

Thèse présentée pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

3^{ème} CYCLE L.M.D

SPECIALITE : GENIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTAL

PAR

BENYEKKOU Nabila

**Valorisation d'un déchet pour la dépollution
des eaux**

Date de soutenance : 22 / 09 / 2022

Devant la commission de jury composée de :

Président :	BESTANI Benaouda	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	TAIBI Kamel	Professeur	Université USTHB - Alger
	RAIS Abdelmadjid	Professeur	Université Sidi Bel Abbas
	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	ADDOU Ahmed	Professeur	Université de Mostaganem
Invité :	AZZAZ Mohamed	Professeur	Université USTHB - Alger

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2021 / 2022

Remerciements

*Je commence par remercier **ALLAH**, le tout puissant, de m'avoir donné courage et santé pour accomplir ce travail, et d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat. A l'issue de la rédaction de ce manuscrit, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur, et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti chercheur ».*

*Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation S.T.E.V.A, faculté des sciences et de la technologie (FST), Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, sous la direction du professeur **Addou Ahmed**. Je tiens à lui adresser mes vifs remerciements et ma profonde reconnaissance de m'avoir accepté au sein de son équipe, d'avoir bien voulu diriger ma thèse, et pour toute la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.*

*Mr **Bestani Benaouda** m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr **Taibi Kamel**, Mr **Rais Abdelmadjid** et Mr **Ghelamallah Madani** qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'être rapporteurs de ma thèse.*

*Un profond remerciement à Mr **Azzaz Mohamed** pour avoir accepté notre invitation.*

*Je remercie vivement Mme **Abdelmalek Fatiha**, professeur à l'université de Mostaganem et directrice du laboratoire S.T.E.V.A pour ses encouragements et pour avoir mis à ma disposition les outils et appareils nécessaires à la réalisation de cette étude. Vous m'avez été d'une grande aide.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Mr. **Ghezzar Mouffok Redouane**, professeur à l'université de Mostaganem, Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour avoir suivi ce travail avec un grand intérêt. Je le remercie particulièrement pour l'aide qu'il m'a octroyé et sa précieuse contribution. Qu'il soit infiniment remercié.*

*Je remercie vivement Mr **Berrayah Abdelkader**, professeur à l'université de Tlemcen, et Mr **Mazour Mohamed** professeur au centre universitaire d'Ain-temouchent, pour leurs disponibilités et leurs aides pour l'analyse de nos échantillons.*

C'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma sympathie à mes collègues du laboratoire S.T.E.V.A pour leur bonne humeur et leur collaboration, et d'avoir toujours accepté de donner un coup de main quand c'était nécessaire.

Je ne saurais terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux de mes amies de tous les jours qui m'ont soutenue durant ce parcours doctoral. Je m'abstiens de les nommer tellement la liste est longues.

*Et enfin **MERCI** à toutes les personnes que je n'ai pas cité, et qui se reconnaîtront dans ces quelques lignes.*

Merci à tous, très sincèrement

Nabila.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à mon père et à ma mère. Je dis merci maman du fond du cœur pour ton éducation, ton sacrifice, ton assistance et pour tout ce que tu as fait pour moi, et qui m'a permis d'arriver à cette réussite et à ce bonheur, avec toute ma fidélité et tout mon amour. A mon père je dis que ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation. Je vous dis merci et mille mercis mes chers parents.

A mon beau père et ma belle-mère, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai pour vous, je vous remercie pour toute l'aide et le soutien que vous m'avez apporté, vous êtes pour moi mes deuxièmes parents.

*A mes deux frères **Fodel et Amine Ilyes**, en témoignage de l'attachement, de l'amour, et de l'affection que je porte pour vous, vous êtes toujours dans mon cœur.*

*A mes beaux-frères **Belkacem et Abd-el-hafid**, ainsi que mes belles sœurs **Faiza, Farah, et Amina**. Je vous remercie pour votre aide et votre encouragement sans égal et votre affection si sincère.*

*A ma moitié, mon cher conjoint, **Faical**, ta présence, ta patience, ton soutien moral, ta compréhension et ton réconfort dans les moments de doutes et de découragements, m'ont permis d'aller au bout de ce manuscrit. Ne doute jamais de ta contribution dans l'accomplissement de ce travail.*

*A mes petites merveilles, qui m'apportent tant de bonheur, **Sabrina, Rym Fatima-Zohra, Ines**. Inchallah, nous aurons toute la vie pour récupérer les moments où j'ai dû m'éloigner de vous. Merci mes anges et sans rancune !*

*A ma nièce **Leila Alae**, et mon neveu **Omar Zakaria**, je vous adore.*

A toute ma famille.

A mes collègues et mes amies.

Nabila.

Résumé

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbons actifs à partir des déchets de marc de café afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et particulièrement sur trois polluants, un médicament présent fréquemment dans les rejets issus des industries pharmaceutiques qui est le paracétamol (PCM), et deux colorants appartenant à deux familles différentes, le bleu de méthylène (BM), et l'acide vert 25 (AG25).

Comme le marc de café brut (MC) n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes, nous avons donc procédé à une activation thermique pendant un temps donné, ce qui nous a permis d'obtenir un matériau qu'on a appelé, le MCAT puis par voie thermo-chimique qu'on a nommé MCAC.

Afin de pouvoir faire une étude comparative entre le MC, le MCAT et le MCAC, nous avons utilisé les différentes techniques de caractérisation qui sont : DRX, FT-IR, MEB et BET, indice d'iode, indice de bleu de méthylène et pH_{pcz}.

Les matériaux obtenus présentent des propriétés d'adsorption fort intéressante avec de bonnes surfaces spécifiques pour MC, MCAT et MCAC respectivement. L'analyse effectuée sur ces matériaux a révélé que ces derniers sont des composés ligno-cellulosiques.

L'étude par adsorption a été effectuée en fonction du pH, la concentration du polluant, le temps de contact, la dose de l'adsorbant et la température. L'élimination du paracétamol, bleu de méthylène et acide vert 25 a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. Le MCAC a donné les meilleurs taux d'élimination pour les deux polluants PCM et AG25, ce mode de traitement nous a permis d'augmenter le pourcentage d'adsorption de 20 à 98% pour le PCM, et de 27 à 90% pour l'AG25, contrairement au BM qui est parfaitement éliminé par les trois adsorbants, avec un pourcentage d'élimination de 81, 88, et 92% par le MC, MCAT, et MCAC respectivement. Les isothermes d'adsorption obtenus vérifient le modèle de Freundlich spécifique à une adsorption maximale des trois polluants indiquant l'hétérogénéité des trois matériaux et la couverture multicouche des polluants sur les adsorbants MC, MCAT, et MCAC. La réaction d'adsorption des trois polluants suit une loi cinétique du pseudo second ordre. La capacité d'adsorption initiale des polluants PCM, BM, et AG25, confirme l'hypothèse de la cinétique, puisque la valeur obtenue graphiquement correspond à celle trouvée expérimentalement.

Notre objectif est de réutiliser et valoriser un déchet agroalimentaire qui aurait pu être nuisible pour l'environnement, et en faire un moyen de traitement sur différents polluants, ce principe est à la fois économique et écologique.

Mots clés : valorisation, déchet, marc de café, paracétamol, Bleu de méthylène, AG25, charbon actif, activation chimique, activation thermique.

Abstract

The objective of this study is to prepare active coals from waste coffee in order to obtain a product applicable in water treatment and particularly on three pollutants, a drug frequently present in discharges from the pharmaceutical industries, paracetamol (PCM), and two dyes belonging to two different families, methylene blue (BM), and green acid 25 (AG25).

Since raw coffee grounds (MC) do not have particularly interesting adsorbent properties, we did a thermal activation for a given time, which allowed us to obtain a material called MCAT and then by thermo-chemical means called MCAC.

In order to conduct a comparative study between MC, MCAT and MCAC, we used the various characterisation techniques that are : DRX, FT-IR, MEB and BET, iodine index, methylene blue index and pH_{pcz}.

The materials obtained have very interesting adsorption properties with good specific surfaces for MC, MCAT and MCAC respectively. Analysis of these materials revealed that they are ligno-cellulosic compounds.

The adsorption study was performed according to pH, pollutant concentration, contact time, adsorbent dose and temperature. Removal of paracetamol, methylene blue and green acid 25 was followed by UV-visible spectrophotometry. The MCAC gave the best removal rates for both PCM and AG25 pollutants, which allowed us to increase the adsorption percentage from 20 to 98% for PCM, and from 27 to 90% for AG25, unlike the BM, which is perfectly eliminated by the three adsorbents, with a elimination percentage of 81.8 8, and 92% by MC, MCAT, and MCAC respectively. The adsorption isotherms obtained verify the Freundlich model specific to a maximum adsorption of the three pollutants indicating the heterogeneity of the three materials and the multilayer coverage of the pollutants on the adsorbents MC, MCAT, and MCAC.

The adsorption reaction of the three pollutants follows a kinetic law of the pseudo second order. The initial adsorption capacity of the PCM, BM, and AG25 pollutants confirms the kinetic hypothesis, since the value obtained graphically corresponds to that found experimentally.

Our objective is to reuse and use food waste that could have been harmful to the environment, and to make it a means of treatment for different pollutants, this principle is both economic and ecological.

Keywords: Valorization, waste, coffee, paracetamol, methylene blue BM, Green Acide AG25, activated carbon, chemical activation, thermal activation.

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير الفحم النشط من مخلفات القهوة للحصول على منتج قابل للتطبيق في معالجة المياه؛ خاصة على ثلاثة ملوثات و هي، دواء متواجد بكثرة في التصريفات الناتجة عن الصناعات الدوائية الباراسيتامول (PCM) و اثنان من الصبغات تنتمي إلى عائلتين مختلفتين، و هما أزرق الميثيلين (BM) ، والأخضر الحمضي 25 (AG25). بما أن القهوة الخام لا تحتوي على خصائص ممتصة مثيرة للاهتمام بشكل خاص، فقد قمنا بإجراء تنشيط حراري لفترة معينة ، مما سمح لنا بالحصول على مادة التي أطلقنا عليها اسم MCAT و أطلقنا عليها اسم MCAC بعد عملية حرارية كيميائية .

لكي نتمكن من إجراء دراسة مقارنة بين MC وMCAT وMCAC، استخدمنا تقنيات التوصيف المختلفة: DRX و-FT IR و MEB و BET و معامل اليود ومعامل الأزرق الميثيلين و pHpcz ... تتميز المواد التي تم الحصول عليها بخصائص امتصاص ذات أهمية مع سطح ذات نوعية جيدة بالنسبة لـ MCAT و MC و MCAC على التوالي و كشف تحليل هذه المواد أنها مركبات lignocellulosiques أي الحلماة الانزيمية. أجريت دراسة الامتزاز كدالة لدرجة الحموضة وتركيز الملوثات ووقت التلامس وجرعة الممتزات وكذلك درجة الحرارة. تمت إزالة الباراسيتامول وازرق الميثيلين وحمض الأخضر من خلال قياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية UV الظاهر. أعطى MCAC أفضل معدلات إزالة للملوثين PCM و BM و AG25، وقد سمح لنا هذا النمط من العلاج بزيادة نسبة الامتزاز من 20 إلى 98% بالنسبة لـ PCM ، ومن 27 إلى 90% بالنسبة لـ AG25 ، على عكس BM وهو تمت إزالته تمامًا بواسطة المواد الماصة الثلاثة، بنسبة إزالة تبلغ 81 و 88 و 92% بواسطة MC و MCAT و MCAC على التوالي. تتحقق متساويات الامتزاز التي تم الحصول عليها من نموذج Freundlich الخاص بالامتصاص الأقصى للملوثات الثلاث مما يشير إلى عدم تجانس المواد الثلاثة والتغطية متعددة الطبقات للملوثات على الممتزات MC و MCAT و MCAC. يتبع تفاعل الامتزاز للملوثات الثلاثة قانوناً حركياً زائفاً من الدرجة الثانية. وتؤكد قدرة الامتصاص الأولية للملوثات PCM و BM و AG25. على فرضية الخواص الحركية، حيث تتوافق القيمة التي تم الحصول عليها بيانياً مع القيمة التي تم الحصول عليها تجريبياً

هدفنا هو تمييز نفايات الأغذية الزراعية التي يمكن أن تكون ضارة بالبيئة، وجعلها وسيلة لمعالجة الملوثات المختلفة، وهذا المبدأ اقتصادي وبيئي على حد سواء.

الكلمات المفتاحية: تميمين، النفايات، القهوة المطحونة، الباراسيتامول، الأزرق الميثيلين، الأخضر الحمضي AG25 ، الفحم المنشط، التنشيط الكيميائي، التنشيط الحراري.

Table des matières

Introduction générale	2
Chapitre I : partie bibliographique	
Introduction	7
I.1. L'économie circulaire	7
I.1.1. Définition	8
I.1.2. De l'économie linéaire à l'économie circulaire.....	8
I.1.3. Composantes de l'économie circulaire	8
I.1.4. Principaux domaines d'action de l'économie circulaire.....	9
I.2. Gestion des matières résiduelles	10
I.2.1. Définition des matières résiduelles.....	11
I.3. Notions sur les déchets	11
I.3.1. C'est quoi un déchet ?	12
I.3.2. classification des déchets solides en Algérie	12
a. Déchets ménagers et assimilés	12
b. Déchets spéciaux	12
c. Déchets spéciaux dispersés	13
d. Déchets d'activité de soins	13
I.3.3. Traitement des déchets	13
a. Elimination	13
a-1. Par la mise en décharge ou stockage	13
a-2. Par incinération	15
b. Valorisation	15
b-1. Valorisation énergétique	15
b-2. Valorisation matière (recyclage)	16
I.4. Valorisation d'un déchet pour la dépollution des eaux	16
I.4.1. Généralités sur l'adsorption.....	17
I.4.1.1. Définition	17
I.4.1.2. Types d'adsorption :	17
a. Adsorption physique	17

b. Adsorption chimique	18
I.4.2. Classification des isothermes d'adsorption :	19
I.4.3. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	19
a. isotherme de Langmuir	19
b. isotherme de Freundlich :	20
c. Isotherme de temkin	20
I.4.4. Cinétique d'adsorption	20
a. Modèle de premier ordre	20
b. Cinétique de second ordre	21
c. Modèle de la diffusion intra-particule	21
I.4.5. Les différents types d'adsorbants	22
a. Adsorbants industriels :	22
b. Les adsorbants naturels (biosorbants)	23
I.5. Généralités sur les biosorbants	23
I.5.1. Classification des biosorbants	23
a. Biosorbants d'origine aquatique	24
b. Biosorbants d'origine agro-industrielle	24
I.5.2. Propriétés des biosorbants	24
a. Propriétés physiques	24
b. Propriétés chimiques	25
I.6. Le marc de café	27
I.6.1. Propriétés du marc de café.....	27
I.6.2. Utilisations et valorisations du marc de café	30
I.6.3. Production de charbon actif du marc de café.....	31
I.6.4. Applications des biosorbants pour l'élimination des polluants	31
I.6.5. Choix des polluants étudiés	33
Conclusion	34
 Chapitre II : matériels et méthodes	
II.1 Polluants de l'étude	37

a. Paracétamol (PCM).....	37
b. Acide vert 25 (AG25).....	37
c. Bleu de méthylène (BM)	38
II.2. Préparation des charbons actifs.....	39
a. Purification	39
b. Activation	39
b.1. Activation thermique par carbonisation	39
b.2. Activation chimique à l'acide phosphorique	40
II.3. Méthodes de caractérisation de la phase solide.....	40
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	40
II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	41
II.3.3. Microscopie électronique à balayage MEB	41
II.3.4. La spectroscopie X à dispersion d'énergie	42
II.3.5. Analyse par méthode Braunauer, Emmett et Teller(BET).....	42
II.3.6. Détermination du pH de point de charge nulle (pH pcz).....	42
II.3.7. Indice d'iode	43
II.3.8. Indice de bleu de méthylène	44
II.4. Suivi analytique des solutions de polluants.....	45
II.4.1. Spectroscopie UV-Visible	45
II.4.2. Loi de Beer Lambert	46
II.4.3. Courbes d'étalonnages des composés étudiés.....	46
II.5. Dispositif expérimental	48
 Chapitre III : caractérisation des biosorbants	
III.1. Propriétés structurale et texturale	51
III.1.1. Analyse par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) :.....	51
III.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge IRTF	54
a. Identification du spectre	55
III.1.3. La Diffraction des Rayons X (DRX).....	56
III.1.4. Microscope électronique à balayage (MEB/EDS).....	57
III.1.5. Indice d'iode	60
III.1.6. Indice de bleu de méthylène (IBM) :	61
III.1.7. pH Point de Charge Zéro (PZC) :	62

Conclusion	63
chapitre IV : application des charbons actifs sur les polluants	
Introduction	65
IV.1. Détermination des temps d'équilibre	65
IV.2. Étude de l'influence de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption	68
IV.3. Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption	70
IV.4. Étude thermodynamique du processus d'adsorption	73
IV.5. Isothermes d'adsorption	78
IV.5.1. Isotherme de Langmuir :	79
IV.5.2. Isotherme de Freundlich	82
IV.5.3. Isotherme de Temkin	85
IV.6. Cinétique d'adsorption	87
IV.6.1. Modèle de pseudo premier ordre	87
IV.6.2. Modèle pseudo second ordre	89
IV.6.3. Diffraction intra-particule	90
Conclusion :	93
Conclusion générale	96
Références bibliographique	95

Liste des figure

Chapitre I

Figure I.1. Les quatre principaux types des isothermes d'adsorption d'après Giles et al (Giles, et al, 1960).....	19
Figure I.2. Imagerie par MEB d'un grain de marc de café. (Carassou, 2015).....	28
Figure I.3. différentes voies possibles de création de valeurs à partir de marc de café. (Carassou, 2015).....	30

Chapitre II

Figure II. 1: Courbe d'étalonnage du Paracétamol.	47
Figure II. 2: Courbe d'étalonnage de l'AG25 $\lambda_{\max} = 643 \text{ nm}$	47
Figure II. 3: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène $\lambda_{\max}=665 \text{ nm}$	48
Figure II. 4: Modules d'un spectrophotomètre UV-visible (Belhaine, 2017)	49

Chapitre III

Figure III.1. Isothermes d'adsorption de N ₂ pour les trois matériaux.....	51
Figure III.2. Distribution de la taille et du volume des pores des trois matériaux.....	52
Figure III. 3: Spectre infrarouge des adsorbants MC, MCAT, et MCAC.	55
Figure III. 4: Analyse par DRX pour : MC, MCAT et MCAC.	56
Figure III. 5. Clichés de MEB et analyses EDX pour : (A) MC, (B) MCAT, (C) MCAC.....	59
Figure III. 6. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés.	61
Figure III. 7. pH final en fonction du pH initial pour la détermination du pHPZC de : MC, MCAT, MCAC.....	62

Chapitre IV

Figure IV.1. Elimination des polluants en fonction du temps de contact avec les trois matériaux :(a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.	66
Figure IV.2. Elimination des polluants en fonction de la dose des trois matériaux : (a) PCM, (b) BM, (b) AG25.....	69
Figure IV.3. Effet du pH sur l'adsorption de (a) PCM, (b) BM et (c) l'AG25 sur MC, MCAT et MCAC.	71
Figure IV.4. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$: (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.	76
Figure IV.5. Isothermes d'adsorption (a) PCM, (b) BM, (c) AG25.	79
Figure IV.6. Isothermes d'adsorption Langmuir pour l'adsorption des polluants : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.	81
Figure IV.7. Isothermes d'adsorption Freundlich pour l'adsorption des polluants : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.....	84
Figure IV.8. Isothermes d'adsorption Temkin pour l'adsorption des polluants : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.....	86
Figure IV.9. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.	88

Figure IV.10. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.....	89
Figure IV.11. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de la diffusion intra particule (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.....	91

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ...	18
Tableau I.2. Principales caractéristiques des adsorbants.	22
Tableau I.3. Principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants. (Nasri et al., 2020).....	25
Tableau I.4. Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants (Nasri et al., 2020).	25
Tableau I.6. Composition élémentaire du marc de café (Limousy et al., 2013).	31
Tableau I.7. Principales études sur les polluants étudiés au laboratoire STEVA.	34

Chapitre II

Tableau II.1. Structures chimique des polluants.	38
Tableau II.2. Quelques caractéristiques des polluants étudiés.	38
Tableau II.3. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du paracétamol $\lambda_{\max}=145$ nm	46
Tableau II.4. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage de l'AG25, $\lambda_{\max}=643$ nm.....	47
Tableau II. 5: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène BM. $\lambda_{\max} = 665$ nm.	48

Chapitre III

Tableau III.1. Surfaces spécifiques et volumes poreux des trois matériaux mesurés par BET.	53
Tableau III.2. valeurs de l'indice diode des biosorbants MC, MCAT, MCAC.	60
Tableau III.3. Surface disponible au BM pour : MC, MCAT et MCAC.	61
Tableau III.4. Les pH_{PZC} pour : MC, MCAT et MCAC.....	62

Chapitre IV

Tableau IV.1. Caractéristiques de l'équilibre cinétique des 3 systèmes étudiés	67
Tableau IV.2. Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des polluants par : MC, MCAT, MCAC.	73
Tableau IV.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.	76
Tableau IV.4. Caractéristiques de Langmuir pour l'adsorption de : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.	81
Tableau IV.5. Caractéristiques de Freundlich pour l'adsorption de : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.	84
Tableau IV.6. Caractéristiques de Temkin pour l'adsorption de : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.	86
Tableau IV.7. Paramètres cinétiques d'adsorption de : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25 par MC, MCAT, et MCAC.	91

Abréviation

AINS : Anti inflammatoire non stéroïdien

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie.

AND : Agence national des déchets.

AG25 : Acide vert 25.

BM : Bleu de méthylène.

BET : Méthode de Brunauer, Emmettet et Teller.

CET : Centre d'enfouissement technique.

CRD : Construction, rénovation, démolition.

DRX : Diffraction à rayons X.

EDS : Spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie.

IBM : Indice de bleu de méthylène.

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

MC : Marc de café.

MCAT : Marc de café activé thermiquement.

MCAC : Marc de café activé chimiquement.

MEB : Microscope à balayage électronique.

PCZ : Point de charge zéro.

SNE : Stratégie nationale environnementale.

T : Température

t : temps

UV-Visible : Ultraviolet visible.

3R : Réduction – Réemploi - Recyclage.

3RV-E : Réduction – Réemploi – Recyclage – Valorisation – Elimination.

ΔG° : Enthalpie (Kj/mol)

ΔH° : Energie libre (Kj/mol).

ΔS° : Entropie (KJ/mol K).

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'environnement et la maîtrise de l'énergie sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. La qualité de l'eau dans les milieux naturels est étroitement liée à la gestion des déchets qui est définie comme un mode de traitement qui consiste dans "le réemploi, recyclage, ou toute autre action visant à obtenir, à partir des déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie " (Addou Ahmed, 2009).

En plus des différentes voies de valorisation des déchets (matière et énergie), il y'a possibilité de les réutiliser en leur faisant subir une transformation physique, chimique, biologique ou thermique (Addou Ahmed, 2009). Ce contexte rejoint parfaitement le modèle économique vers lequel s'oriente la gestion des déchets en Algérie. En effet, une transition vers une économie verte se met en place plus précisément, l'économie circulaire qui vise à réduire la consommation et le gaspillage des matières premières, de l'eau, de l'énergie, ainsi que la production des déchets.

L'économie circulaire comptent parmi les objectifs de la gestion des matières résiduelles qui est en plein développement face aux grandes quantités de déchets générées et aux impacts environnementaux (climat, décharges sauvages, gaz à effet de serre...). En effet, la valorisation d'une matière résiduelle s'inscrit parfaitement dans le principe des 3R-VE ; c'est le cas de l'élaboration de matériaux à partir d'un déchet pour l'appliquer dans le domaine de traitement des eaux.

Le marc de café qui fait l'objet de notre étude est un déchet, une matière résiduelle générée par les consommateurs de café. Sa valorisation rentre dans une démarche d'économie circulaire contribuant à la protection de l'environnement. En effet, le marc de café n'est pas efficacement traité, plutôt jeté ou brûlé, il devient émetteur de CO₂ et de méthane, deux gaz à effet de serre. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse à double objectif, protéger l'environnement et valoriser un déchet organique pour l'appliquer dans le traitement des eaux polluées. Nous allons étudier l'efficacité des biosorbants préparés, le marc de café brut (MC), activé thermiquement (MCAT) et activé chimiquement (MCAC) pour l'adsorption du Paracétamol (PCM) appelé également l'Acétaminophène, et deux colorants l'un xanthénique, le Bleu de méthylène (BM), et l'autre anthraquinonique l'acide vert 25 (AG25).

Parmi les nombreux procédés employés dans le traitement des eaux, nous citons : les procédés d'oxydation avancée (POA) tels que les procédés chimiques et électrochimiques (Andreozzi et al., 1998; López Zavala and Espinoza Estrada, 2016), la sonolyse (Skoumal et al., 2006), le

Introduction générale

procédé Fenton et photo-Fenton (de Luna et al., 2013), la photocatalyse, l'ozonation (López Zavala and Jaber Lara, 2018). A cela s'ajoute, les procédés dits « classiques », la filtration membranaire, la précipitation, les procédés d'adsorption (Ferreira et al., 2015), la coagulation-floculation (Jung et al., 2015), et les traitements biologiques (Wu et al., 2012).

Les objectifs de nos travaux sont multiples :

- Contribuer au développement d'un axe de recherche parmi d'autres de notre laboratoire (STEVA) qui est la valorisation des déchets agroalimentaires dont le contexte est de recycler ou réutiliser les déchets agroalimentaires par différents moyens. La principale démarche étant de transformer les déchets alimentaires en matériaux adsorbants en leur adaptant des procédés physiques d'activation.
- Étudier les mécanismes et les énergies d'adsorption pour comprendre quels types d'interactions régissent l'adsorption, et comprendre l'affinité de certaines molécules vis-à-vis des matériaux adsorbants
- Compléter les études préalablement effectuées sur les polluants ciblés par le laboratoire STEVA qui sont les substances pharmaceutiques et les colorants appartenant aux différentes familles.

La thèse comporte quatre chapitres, commence par une introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

- Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur le concept de l'économie circulaire et la gestion des matières résiduelles. La gestion des déchets a également été abordée dans le contexte des activités agro-alimentaire avec quelques définitions relatives aux déchets et à leur valorisation, ainsi que des notions théoriques sur l'adsorption et les charbons actifs.
- Le deuxième chapitre décrit les polluants de l'étude, les matériaux utilisés, leurs origines et les modes opératoires employés pour leur préparation. Nous présentons également les techniques de caractérisation physiques et chimiques permettant d'identifier la nature et la surface des matériaux élaborés « biosorbants ». Ce chapitre présente aussi les méthodes d'analyse des solutions de polluants.
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats de caractérisation des différents biosorbants. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie infrarouge IRTF, la diffraction des rayons X, la

Introduction générale

microscopie électronique à balayage MEB-EDX, mesure de la surface spécifique par la méthode BET, l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène.

- Le quatrième et dernier chapitre concerne l'étude expérimentale de l'adsorption des polluants PCM, AG25, et BM sur les biosorbants issus des déchets de café. L'étude par adsorption a été effectuée en fonction du pH, la concentration du polluant, le temps de contact, la dose de l'adsorbant et la température. La cinétique et les isothermes ont été modélisés pour élucider les mécanismes régissant le processus de l'adsorption.

Enfin, une conclusion générale qui fait ressortir les principaux résultats obtenus au cours de cette étude, notamment l'effet des différents paramètres de l'adsorption, ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

Chapitre I :

Partie bibliographique

Introduction

Le rapport sur l'état de la gestion des déchets en Algérie établi par l'agence nationale des déchets (AND) met en exergue l'importance de la transition vers une économie verte dont une de ses principales composantes est l'économie circulaire.

Ce modèle économique a pour objectif de produire des biens et des services en réduisant (i) la consommation et le gaspillage des matières premières, de l'eau, de l'énergie, (ii) la production des déchets (AND, 2020).

L'AND s'est engagée à encourager l'émergence de certaines filières de valorisation visant à mettre en place une économie circulaire durable.

L'*économie circulaire* compte parmi les objectifs de la gestion des *matières résiduelles* qui est en plein développement face aux grandes quantités de déchets générées, aux impacts environnementaux (climat, décharges sauvages, gaz à effet de serre...). En effet, la valorisation d'une matière résiduelle s'inscrit parfaitement dans le principe des 3R-VE ; c'est le cas de l'élaboration de matériaux à partir d'un déchet pour l'appliquer dans le domaine de traitement des eaux.

Le marc de café est un déchet, plus précisément, une matière résiduelle générée par les consommateurs de café. Sa valorisation rentre dans une démarche d'économie circulaire contribuant à la protection de l'environnement. En effet, le marc de café n'est pas efficacement traité, plutôt jeté ou brûlé, il devient émetteur de CO₂ et de méthane, deux gaz à effet de serre.

