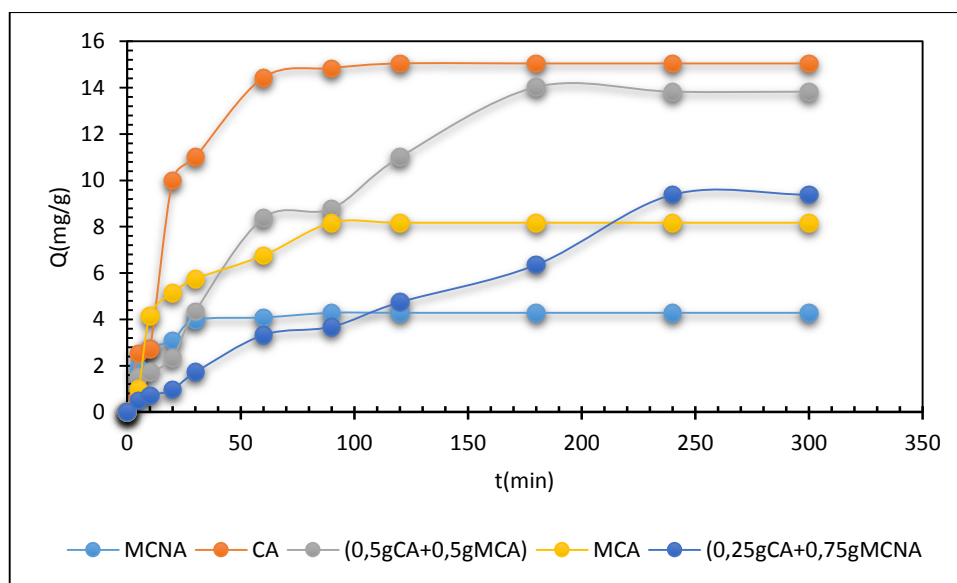


Figure 3-2: Courbe de cinétique d'adsorption du phénol à une concentration initiale de 300 mg/L , avec activation ($t_a=1\text{ min}$ et $P=180\text{ W}$) et sans activation.

La figure 3-2 montre une vitesse initial d'adsorption du phénol est rapide, au début jusqu'à 30 minutes (marc du café non activé) et 60 minutes (marc du café activé), et ensuite, le taux d'adsorption est devenu pratiquement constant. La variation du degré d'adsorption peut être due au fait qu'au départ, tous les sites sur la surface du l'adsorbant sont vides et la concentration de soluté était relativement élevée. Par conséquent, l'étendue de l'absorption d'espèces de phénol diminue avec l'augmentation du temps de contact, qui dépend de la diminution du nombre de sites vacants sur la surface du marc de café. En général, lorsque l'adsorption implique un processus de réaction de surface, l'adsorption initiale est rapide. (N.Azouaou, 2010) .D'après la figure (3-2) on remarque aussi que l'activation a un effet sur le temps d'équilibre, ce dernier augmente avec l'activation, de même pour la quantité de phénol adsorbée.

- Le temps d'équilibre pour (MCNA) est à 30 minutes et la quantité adsorbée à l'équilibre est d'environ **$Q_e = 4,276 \text{ mg/g}$** .
- Le temps d'équilibre pour (MCA) est à 90 minutes et la quantité adsorbée à l'équilibre est d'environ **$Q_e = 8,174 \text{ mg/g}$** .
- Le temps d'équilibre pour (CA) est à 60 minutes et la quantité adsorbée à l'équilibre est d'environ **$Q_e = 15.040 \text{ mg/g}$** .
- Le temps d'équilibre pour (50%MC+50CA) est à 90 minutes et la quantité adsorbée à l'équilibre est d'environ **$Q_e = 13,82 \text{ mg/g}$** .

Cette cinétique d'adsorption est très rapide. Nous prendrons, par la suite, un temps de cinétique de 120 min, temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre pour l'étude des facteurs influençant l'adsorption du phénol sur le marc du café seul. Et un temps de cinétique de 5heures pour l'adsorption sur (charbon actif + marc du café).

3.4.1.2 .Effet de la concentration initial

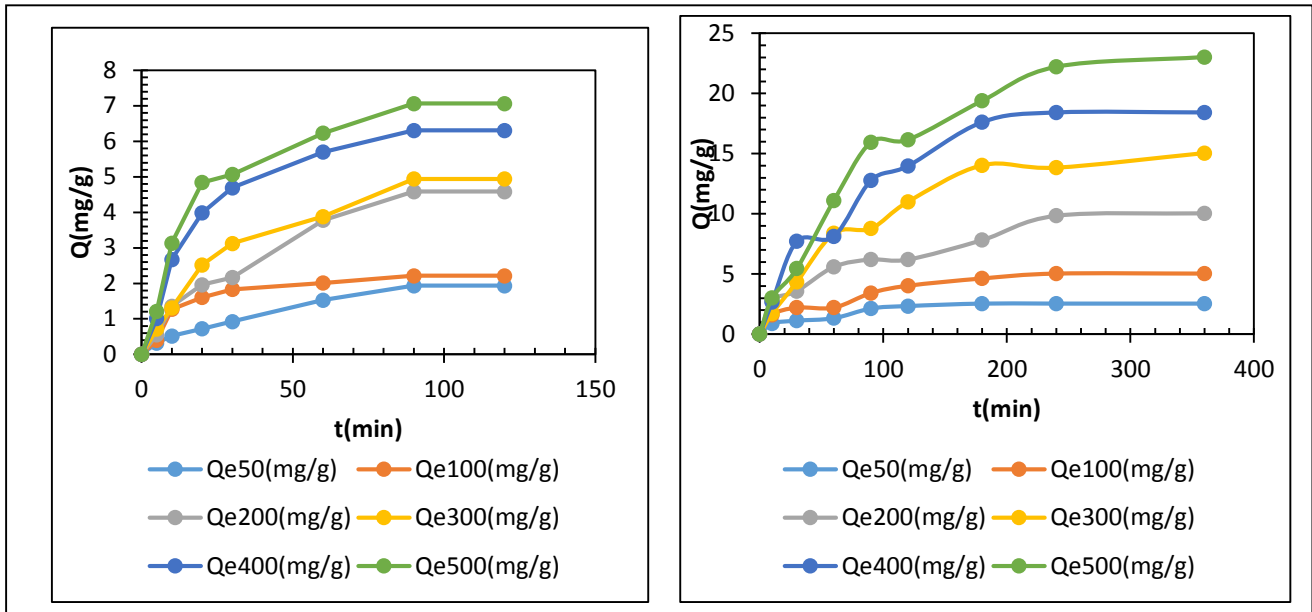


Figure 3-3 : Evolution de la capacité d’adsorption du phénol en fonction de temps à différentes concentrations ;

- a- m(MC)=1g, temps d’activation= 2min, puissance d’activation=180 w ;
- b- m (50%MC+50% CA)=1, temps d’activation= 2min, puissance d’activation=450 w.

On constate d’après la **figure 3-3** que la capacité d’adsorption du phénol par les deux biosorbants MCA et (MCA+CA), augmente avec l’augmentation de la concentration initiale du phénol. L’augmentation de la concentration provoque l’élévation de la force d’entraînement du gradient de concentration donc l’augmentation de la diffusion moléculaire du phénol en solution dans la surface de l’adsorbant.

A. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle est représenté par la relation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

Les graphes obtenus sont présentés dans l’annexe 2.

Le tableau 3-2 résume les paramètres du modèle de pseudo premier ordre et les coefficients de corrélation :

Tableau 3-2 : paramètres obtenus selon le modèle pseudo premier ordre à différentes concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w et m (50%CA+50%MC), temps d'activation= 2min, puissance d'activation =450w.

C ₀ mg/l	Q _e exp		Q _e cal		K ₁		R ²	
	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA
50	1,93	2,54	1,91	2,53	0,02	0,02	0,98	0,93
100	2,21	5,04	1,50	4,51	0,04	0,01	0,90	0,93
200	4,58	10,04	4,68	8,37	0,03	0,008	0,96	0,97
300	4,94	15,04	4,39	14,61	0,02	0,01	0,96	0,97
400	6,30	18,42	5,49	17,59	0,04	0,01	0,98	0,96
500	7,06	23,02	4,68	22,81	0,03	0,01	0,94	0,96

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

B. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle est représenté par la relation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Les graphes obtenus sont présentés dans l'annexe 2.

Le tableau 3-3 résume les paramètres du modèle de pseudo premier ordre et les coefficients de corrélation :

Tableau 3-3: paramètres obtenus selon le modèle deuxième ordre à différentes Concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w ; et m (50%MC+50% CA)=1, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=450w.

C ₀ (mg/l)	Q _{e exp}		Q _{e cal}		K ₂		R ²	
	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA
50	1,93	2,54	2,75	2,87	0,007	0,009	0,96	0,98
100	2,21	5,04	2,54	5,90	0,002	0,003	0,98	0,96
200	4,59	10,04	6,75	11,66	0,003	0,001	0,96	0,96
300	4,94	15,04	6,66	19,45	0,004	0,0005	0,98	0,98
400	6,30	18,42	7,69	23,04	0,006	0,0006	0,98	0,98
500	7,06	23,02	8,44	30,39	0,006	0,0003	0,98	0,98

Ces résultats montrent que les coefficients de corrélation calculés R² sont plus près de l'unité et que les valeurs des capacités d'adsorption théoriques Q_e (cal.) qui sont plus proches à celles obtenues expérimentalement. Q_e (exp.) quel que soit la concentration étudiée, Cela indique que les résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol sur les deux adsorbants sont bien décrits par le modèle cinétique du deuxième-ordre.

C. Modèle de la diffusion intra particule

Ce modèle est représenté par la relation suivante

$$Q_t = K_{int} t^{0.5} + Li$$

Les graphes obtenus sont présentés dans l'annexe 2.

Le tableau 3-4 résume les paramètres du modèle de pseudo premier ordre et les coefficients de corrélation :

Tableau 3-4 : les paramètres caractéristiques des cinétiques de diffusion intra particule à différentes Concentrations ; m(MC)=1g, temps d’activation= 2 min, puissance d’activation=180 w ; et m (50%MC+50% CA)=1, temps d’activation= 2 min, puissance d’activation=450w.

<i>C₀</i> (mg/l)	<i>k_{int}</i>		<i>L_i</i>		<i>R²</i>	
	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA
50	0,20	0,12	-0,13	0,65	0,98	0,82
100	0,17	0,25	0,57	0,88	0,77	0,91
200	0,48	0,49	-0,30	1,28	0,97	0,96
300	0,50	0,88	-0,03	0,35	0,95	0,92
400	0,57	1,05	0,85	1,32	0,88	0,90
500	0,61	1,36	1,13	0,96	0,87	0,93

Les valeurs de l’ordonnée à l’origine *L_i* (**tableau 3-4**) donnent une idée de l’épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l’ordonnée à l’origine est grande et plus l’effet de la couche limite est important. Les valeurs de *k_{int}* : constante de vitesse de diffusion intra particule sont mentionnées dans le tableau (3-4).

Selon le modèle de diffusion intra particule, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ doit être linéaire et passer par l’origine si la diffusion intra particule est impliquée dans le processus d’adsorption. Dans ce cas, la diffusion intra particule est l’étape qui contrôle la vitesse d’adsorption (**Refface 2010**) Lorsque les courbes $Q_t = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l’origine, ceci est indicatif d’un certain degré de contrôle de la couche limite qui s’explique par le fait que la diffusion intra particule n’est pas la seule vitesse limitant l’étape. Dans ce cas, d’autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d’adsorption, qui s’ajoute à la diffusion intra particule.

Une évaluation des coefficients du tableau 3-4 indique que la diffusion des pores n’est pas la seule étape de contrôle de la vitesse, mais son effet devient plus prononcé lorsque la concentration initiale de phénol augmente, avec une augmentation du coefficient de diffusion et une diminution correspondante de la valeur *L_i* (**Reff-kinetics and equilib MB**).

D. Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta Q_t)}$$

Les graphes obtenus sont présentés dans l'annexe 2.

Le tableau 3-5 résume les paramètres du modèle d'Elovich et les coefficients de corrélation :

Tableau 3-5 : les paramètres caractéristiques des cinétiques d'Elovich à différentes concentrations ; à différentes Concentrations ; m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w ; et m (50%MC+50% CA)=1, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=450w.

C ₀ (mg/g)	α		β		R ²	
	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA	MC seul	MC+ CA
50	0,14	0,20	1,79	1,78	0,94	0,88
100	0,40	0,30	1,89	0,90	0,90	0,90
200	0,34	0,51	0,73	0,46	0,96	0,92
300	0,42	0,51	0,70	0,25	0,99	0,97
400	0,77	0,74	0,59	0,20	0,99	0,95
500	0,93	0,74	0,55	0,16	0,97	0,96

Globalement Les coefficients de corrélations linéaires R² ne sont pas bonnes montre que ces adsorptions ne sont pas bien ajustées par ce modèle pour les deux biosorbants.

3.4.1.3. Effet du Temps d'activation (pour le MC seul)

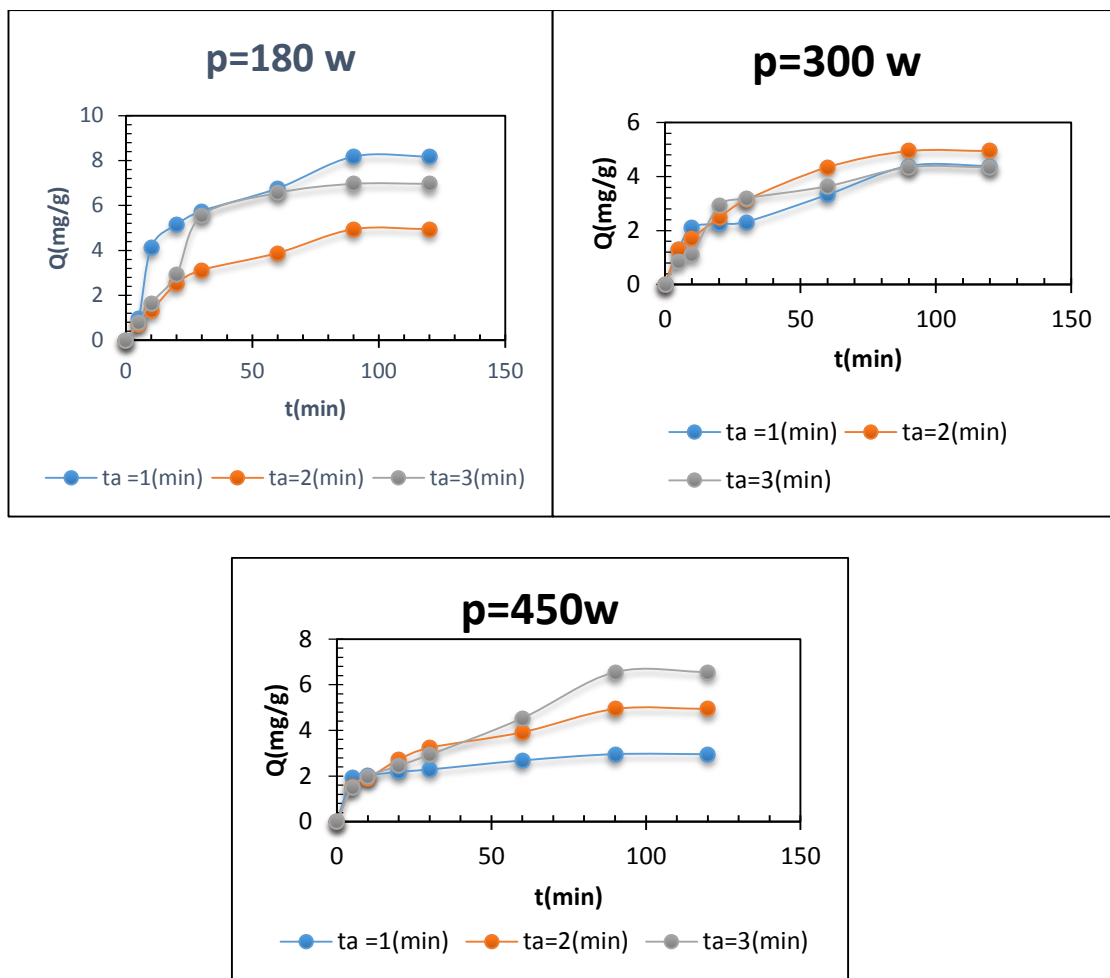


Figure3-4 : Effet du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur marc de café seul à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

D'après la figure 3-4 on constate que le temps d'activation n'a pas un effet sur le temps d'équilibre, alors que la capacité d'adsorption varie avec l'augmentation du temps d'activation. Pour une faible puissance (180W), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour un temps de 1minute (temps minimal), $Q_e = 8,174$ mg/g.

Pour une puissance moyenne (300W), la quantité adsorbée prend la même valeur maximale quel que soit le temps d'activation (1, 2 et 3 minutes), $Q_e = 4,943$ mg/g.

Pour une forte puissance (450W), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour un temps d'activation de 3minutes (temps maximal), $Q_e = 6,558$ mg/g.

On remarque aussi que la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour un temps d'activation de 1 minute et pour une puissance d'activation de 180W, $Q_e = 8,174$ mg/g.

Les graphes obtenus pour les quatre model de cinétique sont présentés dans l'annexe 2.

3.4.1.4. Effet de la puissance d'activation (marc du café seul)

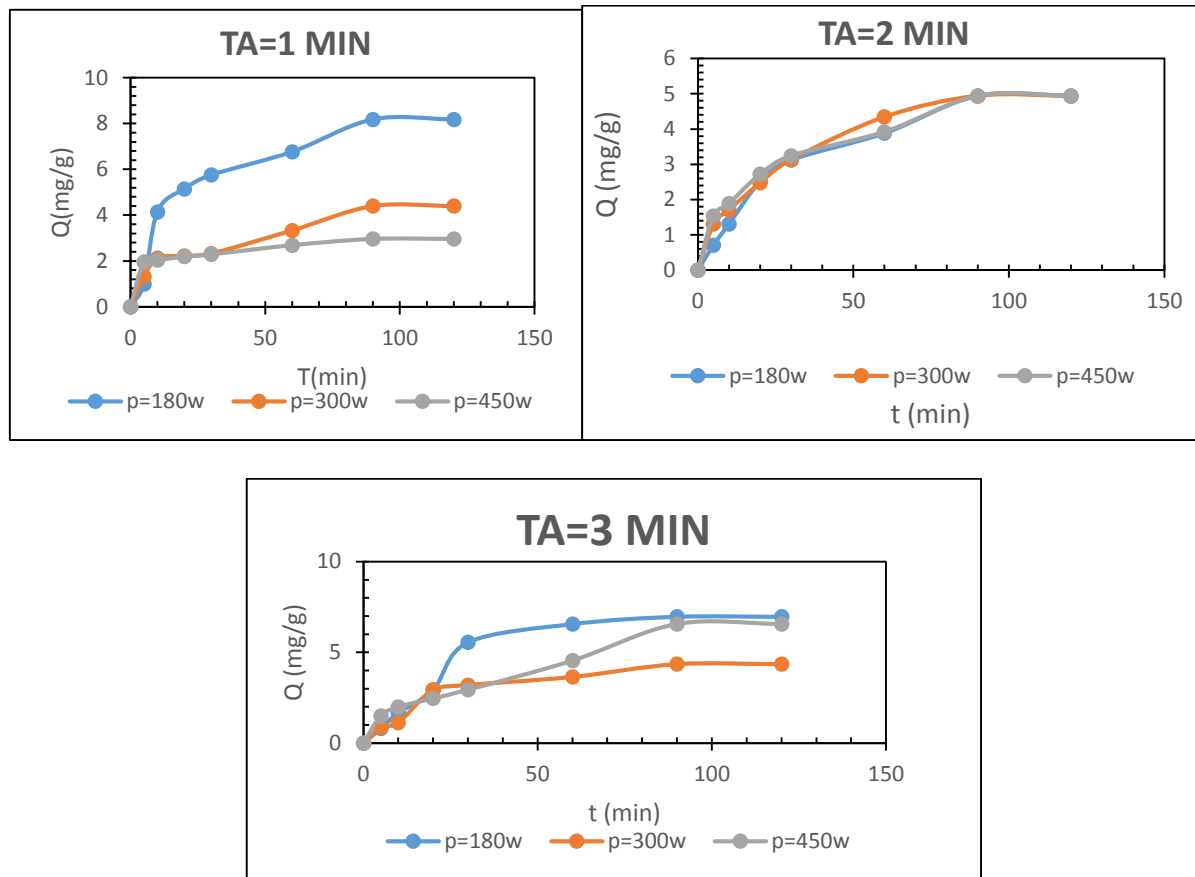


Figure 3-5: Effet de la puissance d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur marc du café seul ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).

