

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

**UNIVERSITE BLIDA 1**



**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

**MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCÉDES**

Option : Génie des procédés des Matériaux

***Préparation et caractérisation d'un charbon actif  
à base d'un déchet de café pour le prétraitement  
des eaux***

**Présenté par :**

YAZZA NESSERINE

ROUANE FERIEL

**Dirigé par :**

**Encadreur :** Dr.TIGRINE Zahia

**Co-Encadreur :** Dr.AOUDJ Salaheddine

**Année Universitaire : 2021/2022**

## ***Remerciements***

Tout d'abord, nous tenons à rendre grâce à DIEU tout puissant, d'être avec nous, de nous avoir donné le courage et la volonté pour accomplir notre tâche.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au laboratoire de dessalement des eaux saumâtres et de mer (DDESM) de L'Unité de Développement des Equipements Solaires UDES à Bou Ismail, Tipaza.

A nos chers parents, sans eux, nous n'avons pas cru y arriver un jour, Merci.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur Dr. Tigrine Zahia, Maître de recherche à l'UDES, d'avoir accepté d'orienter et aider à bien mener notre travail, de nous avoir encouragés, soutenu et d'avoir toujours été présente. Nous avons particulièrement apprécié le soutien moral, les précieux conseils et les incessants encouragements quand on savait plus avancer. L'achèvement de ce travail n'aurait pas été possible sans l'investissement dont elle a fait preuve tout au long de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent également à Dr. Aoudj Salaheddine, Maître de recherche à l'Université de Blida qui a co-encadré notre thèse et a participé à sa réalisation. On le remercie aussi pour les efforts fournis pour mener à bien ce travail.

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Grand merci aux membres du laboratoire de dessalement des eaux saumâtres et de mer (DESM) et laboratoire Épuration et valorisation des eaux de rejets (EVER) pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**Nesserine & Ferial**

## *Dédicace*

*Avant tout, je remercie **ALLAH** pour tout le courage et la force qu'il m'a donnée pour faire ce travail.*

*Je remercie mon chère père (Kouider) qui surveillait mon confort et cherchait mon succès, merci papa.*

*Je remercie La lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue, Ma très chère mère (Naima), Puisse DIEU la garder.*

*Merci à mes frères (Oussama, Zakariaa, Abdealfateh, Yacine et Mohamed) pour leur soutien permanent.*

*Merci à toute ma famille.*

*Je dois remercier et sans oublier mon amie, ma chérie et ma sœur Feriel. J'adresse mes remerciements également à tous les membres de l'équipe « DESM » et laboratoire (EVER), chercheurs, techniciens et ingénieurs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.*

*Enfin, je remercie, tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

**Y.NESSERINE**



## *Dédicaces*

*Avant tout, je dois remercier ALLAH qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.*

*Je dédie ce modeste travail, fruit de mes études à :*

*Ma tendre mère qui m'a entouré de son amour*

*A mon cher père qui m'a encouragé tout le long de mes études*

*A ma sœur : ASSIL*

*A mon frère : ABDALHAK*

*Et je dédie mes salutations à mon amie bien-aimée, et ma sœur, ma compagne et ma chère NESSERINE*

***R.FERIEL***



## ملخص

في هذا العمل، قمنا بإعداد مادة غنية بالكربون، من النفايات العضوية "حبوب القهوة" التي تم تنشيطها كيميائياً بواسطة حمض ( $H_3PO_4$ ) ثم حرارياً. تميزت الممتزات بـ XRD و IRTF و SEM

يتم استخدام الكربون المنشط كمتزات لتنقية المياه المحملة بالأصبغ الكاتيونية والأنيونية (الميثيلين الأزرق والبرتقالي الميثيل) وأيضاً للمعالجة المسبقة لمياه البحر المشبعة بـ حمض الهيوميك AH. تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل الرقم والكتلة ووقت الاتصال. الهيدروجيني

أتاحت دراسة تأثير معالم تشغيل معينة على كفاءة الامتزاز الحصول على أقصى كفاءة امتصاص لـ BM و MO بنسبة 100% في ظل ظروف تشغيل محددة. من ناحية أخرى، فإن أقصى عائد لامتصاص الحمض هو 70%.

تم إجراء نمذجة للخواص الحركية ومتساويات الامتزاز من أجل فهم أفضل لآلية امتزاز الملوثات العضوية النمذجية على هذا الكربون النشط المفصل. تميزت الممتزات بـ XRD و IRTF و SEM

**الكلمات المفتاحية:** حبوب القهوة، امتصاص، مادة، كربون نشط، مادة عضوية، حمض الهيوميك، مياه البحر

## Abstract

In this work, we have prepared a carbon-rich material, from organic waste "Coffee grounds" which has been chemically activated by an acid ( $H_3PO_4$ ) then thermally. The adsorbents were characterized by XRD, IRTF and SEM.

Activated carbons have been used as adsorbents for the purification of water loaded with cationic and anionic dyes (methylene blue and methyl orange) and also for the pretreatment of ope sea with humic acid AH. The influence of different parameters such as pH, mass and contact time were studied.

The study of the influence of certain operation parameters on the adsorption efficiency made it possible to obtain a maximum adsorption efficiency of BM and MO of 100% under specific operating conditions. On the other hand, the maximum yield of acid adsorption is 70%

A modeling of kinetics and adsorption isotherms was carried out in order to better understand the mechanism of adsorption of model organic pollutants on this elaborate activated carbon.

**Keywords:** Marc de coffee, Adsorption, Material, Activated carbon, Organic matter, Humic acid, Seawater

## Résumé

Dans ce travail nous avons préparé un matériau riche en carbone, à partir des déchets organique « Marc de café » qui a été activé chimiquement par un acide ( $H_3PO_4$ ) ensuite thermiquement. Les adsorbants ont été caractérisés par DRX, IRTF et MEB.

Les charbons actifs ont été utilisés comme adsorbants pour la purification des eaux chargées en colorants cationiques et anionique (Bleu de méthylène et Méthylorange) et aussi pour le prétraitement de l'eau mer dopée en acide humique AH. L'influence des différents paramètres tels que le pH, la masse et le temps de contact ont été étudiés.

L'étude de l'influence de certains paramètres opératoire sur le rendement d'adsorption a permis d'obtenir un rendement maximal d'adsorption du BM et MO de 100% dans des conditions opératoires spécifiques. Par contre, le rendement maximal d'adsorption de l'acide est de 70%

Une modélisation de cinétique et des isothermes d'adsorption a été réalisée afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des polluants organiques modèles sur ce charbon actif élaboré.

**Mots clés :** Marc de café, activation, Adsorption, Matériau, Charbon actif, Matière organique, Acide Humique, Eau de mer

## Listes des Figures

<b>Figure I.1:</b> Stress hydrique par pays à l’horizon 2040	4
<b>Figure I.2 :</b> Capacité de dessalement dans le monde	6
<b>Figure I.3 :</b> Représentation de l'adsorption de l’adsorbât à la surface d’un adsorbant	8
<b>Figure I.4 :</b> Schéma de l’adsorption physique	9
<b>Figure I.5:</b> Mécanisme d'adsorption	10
<b>Figure I.6:</b> Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir a) Courbe expérimentale, b) Modélisation	12
<b>Figure I.7 :</b> Isotherme d’adsorption : modèle de Freundlich	13
<b>Figure I.6 :</b> Charbons actifs à poudre CAP	15
<b>Figure I.7 :</b> Charbon actif granulaire CAG	16
<b>Figure I.8 :</b> Charbon actif tissu (CAT)	16
<b>Figure I.9:</b> Représentation schématique des microstructures du charbon actif	17
<b>Figure I.10 :</b> Grain de café	19
<b>Figure II.1 :</b> (a) Marc de café à l’état brut et (b) Marc de café après activation	24
<b>Figure II.2 :</b> un dessiccateur à gel de silice granulé	24
<b>Figure II.3 :</b> (a) Purificateur de laboratoire utilisé pour la production d’eau ultra-pure pour nos expériences et (b) Dessiccateur à gel de silice granulé	25
<b>Figure II.4:</b> Structure chimique du colorant Bleu de Méthylène(BM)	26
<b>Figure II.5:</b> Structure chimique du colorant Méthyle Orange (MO)	27
<b>Figure. II.6:</b> Structure chimique de l'acide humique	28
<b>Figure II.7:</b> Spectrométrie UV-Visible pour la mesure de l’absorbance	30

<b>Figure II.8</b> : Solutions aqueuses sous agitation et quelques échantillonnages prélevés pour analyses	31
<b>Figure II.9</b> : Méthode de détermination du pH piézométrique	32
<b>Figure II.10</b> : Multi paramètres de paillasse HACH	33
<b>Figure III.1</b> : Diagramme de diffraction des rayons x sur les deux matériaux charbon CAP et le MC	36
<b>Figure III.2</b> : Images Microscopie électronique à balayage MEB du MC avant et après l'activation	37
<b>Figure III.3</b> : Spectres FT-IR ATR du charbon actif préparé et du marc de café	38
<b>Figure III.4</b> : Evolution du rendement d'adsorption du BM en fonction du temps pour les différents absorbants (MC), (CAC) et (CAP)	40
<b>Figure III.5</b> . Evolution du rendement d'adsorption du BM sur le CAP en fonction du temps pour différentes masses du charbon actif (en gramme)	41
<b>Figure III.6</b> : Histogramme de comparaison des rendements d'élimination du BM pour différentes masses d'absorbant CAP	42
<b>Figure III.7</b> . Evolution du rendement d'adsorption du BM sur le CAP en fonction du temps	42
<b>Figure III.8</b> : Effet de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption	43
<b>Figure III.9</b> : Histogramme de comparaison des rendements d'élimination du BM pour différentes concentrations initiales	43
<b>Figure III.10</b> : Effet du pH initial sur le rendement d'élimination de BM	44
<b>Figure III.11</b> : Histogramme de comparaison des rendements d'élimination du BM pour différentes valeurs du pH initial de la solution	44
<b>Figure III.12</b> : Représentation de la courbe de l'isotherme d'adsorption du BM sur charbon actif élaboré CAP	45
<b>Figure III.13</b> : Effet de la concentration sur l'adsorption du BM sur le CAP	46

<b>Figure III. 14 :</b> Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption du BM par le modèle de Freundlich	46
<b>Figure III. 15 :</b> Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption du BM Par le modèle de Langmuir	47
<b>Figure III.16 :</b> Cinétiques de pseudo premier ordre PPO de l'adsorption du BM : (a) différentes concentrations initiales du BM et (b) cinétique PPO	48
<b>Figure III.17:</b> Cinétiques de pseudo second ordre PSO de l'adsorption du BM : (a) Différentes concentrations initiales du BM et (b) cinétique PSO	49
<b>Figure III.18 :</b> Evolution du rendement d'adsorption du MO en fonction du temps pour les différents absorbants (MC), (CAC) et (CAP)	50
<b>Figure III.19 :</b> Effet de la concentration du charbon actif élaboré CAP sur le taux d'élimination du MO	51
<b>Figure III.20 :</b> Effet de la concentration initiale du colorant OM sur le rendement	52
<b>Figure III.21 :</b> Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du MO	53
<b>Figure III.22 :</b> Evolution du rendement d'adsorption de AH en fonction du temps pour les différents absorbants (MC), (CAC) et (CAP)	55
<b>Figure III.23 :</b> Effet de la masse du charbon CAP sur le taux d'élimination de AH	56
<b>Figure III.24 :</b> Effet de la concentration initiale de AH sur le rendement d'adsorption en fonction du temps	57
<b>Figure III.25 :</b> Influence du pH initial sur le rendement d'élimination de AH	58

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Principales différences entre les variétés arabica et robusta	19
<b>Tableau II. 1</b> : Produits chimiques utilisés	23
<b>Tableau II.2</b> : Diamètre de marc de café MC	25
<b>Tableau II.3</b> : Diamètre du charbon actif préparé CAP	25
<b>Tableau II.4</b> : Caractéristiques physico-chimique pour (BM, MO et AH)	26
<b>Tableau II.5</b> : Résultats des analyses physico- chimiques de l'eau de mer de Fouka, Tipaza	29
<b>Tableau II.6</b> : Conditions opératoires suivies	29
<b>Tableau III.1</b> : Résultats des paramètres des isothermes d'adsorption	44
<b>Tableau III.2</b> : Résultats des paramètres cinétiques des modèles du pseudo premier et du second ordre	46
<b>Tableau III.3</b> : Résultats des paramètres des isothermes d'adsorption du MO	49
<b>Tableau III.4</b> : Résultats des paramètres cinétiques des modèles du pseudo premier et du second ordre (MO)	50
<b>Tableau III.5</b> : Résultats des paramètres des isothermes d'adsorption de l'acide AH	54
<b>Tableau III.6</b> : Résultats des paramètres cinétiques des modèles du pseudo premier et du second ordre (acide humique)	54

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>UDES :</b>	Unité de Développement des Equipements Solaires
<b>MC :</b>	Marc de café
<b>CAP :</b>	Charbon actif préparé
<b>CAC :</b>	Charbon actif commercial
<b>CAG :</b>	Charbon actif granulé
<b>CAT :</b>	Charbon actif en tissu
<b>BM :</b>	Bleu méthylène
<b>MO :</b>	Méthyle Orange
<b>AH :</b>	Acide Humique
<b>MED :</b>	Distillation à effets multiples
<b>MSF :</b>	Multi-stage flash
<b>MF :</b>	La microfiltration
<b>UF :</b>	L'ultrafiltration
<b>NF :</b>	La nano filtration
<b>OI :</b>	L'osmose inverse
<b>PPO :</b>	Pseudo premier ordre
<b>PSO :</b>	Pseudo second-ordre
<b>pH pzc :</b>	Point zéro charge
<b>pKa :</b>	Constante d'acidité
<b>Ads :</b>	Adsorption

# Sommaire

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Sommaire	
Introduction générale .....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Ressource en eau dans le monde.....	3
I.3. Problématique de l'eau en Algérie.....	4
I.4. Pollution de l'eau .....	5
I.5. Le dessalement.....	6
I.6. Différentes technologies de dessalement dans le monde .....	7
I.6.1. Procédés de distillation .....	7
I.6.2. Procédés membranaires .....	7
I.7. Méthodes de prétraitement de l'eau de mer .....	7
I.8. L'adsorption.....	8
I.8.1. Définition .....	8
I.8.2. Types d'adsorption.....	8
I.8.3. Le mécanisme d'adsorption.....	9
I.8.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	10
I.8.5. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	11
I.9. Charbon actif.....	15
I.9.1. Origine du charbon actif .....	15
I.9.2. Les différentes formes du charbon actif.....	15
I.9.3. Structure d'un charbon actif.....	17
I.9.4. Procédés de fabrication du charbon actif .....	17
I.9.5. Choix du matériau d'origine .....	18
I.9.6. Surface spécifique d'un charbon actif.....	18
I.9.7. Principales applications .....	18
I.9.8. Avantage de charbon actif .....	19
I.10. Café.....	19
I.10.1. Généralités sur le café.....	19
I.10.2. Types de café .....	19
I.11. Le marc du café.....	20

I.11.1. Utilisation de marc de café .....	20
---	----

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction .....	22
II.2. Synthèse du charbon actif.....	22
II.2.1. Préparation d'un matériau de base (Matières premières) .....	22
II.2.2. Produits chimique utilisées.....	23
II.2.3. Elaboration des charbons actifs .....	23
II.3. Charbon actif commercial utilisé.....	25
II.4. Caractéristiques physico-chimiques de colorants utilisés.....	26
II.4.1. Bleu de méthylène (BM) .....	26
II.4.2. Méthyle orange (MO).....	26
II.5. Caractéristiques physico-chimiques de l'acide humique (AH) utilisé.....	26
II.5.1. Préparation de la solution de l'acide AH.....	27
II.6. Caractéristiques de l'Eau de Mer de Fouka.....	27
II.5. Expériences de l'adsorption de colorants (BM et OM).....	28
II.6. Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	30
II.7. Méthode d'analyse de concentration .....	31

## CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction .....	35
III.2. Caractérisation des matériaux.....	35
III.2.1. Analyse par diffractométrie des rayons x (DRX).....	35
III.2.2. Analyse Microscope électronique à balayage (MEB).....	36
III.2.3. Analyse Spectromètre Infrarouge (FTIR-ATR).....	37
III.3. Etude expérimentale et modélisation de la cinétique d'adsorption.....	339
III.3.1. Etude cinétique de l'adsorption.....	39
III.4. Etude des isothermes et la cinétique d'adsorption du BM .....	45
III.4.1. Modèle de Freundlich.....	46
III.4.2. Modèle de Langmuir .....	47
III.4.3. Modèle du pseudo premier ordre .....	48
III.4.4. Modèle du pseudo second-ordre .....	49
III.5. Elimination du MO par adsorption.....	50
III.5.1. L'effet de la masse du CAP sur l'adsorption du MO .....	51
III.5.2. L'effet de la concentration initiale en MO .....	51
III.5.3. L'effet du pH initial de la solution en MO sur l'adsorption.....	52

III.6. Etude des isothermes et la cinétique d'adsorption du MO.....	53
III.7. Application pour le prétraitement de l'eau de mer.....	54
III.7.1. Elimination de l'acide humique AH présent dans l'eau de mer.....	54
III.8. Etude des isothermes et la cinétique d'adsorption de AH.....	58
Conclusion générale.....	59

Références

Annexe I

Annexe II

Annexe III

## Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence des êtres vivants. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine, vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution [1].

Afin de réduire les quantités des contaminants des milieux aqueux, plusieurs procédés de traitement ont été développés. Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes les plus simples et efficaces pour l'élimination des polluants de nature différente, notamment les polluants organiques (colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...). Durant les dernières années, les chercheurs s'orientent vers développements de nouveaux adsorbants, qui sont abondants naturellement, économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes tel que des bio- adsorbants et l'argile [2].

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant [3]. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, alumines activées, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés pour la décoloration des eaux.

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles. Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbants pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption [4].

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

Tous les matériaux bons marchés tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme, les noyaux des dattes, les noyaux de pêche, les grains de café et le marc de café et les noyaux d'abricot, etc, avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production du charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables [5].

Dans le contexte décrit ci-dessus, les principaux objectifs de notre étude portent sur les points suivants :

- Préparer un charbon actif à partir des déchets organiques végétales pour le traitement des eaux.

- Caractériser le produit final.
- Étudier et maîtriser le procédé de fabrication du charbon actif (activation physique et chimique)
- Évaluer l'efficacité du charbon actif élaboré pour les différents types d'eau polluée.
- Étudier la cinétique d'adsorption pour l'élimination du bleu de méthylène, du méthyle orange MO et de l'acide humique (AH) des eaux par adsorption sur le charbon produit.
- Contrôler la qualité des eaux avant et après traitement (absorbances, concentrations, pH, Température.....)
- Modélisation des isothermes d'adsorption pour chaque cas considéré.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres principaux et une annexe.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur le problème de l'eau et le dessalement des eaux dans le monde et en Algérie, le procédé d'osmose, les méthodes de prétraitement de l'eau de mer. Nous présenterons également, les types d'adsorption, les différents paramètres influençant l'adsorption. À la fin de ce chapitre, nous présentons les procédés de fabrication du charbon actif et les principales applications.

Le second chapitre est consacré à la description du procédé de fabrication du charbon actif et le matériel de mesure utilisé. Le protocole expérimental et les méthodes de mesure et d'analyse utilisés y seront également présentés.

Le troisième chapitre est dédié à la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, notre étude se termine par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus.

**CHAPITRE I :**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### I.1. Introduction

La préparation des charbons actifs à partir des déchets végétaux est très intéressante d'un point de vue économique car nous profitons à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ [6]. Tous les matériaux bon marchés tels que les déchets de la biomasse [6], palmier dattier [7], grignons d'olives [8], grains de café [9] et marc de café [6] [10,11]. L'emploi de ces supports filtrants ou adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite cependant une connaissance de structure et de texture du matériau produit à savoir son humidité, taux de cendre, pH, surface spécifique, volume poreux ...etc. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui agissent sur l'efficacité et la durabilité du charbon utilisé [12,13].

Malgré les récents développements des procédés de traitement des eaux, le prétraitement de l'eau de mer, et les nouvelles technologies avancées qui sont apparues, l'adsorption reste encore un procédé fiable décontaminations des substances toxiques [14].

### I.2. Ressource en eau dans le monde

Il est difficile de donner un ordre de grandeur, même approximatif, de la quantité d'eau contenue dans la croûte terrestre. Citons pourtant les chiffres de certaines estimations, faisant très sortir le volume total des eaux de notre planète à

- 97,20% : Eaux salées, 1 300 millions de km<sup>3</sup>.
- 2,15% : Glaces polaires, 25 millions de km<sup>3</sup>.
- 0,63% : Eaux souterraines, 150 000 km<sup>3</sup>.
- 0,019% : Eaux de surface (lacs, fleuves, et rivières), 350 000 km<sup>3</sup>.
- 0,001% : Eaux dans l'atmosphère, 13 000 km<sup>3</sup>.

Aujourd'hui, en raison de la croissance démographique rapide, du développement économique et d'autres défis qui affectent les ressources naturelles, l'eau est devenue un bien précieux. Il est aussi important de noter les effets négatifs du changement climatique qui provoque des catastrophes liées à l'eau comme des inondations et des coulées de boue. Assurer l'accès de la population à l'eau potable et à l'assainissement demeure la priorité du secteur de l'eau dans le monde entier.