I.1. L'économie circulaire

Le terme d'économie circulaire apparaît pour la première fois en 1990 dans le livre « Economics of Natural Resources and the Environment » de David W. Pearce et R. Kerry Turner, deux économistes anglais. Et depuis 2010, l'économie circulaire est en réelle émergence sous le travail des organisations et des instituts (Sauvé et al., 2016).

Le principe d'économie circulaire a pris une place croissante au cours des 10 dernières années. Ce nouveau modèle économique, basé sur une utilisation efficace des ressources et sur la notion de boucles. L'économie circulaire s'oppose au modèle classique d'économie linéaire (extraire-produire-consommer-jeter). Elle doit permettre de réduire l'extraction des ressources en valeur absolue, quelque soient les niveaux de croissance économique et démographique. (Perthuis, 2014)

I.1.1. Définition

Il n'existe pas de définition officielle et universelle de l'économie circulaire. Plusieurs définitions sont souvent retrouvées dans la littérature, la définition des Nations unies : "L'économie circulaire est un système de production, d'échanges et de partage permettant le progrès social, la préservation du capital naturel et du développement économique." Et la définition donnée par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) qui est la plus souvent admise. « L'économie circulaire est un système économique d'échange et de production qui, à tous les stades du cycle de vie des produits (biens et services), vise à augmenter l'efficacité de l'utilisation des ressources et à diminuer l'impact sur l'environnement tout en permettant le bien-être des individus». (ADEME, 2014).

Il convient d'observer que toutes ces définitions font référence aux ressources et à leur optimisation de manière globale.

I.1.2. De l'économie linéaire à l'économie circulaire

Le concept d'économie circulaire naît de l'idée selon laquelle un déchet peut, une fois convenablement traité, redevenir une ressource, formant ainsi une boucle dans la chaîne de production et de consommation. Elle constitue une formidable opportunité d'économies, de création d'activités et d'emplois. (Geldron, 2014)

L'économie circulaire vise à changer de paradigme par rapport à l'économie linéaire, en limitant le gaspillage des ressources et l'impact environnemental, et en augmentant l'efficacité à tous les stades de l'économie des produits. Elle cible la gestion sobre et efficace des ressources. (Sana, 2014)

Passer d'une économie linéaire à une économie circulaire impose donc de passer d'une économie de flux à une économie de stock. (Aurez et Georgeault, 2019)

I.1.3. Composantes de l'économie circulaire

Bien que certains assimilent encore l'économie circulaire au seul recyclage, la plupart des travaux et acteurs convergent vers une notion de l'économie circulaire s'articulant autour d'une prise en compte large de trois champs sur l'ensemble des ressources : (Geldron, 2014)

1. La production et l'offre de biens et de services : approvisionnement durable, écoconception, écologie industrielle et territoriale et économie de la fonctionnalité ;
2. La consommation au travers de la demande et du comportement du consommateur : achat et consommation responsables (bonne utilisation des produits), réemploi et réparation ;

3. La gestion des déchets avec le recours prioritaire au recyclage qui permet de boucler la boucle : la gestion des déchets restants doit favoriser le recyclage et, si besoin, la valorisation énergétique.

Les objectifs à atteindre via le développement de l'économie circulaire font globalement consensus. L'étape suivante consiste donc à identifier les leviers d'action concrets qui permettront de les réaliser.

I.1.4. Principaux domaines d'action de l'économie circulaire

L'économie circulaire repose sur 7 piliers dans les 3 domaines cités ci-dessus : la production, la consommation et la gestion des déchets. (Sana, 2014)

Les 7 piliers de l'économie circulaire, présentés ci-dessous, mobilisent de multiples champs d'intervention : développement économique, politiques de l'emploi, de la formation, de l'insertion sociale, des transports, de l'aménagement du territoire ; mais aussi plus largement : le développement durable, la sensibilisation, l'énergie et le climat. (ADEME, 2014; Collard, 2020; Sana, 2014)

1. **L'approvisionnement durable** : destiné à réduire l'impact de l'approvisionnement en matières premières ou à remplacer des matières premières non-renouvelables par des matières premières renouvelables.
2. **L'écoconception** : qui permet de prendre en compte les impacts environnementaux sur l'ensemble du cycle de vie d'un produit et de les intégrer dès sa conception. Cela consiste par exemple à fabriquer des sacs de supermarchés biodégradables à destination des professionnels ou encore à concevoir des machines aisément réparables, et en fin de vie, recyclables ou ayant un impact réduit sur l'environnement. Par exemple, afin de minimiser l'impact de ses produits sur l'environnement et la santé, une entreprise de production de revêtements de sol a mis en place un système de transparence et de traçabilité de chacune des matières et composants de ses produits. Ainsi, elle cherche à s'assurer que toutes les matières premières utilisées sont évaluées et que les produits arrivant en fin de vie pourront effectivement être recyclés convenablement grâce à la disponibilité de l'information sur leurs composants.
3. **L'écologie industrielle et territoriale** : qui consiste à mettre en place un mode d'organisation industrielle caractérisé par une gestion optimisée des stocks et des flux de matières, de l'énergie et des services sur un même territoire. L'économie de la fonctionnalité privilégie quant à elle l'usage à la possession, la vente d'un service plutôt que celle d'un bien. L'économie de la fonctionnalité induit aussi la modification des modes de consommation : évolution des

comportements d'achat (achat d'occasion ou de produits reconditionnés, par exemple) ou encore développement de la consommation collaborative (achat en commun, économie du partage).

4. **Economie de la fonctionnalité** : L'économie de la fonctionnalité privilégie l'usage à la possession et tend à vendre des services liés aux produits plutôt que les produits eux-mêmes. Elle s'applique à des biens «durables» ou semi-durables. Le fondement de l'économie de la fonctionnalité s'appuie sur le fait que le fabricant ne vendant plus son produit mais l'usage de ce produit a tout intérêt à avoir un produit à longue durée de vie et évolutif pour optimiser ses coûts en particulier sur les intrants.
5. **Consommation responsable** : La consommation responsable nécessite que le consommateur puisse faire un choix principalement au regard de ses achats soit en considérant les impacts de ceux-ci en terme de ressources, d'environnement et de durée de vie des produits soit en privilégiant la consommation collaborative (location, prêt, achat collectif) à l'achat individuel. Dans cet objectif il convient de privilégier les produits à plus longue durée d'usage, réparables et qui, le cas échéant, peuvent être mis à niveau. Ce choix nécessite pour l'acheteur de disposer des éléments d'information nécessaires comme, par exemple, au travers de l'affichage environnemental. Des travaux européens évoquent la mise en place d'un passeport produit. A ceci s'ajoute un usage des produits en respectant les conditions optimales d'usage pour préserver la durée de vie du produit
6. **L'allongement de la durée d'usage des biens** : grâce au réemploi, à l'introduction dans le circuit économique des produits qui ne correspondent plus aux besoins premiers du consommateur à la réutilisation de certains déchets ou de certaines parties du déchet encore en état de fonctionnement dans l'élaboration de nouveaux produits à la réparation, en donnant une deuxième vie aux biens en panne-
7. **Le recyclage et valorisation des déchets** : consiste à réutiliser les matières issues des déchets, voire à procéder à leur valorisation énergétique. Notons cependant que si le recyclage n'est qu'une composante importante de l'économie circulaire, il ne saurait en être l'unique : même un taux extraordinairement élevé de recyclage ne saurait permettre une croissance économique durablement découplée de la consommation de ressource.

I.2. Gestion des matières résiduelles

L'un des grands défis des municipalités est de gérer de façon responsable les matières résiduelles produites sur leur territoire. L'élimination a longtemps été l'unique façon de disposer

des déchets, mais aujourd'hui, la notion de gestion des matières résiduelles va bien au-delà de l'enfouissement et de l'incinération, d'autant plus qu'elles sont désormais considérées comme des ressources à exploiter et à mettre en valeur. On privilégie donc l'application des « 3RV-E » : la Réduction à la source, le Réemploi, le Recyclage, la valorisation des matières résiduelles, et l'élimination. (Carassou, 2015; Lachance, 2011)

I.2.1. Définition des matières résiduelles

L'expression « matières résiduelles » est un terme générique couvrant plusieurs grandes familles de résidus, notamment les matières dangereuses et non dangereuses, elle réfère aux objets ou matières périmées ayant été rejetées par les ménages, les industries, les commerces et les institutions. Il peut s'agir de déchets domestiques, de matières putrescibles (déchets de table), résidus verts (herbe, feuilles) ou de matériaux recyclables comme le papier, le carton, le plastique, le métal et le verre. Cette définition exclut cependant les matières dangereuses provenant des industries, commerces et institutions, ainsi que les déchets biomédicaux et autres déchets spéciaux. (Rojo, 2007)

Le secteur **Matières résiduelles** couvre essentiellement les domaines de la réduction, de la réutilisation, du recyclage, de la valorisation et de l'élimination des produits et matières. Le secteur comprend des acteurs tels que des firmes de consultants, des industriels, des organisations municipales, des ministères, des sites d'enfouissement, des centres de tri ainsi que des équipementiers.

Les grands dossiers actuellement en chantier comprennent, entre autres : (Chaput, 2015)

- La réduction à la source et le traitement in situ
- Le recyclage et l'économie circulaire
- La gestion des matières organiques des citoyens et des industriels
- La responsabilité élargie des producteurs
- La valorisation énergétique
- L'information, sensibilisation et éducation favorisant les changements de comportements.

I.3. Notions sur les déchets

Devant l'acuité du problème des déchets et l'importance de son enjeu politique, social, culturel et environnemental, on observe ces dernières années une nouvelle dynamique et une volonté politique, exprimée par les pouvoirs publics, de mettre en place une stratégie globale de gestion des déchets sur tout le territoire.

Le problème du devenir des déchets se pose donc désormais d'une façon aiguë. Or la plupart des déchets sont des produits qui peuvent être valorisés de plusieurs manières.

Selon l'article 3 de la loi 10-19, la gestion des déchets est définie comme toute opération relative à la collecte, au tri, au transport, au stockage, à la valorisation et à l'élimination des déchets, y compris le contrôle de ces opérations.

I.3.1. C'est quoi un déchet ?

La définition même du déchet est floue : un déchet est un déchet pour celui qui s'en débarrasse, mais peut ne plus en être un pour celui qui lui trouve une utilité. (J.M Balet, 2005)

I.3.2. classification des déchets solides en Algérie (Djemaci, 2012)

Les déchets solides en Algérie ont connu un développement remarquable tant dans sa diversité que dans sa capacité, comme, les ordures ménagères, les déchets industriels et de commerces, banals ou spéciaux, des activités de soins, etc.

Selon la loi 01-19, les déchets sont classés comme suit :

- Déchets ménagers et assimilés
- Déchets spéciaux y compris les déchets spéciaux dangereux
- Déchets inertes.

a. Déchets ménagers et assimilés

Les ménages rejettent chaque jour des tonnes de déchets, appelés urbains, domestiques ou encore ordures ménagères. Reflets de la consommation courante, il s'agit de nourriture ou de produits de la vie quotidienne, d'emballages divers, de textiles et d'objets - encombrants. A cela s'ajoutent les déchets dits assimilables aux ordures ménagères provenant des industries, des hôpitaux, etc.

b. Déchets spéciaux

Les déchets spéciaux sont définis comme étant "tous déchets issus des activités industrielles, agricoles, de soins, de services et toutes autres activités qui, en raison de leur nature et de la composition des matières qu'ils contiennent, ne peuvent être collectés, transportés et traités dans les mêmes conditions que les déchets ménagers et assimilés".

Ces déchets spéciaux sont considérés comme dangereux «par leurs constituants ou par les caractéristiques des matières nocives qu'ils contiennent, ils sont susceptibles de nuire à la santé publique et/ou à l'environnement".

Les déchets spéciaux peuvent être répartis en déchets spéciaux dispersés et déchets d'activité de soins.

c. Déchets spéciaux dispersés

ce sont les déchets qui sont situés au niveau le plus élevé des échelles de toxicité tels que, les produits pharmaceutiques périmés, les déchets issus du processus de fabrication de médicaments, des laboratoires, de l'administration et commerce, les déchets d'amiante, les pesticides périmés, les boues de pétrole qui proviennent non seulement de l'industrie, mais aussi de certaines activités urbaines et agricoles, les piles qui contiennent des métaux lourds, les résidus de peintures et de désinfectants, les acides, les huiles usées, les tubes fluorescents, etc. (Cheniti, 2014)

d. Déchets d'activité de soins

Ils correspondent à tous les déchets issus des activités de diagnostic, de suivi et de traitement préventif ou curatif, dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire. Elles sont rejetées par les hôpitaux, les cabinets médicaux, les laboratoires d'analyses ou par les particuliers qui se soignent ou suivent des traitements à domicile.

Ce sont des pansements souillés, des aiguilles d'injection, des flacons aux contenus divers, des médicaments périmés et autres déchets médicaux, ainsi que les déchets issus de la production pharmaceutique.

Ces différents déchets hospitaliers sont des vecteurs de maladies et d'épidémies. Ils sont classés dangereux à cause de leur composition et de leur nuisance, leur traitement requiert des procédures spécifiques depuis le ramassage jusqu'à l'incinération au niveau des hôpitaux.

I.3.3. Traitement des déchets

L'élimination et la valorisation sont les deux grandes filières de traitement que connaissent les déchets ménagers.

a. Elimination**a-1. Par la mise en décharge ou stockage**

A ce jour, la mise en décharge est encore la principale voie d'élimination des déchets solides. Le terme « décharge » a longtemps désigné les anciens centres d'enfouissement non contrôlés du fait de l'absence d'infrastructures garantissant la maîtrise des émissions polluantes liquides (lixiviats) et gazeuses (biogaz) et de l'absence d'un contrôle rigoureux de la nature des déchets solides enfouis.

Contrairement aux autres procédés de traitement des déchets, la mise en décharge est la méthode de traitement la plus simple, la plus économique et la plus ancienne, mais elle présente des contraintes environnementales. Dans de nombreux pays en voie de développement c'est le

procédé le plus communément utilisé pour le traitement des déchets ménagers, mais dans les pays avancés en termes de gestion des déchets, ce mode de traitement tend à disparaître.

- **Les Décharges brutes (Sauvages)**

Dans les pays en développement, les déchets solides sont généralement déversés dans des décharges brutes - qui sont la plupart du temps des terrains vagues ou d'anciennes carrières situés aux limites extérieures de la ville - ou tout simplement rejetés dans le milieu naturel avoisinant (rivières, oueds, lacs, ...). Ces décharges sont le plus souvent à ciel ouvert ou dans le meilleur des cas recouvertes de sable.

Il en résulte des nuisances et une dégradation de la situation sanitaire dont les meilleurs indicateurs sont le retour des maladies contagieuses et la prolifération des foyers endémiques, le dégagement d'odeurs désagréables, et parfois de gaz toxiques, la pollution des eaux de surface et souterraine, des conséquences d'incendie en vue du dégagement et la propagation de fumées.

- **Les Décharges Contrôlées (enfouissement)**

La mise en décharge devient l'étape ultime et inévitable dans la chaîne de traitement et de gestion intégrée des déchets solides.

Les décharges contrôlées ou CET (centre d'enfouissement technique) sont des installations qui servent à l'élimination des déchets solides à long terme. Elles sont connues et exploitées pour protéger l'environnement contre la contamination. La décharge n'est plus un dépotoir sauvage, mais elle est soumise à une autorisation, elle est régie dans sa mise en œuvre, son exploitation par une réglementation bien précise.

Ces déchets doivent être stockés séparément en fonction de leur état physique, chimique et de leur conditionnement, Aujourd'hui le terme décharge contrôlée couvre différentes méthodes relatives à l'évacuation et au traitement des ordures ménagères (Djemaci, 2012).

L'enfouissement consiste à stocker les déchets sous terre, dans des centres d'enfouissement techniques où les déchets sont répandus en couches successives sur un terrain dont les caractéristiques géologiques et hydrogéologiques, ainsi que l'aménagement permettent de limiter au maximum les risques de nuisances et de pollution de l'environnement.

Trois types de CET sont utilisés pour recevoir les déchets :

-CET de classe I : pour les déchets spéciaux dangereux

-CET de classe II : pour les déchets ménagers et assimilés et les déchets spéciaux non dangereux,

-CET de classe III : pour les déchets inertes

a-2. Par incinération

Selon Desachy (2001), l'incinération consiste à brûler les ordures dans des fours spéciaux adaptés à leurs caractéristiques : composition et taux d'humidité. Plus précisément, il s'agit d'un traitement thermique basé sur la combustion avec excès d'air (oxygène). C'est le procédé de traitement qui permet la plus grande réduction du volume des déchets (DesachyC, 2001). En effet, au bout du processus, il n'en reste que 10 à 20% du volume initial (Balet, 2005). Cependant la combustion doit être menée correctement et assortie d'un traitement des fumées afin d'éviter tout transfert de pollution ou de nuisance. Les résidus de ce genre de traitement peuvent être valorisés en produisant de l'énergie ou utilisé dans les constructions routières (mâchefers) ((BREF - Best Available Techniques Reference document, 2006).

➤ **Quels sont les déchets concernés par ce traitement ?**

- Les ordures ménagères (OM) ;
- Les déchets industriels banals (DIB) ;
- Les déchets industriels dangereux (DID) ;
- Les déchets d'activité de soins à risques infectieux (DASRI) ;
- Les boues de station d'épuration.

b. Valorisation

En gestion des déchets, la valorisation des déchets ou revalorisation est un ensemble de procédés par lesquels on transforme un déchet matériel ou organique. La valorisation des déchets peut être considérée comme une solution préférable à la mise en décharge. Dans la Loi sur la Transition Énergétique votée en mai 2015 (AND, 2020), le gouvernement appelle ainsi à favoriser la production d'énergie issue de la valorisation des déchets lorsqu'ils ne sont pas recyclables.

Elle consiste à diminuer la quantité de déchets par :

- La Valorisation énergétique ;
- La valorisation matière (recyclage).

b-1. Valorisation énergétique

La valorisation énergétique consiste à utiliser le potentiel énergétique du déchet solides ou les calories contenues dans ces déchets, en les brûlant et en récupérant l'énergie ainsi produite

pour, par exemple, chauffer des immeubles ou produire de l'électricité (donc elle consiste à utiliser l'énergie calorifique contenue dans le déchet en le brûlant).

- **Récupération d'énergie**

On peut ajouter un autre R avec les 3R précédentes pour la récupération. Cette opération se situe en amont de la valorisation. Lorsqu'il n'est pas possible de recycler un produit en fin de vie, une autre technique peut être utilisée pour certaines catégories de déchets. On peut le faire brûler pour récupérer une énergie. On parle alors de « valorisation énergétique » par opposition à la « valorisation matière » que constitue le recyclage.

b-2. Valorisation matière (recyclage)

La valorisation matière c'est la transformation d'une matière considérée comme un déchet en une autre catégorie de matière. On distingue différentes formes de valorisation des matières, elles sont développées aujourd'hui avec le développement des modes de consommation des sociétés et la croissance des quantités de déchets générés par la population. Ces formes sont le réemploi comme la réutilisation des bouteilles en verre, des emballages, etc. Le recyclage qui permet d'obtenir de nouveaux produits en intégrant ces matières dans un nouveau cycle de production. La valorisation matière se pratique aussi pour les déchets organiques, par le compostage.

- **compostage**

Selon Mustin (1987) le compostage est un procédé biologique aérobie contrôlé, de conversion et de valorisation de substrats organiques en un produit stabilisé, hygiénique et riche en composés humiques appelé compost (Mustin M, 1987).

Scientifiquement, le compostage est un processus de décomposition et de synthèse. Il est souvent défini comme une bio-oxydation des matières organiques présentes provoquées par des micro-organismes indigènes en conditions contrôlées. En effet, dès que les conditions physico-chimiques (aération, humidité, température) le permettent, les micro-organismes constituent une flore complexe (bactéries, levures, champignons, etc.), qui se met en activité rapidement. Cette activité se traduit par une dégradation microbienne aérobie de la matière organique solide générant une chaleur intense responsable de la phase thermophile (élévation de la température des déchets à 70°C en moyenne). (K. Edem Koledzi, 2011)

I.4. Valorisation d'un déchet pour la dépollution des eaux

Parmi les différentes voies de valorisation des déchets, on retrouve la production des charbons actifs, qui possède une performance comparable ou meilleure que les charbons actifs

commercialisés sur le marché actuel. Ces charbons actifs appelés aussi biosorbants, sont utilisés pour dépolluer les eaux usées contaminées par des polluants organiques dans le domaine de l'adsorption.

I.4.1. Généralités sur l'adsorption

Parmi les différentes techniques de dépollution des effluents les plus importantes, l'adsorption, fait l'objet de développements importants. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tel que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les industries textiles et les applications environnementales et pharmaceutiques. Elle a été proposée pour la première fois par Kayser en 1881. (Lowry et Hulett, 1920)

I.4.1.1. Définition

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant autant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant.

I.4.1.2. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, deux types d'adsorption peuvent exister : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

a. Adsorption physique

C'est une adsorption de type physique qui se produit lorsque les forces des liaisons qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals (Hameed et al., 2007).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.
- La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- Le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé (Mechrafi E, 2002)

- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40 k J/mole
- Une réversibilité relativement facile.

b. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager deux types de liaisons :

- (a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- (b) soit une liaison covalente.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide) ;
- Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50 à 200 k J/mole) ;
- La non réversibilité.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Le tableau I.1. Compare les deux types d'adsorption.

Tableau I.1. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

paramètres	physisorption	chimisorption
Type de liaison adsorbant/adsorbat	Vander Waals ou pont d'hydrogène	Covalente ou ionique
Nombre de couches adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Cinétique d'adsorption	Rapide	Très lente, en particulier en dessous de la température d'activation

I.4.2. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Concernant l'adsorption à l'interface liquide solide, la classification de référence toujours utilisée, est celle de Giles et al (Giles et al., 1974). Elle distingue tout un ensemble de courbes regroupées en quatre classes connues sous les appellations d'isothermes de type S, L, H, et C ; elles sont schématisées dans la (**Figure I.1**) (Weber and Chakravorti, 1974).

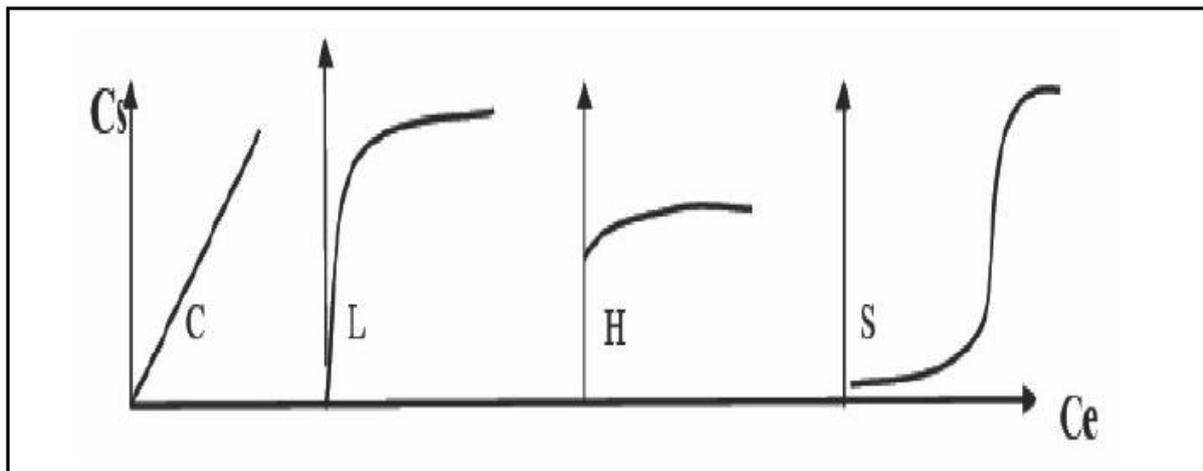


Figure I.1. Les quatre principaux types des isothermes d'adsorption d'après Giles et al (Giles, et al, 1960).

I.4.3. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont essentiels pour la compréhension des mécanismes d'adsorption. Ils fournissent des informations sur la capacité de l'adsorbant et la nature des interactions soluté sorbant. De plus, les valeurs constantes sont essentielles pour calculer la capacité d'adsorption maximale et décrire l'affinité et les propriétés de surface de l'adsorbant.

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter plusieurs paramètres.

a. isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918)

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante

$$Q_e = Q_{max} \times \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{I.1})$$

Où ;

Q_e : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une monocouche (mg/g)

Q_{max} : Quantité maximale adsorbable (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$)

C_e : Concentration de l'adsorbant en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).

b. isotherme de Freundlich (Appel, 1973)

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption du soluté sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées.

Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition pouvant être plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir.

L'équation de Freundlich est :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.2})$$

Où ;

K_f = Constante de Freundlich qui donne une indication sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

n : coefficient de Freundlich qui caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

c. Isotherme de temkin

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (\text{I.3})$$

Où ;

R : La constante des gaz parfaits ($8.31\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

T : La température absolue (K).

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg^{-1}).

b : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite $Q_e=f(\ln C_e)$.

I.4.4. Cinétique d'adsorption

Les paramètres cinétiques sont utiles pour la prévision du taux d'adsorption, qui fournit une information pour modéliser le processus. Généralement deux modèles sont utilisés pour l'analyse de la cinétique d'adsorption (Zouaoui, et al., 2015).

a. Modèle de premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Ho and McKay, 1999):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 \times (Q_e - Q_t) \quad (\text{I.4})$$

Après l'intégration de cette équation on obtient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{I.5})$$

Où :

Q_e et Q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant t .

K_1 : est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de Q_t est obtenue par la relation :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{I.6})$$

Avec :

C_t : La concentration résiduelle de la solution (mg.L^{-1}) à l'instant t .

C_0 : La concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

V : Le volume de la solution (L).

m : La quantité d'adsorbant en solution (g).

b. Cinétique de second ordre

Un deuxième modèle peut être suivi dans certains cas, son équation différentielle est donnée comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.7})$$

Sa forme linéaire s'écrit :

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

Où ;

K_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{g.m g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

La représentation de $1/(Q_e - Q_t)$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 .

c. Modèle de la diffusion intra-particule

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris (Weber and Chakravorti, 1974). Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} \quad (\text{I.9})$$

Où :

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

Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante :

$$t^{1/2} = \frac{0.03 r_0^2}{D} \quad (\text{I.10})$$

Où :

$t_{1/2}$: temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde.

r_0 : diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

D : coefficient de diffusion intraparticule ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

I.4.5. Les différents types d'adsorbants

Il existe différents adsorbants soit des adsorbants naturels soit des adsorbants artificiels sont : l'argile, charbon actif, gel de silice, chitosane, zéolite, les oxydes métalliques et les complexes organométalliques...etc.

a. Adsorbants industriels

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et pouvant même atteindre des valeurs de l'ordre du millier de m^2/g . Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les alumines et les argiles activées. Le tableau I.2 donne une idée sur les principales caractéristiques des adsorbants.

Tableau I.2. Principales caractéristiques des adsorbants.

Adsorbants	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg/m^3)
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950

Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700
--------------------------------------	-----------	----------	-----------	-----------

b. Les adsorbants naturels (biosorbants)

L'utilisation des biosorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux (Amourache, 2019). Ces dernières années les recherches se sont orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir de certains déchets agricoles et ménagers comme la sciure du bois (Belaïd and Kacha, 2011), tourteaux de karité et de coton (Tchakala et al., 2012), les coquilles d'amande (Trachi et al., 2014), les noyaux de dattes et les noyaux d'olives (Babakhouya et al., 2015), les clous de gironfle (Zouaoui et al., 2015), les noyaux de pêche (Alvarez-Torrellas et al., 2015), coque de noix de coco, et le marc de café (Boonamnuyvitaya et al., 2004; Rattanapan et al., 2017), grain de café et peau de pomelo (Xiaodong and feng, 2013).

I.5. Généralités sur les biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins et les pectines.

Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche (Osnick, 2009).

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à éviter d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé.

I.5.1. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

a. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constitué à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, pour éliminer les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture.

b. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle (Nasri et al., 2020).

Ces biosorbants représentent beaucoup d'avantages et des propriétés importantes. Ils sont abondants, renouvelables, biodégradables et peu coûteux. D'un point de vue chimique, ils contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

I.5.2. Propriétés des biosorbants**a. Propriétés physiques****➤ Structure poreuse**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en m^2g^{-1} et cm^3g^{-1} , respectivement. (Reffas, 2010)

➤ Surface spécifique

La surface spécifique d'un biosorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer et al., 1938), qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote (N_2) à 77K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs.

Le tableau I.3 présente des exemples de biosorbants, en donnant leur surface spécifique (S_{BET}), leur volume total des pores (V_t), et le masse volumique (ρ).