D'après la Figure 3-5, on constate que la puissance d'activation n'a pas d'effet sur le temps d'équilibre, alors que la quantité adsorbée change avec l'augmentation de la puissance.

On remarque aussi quel que soit la puissance d'activation, la capacité d'adsorption prend sa valeur maximale à un temps d'activation le plus bas (1minute).

Pour un temps minimal (1min), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour une puissance de 180W (forte puissance), **Qe =8,174 mg/g.**

Pour un temps moyen (2min), la quantité adsorbée prend la même valeur maximale pour les trois niveaux de puissance (180, 300 et 450), **Qe= 4,943 mg/g.**

Pour un temps maximal (3min), la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour une puissance moyenne de 180 W, **Qe= 6.962 mg/g.**

Les graphes obtenus pour les quatre modèles de cinétique sont présentés dans l'annexe.

Le tableau 3-6 résume les paramètres des modèles de cinétique appliqués en fonction de l'effet du temps d'activation et de la puissance d'activation dans le cas du marc de café seul.

Tableau 3-6: résultats des modèles de cinétique d'adsorption du phénol en fonction de la puissance et le temps d'activation dans le cas du marc du café seul

	puissance	P=180w				P=300w				P=450w			
Model 1er ordre	Paramètre	Q _{eexp} mg/g	Q _{e cal} mg/g	K ₁ min ⁻¹	R ²	Q _{eexp} mg/g	Q _{e cal} mg/g	K ₁ min ⁻¹	R ²	Q _{eexp} mg/g	Q _{e cal} mg/g	K ₁ min ⁻¹	R ²
	Ta=1min	8,17	6,67	0,03	0,90	4,39	3,5	0,02	0,90	2,96	1,65	0,031	0,81
	Ta=2min	4,94	4,58	0,03	0,97	4,94	4,68	0,03	0,99	4,94	4,04	0,025	0,95
	Ta=3min	6,96	8,04	0,05	0,97	4,34	3,75	0,03	0,90	6,55	5,90	0,017	0,97
Model second ordre	paramètre	Q _{eexp} mg/g	Q _{e cal} mg/g	K ₂ g/mg.min	R ²	Q _{eexp} mg/g	Q _{e cal} mg/g	K ₂ g/mg.min	R ²	Q _{eexp} mg/g	Q _{e cal} mg/g	K ₂ g/mg.min	R ²
	Ta=1min	8,17	10,26	0,0035	0,94	4,39	5,15	0,0084	0,95	2,96	3,11	0,046	0,99
	Ta=2min	4,94	6,66	0,0039	0,99	4,94	6,03	0,0067	0,99	4,94	5,76	0,008	0,99
	Ta=3min	6,96	10,27	0,0021	0,93	4,34	5,41	0,0070	0,97	6,56	8,74	0,0027	0,91
Intra particule	paramètre	k _{int} mg/g.min ^{0.5}	L _i	R ²	k _{int} mg/g.min ^{0.5}	L _i	R ²	k _{int} mg/g.min ^{0.5}	L _i	R ²			
	Ta=1min	0,71	1,14	0,85	0,35	0,65	0,95	0,12	1,63	0,97			
	Ta=2min	0,49	-0,02	0,95	0,45	0,45	0,96	0,41	0,75	0,97			
	Ta=3min	0,75	-0,17	0,87	0,40	0,40	0,86	0,63	-0,17	0,96			
Elovich	paramètre	α mg/g.min	β	R ²	α mg/g.min	β	R ²	α mg/g.min	β	R ²			
	Ta=1min	1,01	0,47	0,95	0,62	1,02	0,90	11,87	2,83	0,93			
	Ta=2min	0,41	0,70	0,99	0,55	0,78	0,97	0,92	0,64	0,97			
	Ta=3min	0,46	0,45	0,94	0,47	0,84	0,94	0,53	0,58	0,89			

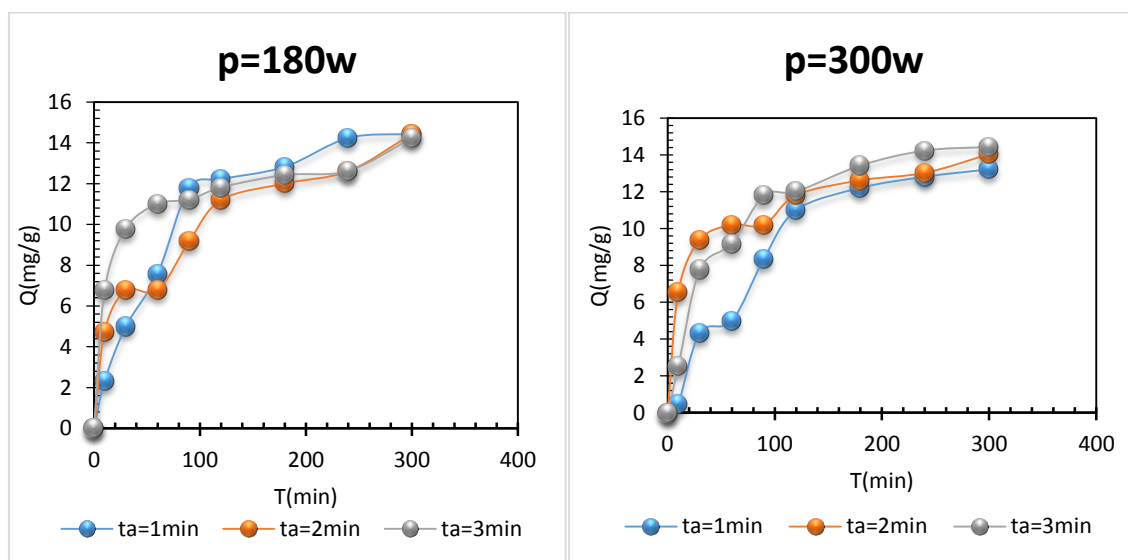
Comparaison des modèles cinétiques

Le tableau 3-6 présente les constantes de vitesses des pseudo premier-ordre k_1 , les constantes des vitesses de pseudo second-ordre k_2 , les coefficients d'Elovich α et β , le paramètre de vitesse k_{int} du modèle de diffusion intra particule, la constante L_i (qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite), la capacité d'adsorption d'équilibre calculée $Q_e \text{ cal}$ (théorique) et la capacité d'adsorption d'équilibre expérimentale $Q_e \text{ exp}$ (expérimentale) pour les différentes conditions d'activation.

La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur R^2 du coefficient de régression linéaire, reportée dans le Tableau 3-6. Pour le modèle de diffusion intra particule et l'équation d'Elovich, le coefficient de corrélation est respectivement toujours inférieur ou égal à 0,97 et 0,98, ce qui indique une mauvaise corrélation.

Les coefficients de corrélation calculés sont plus près de l'unité pour le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre que pour le modèle cinétique de pseudo premier ordre et même chose pour les capacités d'adsorption théoriques qui sont plus proches à celles obtenues expérimentalement. Cela indique que les résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol sur le marc du café activé par micro-ondes sont bien décrits par le modèle cinétique du deuxième-ordre.

3.4.1.5. Effet du Temps d'activation (mélange 50%marc du café + 50%charbon actif)



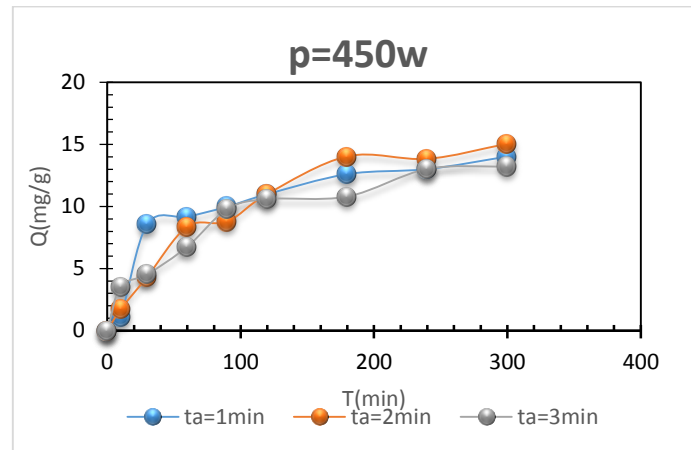


Figure3-6 : Effet du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur mélange (50%CA+50%MC) différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

3.4.1.6. Effet de la puissance d'activation (mélange 50% marc du café +50% charbon)

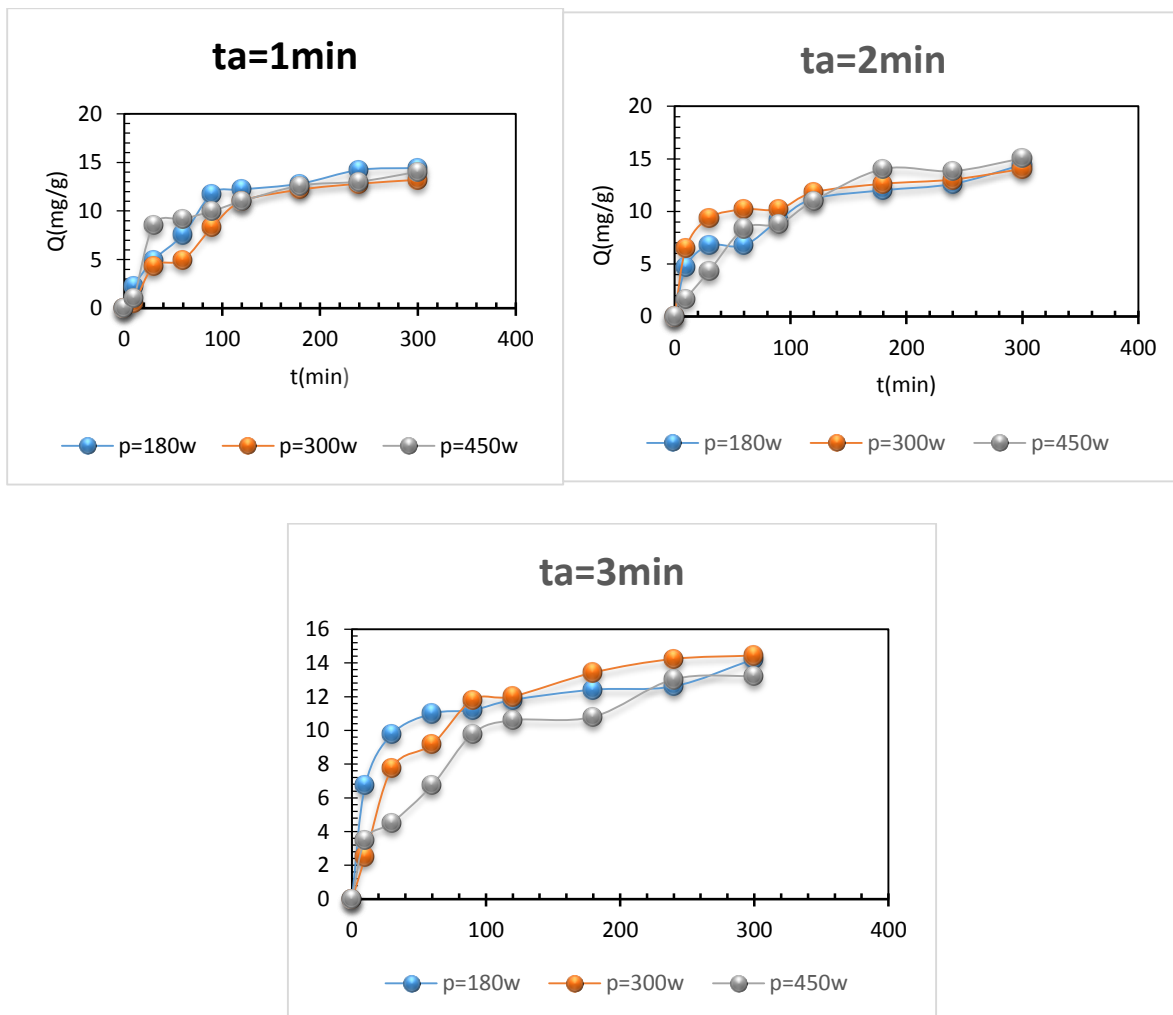


Figure 3-7 : Effet de la puissance d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur mélange (50%CA+50%MC); à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).

D'après les figures 3-6 et 3-7 on constate que le temps d'activation n'a pas un effet ni sur le temps d'équilibre ni la capacité d'adsorption, et qu'avec l'augmentation du temps d'activation, Q_{exp} est stable (l'ordre de 1mg) quelque soit la puissance d'activation.

On remarque aussi que la quantité adsorbée prend une valeur maximale pour un temps d'activation de 2 minutes et une puissance d'activation de 450W. **$Q_e = 15,04 \text{ mg/g}$** .

En comparant les valeurs de Q_e expérimentales obtenues par l'adsorption du phénol sur marc de café seul (MCA=1g) (tableau 3-6) avec celles obtenues par le biosorbant (50%MCA+50CA), on remarque que l'ajout du charbon actif améliore la capacité d'adsorption du phénol.

Les graphes obtenus pour les quatre modèles de cinétique sont présentés dans l'annexe 2.

Le tableau 3-7 résume les paramètres des modèles de cinétique appliqué en fonction de l'effet du temps d'activation et de la puissance d'activation.

Tableau 3- 7 : résultats des modèles de cinétique d'adsorption du phénol sur (50%CA+50%MC) en fonction de la puissance et le temps d'activation

	puissance	P=180w				P=300w				P=450w			
Model 1er ordre	Paramètre	Q_{eexp} mg/g	Q_{ecal} mg/g	K_1 min ⁻¹	R^2	Q_{eexp} mg/g	Q_{ecal} mg/g	K_1 min ⁻¹	R^2	Q_{eexp} mg/g	Q_{ecal} mg/g	K_1 min ⁻¹	R^2
	Ta=1min	14,43	15,61	0,016	0,93	13,22	16,09	0,015	0,97	14,03	10,56	0,011	0,91
	Ta=2min	14,23	10,96	0,007	0,96	14,03	7,17	0,009	0,94	15,04	17,35	0,014	0,94
	Ta=3min	14,43	5,62	0,006	0,89	14,43	11,65	0,014	0,97	13,22	10,18	0,009	0,90
Model second ordre	paramètre	Q_{eexp} mg/g	Q_{ecal} mg/g	K_2 g/mg.min	R^2	Q_{eexp} mg/g	Q_{ecal} mg/g	K_2 g/mg.min	R^2	Q_{eexp} mg/g	Q_{ecal} mg/g	K_2 g/mg.min	R^2
	Ta=1min	14,43	18,03	0,0008	0,99	13,22	19,08	0,00044	0,93	14,03	15,45	0,0016	0,94
	Ta=2min	14,23	15,94	0,0012	0,97	14,03	14,97	0,0022	0,99	15,04	20,20	0,0004	0,98
	Ta=3min	14,43	14,28	0,0036	0,99	14,43	16,36	0,0015	1	13,22	16,77	0,007	0,98
Intra particule	paramètre	k_{int} mg/g.min ^{0.5}	L_i	R^2	k_{int} mg/g.min ^{0.5}	L_i	R^2	k_{int} mg/g.min ^{0.5}	L_i	R^2			
	Ta=1min	0,87	0,94	0,87	0,92	-1,16	0,92	0,48	5,67	0,99			
	Ta=2min	0,68	2,65	0,96	0,47	6,05	0,93	0,87	0,75	0,93			
	Ta=3min	0,42	6,78	0,88	0,77	2,66	0,87	0,71	1,65	0,91			
Elovich	paramètre	α mg/g.min	β	R^2	α mg/g.min	β	R^2	α mg/g.min	β	R^2			
	Ta=1min	0,61	0,25	0,95	0,33	0,22	0,93	1,98	0,40	0,94			
	Ta=2min	1,03	0,35	0,91	5,24	0,48	0,92	0,40	0,21	0,97			
	Ta=3min	8,10	0,52	0,96	1,26	0,32	0,97	0,43	0,26	0,96			

Comparaison des modèles cinétiques

Le tableau 3-7 présente les différents paramètres calculés pour chaque modèle de cinétique.

La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur R^2 du coefficient de régression linéaire, reportée dans le Tableau 3-7. Pour le modèle de pseudo premier-ordre, le modèle de diffusion intra particule et l'équation d'Elovich, le coefficient de corrélation est respectivement toujours inférieur ou égal à 0,97 ; 0,98 et 0,96, ce qui indique une mauvaise corrélation.

En revanche, l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à des coefficients de régression bien meilleurs et globalement proche de l'unité. Les valeurs estimées de Q_e cal, par le modèle cinétique de premier ordre, Tableau 3-7 a donné des valeurs significativement différentes par rapport aux valeurs expérimentales, et les coefficients de corrélation ont été trouvés faibles. Cependant, pour le modèle cinétique de pseudo second-ordre les valeurs calculées de Q_e cal sont très proches des valeurs de Q_e exp pour les différentes conditions d'activation.

Le modèle qui reproduit le mieux les données expérimentales est le modèle de pseudo second ordre pour tous les processus d'adsorption de phénol étudiés.

3.4.1.7. Cinétique d'adsorption (mélange 75% marc du café + 25% charbon actif)

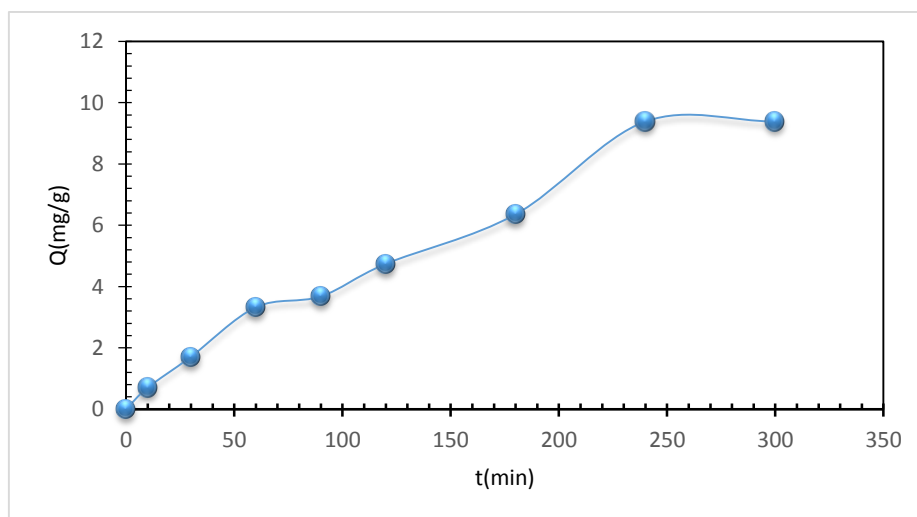


Figure 3-8 : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol à une concentration de 300mg/L, (0.25gdu CA+0.75gMCSA)

Les courbes de modélisation sont présentées dans l'annexe 2.