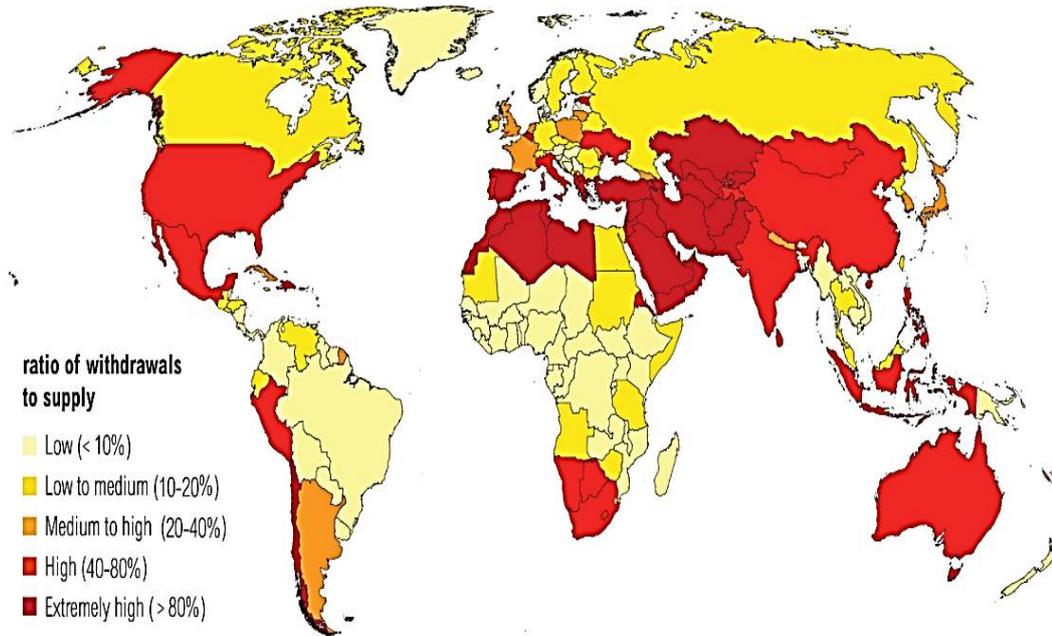


Figure I.1: Stress hydrique par pays à l'horizon 2040 [15]

### I.3. Problématique de l'eau en Algérie

L'évolution considérable de la demande en eau en Algérie, liée principalement à l'accroissement rapide de la population, aux dynamiques d'urbanisation et à l'élévation des niveaux de vie, a conduit le pays à accroître les capacités de stockage des eaux de surface, à augmenter l'exploitation des nappes souterraines disponibles et à réaliser des adductions et des transferts d'eau portant sur des volumes et des distances de plus en plus importants.

Les mesures de satisfaction de la demande en eau sont prises après une confrontation. Elle est établie en comparant les ressources en eau existantes avec les besoins en eau de façon à ce que les mesures à prendre pour satisfaire les demandes en eau puissent être évaluées.

La surestimation des besoins causera un surdimensionnement des ouvrages du stockage et des réseaux en cas général, qui augmentera les coûts de réalisation des projets et qui causera par la suite des pertes financières.

Le déficit est enregistré en raison de l'écart important entre ces deux (offre - demande) suite à de nombreux problèmes [16] à savoir :

- L'augmentation de la demande au fil du temps due à la croissance démographique.
- Influence négative de l'estimation des besoins industriels sur le dimensionnement des réseaux d'alimentation quand la ressource est partagée.

## Chapitre I : Etude bibliographique

- Déstabilisation des ouvrages (des fuites enregistrées dans les fondations, avec un volume moyen perdu annuellement de 40 millions de m<sup>3</sup>).
- La forte pression quantitative et qualitative sur les ressources.
- La rareté grandissante des ressources qui a conduit à avoir recours au dessalement (qui est trop chère).
- Les eaux souterraines sont menacées par l'intrusion marine et la surexploitation et la pollution.
- La sécheresse qui conduit à l'évaporation des lacs et des retenues.
- Envasement des barrages avec un taux de sédimentation de 0.75% par an.
- Eutrophisation des eaux de barrage.
- La dégradation des eaux superficielles à cause des déchets industrielles et Humains.

### I.4. Pollution de l'eau

L'eau est l'une des ressources les plus précieuses au monde. Sa pollution est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique [17]. Par conséquent, des méthodes fiables de traitement et d'assainissement est l'un des sujets les plus suggérés qui doivent être pris en considération

La pollution peut avoir des origines diverses :

- **La pollution industrielle** : avec les rejets de produits chimiques comme les hydrocarbures ou le PCB rejetés par les industries ainsi que les eaux évacuées par les usines.
- **La pollution agricole** : avec les déjections animales mais aussi les produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais et utilisés dans l'agriculture. Ils pénètrent alors dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines.
- **La pollution domestique** : avec les eaux usées provenant des toilettes, les produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), les peintures, solvants, huiles de vidanges, hydrocarbures...
- **La pollution accidentelle** : avec le déversement accidentel de produits toxiques dans le milieu naturel et qui viennent perturber l'écosystème

## I.5. Le dessalement

Le dessalement de l'eau est un processus qui permet d'obtenir de l'eau douce partir d'une eau saumâtre ou salée (eau de mer notamment). Actuellement, la capacité de dessalement de la planète est d'environ de 60 millions de m<sup>3</sup>/j, elle devrait atteindre près de cent millions de m<sup>3</sup>/jour d'ici la fin 2030. Plus de la moitié, 63,6% de la capacité totale, est produite par des procédés à membrane et 34,8% par des procédés thermiques.

L'eau douce, toujours plus demandée par une population mondiale en expansion, se fait de plus en plus rare dans certaines régions du globe où les pénuries s'aggravent [18].

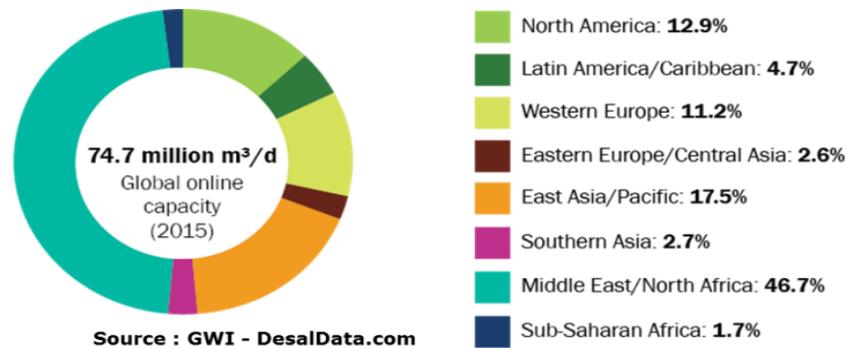


Figure I.2 : Capacité de dessalement dans le monde [18]

Dans le monde, 95 millions de mètres cubes d'eau douce sont produites chaque jour dans 177 pays, pour la consommation humaine surtout (62,3 %), mais aussi l'industrie (30,2 %), l'énergie et, en part plus faible, l'agriculture. Ces volumes augmentent rapidement, grâce notamment aux progrès technologiques accomplis surtout depuis 2000 qui ont rendu le secteur moins gourmand en énergie. L'osmose inverse est désormais de loin le procédé le plus utilisé : il l'est dans 84 % des usines opérationnelles qui fournissent 65,5 millions de m<sup>3</sup>/jour. La production des 15 900 usines de désalinisation opérationnelles en 2018 s'élèverait à 95 Mm<sup>3</sup> (millions de mètres cubes) d'eau douce par jour, dans 177 pays différents ; 62,3 % de cette eau serait destinée à l'usage humain, 30,2 % à l'industrie, et le reste à l'agriculture et à l'énergie [18].

### I.6. Différentes technologies de dessalement dans le monde

Les systèmes de dessalement se caractérisent par leur rendement et le taux de sel résiduel (saumure). Ces procédés de dessalement peuvent être classés en trois grandes familles.

#### I.6.1. Procédés de distillation

La distillation consiste à faire évaporer l'eau de mer, soit en utilisant la chaleur des rayons solaires, soit en la chauffant dans une chaudière. Seules les molécules d'eau s'échappent, laissant en dépôt les sels dissous et toutes les autres substances contenues dans l'eau de mer. Il suffit alors de condenser la vapeur d'eau ainsi obtenue pour avoir une eau douce de bonne qualité. On peut classer les procédés de distillation comme suit [19]:

- Distillation à simple effet
- Distillation à effets multiples (MED)
- Distillation par détentes successives (Multi-stages flash MSF)
- Distillation par compression de vapeur
- Distillation solaire

#### I.6.2. Procédés membranaires

Les techniques de séparation par membranes, constituent une révolution dans le domaine de traitement des eaux. Leur principe consiste non pas à éliminer chimiquement les micro-organismes mais à les extraire physiquement. Elles n'utilisent aucun réactif chimique, sauf pour leur entretien. Très fiables, elles permettent de produire une eau très pure et de qualité constante [19].

D'après la pression on distingue les procédés suivants :

- La microfiltration (MF)
- L'ultrafiltration (UF)
- La nanofiltration (NF)
- L'osmose inverse (OI)

### I.7. Méthodes de prétraitement de l'eau de mer

Le prétraitement est l'un des principales filières dans les stations de dessalement de l'eau de mer, il évite la formation de dépôts sur les surfaces membranaires et afin de produire une eau conforme à l'alimentation des systèmes de dessalement. Il a pour but de limiter l'encrassement et l'entartrage, afin de maximiser la durée de fonctionnement des membranes.

## Chapitre I : Etude bibliographique

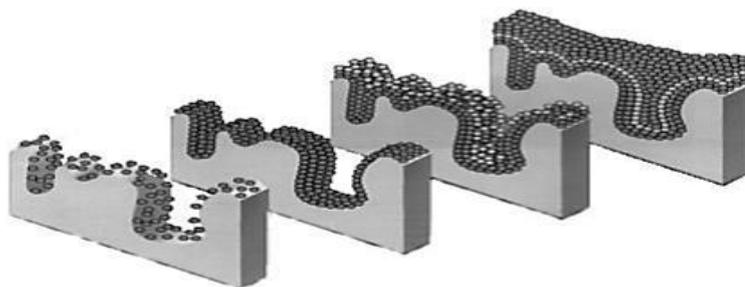
Le prétraitement a pour but d'éliminer les matières décantables et de réduire les matières en suspension, ainsi que la turbidité [20]. Le processus de prétraitement est classé en deux catégories : prétraitement physique et prétraitement chimique.

- **Prétraitement physique** : incluent les pré-filtres mécaniques, la clarification, la décantation, la filtration (filtra à sable, filtre à charbon) et la microfiltration.
- **Prétraitement chimique** : consiste en l'addition d'inhibiteurs d'entartrage (Ajout d'acides et produits antiscalan (Séquestrant), désinfection et acidification (ajustement de pH) [21].

### I.8. L'adsorption

#### I.8.1. Définition

L'adsorption est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [22,23]. C'est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles [24]. L'adsorption est un processus au cours duquel les molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant [25]. Elle est favorisée par les matériaux ayant une surface spécifique importante et une forte densité de groupement fonctionnels en surface [33]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [26,27].



**Figure I.3** : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [28].

#### I.8.2. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (physisorption).
- Adsorption chimique (chimisorption)

## Chapitre I : Etude bibliographique

### A. Adsorption physique ou physisorption

Physisorption ou adsorption de Van Der Waals résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbant peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mole [29].

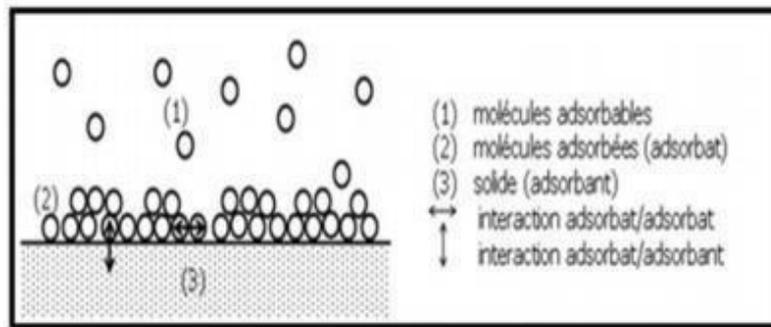


Figure I.4 : Schéma de l'adsorption physique [29]

### B. Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [30].

#### I.8.3. Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. La figure représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide [31].

- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.

## Chapitre I : Etude bibliographique

- **Diffusion interne** : les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.
- **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [31].

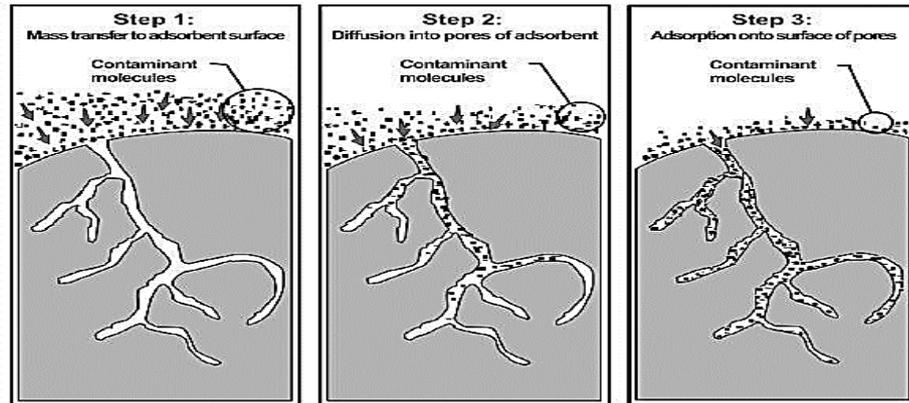


Figure I.5: Mécanisme d'adsorption [32]

### I.8.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

- **La surface spécifique**

Les matériaux solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m<sup>2</sup>/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue dans le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [33]. Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200 m<sup>2</sup>/g) caractéristiques d'une très forte microporosité.

- **Le pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation,

## Chapitre I : Etude bibliographique

floculation, oxydation...) [34]. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

- **Masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide/solide optimales très recommandé [35].

### I.8.5. Différents types d'isothermes d'adsorption

#### A. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée [36]. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante.

$$Q_e = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad \text{I.1}$$

**Q** : Capacité d'adsorption du support ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à  $t = 0$ .

**C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption.

**V** : Volume de la solution (litre).

**M**: Masse du support (g).

#### B. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, les quelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement, 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.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption [37]. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

## Chapitre I : Etude bibliographique

### ✓ Isotherme de Langmuir

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [39].

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{I.2}$$

**Q<sub>e</sub>**: Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g<sup>-1</sup>).

**C<sub>e</sub>** : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

**a** : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g<sup>-1</sup>) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

**b** : coefficient d'adsorption (L.mg<sup>-1</sup>), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

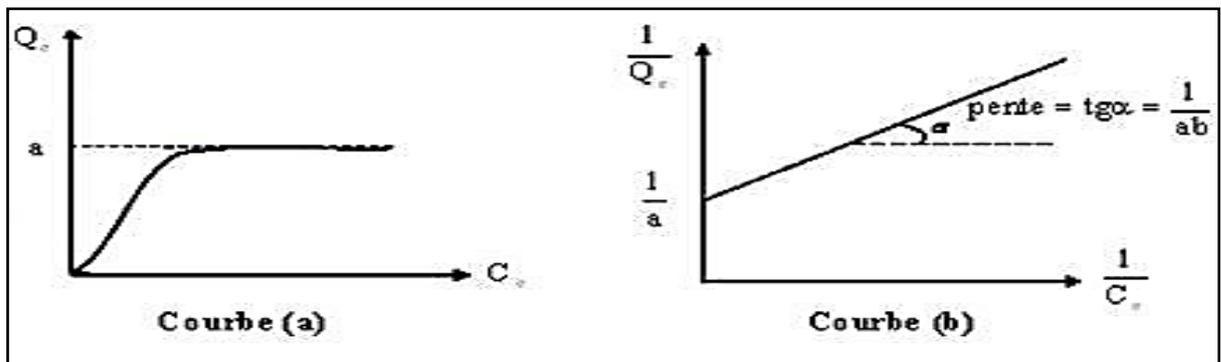
**K<sub>L</sub>** : constante d'équilibre de Langmuir (L.g<sup>-1</sup>)

La linéarisation de l'équation (Figure I.6) conduit à l'équation suivante [40].

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \quad \text{I.3}$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (Figure I.6). Les valeurs des constantes *a* et *b* peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (B) de cette figure.

La valeur des paramètres peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par, *Q<sub>e</sub>* (*C<sub>e</sub>*), qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).



**Figure I.6:** Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir a) Courbe expérimentale, b) Modélisation [40]

## Chapitre I : Etude bibliographique

### ✓ Isotherme de Freundlich

Il peut être décrit par l'équation suivante [36-38].

$$Q_e = K_F * C^{1/n} \quad \text{I.4}$$

$Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en mg. g<sup>-1</sup> et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (L<sup>-1</sup>.mg) respectivement

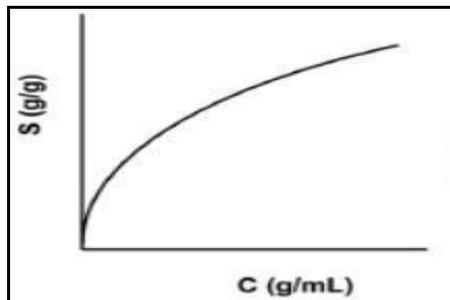
$K_f$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich  $K_f$  et  $n$  peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression I.4 pour donner :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{I.5}$$

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant [68]. L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de  $(C_e/C_0)$  respectivement (Figures I.7).

Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport  $C_e/C_0$  mais en tenant compte de la porosité (Figures I.7).



**Figure I.7** : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich [41]

### I.8.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

## Chapitre I : Etude bibliographique

### ➤ Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{da}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad \text{I.6}$$

Où :

$Q_e$  et  $Q_t$  représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et à temps  $t$ .

$t$  : est le temps (en min)

$k_1$  : est la constante de vitesse d'adsorption (en g/mg.min).

Après intégration de l'équation (I.6) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [42].

$$\ln (Q_e - Q_t) = -Kt - \ln Q_e \quad \text{I.6}$$

### ➤ Modèle du pseudo-second ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t) \quad \text{I.7}$$

Où :

$Q_e$  et  $Q_t$  représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et à un temps  $t$ .

$t$  : est le temps (en min).

$k_2$  : est la constante de vitesse d'adsorption (en g/mg.min).

Après intégration de l'équation (II.7) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante [43] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad \text{I.8}$$

### I.9. Charbon actif

L'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés [45].

Brièvement, un charbon activé est un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface [46].

#### I.9.1. Origine du charbon actif

- **Origine végétale :** Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des CA et sous différentes formes variées :
  - Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, Bagasse de canne à sucre.
  - Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.
- **Origine animale :** Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair [47].
- **Origine minérale :** Les charbons activés sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, les résidus de pétrole, coke) ou la tourbe [48].

#### I.9.2. Les différentes formes du charbon actif

Il existe des différences utilisations du charbon actif est de plus en plus variée (purification, dépollution, décoloration, récupération, protection, extraction...). Cette diversité accepte la diversité sous forme de charbon actif. En fonction des contextes d'applications envisagées et de la granulométrie, on distingue :

##### A. Les charbons actifs en poudre (CAP)

Ils sont caractérisés par une granulométrie de 20 $\mu$ m, des pores mesoporeux et une surface spécifique d'environ 658 m<sup>2</sup>/g. Les CAP sont destinés en général aux traitements en phase aqueuse. On les mélange avec le produit à purifier, la dose à employer variant suivant les cas. Ils sont récupérés, après utilisation, par filtration ou décantation [49].



**Figure I.6 :** Charbons actifs en poudre CAP [47]

### **B. Les charbons actifs en grains (CAG)**

Les CAG ont une granulométrie comprise entre 0,3 et 0,5 mm à pH acide et une surface spécifique d'environ 550 m<sup>2</sup>/g. Ils sont aussi bien utilisés en phase gazeuse (désodorisation d'un gaz, récupération de vapeurs de solvants, dépollution) [47].



**Figure I.7 :** Charbon actif granulaire CAG [50]

### **C. Les charbons actifs en tissu (CAT)**

Ils trouvent leur utilisation principale en phase gazeuse (séparation de gaz rares). Ils pourraient également, en phase liquide, servir à la récupération d'un solvant ou à l'extraction de l'or d'un minerai pauvre ou la caféine du café. Les limites d'utilisation des CAT se situent au niveau des risques de déchirement pour des débits de fluide élevés. Il faut toutefois signaler que les charbons actifs ne sont pas les seuls matériaux à présenter une structure poreuse propice à l'adsorption, on peut aussi utiliser les argiles et les zéolithes [47].



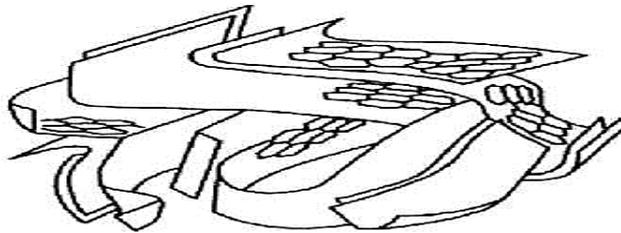
**Figure I.8 :** Charbon actif tissu (CAT)

## Chapitre I : Etude bibliographique

### I.9.3. Structure d'un charbon actif

Le charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline et consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure I.9) [51].

L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin.



**Figure I.9:** Représentation schématique des microstructures du charbon actif

Ces modifications de structure pour engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant.

### I.9.4. Procédés de fabrication du charbon actif

Les procédés industriels de CA comportent généralement deux (02) étapes : l'activation physique (carbonisation) et l'activation chimique.

#### A. L'activation physique

La carbonisation est la décomposition thermique (pyrolyse) des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées [52]. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène) La microstructure de base se développe vers 500°C, mais les pores ainsi formés contiennent divers produits de décomposition. Elle est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une grande capacité d'adsorption, car elle donne des produits ayant une structure poreuse rudimentaire ne leur permettant pas d'être utilisés comme adsorbants sans une activation supplémentaire.

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### **B. L'activation chimique**

Est un autre procédé d'obtention du charbon actif. Elle consiste à imprégner le matériau de départ dans une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique  $H_3PO_4$ , chlorure de zinc  $ZnCl_2$ ...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre  $400^\circ C$  et  $800^\circ C$  sous une atmosphère inerte ; ces températures sont inférieures puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

#### **I.9.5. Choix du matériau d'origine**

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe...

La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café [53].