Tableau I.3. Principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants. (Nasri et al., 2020)

Les biosorbants	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_t ($cm^3 g^{-1}$)	ρ ($Kg m^{-3}$)
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	/
Noyau d'olive	0.187	/	1.25
Déchet de maïs	37-43	0.31-0.65	/
Coquilles de graine	614.01	0.4722	/

b. Propriétés chimiques

➤ Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants sont listés dans le tableau I.4. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des biosorbants.

Tableau I.4. Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants (Nasri et al., 2020).

Les biosorbants	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Fibre de jute	44,10	6,73	45,70	0,10
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30
Pulpe de betterave	43,00	6,00	48,00	1,00
Vigne (sauvage)	49,01	6,17	42,77	1,93
Bagasse de canne (cuba)	46,90	5,49	47,40	0,18

➤ Composition chimique des biosorbants

Les biosorbants ont une structure en chaînes carbonées, formant des bio-polymères, leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent, comme la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, les tanins, les chitines et les pectines.

• Cellulose

La cellulose est un glucide. Et un polymère de glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur terre (plus de 50 % de la biomasse). (Demirbas, 2008)

- **Hémicelluloses**

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement en fonction de l'espèce. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire. (Bailey et al., 1999; Demirbas, 2008)

- **Lignine**

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères : le coniféryle, le p-coumaryle et les alcools sinapiques. La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention des polluants. (Demirbas, 2008; Osnick, 2009)

- **Tanins**

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau, ces composés produisent après hydrolyse soit de l'acide gallique, soit de l'acide ellagique. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Ils n'ont pas de structure chimique précise, mais comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants. L'efficacité des sous-produits dérivés de l'industrie du bois pour l'adsorption est déterminée par leur contenu en tanin et en lignine. (Bailey et al., 1999)

- **Chitine/chitosane**

La chitine est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés, elle est le principal constituant du squelette des arthropodes, (crustacés, insectes, etc.) et se retrouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons. (Liu et al., 2012)

- **pectines**

Les pectines sont des composants naturels des tissus végétaux. Elles sont commercialement produites à partir de divers types de déchets de l'industrie alimentaire tels que les pelures d'agrumes, la pulpe de betterave et les têtes de tournesol. L'application de pectines en tant qu'agents thérapeutiques, prophylactiques et détoxiques est basée sur leur capacité à former des hydrogels et des complexes insolubles avec des métaux lourds. Ces propriétés de la pectine dépendent de facteurs tels que la source, la voie de préparation et les caractéristiques physico-chimiques de la pectine elle-même. (Suzuki et al, 2005)

I.6. Le marc de café

C'est la matière résiduelle du café après infusion dans de l'eau, généralement chaude. Le marc de café est composé de beaucoup d'éléments d'intérêts dont la valorisation permet l'obtention de différents produits. Les établissements générateurs de café sont principalement les commerces de restauration. Ce déchet est souvent jeté ou brûlé, sa valorisation est une solution écologique et peut contribuer dans le domaine de la dépollution.

I.6.1. Propriétés du marc de café :

Il possède plusieurs propriétés, soit physiques, chimiques et également bioactives.

- **Propriétés physiques du marc de café**

Le marc de café possède un haut taux d'humidité variant entre 55 et 80 % .(Gómez-de la Cruz et al., 2015). Plus l'humidité est grande plus la croissance microbienne est favorisée, donc des stratégies de conservations optimales sont nécessaire afin de récupérer une matière de qualité. Ces stratégies peuvent représenter des coûts économiques supplémentaires pour le transport (Cruz et al., 2014).

En ce qui concerne la morphologie des grains de marc de café, la figure I.2 illustre un grain de marc de café issu des commerces et pris par microscopie électronique à balayage.

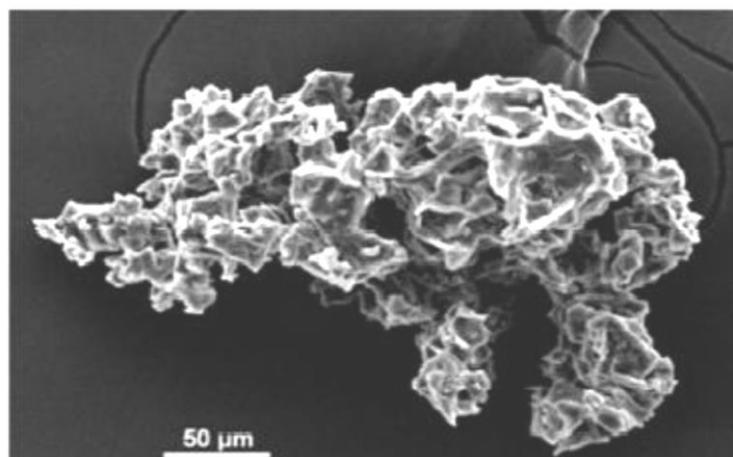


Figure I.2. Imagerie par MEB d'un grain de marc de café. (Carassou, 2015).

Le diamètre des grains de marc de café séchés varie entre 50 et 100 μm pour le marc de café commercial. Cependant, ce diamètre augmente avec le taux d'humidité. En effet, lorsque le marc de café devient de plus en plus humide, l'adhésion entre les grains augmente et ces derniers forment des agglomérats de plus grande taille. L'angle de talus quant à lui reste le même, peu importe le taux d'humidité du marc de café. L'angle de talus est une donnée utile pour déterminer les superficies nécessaires des aires d'entreposage du marc de café après l'avoir récupéré. La densité apparente du marc de café est environ de 0,42 g/cm^3 et la densité réelle est d'environ 1,16 g/cm^3 . En ce qui concerne leur porosité, les grains de marc de café ne possèdent pas de micropores. En général, la porosité est de 0,63, peu importe le taux d'humidité et la taille des pores, est d'environ 10 μm (Rattanapan et al., 2017). Toutefois, cette porosité peut être augmentée si nécessaire en diminuant la cristallinité du marc de café en dégradant sa matrice cellulose-lignine (L. Ballesteros et al., 2014). Enfin, la surface des grains est de charge négative (Shen et Gondal, 2013). Le tableau I.5, présente ces différentes données en fonction du taux d'humidité.

Tableau I.5. Caractéristiques physiques du marc de café en fonction de l'humidité.

Humidité (%)	Angle de talus (°)	Densité apparente (g/cm^3)	Densité réelle (g/cm^3)	Diamètre (μm)	Porosité
0,00	s.d.	s.d.	1,20	50-100	s.d.
15,2	38,7	0,43	1,16	583	0,63
17,7	37,8	0,43	1,16	617	0,63
43,1	37,7	0,41	1,11	880	0,63

Le pouvoir calorifique du marc de café est similaire à celui du charbon (Carassou, 2015). Cependant, celui-ci diminue lorsque le taux d'humidité du marc de café augmente. Aussi, la température de combustion spontanée du marc de café est de 460 °C (Silva et al., 1998).

▪ **Propriétés chimiques du marc de café**

Le carbone est l'élément majoritaire du marc de café. Le tableau 2 présente la composition élémentaire du marc de café. La composition du marc de café est essentiellement faite de polysaccharides, de lipides, de protéines, de polyphénols et de minéraux (Jiménez-Zamora et al., 2015). Le tableau I.6 présente la proportion des principaux composés retrouvés dans le marc de café.

Les glucides sont les éléments les plus abondants dans le marc de café. En effet, le marc de café est riche en cellulose et en hémicellulose. Plus précisément, le marc de café contient 46,8 % de mannose, 30,4 % de galactose, 19 % de glucose et 3,8 % d'arabinose. Ces données varient d'une étude à l'autre, cela pouvant être dû à la variété des grains de café utilisés (L. Ballesteros et al., 2014).

En ce qui concerne les lipides, les données varient principalement entre 9,3 % et 16,2 %, parfois aux alentours de 20 %. La part de lipides dans les grains de café, quant à eux, varie entre 11 % et 20 %. Les lipides n'étant pas extraits de manière efficace dans un milieu aqueux, il est normal de retrouver la quasi-totalité de ceux-ci après que le café eut été filtré. Une part de lipide relativement similaire dans les différents types de marc de café facilite la récupération du café et sa réutilisation. En effet, la matière récupérée peut ainsi être un mélange des différents marcs de café. Aussi, les lipides du marc de café sont composés de 84,4 % de triglycérides. Les lipides du marc de café contiennent aussi des stérols, dont le sitostérol (10-14 % du marc de café), le stigmastérol (4-5 %) et le campesterol (3-4 %) (Campos-Vega et al., 2015).

Ensuite, le marc de café contient entre 6,7 et 14 % de protéines. Cependant, il se peut que ces estimations soient surévaluées à cause de la présence d'autres composés contenant de l'azote tel que la caféine ainsi que plusieurs acides aminés. En effet, 17 acides aminés sont présents dans le marc de café, dont les neuf acides aminés essentiels. De plus, la concentration des acides aminés essentiels du marc de café industriel est deux fois plus grande que dans le tourteau de soja, le marc de café possède une forte concentration en acides aminés à chaîne latérale ramifiée (BCAA). (Vargas et al., 2011)

On peut conclure alors que la composition chimique du marc de café est très variée, des glucides aux lipides, en passant par les protéines, et sans oublier les minéraux et les antioxydants. Cette variété de matériaux présents dans le marc de café, laisse entrevoir de nombreuses possibilités de valorisation et d'utilisation.

I.6.2. Utilisations et valorisations du marc de café

De multiples domaines 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 aussi être utilisé comme substrat pour la culture de micro-organismes, comme compost, peut être utilisé dans l'industrie alimentaire, dans la production de biomatériaux, dans la production de charbon actif, dans le traitement des eaux usées des industries et de l'eau potable (Vargas et al., 2011).

Le marc de café peut être utilisé aussi comme composant de nanocomposite, de bijoux, dans la production de dihydrogène, de résine, de lubrifiants, etc. Cependant, ces utilisations demandent des traitements plus ou moins longs et onéreux. Ainsi, l'utilisation du marc de café comme combustible semble être la plus avantageuse sur ce point. (Lee et al; 2015). La figure I.2 montre les différentes voies possibles de la valorisation du marc de café.



Figure I.3. différentes voies possibles de création de valeurs à partir de marc de café.

(Carassou, 2015)

Le marc de café présente plusieurs propriétés physiques et chimiques comme ça été mentionné ci-dessus. De ces propriétés découlent des possibilités de valorisation de cette matière. La composition élémentaire de ce déchet montre qu'il est assez riche en carbone (49.7%), et donc très intéressant pour fabriquer des charbons actifs. Cette composition est présentée dans le tableau I.6.

Tableau I.5. Composition élémentaire du marc de café (Limouisy et al., 2013).

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

Le but de notre étude est justement de fabriquer un charbon actif performant à partir des déchets de café.

I.6.3. Production de charbon actif du marc de café

Le marc de café transformé en charbon actif ainsi possède une performance comparable ou meilleure que les charbons actifs commercialisés sur le marché actuel. Dans l'optique de produire du charbon actif à partir de marc de café, ce dernier ne doit pas être exploité au préalable pour sa caféine. En effet, la caféine joue un rôle important dans la préparation du charbon actif en tant que catalyseur (Vargas et al., 2011).

Le marc de café peut également être utilisé après traitement comme charbon actif pour dépolluer les eaux usées contaminées par des polluants organiques et des colorants dans les industries textiles. Par exemple, le marc de café se révèle efficace pour adsorber la rhodamine, notamment grâce à la charge négative à sa surface avec un pH spécifique de la solution (Shen et Gondal, 2013). Afin de traiter les eaux de polluants organiques ou encore des colorants, beaucoup de procédés sont proposés, tels que la coagulation, la sédimentation, la filtration, l'oxydation (KMnO_4 , H_2O_2 , Cl_2 , O_3) et l'adsorption. Parmi toutes ces méthodes, l'adsorption ressort comme étant une pratique efficace (Reffas, 2010). Cependant, les coûts liés aux charbons actifs vendus sur le marché sont élevés. Ainsi, le marc de café représente un substitut bon marché à ces produits onéreux. (Namane et al., 2005) De plus, l'adsorption effectuée grâce à l'utilisation du marc de café peut être plus efficace que des charbons actifs actuellement commercialisés (Reffas, 2010).

I.6.4. Applications des biosorbants pour l'élimination des polluants

Plusieurs études publiées ont prouvé que l'origine des charbons actifs est multiple. Ils sont préparés à partir de la biomasse ou des résidus ligno-cellulosiques et des substances riches en

carbone, comme les coques de grains, les noyaux, les déchets de maïs, les coques de noix ... (Oliveira et al., 2009).

Les biosorbants issus de ces déchets peuvent traiter plusieurs types de pollutions, et éliminer différents polluants organiques comme le montre les travaux suivants :

- ❖ Belhaine et al ont éliminé le bleu de méthylène par un charbon actif préparé à partir d'une terre décolorante de l'huile AFIA par activation chimique a l'acide phosphorique 10% et physique, et ont réussi à obtenir une capacité d'adsorption maximale de 188.7mg/g. (Belhaine et al., 2016)
- ❖ Choi and Yu, ont travaillé sur un bio-adsorbant issus des épis de maïs, pour l'adsorption du bleu de méthylène qui leur a permis d'obtenir une capacité d'adsorption de 417,1mg/g. (Choi and Yu, 2019)
- ❖ Goudjil et al Ont éliminé le bleu de méthylène par les noyaux d'olives brute, activé chimiquement par le HNO₃ avec plusieurs taux d'imprégnations, et thermiquement par carbonisation à 600°C. (Goudjil et al, 2020).
- ❖ Adugna et al ont travaillé sur l'adsorption du bleu de méthylène par des adsorbants issus des cendres brutes et résidus incombustibles récupérés après élimination des déchets dans la zone wholdia town en Etiopie, à l'état brute, et après activation chimique par le NH₂SO₄, ils ont obtenu un taux d'élimination maximale de plus de 95%. (Alene et al., 2020)
- ❖ Kifuani et al ont éliminé efficacement le bleu de méthylène par les téguments des graines de courge de surface spécifique de 251.87m²/g, avec un taux d'adsorption de près de 90%, et une capacité d'adsorption de 89.41mg/g. (Kifuani et al., 2019)
- ❖ Parimalam et al ont préparé un charbon actif à partir des déchets d'ananas par activation chimique à l'acide phosphorique 10%, et activation thermique à 400°C et 600°C, afin d'éliminer le colorant AG25, ce qui leur a permis d'obtenir une capacité d'adsorption 182.6mg/g. (Parimalam et al., 2012)
- ❖ Youssef et al ont travaillé sur l'activation des déchets agricoles, les cosses de riz, physique par CO₂ de la vapeur ou de l'air, et chimique par ZnCl₂, H₃PO₄, NaOH, et KOH ce qui leur a permis d'augmenter le volume total de 1.3 à 2.5 ml/g, et la surface spécifique de 1800 à 3000m³/g, les charbons actif préparés ont été utilisés pour éliminer le bleu de méthylène et l'acide vert 25. (Youssef et al., 2012)
- ❖ Boudrahem et al ont aussi préparé un charbon actif à partir de marc de café avec un taux d'imprégnation de 50% de H₃PO₄. Ils rapportent que la capacité maximale d'adsorption de Cd(II) est de 46,95mg/g et celle de Pb(II) est de 89,28mg/g. Ils ont conclu que le charbon actif avait une meilleure performance d'adsorption sur de faibles concentrations pour les ions des métaux. (Boudrahem et al., 2011)

- ❖ Xiaodong Ma et Feng Ouyang ont préparé du charbon actif à partir des déchets de café, en utilisant l'acide phosphorique comme agent d'activation, pour l'adsorption de l'éthylène et du n-butane. Ils ont conclu que le charbon actif avait une bonne capacité d'adsorption vis-à-vis de l'éthylène. (Xiaodong and feng, 2013)
- ❖ Radovic et al ont étudié l'adsorption de métronidazole, de diméridazole et de diatrizoate sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café et de coquilles d'amandes. Les charbons actifs obtenus à partir des résidus de café et des coquilles d'amandes sont mésoporeux. La capacité d'adsorption de métronidazole par unité de surface de charbon actif varie entre $0,91.10^{-3}$ et $4,02.10^{-3}$ mmol/ m² et la capacité d'adsorption de diatrizoate est comprise entre $0,63.10^{-3}$ et $2,70.10^{-3}$ mmol/ m². (Radovic et al., 1997)
- ❖ Cherek et al ont pu éliminer la diclofénac par un charbon activé à partir des noyaux d'olives, et ont obtenu une capacité d'adsorption de 15.83mg/g. (Cherek and Louhab, 2017)
- ❖ Liu et al ont dégradé avec succès le paracétamol par un charbon actif dérivé de la lignocellulose, des cheveux animalier plus précisément, ce qui leur a permis d'obtenir une capacité d'adsorption de 59.9mg/g. (Liu et al., 2013)
- ❖ Ferreira et al ont dégradé le paracétamol par charbon activé à partir d'un bio adsorbant fabriqué à partir des déchets de noix de coco, avec une capacité d'adsorption de 74.31mg/g. (Ferreira et al., 2015)
- ❖ Cabrita et al ont travaillé sur plusieurs bioadsorbants activés à partir de différents résidus agricoles et industrielles comme les déchets de liège, les noyaux de pêche, et les déchets de plastique pour éliminer le paracétamol. (Cabrita et al., 2010)

I.6.5. Choix des polluants étudiés

Nous avons appliqué les biosorbants élaborés dans l'élimination de polluants organiques en solution aqueuse. Les molécules ciblées par l'étude sont une substance pharmaceutique et deux colorants. Il s'agit d'un polluant émergent, le paracétamol (PCM) et de deux colorants, l'acide vert 25 (AG25) et le bleu de méthylène (BM). Ces molécules modèles sont étudiées au laboratoire STEVA par d'autres techniques de traitement, notre étude est une contribution à cerner le comportement de ces molécules sous différentes conditions expérimentales.

Nous présentons dans ce qui suit les principales études qui ont porté sur ces polluants au laboratoire STEVA.

Tableau I.6. Principales études sur les polluants étudiés au laboratoire STEVA.

Nom	Année	Titre	Référence
Ghezzar et al	2007	Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO ₂	(Ghezzar et al., 2007)
Ghezzar et al	2013	New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25.	(Ghezzar et al, 2013)
Hentit et al	2014	Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphate molecular sieves.	(Hentit et al., 2014)
Saim et al	2015	New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part II: Plasmacatalytic activity of TiO ₂ thin film deposited by magnetron sputterin	(Saïm et al, 2015)
Belhaine et al	2016	Removal of methylene blue dye from water by a spent bleaching earth biosorbent.	(Belhaine et al, 2016)
Benidriss et al	2017	Water purification by a new hybrid plasma-sensitization-coagulation process.	(Benidris et al, 2017)
Slamani et al	2018	Initiation of Fenton process by plasma gliding arc discharge for the degradation of paracetamol in water	(Slamani et al, 2018)
Ferhat et al	2021	Hydrodynamics and mass transfer investigations in a biphasic plasma reactor.	(Ferhat et al., 2021)

Conclusion

Ce chapitre présente des notions sur l'économie circulaire, les matières résiduelles et les déchets. Parmi les déchets, le marc de café une matière résiduelle qui a été valorisée en produisant des biosorbants appliqués dans le traitement de polluants organiques. Nos

recherches se sont orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels à haut pouvoir adsorbant, moins coûteux. Nous pouvons conclure que notre étude associe deux pollutions, l'une produit les déchets solides à valoriser et l'autre des polluants liquides à éliminer, un double objectif dont l'intérêt est la dépollution.

Chapitre II

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous allons présenter les polluants de l'étude, les méthodes de caractérisation des biosorbants élaborés au laboratoire et la méthode d'analyse employée pour le suivi des traitements. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie infrarouge IRTF, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB-EDS, mesure de la surface spécifique par la méthode BET, l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène.

II.1 Polluants de l'étude

Les trois polluants de notre étude sont : une substance pharmaceutique le paracétamol, et deux colorants, l'acide vert 25 (AG25) et le bleu de méthylène (BM). Le premier est de structure anthraquinonique, le deuxième est xanthénique. Ces trois polluants sont largement utilisés, ils proviennent respectivement des sociétés Sidal, Acros Organics et Merck.

a. Paracétamol (PCM)

le paracétamol (PCM), également connu sous le nom d'Acétaminophène, l'un des produits pharmaceutiques d'usage courant dans le monde entier en raison de son efficacité, c'est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) (Slamani et al., 2018). Il est largement utilisé comme analgésique pour soulager diverses douleurs et comme antipyrétique pour traiter la fièvre (Holm et al., 1995; Ikehata et al., 2006). Il est l'un des médicaments les plus fréquemment retrouvés dans les fleuves français, avec des concentrations de l'ordre de la centaine de ng.L^{-1} , mais jusqu'à $250 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans la Mer Méditerranéenne aux environs de Marseille (Coetsier, 2009). Sa présence a été détectée aussi dans les eaux recyclés (Hawker et al., 2011). Plusieurs auteurs ont signalé sa présence et ses effets toxiques sur les microorganismes dans les systèmes aquatiques (Antunes et al., 2013; López Zavala and Espinoza Estrada, 2016). La source majeure de la pollution des eaux de surface par le PCM provient des effluents de stations d'épuration (Thomas et Ternes, 1998).

b. Acide vert 25 (AG25)

Les colorants organiques sont des composés aromatiques complexes et toxiques, généralement utilisés pour teindre des textiles ou d'autres produits. Cependant, les effluents produits au cours des procédés de teinture sont caractérisés par une couleur et une toxicité intenses et ont un fort impact sur l'environnement.

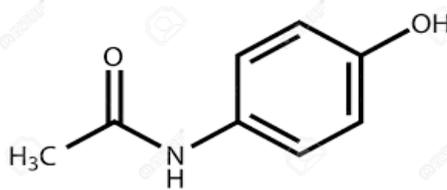
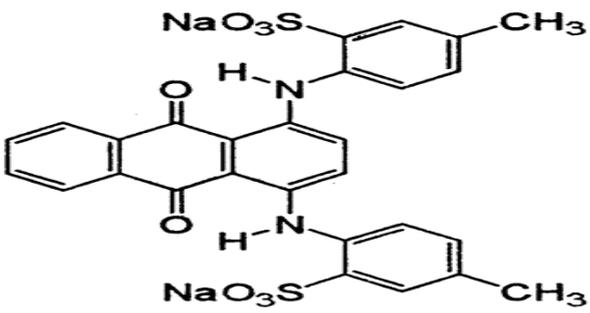
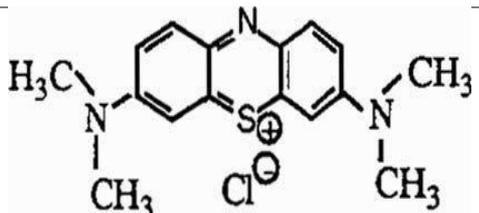
Le colorant acide vert 25 (AG25) est un colorant acide utilisé dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique. Il est retrouvé dans les effluents causant des problèmes environnementaux évidents (Ghezzar et al., 2007).

c. Bleu de méthylène (BM)

Le colorant BM est un colorant basique couramment utilisé dans l'industrie des textiles à savoir la teinture du coton et de la soie, dans la teinture du bois et surtout dans les décors (Liu et al., 2011; Sukumaran and Ramalingam, 2011; Uddin et al., 2009; Yong et al., 2011a). Il est largement utilisé dans la microbiologie, il colore certaines structures histologiques (Yong, L. et al., 2011). On peut l'utiliser aussi comme un antiseptique (Rafatullaha et al., 2010) en prévention contre plusieurs maladies

Les structures chimiques des trois polluants sont montrées dans le tableau II.1

Tableau II.1. Structures chimique des polluants.

Polluant	Structure chimique
PCM	
AG25	
BM	

Le tableau.II.2 regroupe quelques-unes des caractéristiques physicochimiques des composés organiques étudiés.

Tableau II.2. Quelques caractéristiques des polluants étudiés.

Substance organique	Paracétamol	Acide vert 25	Bleu de méthylène
Formule brute	C ₈ H ₉ NO ₂	C ₂₈ HN ₂ O ₈ S ₂ .2Na	C ₁₆ H ₁₈ C ₁ N ₃ S

Longueur d'onde maximale (nm)	245	643	665
Couleur	Blanc	Vert	Bleu
Masse molaire (g mol ⁻¹)	151,16 g.mol ⁻¹	622,27	319,86
Solubilité dans l'eau (g L ⁻¹)	14	28	50

II.2. Préparation des charbons actifs

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. Ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir des déchets de café afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux contaminées par les substances pharmaceutiques et les colorants.

a. Purification

Le marc de café a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. Cela nous a permis d'éliminer toutes les impuretés (poussière et substances hydrosolubles), ensuite nous l'avons séché dans une étuve de marque (Memmert) pendant 24h à 105°C avant de subir une activation. Le matériau obtenu (MC) a été tamisé et conservé dans des boîtes hermétiques dans un dessiccateur.

b. Activation

Notre biosorbant a été soumis à deux sortes d'activation, une activation thermique par carbonisation à différentes températures et une activation chimique par l'acide phosphorique H₃PO₄.

b.1. Activation thermique par carbonisation

L'activation thermique est une opération très simple à réaliser en laboratoire, et peut parfois avoir un effet très bénéfique sur la surface spécifique des adsorbants, pour cela, nous avons choisi de faire un traitement thermique par calcination à 200, 400 et 600°C avec exclusion d'air dans un four électrique (Carbolite) pendant 1 heure. Les produits obtenus ont été broyés et

tamisés dans un tamiseur pour obtenir à la fin des supports composés de particules dont le diamètre est inférieur à 0,45mm. Ces derniers ont été conservés dans un dessiccateur, prêts à être utilisés, on les a nommé le MCAT 200, MCAT 400, et MCAT 600. (Khalifaoui, 2012)

b.2. Activation chimique à l'acide phosphorique

La synthèse des charbons actifs à partir des déchets agro-alimentaires par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études. Le choix de l'activation chimique vient du fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et un coût d'activation moindre.

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été largement utilisé pour l'activation des charbons (Balogoun et al., 2015; Prahas et al., 2008). Pour cela, nous avons opté pour un traitement chimique par imprégnation dans une solution chimique de H_3PO_4 pendant 12h à 110°C, cette imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation des précurseurs

Le charbon activé thermo-chimiquement a été préparé comme suit :

2 g de marc de café avec 3g de H_3PO_4 et 30ml d'eau distillée, ce mélange a subi un traitement par ultrasons dans un bac à ultrasons de marque (WISECLEAN), pendant 1h en premier temps, puis il a été placé dans une étuve à 110°C pendant 12h (Xiaodong and feng, 2013).

Ce dernier a été lavé plusieurs fois jusqu'à ce que le pH du filtrat soit devenu neutre, il a été séché une deuxième fois à 105°C pendant une nuit puis calciné dans un four pendant 1h à 450°C.

Finalement, les charbons actifs ont été broyé tamisé pour obtenir une granulométrie fine < 0,45 mm, et stockés dans des récipients hermétiques placés dans un dessiccateur, on la nommé le MCAC.

II.3. Méthodes de caractérisation de la phase solide

L'emploi des adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés structurales, texturales et physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé, nous les avons analysés par différentes techniques présentées ci-dessous.

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les structures cristalline de nos adsorbants ont été confirmées par diffraction des rayons X. Les diffractions des rayons X (XRD) ont été effectuées sur un diffractomètre (RIGAKU MINI FLEX 600) utilisant le rayonnement $CuK\alpha$ ($\lambda \frac{1}{4} 1,540598 \text{ \AA}$). La plage de balayage a été

maintenue identique pour tous les échantillons (20 ¼ 0 W- 100 W) en utilisant une taille de pas de 0,01 W avec un temps d'échantillonnage de 10 s.

La DRX est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X (Brandly and Brown, 1980).

II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des adsorbants ont été analysés entre 400 cm⁻¹ et 4 000 cm⁻¹ sur spectrophotomètre IRTF de modèle (SHIMADZU FTIR 8000), piloté par un ordinateur avec une résolution de 2 cm⁻¹. Des pastilles des différents échantillons ont été préparées à partir d'un mélange de charbon (1% massique) et de KBr (99% massique), puis fixées sur un porte échantillon qui sera mis à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Cette technique FTIR est utilisé pour fournir des informations sur la structure chimique de nos adsorbants.

La technique spectroscopique IR est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques. Elle permet l'étude des fonctions de surface des charbons actifs (CA) par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface (Reffas, 2010).

II.3.3. Microscopie électronique à balayage MEB

Les morphologies des adsorbants ont été étudié par un microscope électronique à balayage (SEM, FEI INSPECTER F50) ce qui nous a donné une idée sur leurs structure poreuse.

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident. (TELEGANG CHEKEM, 2017)

Cette analyse permet l'observation de la morphologie de surface (répartition et reliefs) avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

Les surfaces des échantillons des charbons actifs préparés ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope (SEM, FEI INSPECT F50) en mode d'électrons rétrodiffusés, couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, Kevex sigma).