Tableau 3- 8: résultats des modèles de cinétique d'adsorption du phénol sur (0,25%CA+0,75MC)

Model 1er ordre	$Q_{e \text{ exp}}$ mg/g	$Q_{e \text{ cal}}$ mg/g	K_1 min^{-1}	R^2
	9,38	9,27	0,006	0,99
Model second ordre	$Q_{e \text{ exp}}$ mg/g	$Q_{e \text{ cal}}$ mg/g	K_2 g/mg.min	R^2
	9,38	16,58	0,00022	0,89
intra particule	k_{int} $\text{mg/g.min}^{0.5}$	L_i		R^2
	0,60	-1,56		0,98
Elovich	α (mg/g.min)	β		R^2
	0,19	0,41		0,87

Les données cinétiques ont été adaptées au modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren et au modèle cinétique pseudo-second ordre. Les constantes de vitesse cinétique obtenues à partir des modèles pseudo-cinétiques de premier ordre et de second ordre sont données dans le tableau 3 - 8. Bien que, la cinétique de pseudo-premier ordre possède une forte valeur de coefficient de corrélation 0,98 que le pseudo-deuxième ordre 0,88. Ainsi, on peut conclure que la sorption du phénol sur le biosorbant (75%MC+25CA) semble être plus pseudo-premier ordre.

3.4.2 Isothermes d'adsorption du phénol

3.4.2.1 Effet du temps d'activation (pour marc du café seul)

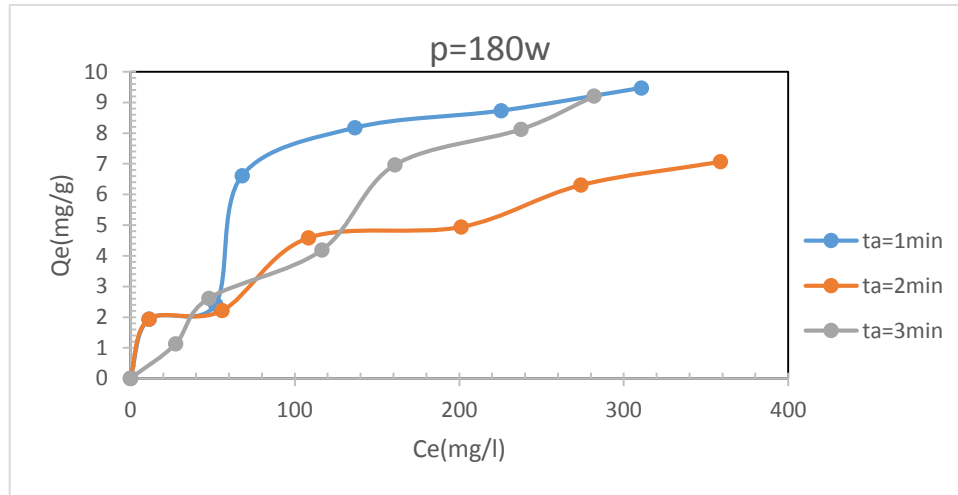


Figure 3-9 : isothermes d'adsorption du phénol sur MC seul à la puissance d'activation 180w.

3.4.2.2. Effet de la puissance d'activation (pour marc du café seul)

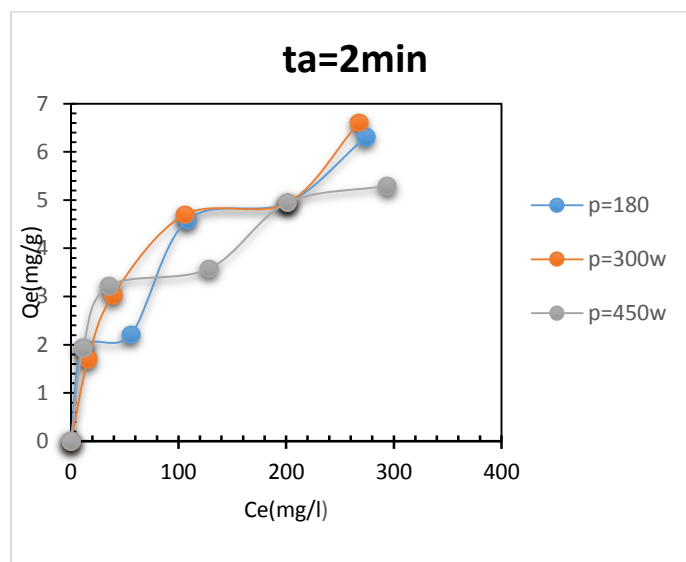


Figure 3-10 : Isotherme d'adsorption du phénol sur marc du café seul à temps d'activation 2 min.

Les graphes obtenus par les modèles d'isothermes sont présentés dans l'annexe 2

Les constantes obtenues par les modèles d'isotherme sont rassemblés dans le tableau (3-9) et tableau (3-10)

Tableau 3-9 : résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur marc du café seul à la puissance p=180w en fonction de temps d'activation

Modèles	Puissance	P=180w			
Langmuir	Paramètres	Qe exp (mg/g)	Qmax (mg/g)	K_L	R²
	Ta= 1 min	9,47	6,30	0,038	0,98
	Ta= 2 min	7,06	11,90	0,017	0,99
	Ta= 3 min	10,90	14,07	0,00029	0,97
Freundlich	Paramètres	K_F	n_F		R²
	Ta= 1 min	0,67	2,06		0,93
	Ta= 2 min	0,79	2,74		0,98
	Ta= 3 min	0,046	1,03		0,99

Tableau 3-10 : résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol a ta=2min en fonction de puissance d'activation

Modèles	Temps d'activation	Ta=2min			
Langmuir	Paramètres	Qe exp (mg/g)	Qmax (mg/g)	K_L	R²
	180 w	7,06	11,90	0,017	1
	300 w	8,68	7,29	0,017	0,98
	450 w	5,65	5,15	0,052	0,95
Freundlich	Paramètres	K_F	n_F		R²
	180 w	0,79	2,74		0,98
	300 w	0,47	2,09		0,95
	450 w	1,01	3,46		0,95

à partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le Tableau 3-9 et le tableau 3-1, on observe que les modèles linéaires représentent bien les isothermes d'adsorption du phénol sur marc de café activé.

Dans l'ensemble nous constatons que le modèle linéaire de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec des coefficients de corrélation sont plus proche de l'unité et avec des $Q_{max} = 14,05$ mg/g pour un temps d'activation de 3 minutes et une puissance d'activation de $P_a = 180$ W.

Il est généralement affirmé que pour les valeurs de n_F inférieur à 1, l'adsorption est faible et si les valeurs de n_F appartiennent à l'intervalle 1 à 2, l'adsorption est modérément difficile (**reuf adsorption de phenol en batch marroc**). Les valeurs de paramètre n_F et les coefficients de corrélation R^2 obtenus montrent que l'adsorption n'est pas descriptive selon le modèle de Freundlich.

3.4.2.3. 1 Effet du temps d'activation (50%CA+50%MC)

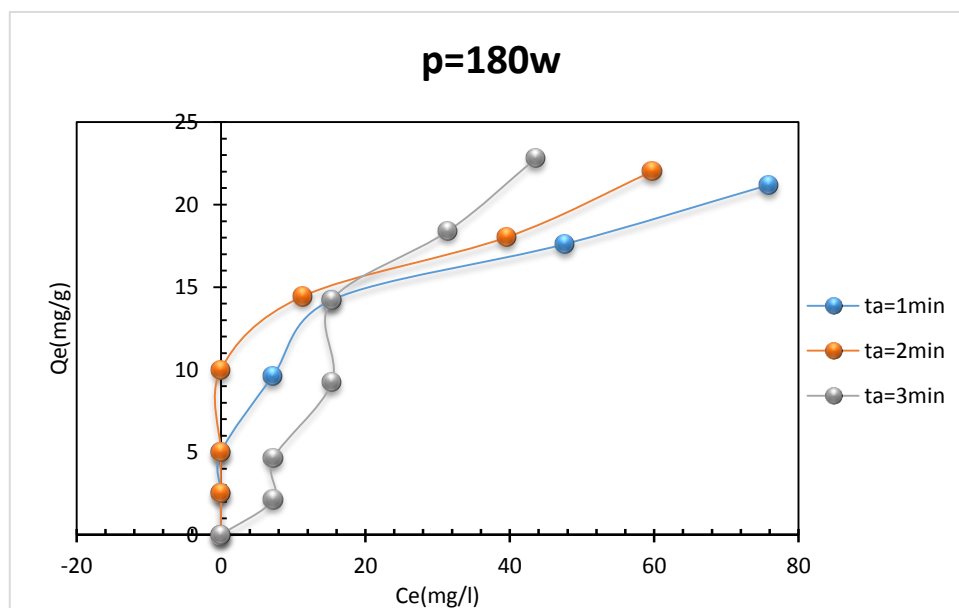


Figure 3-11 : isothermes d'adsorption du phénol sur (50% MC+ 50% CA) à la puissance d'activation 180w

3.4.2.4 effets de la puissance d'activation (50%CA+50%MC)

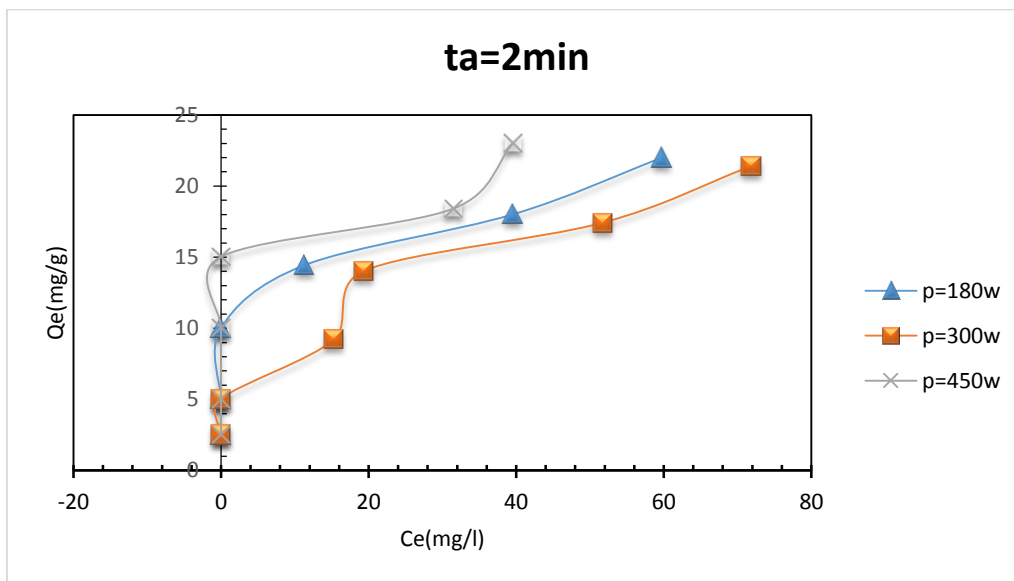


Figure 3-12 : Isotherme d'adsorption du phénol sur (50%CA+50%MC) à temps d'activation 2 min

Les courbes de modélisation sont présentées dans l'annexe 2.

Les constantes obtenues par les modèles d'isotherme sont rassemblés dans le tableau (3-11) et tableau 3-12)

Tableau 3-11 : résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur (50%CA+50%MC) en fonction de la puissance et le temps d'activation

Modèles	Puissance	P=180w			
Langmuir	Paramètres	Qe exp (mg/g)	Qmax (mg/g)	KL	R ²
	Ta= 1 min	21,20	22,82	0,16	0,94
	Ta= 2 min	22,01	22,67	0,10	0,99
	Ta= 3 min	22,81	22,67	0,15	0,90
Freundlich	Paramètres	K _F	n _F		R ²
	Ta= 1 min	0,96	1,16		0,90
	Ta= 2 min	8,03	4,24		0,94
	Ta= 3 min	5,55	3,22		0,96

Tableau 3-12: résultats des modèles d'isotherme d'adsorption du phénol a $t_a=2\text{min}$ en fonction de puissance d'activation

Modèles	Temps d'activation	Ta=2min			
		Langmuir	Paramètres	Qe exp (mg/g)	Qmax (mg/g)
	180 w	22,01	22,67	0,10	0,99
	300 w	21,40	24,39	0,15	0,90
	450 w	23,02	25,54	0,12	0,97
Freundlich	Paramètres	K _F	n _F	R ²	
	180 w	8,03	4,24	0,94	
	300 w	0,12	-4,24	0,94	
	450 w	0,24	0,80	0,96	

Afin de décrire l'absorption du phénol par le biosorbant (MA+CA), les données isothermes ont été analysées en utilisant deux modèles, Langmuir et Freundlich. Les différentes constantes des deux modèles ont été calculées et ont été Représenté aux tableaux 3-12 et 3-13.

En comparant les coefficients de corrélation, on peut conclure que l'isotherme de Langmuir fournit un bon modèle pour la sorption, qui est basé sur la sorption en monocouche sur la surface contenant un nombre fini de sites de sorption identique.

3.5 Etude de l'effet des paramètres par plan factoriel

L'étude préliminaire précédemment présentée montre que le taux d'élimination du phénol par adsorption sur le marc de café dépend de trois paramètres qui n'agissent pas de la même manière. Il donc utile d'effectuer un plan factoriel pour identifier l'influence de ceux paramètres.

Afin d'obtenir les conditions optimales pour l'adsorption, un facteur de conception complète de la n^k type a été utilisé, où n = nombre de niveaux et k = nombre de facteurs en cours de vérification (ici $n = 2$ et $k = 3$). Ainsi, le nombre total d'expériences nécessaires à cette étude est de 2^3 . Si Y est la variable de réponse, alors l'équation de régression à trois paramètres et leur interaction est :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123} X_1X_2X_3$$

Avec :

a_0, a_1, a_2 : les coefficients linéaires.

a_{12}, a_{13}, a_{23} : les termes d'interaction de deuxième ordre

X_1, X_2, X_3 : les facteurs de dimension codée

X_1 : la concentration initiale.

X_2 : la puissance d'activation.

X_3 : le temps d'activation.

Y : variable de repense. (La quantité du phénol adsorbé)

Tableau 3-14: les niveaux faibles et élevés pour les paramètres étudiés.

Variables	Symbole	Domaine et niveau	
		-1	1
La concentration initiale (mg/l)	X_1	50	500
La puissance d'activation (W)	X_2	180	300
Le temps d'activation (min)	X_3	1	3

Selon le plan factoriel pour l'élimination phénol par adsorption sur marc de café, il nous faut huit expériences (2^3).

Tableau 3-15 : Matrice du plan expérimental.

Expériences	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	+1	+1	+1	9,4720
2	+1	+1	-1	2,1365
3	+1	-1	+1	2,3384
4	-1	+1	+1	1,9340
5	-1	-1	+1	1,1260
6	+1	-1	-1	5,4523
7	-1	+1	-1	10,9040
8	-1	-1	-1	7,47173
9	0	0	0	4,943

Les effets individuels et d'interaction, les coefficients a_i et a_{ij} du modèle et les résidus et les valeurs du test Student noté T (effets standardisés) et les R^2 sont déterminés par logiciel de modélisation **JMP8** présentés dans le tableau 3-16.

Tableau 3- 16: Paramètres statistiques résultat du modèle.

Coefficient	Valeur	Ecart type	t de student	p-value	R ²
a ₀	5,086222	0,050637	100,45	0,0063*	R ² =0,999 R ² aj=0.998
a ₁	3,220625	0,053708	59,97	0,0106*	
a ₂	0,305125	0,053708	5,68	0,1109	
a ₃	-0,75487	0,053708	-14,06	0,0452*	
a ₁₂	0,557625	0,053708	10,38	0,0611	
a ₁₃	-1,10837	0,053708	-20,64	0,0308*	
a ₂₃	0,149125	0,053708	2,78	0,2201	
a ₁₂₃	-0,002375	0,053708	-0,04	0,9719	

3.5.1 Interprétation des résultats

A partir de ces résultats, nous pouvons déterminer les réponses Y. L'équation mathématique qui décrit la réponse en fonction des facteurs d'entrée d'ordre 1 avec interaction s'écrit sous la forme :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

Les coefficients du modèle sont obtenus à l'aide d'une régression multiple exécutée sur le logiciel d'analyse statistique JMP8.

a. Détermination des coefficients du modèle :

Les coefficients du modèle mathématique sont exprimés par la somme algébrique des réponses exponentielles Y_i affectés des signes de la colonne de la matrice correspondante au facteur X_i , divisé par le nombre des essais réalisés.

$$Y = 5.086222 + 3.220625X_1 + 0.305125X_2 - 0.75487X_3 + 0.557625X_1X_2 - 1.10837 X_1X_3 + 0.149125X_2X_3 - 0,002375X_1 * X_2 * X_3$$

b. Analyse statistique :

Un test statistique compare toujours deux hypothèses. La première est appelée hypothèse nulle (H_0). La seconde est appelée hypothèse alternative (H_1).

A l'issue du test, on aboutit à l'une des conclusions suivantes :

- Acceptation de H_0 et par conséquent rejet de H_1 ;
- Rejet de H_0 et par conséquent acceptation de H_1 .

$$H_0 : a_i = 0$$

$$H_1 : a_i \neq 0$$

3.5.2 Réalisation des tests de significativité des effets

On appelle seuil du test (noté α), la probabilité d'erreur de première espèce. Il correspond à la probabilité de rejet de H_0 .

Pour notre étude, nous avons opté pour une valeur $\alpha = 5\%$.

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur calculée « ti » de student avec la valeur critique t_{crit} de student à (n-p) degrés de liberté.

Le seuil α étant choisi, une table de student à (n-p) degrés de liberté est utilisée, pour lire la valeur $t_{crit}(\frac{\alpha}{2}, (n - p))$. On rejette H_0 lorsque $t > t_{crit}$.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas au risque 5% , significativement différent de zéro et donc à la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

Le « ti » (de Student) de chaque effet est déterminé par :

$$t_i = \frac{|a_i|}{\sigma a_i}$$

σa_i : écart type de a_i

n : le nombre des essais réalisés.

La table de Student donne pour un risque $\alpha = 5\%$ et $(n - P)=7$, $t_{\text{crit}}=1,895$.

Un effet sera donc significatif au risque de 5% si $|t_i| > 1,895$.

Une autre méthode consiste à calculer la probabilité « p-value » pour chaque coefficient, cette valeur est comparée au seuil α .

Donc on obtient un nouveau polynôme :

Les tableau 3-16 nous informent sur la significativité des coefficients des modèles obtenus.

Un astérisque (*) est placé à coté des valeurs qui répondent à des tests significatifs. La comparaison du « ti » de chaque coefficient estimé à t_{crit} permet d'éliminer 2 coefficients non significatifs pour la réponse « Y_1 » :

Une première évaluation du modèle est faite au moyen des coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté.

$$R^2=0.9997 \quad ; \quad R^2_{\text{aj}}=0.9981$$

Les valeurs élevées des ces deux coefficients assurent une très bonne qualité descriptive du modèle

- **Effet d'interactions**

Comme pour les effets, nous pouvons représenter les interactions sur un graphe afin de faciliter l'interprétation des résultats du plan d'expérience.

On peut dire qu'une interaction existe entre A et B, lorsque les deux droites des niveaux -1 et +1 de facteur B tracés lors de passage du niveau bas au niveau haut du facteur A ne sont pas parallèles.