#### **I.9.6. Surface spécifique d'un charbon actif**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption  $Q_m$  de l'adsorbant en question, qui correspond à un adsorbat donné. La molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

#### **I.9.7. Principales applications**

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [54] à savoir :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous

## Chapitre I : Etude bibliographique

citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couverture de Aïn-Djasser, Wilaya de Batna, pour l'élimination des colorants.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

### I.9.8. Avantage de charbon actif

- En faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

## I.10. Café

### I.10.1. Généralités sur le café

Le nom de café désigne à la fois les graines du caféier, un arbuste des régions tropicales, la boisson obtenue à partir de ces graines et le lieu de consommation de cette boisson [54].



**Figure I.10 :** Grain de café

### I.10.2. Types de café

Distinction entre les variétés arabica et robusta :

Cette distinction est à la fois génétique, morphologique, agronomique. La différence génétique au niveau du nombre de chromosomes induit des différences morphologiques entre ces deux espèces. La variété robusta donne des graines à la forme plus arrondie, plus petites et plus épaisses que la variété arabica. De plus, les lieux de cultures et le type de transformation post-récolte étant différents pour les deux espèces, cela engendre des différences de

## Chapitre I : Etude bibliographique

composition biochimique du café vert entre les deux variétés. Par conséquent, le génotype, l'environnement géo-climatique et le système de production sont autant de facteurs qui influencent la qualité du café vert et du café torréfié. En effet, en tasse, la variété arabica aura un arôme plus subtil et fruité, alors que la variété robusta aura un goût corsé et amer. Le tableau I.5 : résume les principales différences entre les deux espèces les plus cultivées au monde [56].

**Tableau I.1** : Principales différences entre les variétés arabica et robusta [3].

Paramètres	Variété arabica	Variété robusta
Date de description de l'espèce	1753	1895
Nombre de chromosomes (2n)	44	22
T°C moyenne annuelle optimale	15-24°C	24-30°C
Précipitations optimales	1500-2000 mm	2000-3000 mm
Altitudes optimales	500-2000 m	0-700 m
Type de transformation post-récolte (le plus souvent utilisé)	Par voie humide	Par voie sèche

### I.11. Le marc du café

C'est le reste du café après infusion dans de l'eau, généralement chaude. Il est composé de beaucoup d'éléments d'intérêts dont la valorisation permet l'obtention de différents produits [62]. Ainsi, la récupération et la valorisation du marc de café présentent des avantages environnementaux et socio-économiques non négligeables, tels que, par exemple, la diminution sur les ressources naturelles, la création d'emploi et le développement de marché [62].

#### I.11.1. Utilisation de marc de café

De multiples voies de valorisation et d'utilisations sont possibles avec le marc de café. Parmi celles-ci se retrouvent les productions d'éthanol, de biodiesel, de combustibles pour les fours industriels et de granules de combustion pour les fours résidentiels. Le marc de café peut 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. Pour toutes les voies de valorisation qui sont discutées, l'utilisation du marc de café arabica ou robusta est possible, aucune distinction n'a été faite par les études [57].

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

La composition chimique du marc de café ouvre la porte de beaucoup d'industries. Par exemple, les antioxydants sont des composés très prisés dans l'industrie du cosmétique et de la pharmaceutique et la cellulose est un produit utilisé dans la fabrication du papier. Aussi, la capacité actuelle de transformer la cellulose en glucose permet la synthèse de nombreux autres composés chimiques d'intérêts (éthanol, butanol, hydrogène, acide organique, glycérol, etc.). Ainsi, l'industrie de la chimie peut être sollicitée [57].

**CHAPITRE II :**  
**MATERIELS ET**  
**METHODES**

### II.1. Introduction

Ce chapitre décrit les matériels et les méthodes employés lors des expériences menées. En premier lieu, nous présentons les produits utilisés pour la préparation et l'élaboration d'un nouveau charbon actif à base du marc de café, l'adsorption des colorants organiques choisis pour cette étude et de l'acide humique sur le charbon actif élaboré à l'échelle laboratoire. En second lieu, nous présenterons la technique utilisée pour la préparation d'un acide humique pour différentes concentrations et les méthodes d'analyse employées en utilisant une eau de mer de Fouka. Les effets des conditions opératoires tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse des matériaux absorbants, le pH de la solution sont examinés, ainsi que, le point de charge zéro est déterminé.

### II.2. Synthèse du charbon actif

L'objectif de ce travail est la synthèse et la préparation d'un charbon actif à partir d'une matière organique végétale riche en carbone qui est le marc de café afin de produire un matériau absorbant approprié. La valorisation de ces biomasses en les utilisant comme précurseurs des charbons actifs qui sera applicable dans le traitement des eaux, l'élimination des colorants utilisés dans l'industrie et notamment pour l'élimination des acides humiques durant le procédé de prétraitement de l'eau de mer qui précède la filtration membranaire.

Le carbone activé à structure poreuse est préparé selon des étapes importantes à savoir : l'activation chimique, la carbonisation, lavage et le séchage. En effet, il faut maîtriser chaque étape qui est particulière et principale pour sa synthèse afin de produire un bon charbon actif ayant une surface spécifique qui lui possède des propriétés pour l'adsorption de certaines molécules amenées à son contact.

#### II.2.1. Préparation d'un matériau de base (Matières premières)

Dans notre étude, nous avons utilisé le marc de café comme matériau précurseur pour la fabrication de nos charbons actifs. Il a été choisi pour ses propriétés et sa qualité supérieure en termes de composition chimique et sa disponibilité par rapport à sa consommation énorme en Algérie.

Le marc de café est le résidu de la percolation du café, et par extension d'autres produits. Sa composition moyenne contient de l'azote (2,28 %), le phosphore (0,06 %), le potassium (0,6 %), il possède un rapport massique (C/N) de 24/1 et son pH est de 6,2 [2].

## Chapitre II : Matériels et méthodes

Nous avons procédé à la préparation de la matière première comme suit [56,57] :

1. Collecter le marc de café chez une seule cafétéria à Blida,
2. Rincer le marc de café avec de l'eau chaude plusieurs fois pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) et puis on l'a laissé sécher à l'air libre.
3. Pesé le poids de la matière
4. Placer le marc de café dans l'étuve à 110°C pendant 24 h.
5. Récupérer et repesé le poids de la matière après le séchage
6. Conserver le marc de café dans une boîte à sec pour éviter l'humidité.

### II .2.2. Produits chimique utilisées

Lors des expériences réalisées, plusieurs produits et réactifs ont été utilisés comme l'illustre le tableau II.1.

**Tableau II. 1** : Produits chimiques utilisés

Produits	Fournisseur	pureté	Masse moléculaire
Acide phosphorique (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	SIGMA-ALDRICH	85%	97,994 g/mol
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	SIGMA-ALDRICH	97 %	98,079 g/mol
Les acides humique	ALDRICH	100%	10000 à 200000 g/mol
Acide Chlorhydrique (HCl)	HONEYWELL	36%	36.458 g/mol
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	SIGMA-ALDRICH	99.5%	278.01 g/mol
Hydroxyde de sodium (NaOH)	CARLO ERBA	99%	39.997 g/mol
NaCl	TMMEDIA	99.99%	58.44 g/mol

### II.2.3. Elaboration des charbons actifs

#### a. Activation chimique

Le procédé d'imprégnation est une étape très importante pour la préparation d'un bon charbon actif avec des propriétés qui dépendent de la nature du précurseur dont il dérive.

Dans cette partie, nous avons réalisé l'étape d'activation chimique qui conduit à la création des pores de façon significative.

Les propriétés du charbon actif préparé sont déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Pour cette raison, l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été utilisé et testé pour pouvoir imprégner le marc de café indépendamment.

## Chapitre II : Matériels et méthodes

Avant le traitement chimique du précurseur, nous avons séché encore une quantité de marc de café pendant 1 heure pour éliminer l'humidité et ensuite on la mise dans un dessiccateur sous conditions spécifiques pour le refroidir.



**Figure II.1 :** (a) Marc de café à l'état brut et (b) Marc de café après activation

Deux agents chimiques ( $H_3PO_4$ ) et ou ( $H_2SO_4$ ) ont été introduit dans deux béchers différents pour l'imprégnation du matériau pendant 2h à l'air libre. Après avoir remarqué que la masse du mélange préparé est réduite de façon considérable dans le bécher, nous l'avons mise dans une boîte de pétrie en verre et placée directement dans une étuve à  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h pour terminer le séchage du solide [58].



**Figure II.2 :** un dessiccateur à gel de silice granulé (Equipe Dessalement DDESM-UDES)

### b. Carbonisation

Les échantillons du précurseur sont mis dans des ramequins en céramiques pour subir un traitement thermique dans un four à moufle sans atmosphère oxydante (en l'absence d'oxygène). Plusieurs essais ont été effectués pour carboniser notre matière entre  $400$  et  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  afin d'optimiser la température adéquate et d'éviter d'avoir un produit totalement comburé (cendres). A cet effet, la température de carbonisation a été fixée à  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  et le temps de séjour dans le réacteur était une heure (1 h), tel que la vitesse de chauffage a été programmée  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  [58-61]. Habituellement, la réalisation de cette carbonisation a été procédé après les heures de travail à l'UDES et le four à moufle a été programmé et réglé pour une

## Chapitre II : Matériels et méthodes

température souhaitée. Après cette étape, on retire le produit du four et on le rince avec de l'eau ultra-pure (Purificateur) jusqu'à l'obtention d'un pH=7 en utilisant une rampe comme la montre la figure. Enfin, on fait sécher le carbonisât à 110 °C pendant au moins 2h dans une étuve et puis on le fait broyer manuellement à l'aide d'un mortier en céramique. La granulométrie de nos absorbants a été mesurée à l'aide d'un tamiseur vibrant et les valeurs sont indiquées dans le tableau II.2 et II.3 comme suit.

**Tableau II.2 :** Diamètre de marc de café MC

Diamètre (mm)	0.005	0.125	0.25	0.5
Pourcentage de masse (%)	1.71%	18.13%	<b>68.86%</b>	11.28%

**Tableau II.3 :** Diamètre du charbon actif préparé CAP

Diamètre (mm)	0.005	0.125	0.25
Pourcentage de masse (%)	7.26%	34.67%	<b>58.06%</b>



(a)



(b)

**Figure II.3 :** (a) Purificateur de laboratoire (Milli Q-VWR) utilisé pour la production d'eau ultra-pure pour nos expériences (UDES) et (b) Dessiccateur à gel de silice granulé

### II.3. Charbon actif commercial utilisé

Pour une éventuelle comparaison avec nos charbons actifs produits à partir de marc de café, nous avons utilisé un charbon commercial CAC récemment acheté par l'équipe de dessalement pour la filière de prétraitement de l'eau de mer de leur système d'osmose inverse.

## II.4. Caractéristiques physico-chimiques de colorants utilisés

### II.4.1. Bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène (BM) est un composé organique cationique (portant une charge positive) soluble dans l'eau et qui se présente sous forme de poudre bleue dont sa structure et sa formule chimique est présenté dans la figure II.5 [63].

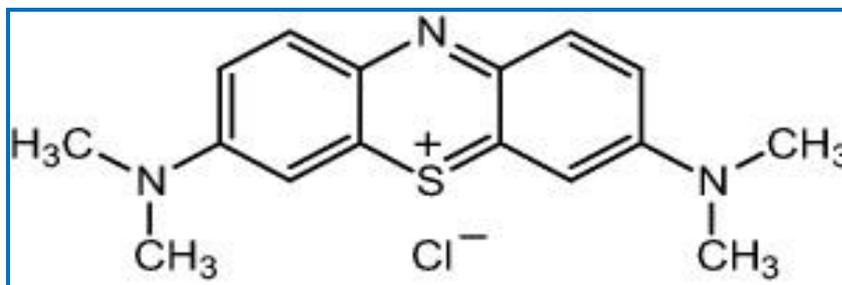


Figure II.4: Structure chimique du colorant Bleu de Méthylène (BM)

### II.4.2. Méthyle orange (MO)

Le colorant méthyle orange est un composé organique anionique de formule globale  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ . C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques. Nous l'avons choisi comme modèle représentatif de polluant organique dans notre étude.

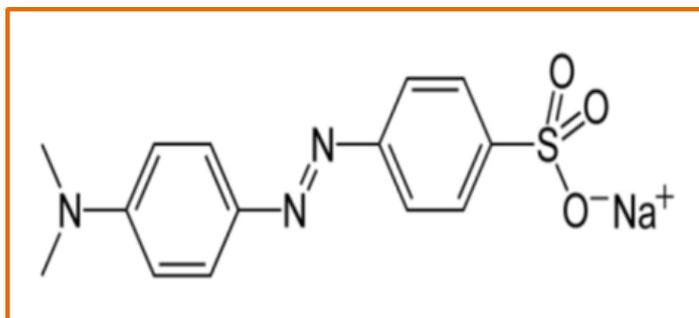
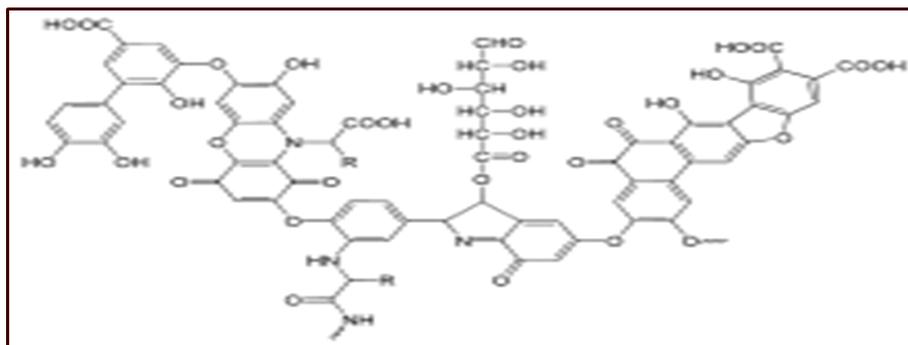


Figure II.5: Structure chimique du colorant Méthyle Orange (MO)

## II.5. Caractéristiques physico-chimiques de l'acide humique (AH) utilisé

Les acides humiques constituent une des fractions les plus importantes de l'humus. Ils sont peu mobiles, mais sont capables de se lier plus ou moins fortement selon leur type avec d'autres corps présents dans le sol et en particulier avec l'argile. Les acides humiques sont des polymères à haut poids moléculaire, chargés négativement, de couleur noire à brun foncé, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides. Ils sont riches en carbone mais moins riches en oxygène. La structure chimique est complexe, le squelette est une chaîne carbonée constituée d'un nombre important de groupements aromatiques, ramifiés à d'autres groupes fonctionnels qui peuvent être acides [63].

## Chapitre II : Matériels et méthodes



**Figure. II.6:** Structure chimique de l'acide humique

**Tableau II.4:** Caractéristiques physico-chimique pour (BM, MO et AH)

Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthyl thioinine	Méthine orange	Acide humique
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Granulés
Famille	Colorant cationique	Colorant anionique	/
Longueur d'onde (nm)	664	464	254
pka	3.8	/	4.3
N°CAS	61-73-4	547-58-0	68131-04-4
CID	-73-4-0110-011	23673835	21908873

### II.5.1. Préparation de la solution de l'acide AH

On dissout 1g d'acide humique dans un volume de 62.5ml de NaOH (2N) et puis on complète jusqu'à 1 litre avec l'eau distillée. La solution obtenue est agitée pendant 24h et elle est préservée ensuite à une température de 4°C loin de la lumière. On a préparé des solutions filles de 5 mg/l par dilution [64].

### II.6. Caractéristiques de l'eau de mer de fouka

Dans une partie de nos expériences, nous avons utilisé une de mer prélevée au voisinage de la ville de Fouka, Wilaya de Tipaza près de la station de dessalement. La qualité physico-chimique de cette eau est donnée dans le tableau suivant.

## Chapitre II : Matériels et méthodes

**Tableau II.5:** Résultats des analyses physico- chimiques d'eau de mer de Fouka, Tipaza

Paramètres	Eau de mer
Conductivité ( ms/cm)	56.2
Salinité	35.8
Ph	7.7
Turbidité (NTU)	1.05
TDS (g/L)	36.1
T (C°)	15.6
Nitrites NO <sup>2-</sup> (mg/l)	5.8
TAC	13.4
Bicarbonates HCO <sup>3-</sup> (mg/l)	134
TH	450.3
Calcium Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	220
Magnésium mg <sup>2+</sup> (mg/l)	807
Chlorures Cl <sup>-</sup> (mg/l)	6532
Potassium K <sup>+</sup> (mg/l)	145.7
Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	0.09
Sulfate SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	1100
MES mg/l)	4.6

### II.5. Essais de l'adsorption de colorants (BM et OM)

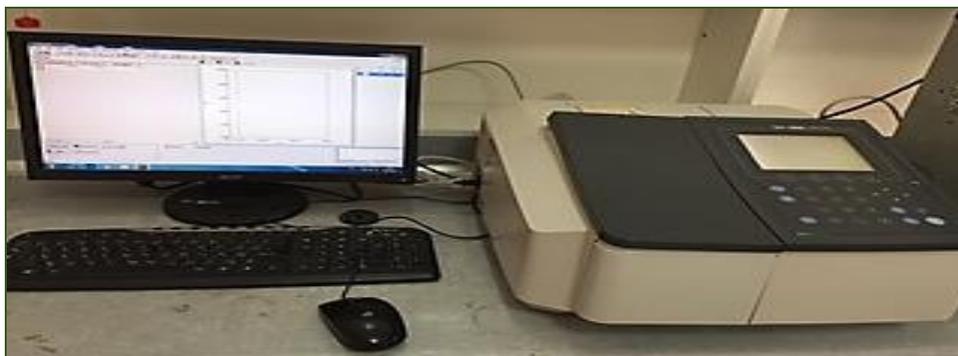
Les différents essais expérimentaux d'adsorption de colorants (BM et MO) sur le charbon actif produit sont procédés en mode batch en utilisant des béchers de 500mL à différentes valeurs initiales du pH, de la température et de la concentration. En effet, le produit final a été testé dans des solutions préparées avec ces colorants (cationique et anionique) à différentes concentrations pour évaluer et optimiser sa capacité d'adsorption. Une étude cinétique a été effectuée pour les quatre études de cas considérées. Les béchers contenant nos échantillons ont été mis sous agitation à une vitesse fixe de 250 tr/min et cela pour tous les tests d'adsorption réalisés en suivant les paramètres opératoires comme indiqués dans le tableau II.8.

**Tableau II.6 :** Conditions opératoires des tests d'adsorption

Paramètre	Valeur
Masse du charbon actif préparé CAP	0.001-0.25 g/500 ml
Concentration du colorant (BM et OM)	5-40 mg/l
pH de la solution	3-10
Température	22-50°C

## Chapitre II : Matériels et méthodes

Au cours de l'étude cinétique, des échantillons ont été prélevés et au temps d'équilibre pour l'étude de l'effet d'autres paramètres pris en considération. Ils subissent une filtration à l'aide d'une seringue filtrante en PVDF qui avait une excellente capacité de rétention (0,45µm) pour éliminer les particules fines du charbon échappées et sont ensuite analysés par spectrométrie UV-Visible.



**Figure II.7:** Spectrométrie UV-Visible pour la mesure de l'absorbance (SHIMADZU UV-1800)

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "SHIMADZU UV-1800" connecté à un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage

Le rendement  $R$  (%) et la capacité d'adsorption  $Q$  (mg/g) du BM, MO et de l'acide humique sont calculés à partir des formules suivantes :

$$R_t (\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] * 100 \dots\dots\dots \text{II.1}$$

$$Q_t (\%) = [(C_0 - C_t) / m] * V \dots\dots\dots \text{II.2}$$



**Figure II.8 :** Solutions aqueuses sous agitation et quelques échantillonnages prélevés pour analyses

## II.6. Le pH de point de charge nulle (pH pzc)

Le pH de chaque charbon actif a été mesuré dans une suspension d'eau distillée (12,5 ml) de 0,5 g d'adsorbant après ébullition et puis refroidissement à la température ambiante. Le pH piézoétrique pH<sub>pzc</sub> ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH pzc est d'utiliser la méthode de dérive du pH [65] qui consiste à placer 50 cm<sup>3</sup> de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M).

Les flacons ont été maintenus en agitation (300tr/min) à température ambiante pendant 48 heures. En suite après la stabilisation des solutions, le pH final est mesuré. De ce fait, le pH<sub>pzc</sub> correspond alors au pH de la solution pour lequel la courbe (pH final- pH initial) en fonction de pH initial coupe la bissectrice. On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de charbon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH<sub>pzc</sub> est le point où la courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne pH final = pH initial. Une méthode alternative plus précise consiste à utiliser des titrages massiques [66].