II.3.4. La spectroscopie X à dispersion d'énergie

La technique a permis de rechercher la présence et la teneur des éléments chimiques majeurs (C, K, Na, P...) présents à la surface des matériaux. En réalisant plusieurs analyses à des localisations différentes du matériau (Sajjadi et al., 2018).

II.3.5. Analyse par méthode Braunauer, Emmett et Teller (BET)

La technique d'adsorption désorption a permis d'obtenir les isothermes d'adsorption de N₂ et de déterminer les surfaces spécifiques, le volume et la distribution de la taille des pores sur les matériaux élaborés.

Les surfaces spécifiques ont été mesurées et calculées selon la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) en utilisant le (ASAP2020) avec N₂ comme adsorbat au 77 K appliquée aux pressions relatives correspondantes à l'adsorption de la monocouche d'azote. Pour la plupart des matériaux élaborés, ces pressions ont été comprises entre 0,01 et 0,2.

Les analyses ont été réalisées à -196 °C, le point d'ébullition de N₂. Au préalable, le dégazage de l'échantillon s'est fait sous vide à 300°C pendant 24 h, pour débarrasser la surface des échantillons de leurs impuretés.

Le volume microporeux (V_{micro}), la zone microporeuse (S_{micro}) Et la surface externe (S_{ext}) ont été déterminés à partir de la méthode du t-plot. Le volume total des pores (V_{total}) a été estimé à partir du volume de N₂ adsorbé à une pression relative $P / P_0 \frac{1}{4} = 0,96$.

L'équation de BET consiste à tracer l'isotherme du volume adsorbée de l'azote (cm³/g) en fonction de la pression relative.

II.3.6. Détermination du pH de point de charge nulle (pH pcz)

Le pH pcz (ou pH point de charge zéro ou nulle) correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Sa détermination est effectuée selon le protocole suivant :

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique. 0,15g de matériau est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation, le pH_{final} est mesuré. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ est le pH_{pcz}

du matériau. La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} et le pH_{pzc} dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels (Baccar et al., 2012). La surface est chargée positivement à des matériaux à pH < pH_{pzc} et négativement si pH > pH_{pzc} (Cardenas-Peña et al., 2012).

II.3.7. Indice d'iode

L'indice d'iode (iodine number) permet de mesurer le contenu des micropores d'un charbon actif. Selon cette méthode (Djidel, 2011), on met 10 ml d'une solution d'iode 0,1 N dans un erlenmyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

Ensuite on ajoute 0,05 g du charbon actif à un erlenmyer qui contient 15 ml d'une solution d'iode 0,1 N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10 ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon.

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité de l'adsorbant. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02 N (Kouadio et al., 2019). Sa mesure est réalisée sur la base de l'iodométrie qui est reliée au titrage de l'iode libéré selon la réaction chimique suivante :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



- **Préparation des solutions**

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans une quantité d'eau distillé la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium qui se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃, 5H₂O, de concentration

0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

• **Détermination de l'indice d'iode**

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque adsorbant, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (V / V) ;
- 2- Une solution d'iode 0,1 N ;
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150 °C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, en suite ajouter 10 ml de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 ml de la solution d'iode dans notre flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 ml du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 ml d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation (Eq II.2) suivante:

$$R = 0,001V \dots\dots\dots \text{(Eq II.1)}$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation (Eq II.3) suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \dots\dots\dots \text{(Eq II.2)}$$

Calculer l'indice d'iode par la relation (Eq II.4) suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V \times 27,92)] \times D}{m} \dots\dots\dots \text{(Eq II.3)}$$

II.3.8. Indice de bleu de méthylène

En raison de sa taille (1,43 x 0,1 x 0,40 nm³), le célèbre colorant cationique bleu de méthylène est couramment utilisé pour sonder le volume méso-poreux des charbons actifs par des expériences d'adsorption.

L'indice de Bleu de Méthylène (IBM) a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company (Ouedrhiri et al., 2018). Cette méthode dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène (BM) après un contact avec l'adsorbant de 30 minutes. L'IBM représente la quantité en mg/g adsorbée par l'adsorbant testé.

Cet indice donne une idée sur la surface disponible et l'adsorption de macromolécules ainsi que les surfaces correspondent aux méso et macro pores. La surface occupée par une molécule de BM est de 130 Å (Meenakshi et al., 2004).

Afin de connaître la concentration résiduelle dans l'étude IBM on utilise l'équation de la courbe d'étalonnage.

Le protocole de IBM a été suivi, l'expérience a été répétée trois fois, les concentrations résiduelles obtenues à chaque fois sont égales à zéro.

$$l'indice_{BM} (mg / g) = \frac{(C_i - C_f).V.1000}{m} \dots\dots\dots (Eq II.4)$$

Avec :

C_i : Concentration initiale ;

C_f : Concentration final ;

V : Volume de la solution à traiter (ml) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

• **Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène (BM)**

Le BM est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. La surface disponible au BM est calculée par l'équation (Eq II.6).

$$S_{BM} = \frac{b \times N \times S}{M_m} \dots\dots\dots (Eq II.5)$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique disponible au BM (m²/g) ;

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

N : nombre d'Avogadro (6,023 10²³) ;

S : surface occupée par une molécule de BM (119Å²) ;

M_m : masse molaire du BM (319,86 g/mol).

II.4. Suivi analytique des solutions de polluants

L'étude de l'adsorption a été effectuée par spectrophotométrie UV-visible en fonction du pH, la concentration du polluant, le temps de contact, la dose de l'adsorbant et la température.

II.4.1. Spectroscopie UV-Visible

L'évolution de la dégradation des polluants a été suivie par un spectrophotomètre de marque OPTIZEN 3220U.

. Les calculs de concentration qui découlent de la loi de Beer-Lambert (Eq II.6) ont. L'UV/Visible est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (185-400 nm), visible (400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1100 nm).

II.4.2. Loi de Beer Lambert

La loi de Beer Lambert quand une radiation monochromatique traverse une solution diluée dans laquelle les espèces absorbantes ne sont pas impliquées dans un équilibre dépendant de la concentration.

La loi de Beer Lambert est donnée par la formule suivante :

$$A = -\log T = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C \quad \dots\dots\dots \quad \text{(Eq II.6)}$$

Où : T : transmittance de la solution (sans unité) ;

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité) ;

ε : coefficient d'extinction molaire en (L mol⁻¹ cm⁻¹). Il dépend de la longueur d'onde, et de la nature chimique de l'entité à analyser et de la température ;

l : longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm) ;

C : concentration molaire de la solution (mol L⁻¹).

II.4.3. Courbes d'étalonnages des composés étudiés

Pour calculer la concentration des polluants après adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (absorbance) à partir de solution de concentration connue du composé à doser obtenues par des dilutions successives.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage (A = f (C)) nous déduisons sa concentration.

➤ Courbe d'étalonnage du Paracétamol

Tableau II.3. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du paracétamol $\lambda_{\max}=145$ nm

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Concentration (mg/L)	0	2,5	3,125	6,5	12,5	25
Absorbance	0	0,153	0,167	0,322	0,688	1,312

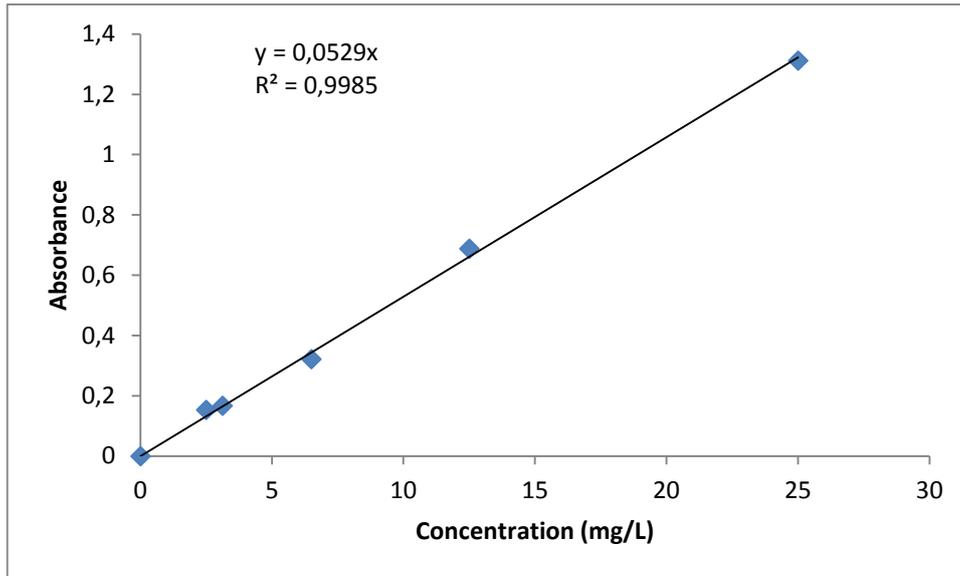


Figure II. 1: Courbe d'étalonnage du Paracétamol.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du Paracétamol est : $A=0,052C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9985$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

➤ **Courbes d'étalonnages de l'acide vert 25 (AG25)**

Tableau II.4. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage de l'AG25, $\lambda_{max} = 643 \text{ nm}$

C (mg/L)	0	20	40	60	80	100
Absorbance	0	0,211	0,435	0,672	0,857	1,061

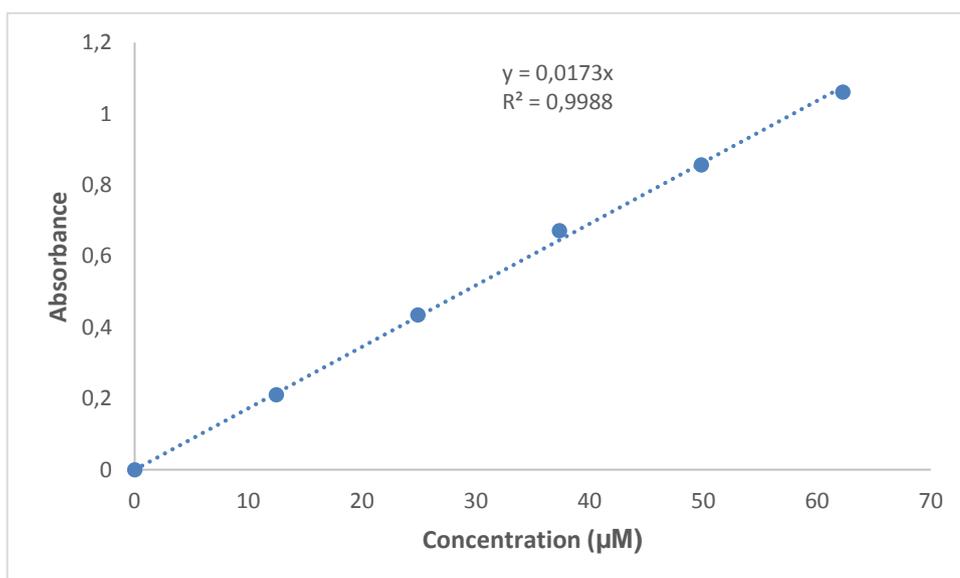


Figure II.2: Courbe d'étalonnage de l'AG25 $\lambda_{max} = 643 \text{ nm}$

La régression linéaire a donné $A = 0,0173C$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.9988$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues (Slamani et al. 2018).

➤ **Courbes d'étalonnages du Bleu de Méthylène**

Tableau II. 5: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène BM. $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$.

C (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6
Absorbance	0	0,118	0,22	0,335	0,455	0,6	0,714

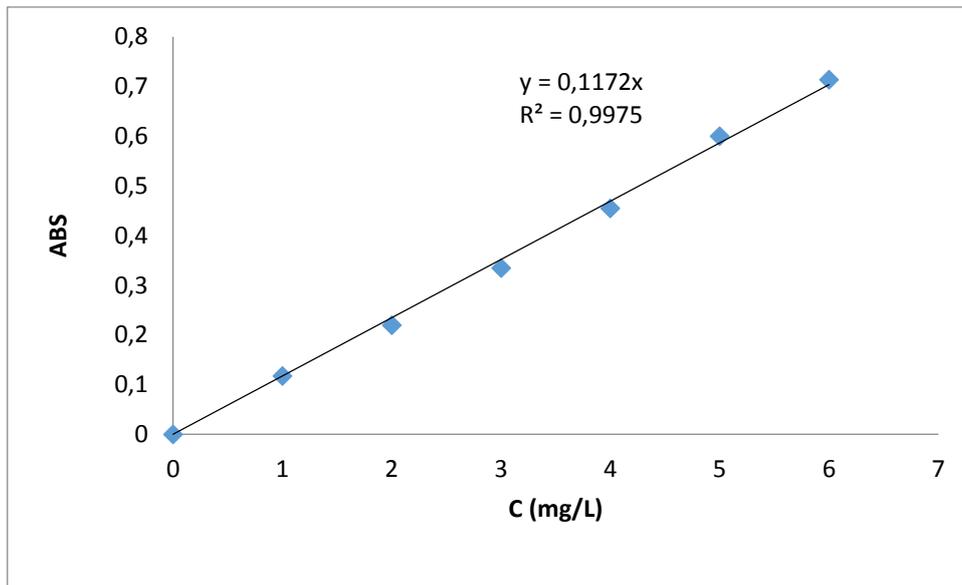


Figure II. 3: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène $\lambda_{max}=665 \text{ nm}$.

La régression linéaire a donné $A = 0,1172C$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.9975$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

II.5. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est une cellule de réaction en mode réacteur batch en système fermé. La réaction se déroule entre des grains d'adsorbant dispersé dans la solution et les molécules de polluant à éliminer. La différence de concentration entre l'entrée et la sortie du réacteur dans un temps Δt donne le taux d'élimination du polluant selon l'équation (Eq II.7) :

$$Ads \% = \frac{Abs_0^\lambda - Abs_t^\lambda}{Abs_0^\lambda} \dots\dots\dots (Eq II.7)$$

Où : Ads (%) : le taux d'élimination du polluant ;

Abs_0 : Absorbance mesurée à une longueur d'onde λ à l'instant $t=0$ (échantillon non traité) ;
 Abs_t : Absorbance mesurée à une longueur d'onde λ à l'instant t (échantillons traités pendant un temps t).

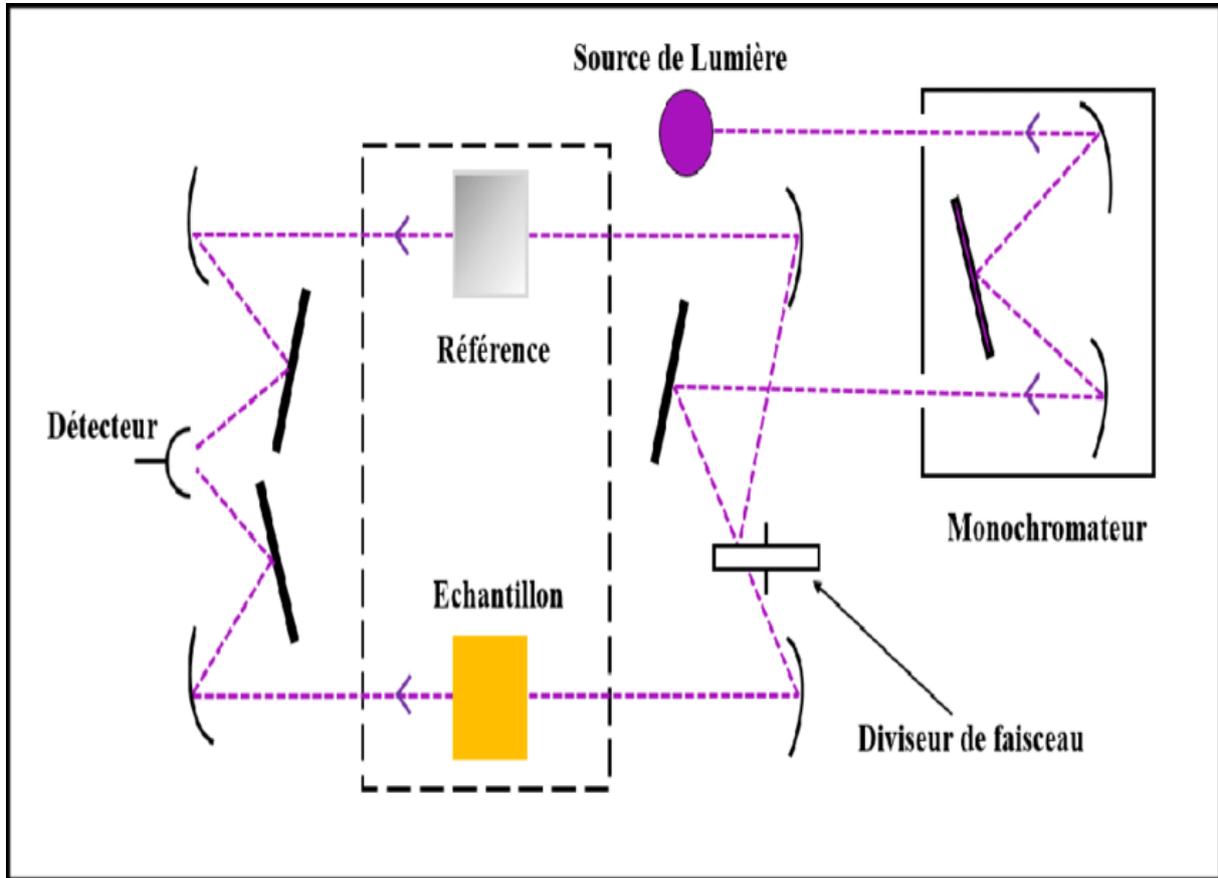


Figure II.4. Modules d'un spectrophotomètre UV-visible (Belhaine, 2017)

Chapitre III :
Caractérisation des
biosorbants.

Dans notre étude nous avons choisi de valoriser le marc de café en vue de l'élimination des polluants organiques qui sont : le Paracétamol (PCM), le Bleu de méthylène (BM), et Acide vert 25 (AG25).

En vue de mieux comprendre les différentes interactions mises en jeu ainsi que les différents mécanismes qui ont lieu lors de l'adsorption des polluants sur ces biosorbants, différentes analyses ont été effectuées. Ces différentes techniques d'analyse des matériaux préparés ont permis à chaque niveau de caractérisation d'obtenir des résultats sur l'analyse structurale, l'analyse de la chimie de surface et l'analyse thermique.

III.1. Propriétés structurale et texturale

III.1.1. Analyse par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Les isothermes adsorption-désorption par N₂ des trois échantillons de matériaux (MC, MCAT et MCAC) sont montrés dans la figure III.1. Les trois isothermes ainsi présentés montrent une synergie structurale entre les micropores et les mésopores. La distribution des tailles des pores des trois échantillons est donnée par la figure III.2 pour voir l'effet des traitements chimique et thermique sur le marc de café MC.

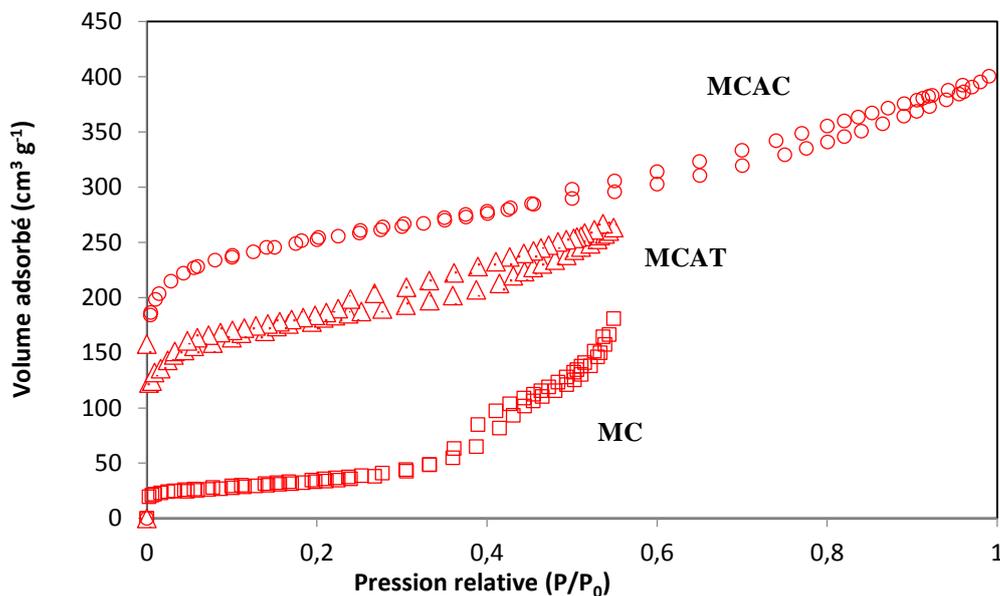


Figure III.1. Isothermes d'adsorption de N₂ pour les trois matériaux.

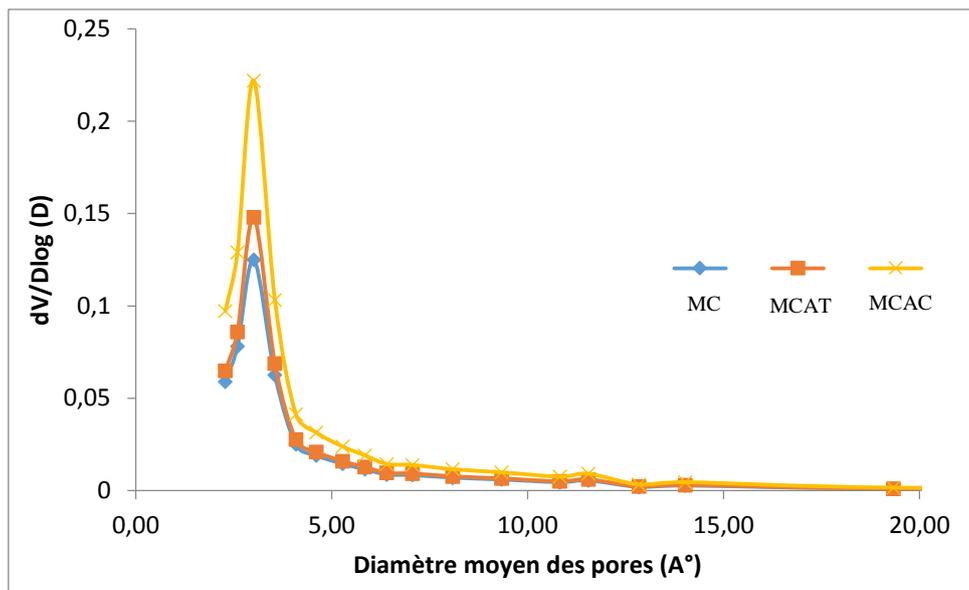


Figure III.2. Distribution de la taille et du volume des pores des trois matériaux

Les isothermes d'adsorption-désorption à l'aide de N_2 selon la méthode BET pour les trois matériaux (MC, MCAT et MCAC) sont représentées dans la Figure III.1. Ils montrent une synergie structurelle entre les micropores et les mésopores. La distribution des tailles de pores calculée par le procédé de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) (Tong et al, 1992) pour les trois échantillons est représentée sur la Figure III.2. Le volume des pores, le volume des micropores et des mésopores sont fournis au tableau III.1. La prédominance des méso pores dans les trois adsorbants est observée. Comme le montre le tableau III.1.

Les résultats montrent que la surface spécifique varie de $102,2$ à $648,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les matériaux traités thermiquement et à $888,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour ceux traités chimiquement. Ainsi, ces deux traitements ont conduit à une augmentation de la surface spécifique de 6,4 et 8,7 fois respectivement. Ce résultat encourage l'utilisation de ces matériaux comme biosorbants pour éliminer les composés organiques réfractaires tels que les produits pharmaceutiques (Tamai et al., 2009).

Une augmentation significative du volume de la porosité dans ses deux formes est observée. Le volume général des pores a été multiplié par 4,53 et 4,76 pour les traitements thermiques et chimiques, respectivement. Les impuretés existantes dans les pores réduisent leurs volumes, et probablement, ils ont été éliminés par la haute température durant le traitement thermique et par l'acide phosphorique pendant le traitement chimique qui a tendance à libérer des protons, qui diffusent par la surface de l'adsorbant provoquant le nettoyage des pores (Belhaine et al., 2016). D'après les résultats trouvés, nous remarquons que notre matériau brute MC est un matériau à porosité très faible, mais qui a été amélioré en lui faisant subir un traitement thermique et un

traitement chimique, qui a sûrement mené à une dégradation partielle ou totale de la matrice de la cellulose, et la lignine, ce qui a causé la diminution de sa cristallinité, et l'augmentation de la porosité par la suite. (L. Ballesteros et al, 2014)

Ces résultats soulignent l'importance primordiale de la température d'activation pour agrandir les pores, qui, combinée avec une certaine quantité d'agent actif, a permis également le développement d'une importante structure méso-poreuse qui peut représenter jusqu'à 79% du volume total des pores du MCAT et 92% pour le MCAC. En dépit des différences dans la proportion des volumes micro et méso-poreux, on peut conclure que les méthodologies adoptées ont permis la production d'échantillons avec un développement de haute porosité. (Galhetas et al, 2014)

Selon Galhetas et al. la molécule de paracétamol à 1,58 nm de longueur, 0,75 nm de largeur et 0,66 nm d'épaisseur. Et dans ce même sens, ils ont observé que les adsorbants avec une forte proportion de petits micropores étaient moins efficaces que les adsorbants qui contenaient plus de micropores de plus grandes tailles et des mésopores. Ainsi aucun matériau microporeux ne pourrait adsorber cette molécule (Galhetas et al., 2014). Compte tenu de ces dernières et des résultats obtenus, on peut conclure que le MCAT et MCAC présentent des caractéristiques qui peuvent être favorables à l'adsorption du PCM. (Quesada et al., 2019).

La surface spécifique, le volume des pores, le volume des micropores et des mésopores sont mentionnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Surfaces spécifiques et volumes poreux des trois matériaux mesurés par BET.

Adsorbent	Surface spécifique (m ² . g ⁻¹)	Volume spécifique total des pores (cm ³ . g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{méso} (cm ³ g ⁻¹)
MC	102,2	0,412	0,124	0,288
MCAT	648,6	1,451	0,147	1,304
MCAC	888,1	1,741	0,371	1,370

Les modifications observées au niveau de la structure du matériau brut sont vraisemblablement dus à la forte acidité de H₃PO₄ dont la libération des protons reste hypothétique et fortement dépendante de la nature chimique du milieu accepteur. Dans le cas du MC, la surface attire les ions hydroniums dans le cadre d'un échange de protons, réactions acide/base, et/ou d'un échange d'électrons, réactions d'oxydation/réduction. Le couple H₃PO₄/MC s'échangera des protons et/ou des électrons en faveur de l'émergence d'une surface d'adsorption et de porosité plus grandes.

Pour l'activation thermique, le flux de chaleur agit comme oxydant fort de la matière organique présente sur la surface et dans le volume interstitiel du matériau initial. Ceci permettra la libération de plus d'espace à la surface et à l'intérieur des pores. Cette action demeure plus au moins semblable à l'effet oxydant et acidifiant de H_3PO_4 mais limité par l'hétérogénéité du traitement thermique vis-à-vis d'un milieu dispersé (Reffas, 2010). D'un point de vue pratique, ceci est visible dans l'écart, peu significatif mais existant, entre les taux d'augmentation des propriétés adsorptives obtenues chimiquement et thermiquement.

Suárez-García et al ont suggéré pour d'autres précurseurs lignocellulosiques, l'acide phosphorique joue sur le développement de la porosité (Suárez-García et al., 2001). Et Jagtoyen et Derbyshire ont donné une explication au processus d'activation, en proposant que H_3PO_4 réagit à l'intérieur de la structure interne de la cellulose pour produire une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume de pore (volume poreux) et donc à une expansion du volume global (Jagtoyen and Derbyshire, 1998) .

III.1.2. Analyse par spectroscopie infra rouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est souvent utilisée pour caractériser les substrats. C'est une technique simple non destructive et indispensable pour l'identification des constituants des charbons actifs, elle permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatiques...