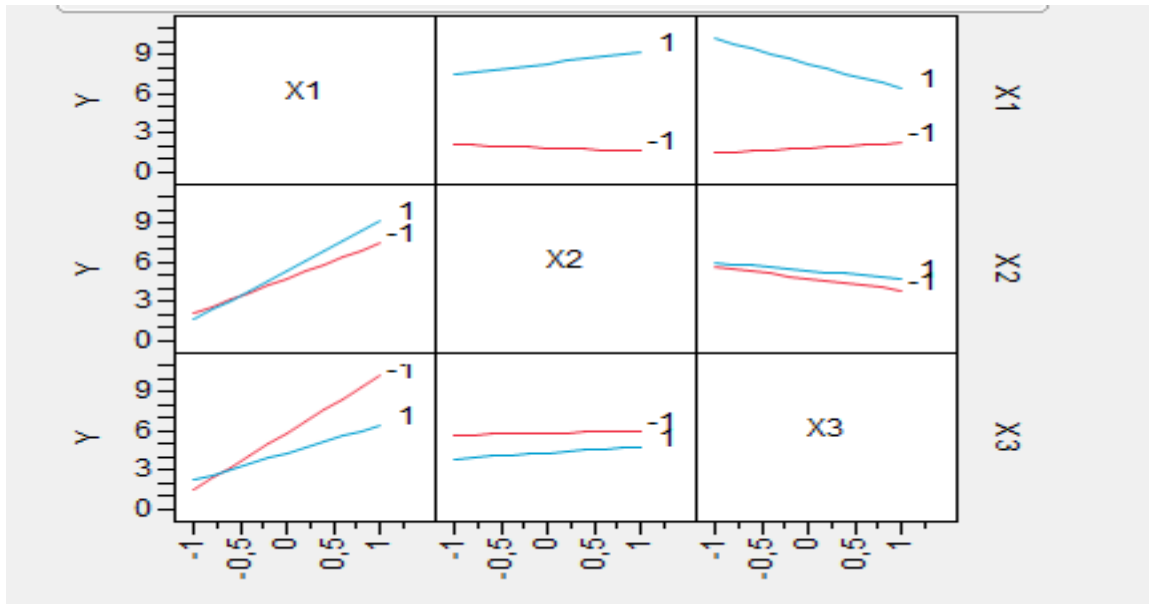


Figure 3-14: Effet d'interactions

L'interaction entre la concentration en phénol et le temps d'activation est négative, cela signifie que l'effet de la concentration de phénol est important lorsque le temps d'activation est faible.

L'interaction entre la puissance d'activation et le temps d'activation est de 0.149125, cela signifie que le rendement d'élimination du phénol augmente avec la puissance d'activation lorsque le temps d'activation est élevée.

Alors que, l'interaction entre la concentration en phénol, la puissance d'activation, et le temps d'activation est négative, veut dire que la présence de ces trois éléments dans le milieu en faible quantité peut augmenter le rendement d'élimination du phénol.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au terme de cette étude, nous avons eu à étudier un procédé d'élimination du phénol de l'eau par un biosorbant synthétisé à partir des déchets agroalimentaires (marc du café) par activation douce dans un four microonde avec variation de puissance d'activation et du temps d'activation.

Cette activation a permis d'obtenir une forme de marc de café ayant des propriétés physicochimiques et structurelles comparables à celles du charbon actif.

Les expériences sont faites en utilisant deux types de biosorbants, marc du café seul et le mélange marc du café plus charbon actif.

Les résultats expérimentaux montrent que :

- Le processus d'adsorption est très rapide pour les deux biosorbants et que l'équilibre est atteint au bout de 60 min pour le marc du café et 90 min pour le mélange.
- La concentration initiale n'a pas une influence sur le temps d'équilibre.
- Les paramètres d'activation du marc de café (puissance et temps) ont une influence sur le temps d'équilibre.
- capacité d'adsorption du phénol atteint 8.174 mg/g pour des conditions optimales de ($C_{0\text{phé}} = 300 \text{ mg/L}$, $t_a = 1 \text{ min}$ et $P = 180 \text{ W}$).

Nous avons appliqué les quatre modèles de cinétique le modèle de Lagergren du 1er, le modèle de Lagergren du 2ème ordre, le modèle intra particule et le modèle d'Elovich, d'après l'observation des coefficients de régression des courbes on peut donc conclure que la cinétique de la réaction d'adsorption du phénol sur le marc de café activé est du second ordre pour les deux types d'adsorbant.

L'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption du phénol sur le marc de café seul ou pour le mélange. avec des coefficients de corrélation pour les études linéaires, proches de 1.

L'influence des paramètres d'activation est étudiée selon un plan d'expérimentation factorielle qui a montré que chaque paramètre influe indépendamment des autres et leurs dépendances.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

A

Arrêté du 23 Safar 1434 correspondant au 6 janvier 2013 fixant les valeurs limites maximales et les données particulières relatives aux rejets d'effluents, de déversements ou de dépôts de matières de toute nature ne présentant pas de risques de toxicité ou de nuisance dans le domaine public hydraulique. . - 2013.

A.Namane [et al.] determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . - 2005.

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

B

Babich, H, et Davis, D. L. "Phenol: a review of environmental and health risks." *Journal Regulatory Pharmaceutical Toxicology* 1: 90-109, (1981).

Barbero, S. et Flore, E. The flavours of coffee grounds: the coffee waste as accelerator of new local businesses. *ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara– International Journal of Engineering*, tome 3(2015).

Ballesteros, L.F., Teixeira, J.A et Mussatto, S.I. (2010) Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol*, vol. 7, p. 3493-3503

Barrios-Martinez A., Barbot Marrot B, Moulin P et Roche N. Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR // *Journal of Membrane Science*. - 2006.

B. Lemièrre, J. J. Segin, C. Lecnèrre, D. Guyonnet, Ph. Baranger, D. Darmendrail et P. Couil ; Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes' ; BRGM/RP-50662-Fr, 103p, 2001

C

Carmen Manole Creanca ; ‘Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)’ ; Thèse de doctorat ; Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2007.

C.E. Chitour, « physico-chimie des eaux », OPU, V02, 1992.

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

D

D. M. Nevskaja, A. Guerrero-Ruiz, 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, 2001.

F

Freundlich.H et M. F J. *Phys. Chem.* 57 . - 1906.

G

George.E.P BOX, G. HUNTER William et HUNTER J. *Statistics for Experimenters* [Ouvrage]. - New-York : [s.n.], 2005.

Gomez-de la Cruz, F.J.,Cruz-Peragon, F., Casanova-Pelaez, P.J. et Palomar-Carnicero, J.M. (2015) A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. *Fuel Processing Technology*, vol. 130, p. 188-196.

H

H. Roques, « Fondements théoriques du traitement chimique des eaux », volume II, Edition Lavoisier, 1990.

Huang, J., Wang, X., Jin, Q., Liu, Y, et Wang, Y. "Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite." *Journal of Environmental Management* 84(2): 229-236, (2007).

I

INERIS Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. - 2005.

J

Jacques Goupy Introduction aux Plans d'expériences . - Dunod. Paris : [s.n.], 2001.

Jiang H., Fang, Y., Fu, Y, et Guo, Q-X Studies on the extraction of phenol in wastewater // *Journal of Hazardous Materials* . - 2003.

L

Lian-Ming Sun Francis Meunier Adsorption – aspects théoriques // technique d'ingénieur . - 2003.

Lee, H.K., Park, Y.G., Jeong, T. et Song, Y.S. Green nanocomposites filled with spent coffee grounds. *Journal of applied polymer science*, vol. 132. (2015).

Limousy, L., Jeguirim, M., Dutournié, P., Kraiem, N., Lajili, M et Said, R. (2013) Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. *Fuel*, vol. 107, p. 323-329.

M

M. D. Gurol et R. Vartistas, « Photolytic ozonation of phenol », *Wat. Sci. Tech.*, V. 19 ; 1987, pp. 1177-1180

Messikh Nabil Application des reseaux de neurones pour predire le rendement de l'extraction liquide- liquide du phenol ; thèse doctorat université de annaba. - 2008.

Moamer Ehtash. Purification des eaux polluées par du phénol dans un per tracteur a disques tournants,2011.

M.Pillet Les plans d'expériences par la méthode de Taguchi, Les éditions d'organisation [Ouvrage]. - 2001.

N

N.Azouaou adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds:Equilibrium, kinetics and thermodynamics. - 2010.

Namane Abdelkader, Adsorption-Biodégradation du phénol par pseudomonas aeruginosa immobilisé sur du charbon actif en grains// Thèse de doctorat: Génie de l'Environnement: Alger, Ecole Nationale Polytechnique. – 2006.

P

Pan, G, et Kurumada, K-I. "Hybrid gel reinforced with coating layer for removal of phenol from aqueous solution." Chemical Engineering Journal 138(1-3): 194-199, (2008).

Perrin, R, et Scharff, J-P. "Chimie industrielle 1." Livre, Paris, (Masson): 142-526, (1993).

R

R. Desjadins, « le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997.

Reffas abdelbaki 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 doctorat en génie de l'environnement. - Constantine : [s.n.], 2010.

S

S. Arris, Etude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p. 30.(2008)

S. Hazourli, « adsorption et electrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.

Salumu Freddy Shukuru Approvisionnement en eau dans la ville de Bukavu et son impact sur les maladies de mains sales // Université officielle de Bukavu - Licence en santé. – 2010.

Shen, K. et Gondal, M.A. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. Journal of Saudi Chemical Society(2013)

T

Tziotzios, G., Economou, C. N., Lyberatos, G, et Vayenas, D. V. "Effect of the specific surface area and operating mode on biological phenol removal using packed bed reactors." Desalination 211(1-3): 128-137, (2007).

W

Walker.G.M et Weatherley.A, 1997. « simplified predictive model for Biologically activated carbon fixed beds», Process biochemistry ,32,327,-335.

Y

Y.Elovich et O. G.Oarionoy. Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk. - 1962.

Y.S.HO et G.Mckay Kinetic model for lead (II) sorption onto peat // Ads Sci Technol . - 1998.

Annexe 1

1. Caractérisation physico-chimique du marc du café :

➤ 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 :

$$H\% = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \cdot 100$$

➤ La densité apparente :

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Sa mesure consiste à remplir une éprouvette d'un volume V par le marc de café, ensuite on calcule la masse du contenu (la masse d'éprouvette plus le marc de café).

La masse volumique apparente est calculée par la formule suivante :

$$\rho_{app} (g/cm^3) = (m_2 - m_1) / V$$

- ρ_{app} : densité apparente (g/cm³)
- m_1 : masse de l'éprouvette seule (g)
- m_2 : masse de l'éprouvette avec le charbon (g)
- V : volume de l'éprouvette (cm³)

➤ La densité réelle :

La densité relative ou réelle du marc du café peut être calculer expérimentalement en divisant sa masse par celle de l'eau qu'elle déplace .

Le principe consiste à introduire une masse du marc de café dans une éprouvette gradué qui contient de l'éthanol et on calcule le volume d'éthanol déplacé ; le calcul de la masse volumique absolue (réelle) est réalisé par la formule suivante :

$$\gamma_s (g/cm^3) = m / (V_2 - V_1)$$

- γ_s : densité réelle (g/cm³)
- m : masse de M.C (g)
- V_1 : volume de l'éprouvette sans M.C (cm³)

- V2: volume de l'éprouvette avec M.C (cm³)

2. La courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère de phénol de 1 mg/l, nous avons préparé les solutions standards de concentrations 0,05 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,8 et 1mg/l .Ces solutions sont dosées par la méthode de la 4- aminoantipyrine, Par la suite analysées à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 510 nm.

Nous établissons ainsi, la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO en fonction de la concentration.

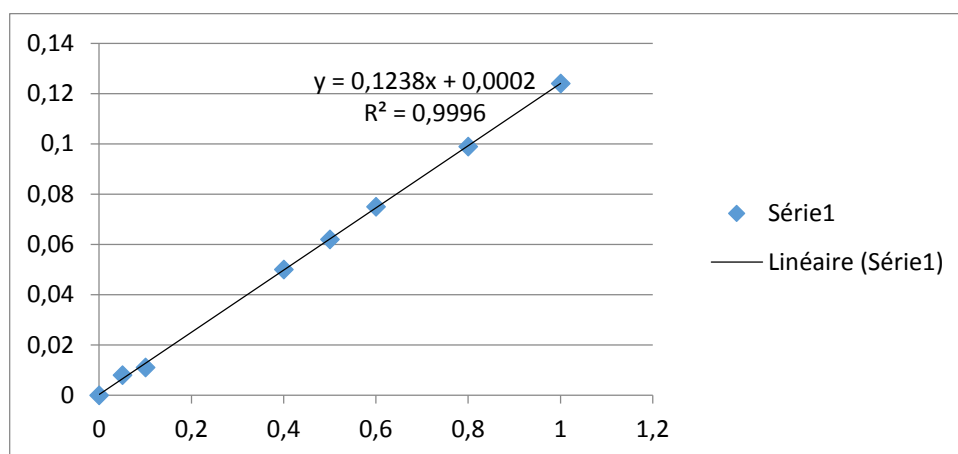


Figure A-1: Courbe d'étalonnage de phénol à 510 nm

3. Dosage de phénol (méthode de la 4-aminoantipyrine)

a. Principe

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

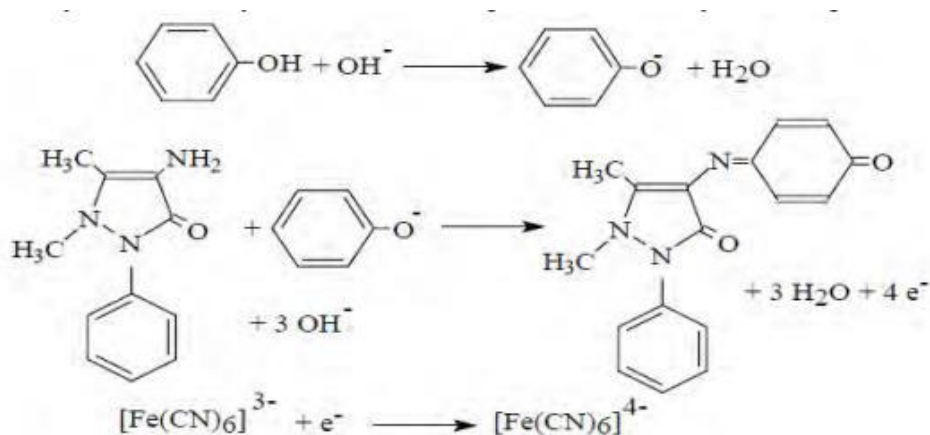


Figure A-2 : Mécanisme de la réaction de coloration.

b. Appareillage et matériels utilisés

Spectrophotomètre UV–Visible de marque (UV mini 1240 - SHIMADZU) à une longueur d'onde fixée à 510 nm muni d'une cuve en quartz de 10 mm d'épaisseur.

c. Réactifs utilisés

➤ Solution tampon :

- Prendre 111.25 ml de la solution d'ammoniac (32% et D=0.91)
- Ajouter 16.9 g de NH₄Cl
- Compléter la solution à 250 ml

➤ Solution de ferricyanure de potassium :

- ferricyanure de potassium 8g dans 100ml d'eau distillé.
- Solution d' amino-4-antipyrine :
- amino-4-antipyrine 2g dans 100 ml d'eau distillé.

d. Mode opératoire

C'est une méthode de dosage par UV- visible de phénol pour un volume de 100ml d'eau a analysé.

D'abords on fait une dilution en respectant la gamme de concentration appropriée à cette méthode parce que cette méthode est valable pour des concentrations de 0.05 à 1mg/l.

- Ajouter 2ml de solution tampon ;
- Ajouter 2ml de 4-AAP, agiter immédiatement ;
- Ajouter 2ml de K₃Fe(CN)₆, agiter ;
- Laisser la coloration se développer pendant 15mn ;
- Faire la lecture de la D.O. à 510nm au spectrophotomètre.

Annexe 02

1 étude de la cinétique d'adsorption

1.1. Modélisation des courbes de la cinétique qui correspond à l'effet de la concentration (MC seul et le mélange (50%MC+50%CA))

A. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

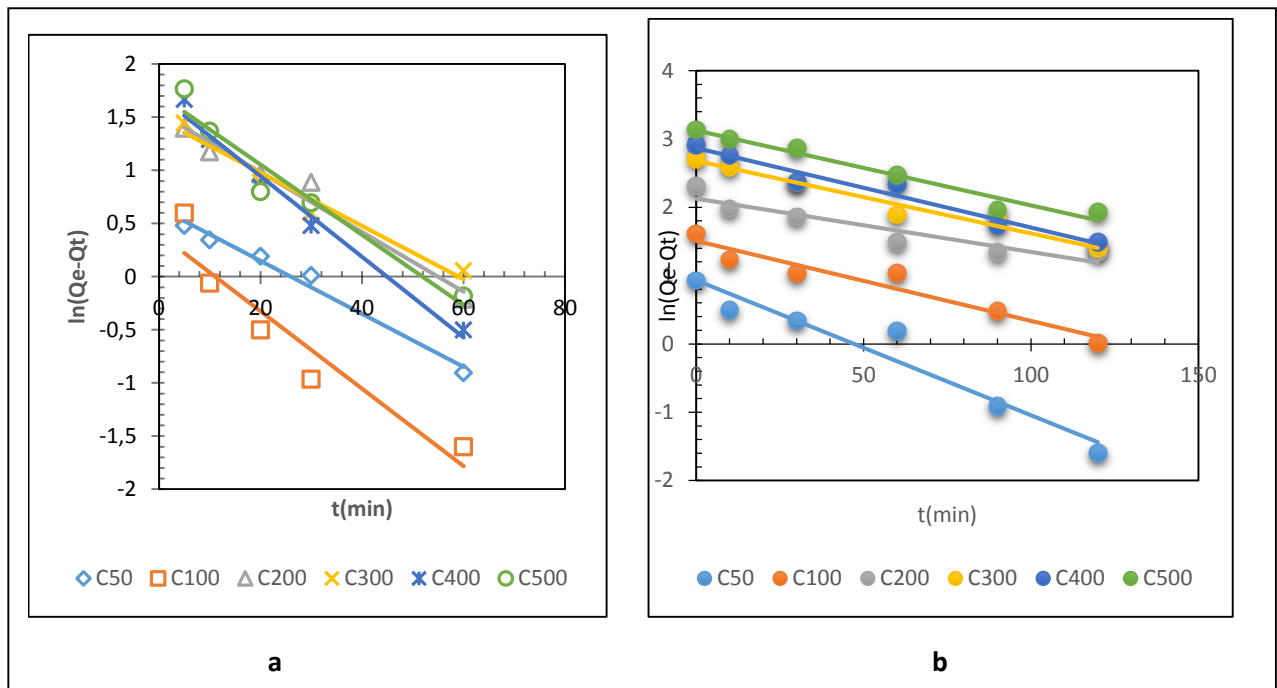


Figure A-1 : Modèle pseudo premier ordre à différentes concentrations ;
a-- $m(MC)=1g$, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.
b-- $m(50\%MC+50\%CA)=1$, temps d'activation= 2min, puissance d'activation=450 w.

B. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

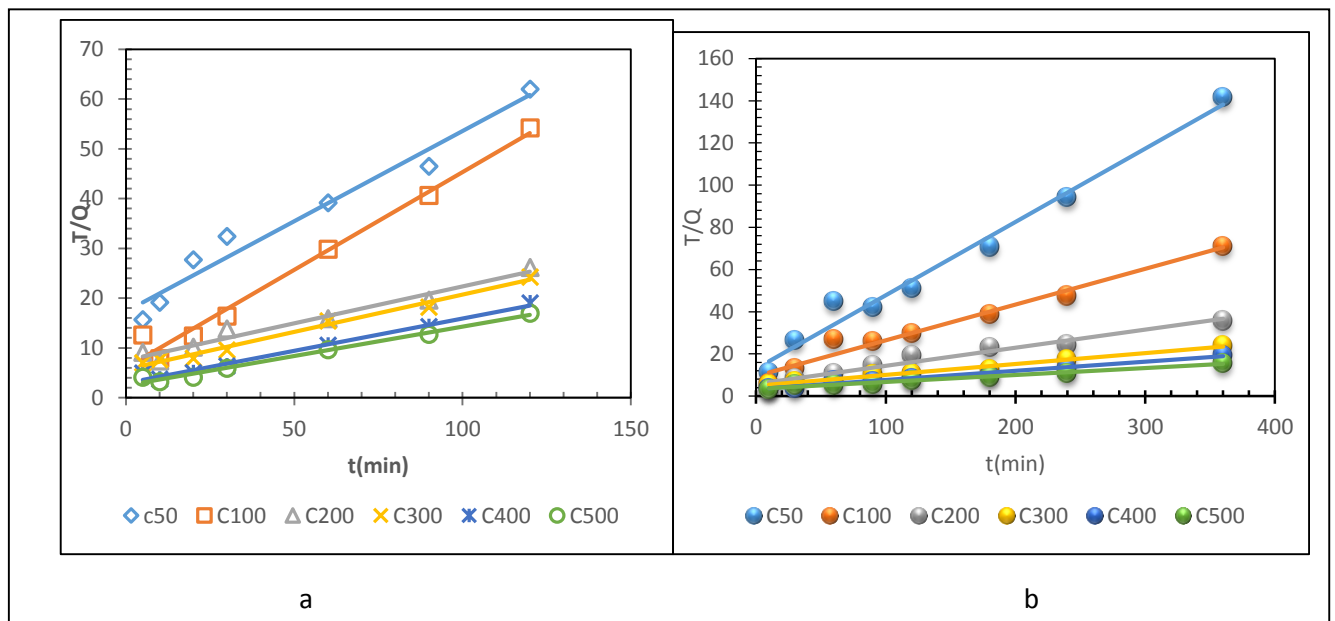


Figure A-2 : Modèle pseudo second ordre à différentes Concentrations du phénol.

a--m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w.

b- m (50%MC+50% CA)=1, temps d'activation= 2min, puissance d'activation=450 w.

C. Modèle de la diffusion intra particule

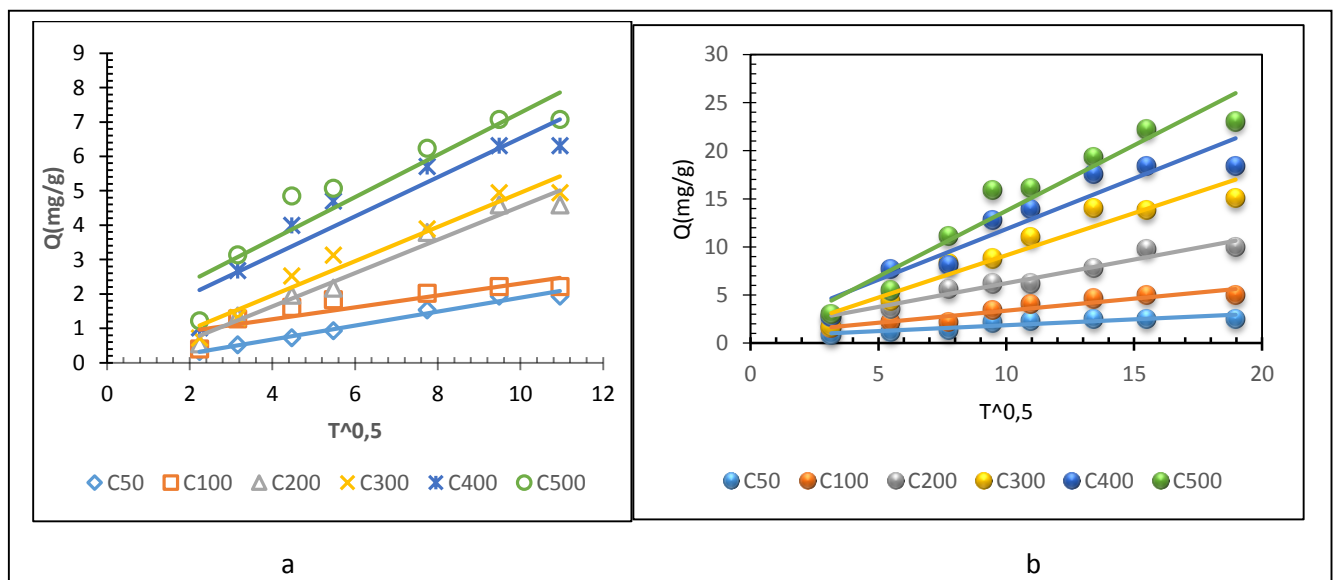


Figure A-3: Modèle de diffusion intra particule à différentes concentrations ;

a-m(MC)=1g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w ;

b- m (50%MC+50% CA)=1 g, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=450 w.

D. Modèle d'Elovich

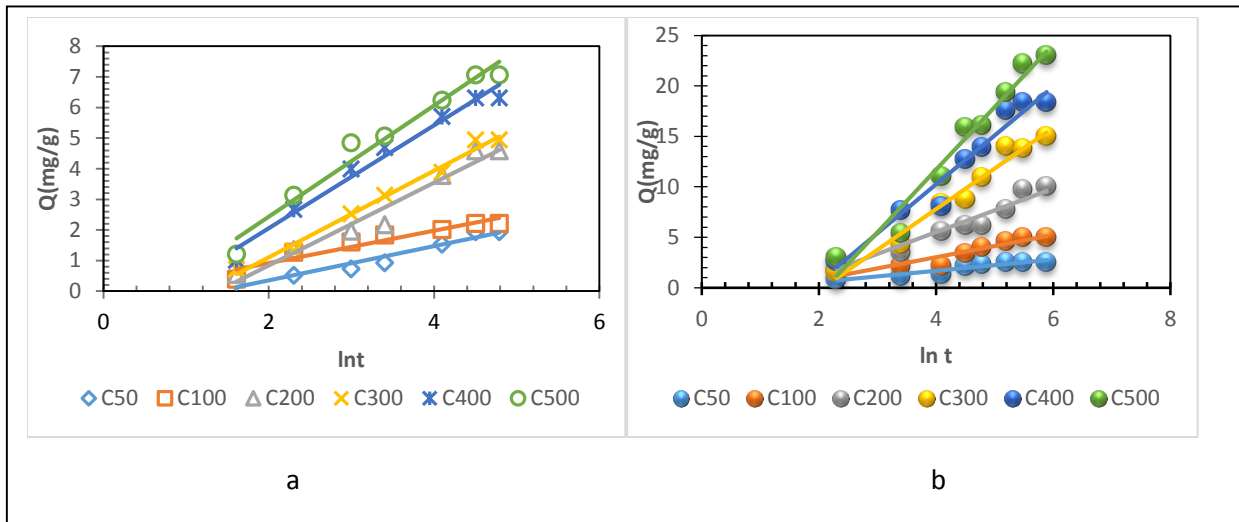


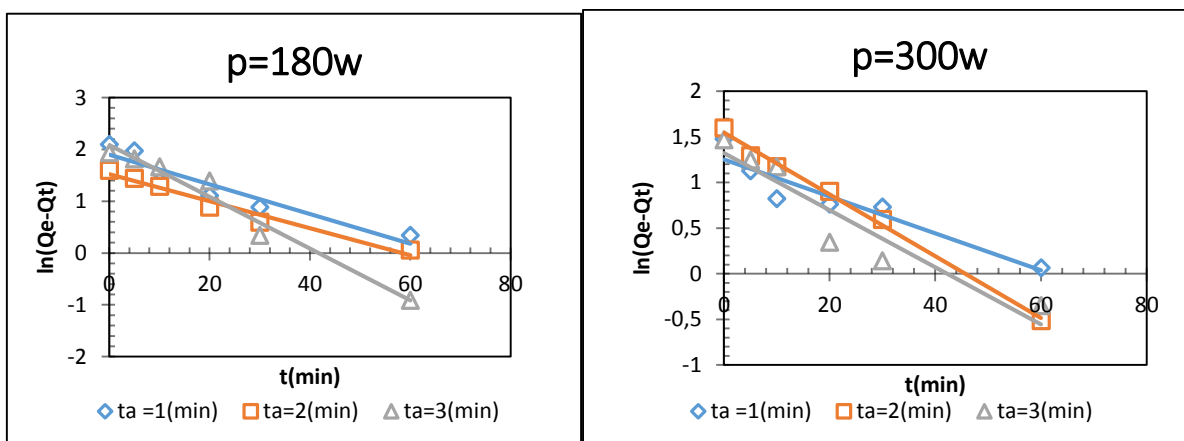
Figure A-4: Modèle d'Elovich à différentes concentrations ;

a- $m(MC)=1g$, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=180 w ;

b- $m(50\%MC+50\%CA)=1g$, temps d'activation= 2 min, puissance d'activation=450 w.

1.2. Modélisation des courbes de la cinétique qui correspond à l'effet du temps d'activation (MC seul)

A. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre



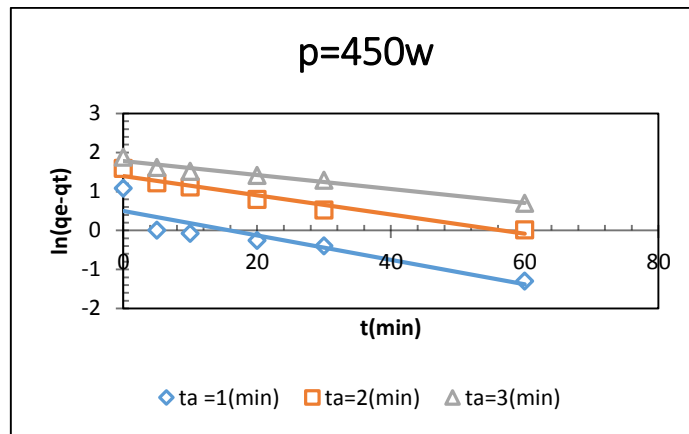


Figure A-5 : Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

B. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

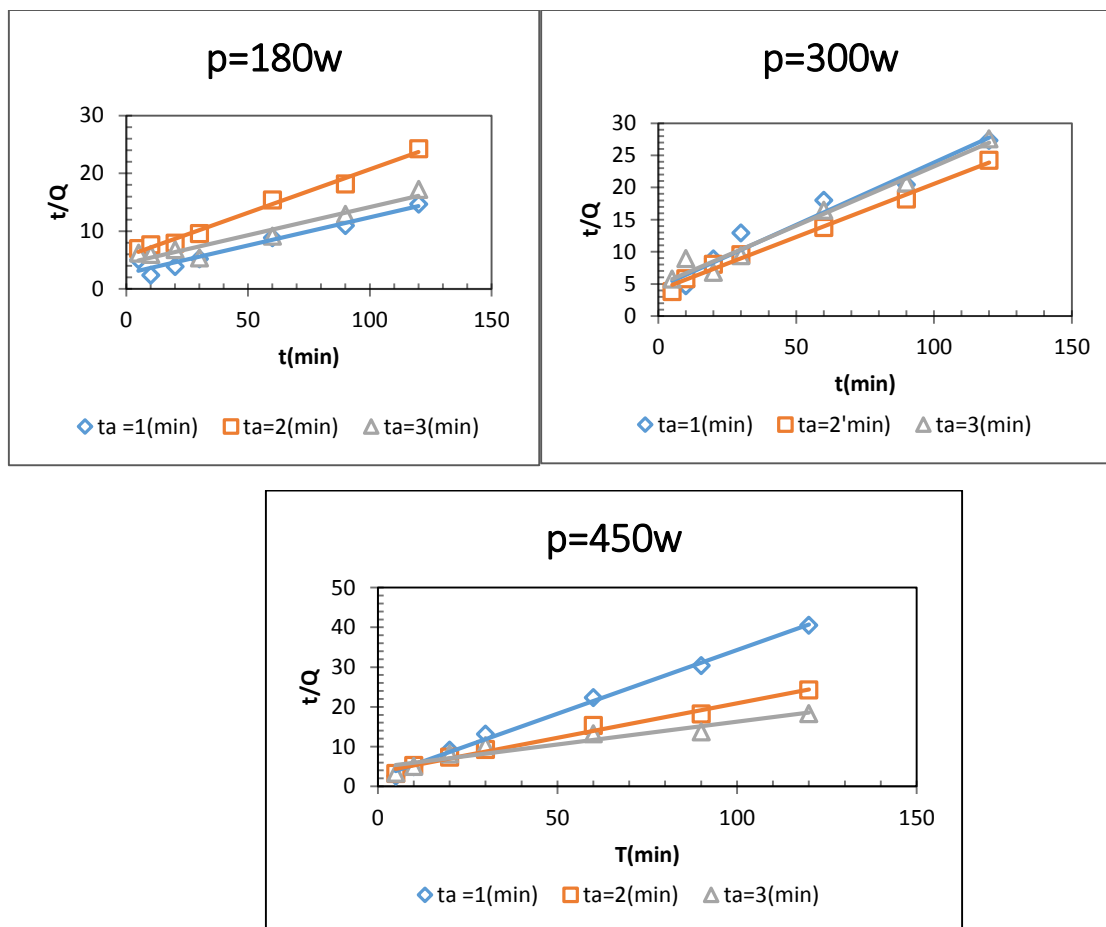


Figure A-6: Modèle de la cinétique du pseudo second ordre ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

C. Modèle de la diffusion intra particule

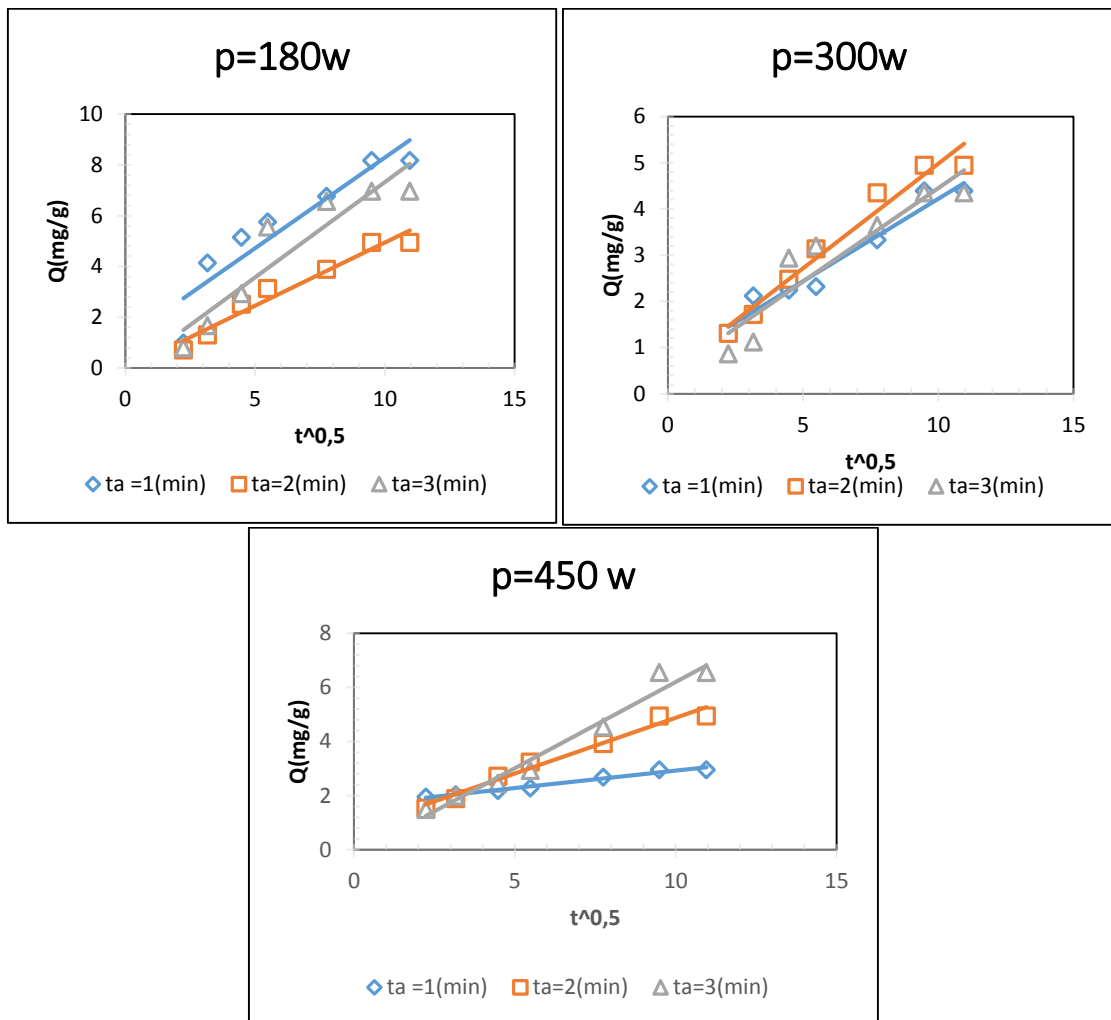
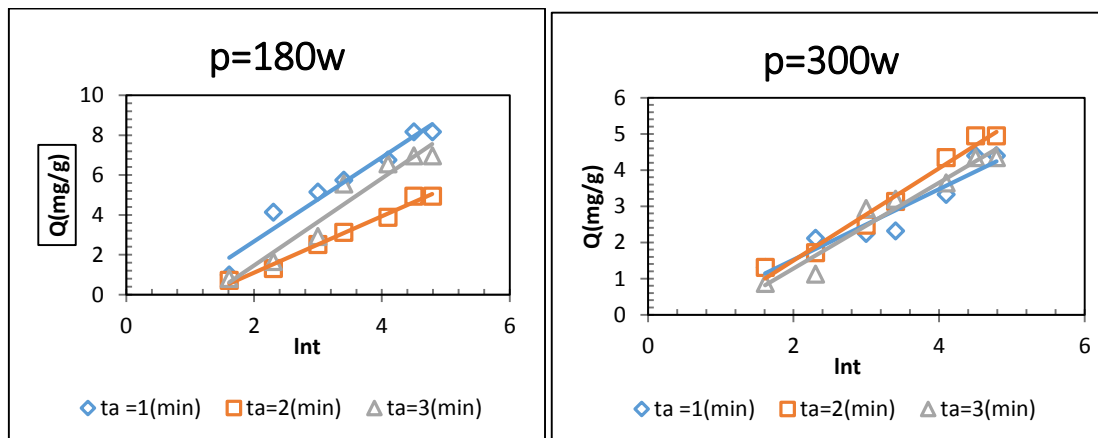


Figure A-7: Modèle de diffusion intra particule ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

D. Modèle d'Elovich :



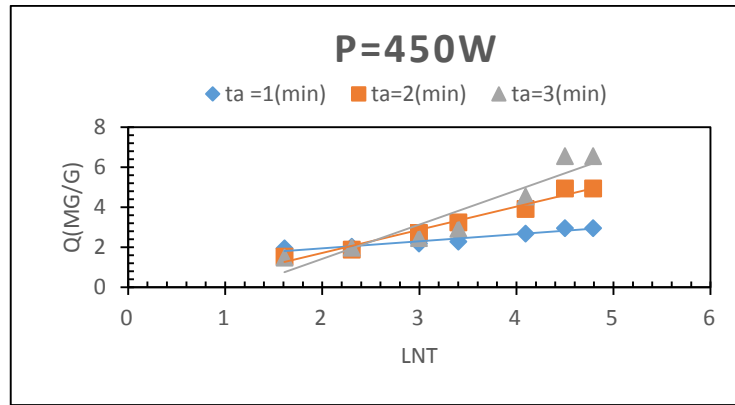


Figure A-8: Modèle d'Elovich ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