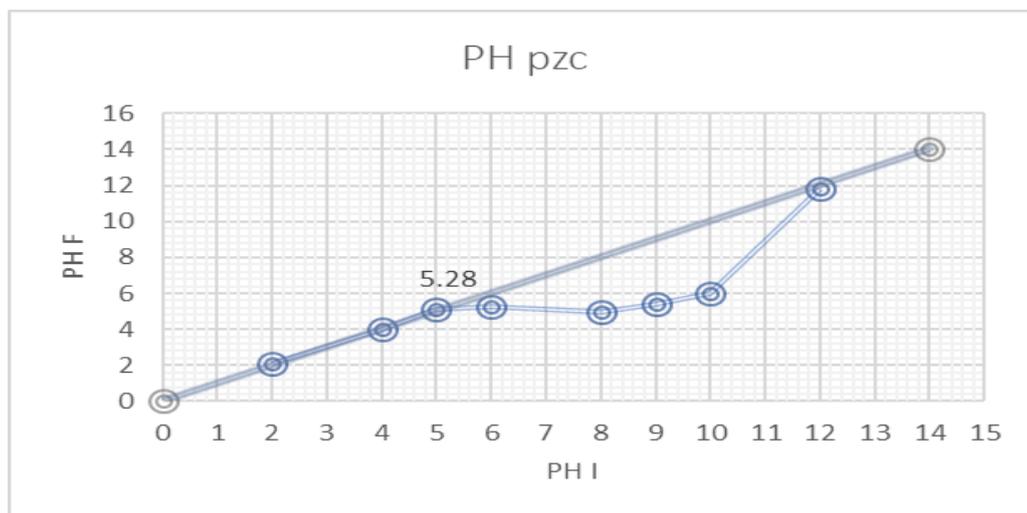


Figure II.9: Méthode de détermination du pH piézoétrique



**Figure II.10:** Multi paramètres de paillasse HACH

Le pH de la solution a été ajusté à différentes valeurs, pratiquement pour les milieux acides on a utilisé de l'acide chlorure d'hydrogène (HCl) et l'Hydroxyde de sodium ou la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

### II.7. Méthode d'analyse

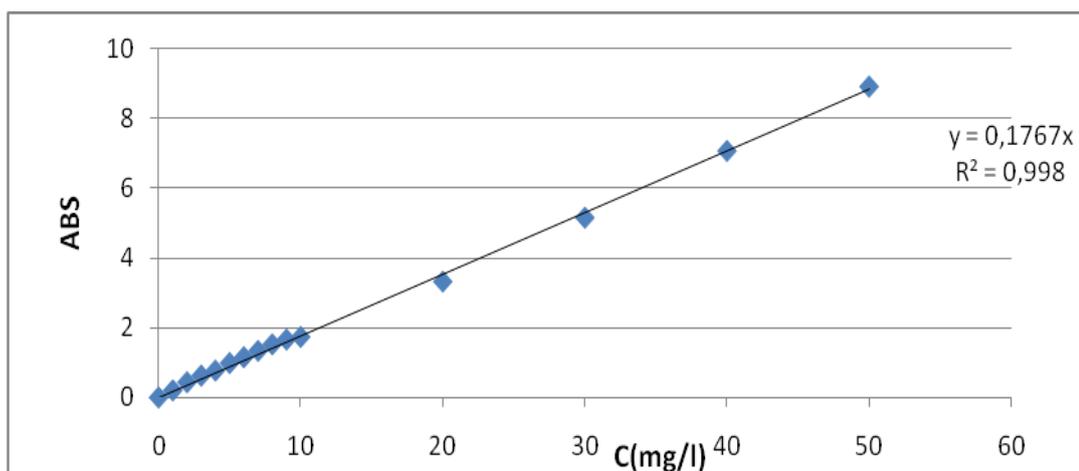
Une solution mère a été préparée par dissolution d'une quantité donnée de colorant (BM, OM et ou acide humique) dans de l'eau ultra-pure pour une concentration de 40mg/L et puis des solutions filles ont été préparées par dilutions consécutives de la solution mère. Afin de déterminer l'évolution de la concentration du polluant en fonction du temps, un échantillon est prélevé à des intervalles de temps réguliers.

Les concentrations résiduelles des solutions en BM, OM et de l'acide humique ont été déterminées par la mesure de l'absorbance de la solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type SHIMADZU UV-1800 couplé à un logiciel d'acquisition U.V. Probe (Spectrum) en utilisant une cuve en quartz. Cet appareil est disponible au niveau de laboratoire EVER.

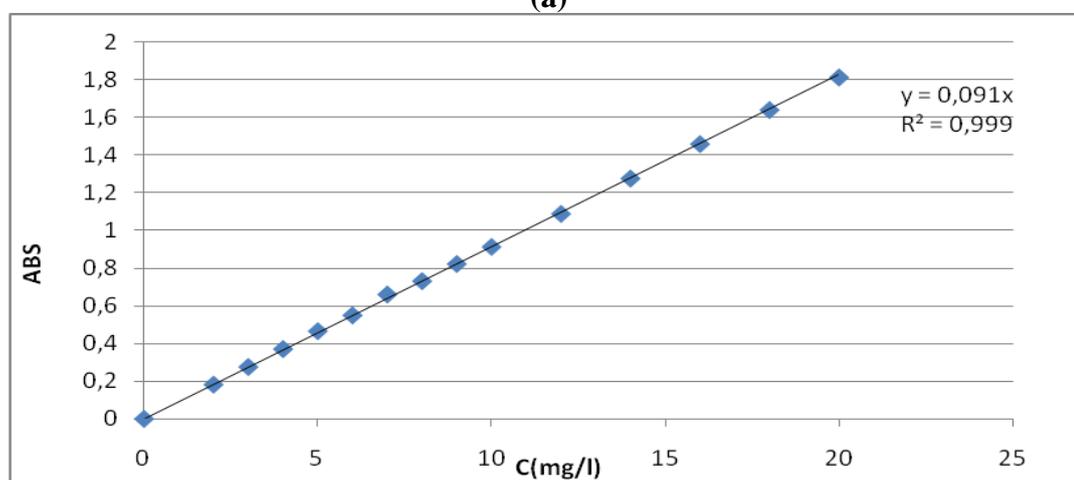
Afin de déterminer la concentration en colorant BM, MO et ou AH, une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration est nécessaire. Cette courbe est donc obtenue en portant l'absorbance de la solution mesurée à une longueur d'onde spécifique lie à chaque composant organique (voir Tableaux ci-dessus) en fonction de différentes concentrations en colorant variant de 1 à 100 mg/L.

La Figure II.8 représente les courbes d'étalonnage obtenues pour chaque adsorbants à savoir le BM, le MO et l'acide humique. Nous remarquons que la loi de comportement de l'absorbance en fonction de la concentration initiale suit une loi linéaire dans tous les cas étudiés avec un coefficient de corrélation proche de l'unité (0.99). En effet, ces courbes serviront à la détermination des concentrations résiduelles des solutions après adsorption.

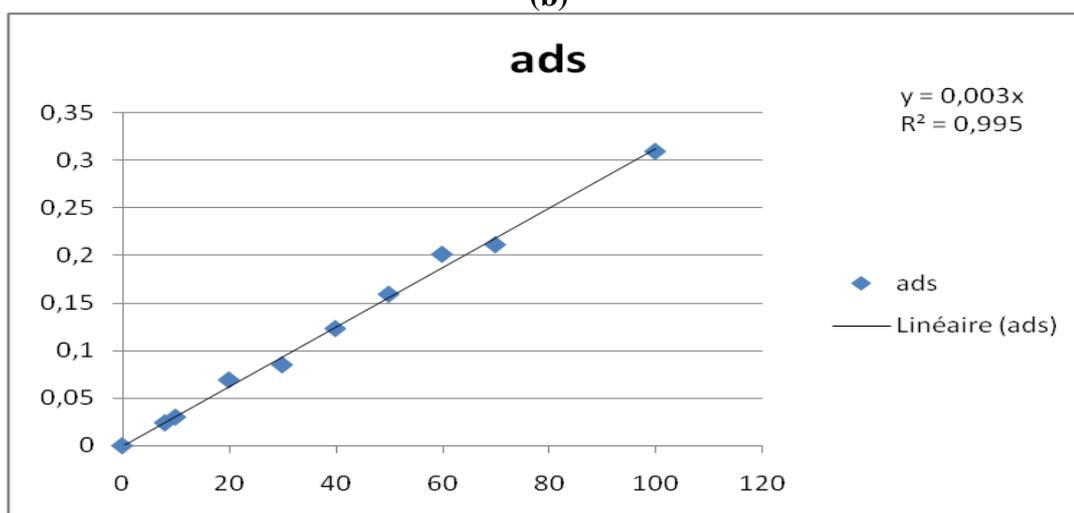
Chapitre II : Matériels et méthodes



(a)



(b)



(c)

Figure II.11 : Courbes d'étalonnage de colorants (BM et OM ) et de l'acide humique : (a) Bleu de méthylène,(b) Méthyle orange, et (C) Acide humique/Eau de mer

**CHAPITRE III :**  
**RESULTATS EXPERIMENTAUX ET**  
**DISCUSSIONS**

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des conditions opératoires de l'adsorption de deux colorants modèles (Bleu Méthylène (BM) et Méthyle Orange (MO) et de AH comme adsorbats sur le charbon actif préparé au laboratoire à partir de marc de café. Le produit final a été préparé afin d'obtenir un absorbant économique et écologique sans additifs chimiques approprié pour le traitement des eaux (eau de mer, eau de surface, eau usée).

L'objectif principal étant de mettre en évidence la faisabilité et l'efficacité de l'adsorption des polluants organique et inorganique présents dans l'eau de mer avant traitement à membrane par osmose inverse. Les résultats de l'élimination de polluants utilisés sont présentés dans ce travail à travers l'étude de l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption du matériau élaboré et déterminer et par la suite la nature de l'isotherme et de la cinétique d'adsorption. Les paramètres sont :

- La concentration initiale de la solution en polluant (BM, OM) et en Acide humique
- Le temps de contact
- La masse du charbon actif
- Le pH de la solution

### III.2. Caractérisation des matériaux

#### III.2.1. Analyse par diffractométrie des rayons x (DRX)

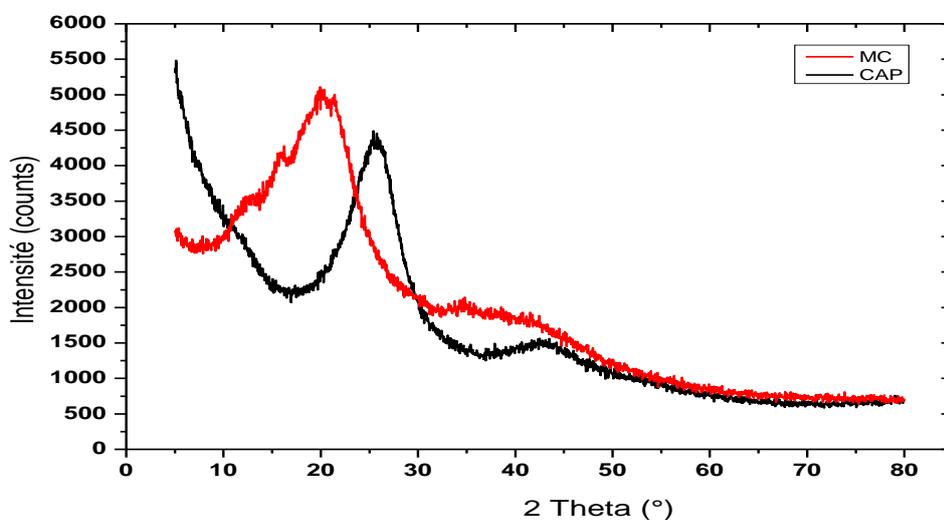
La structure cristalline ou amorphe peut être vérifiée par des mesures de diffraction des rayons DRX. Cette analyse permet d'identifier de façon qualitative la structure de substances naturelles complexes. La figure 1 montre les modèles XRD pour les deux matériaux examinés. Nous observons une structure amorphe pour les deux diagrammes de DRX.

Cette structure amorphe du charbon actif a entraîné une intensité plus faible du signal XRD. Nous constatons que le matériau carboné préparé dans ce travail ne montre aucune information structurelle à partir des mesures XRD, en raison de son caractère hautement amorphe.

Un fort pic a été observé pour les deux graphes à  $\theta$  de 20 ( $I=5109\mu$ ) et 26 ( $I=4455$ ) pour le MC et CAP respectivement. Nous remarquons que l'intensité maximale du charbon actif CAP est inférieure à celle du MC. Nous remarquons que l'intensité du CAP commence à une valeur de 5458 contre 3079 pour le MC. Cette structure amorphe peut être expliquée par

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

l'effet de l'activation sur les composés organiques qui conduit une dispersion des liaisons chimiques avec l'activation.



**Figure III.1** : Diagramme de diffraction des rayons x sur les deux matériaux charbon CAP et le MC

#### III.2.2. Analyse Microscope électronique à balayage (MEB)

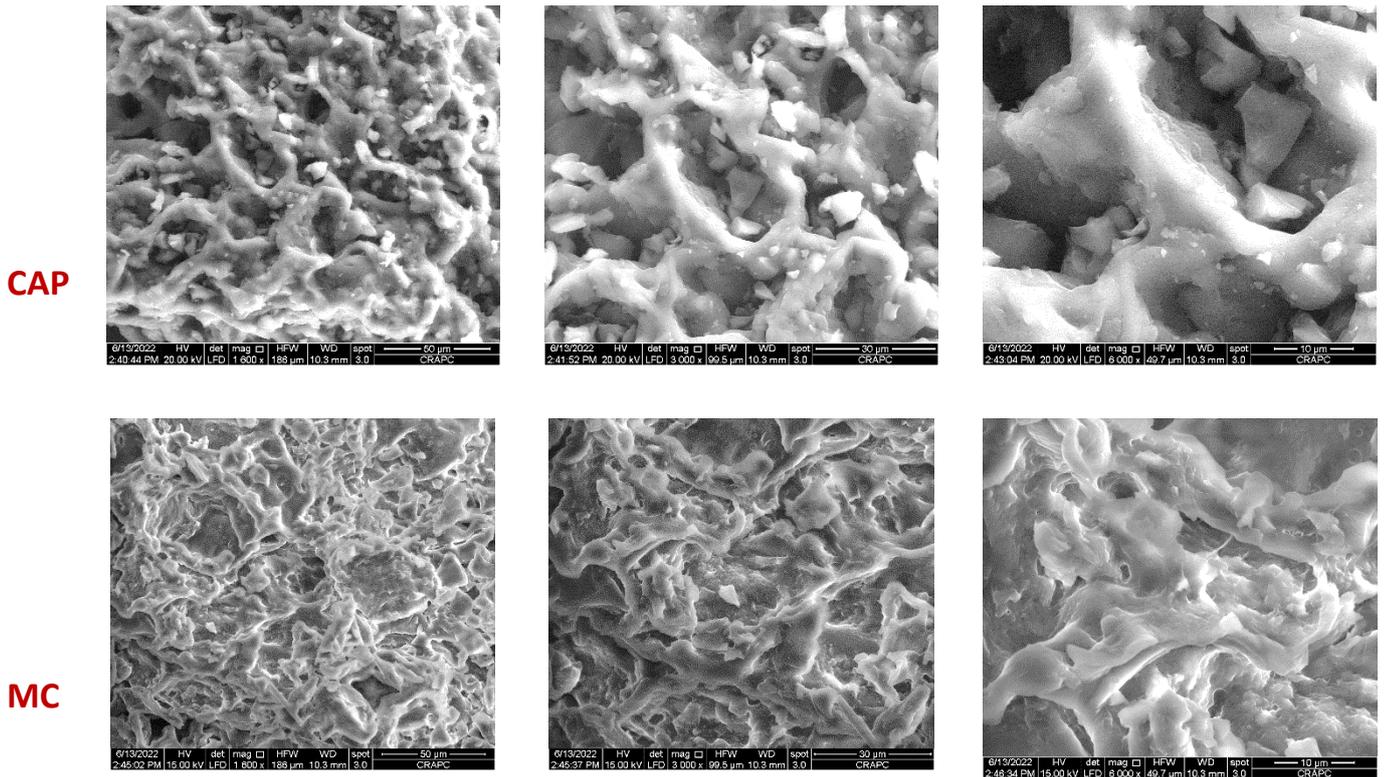
Afin de caractériser la morphologie du charbon actif élaboré (après l'activation) et du marc de café (matière brute avant l'activation), nous avons fait une analyse à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) à différents grossissements (50, 30 et 10 $\mu$ m).

La figure suivante montre la porosité des deux adsorbants à travers les images obtenues. Nous remarquons que les deux matériaux présentent une structure assez différente. Nous observons différents états de porosités sous forme de micropores et mésopores. Une amélioration sensible du nombre et de la taille des sites poreux peut être facilement observée.

L'image montre clairement une porosité bien développée sur toute la surface de l'échantillon du charbon CAP de façon homogène par rapport au marc de café MC. Nous avons donc une surface très poreuse dans laquelle les matières organiques sont adsorbées.

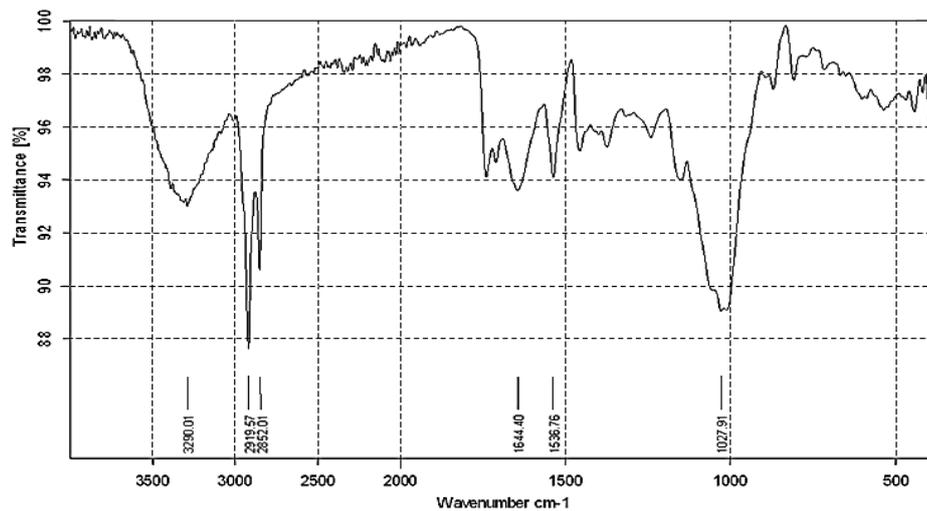
Nous constatons que le processus d'élaboration utilisé permet le développement des pores en créant une porosité de surface importante qui intervient directement dans le phénomène d'adsorption. Ceci est associé au rôle du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans la création des pores et qui régule le développement de mésopores à l'intérieur de la matrice carbonée.

## Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

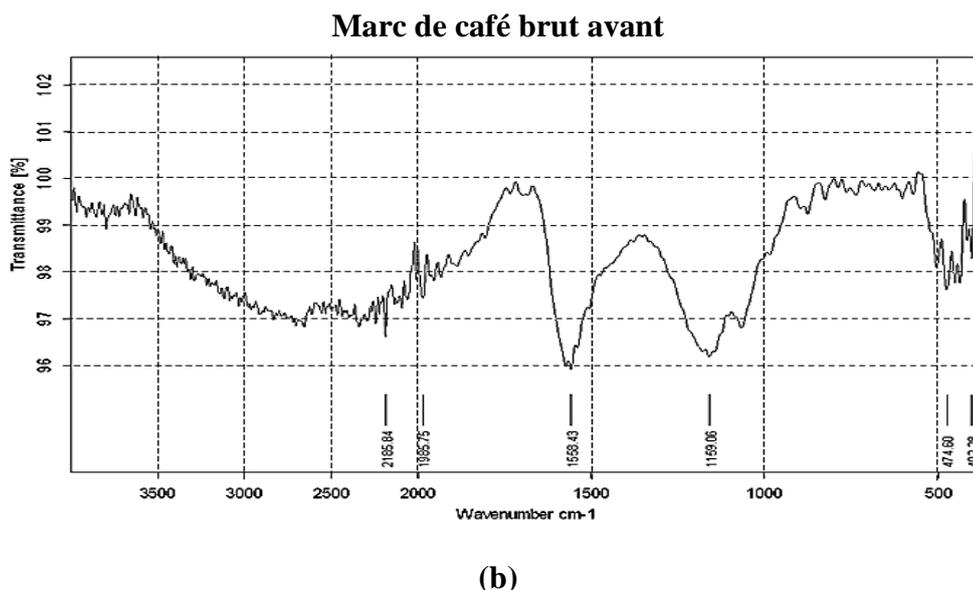


**Figure III.2 :** Images Microscopie électronique à balayage MEB  
Du MC avant et après l'activation

### III.2.3. Analyse Spectromètre Infrarouge (FTIR-ATR)



(a)



**Figure III.3 :** (a) Spectres FT-IR ATR du charbon actif préparé

(b) Spectres FT-IR ATR du marc de café

La figure 3 montre que les deux matériaux donnent des spectres IR-TF d'intensités de bandes très différentes.

Les spectres FTIR du MC présente multiple pics d'intensités variables, montrant que la surface est riche en groupements fonctionnels. Les spectres du PAC sont simplifiés avec des pics qui disparaissent ou d'intensités qui sont réduite en raison de la libération de groupements fonctionnels ou des volatiles durant l'activation à haute température. La bande large enregistrée entre 300 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  correspond à O–H, qui est probablement due à la présence de l'humidité dans l'échantillon brut. Cette bande n'est pas visible dans le spectre du CAP due à la carbonisation où les volatiles sont libérées. La structure carbonique due à la présence des alcanes est associée aux pics à 2922  $\text{cm}^{-1}$  et 2851  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre MC. Elle correspondent généralement aux vibrations d'élongation des groupements alkyle C-H aliphatiques. Cependant, le CAP ne présente pas ces pics due à leur transformation en composés aromatiques. Le pic d'absorption à 1735  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à une vibration du groupe carbonyle (C = O) relative au groupe ester dans les triglycérides. Le pic à 1635  $\text{cm}^{-1}$  est lié au groupement carboxyle et il est dû aux dérivés de xanthine tel que la caféine.

Ces spectres relevent aussi les bandes caractéristiques suivantes :

➤ **le spectre du MC révèle :**

- Une large bande à 3000  $\text{cm}^{-1}$  et 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'allongement des groupements OH (de structure du marc de café et de l'eau) donc , un large pic autour de 3219.57  $\text{cm}^{-1}$  est généralement causé par la vibration des groupes -OH à liaison hydrogène. Par contre ce pic est totalement disparu après son activation. Ceci montre l'absence des groupement –OH dans notre charbon CAP confirmant la bonne formation du charbon.

## Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

- Une large bande  $2900\text{ cm}^{-1}$  à  $2700\text{ cm}^{-1}$  relative à l'élongation et à la présence du groupement C–H dans le matériau brut MC et ce groupement aussi a été éliminé par l'activation.
- Dans le domaine  $2950\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ , des pics sont observés à  $2919.57$  à  $2852.01\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la formation du groupe  $\text{CH}_2$ . (MC) relative à l'élongation du groupement C–H.
- On observe 2 pics d'intensité moyenne à  $1644.40$  et  $1536.76\text{ cm}^{-1}$  correspondants à la liaison C=C de alcènes ou une structure aromatique (MC)
- Un pic d'intensité moyenne est observé à  $1027.91\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements phosphates ou son intensité s'élève à  $1159.06\text{ cm}^{-1}$  en CAP.