Les spectres d'analyse par infra-rouge du matériau brute et des charbons actifs préparés sont représentés sur la figure ci-après.

a. Identification du spectre

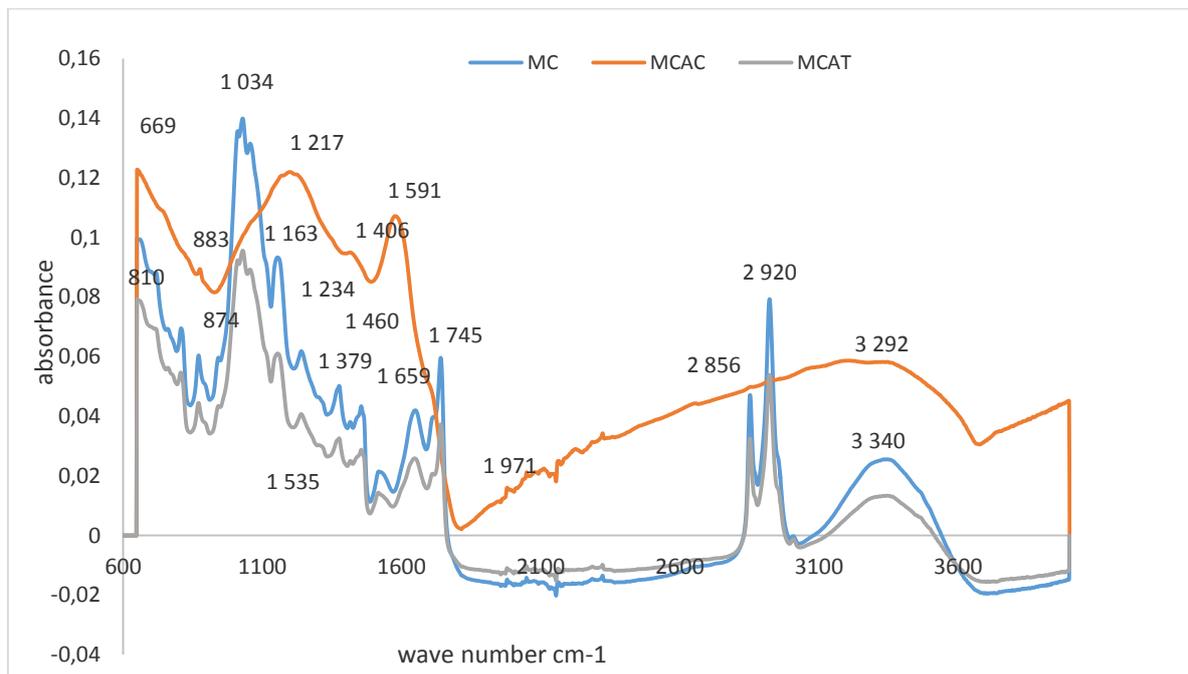


Figure III. 3: Spectre infrarouge des adsorbants MC, MCAT, et MCAC.

Les spectres infrarouges des échantillons de déchets bruts et traités sont présentés sur la figure III.3.

Les spectres correspondants au MC et MCAT montrent une similitude par rapport aux types de fonctions, la seule différence réside dans l'intensité des pics. Les bandes sur les spectres du matériau brut et celui traité thermiquement, correspondent à différents groupements fonctionnels tels que : les hydroxyles, les phénols, les oléfines, les esters et les éthers. Contrairement au matériau traité chimiquement MCAC dont le spectre révèle la disparition de plusieurs pics (à 3340, 2920, 2856, 1745, 1659, 1535, 1460, 1234, 1163, 1034, 810) ce qui indique que beaucoup de matières organiques ont été éliminées, il semble alors que l'échantillon a été correctement préparé, et que la surface a bien été modifiée (Xiaodong and feng, 2013).

L'analyse FTIR a révélé que nos adsorbants ont des bandes d'absorption typiques a des matériaux ligno-cellulosiques. La large bande dans la gamme ($3000-4000\text{cm}^{-1}$) dans tous les échantillons est attribué aux vibrations d'étirement, caractéristique de la fonction hydroxyle (O-H) tels que des phénols et des alcools (Duranoğlu and Beker, 2012), appartenant à la Structure de cellulose, qui est le composant principal des matériaux lignocellulosiques. (Pereira, Veloso, et al. 2014).

Les bandes ($2850-2950\text{cm}^{-1}$) sont attribuées aux vibrations d'élongation CH aliphatique asymétrique et symétrique. (Lessa et al, 2018). Tandis que les bandes centrées à 1745, 1659, et

1535 cm^{-1} sont associés au groupe carbonyle C = O étirage de l'hémicellulose et chlorogénique acides et d'étirement vibration de liaisons CN de la caféine. (L. Ballesteros et al, 2014)

La bande entre 1360-1381 cm^{-1} peut être attribuée aux CH aromatiques et des structures de carbonate carboxyle. (Bohli et al, 2015)

Les bandes 1234, 1217, et 1163 cm^{-1} sont attribués aux liaisons COC de la lignine.

Et Finalement, les bandes de vibration inférieures à 900 cm^{-1} peuvent être lié au noyau aromatique, une liaison CH avec différents degrés de substitution. (Köseoğlu and Akmil-Başar, 2015).

III.1.3. La Diffraction des Rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X des trois échantillons sont présentés sur la figure 3, Le motif de diffraction DRX a été étudié dans la plage 2 comprise entre 0 et 80°.

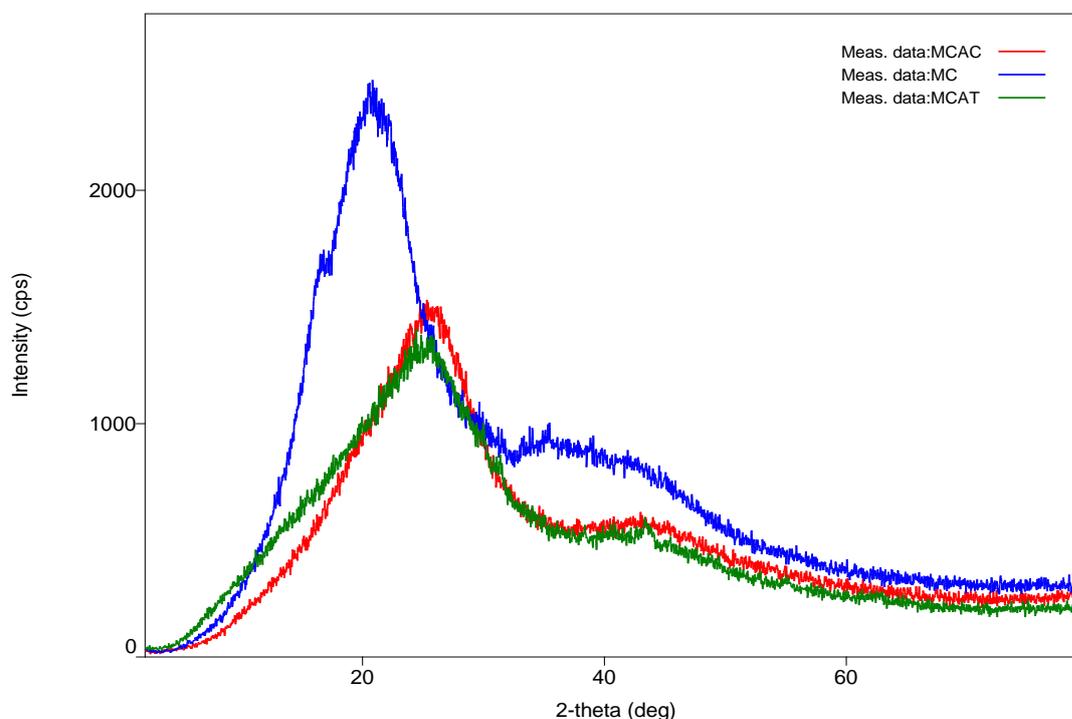


Figure III. 4:Analyse par DRX pour : MC, MCAT et MCAC.

Aucun pic n'a été trouvé dans la DRX aux petits angles de la gamme pour tous les échantillons. Un pic large et très fort pour tous les échantillons est observé dans la gamme de 20° et 35° sont attribués au désordre graphitique (Ioannidou et al., 2010) et à la présence de cellulose native (Ofomaja, 2008). Un petit et large pic a également été observé entre 35° et 50° qui pourraient être attribué à la structure d'empilement de couches de carbone aromatiques (Sakintuna and Yürüm, 2006).

Des études ont été réalisées sur le marc de café et la peau de pomelo, les mêmes pics ont été observés pour les deux adsorbants à 26° et 43°, ils ont expliqué que cela pourrait être attribué au désordre graphitique, la Différence des modèles de pics indique l'existence de différentes structures des pores (Xiaodong and feng, 2013).

Un autre charbon actif préparé à partir des déchets de pistache a donné les mêmes pics à 26° et 43°, qui correspondent au plan graphitique et plan graphitique désordonné respectivement.

les résultats démontrent que l'activation chimique des déchets de bois de pistache à l'aide du NH_4NO_3 a généré des pores hautement ordonnés avec plus de cristallinité de graphite causée par un graphite très aligné le long des parois des pores, qui vraisemblablement résulte de l'effet synergique des propriétés explosives des NH_4NO_3 et la pyrolyse de l'échantillon de carbone à haute température. (Sajjadi et al, 2018).

Les mêmes pics ont été observés à 24° et 42° pour un autre charbon préparé à partir du zeste de jacquier qui indique une régularité croissante de la structure cristalline qui conduit à un meilleur alignement de la couche. (Prahas et al, 2008)

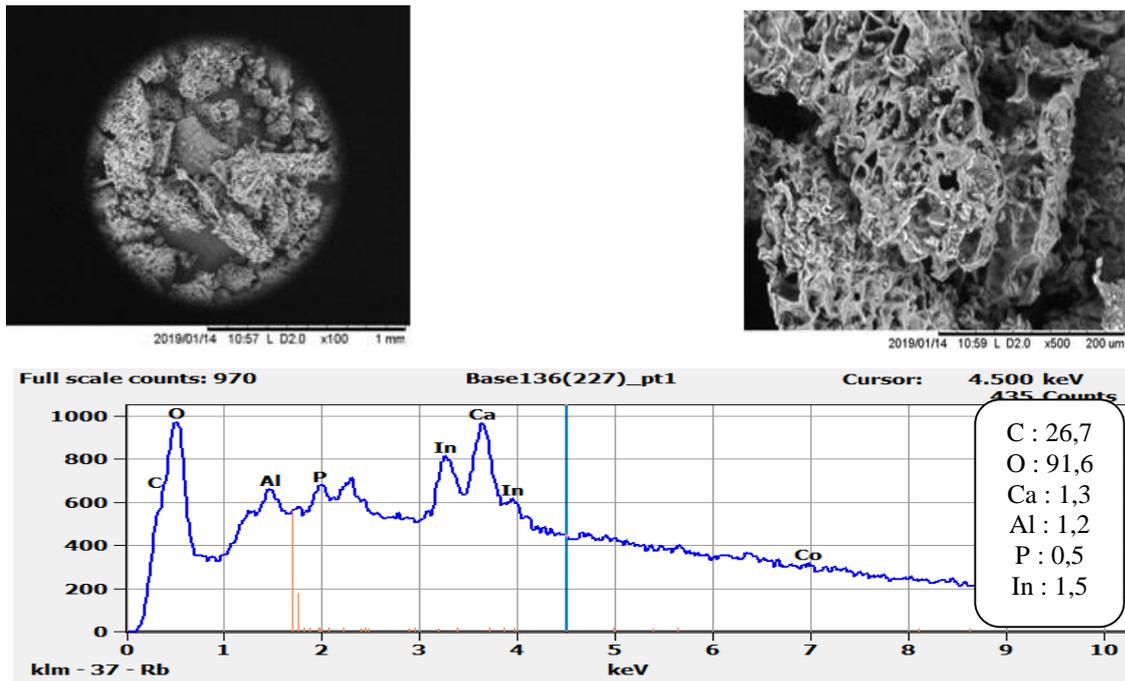
Une étude très intéressante a été réalisée sur les propriétés chimiques et structurales du marc de café, le même spectre DRX a été obtenu, et il a été comparé à celui de la cellulose, ils ont conclu alors que le marc de café est un matériau ligno-cellulosiques riche en sucre, et composé de niveaux élevés de fibres alimentaires insolubles et solubles, le spectre de cellulose utilisé comme référence, indique l'existence de zones cristallines dans la structure du marc de café. (L. F. Ballesteros et al, 2014).

III.1.4. Microscope électronique à balayage (MEB/EDX)

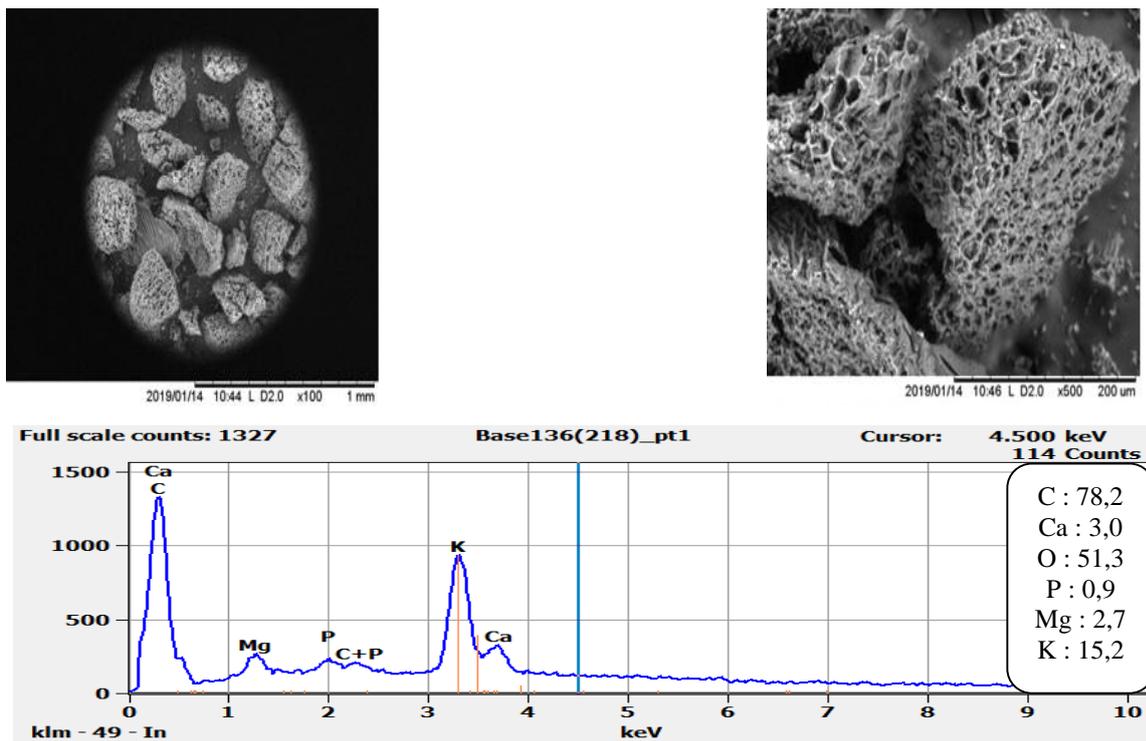
Les surfaces des échantillons des biosorbants ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).

La figure III.5 représente l'analyse par microscopie électronique à balayage pour les trois charbons actifs a.MC, b. MCAC et c. MCAT).

a.



b.



c.

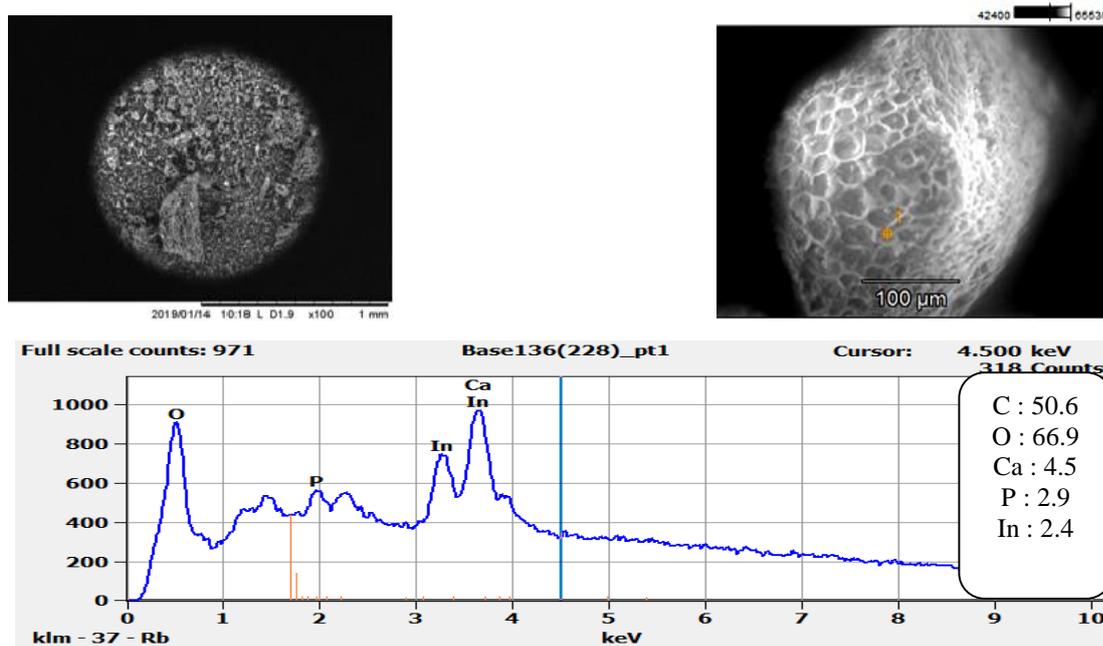


Figure III. 5. Clichés de MEB et analyses EDX pour : (A) MC, (B) MCAT, (C) MCAC.

Les observations au microscope électronique à balayage montrent que quelque soit le charbon étudié, on observe une porosité très développée sur toute la surface des biosorbants avec une certaine hétérogénéité. Ils sont caractérisés par une structure en nid d'abeilles (Jang et al, 2015; Kouadio et al, 2019).

Le MCAC a une structure très irrégulière et plus poreuse avec une plus grande profondeur des pores que le MC et le MCAT causé par la destruction des structures fibreuses, cela est évident puisque le but majeur de l'activation chimique est d'éliminer la matière organique et détruire les liens entre les groupements fonctionnels (Belhaine, 2017; Quesada et al., 2019), ce qui confirme la valeur élevée de S_{BET} ($888.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) obtenue et l'importante capacité d'adsorption de cet échantillon.

On peut remarquer aussi, l'existence de macrofractures et la présence d'une multitude de fines particules attachées aux charbons actifs, elles peuvent être attribuées à des impuretés acquises lors de la préparation mais aussi une réminiscence de l'origine végétale du charbon.

Les images révèlent aussi que la surface de nos adsorbants n'est pas lisse, mais rugueuse avec des cavités de différentes tailles. Les cavités peuvent être caractérisées comme des canaux sur la surface des matières premières non traitées du café, utile pour l'adsorption des polluants (Leng Chew and Husni, 2017).

Supaporn Rattanapan & al, ont démontré dans leur étude que les charbons activés à partir du marc de café présentent une porosité prononcée autour de la surface (Rattanapan et al, 2017).

Quesada et al, ont travaillé sur des biosorbants préparés à partir des graines d'une plante appelé *Moringa oleifera* Lam, l'étude des caractéristiques morphologiques des biosorbants après le traitement thermique et chimique, a montré l'existence des structures poreuses et fibreuses, avec de plus grandes profondeurs de pores causées par la destruction des structures fibreuses. Cette situation devrait puisque le but des modifications du précurseur est d'éliminer la matière organique de la surface, et détruire les liens entre les groupements fonctionnels et la surface, ce qui peut assurer un meilleur développement des pores (Quesada et al, 2019).

Les spectres EDX montrent la présence principale du carbone (C), et de l'oxygène (O), mais aussi de quelques hétéroatomes comme : le magnésium Mg, le potassium K, le calcium Ca, le phosphore P, l'Indium In, et l'aluminium Al...

L'analyse EDX du marc de café montrée sur la figure III.4 , indique que les trois biosorbants contiennent principalement du carbone et de l'oxygène mais avec des pourcentages différents, la teneur en carbone augmente, et la teneur en oxygène diminue après avoir activé chimiquement et thermiquement. Ceci est justifié par l'oxydation des éléments élémentaires du déchet brut en éléments plus stables thermodynamiquement.

La présence de l'élément phosphore ne peut pas être expliquée par le résidu de lavage de H_3PO_4 puisque il est déjà présent dans les trois biosorbants, mais il est due probablement aux atomes de phosphore liés à la surface de l'oxygène, ou aux atomes de carbone en raison de la réaction de l'acide phosphorique avec ces éléments durant l'activation.

III.1.5. Indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des adsorbants. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire. Les indices d'iode des trois échantillons, brut et activés, sont reportés sur le tableau III.2.

Tableau III.2. valeurs de l'indice diode des biosorbants MC, MCAT, MCAC.

Type de charbon	MC	MCAT	MCAC
Indice d'iode ($mg.g^{-1}$)	889	912	940

Les valeurs de l'indice d'iode des différents biosorbants préparés sont montrés dans le tableau III.2.

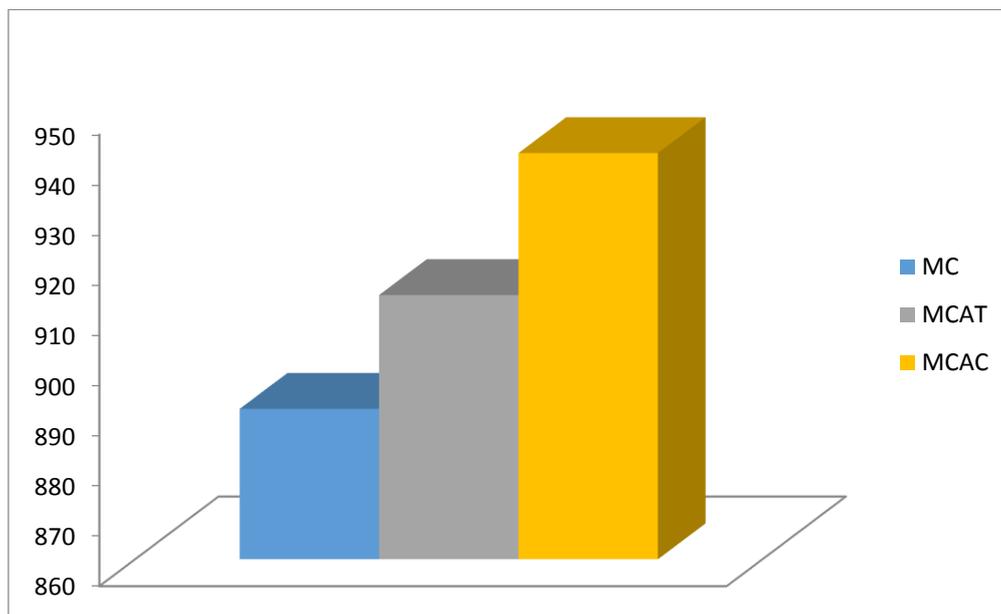


Figure III. 6. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés.

La figure III.6 représente les valeurs de l'indice d'iode pour les trois biosorbants.

Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé est de 940 mg/g, il a été obtenu pour le marc de café activé chimiquement par l'acide phosphorique MCAC. Les valeurs de 889 et 912 mg/g ont été obtenus pour le MC, et MCAT respectivement, cela montre que nous avons obtenu un matériau d'une microporosité importante (Bestani et al., 2008), les résultats obtenues sont inférieurs à 950 mg/g, cela prouve que les biosorbants sont de qualité poreuse micro et mésopore (Douara, Nadia, 2015).

III.1.6. Indice de bleu de méthylène (IBM)

L'IBM est le nombre de milligrammes du BM adsorbé par un gramme d'adsorbant lorsque la concentration à l'équilibre du BM est égale à 100 mg/L dans un temps de 30 minutes. L'IBM donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants macro et mésoporeux et le piégeage des grosse molécules.

Tableau III.3. Surface disponible au BM pour : MC, MCAT et MCAC.

Type d'adsorbant	MC	MCAT	MCAC
Indice BM (m ² /g)	749	867	926

Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène sont de 749, 867 et 926m²/g respectivement pour le MC, le MCAT et celui du MCAC. Ce résultat est en accord avec les conclusions tirées à

partir de l'analyse par BET.

III.1.7. pH Point de Charge Zéro (PZC)

Le PZC est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PZC} de la surface de l'adsorbant utilisé.

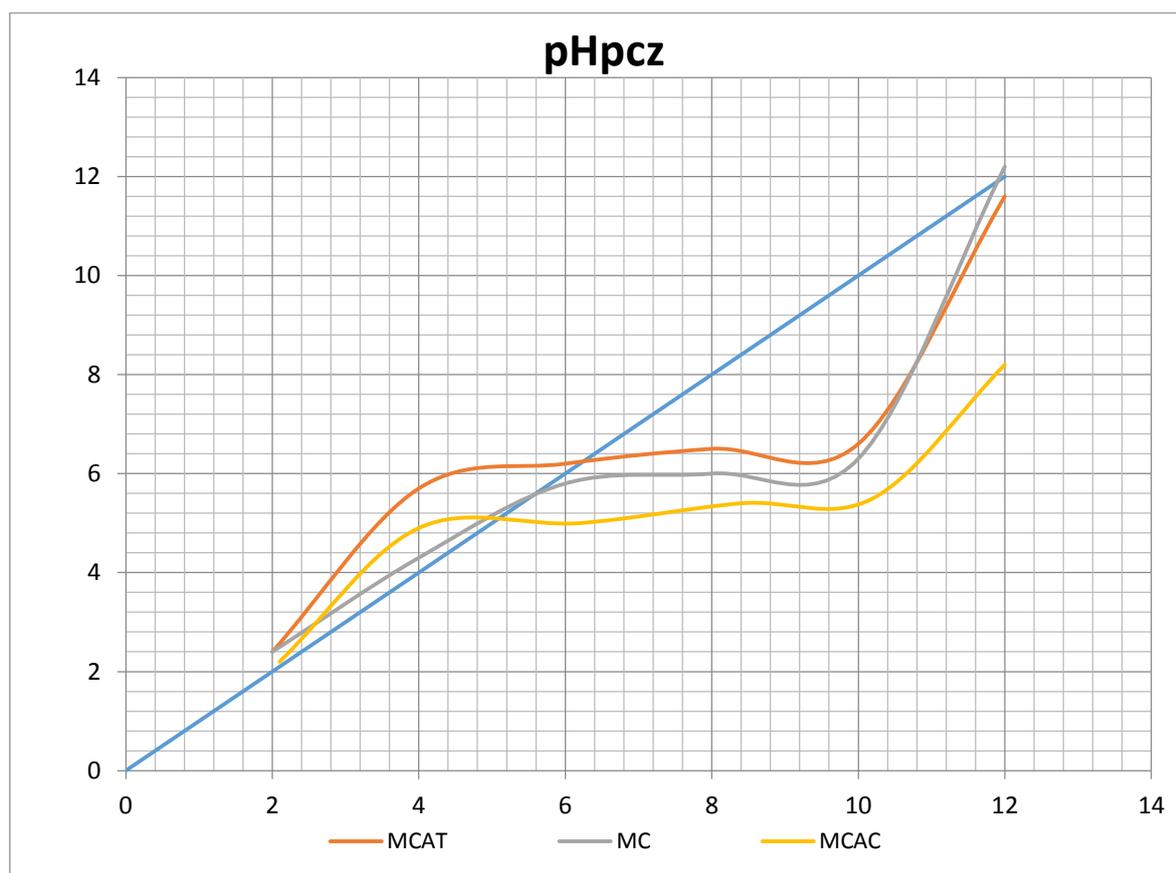


Figure III. 7.pH final en fonction du pH initial pour la détermination du pH_{PZC} de : MC, MCAT, MCAC.

Les valeurs de pH_{PZC} relatives aux biosorbants MC, MCAT, et MCAC sont présentés sur le tableau III.4.

Tableau III.4. Les pH_{PZC} pour : MC, MCAT et MCAC.

Adsorbants	pH_{PZC}
MC	5,6
MCAT	6,2
MCAC	5

D'après la figure III.7 nous constatons l'intersection de courbe qui correspond aux valeurs du pH_{PZC} des différents biosorbants, qui sont montrés dans le tableau III.4, et qui indiquent que les biosorbants étudiés sont de caractère acide ($pH_{PZC} < 7$).

Pour des valeurs de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, la surface du charbon est chargée positivement (pour favoriser l'adsorption de composés anioniques) ; pour des valeurs de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, la surface du charbon est chargée négativement (pour favoriser l'adsorption de composés cationiques). En résumé, les valeurs de pH_{PZC} obtenus nous indiquent si l'adsorption est favorisée ou pas : si le polluant à éliminer est chargé positivement, à pH du soluté inférieur au pH_{PZC} , il y a répulsion, ce qui se traduira logiquement par une diminution de la capacité d'adsorption. Par contre à un pH de solution supérieur au pH_{PCZ} , il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption (Guedidi, 2015).

Conclusion

Dans ce travail, nous avons utilisé un déchet agroalimentaire qui est le marc de café, qui a été valorisé par deux procédés, l'un thermique à 400°C , et l'autre chimique par l'acide phosphorique H_3PO_4 à $T = 450^{\circ}\text{C}$

Les propriétés des trois matériaux finaux, déchets brut et valorisés, ont été mises en évidence par des méthodes d'analyses spécifiques aux matériaux adsorbants tels que : BET, MEB-EDX, DRX, IRTF, indice d'iode et de bleu de méthylène, et pH_{pcz} . Ces méthodes ont confirmé que l'activation thermique et chimique améliore les propriétés de surface et de porosité des matériaux. Les caractérisations chimiques de ces derniers ont révélé la disponibilité des micropores et des mésopores.