1.3. Modélisation des courbes de la cinétique qui correspond à l'effet de la puissance d'activation (MC seul)

A. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

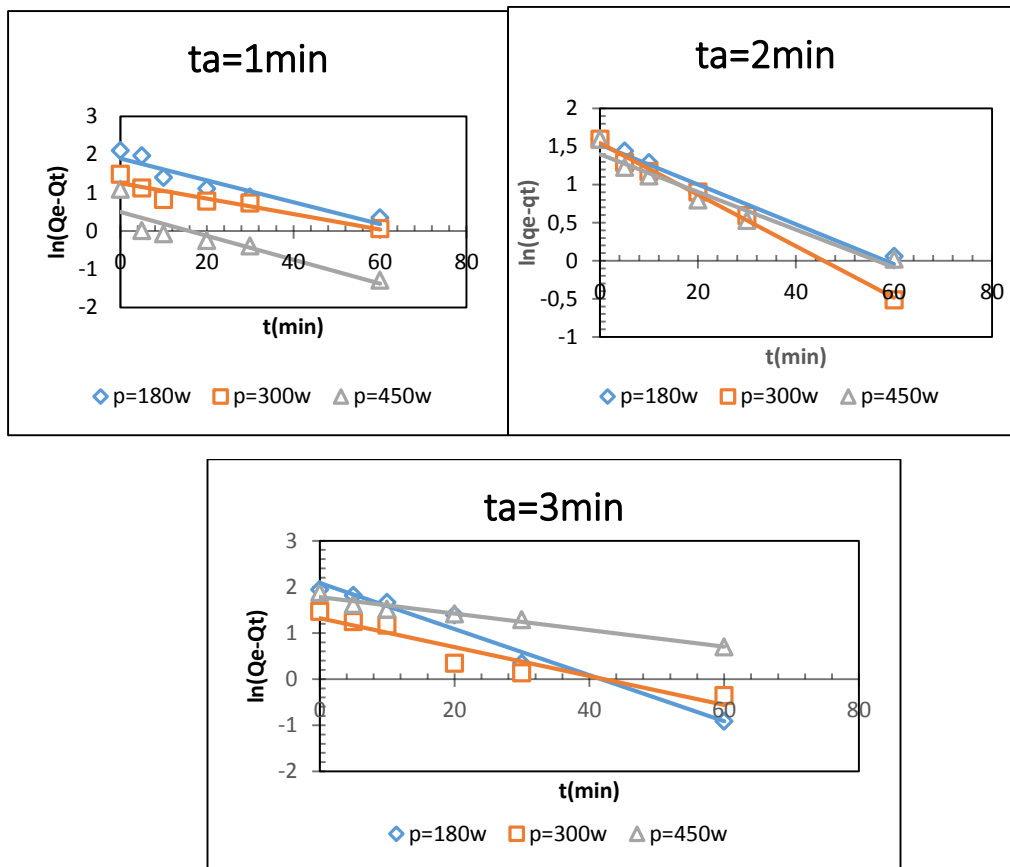


Figure A-9: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).

B. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

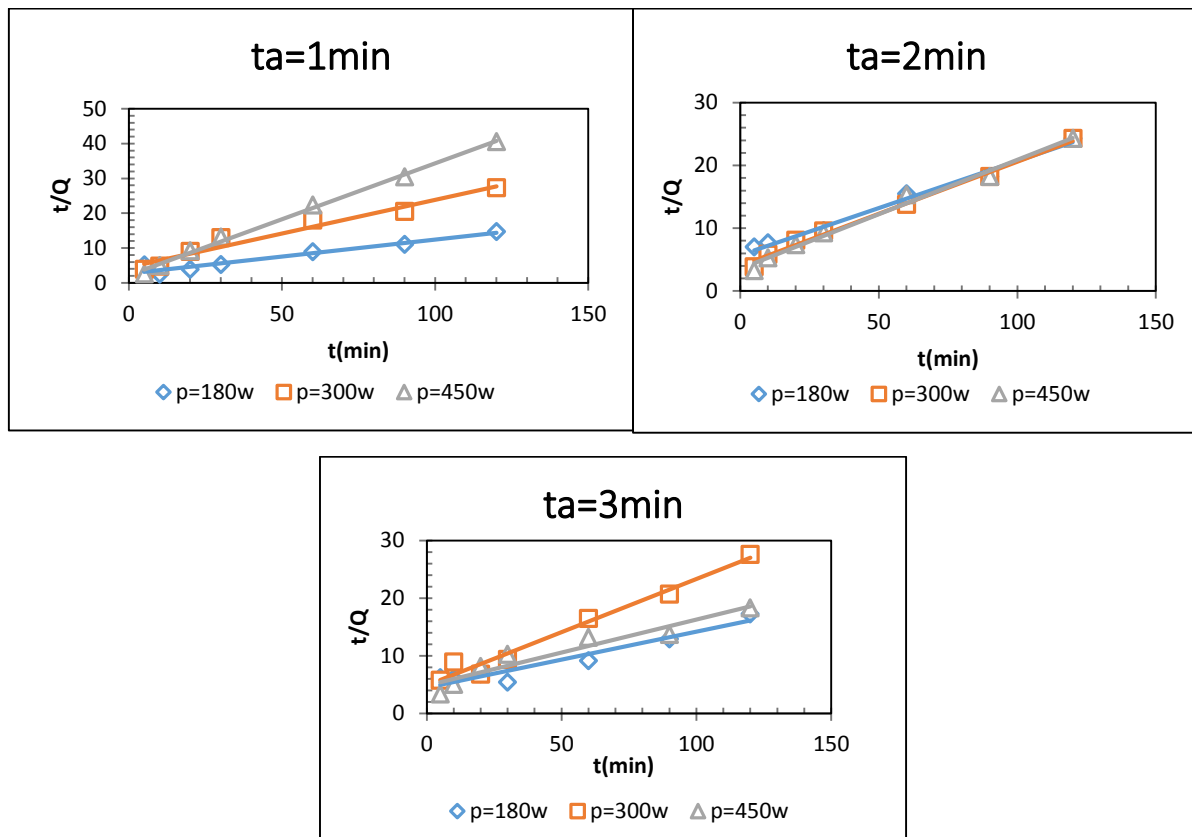
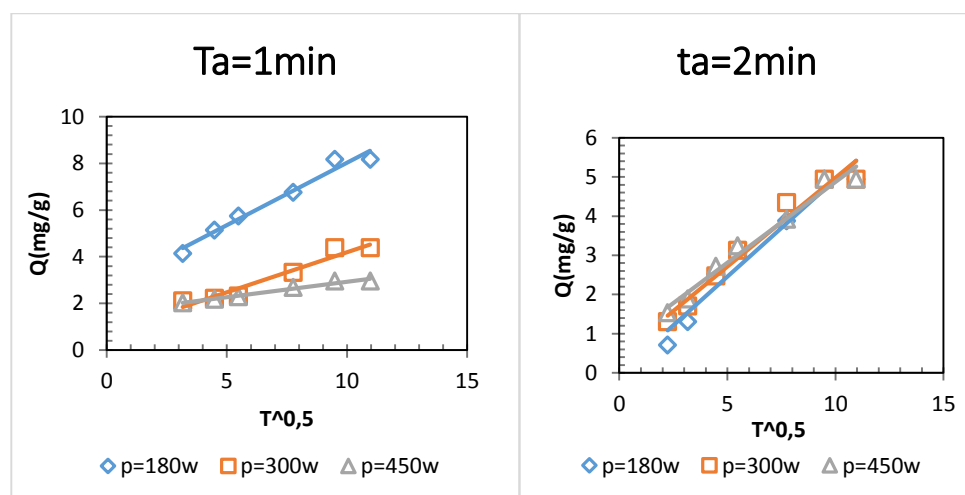


Figure A-10 : Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).

C. Modèle de la diffusion intra particule



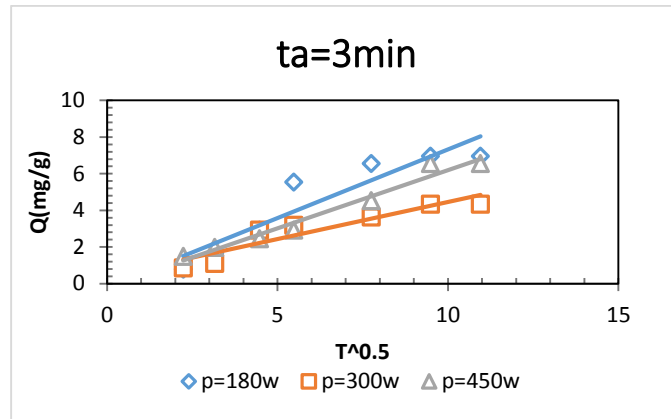


Figure A-11: Modèle de la cinétique de la diffusion intra particule ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).

D. Modèle d'Elovich

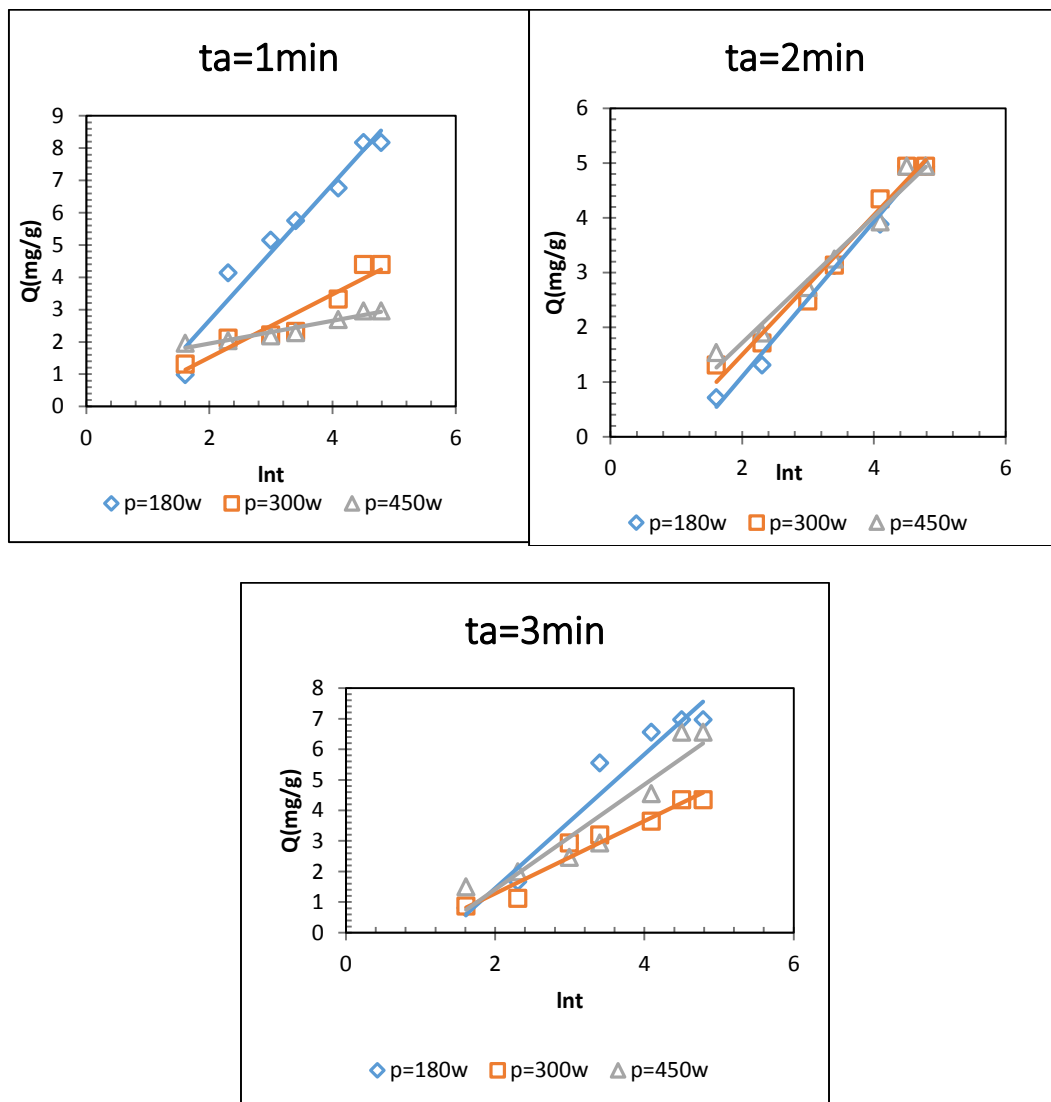


Figure A-12 : Modèle d'Elovich ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).

1.4. Modélisation des courbes de la cinétique qui correspond à l'effet du temps d'activation (50%MC+50%CA)

A. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

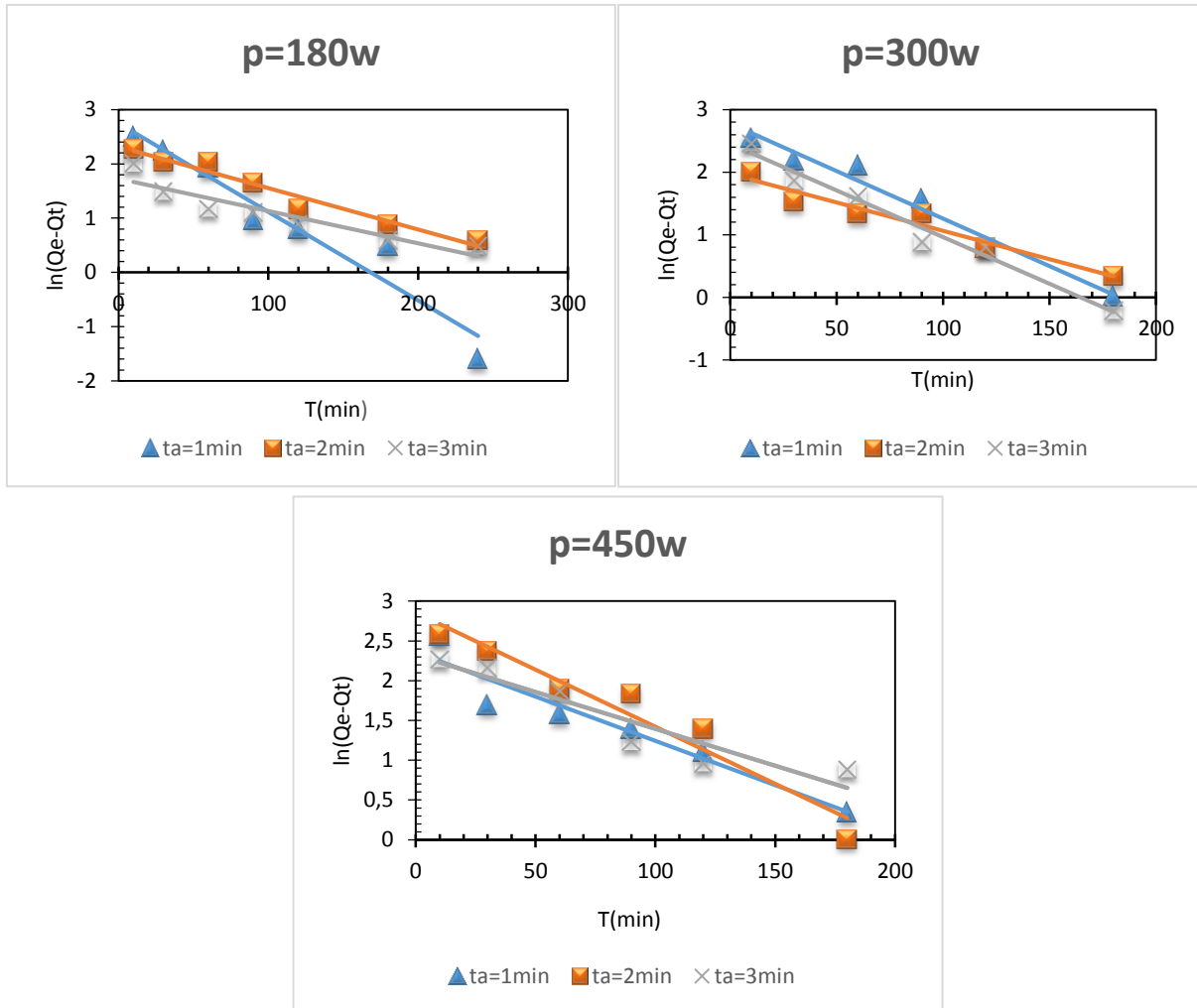


Figure A-13: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W)

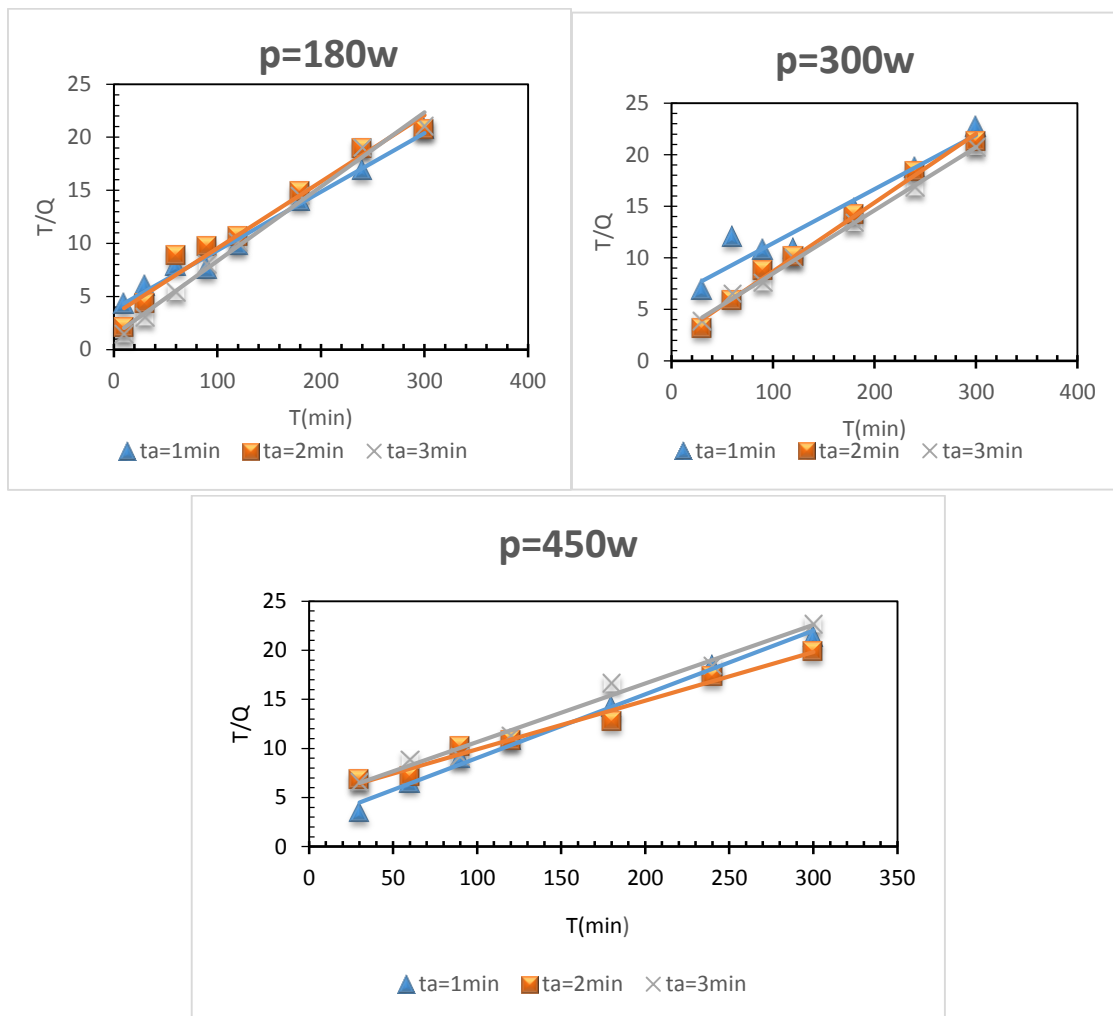
B. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