### ➤ le spectre du CAP montre

- l'apparition de deux pic dans la bande de  $2000\text{ cm}^{-1}$  à  $2500\text{ cm}^{-1}$  qui peut se rapporter fort probablement aux élongations des C=C des alcènes et des aromatiques :-Dans le domaine  $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ , des pics sont observés à  $2185.84$  et  $1985.75$  correspondant à la formation du groupe  $\text{CH}_2$ .
- un pic est observé à  $1558.43\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- une large bande entre  $1000$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ , un pic est observé à  $1159.06$  caractéristique de la déformation dans le plan des C-O aliphatiques (CAP)
- Deux faibles pic observés d'intensité moyenne de  $474.60$  et  $402.28\text{ cm}^{-1}$  correspond à élément phosphorique.

## III.3. Etude expérimentale et modélisation de la cinétique d'adsorption

### III.3.1. Etude cinétique de l'adsorption

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de certains facteurs sur le rendement et l'efficacité du charbon préparé en comparaison avec notre produit brut et le charbon actif commercial pour l'élimination du bleu de méthylène (BM), du méthyle orange (MO) et de l'acide humique (AH).

On rappelle que la valeur de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de notre charbon préparé est de  $5.2$  (chapitre II) et ceci signifie que pour des pH supérieurs à  $5.2$ , la surface du matériau solide est chargée négativement par contre pour des valeurs inférieures elle est chargée positivement.

#### A. Elimination du BM par adsorption

Plusieurs expériences d'adsorption ont été réalisées pour l'étude de l'élimination du BM en utilisant trois absorbants à savoir le marc de café brut (MC), le charbon actif commercial (CAC) et le charbon actif préparé (CAP) pour une éventuelle comparaison. L'impact de

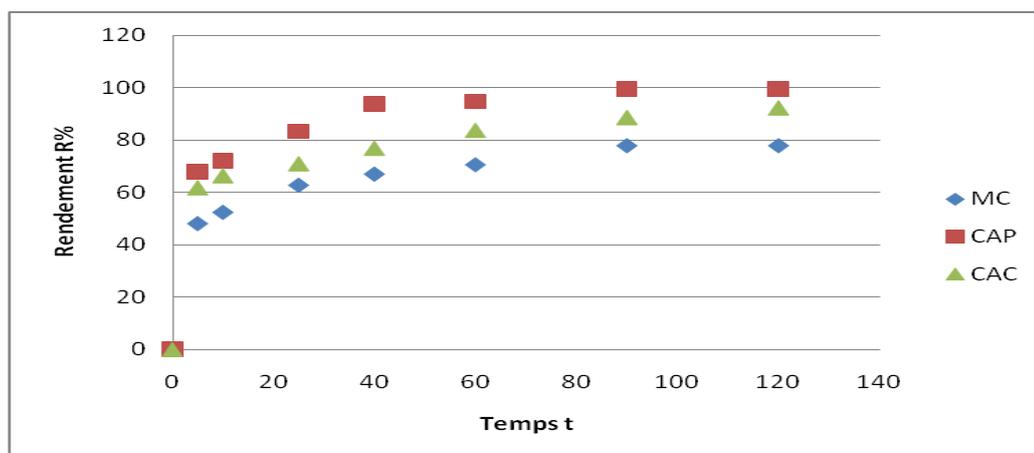
### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

l'influence du type d'absorbant sur l'absorbât a été étudié pour examiner l'efficacité de l'adsorption de notre produit final ainsi que la détermination du temps d'équilibre suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption en maintenant les conditions expérimentales suivantes :

- Concentration initiale en BM : 10 mg/L ;
- Volume réactionnel : 1 L ;
- pH libre (7) ;
- Quantité de l'absorbant utilisé : 0.25g ;
- Vitesse de l'agitation : 250 tr/min

La figure III.4 représente l'évolution du rendement (R%) d'adsorption en fonction du temps pour les différents absorbants considérés.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les taux d'élimination du bleu de méthylène augmentent avec le temps de contact pour les différents absorbants choisis jusqu'à leurs saturations. Les courbes de l'étude cinétique montrent que le temps d'équilibre d'adsorption est obtenu en 40 mn pour l'absorbant CAP contre 120 mn pour CAC. En revanche, nous constatons que le rendement d'adsorption du colorant BM sur CAP dépasse les 80% au bout de 25mn et atteint 100% en 90mn. L'augmentation du temps d'adsorption favorise la capacité d'adsorption du BM pour les trois cas étudiés. En fait, le rendement d'élimination en 10mn passe de 66% et 72% pour CAC et CAP respectivement et puis atteint 100% pour CAP et 92% pour CAC en 120mn. Par contre, le taux d'élimination du BM par le marc de café passe de 52% à 78%.



**Figure III.4 :** Evolution du rendement d'adsorption du BM en fonction du temps pour les différents absorbants (MC), (CAC) et (CAP) ( $C_0=10\text{ppm}$ ,  $m=0.25\text{g}$ ,  $T=19^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$ )

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

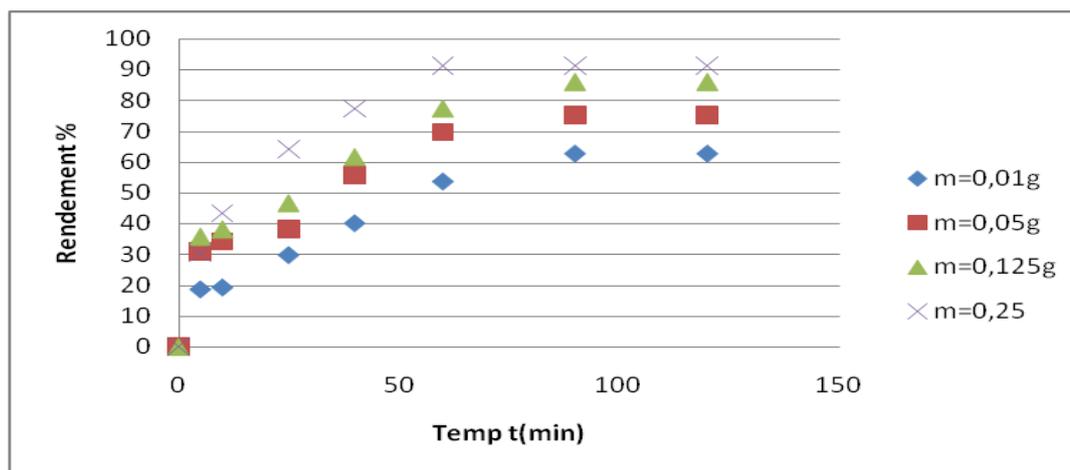
Au point de vue quantitative, aucun effet sur le rendement d'adsorption du colorant BM est observé en faisant augmenter le temps de contact. Les courbes obtenues montrent que le charbon actif préparé a une très grande influence sur le rendement d'élimination du bleu méthylène par rapport au CAC et MC brut sans activation. Dans ce cas, nous constatons aussi que le marc de café brut utilisé présente une efficacité importante et qui peut concurrencer le CAC dans d'autres applications pour le traitement des eaux.

Dans ce qui suit, le charbon actif élaboré CAP a été choisi pour évaluer sa capacité d'élimination du MB.

#### A. L'effet de la masse de charbon actif sur l'adsorption du BM

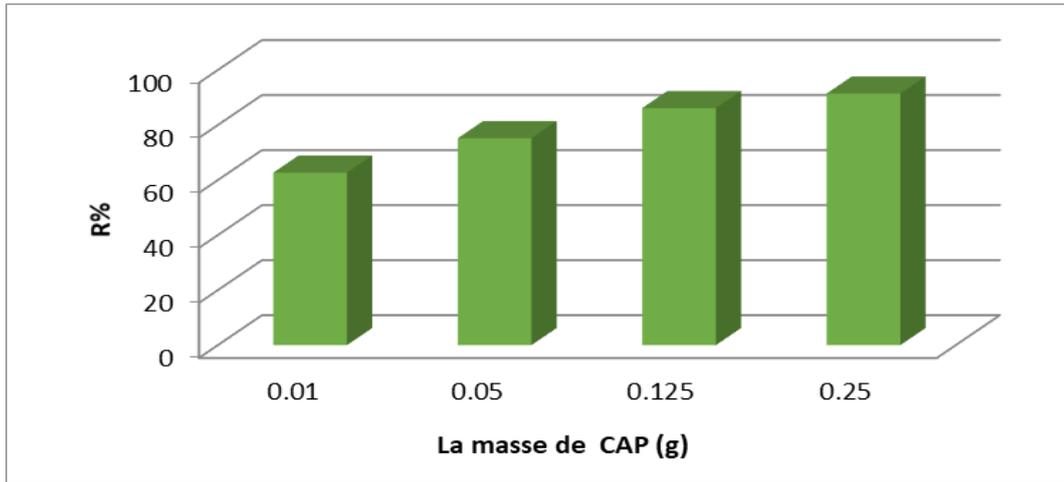
L'effet de la masse du charbon actif préparé CAP sur la rétention du BM a été étudié en faisant varier sa masse pour les valeurs suivantes : 0.01g, 0.05g, 0.125g, 0, 2.5g et 1g réalisé dans un volume de solution d'un litre (1L), en maintenant les autres paramètres opératoires constantes.

La figure III.5 illustre l'évolution du rendement du BM en fonction du temps sur les absorbants choisis pour différentes masses de matériau à une concentration initiale en BM de  $C_0=10\text{mg/L}$ ,  $\text{pH}=7$ , Température=  $20^\circ\text{C}$ . Nous remarquons que le rendement d'adsorption du BM augmente avec l'augmentation de la masse du Charbon. En conséquence, pour la quantité de 0.01 g/L, le rendement passe de 19 % (5mn) à 63 % (90mn) et il passe de 36 % à 97 % lorsqu'on augmente la masse du charbon élaboré à 0.25 g/L. Cette augmentation du rendement explique bien l'augmentation de la masse de l'absorbant (carbone activé).

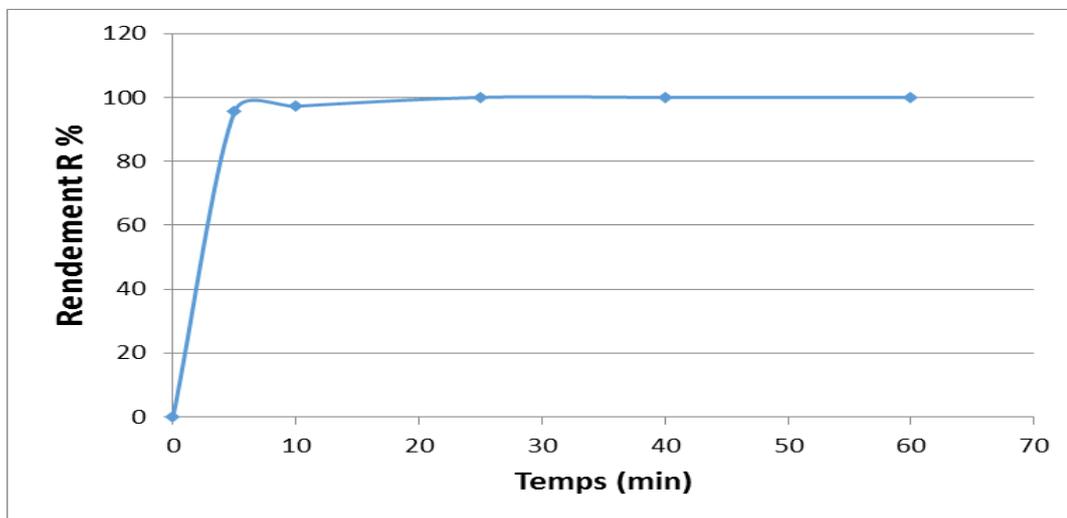


**Figure III.5.** Evolution du rendement d'adsorption du BM sur le CAP en fonction du temps pour différentes masses du charbon actif (en gramme) ( $C_0=10\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $T=24^\circ\text{C}$ )

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions



**Figure III.6 :** Histogramme de comparaison des rendements d'élimination du BM pour différentes masses d'absorbant CAP



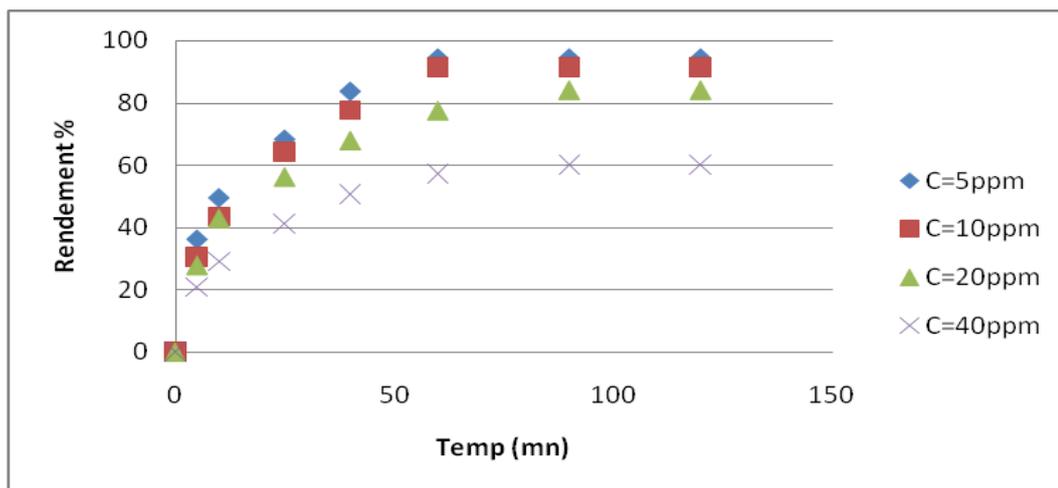
**Figure III.7.** Evolution du rendement d'adsorption du BM sur le CAP en fonction du temps pour une masse du charbon actif de 1g,  $C_0=10$  mg/L, pH=7

#### B. L'effet de la concentration initiale du BM

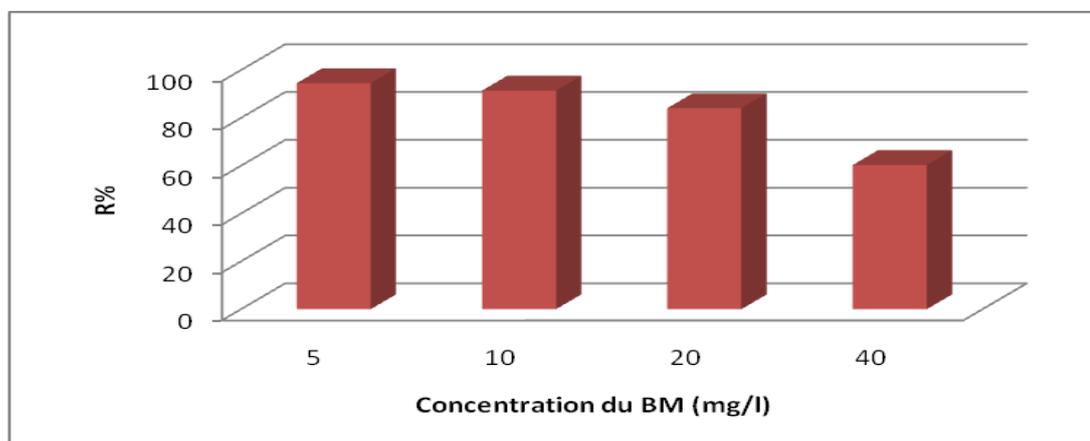
Afin d'examiner l'effet de la concentration initiale de la solution en BM sur le rendement d'élimination, nous avons fait varier sa concentration pour les valeurs suivantes : 5mg/L, 10mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, en maintenant les autres conditions opératoires constantes ( $T=22^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{CAP}}=0,25\text{g}$ ,  $V=250$  tr/min).

La figure III.8 présente l'évolution du rendement en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales du BM en utilisant une masse de 0.25g du charbon actif élaboré. Nous constatons que l'augmentation de la concentration du polluant BM en solution de 5 à 40 mg/L conduit une diminution du rendement d'adsorption de 95% à 60 %. Ce qui indique la saturation progressive des sites du biosorbant CAP pour une quantité donnée.

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions



**Figure III.8 :** Effet de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption (La masse CAP = 0,25g/L, pH=7, temps de contact = 120 min, T= 24°C).

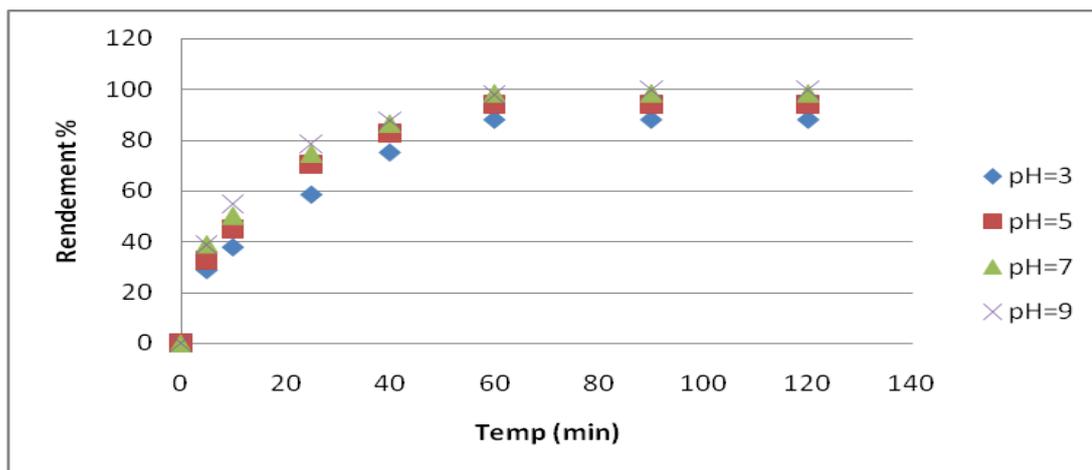


**Figure III.9 :** Histogramme de comparaison des rendements d'élimination du BM pour différentes concentrations initiales ( $m_{CAP}=0.25g$ )

#### C. L'effet du pH initial de la solution en BM sur l'adsorption

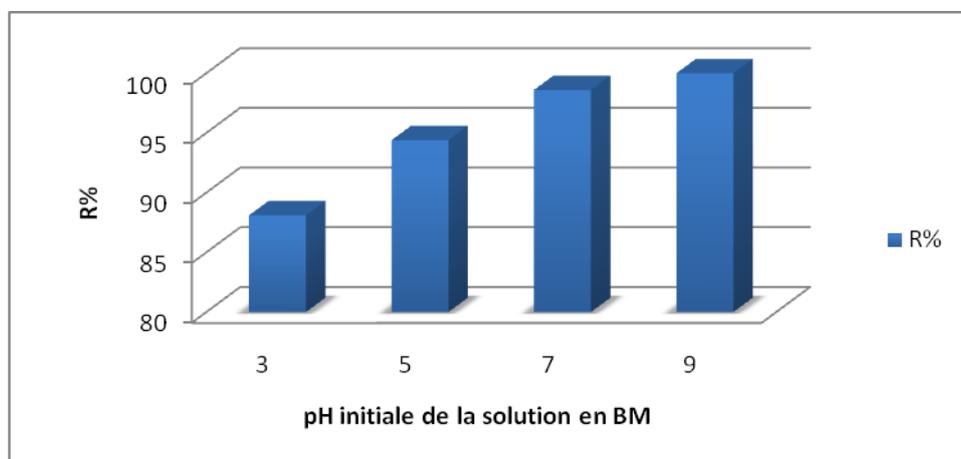
Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Pour cela, nous avons examiné l'effet du pH sur l'adsorption du BM pour une concentration initiale de 10mg/L. Nous avons fait varier le pH de la solution en BM, en allant d'un pH acide jusqu'à un pH basique en modifiant sa valeur comme suit pH 3, 5,7 et 9 dont la concentration de l'absorbant est 0,25 g/L). Pour chaque expérience, l'ajustement du pH a été réalisé en y additionnant soit de l'acide (HCL) ou de la base (NaOH) selon le besoin et après la centrifugation tous les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible. Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés sur les courbes de la figure III.10.

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions



**Figure III.10 :** Effet du pH initial sur le rendement d'élimination de BM ( $C_0 = 10$  mg/L, dose de charbon = 0,25g/L, temps de contact= 120 min et  $T=22$  °C).

Nous remarquons que toutes les courbes suivent la même évolution pour les différentes valeurs du pH. Un rendement de 29% est obtenu en 5min pour un pH acide pH=3 et puis il s'élève et se stabilise à une valeur de 88% en 60mn dont la valeur du pH=3 est inférieure à celle du pH isoélectrique ( $pH_{pzc}$  5.2). Au-delà du pH=3, nous constatons une augmentation significative du rendement de 94, 98.6 et 100% pour des pH 5,7 et 9 respectivement comme le montre la figure III.11 en histogrammes.