Chapitre IV

Application des charbons actifs sur les
polluants : test d'adsorption.

Introduction

Sur la base des analyses structurale, thermique et morphologique présentées dans le chapitre III, les matériaux obtenus (MC, MCAT, MCAC) peuvent présenter des propriétés adsorptives très intéressantes. Pour confirmer cela, des travaux ont été menés au laboratoire afin de répondre à cette question. Les expériences en mode batch ont été réalisées à l'obscurité afin d'éliminer toute intervention du milieu extérieur, particulièrement chaleur, matière et lumière. Ces travaux ont porté sur l'élimination d'une substance pharmaceutique et de deux colorants connus et largement utilisés en l'occurrence : le paracétamol (PCM), le bleu de méthylène (BM) et l'acide vert 25 (AG25). La préparation et la caractérisation des charbons actifs (MC, MCAT, MCAC) correspondants à ces polluants ont été abordées aux chapitres II et III.

L'étude de la cinétique et des isothermes de sorption du PCM, BM, et l'AG25 a été réalisée en système simple et en mode discontinu en présence des matériaux élaborés. L'influence de plusieurs paramètres sur les taux d'éliminations a été examinée, comme : l'effet du temps de contact, la dose de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale de soluté et l'effet de la température. Ce chapitre présente aussi les différents modèles mathématiques utilisées pour l'évaluation des données et résultats de sorption obtenus.

IV.1. Détermination des temps d'équilibre

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL de chaque solution de concentration connues, choisie arbitrairement pour les trois polluants (PCM=200 ppm, BM=100 ppm, AG25=80 μ M) ont été mélangée avec 0,2 g de chacun des adsorbants à température constante. L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant de 5 à 180 min. La séparation est effectuée par centrifugation (centrifugeuse CENTURION SCIENTIFIC- LTD) pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles des polluants ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS.

La figure IV.1 résume les résultats de l'élimination de ces colorants en fonction du temps de contact pour les trois matériaux : brut (MC), traité thermiquement (MCAT) et traité chimiquement (MCAC).

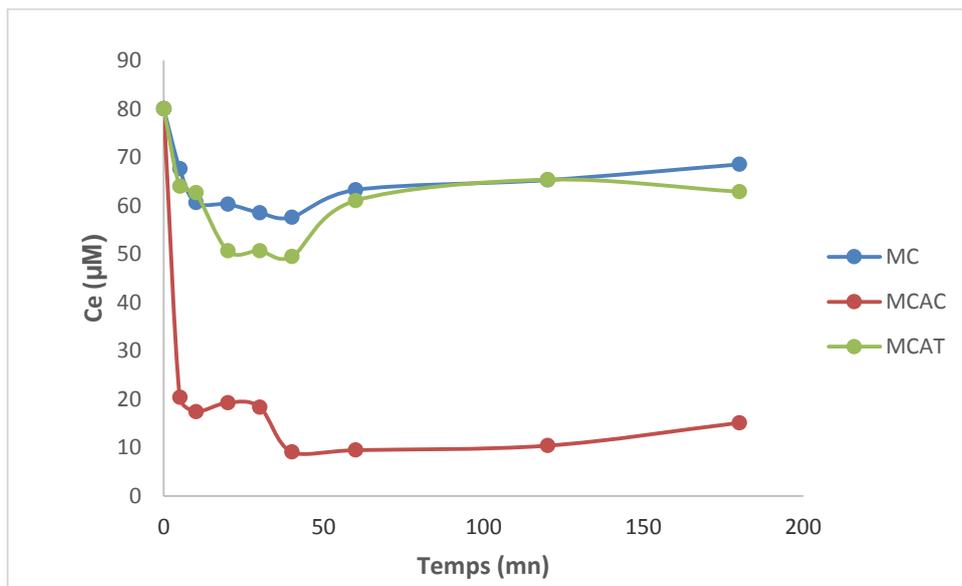
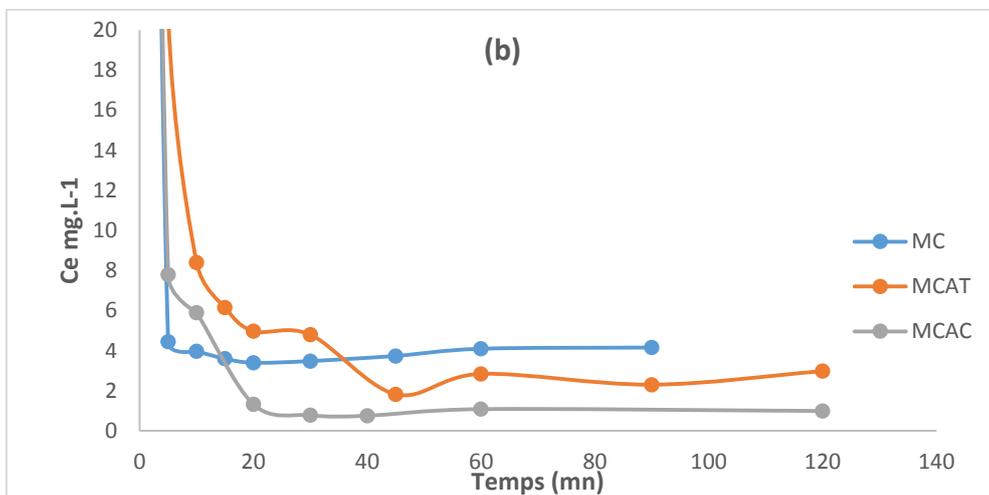
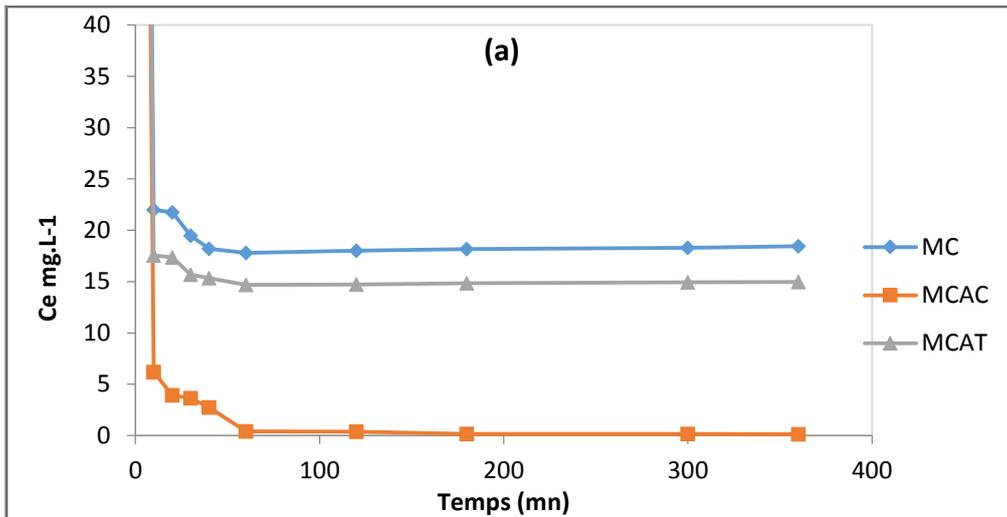


Figure IV.1. Elimination des polluants en fonction du temps de contact avec les trois matériaux :(a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

On constate d'après la figure IV.1 que le taux d'élimination des polluants par les adsorbants augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation à partir de 60 min pour le PCM, 20 min pour le BM, et 40 min pour l'AG25 au-delà du palier, les concentrations restent constantes. Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour les temps de contact adsorbant/adsorbant cités précédemment, temps supposé suffisant pour ce système.

Les profils obtenus expérimentalement sont identiques et montrent la présence de deux phases cinétiques successives. Une première étape relativement très rapide (phase 1) dans un intervalle de temps bien défini $[0, t_{eq}]$ donnant lieu à une concentration résiduelle C_{eq} dite concentration d'équilibre ; suivie d'une autre étape lente de saturation (phase 2) qui se stabilise autour de la même valeur de concentration (Liu and Liu, 2008). Nous pouvons noter que plus de la totalité de la capacité d'adsorption, de chaque adsorbant est atteinte après les premières minutes d'agitation. Le reste est atteint plus lentement. Selon plusieurs auteurs (Ahmad and Rahman, 2011; Bulut and Aydın, 2006), l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbant à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant. .

L'efficacité du traitement suit la séquence suivante : $MCAC > MCAT > MC$. Chaque système adsorbant-adsorbant étudié présente les caractéristiques regroupées dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1. Caractéristiques de l'équilibre cinétique des 3 systèmes étudiés

	MC		MCAT		MCAC	
	$[0, t_{eq}]$ (mn)	C_e (mg/L)	$[0, t_{eq}]$ (mn)	C_e (mg/L)	$[0, t_{eq}]$ (mn)	C_e (mg/L)
PCM	60	18	60	14	60	0
BM	20	3	45	0	20	0
AG25	40	35,95	40	5,66	40	3,08

Quel que soit le système étudié, la présence des deux phases cinétiques est justifiée par la saturation des sites d'adsorption du matériau. En effet, dès que les pores de ce dernier sont comblés par les molécules du polluant, un équilibre liquide-solide est établi avec des caractéristiques différentes. La première étape est rapide et correspond au transfert de la masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

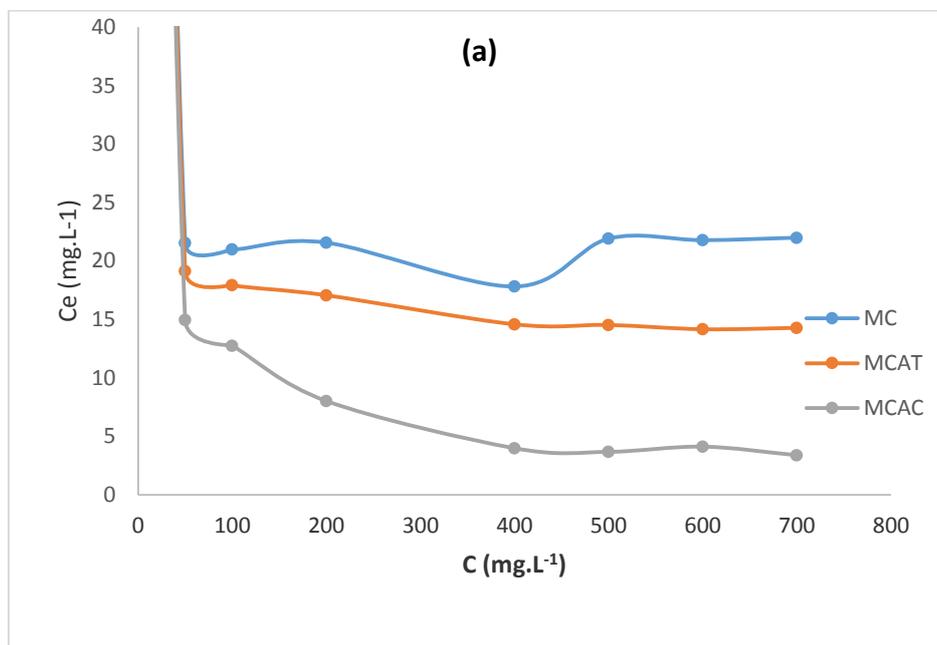
Ceci dépend de la disponibilité des sites actifs de chaque matériau, sites de plus en plus présents quand le matériau est traité chimiquement et thermiquement. Ce résultat est en parfaite

adéquation avec les résultats du BET présentés dans le chapitre IV. Le traitement chimique décape la surface du matériau et libère les pores d'éventuelles impuretés. De même, on croit que le traitement thermique agit de la même manière mais avec un degré moindre à cause de l'hétérogénéité et la tortuosité des pores, ainsi le traitement n'affecte qu'une partie du volume poreux (Boughaita, 2018; Kifuani et al., 2019).

Dans ce qui suit, les expériences d'adsorption seront réalisées pour les temps consignés dans le tableau IV.1, temps supposé suffisant pour l'équilibre des systèmes adsorbants-adsorbats.

IV.2. Étude de l'influence de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contenant 50 mL de la solution de concentration connue du PCM (200 mg/l), BM (100 mg/l), et AG25 (80 μ M), et qui ont été mélangés et agités respectivement avec des doses différentes de chaque adsorbant allant de 0,1 jusqu'à 2 g. L'ensemble est agité pendant le temps de contact déterminé précédemment. La figure IV.2 représente la variation de la concentration résiduelle de chaque colorant en fonction de la dose de matériau utilisé.



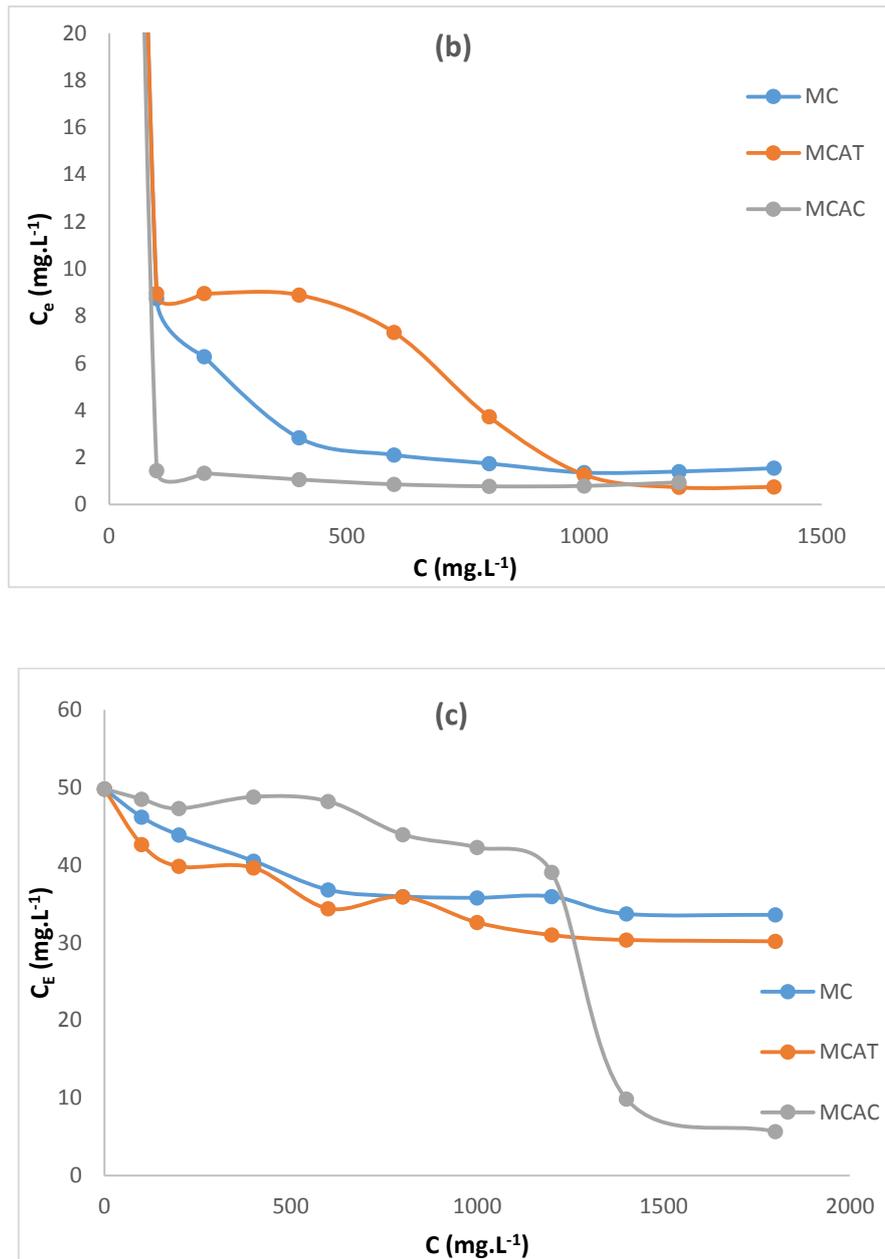


Figure IV.2. Elimination des polluants en fonction de la dose des trois matériaux : (a) PCM, (b) BM, (b) AG25.

Pour tous les cas présentés, il est constaté que plus la dose de l'adsorbant augmente et plus l'élimination du polluant est prononcée jusqu'à un palier de saturation. En effet, la concentration initiale du PCM chute de 200 à 3 mg/L (98,5%) en présence des doses de 4 g/L de MC, MCAT, et MCAC. Il est de même pour le bleu de méthylène dont la concentration initiale diminue de 100 à 0 mg/l (100%) à des doses de 10,12, et 8 g/L pour les matériaux MC, MCAT, et MCAC respectivement. La même chose pour l'AG25, la concentration initiale chute de 50 à 4 mg/L (92%) avec des doses de 14, 10, et 14 g/L de MC, MCAT, et MCAC respectivement.

Le traitement donne un ordre d'efficacité avec le marc de café traité chimiquement (MCAC) en tête de classement, suivi par Le marc de café traité thermiquement (MCAT) et e marc de café

brut (MC) en dernier. En effet, cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse d'adsorbant (Douara, Nadia, 2015; Youssef et al., 2012).

Tous les matériaux utilisés dans ce travail présentent la même tendance d'élimination du polluant (i) la disponibilité des sites d'adsorption est proportionnelle à l'augmentation de la masse d'adsorbant (ii) la fixation des molécules sur les pores atteint un palier correspondant à l'équilibre. A ce stade du traitement, tout dépassement de la dose d'équilibre provoquerait une désorption entraînant la dispersion des particules dans la phase aqueuse et une diminution de l'élimination des polluants. Des auteurs ont attribué cette diminution à une désorption du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaires quand la masse d'adsorbant augmente (Bagane and Guiza, 2000; Mekhalef Benhafsa et al., 2018). D'autres expliquent cette tendance par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long (Bentahar, 2016; Boumchita et al., 2016).

IV.3. Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques (Khalifaoui, 2012). Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption, l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

Dans une série de béchers, les tests d'adsorption ont été effectués dans des solutions avec différents pH sur une plage de 1 à 12. Le pH a été ajusté par addition d'une solution concentrée de HCl ou de NaOH selon la valeur que l'on veuille imposer ; et c'est avec un pH-mètre (HANNA instruments) que le pH a été contrôlé. Le mélange est agité pendant un temps précédemment déterminé, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie Uv/Visible.

La variation de la concentration résiduelle en fonction du temps en présence d'une dose optimale de matériau pour les différentes valeurs de pH est présentée sur la figure IV.3.

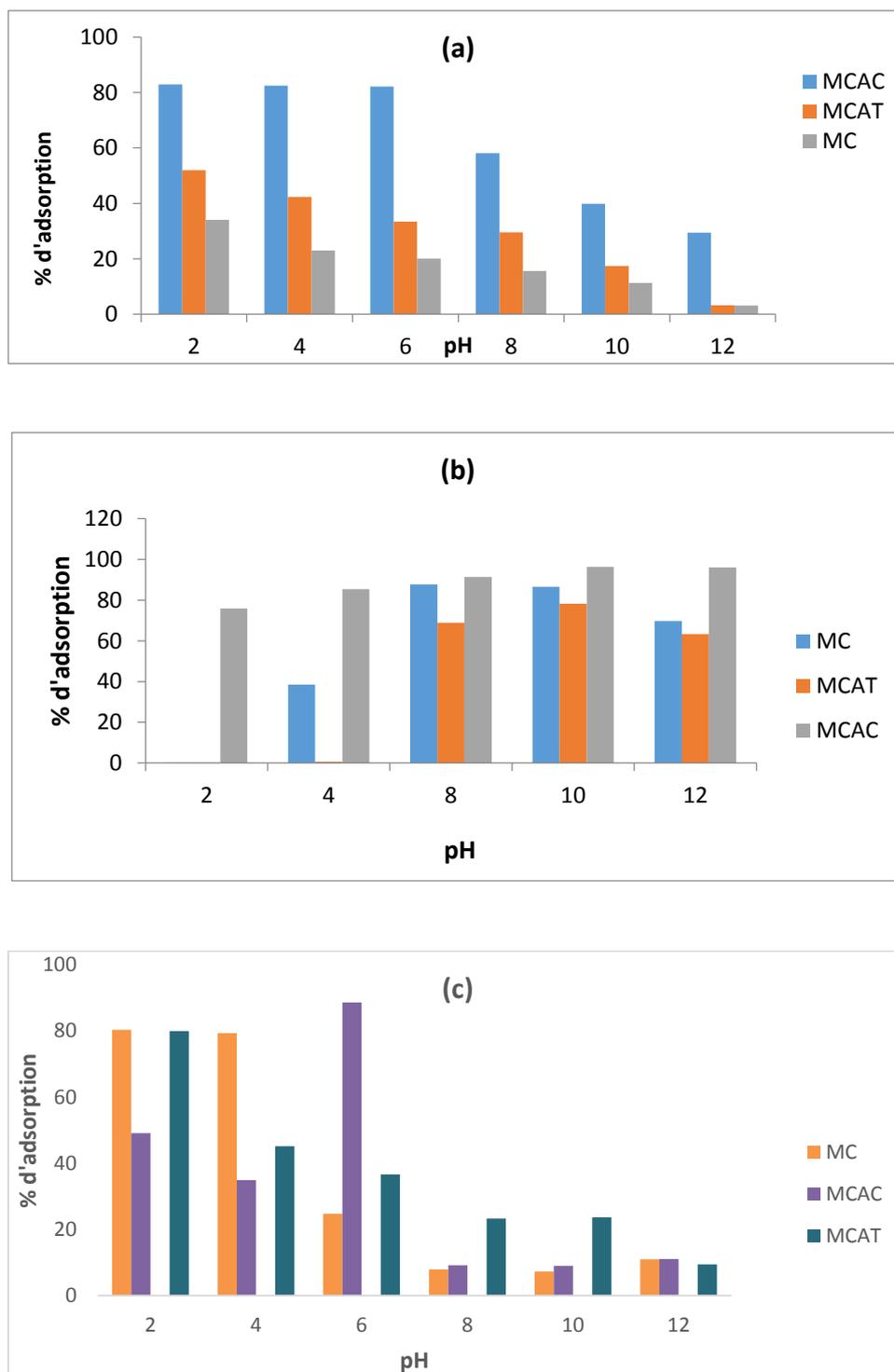


Figure IV.3. Effet du pH sur l'adsorption de (a) PCM, (b) BM et (c) l'AG25 sur MC, MCAT et MCAC.

Les figures IV.3 montrent quel que soit le matériau, les meilleurs taux d'élimination du PCM et l'AG25 sont obtenus aux pH acides. Par contre, le BM, est mieux adsorbé dans les milieux basiques. Donc deux mécanismes d'adsorption totalement différents. Le premier est favorisé dans un milieu acide, et le deuxième dans un milieu basique. On pourrait expliquer cette tendance par le fait qu'à une forte acidité, une attraction électrostatique importante s'établit

entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le colorant acide anionique AG25 ou même le PCM qui est chargé négativement, ce qui implique une forte adsorption. Inversement à cela, quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et le nombre de sites chargés positivement diminue ce qui entraîne la diminution de l'adsorption (Dutta et al., 2015).

On peut expliquer l'augmentation de la quantité adsorbée du BM avec l'augmentation du pH comme suit : L'ajout des cations H_3O^+ pour baisser le pH, entraîne la neutralisation de la charge négative de l'adsorbant, ce qui défavorise l'adsorption du BM cationique en milieu très acide. Par ailleurs quand le pH augmente il y a une diminution des cations H_3O^+ , donc la charge est nettement négative ce qui favorise l'adsorption du BM. Des résultats semblables ont été rapportés pour l'adsorption du bleu de méthylène sur charbons actifs (Abdallah et al., 2016; Ghedabna and Hazourli, 2016; Khelif, 2018)

Aussi, l'adsorption du colorant acide à des pH alcalins est due à la présence d'un excès d'ions hydroxydes, qui rentrent en compétition avec les anions du colorant acide pour une éventuelle migration vers les sites d'adsorption (Chiou and Li, 2002). Il est suggéré que l'augmentation dans l'adsorption à faible pH dépend non seulement des propriétés associées à la surface de l'adsorbant mais aussi à la structure du polluant, sous ces conditions une plus haute adsorption des molécules anioniques est favorisée par un milieu acide plutôt que le milieu basique (Chao et al., 2004). Dans le même contexte, il faut noter que l'effet du pH à l'équilibre solide/liquide peut-être aussi expliqué par l'interaction chimique. En effet, ceci dépend fortement de la disponibilité des contre-ions qui retiennent les espèces désirables à la surface de l'adsorbant.

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC} . Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biosorbants.

Pour résumer le mécanisme d'adsorption, il serait donc plus judicieux de déterminer le point de charge nulle pH_{PZC} de l'adsorbant (**chapitre III, Figure III.7**). L'adsorption des cations est favorisée à $pH > pH_{PZC}$; l'adsorption des anions est favorisée à $pH < pH_{PZC}$. Pour les adsorbants utilisés dans cette étude la valeur de pH_{PZC} pour MC et MCAT et MCAC sont 5,6, 6,2 et 5,0 (figure III.6) coïncide à peu près avec la valeur initiale du pH neutre. Dans ces conditions, l'adsorption du colorant anionique AG25 et le PCM sont soutenues par un environnement acide

inférieur au pH_{PCZ} et le contraire pour le colorant cationique BM supérieur au pH_{PZC} (Ferreira et al., 2015).

Plus clairement sur la base du pH_{PZC} pour les adsorbants étudiés. À un pH inférieur à ce point, la charge à la surface est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions des polluants, menant à une adsorption plus élevée de l'AG25 et du PCM. À un pH supérieur au pH_{PZC} , la surface devient négative donc il y a une répulsion entre les ions OH^- dans la solution et la charge négative du support diminuant ainsi l'adsorption de l'AG25 et du PCM (Mestre et al., 2010).

Pour le bleu de méthylène c'est le cas contraire des polluants PCM et AG25, car le colorant BM est chargé positivement. A pH du soluté inférieur au pH_{PCZ} il y a répulsion ; donc une diminution de la capacité d'adsorption. Par contre à pH supérieur au pH_{PCZ} , il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption

On peut aussi expliquer cette variation par la nature de la surface du matériau utilisé. Les caractéristiques de ces adsorbants en termes de surface spécifique, de micro et méso porosité, et des groupements fonctionnels à la surface (Mekhalef Benhafsa et al., 2018; Youssef et al., 2012).

Un autre aspect est considéré qui est celui de la solubilité des composés organiques qui augmente considérablement avec le pH. En effet, une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composés organiques. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte (Köseoğlu and Akmil-Başar, 2015).

Le tableau IV.2 représente les valeurs optimales du pH pour l'adsorption des polluants par les biosorbants (MC, MCAT, MCAC).

Tableau IV.2. Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des polluants par : MC, MCAT, MCAC.

pH	MC	MCAT	MCAC
PCM	2	2	2
BM	10	10	10
AG25	2	2	6

IV.4. Étude thermodynamique du processus d'adsorption

Les changements de réactions pouvant se produire au cours du processus d'adsorption peuvent être estimés par l'étude thermodynamique du système. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour pouvoir qualifier le phénomène d'adsorption des trois polluants étudiés (PCM, BM, AG25) sur les biosorbants préparés. Ainsi, l'énergie libre de Gibbs; ΔG° (kJ/mol)

a été déterminée par l'équation (IV.1) avec K_d (coefficient d'équilibre) calculé à partir de l'équation (IV.2), l'enthalpie d'adsorption ; ΔH° (kJ/mol) et l'entropie d'adsorption; ΔS° (J/mol/K) ont été calculées à partir de l'équation (IV.3).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad \dots\dots\dots \quad \text{(Eq IV.1)}$$

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad \dots\dots\dots \quad \text{(Eq IV.2)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S \quad \dots\dots\dots \quad \text{(Eq IV.3)}$$

Tel que: R est la constante des gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température absolue de la solution (K).