Figure A-14 : Modèle de la cinétique du pseudo second ordre ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

C. Modèle de la diffusion intra particule

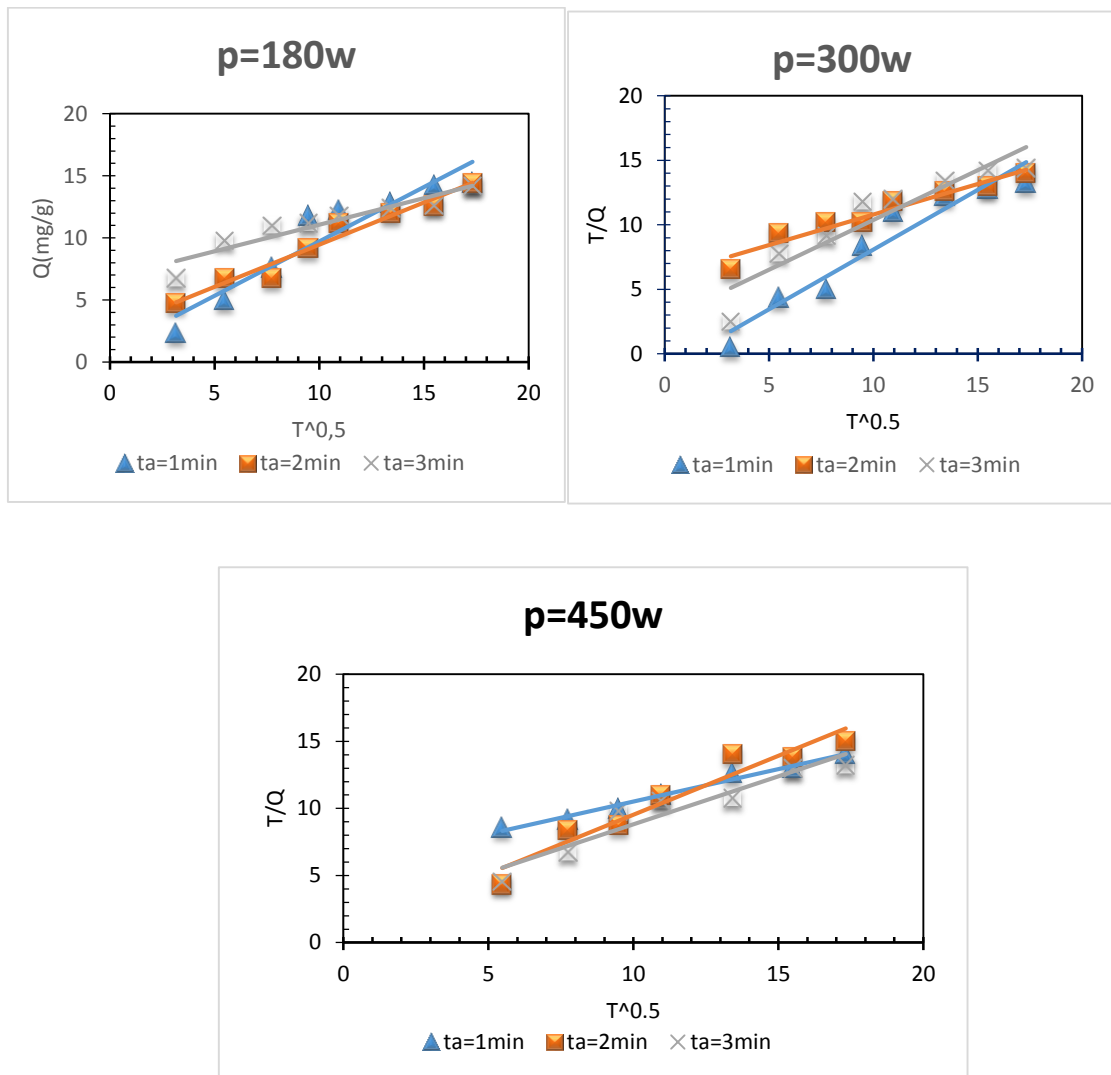


Figure A-15: Modèle de diffusion intra particule ; à différentes puissances d'activation (180,300 et 450W)

D. Modèle d'Elovich

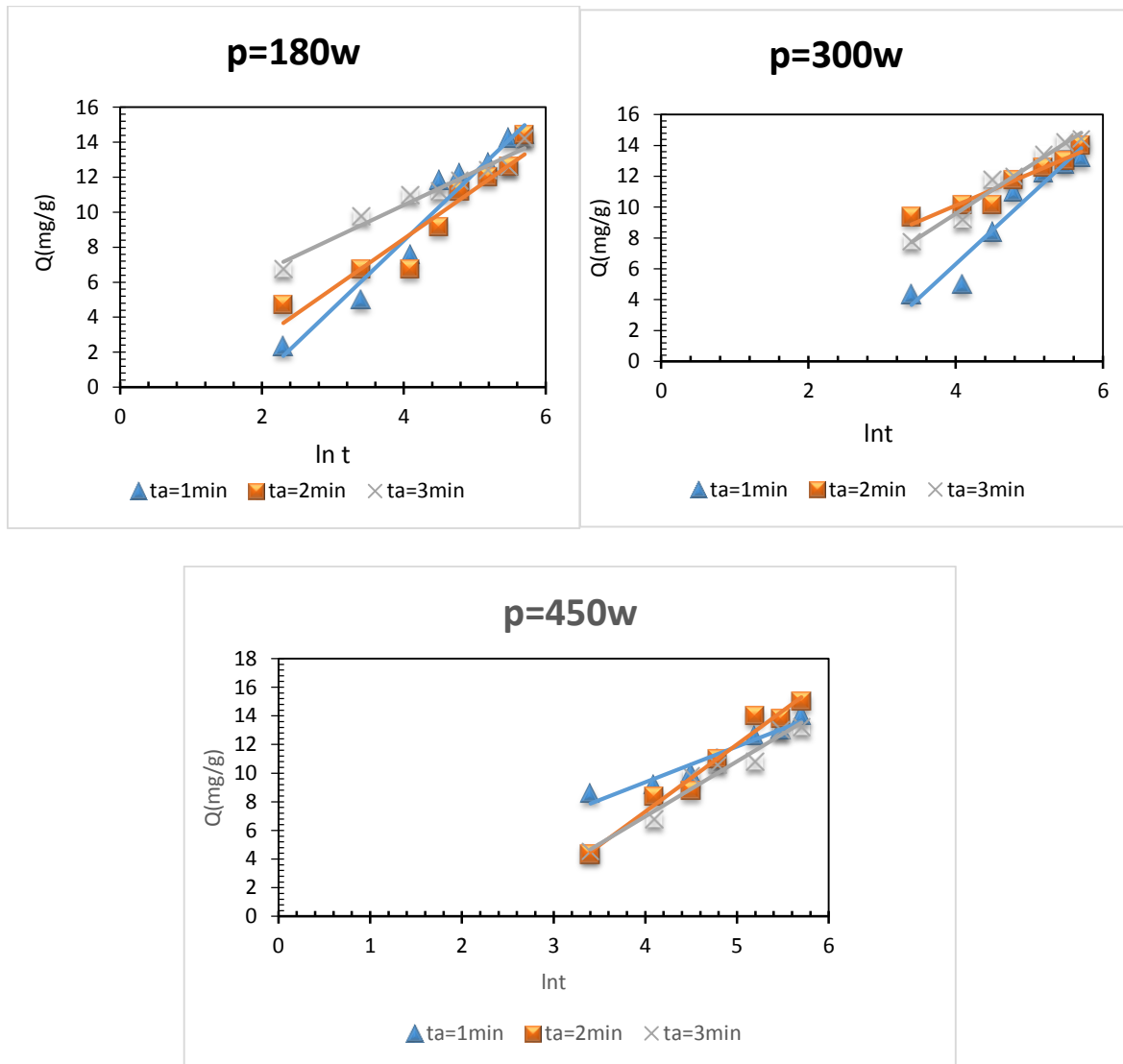


Figure A-16 : Modèle d'Elovich ; à différentes puissances d'activation (180, 300 et 450W).

1.5. Modélisation des courbes de la cinétique qui correspond à l'effet de la puissance d'activation (50%MC+50%CA)

A. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

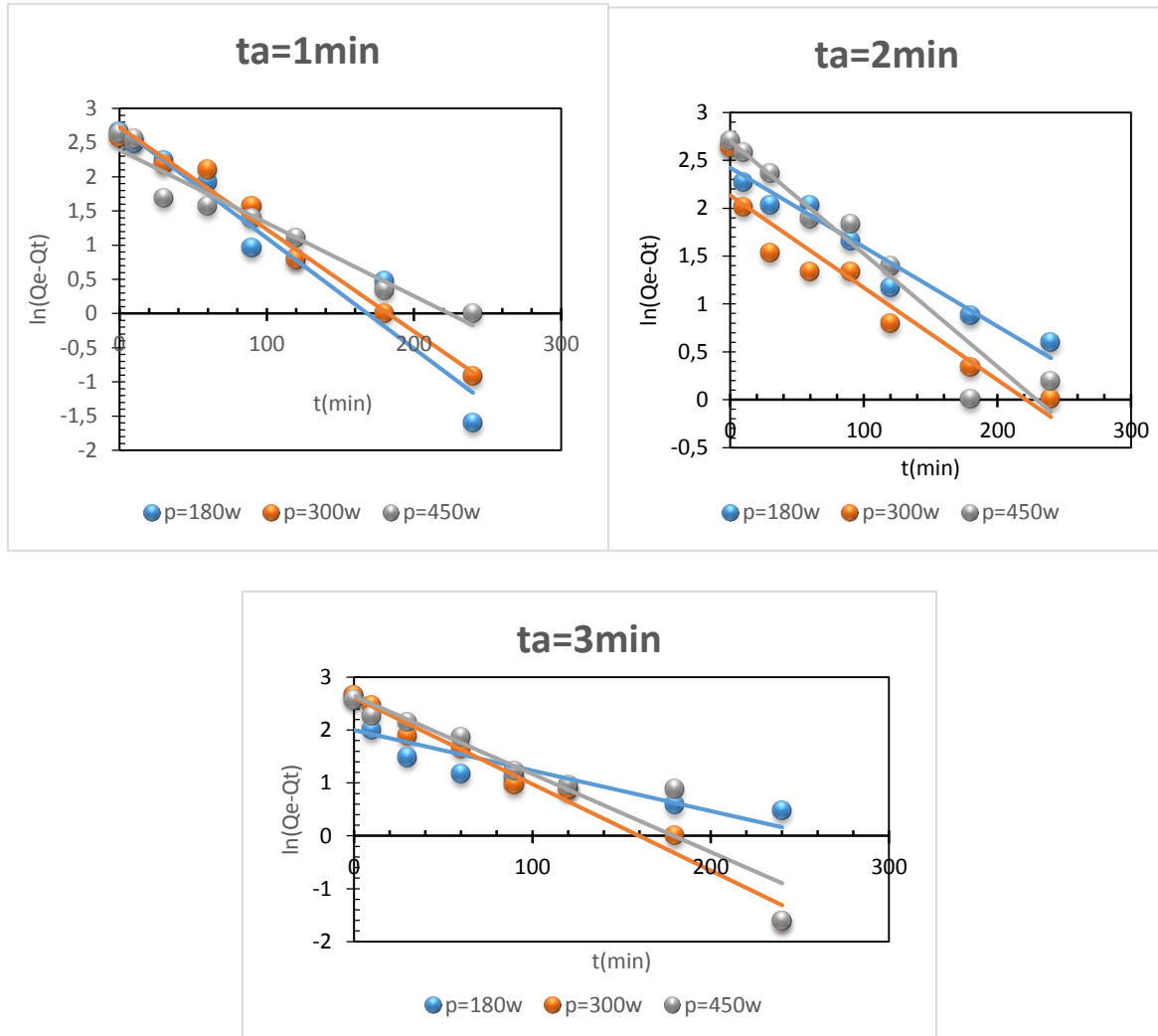


Figure A-17: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min)

B. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

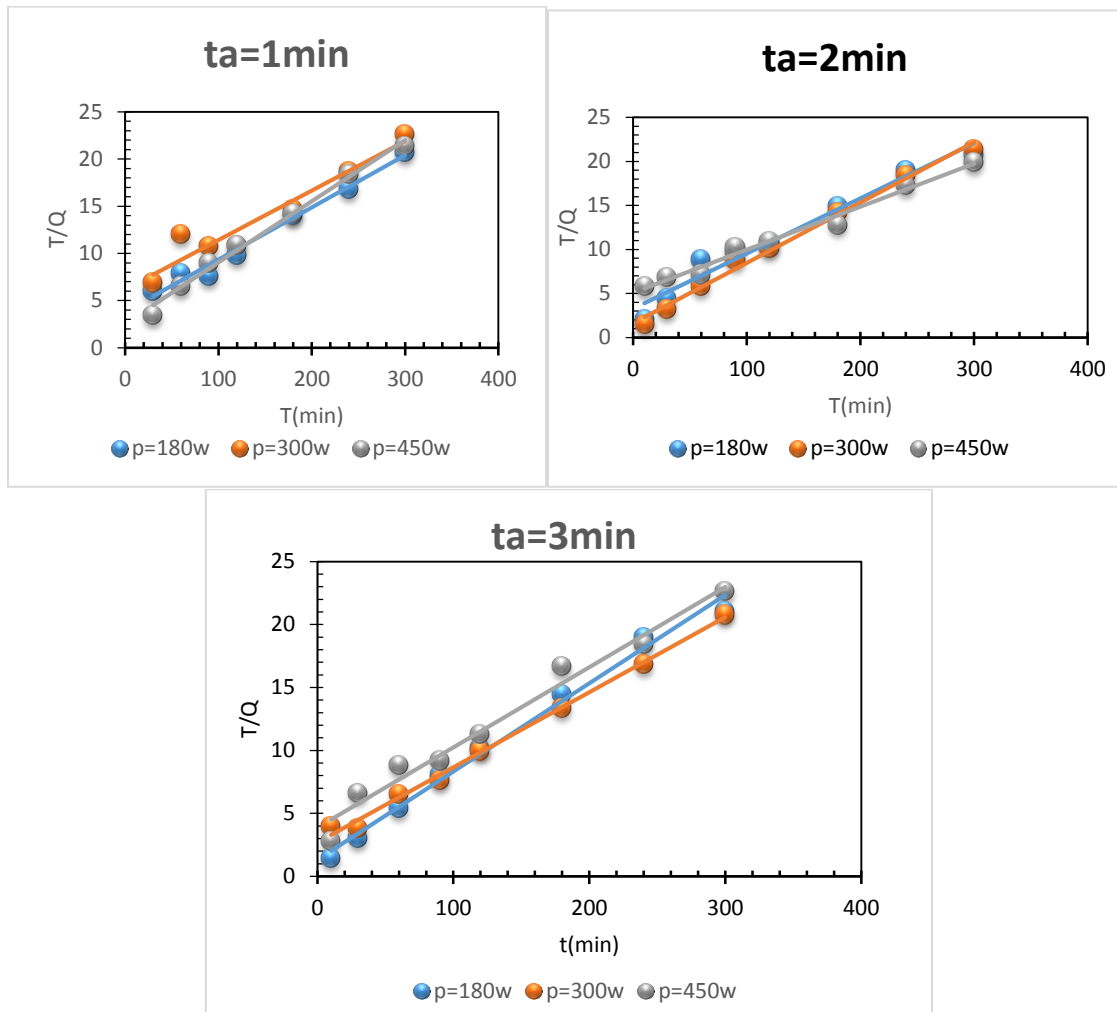
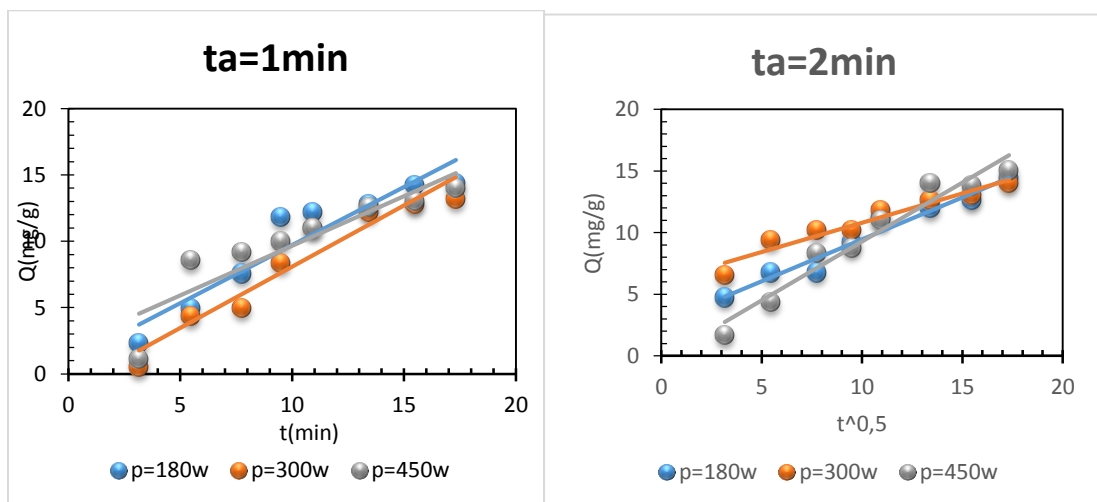


Figure A-18: Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).