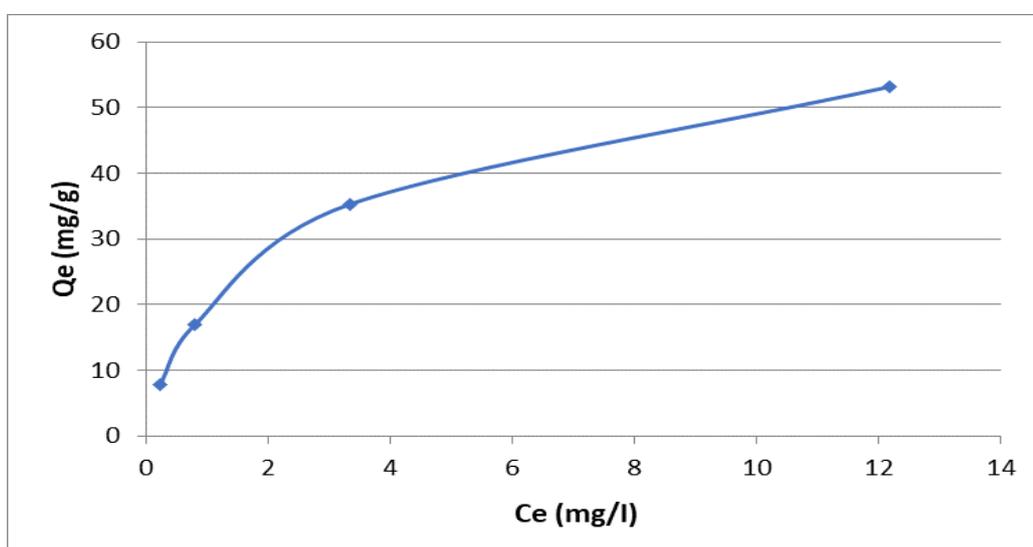


**Figure III.11 :** Histogramme de comparaison des rendements d'élimination du BM pour différentes valeurs du pH initial de la solution ( $m_{CAP}=0.25g$ )

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que lorsque le  $pH > pH_{pzc}$ , la surface du charbon actif est chargée négativement et la molécule du colorant cationique (BM) en solution est chargée positivement et ceci favorise la fixation du BM par des interactions électrostatiques.

### III.4. Etude des isothermes et la cinétique d'adsorption du BM

La figure III.12 représente l'allure de l'isotherme d'adsorption du BM sur le charbon CAP qui exprime la relation entre la quantité du BM adsorbé et sa concentration dans la solution à l'équilibre. Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente de façon progressive avec la concentration initiale du BM. La courbe de l'isotherme d'adsorption obtenue ressemble à l'isotherme de type L qui révèle une forte propriété d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat pour les faibles concentrations. Néanmoins, nous notons que cette capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration du BM par suite de saturation progressive de la masse du matériau.



**Figure III.12:** Représentation de la courbe de l'isotherme d'adsorption du BM sur charbon actif élaboré CAP

L'objectif principal de cette étude est de mettre en évidence la modélisation des résultats d'adsorption de BM sur CAP à l'aide des équations mathématiques caractérisant les deux modèles de Langmuir et de Freundlich comme présenté au chapitre II.

La figure III.13 donne les courbes de l'évolution de la quantité d'adsorption en fonction du temps pour les différentes concentrations de la solution en BM ( $C_0=5-40$ ppm). Nous remarquons que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre dépend fortement de la concentration initiale du BM. Nous constatons que le temps d'équilibre devient plus long lorsque la concentration de la solution est grande et nous concluons que la concentration de l'adsorbat (BM) affecte la cinétique d'adsorption.

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

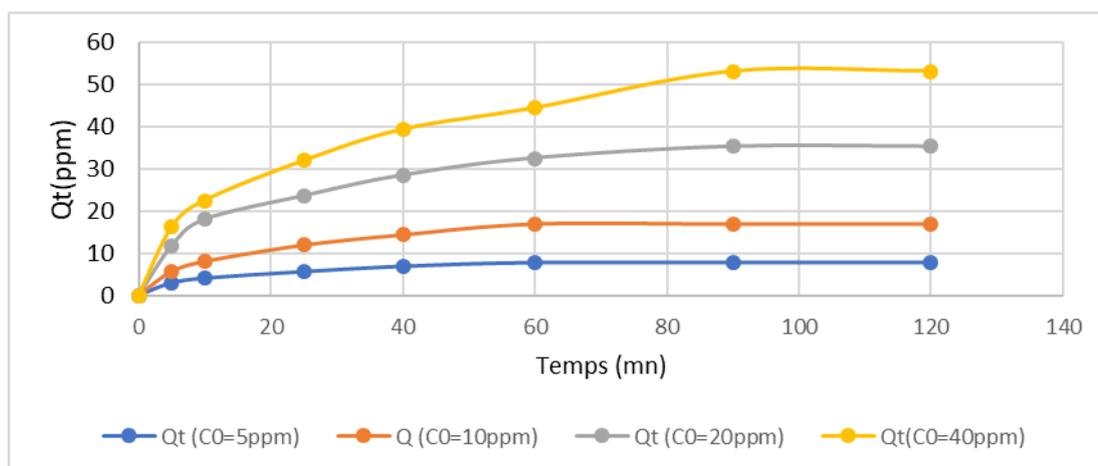


Figure III.13 : Effet de la concentration sur l'adsorption du BM sur le CAP

#### III .4.1 Modèle de Freundlich

Nous avons analysé les données expérimentales obtenus en utilisant la loi de puissance de Freundlich donné par l'expression :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{I.6}$$

D'après la représentation graphique de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  sur la figure III.14, nous remarquons pour l'adsorption du BM sur CAP suit une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ .

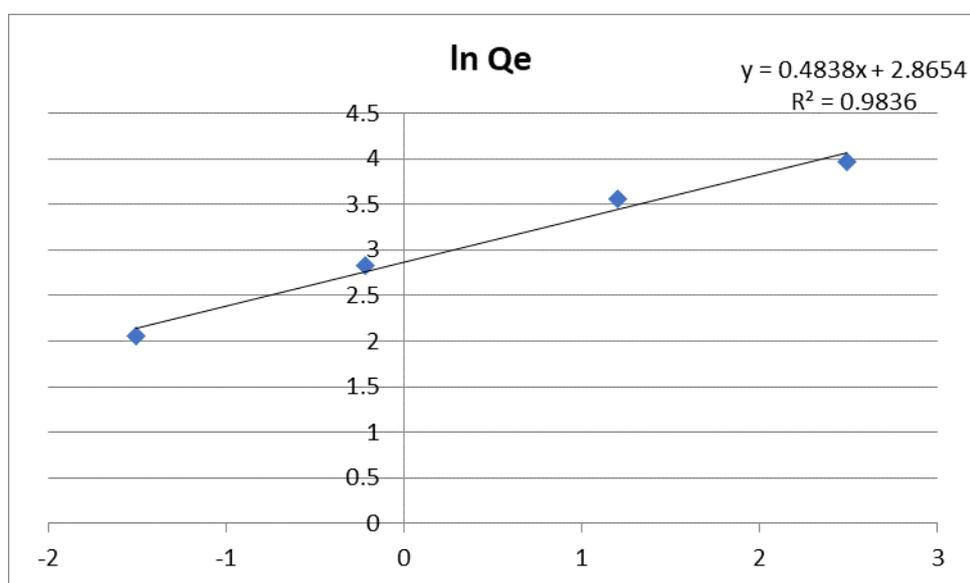


Figure III. 14 : Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption du BM par le modèle de Freundlich.

## Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

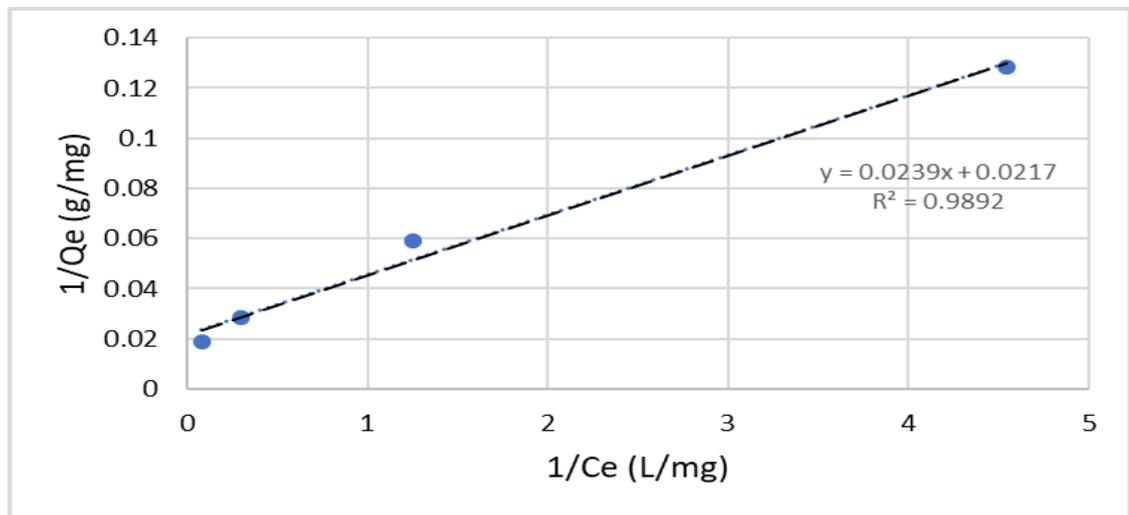
### III.4.2. Modèle de Langmuir

En vue de déterminer la capacité maximale d'adsorption du charbon actif ( $Q_{\max}$ ) et la constante de Langmuir  $K_L$ , nous utilisons l'équation linéaire du modèle de Langmuir défini par l'expression suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad \text{I.8}$$

Langmuir suppose que l'adsorption se fait en monocouche et sur des sites identiques et bien définies.

Nous représentons sur la figure III.15 la variation de  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$ . Nous remarquons que la courbe l'adsorption du BM sur CAP suit une droite de pente est  $1/K_L Q_{\max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_{\max}$ .



**Figure III. 15 :** Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption du BM par le modèle de Langmuir

Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich obtenus sont donnés dans le tableau III.1 et montrent clairement que les paramètres des isothermes d'adsorption calculés et leurs valeurs correspondantes varient pour les deux types d'isothermes. Le modèle décrivant le bon mécanisme d'adsorption est choisi selon l'adéquation de la régression linéaire au modèle contenant plus de points ( $R^2=1$ ). Dans notre cas, nous trouvons que les deux modèles sont proches et valables pour décrire le phénomène d'adsorption du BM sur CAP mais nous choisissons le modèle de Langmuir ( $R^2=0.989$ ). Nous rappelons que le modèle de Langmuir estime que l'adsorption se fait une surface d'énergie homogène en monocouche.

La valeur de la capacité maximale d'adsorption calculée vaut 43.74 mg/g comme indiqué dans le tableau III.1.

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

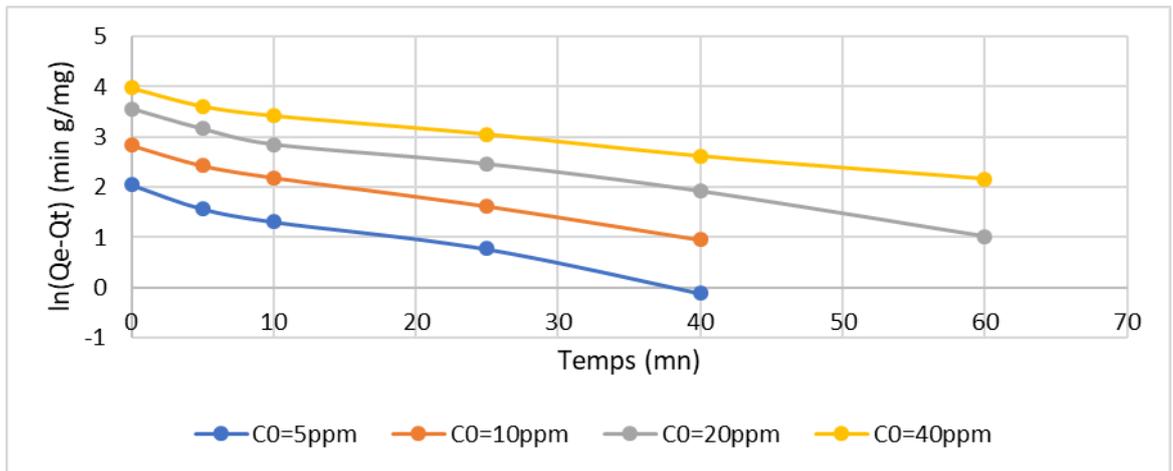
**Tableau III.1** : Résultats des paramètres des isothermes d'adsorption.

Polluant	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$K_L(\text{l.mg}^{-1})$	$Q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
BM	1.353	43.47	0.989	17.54	2.070	0.983

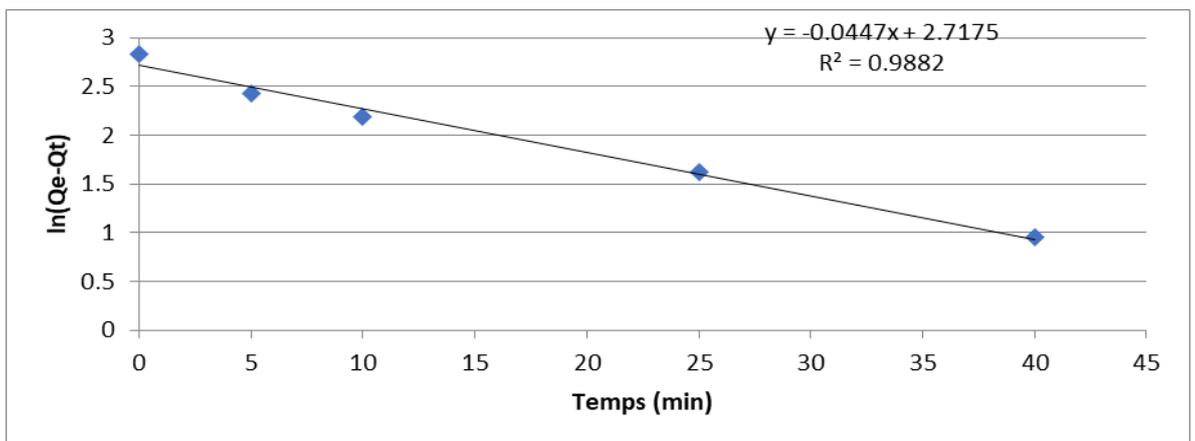
#### III.4.3. Modèle du pseudo premier ordre

Nous avons tracé la courbe  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps pour déterminer les différents paramètres du modèle de pseudo premier ordre (PPO), figure III.16. Ce modèle PPO permet de représenter les phénomènes d'adsorption réalisés dès les premières minutes du processus.

$$\ln(Q_e - Q_t) = -Kt + \ln Q_e \quad \text{I.5}$$



(a)



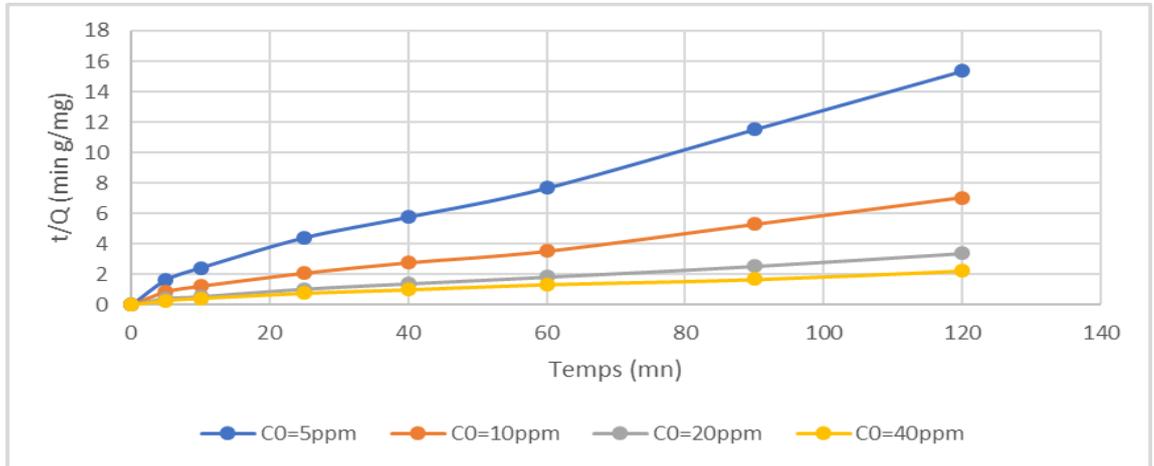
(b)

**Figure III.16:** Cinétiques de pseudo premier ordre PPO de l'adsorption du BM : (a) différentes concentrations initiales du BM et (b) cinétique PPO pour une concentration de  $C_0=5\text{ppm}$  ( $R^2=0.9882$ )

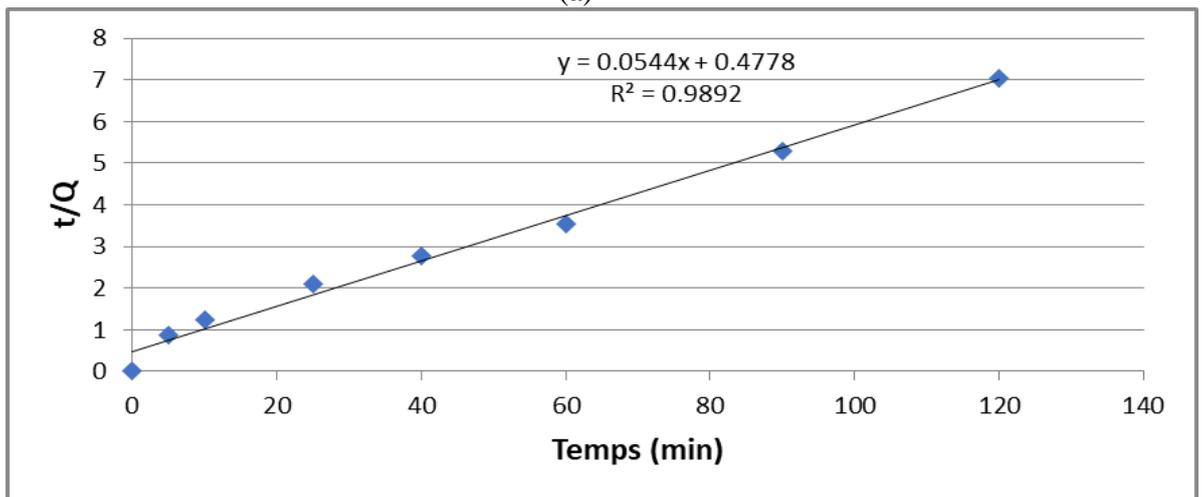
III.4.4. Modèle du pseudo second ordre

Nous avons tracé la courbe  $t/Q_t$  en fonction du temps pour déterminer les différents paramètres du modèle de pseudo premier ordre (PSO), figure III.17. Ce modèle est approprié pour un processus d'adsorption ayant une durée plus large.

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad \text{I.8}$$



(a)



(b)

**Figure III.17:** Cinétiques de pseudo second ordre PSO de l'adsorption du BM : (a) Différentes concentrations initiales du BM et (b) cinétique PSO pour une concentration de  $C_0=5\text{ppm}$  ( $R^2=0.9892$ )

En comparant les résultats du tableau III.2, nous trouvons que la quantité  $Q_e$  adsorbée à l'équilibre dans les deux modèles cinétiques PPO et PSO augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Par contre la constante de vitesse  $K_v$  diminue. D'autre part, les valeurs de  $R^2$  du pseudo second ordre sont légèrement supérieures par rapport à celles trouvées avec le modèle PPO. Donc, nous concluons que le modèle de pseudo second ordre est plus applicable au phénomène d'adsorption du BM sur charbon élaboré.

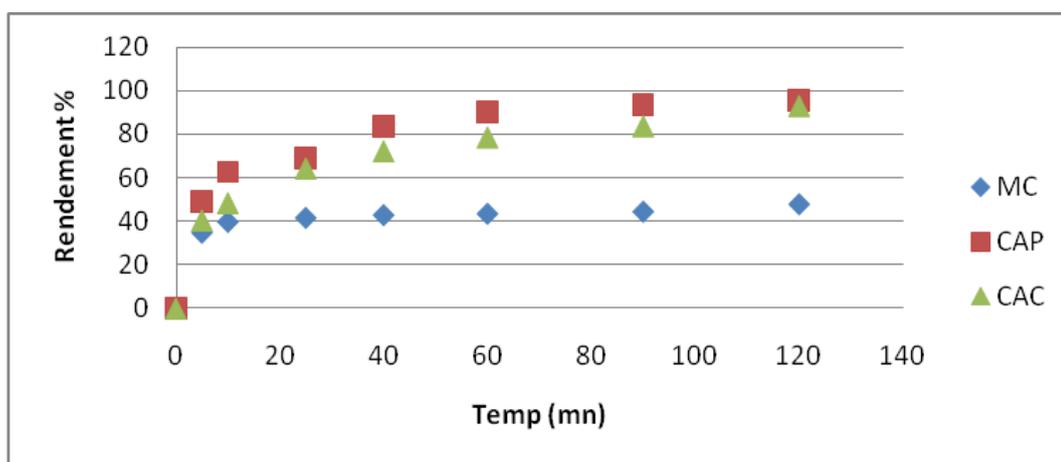
**Tableau III.2** : Résultats des paramètres cinétiques des Modèles du pseudo premier et du second ordre

	C <sub>0</sub> (mg/L)	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>eme</sup> ordre		
		K <sub>v</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>v</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Bleu Méthylène</b>	5	0.05	6.82	0.981	0.016	8.33	0.992
	10	0.044	15,13	0.988	0.0061	18.51	0.990
	20	0.039	30.38	0.985	0.0027	38.46	0.991
	40	0.028	44.25	0.978	0.0012	58.82	0.981

### III.5. Elimination du MO par adsorption

La figure III.18 représente la cinétique d'adsorption à travers l'évolution du rendement (R%) d'adsorption en fonction du temps pour les différents absorbants considérés à savoir MC, CAC et CAP. Nous observons que les taux d'élimination du orange méthyle (MO) augmentent avec le temps de contact pour les absorbants CAC et CAP jusqu'à leurs saturations en 60mn. Par contre, l'adsorption sur MC augmente en 10mn et puis elle se stabilise autour d'un rendement d'environ de 43%. Nous distinguons que le taux d'élimination du MO par le marc de café reste beaucoup inférieur (différence de 40%) par rapport à celui enregistré avec le BM (78%).

Nous constatons que le rendement d'adsorption du MO sur CAP dépasse les 75% 25mn et atteint 93% en 90mn. Dans ce travail, nous remarquons que l'efficacité de notre CAP élaboré (>60%) dépasse celui de CAC commercial (48%) en termes de rendement d'élimination.