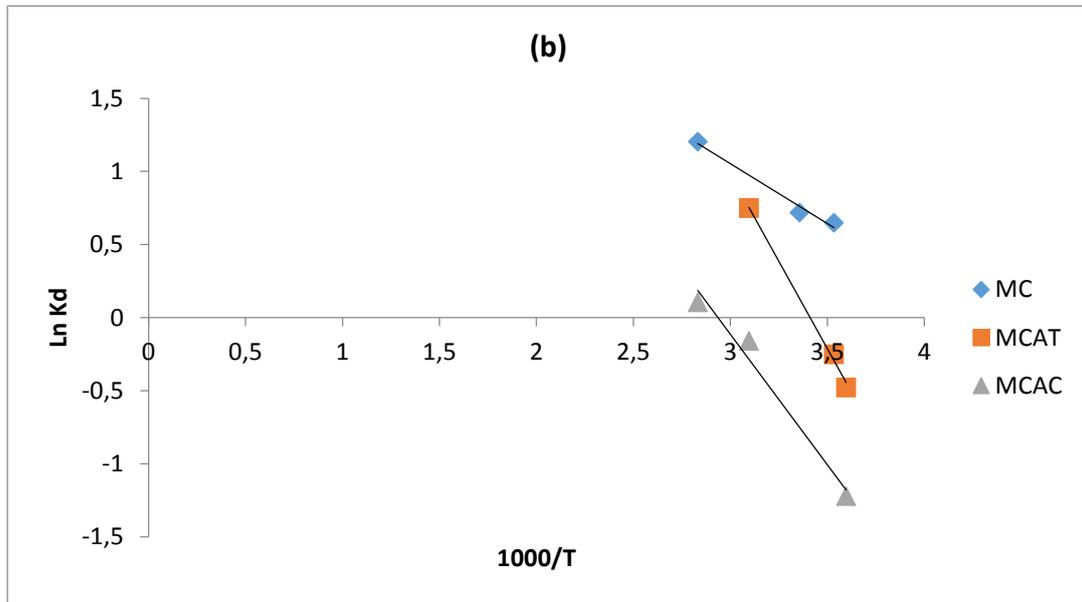
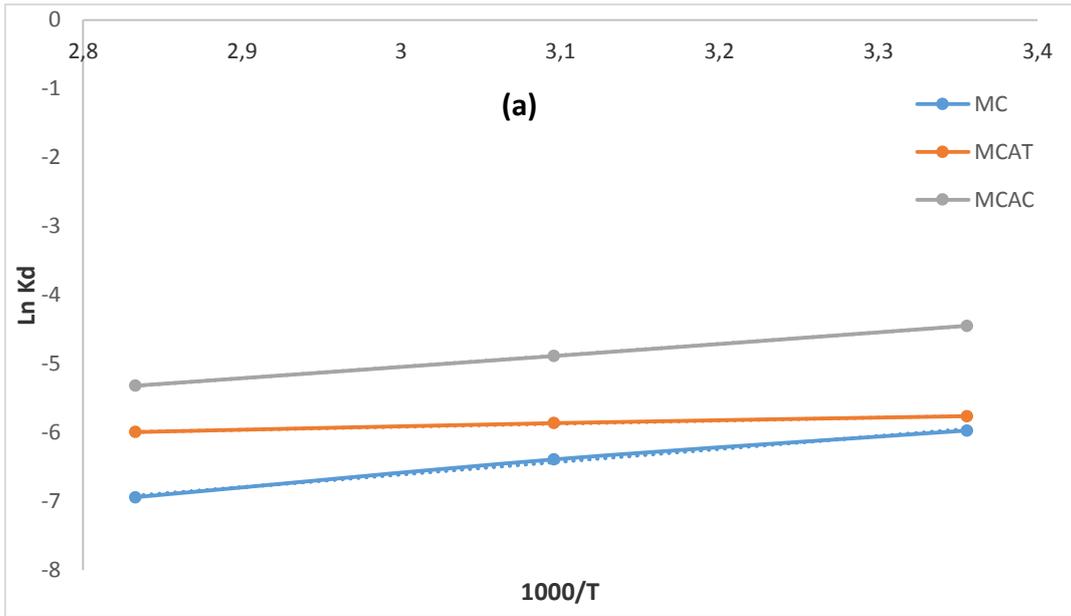
C_a est la concentration de soluté adsorbée à l'équilibre. $C_a = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m}$

C_0 est la concentration initiale de soluté.

C_e est la concentration de soluté à l'équilibre.

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées (Belaid and Kacha, 2011; Kifuani et al., 2019). Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par le charbon actif à base de marc de café et calculer les paramètres thermodynamiques, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue du PCM, BM, et AG25, auxquelles nous avons ajouté une masse des charbons actifs étudiés, sont placés dans un bain-marie doté d'un thermostat réglé successivement à 25; 50 et 80°C, l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie UV/VIS.



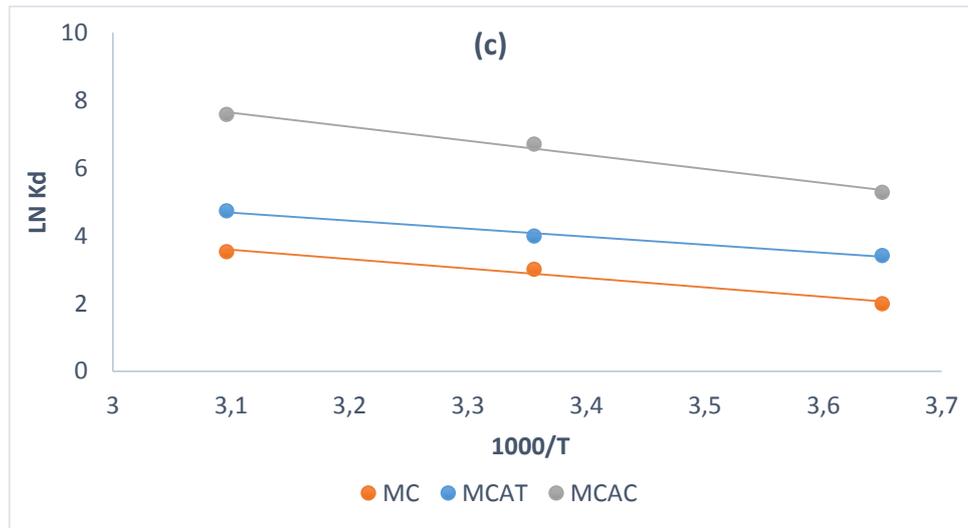


Figure IV.4. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$: (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées sont regroupées dans les tableaux IV.3 ci-dessous.

Tableau IV.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

a.

Type de charbon	$\Delta G(\text{KJ/mol})$			$\Delta H(\text{KJ/mol})$	$\Delta S (\text{KJ/mol K})$
	T=298 K	T=303 K	T=313K		
MC	14,73	32,67	35,70	-15,42	-101,19
MCAT	17,94	19,44	21,25	-3,68	-60,2
MCAC	24,86	26,95	29,45	-13,85	-83,5

b.

Type de charbon	$\Delta G (\text{KJ/mol})$			$\Delta H^\circ (\text{KJ/mol})$	$\Delta S^\circ (\text{KJ/mol K})$
	T=278 K	T=283 K	T=323K		
MC	-8,1263	-8,2726	-9,4428	6,83	29,29
MCAT	-18,8060	-19,1446	-21,8533	19,87	67,80
MCAC	-12,1089	-12,3270	-14,0714	14,86	43,66

c.

Type de charbon	$\Delta G (\text{KJ/mol})$			$\Delta H^\circ (\text{KJ/mol})$	$\Delta S^\circ (\text{KJ/mol K})$
	T=274 K	T=298 K	T=323K		
MC	-55,12	-32,35	-32,84	23,18	101,75
MCAT	-50,85	-29,84	-30,29	19,75	100,21
MCAC	-46,76	-27,44	-27,86	34,59	170,77

L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les colorants étudiés BM et AG25, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$) (Cherik and Louhab, 2017; Hameed et al., 2007). Les valeurs obtenues sont comprises entre -20 KJ/mol et -60 KJ/mol indiquent une adsorption physique renforcée par une chimisorption (Bouaziz Karime, 2014).

Contrairement au paracétamol, Le ΔG° était positif, ce qui reflète la nature non-spontanée des processus d'adsorption, et que l'inverse de la réaction est favorable (Ferreira et al., 2015).

On remarque que ΔG° augmente avec l'augmentation de la température de la solution pour la majorité des polluants : on en déduit qu'aux hautes températures le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que pour les basses températures (20°C), un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour que l'équilibre soit atteint. D'autres auteurs expliquent l'augmentation de ΔG° avec l'augmentation de la température des solutions pour les supports étudiés, par le fait que l'adsorption devient très difficile et défavorisée lorsque la température devient très grande ce qui confirme notre étude (Belaid and Kacha, 2011; Youssef et al., 2012)

L'effet de la température sur l'élimination des polluants étudiés par nos biosorbants a montré que le processus est endothermique ($\Delta H > 0$) pour les colorants BM et AG25, et exothermique pour le PCM ($\Delta H < 0$), un critère très important dans l'étude de l'adsorption (Douara, Nadia, 2015).

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment que les interactions avec les colorants sont de nature physique pour tous les matériaux et donc une adsorption physique ($\Delta H^\circ < 50\text{KJ/mol}$) (Khelif, 2018).

Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption des deux colorants étudiés sur les trois adsorbants est accompagnée par un désordre du milieu, c'est-à-dire une augmentation du degré de liberté (ou d'un trouble) de l'espèce adsorbée liés à l'attraction et à la diffusion dans l'adsorbant. Ce résultat montre que les composés adsorbés sur la surface des différents adsorbants étudiés sont organisés de façon beaucoup plus aléatoire par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

La valeur négative de l'entropie pour l'adsorption du PCM, indique la diminution du désordre des molécules de l'interface adsorbat/adsorbant, ce qui confirme que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption (Kifuani et al., 2019).

IV.5. Isothermes d'adsorption

L'intérêt principal de la modélisation mathématique des isothermes d'adsorption réside dans la possibilité d'obtenir des coefficients de référence, indicateurs et caractéristiques du processus d'adsorption, qui sont généralement comparés aux valeurs obtenues pour différents systèmes adsorbat/adsorbant.

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant de MC, MCAT et MCAC respectivement et 25 mL des solutions de polluants de concentration variant de 10 à 700 mg/L. Les mélanges sont agités pendant un temps déterminé, puis filtrés et analysés. On calcule ensuite la quantité adsorbée (x/m) pour chaque cas qui est déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = \left[\left(\frac{C_0 - C_{Eq}}{m} \right) \cdot 1000 \right] \cdot V \quad \dots\dots\dots \text{(Eq IV.4)}$$

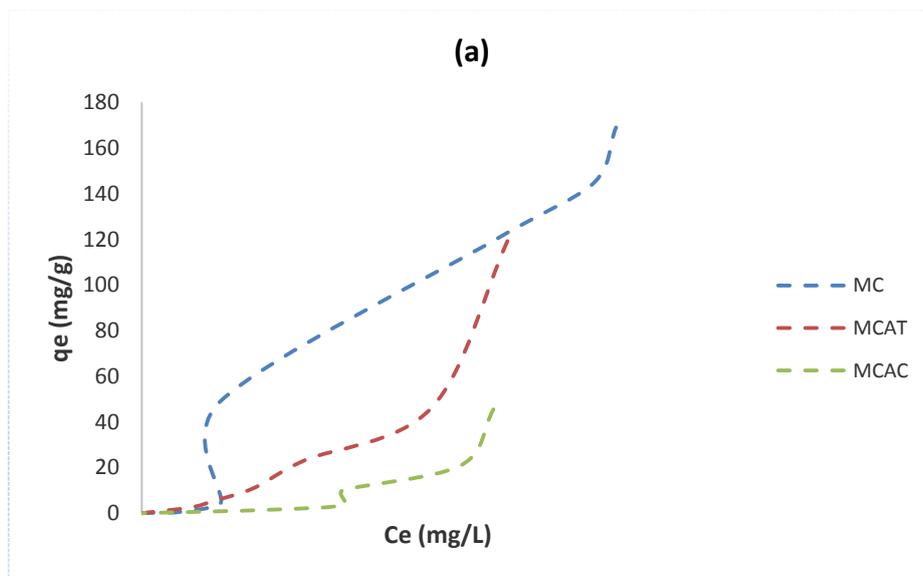
Où :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)

C_{Eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

V : volume d'adsorbant (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)



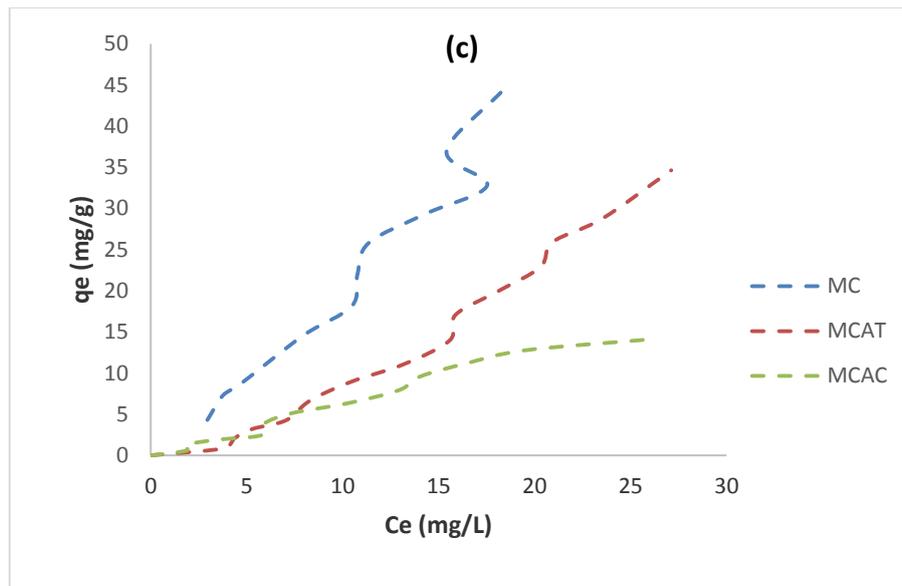
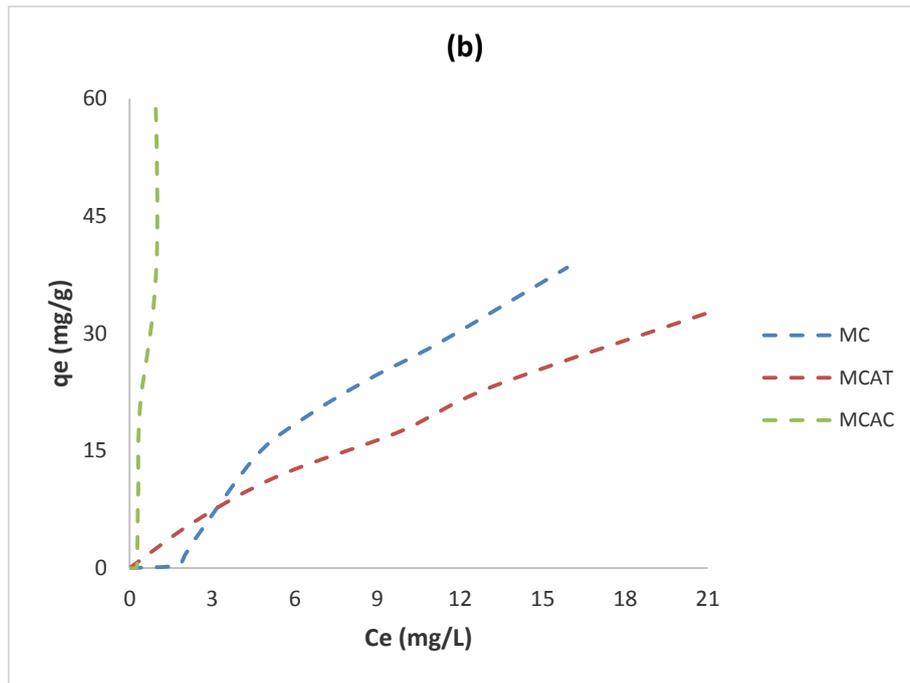


Figure IV.5. Isothermes d'adsorption (a) PCM, (b) BM, (c) AG25.

Les isothermes d'adsorption des polluants étudiés obtenues sont représentés dans la figure IV.5, présentent des allures différentes mais appartiennent toutes les trois au type L. Et si on se réfère à la classification de Giles et al. (1960) (Giles et al., 1974), ce type d'isothermes suggère que les molécules s'adsorbent à plat sur la surface de l'adsorbant et qu'il n'y a pas de compétition entre les polluants et les molécules d'eau pour l'occupation des sites d'adsorption.

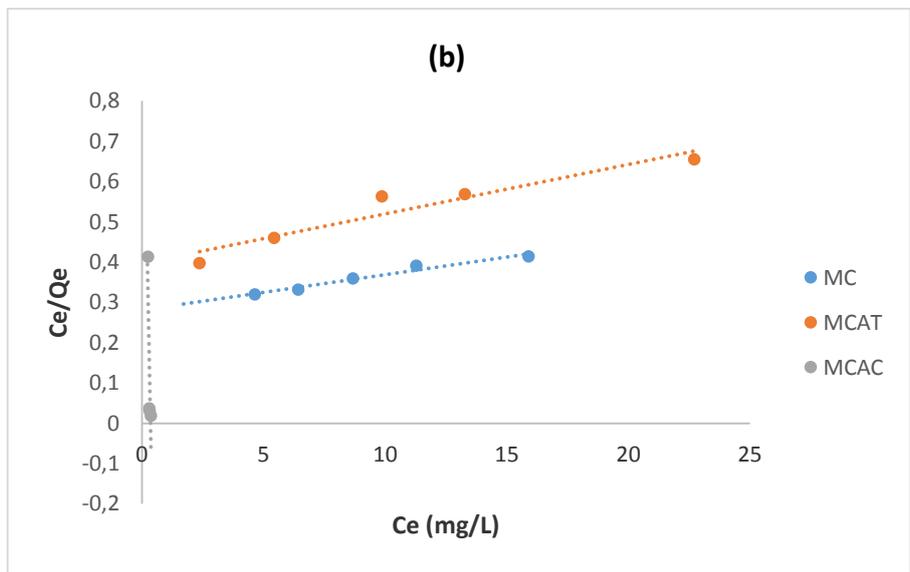
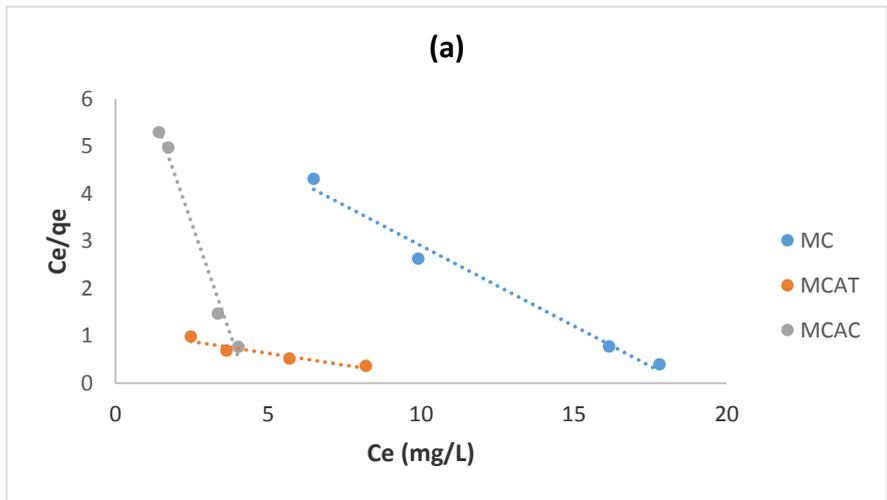
IV.5.1. Isotherme de Langmuir :

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en terme de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, RL qui est utilisé

pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, RL est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \dots\dots\dots \quad \text{(Eq IV.5)}$$

C0 est la concentration initiale maximale en corps dissous (mg.L-1) et KL est la constante d'équilibre d'adsorption (L.mg-1). L'isotherme est défavorable lorsque RL>1, elle est linéaire lorsque RL=1, elle est favorable lorsque 0 < RL<1 et elle est irréversible lorsque RL= 0.



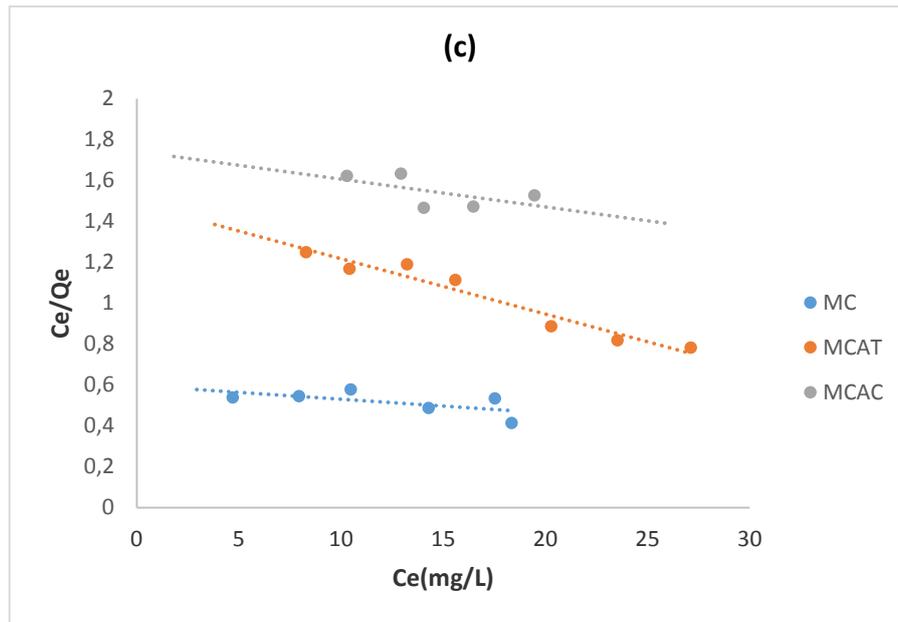


Figure IV.6. Isothermes d'adsorption Langmuir pour l'adsorption des polluants : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25. Les capacités d'adsorption maximales et les constantes d'équilibre de Langmuir peuvent être calculées à partir de l'interception et de la pente, respectivement. Les valeurs sont indiquées dans les tableaux IV.4. En outre, Q_{max} calculées à partir de l'isotherme de Langmuir ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. Par conséquent, le modèle de Langmuir ne décrit pas l'adsorption des polluants étudiés.

Tableau IV.4. Caractéristiques de Langmuir pour l'adsorption de : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

a.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
MC	$y = -0.338x + 6.2769$	-2,95	0,053	0,086	0,98
MCAT	$y = -0.1007x + 1.1362$	-9,93	0,088	0,36	0,90
MCAC	$y = -1.8544x + 7.9965$	0	0,23	0,02	0,98

b.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R_L	R^2
MC	$y = 0.0088x + 0.2808$	114	0,031	0,24	0,96
MCAT	$y = 0.0123x + 0.3974$	82	0,030	0,25	0,91
MCAC	$y = -3.0028x + 1.0618$	-0,33	2,81	0,0035	0,59

c.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R _L	R ²
MC	y=-0,0067x+0,5977	150	0,011	0,64	0,39
MCAT	y=-0,0271x+1,4878	37	0,018	0,52	0,94
MCAC	y=-0,0135x+1,7418	74	0,0077	0,34	0,34

IV.5.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \dots\dots\dots \quad \text{(Eq IV.6)}$$

tel que:

K_f et **n** : constantes caractéristiques.

K_f (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

1/n : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes:

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant- adsorbat prise en compte;
- Limitation en milieu dilué; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations.

Les sites d'absorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad \dots\dots\dots \quad \text{(Eq IV.7)}$$

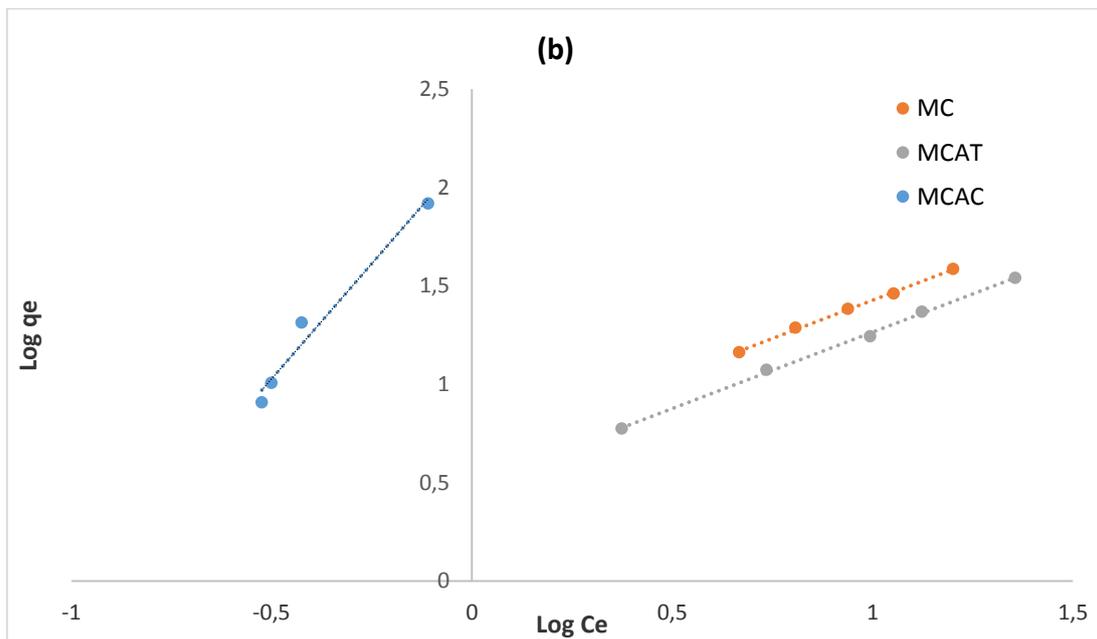
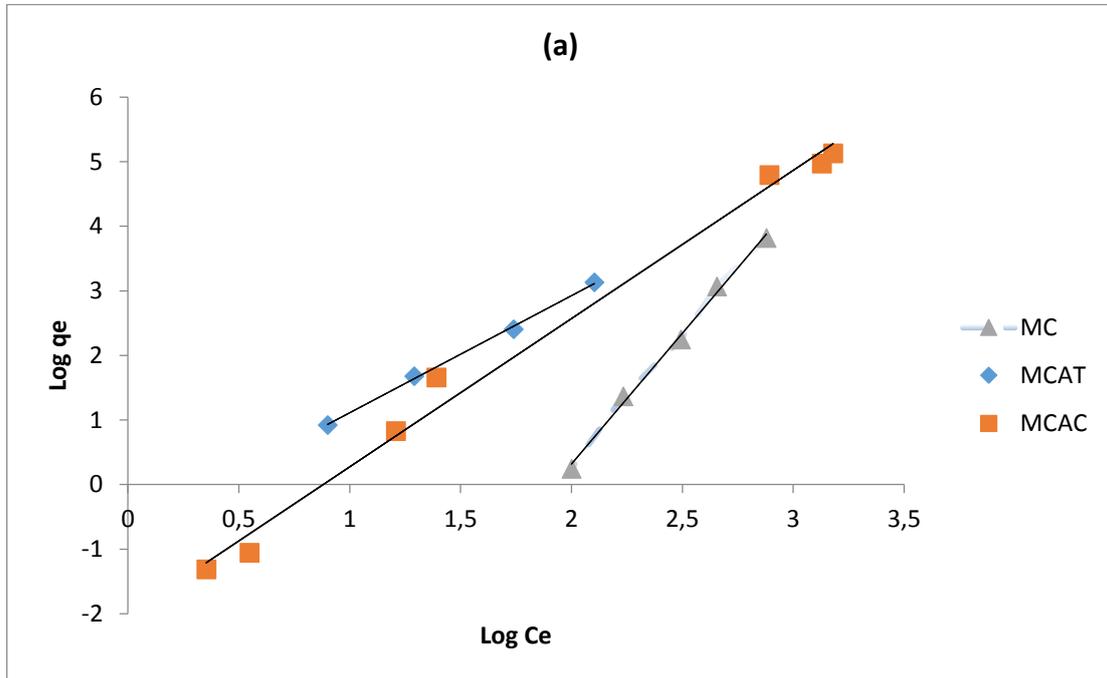
La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant ln(q_e) en fonction de ln(C_e), l'ordonnée à l'origine représente ln (K_f) et la pente (1/n)

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de 1/n, on distingue les différents cas suivants :

1/n=1 l'isotherme est linéaire de type C.

1/n >1 l'isotherme est convexe de type S.

$1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L).



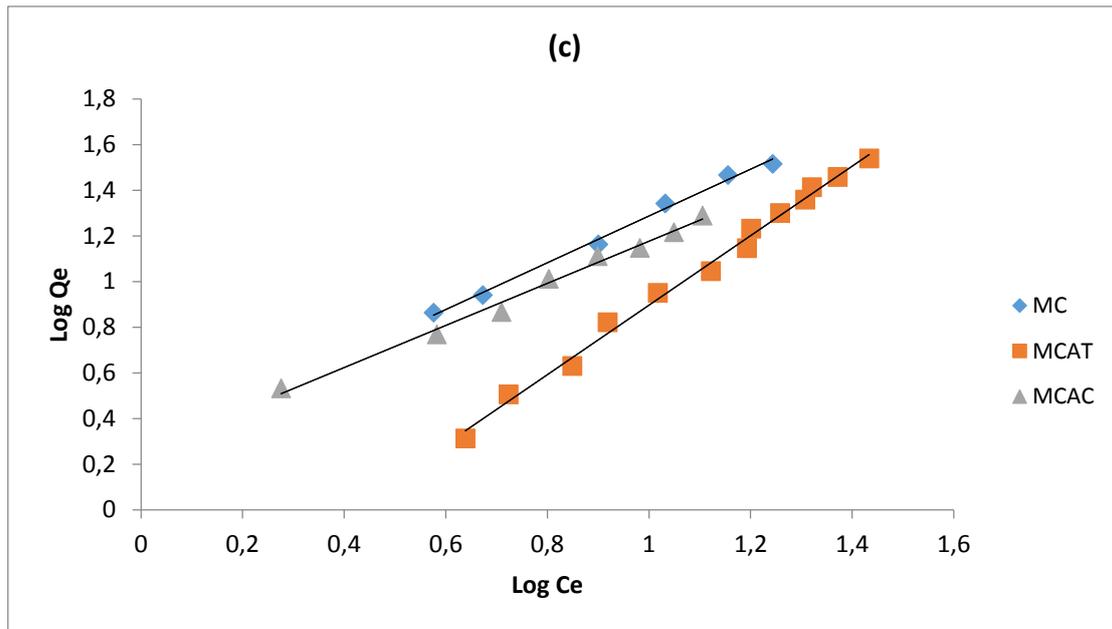


Figure IV.7. Isothermes d'adsorption Freundlich pour l'adsorption des polluants : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

Les capacités d'adsorption et les constantes de Freundlich peuvent être calculées à partir de la pente et l'interception, respectivement. Les valeurs sont représentées dans les tableaux IV.5.