C. Modèle de la diffusion intra particule



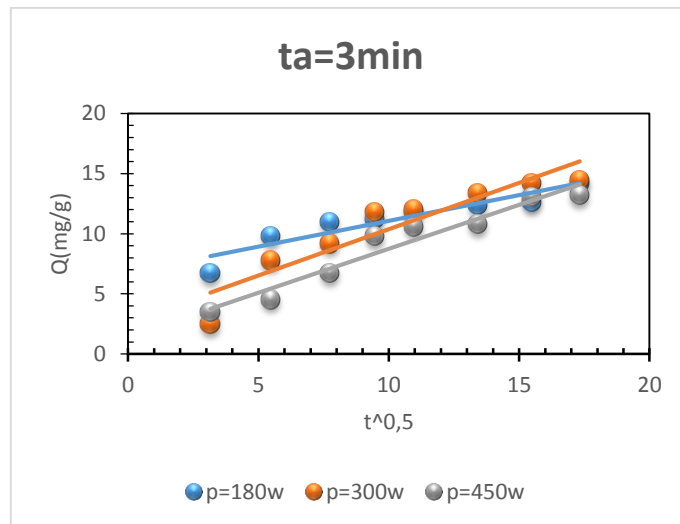
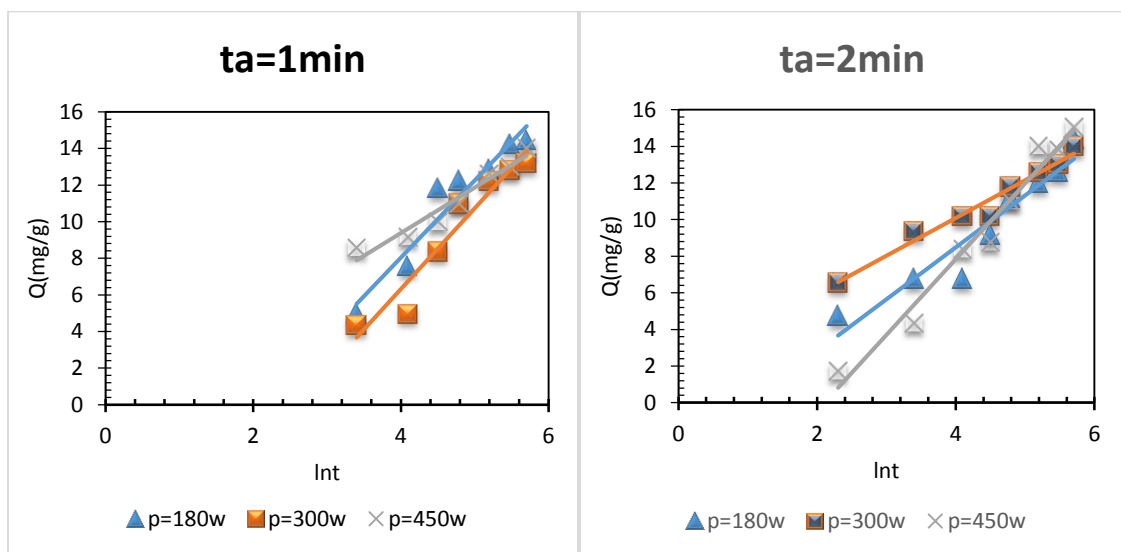


Figure A-19 : Modèle de la cinétique de la diffusion intra particule ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).

D. Modèle d'Elovich :



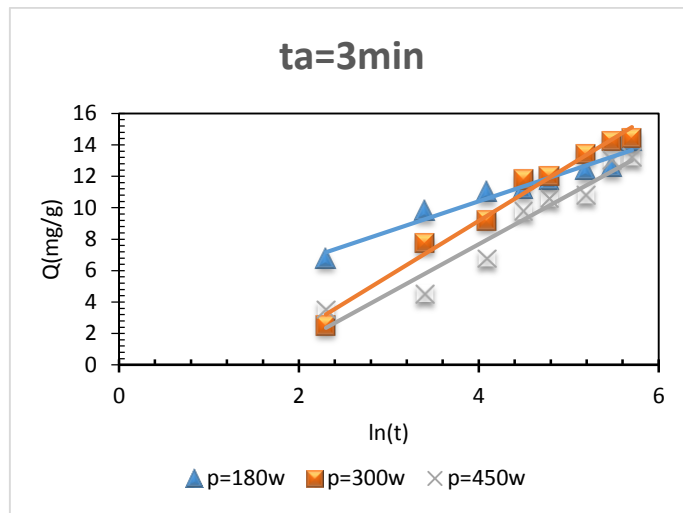


Figura-20 : Modèle d'Elovich ; à différents temps d'activation (1, 2 et 3 min).

1.6 .modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur (0,25%CA+0,75%MC)

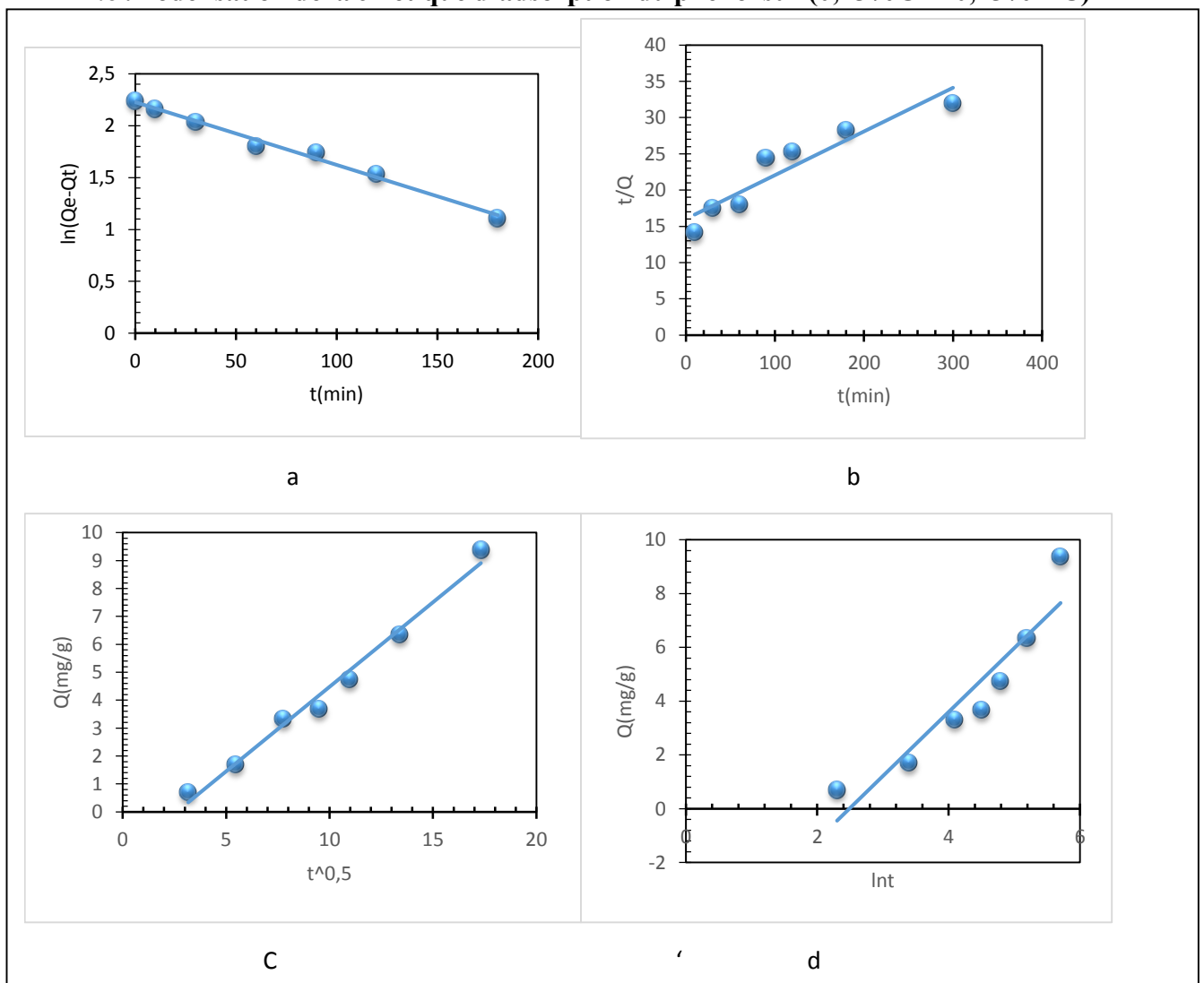


Figure21 : modélisation de de l'adsorption du phénol sur (0,25%CA+0,75%MC)

2) étude de l'isotherme d'adsorption

2.1. Modélisation de l'effet du temps d'activation (marc du café seul)

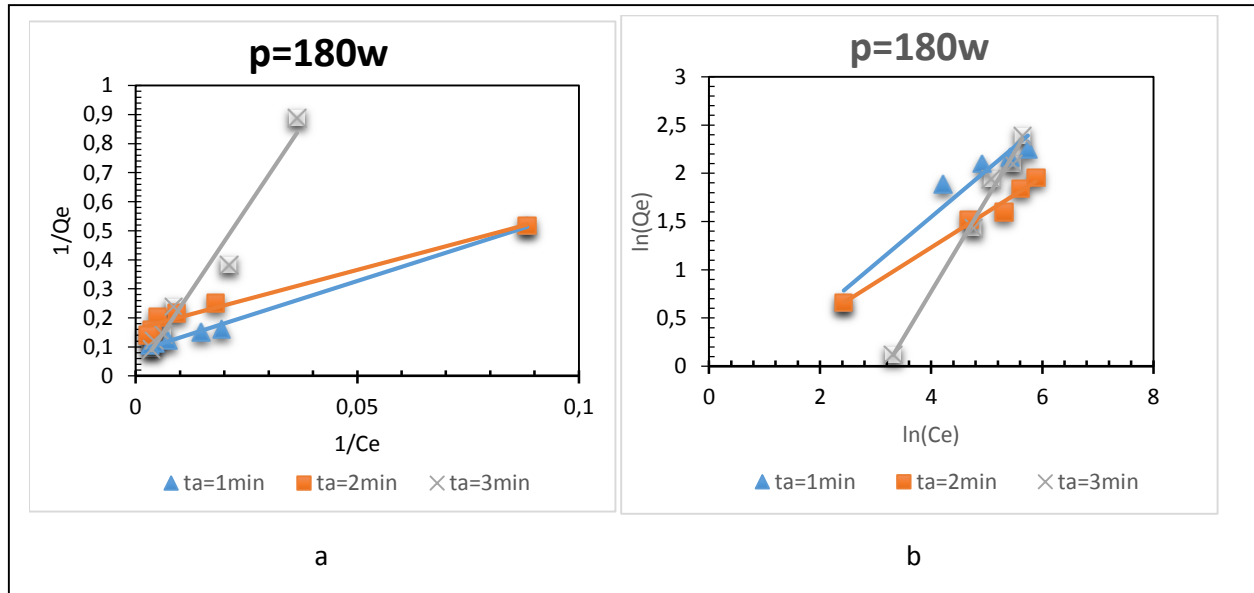


Figure A-22 : Modélisation de isothermes d'adsorption a la puissance d'activation $p=180w$

a-model de Langmuir

b- model de Freundlich

2.2. Modélisation de l'effet de puissance d'activation(marc du café seul)

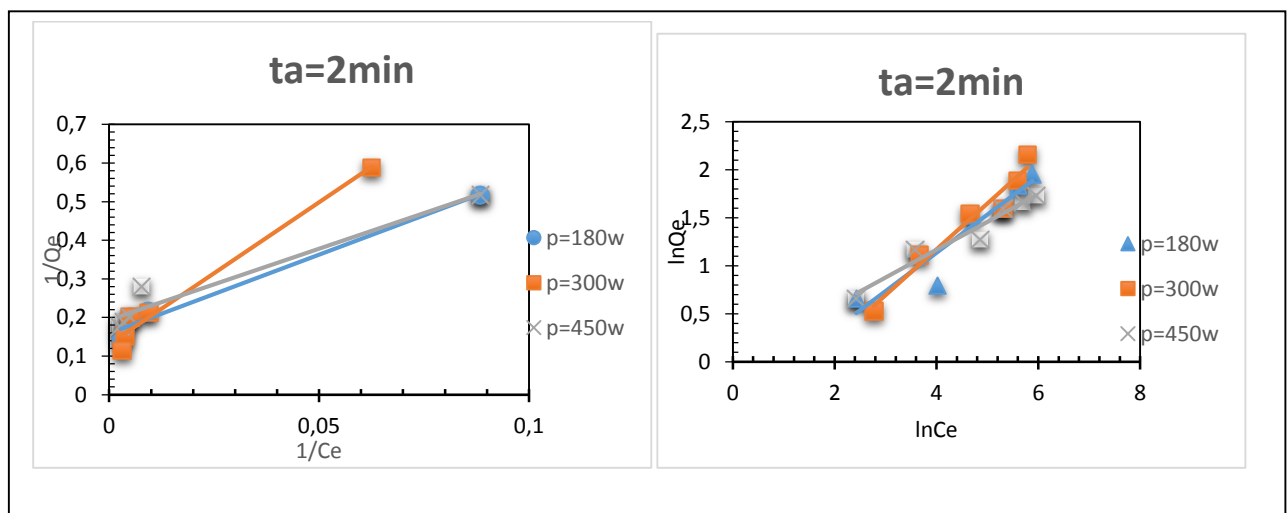


Figure A-22: Modélisation de isothermes d'adsorption a $t_a =2min$

a -Langmuir

b-Freundlich

2.3 Modélisation de l'effet du temps d'activation (50%MC+50%CA)

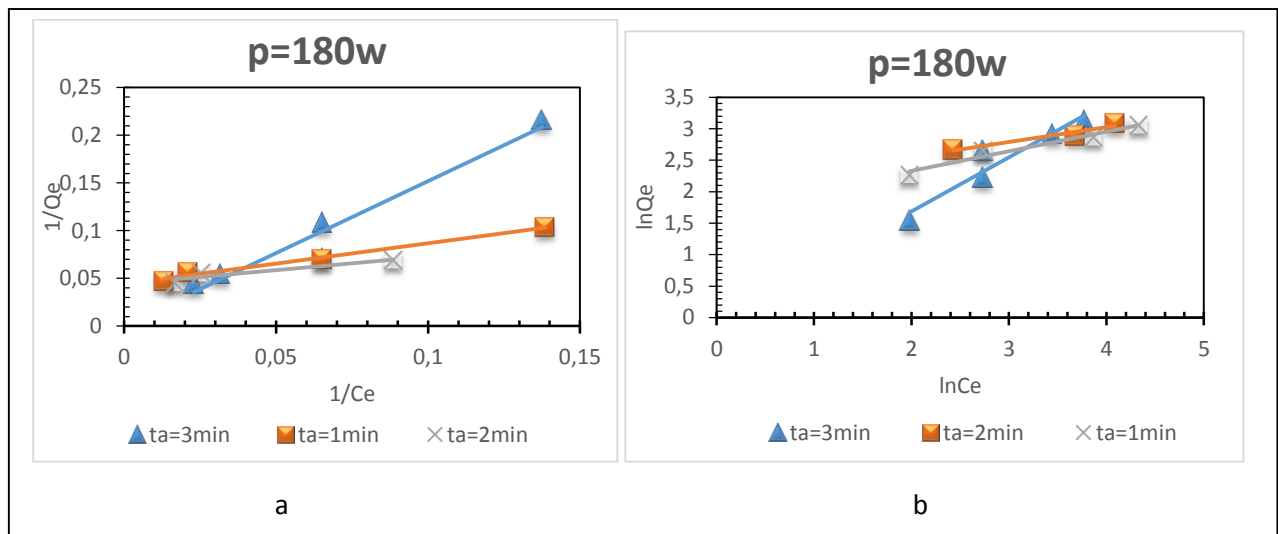


Figure A-23 : Modélisation de isothermes d'adsorption à la puissance d'activation $p=180w$

2.4 Modélisation de l'effet de la puissance d'activation (50%MC+50%CA)

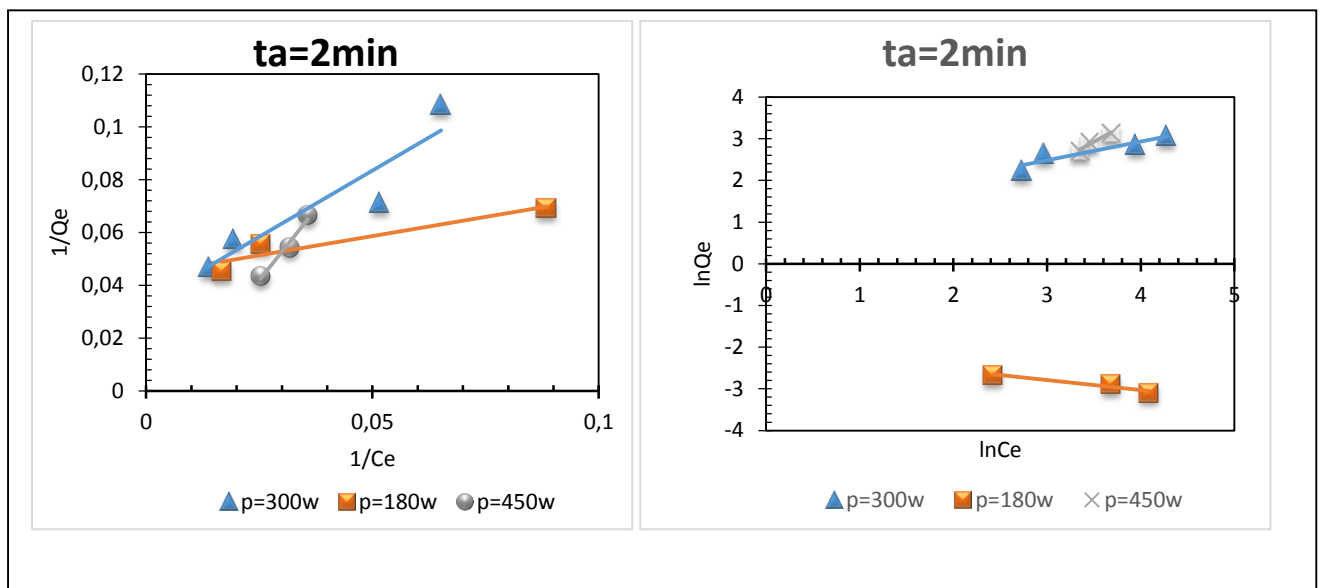


Figure A-24 : Modélisation de isothermes d'adsorption à $ta=2min$

a-model de Langmuir

b- model de Freundlich

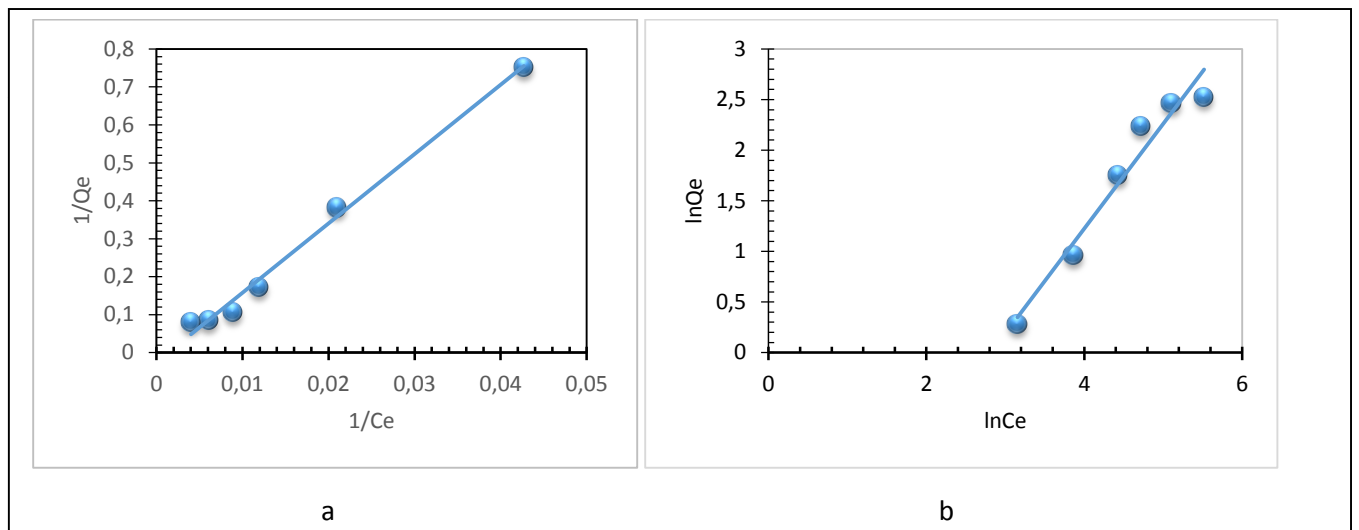
2.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur (75%MC+25%CA)

Figure A-25 : Modélisation d'isothermes d'adsorption.

a-Langmuir

b-Freundlich