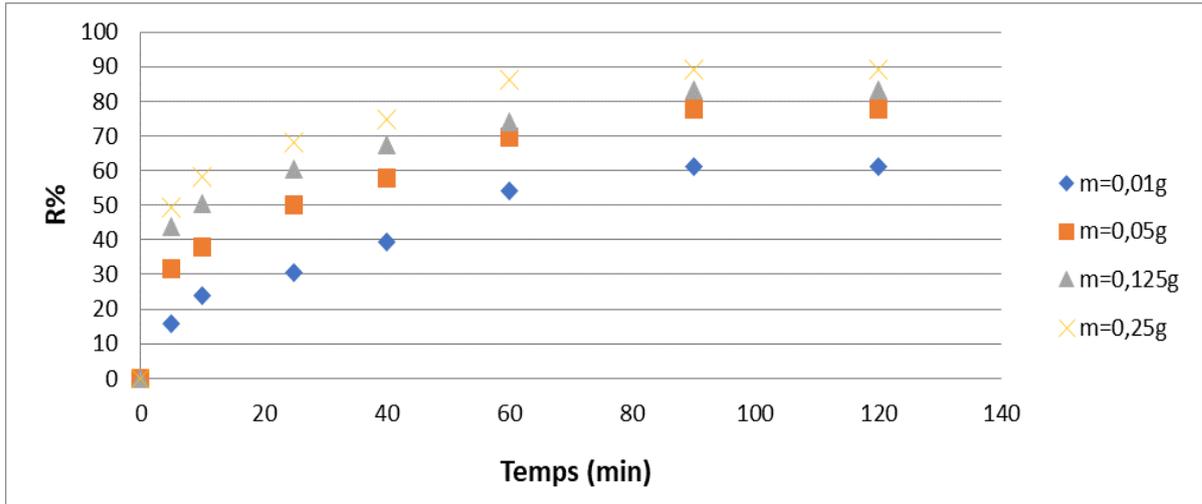


**Figure III.18** : Evolution du rendement d'adsorption du MO en fonction du temps pour les différents absorbants (MC), (CAC) et (CAP) (C<sub>0</sub>=10ppm, m=0.25g/l, T=19°C, pH=7)

## Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

### III.5.1. L'effet de la masse du CAP sur l'adsorption du MO

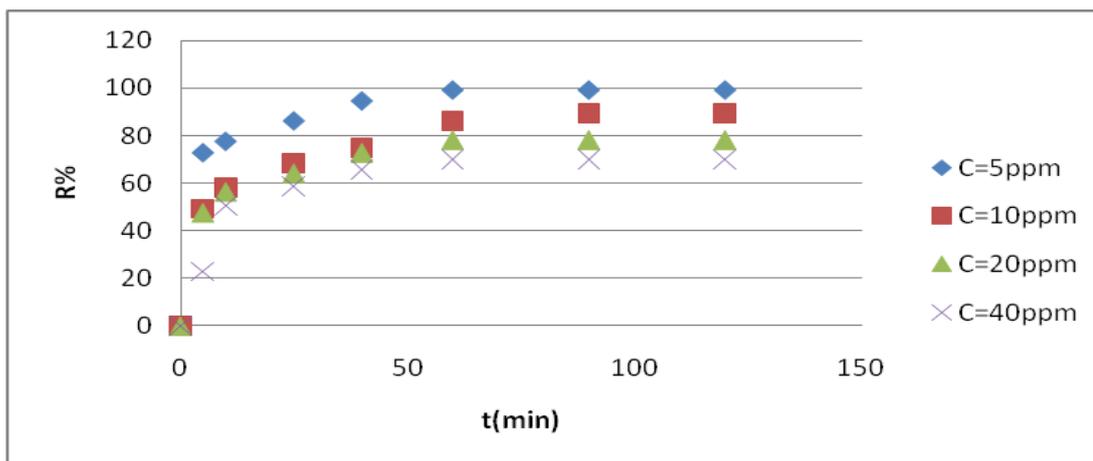
D'après la figure III.19, nous remarquons que les courbes de la variation du taux d'élimination R% augmentent en fonction du temps pour les différentes masses de l'absorbant CAP (0.01, 0.05, 0.125, 0.25 g/L). Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que pour une faible valeur de masse du CAP (0.01 g/L), le rendement d'élimination du MO dépasse les 60%. Par contre, pour des concentrations d'absorbant plus élevées (0.25 g/L) le rendement d'élimination du MO augmente considérablement et atteint 90%.



**Figure III.19 :** Effet de la concentration du charbon actif élaboré CAP sur le taux d'élimination du MO (pH =7, T=24°C, C=10 ppm)

### III.5.2. L'effet de la concentration initiale en MO

Les essais ont été réalisés pour différentes concentrations initiales du MO (5mg.L<sup>-1</sup>, 10mg L<sup>-1</sup>, 20 mg L<sup>-1</sup>, 40 mg L<sup>-1</sup>,) tout en maintenant les conditions opératoires constantes (T=22°C, C<sub>CAP</sub>= 0.25 g/L, V= 250 tr/min, t= [0-120] (min)). Les courbes de la cinétique d'adsorption obtenues sont présentées dans la figure III.20 dont il a été constaté que le rendement d'élimination le plus élevé 99.01% est obtenu pour une concentration initiale du MO de C<sub>0</sub>= 5mg/L. Contrairement aux cas des fortes concentrations qui entraînent un rendement d'élimination relativement faible (70%). Ce ci peut être expliqué par la saturation progressive du charbon actif CAP.



**Figure III.20:** Effet de la concentration initiale du colorant OM sur le rendement ( $m_{CAP} = 0,25\text{g/L}$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $t=0-120\text{ min}$ ,  $T= 24^\circ\text{C}$ ).

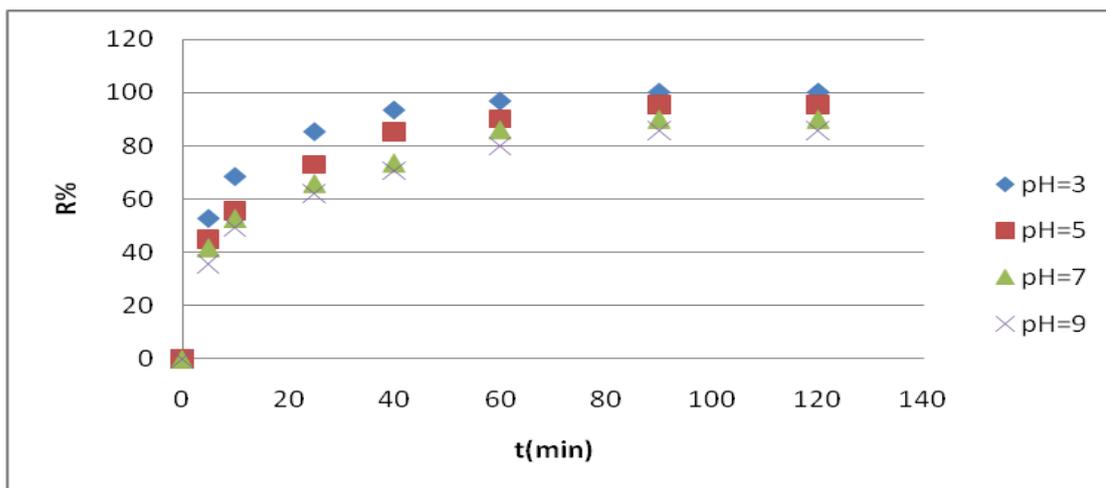
#### III.5.3. L'effet du pH initial de la solution en MO sur l'adsorption

Nous avons examiné l'effet du pH initial de la solution en MO sur l'adsorption pour une concentration initiale de  $10\text{mg/L}$  à différentes valeurs du pH (3, 5, 7 et 9) en utilisant une concentration d'absorbant CAP de  $0.25\text{ g/L}$  à température ambiante  $T=22^\circ\text{C}$  pendant 120 mn.

Une évolution importante de la quantité adsorbée par le CAP pour les valeurs du pH étudiées a été notée, figure III.21. Un rendement d'élimination de 52% a été enregistré en 5min pour un pH acide  $\text{pH}=3$  et puis il atteint une valeur optimale de 96% en 60min et puis 100% pour un temps de contact de  $t=90\text{min}$ . Par contre, pour des valeurs du  $\text{pH}>5$ , nous distinguons une diminution du taux d'adsorption relativement faible de 94, 98.6 et 100% pour des pH 5, 7 et 9 respectivement.

Nous constatons que lorsque le  $\text{pH}>\text{pH}_{\text{pzc}}$  la surface de charbon actif est chargée positivement et la molécule du colorant anionique (MO) en solution est chargée négativement. L'adsorption est précédée grâce à des interactions électrostatiques entre les charges différentes du charbon actif et du colorant MO. Ces interactions augmentent lorsque le pH diminue car la surface de charbon devient plus en plus positive quand la solution devient de plus en plus acide.

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions



**Figure III.21 :** Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du MO ( $C_0=10\text{ppm}$ ,  $m=0.25\text{g/l}$ ,  $T=24^\circ\text{C}$ )

### III.6. Etude des isothermes et la cinétique d'adsorption du MO

Les différentes modélisations linéaires des isothermes d'adsorption du MO par les modèles de Langmuir et Freundlich sont données dans la l'Annexe 1. Nous représentons que les paramètres des isothermes d'adsorption du MO et ceux de la cinétique des modèles du pseudo premier et du second ordre comme indiqués dans les tableaux III.3 et III.4.

D'après le tableau III.3, nous obtenus une capacité maximale d'adsorption de  $333\text{ mg/g}$  et que les calculs sont identiques pour les deux modèles ( $R^2 = 0.944$ ).

**Tableau III.3 :** Résultats des paramètres des isothermes d'adsorption du MO

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$K(\text{l.mg}^{-1})$	$Q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$	$R^2$	$K(\text{l.mg}^{-1})$	n	$R^2$
0.096	333.33	0.904	26.76	3.05	0.944

Egalement, nous trouvons que la quantité  $Q_e$  adsorbée à l'équilibre dans les deux modèles PPO et PSO augmente de la concentration initiale augmente et la constante de vitesse  $K_v$  se réduit, tableau III.4. En outre, nous remarquons que les valeurs de  $R^2$  du pseudo second ordre sont supérieures en comparaison par les résultats calculés en PPO. En conséquence, nous indiquons que le modèle de pseudo second ordre est plus adéquat pour la cinétique d'adsorption du MO sur charbon CAP.

**Tableau III.4 :** Résultats des paramètres cinétiques des Modèles du pseudo premier et du second ordre (MO)

C <sub>0</sub> du MO mg/L	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>eme</sup> ordre		
	K <sub>v</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>v</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
5	0.063	4.85	0.873	0.052	8.84	0.999
10	0.046	13.58	0.933	0.0097	19.60	0.995
20	0.065	22.80	0.931	0.0092	33.33	0.998
40	0.045	37.07	0.850	0.0030	62.5	0.994

### **III.7. Application pour le prétraitement de l'eau de mer**

La valorisation des déchets organiques en un produit très efficace pour les procédés de traitement des eaux peut répondre à des exigences économiques et qualitatives les plus requises en industrie de dessalement. En effet, le prétraitement de l'eau de mer par adsorption sur des matériaux performants préparés à base des déchets organiques « Marc de café » largement disponibles et moins onéreux est très important pour assurer les performances et la durabilité du dessalement par membranes d'osmose inverse.

Particulièrement, l'eau de mer est contaminée par l'acide humique et son élimination est indispensable pendant l'étape du prétraitement. Pour cette raison, nous avons élaboré et synthétisé un nouveau charbon actif à l'échelle laboratoire pour éliminer au maximum les traces des éléments organique et inorganique comme AH par adsorption du fait que les molécules associées d'acide humique ont une structure complexe, ce qui favorise facilement le colmatage de la membrane et donc une plus grande résistance au flux d'alimentation.

Nous montrons ci-dessous un bon prétraitement de l'eau de mer de Bou-Ismaïl pour l'élimination des polluants en testant la capacité d'adsorption du charbon élaboré pour différentes concentrations étudiées. L'efficacité d'adsorption a été testée en utilisant l'eau de mer de Bou Imail, Tipaza caractérisée par une salinité de 35g/L et une conductivité électrique de 58ms/cm avec une turbidité de 2.71NTU enrichie en acide humique à différentes concentrations 5- 10-20 et 40 mg/L.

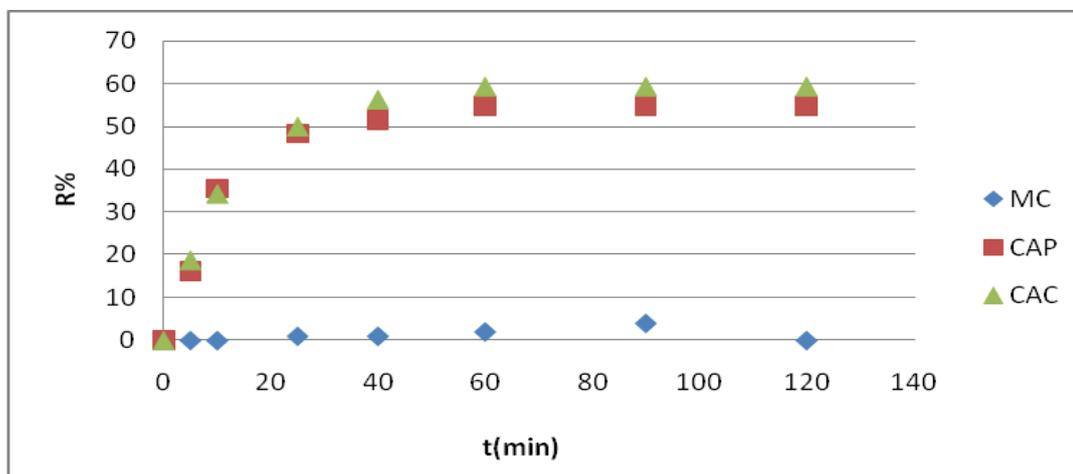
#### **III.7.1. Elimination de l'acide humique AH présent dans l'eau de mer**

Nous représentons sur la figure III.22 l'effet du type du charbon (MC, CAC, CAP) sur le taux d'élimination d'AH par adsorption pour un temps de contact de 120min. Dans ce cas, nous observons une grande différence entre les résultats obtenus dont le marc de café brut n'a aucun effet sur ce procédé d'élimination. Donc, le MC pratiquement n'absorbe pas l'acide

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

humique et ceci peut être traduit par la complexité de cette substance organique AH. En revanche, nous constatons que la capacité des charbons CAP et CAC pour l'élimination de l'acide humique est très prometteuse et leurs qualités sont beaucoup plus proches pour les premiers temps de contact  $t < 10$  min et notre charbon élaboré dépasse le charbon commercial CAC pour un temps  $t > 25$  min.

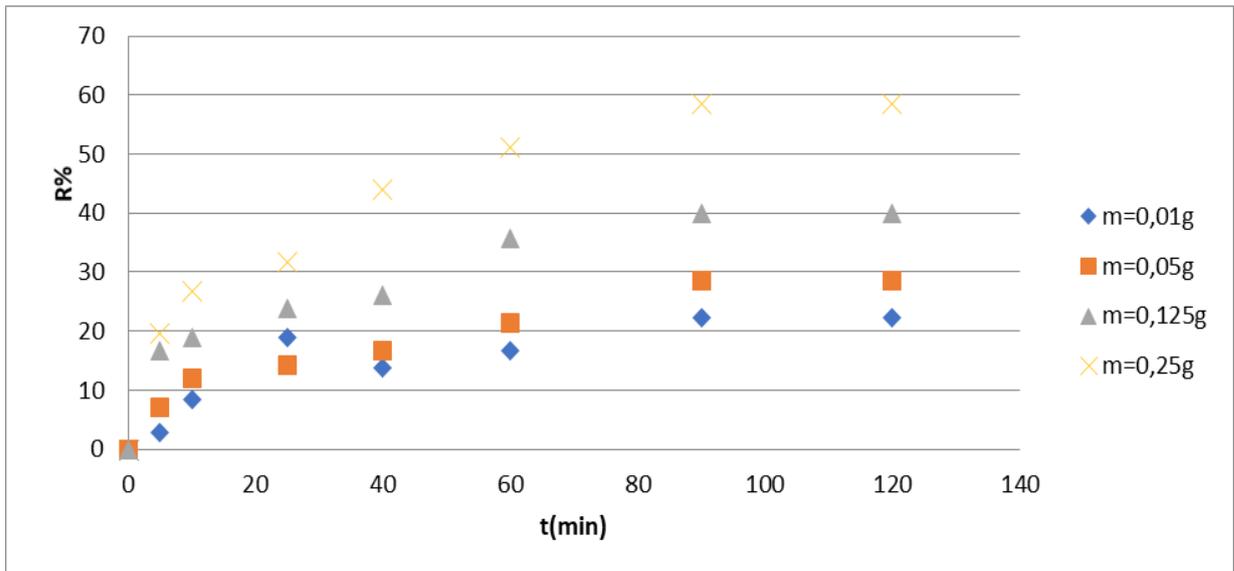
Pour les faibles temps de contact, le taux d'élimination atteint plus 20% en 5 min et 35% en 25 min. Ce rendement devient plus important au fur et à mesure le temps augmente dont il dépasse les 50% en 60 min et les meilleurs résultats  $R = 60\%$  ont été obtenus pour un temps de contact 90 min. A cet effet, le charbon actif élaboré a montré une bonne affinité d'adsorption avec l'acide humique étant un élément très complexe qui se caractérise par les fractions les plus importantes d'humus.



**Figure III.22 :** Evolution du rendement d'adsorption de AH en fonction du temps pour les différents absorbants (MC), (CAC) et (CAP) ( $C_0 = 10$  ppm,  $m = 0.25$  g,  $pH = 10$ ,  $T = 20^\circ C$ )

#### A. L'effet de la masse du CAP sur l'adsorption

Les résultats représentés sur la figure III.23 montrent l'effet de la masse du CAP produit variant de 0.01, 0.05, 0.125, 0.25 g/L sur le rendement d'adsorption pour une concentration de l'acide humique de 10 ppm. Nous remarquons que l'élimination de l'AH dépasse légèrement 20% pour une valeur du CAP de 0,01 g/L contre 60% pour une valeur du CAP de 0,25 g/L. Nous constatons que ce résultat obtenu s'avère très intéressant pour garantir un prétraitement efficace et viable. En effet, nous concluons que le taux d'élimination obtenu reflète parfaitement la capacité du charbon CAP de rétention des acides humiques.



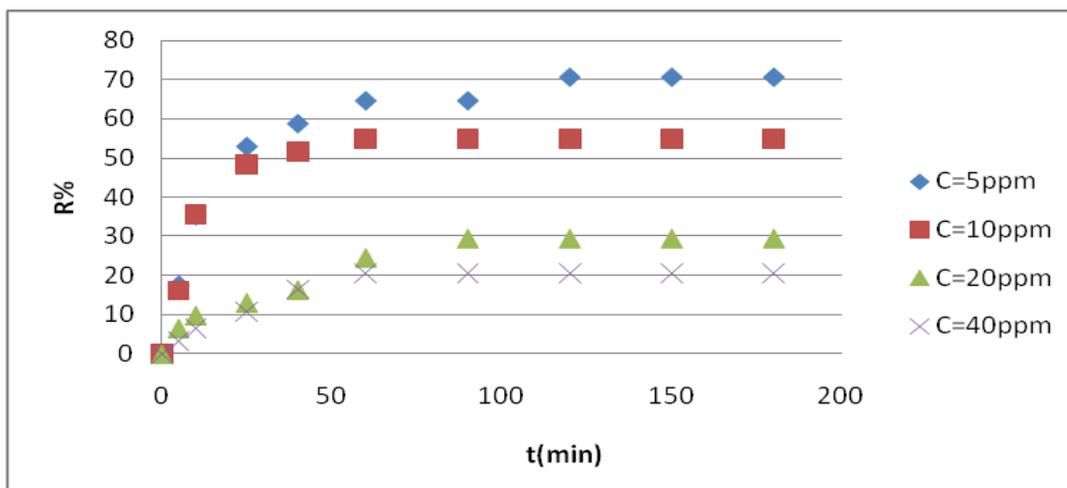
**Figure III.23 :** Effet de la masse du charbon CAP sur le taux d'élimination de AH (pH=10,  $C_0=10$  ppm,  $T=20^\circ\text{C}$ )

### B. L'effet de la concentration de AH sur l'adsorption

La figure III.24 montre l'évolution du rendement en fonction du temps de contact pour différentes concentrations initiales de AH ( $5\text{mg L}^{-1}$ ,  $10\text{mg L}^{-1}$ ,  $20\text{mg L}^{-1}$ ,  $40\text{mg L}^{-1}$ ), tout en maintenant les conditions opératoires constantes ( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{CAP}}=0,25\text{g/L}$ ,  $V=250\text{tr/min}$ ,  $t=120\text{min}$ ).

Nous remarquons même comportement obtenu dans les cas du BM et du MO, c-à-d le rendement diminue avec l'augmentation de la concentration du polluant (AH). Donc, il est clair que l'efficacité de l'adsorption dépend de la concentration en polluant. En fait, le rendement d'élimination le plus élevé obtenu est d'environ 71% pour une concentration initiale de AH de  $C_0=5\text{mg/L}$ . Inversement dans les cas de fortes concentrations ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption de l'absorbant.

A titre d'exemple, les rendements pour une solution  $C=10\text{mg/L}$ ,  $C=20\text{mg/L}$  et  $C=40\text{mg/L}$  sont 59%, 48% et 24% respectivement.



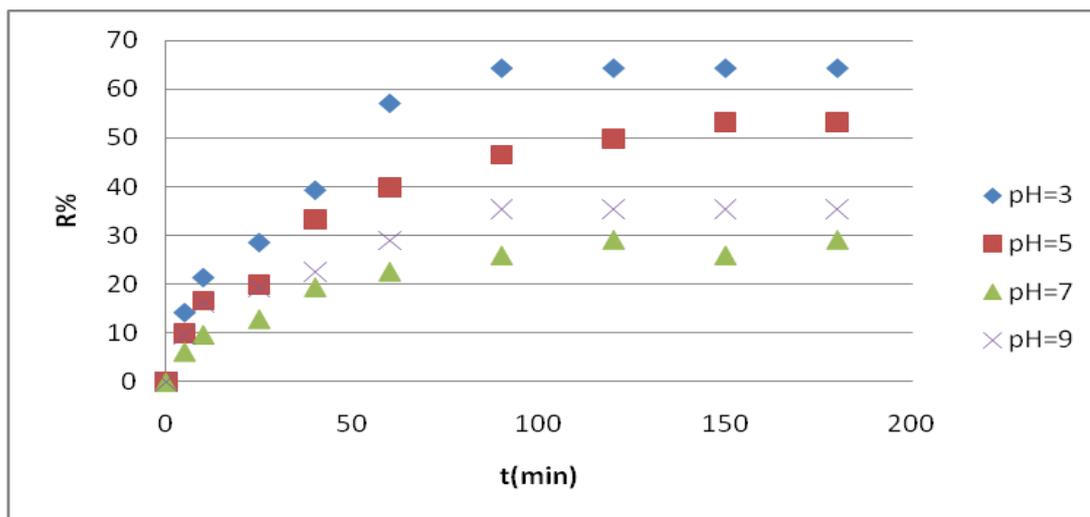
**Figure III.24:** Effet de la concentration initiale de AH sur le rendement d'adsorption en fonction du temps ( $C_{CAP} = 0,25\text{g/L}$ ,  $\text{pH}10$ ,  $t = 120\text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

### C. L'effet du pH initial de la solution en AH

Nous avons effectué une série de quatre expériences variant le pH de la solution de (3, 5,7 et 9). Ces expériences ont été effectuées en utilisant une quantité du CAP de 0.25g/L en maintenant une concentration en AH de 10mg/L à  $T=22^\circ\text{C}$  pendant 120 mn. Les courbes représentant les rendements d'élimination de AH sont regroupées dans la figure III.25. Nous observons à partir de ces courbes que l'élimination est pratiquement identique pour les différentes valeurs de pH. En outre, la variation du pH a beaucoup influencé les interactions entre le matériau adsorbant et l'absorbât AH. A  $\text{pH}=3$ , l'étude cinétique montre une élimination de 52% des substances humiques dès les 25 premières minutes. Ensuite, il atteint une valeur maximale de 67 % pour un temps d'équilibre de 90min.

Nous constatons que lorsque le  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  la surface de charbon actif est chargée positivement et la molécule du AH anionique en solution est chargée négativement. L'adsorption est précédée grâce à des interactions électrostatiques entre les charges différentes du charbon actif et de AH. Ces interactions augmentent lorsque le pH diminue car la surface de charbon devient plus en plus positive quand la solution devient de plus en plus acide.

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions



**Figure III.25** : Influence du pH initial sur le rendement d'élimination de AH ( $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ , dose de charbon =  $0,25 \text{ g/L}$ , temps de contact =  $120 \text{ min}$  et  $T = 20 \text{ °C}$ ).

### III.8. Etude des isothermes et la cinétique d'adsorption de AH

Les résultats des paramètres des isothermes d'adsorption de AH par CAP et les modèles du pseudo premier et du second ordre sont donnés dans les tableaux III.5 et III.6. Nous remarquons que le modèle de Freundlich est plus représentatif dans notre cas examiné.

**Tableau III.5** : Résultats des paramètres des isothermes d'adsorption de l'acide AH

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$K (\text{l.mg}^{-1})$	$Q_{\text{max}} (\text{mg.g}^{-1})$	$R^2$	K	N	$R^2$
0.789	3.134	0.178	6.800	4.016	0.916

Pour le modèle du pseudo second ordre, les constantes de vitesses varient de  $(0,017 \text{ à } 0,0016) \text{ min}^{-1}$ . Toutefois, le modèle de pseudo second ordre est plus approprié au phénomène d'adsorption de AH sur le CAP.

**Tableau III.6** : Résultats des paramètres cinétiques des Modèles du pseudo premier et du second ordre (Acide Humique)

Concentration	1 <sup>er</sup> ordre PPO			2 <sup>eme</sup> ordre PSO		
	$K_v (\text{min}^{-1})$	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	$R^2$	$K_v (\text{min}^{-1})$	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	$R^2$
5	0.038	6.13	0.974	0.017	7.87	0.990
10	0.071	9.99	0.972	0.014	12.04	0.992
20	0.019	11.43	0.516	0.0016	17.54	0.795
40	0.034	17.32	0.972	0.0016	21.27	0.892

## Conclusion générale

Les colorants et les substances organiques sont des sources dramatiques de pollution. Alors, il est impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des traitements biologique et physico-chimique. La présente étude met l'accent sur l'utilisation de matériaux naturels comme précurseurs d'adsorption afin de traiter des eaux polluées avant le procédé de filtration à membrane et aussi de minimiser les coûts de traitement.

Dans le cadre de ce travail que nous avons entamé, l'élaboration d'un charbon actif issu du marc de café pour son application à l'adsorption des colorants (anionique et cationique) et de l'acide humique a été réalisée. L'activation chimique du précurseur en utilisant l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) comme agent chimique a été choisie. Trois adsorbants ont été utilisés à savoir le marc de café brut, le charbon commercial et le charbon actif élaboré pour une éventuelle comparaison. Les expériences ont été réalisées sur des polluants synthétiques, le Bleu méthylène, le méthylorange et AH sous les mêmes conditions opératoires. Cette étude s'est basée sur l'influence que peuvent avoir certains paramètres sur l'élimination des polluants synthétiques par adsorption.

L'étude paramétrique de l'élimination des substances organiques a permis d'optimiser les conditions opératoires pour chaque éléments (BM, MO et AH), à savoir la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en polluant ainsi que le pH de la solution synthétique.

A l'issue de cette étude, nous avons pu obtenir les résultats suivants :

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 5 min de temps de contact pour des masses de CAP > 1g pour le BM et MO.
  1. BM : il atteint 60 min de temps de contact pour une masse du CAP de 0.25g et au bout de 90min pour des masses en CAP <0.125g.
  2. MO et AH : ils atteignent 90min de temps de contact pour une masse du CAP <0.25g
- L'étude de l'influence de certains paramètres opératoires sur le rendement d'adsorption a permis d'obtenir un rendement maximal d'adsorption du BM et MO de 100% dans des conditions opératoires spécifiques suivantes : concentrations en colorant  $\leq 10\text{mg/L}$ , une masse du CAP de 0.25 g/L, un pH=9 de la solution en BM et un pH=3 en MO et une température de 24 °C. Par contre, le rendement maximal d'adsorption de l'acide de 70 % dans les conditions opératoires suivantes :

concentrations en AH  $\leq$  10mg/L, une masse du CAP de 0.25 g/L, un pH =3 de la solution en AH à une température de 20 °C.

- L'étude des isothermes de l'équilibre d'adsorption du BM et OM sur le CAP a présenté une isotherme de type L avec formation d'une monocouche.
- L'application des modèles d'isothermes aux résultats expérimentaux a révélé que le modèle de Langmuir décrit parfaitement nos résultats obtenus.

## Références

- [1] M.Ghazala, Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds .chimie physique université Mohammed V.Rabat, Maroc (2009).
- [2] Arami.M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., Tabrisi N.S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 371–376. (2005).
- [3] Javed Iqbal. Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. *Arabian Journal of Chemistry*. 4,389-395. (2011).
- [4] S. Hazourli., M. Ziati., A. Hazourli, M. Cherifi. Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif - exemple des noyaux de dattes, *Revue des énergies renouvelables, ICRESO 07 Tlemcen*, 187–192. (2007).
- [5] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy Role. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. batch and column studies. *Dyes Pigments*. 76, 282-289. (2008).
- [6] 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. Université bjaia (2010)
- [7] N. Belhireche, I. Beledgale, Contribution à la préparation des matériaux adsorbant à partir des sous-produits du palmier dattier (2016)
- [8] Z. Belkebir, valorisation des déchets agro-alimentaires car des grignons d'olives Université de master (2007)
- [9] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garciz, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J, Anal, Appl, PYROLYSIS*, 70,779-784 (2003)
- [10] M. Hirata, N. Kawasaki, T. Nakamura ; K. matsumoto, M. Kabayama, T. Tamura, I. Tanada, Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, *J, Colloid, Int, Sci*, 254, 17-22 (2002)
- [11] F. Carassou, une récupération spécifique du marc de café aurait-elle une plus-value pour la communauté ? Car de l'île de Montréal (2015)

- [12] J. M.Cases, F. Villiéras et L. Michot, les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solides-solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des silides, académie des sciences de la terre et des planète/ earth and planetary sciences, vol. 331, pp. 763-773 (2000)
- [13] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli et M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel lingo-cellulosique en charbon actif- exemple des noyaux de dattes. Revue des Renouvelables ICRES-07 Telemcen, 187-192(2007)
- [14] S. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980)
- [15]<https://thewaternetwork.com/article-FfV/thought-water-scarcity-was-a-developing-world-problem-only-think-again-mmVGGFYaEsPdxW4QAs1cLg>
- [16] B. Remini, La problématique de l'eau en Algérie du nord. Larhyss Journal. 8.27-46. (2010)
- [17] Eckenfelder.WW- Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, Edition LAVOISIERR Paris, 1982
- [18]<https://www.encyclopedie-energie.org/le-dessalement-deau-de-mer-et-des-eaux-saumâtres>
- [19] Alain Maurel- Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. 2ème édition 11, J. rue Lavoisier, Paris (2006).
- [20]. S.Hamouni :Etude des Prétraitements en Osmose inverse pour une eau de mer Cas de la station de dessalement de Corso (Alger, Est). Thèse de Magister,USTHB, (2008)
- [21] NokaPrihasto, Qi-Feng Liu, Seung-Hyun Kim, Pretreatmentstrategies for seawaterdesalination by reverse osmosis system, Desalination 249 (2009) 308–316.
- [22] M. Arias, M.T. Barral, J.C. Mejuto, Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. Chemosphere 48( 2002)
- [23] D. Tadjia, Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels doctorant. Université en algé ( 2011)
- [24] D.R, Tchuifon, Adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs préparés par activation chimique des balles de riz et des marcs de café thèse de doctorant (2016)
- [25] M. El Azzouzi, Persistance, mobilité et photo dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau mémoire de master (1999)

- [26] M.H. Rachidi. Etude de l'adsorption de l'Octaéthioporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques 1994
- [27] Kkairo, Elimination d'As sur charbon actif, Mémoire Master de l'Université Annaba 2010
- [28] M. Kaustubha, Des D., BISWASOU M.N., Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectonagrains sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation. Chemical Engineering Journal, vol 115 2005, p 121-131
- [29] R. Calvat, Terce M., Arvieu J.C., Ann. Agron 31, 1980, p 385-427
- [30] N. Oubagha. « Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques », Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2011, P37
- [31] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In : Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guirel, 55, 1998, 80-115
- [32] Brevet APG-RCC : PCT/FR99/00748 du 31 mars (1999)
- [33] Lourghi L, adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, mémoire de magister, (2014)
- [34] Q. Riaz, R. Abdul Hammed. A ; Study of adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions ; J Chem : 26 (2002), 357-361
- [35] Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002)
- [36] G. Martin, P. Le Croirec, M. Baudu, First approach of desorption energies of water and organic molecules onto activated carbon by differential scanning calorimetry studies printed in Great Britain. 27.69-96. (1993)
- [37] Slejko E. and Dekker M., Adsorption Technology ; A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P37) Ed M. Dekker, New York 1985
- [38] Dipa G., Krishna G. B., J. Applied Clay Science, 20, 295-300, 2002
- [39] Demirbas A., Sari A., Isilda O., J. Hazardous Materials B, 135, 226-231, 2006
- [40] Monarrez I. M., Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés ET boisés rôle des matières organiques. Thèse doctorat, institut agronomique Paris –Grignon [41]

D/ Guignard, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, Paris,(1992)

[42] L. Mohames et al, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyniline, Environ. Sci, 61049-1059, (2015)

[43] G. Ozgul et al, Préparation of activated carbon from a renewable bio- plant of Euphorbia rigida by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, Applied surface science, 253 11 4843-4852, (2007)

[44] L. Laidi, Etude de la régénération d'un charbon actif par la spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FITR), mémoire de Master, Univ Abdelhamide ben Badis de Mostaganem 2017

[45] E. Fernandez Ibanez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, thèse de Doctorat, Univ de Neuchatel 2002

[46] K. Mokedemi, Etude spectroscopique d'un charbon actif, synthèse technique mémoire de master université a (2005)

[47] S. S. Marou, Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la surfaméthazine par adsorption en milieu aqueux, mémoire de Master, Univ

[48] L. Jinyan, Etude comparative sur les charbons actifs, synthèse technique thèse de doctorant 2005

[49] M S. Abdelkarim, Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées thèse de doctorant (2010)

[50] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre mémoire de master 2007

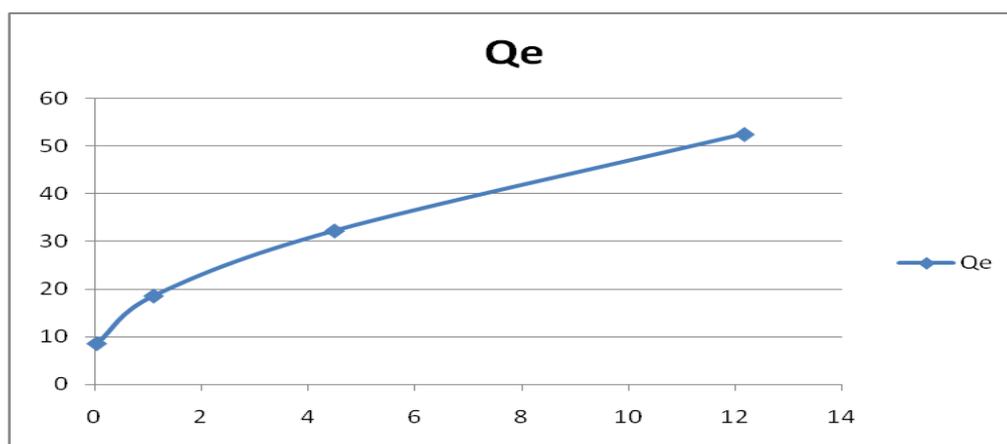
[51] MG, Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé- rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001

[52] Colin-Castilla, C., Barrera-Diaz, C; Jiménez Maleon , M.C.M., CheickFall (2003). Activated Carbon from Sewage Sludge, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE4 ; GRANADA (Spain) :21-25 Septembre

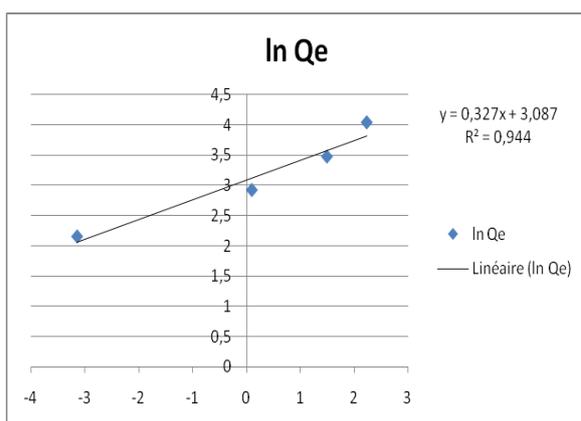
[53] Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon W. (2004). The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, J. Chem. Eng. Japan, 37 (12), 1504-1512

- [54] R. Calvat, TerceM., Arvieu J.C., Ann. Agron31, 1980, p 385-427
- [55] F. Carassou, Une Récupération Spécifique Du Marc De Café Aurait-Elle Une Plus-Value pour la communauté Car de l'île de montréal thèse de doctorante. (2015)
- [56] T-H. Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomasse-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. Chem. Eng. J.158, 129-142 (2010)
- [57] Y. Sun, Q. Yue, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. Chem. Eng. J.181-182,790-797 (2012)
- [58] Girgis, B.S., El-Hendawy, A.-N.A,2002, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, Micropor, Mesopor, Mater, 52, 105-117
- [59] Laine, J., Calafat, A., Labady, M, 1989, preparation and characterization of activated carbon from coconut shell impregnated, Carbon 27, 191-195
- [60] Jagtoyen, M., Derbyshire, F, 1998, Activated carbonas from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, Carbon, 36, 1085-1097
- [61] Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F, 2004, Role of chemical actination in the development of carbon porosity, Colloids Surf. A : physicochem, Eng, Aspects, 241, 15-25
- [62] Sigma-Aldrich du composé Methyne blue certified by the Biological Stain, consultée le 21 mai 2018
- [63] René Ranault, la boisphère, Eyrolles, 1958, P. 182.
- [64] F. Zermane, M.W.Neceur, B. Cheknane, N. Messaoudene: adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater. Desalination 179(2005) 375-380
- [65] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C, 2001, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, J, Chem, Technol, Biotechnol, 76 (12), 1209-1215.
- [66] Noh, J.S., Schwarz, J.A, 1989, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, J, Colloid, Int, Sci, 130 (1), 157-164.

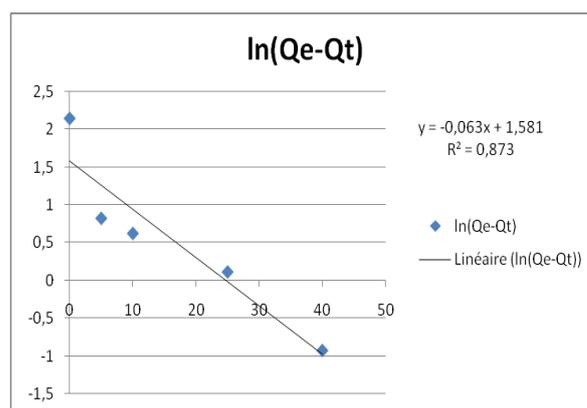
## Annexe I



**Figure (A):** Représentation de la courbe de l'isotherme d'adsorption du MO sur charbon actif élaboré CAP



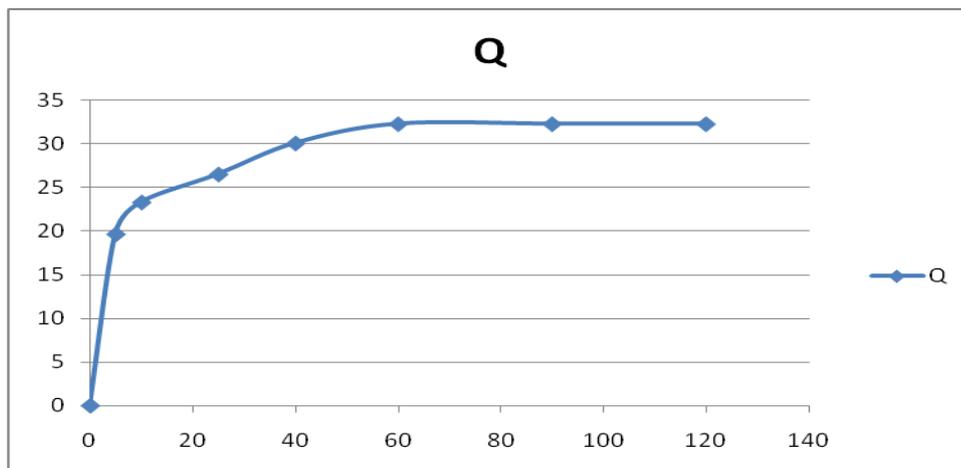
(a)



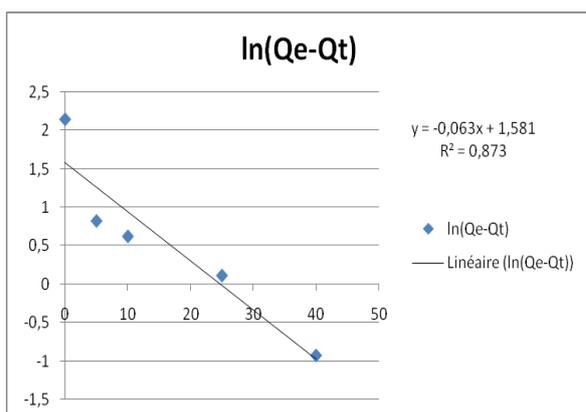
(b)

**Figure (B) :** a) Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption du MO par le modèle de Freundlich. b) Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption du MO par le modèle de Langmuir

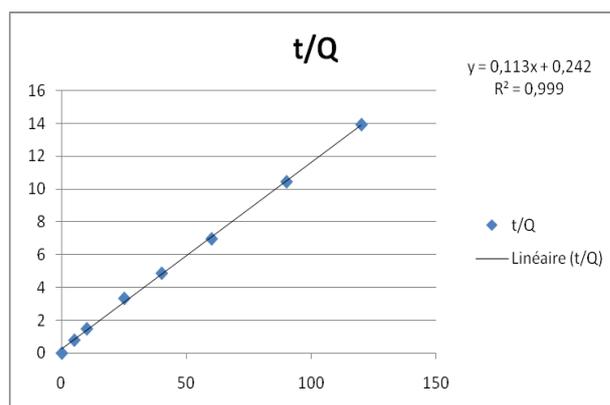
## Annexe II



**Figure (c) :** Représentation de la courbe de l'isotherme d'adsorption du AH sur charbon actif élaboré CAP



(a)



(b)

**Figure (D) :** a) Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption du AH par le modèle de Freundlich. b) Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption du AH par le modèle de Langmuir

### Annexe III



Figure : solution de MO

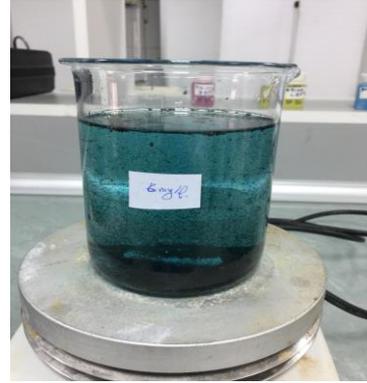


Figure : solution de BM



Figure : mortier



Figure : papie de parafilm



(a)



(b)

Figure : (a) Etuve de laboratoire (BINDER), (b) Agitateurs magnétiques (WISESTIR )



(a)



(b)

Figure : (a) Fours à moufle (Nabertherm) utilisé pour la calcination et (b) Tamiseur vibrant de laboratoire (UTECH) (UDES)