Tableau IV.5. Caractéristiques de Freundlich pour l'adsorption de : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

a.

Système	Equation de Freundlich	n	K _F	R ²
MC	$y=1.0236x+0.2639$	0,97	1,30	0,99
MCAT	$y=1.5235x-0.6268$	0,65	0,53	0,99
MCAC	$y=0.922x+0.2552$	1,08	1,29	0,99

b.

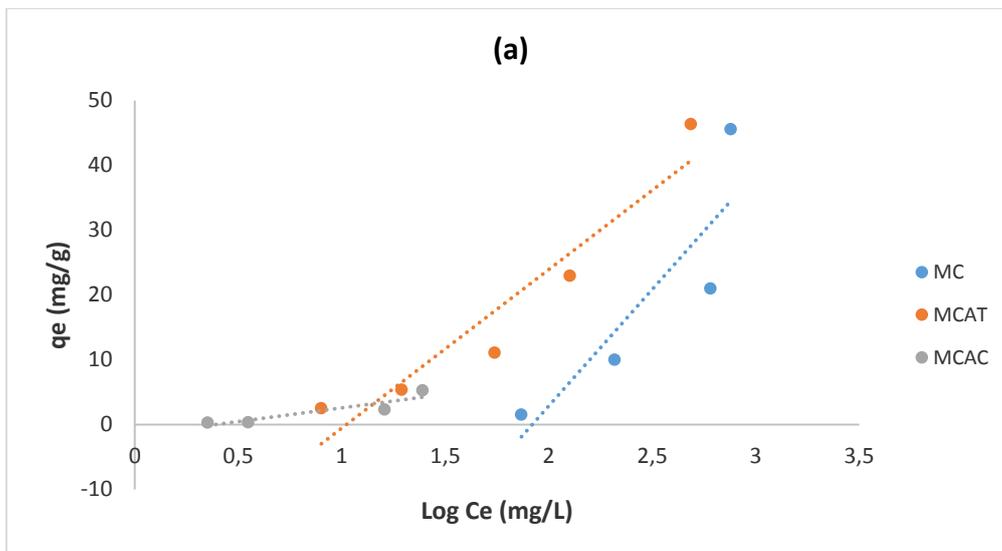
Système	Equation de Freundlich	n	K _F	R ²
MC	$y=0.7765x+0.6504$	1,28	1,91	0,99
MCAT	$y=0.7753x+0.4891$	1,29	1,63	0,99
MCAC	$y=2.341x+2.1978$	0,42	9	0,97

c.

Système	Equation de Freundlich	n	K _F	R ²
MC	$y=1.0236x+0.2639$	0,97	1,30	0,99
MCAT	$y=1.5235x-0.6268$	0,65	0,53	0,99
MCAC	$y=0.922x+0.2552$	1,08	1,29	0,99

Les tracés de $\log(q_e)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$ donnent de bonnes droites avec des coefficients de régression acceptables (figure IV.7), confirmant que le modèle de Freundlich est parfaitement adapté au système de sorption de PCM, BM, et AG25 sur les biosorbants préparés.

IV.5.3. Isotherme de Temkin



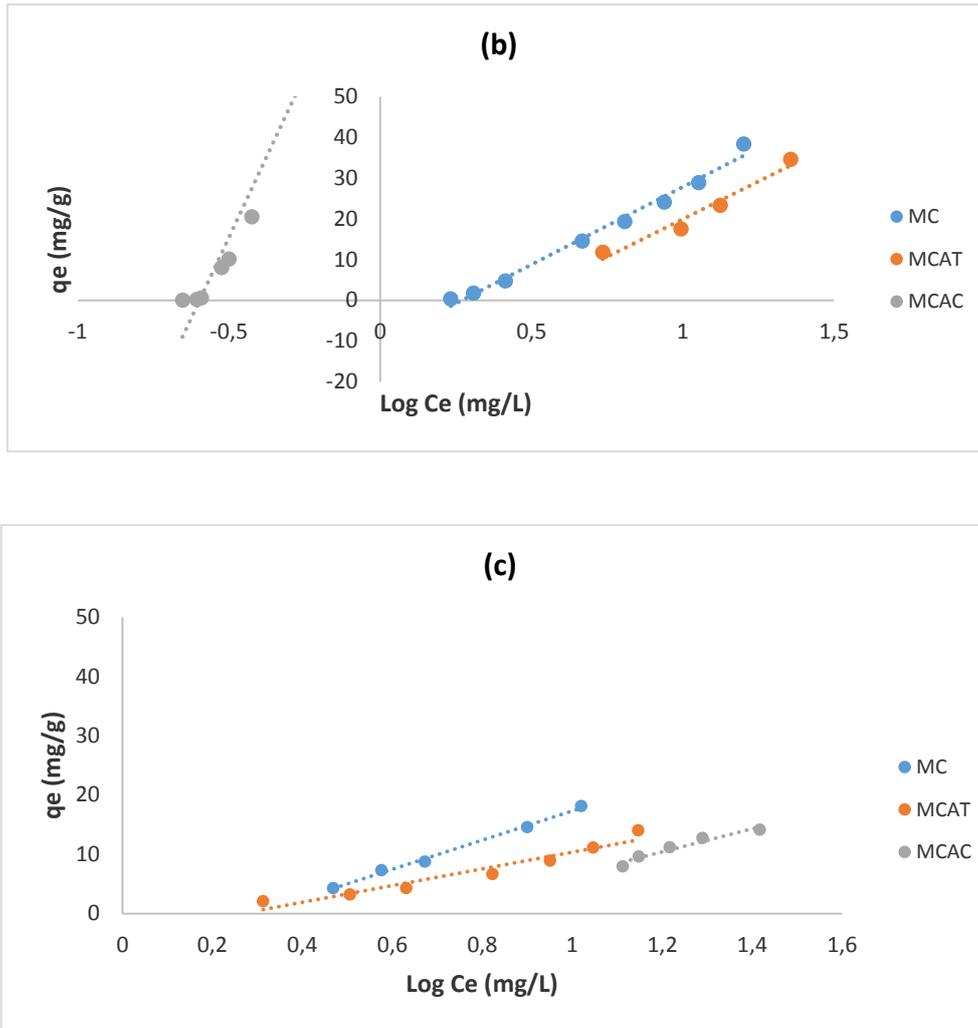


Figure IV.8. Isothermes d’adsorption Temkin pour l’adsorption des polluants : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

Tableau IV.6. Caractéristiques de Temkin pour l’adsorption de : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

a.

Système	Equation de Temkin	K_t (l/mg)	b_t	B	R^2
MC	$Y= 36.022 x - 69.215$	0,14	68,77	36,022	0,77
MCAT	$Y= 24.45 x - 25.015$	0,36	101,3	24,45	0,90
MCAC	$Y= 4.249 x - 1.6803$	0,67	583,09	4,249	0,83

b.

Système	Equation de Temkin	K_t (l/mg)	b_t	B	R^2
MC	$Y= 38.062 x - 10.23$	0,76	65,09	38,062	0,98
MCAT	$Y= 36,907 x + 17.001$	0,63	67,13	36,907	0,96
MCAC	$Y= 159.29 x - 95.021$	0,55	15,55	159,29	0,96

c.

Système	Equation de Temkin	K_t (l/mg)	b_t	B	R^2
MC	$Y = 24,575 x - 7,2642$	0,74	100,81	24,575	0,99
MCAT	$Y = 14,043 x - 3,6879$	0,76	176,42	14,043	0,93
MCAC	$Y = 19,589 x - 13,108$	0,51	126,48	19,589	0,94

Les tableaux IV.4, IV.5 et IV.6 donnent les équations obtenues ainsi que les constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. L'observation de ces isothermes et des différents paramètres d'adsorption met en évidence un certain nombre de points.

Les résultats relatifs à l'adsorption des trois polluants (PCM, BM, et AG25) par les trois biosorbants, les coefficients de corrélation (R^2), et la comparaison des q_m aux q_e , ont permis de conclure que le modèle de Langmuir n'est pas adéquat et que c'est plutôt le modèle de Freundlich qui semble décrire le processus d'adsorption.

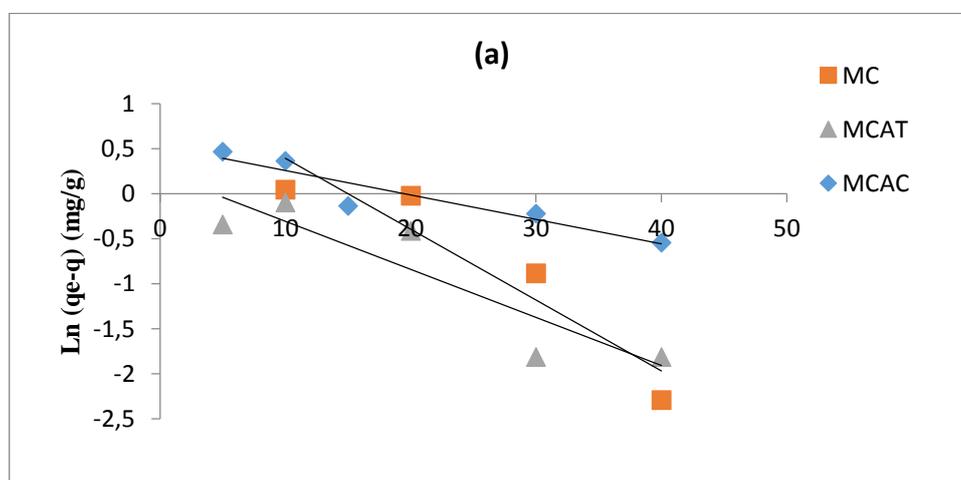
En adaptant le modèle de Freundlich pour tous les systèmes, il s'est avéré que ce modèle décrit bien les données pour les trois adsorbants avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,97$, reflétant une certaine hétérogénéité de la surface des biosorbants étudiés et la couverture multicouche des polluants PCM, BM, et AG25 sur les adsorbants MC, MCAT, et MCAT.

IV.6. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant. Dans ce travail, pour étudier le mécanisme d'adsorption et analyser les résultats expérimentaux, trois modèles cinétiques ont été appliqués (1) pseudo premier ordre, (2) pseudo second ordre et (3) la diffusion intra-particule.

Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et les pH optimum trouvés pour chaque adsorbant.

IV.6.1. Modèle de pseudo premier ordre



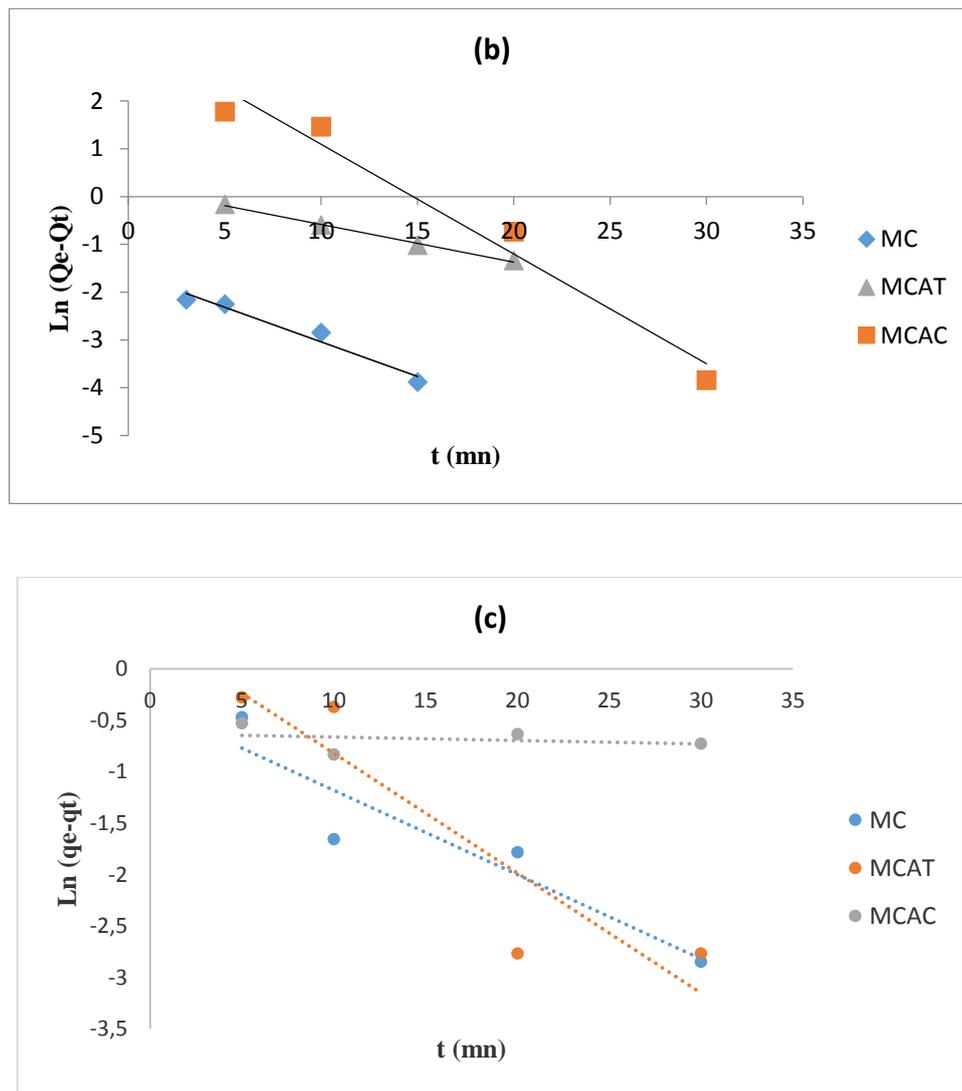


Figure IV.9. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

Les constantes du pseudo-premier ordre sont extrapolées à partir de la courbe $\log(qe - qt)$ vs t . Au vu des valeurs calculées de k_1 , q_e et R^2 pour les trois biosorbants (Tableau IV.7), il s'avère que le modèle du pseudo-premier ordre ne traduit pas bien la réaction d'adsorption. Ce modèle, en faveur d'une diffusion intra-particulaire contrôlée, est désavoué par les valeurs expérimentales des quantités des polluants adsorbés.

IV.6.2. Modèle pseudo second ordre

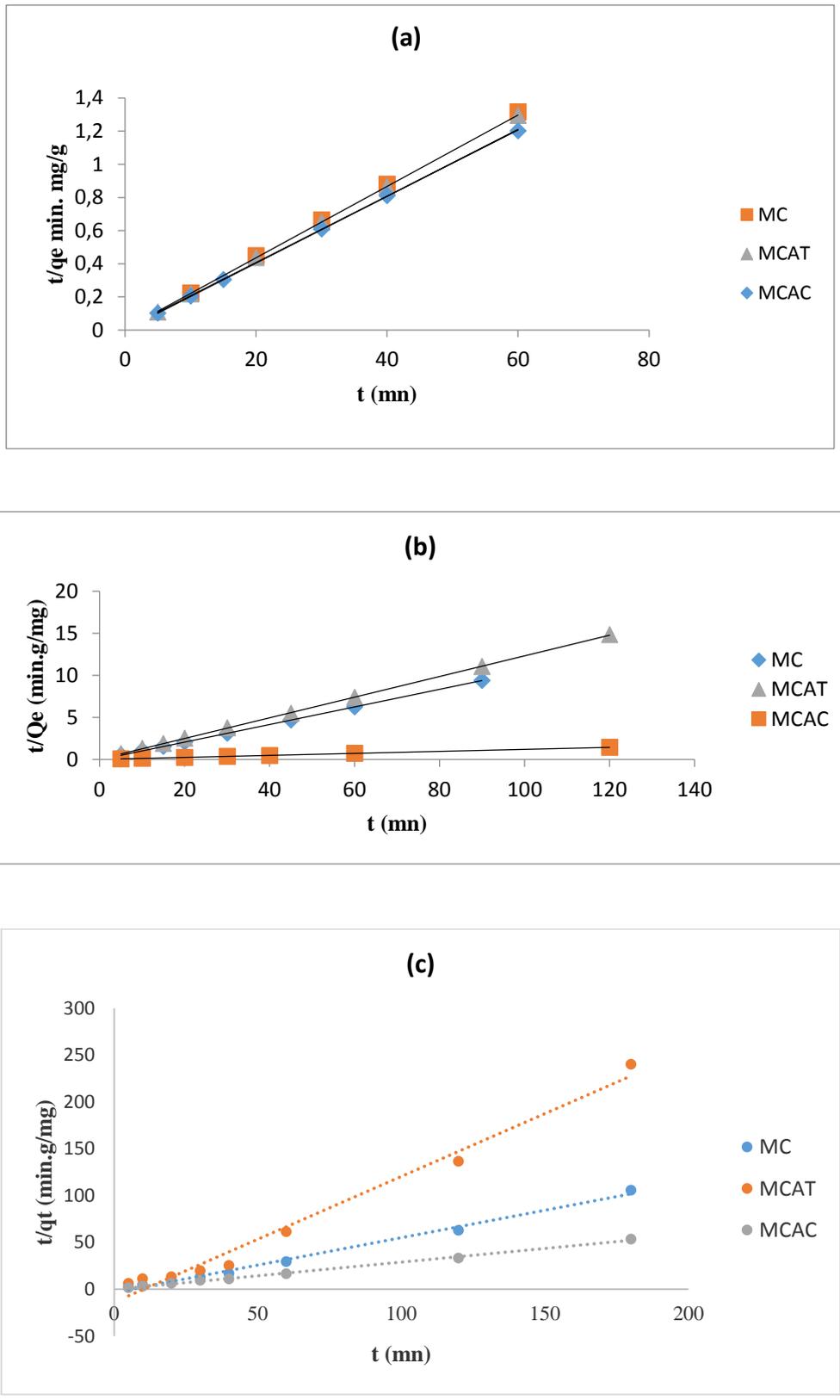
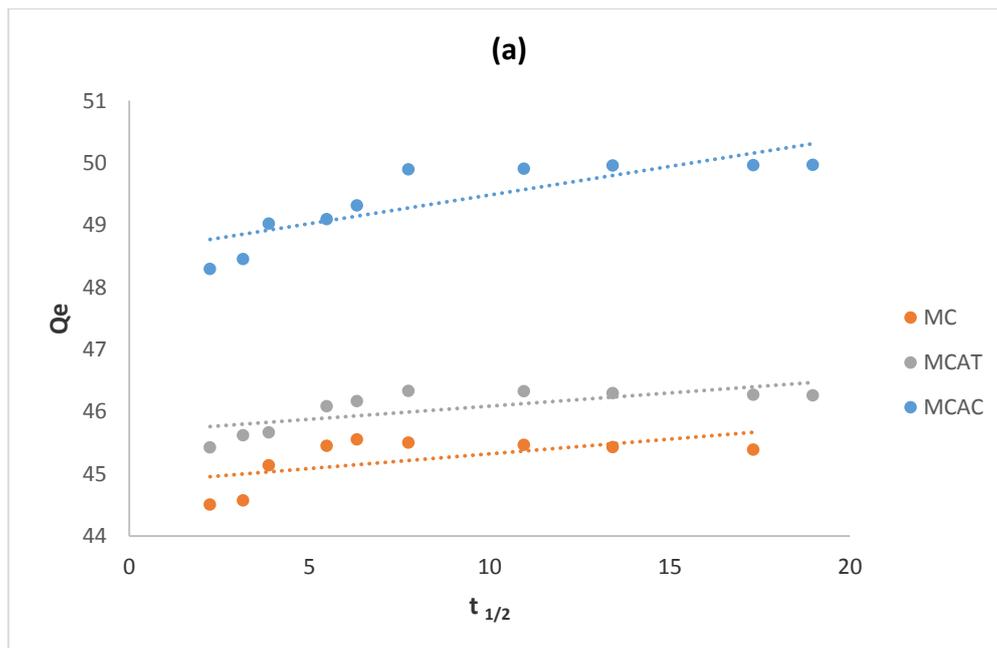


Figure IV.10. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25..

En traçant les courbes $1/qt$ vs t , il est facile de calculer, par extrapolation, les valeurs des constantes du pseudo-second ordre. La figure IV.10 représente l'application de ce modèle aux résultats obtenus expérimentalement. Au vu des valeurs des constantes, nous pouvons dire que le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorption (Tableau IV.7). Les valeurs de q_e calculées pour les concentrations des polluants étudiés, reflètent bien celles obtenues expérimentalement pour les trois biosorbants, avec des coefficients de régression (R^2) très proches de l'unité. Cependant, les capacités de sorption calculées avec l'équation de pseudo-premier-ordre sont largement différentes de celles obtenues expérimentalement (Tableau IV.7). Cet ordre de réaction laisse prédire une chimi-sorption dont la diffusion intra-particulaire peut jouer un rôle important dans le contrôle de ce processus (HO et MCKAY, 1999).

En plus des deux modèles de pseudo premier et deuxième ordre la diffusion intra-particulaire a été étudiée pour les trois solutés (figure IV.11).

IV.6.3. Diffraction intra-particule



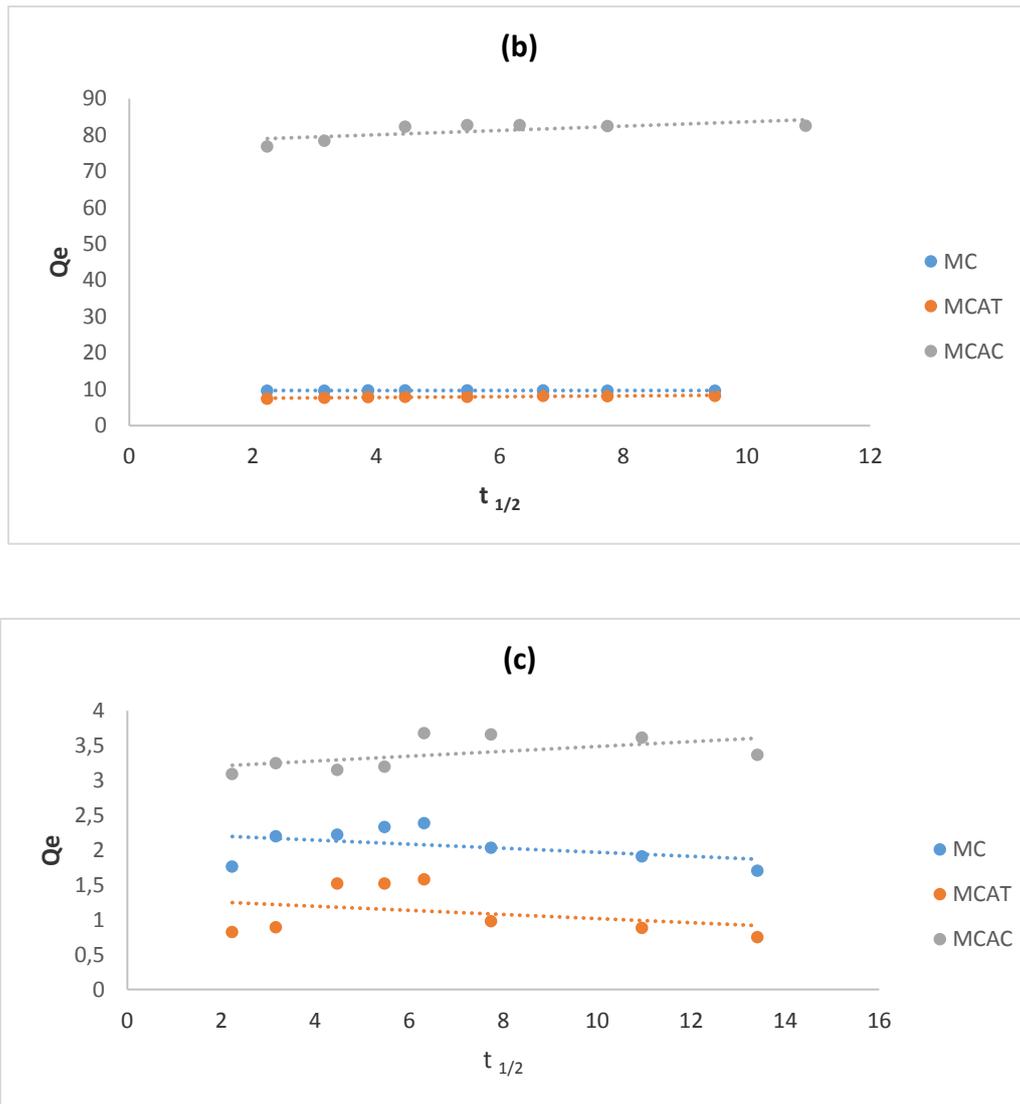


Figure IV.11. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de la diffusion intra particule (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25.

Tableau IV.7. Paramètres cinétiques d'adsorption de : (a) PCM, (b) BM, et (c) AG25 par MC, MCAT, et MCAC.

a.

Système		MC	MCAT	MCAC
C_0 (mg/L)		200	200	200
Q_{exp} (mg/g)		45.54	46.33	49.96
Pseudo premier ordre	Q_e (calc) (mg/g)	1.25	3.26	1.70
	K_1	0.053	0,078	0,027
	R^2	0,81	0.87	0,87
	Q_e (mg/g)	45.87	50	46.51
	K_2 (g/mg min)	0.05	0.06	0.1

Pseudo second ordre	h	2.29	3	4.65
2 ème ordre	R ²	1	0.99	1
Diffusion intra particule	R ²	0.35	0.54	0.51

b.

Système		MC	MCAT	MCAC
C ₀ (mg/L)		100	100	100
Q _{exp} (mg/g)		9.65	8.18	82.50
Pseudo premier ordre	Q _e (calc) (mg/g)	0.25	1.23	29.76
	K ₁	0.16	0.078	0,23
	R ²	0,97	0.99	0,96
Pseudo second ordre 2 ème ordre	Q _e (mg/g)	9.57	8.15	82.64
	K ₂ (g/mg min)	-1.08	0.23	0.048
	h	-10.33	1.87	3.96
	R ²	1	1	0.99
Diffusion intra particule	R ²	0.002	0.76	0.51

c.

Système		MC	MCAT	MCAC
C ₀ (mg/L)		49.805	49.805	49.805
Q _{exp} (mg/g)		2.38	1.57	3.67
Pseudo premier ordre	Q _e (calc) (mg/g)	0.53	1.41	0.69
	K ₁	0.082	0.116	0.0033
	R ²	0,87	0.83	0,079
Pseudo second ordre 2 ème ordre	Q _e (mg/g)	1.70	0.75	3.44
	K ₂ (g/mg min)	-0.099	-0.13	0.019
	h	-0.16	0.097	0.065
	R ²	0.99	0.98	0.99
Diffusion intra-particule	R ²	0.19	0.10	0.30

Trois modèles cinétiques ont été étudiés, leurs paramètres et les coefficients de corrélation des trois polluants ont été calculés à partir de la figure IV.9, IV.10, et IV.11 et énumérés dans le tableau IV.7.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption (Abdallah et al., 2016).

Le modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption des trois polluants étudiés par les trois matériaux MC, MCAT, et MCAC a donné des coefficients de corrélation allant de 0,079 à 0,96 et les quantités d'adsorptions maximales fixées par gramme des matériaux à l'équilibre ne correspondent pas à celles trouvées théoriquement. Par contre pour le deuxième ordre, le coefficient de corrélation est supérieur à 0,98 ($R^2 > 0,98$) et les capacités d'adsorption expérimentales et calculées sont très proches pour les trois matériaux. On peut dire que ces systèmes suivent le modèle du pseudo deuxième ordre. Pour le modèle de diffusion intraparticule, les valeurs de coefficient de corrélation moyenne sont très basses. Le tracé qt en fonction de $t_{1/2}$ (Fig. IV.12) pour le PCM, le BM et l'AG25, à la température ambiante indique la présence de trois phases linéaires. La première étape linéaire présente le recouvrement rapide de la surface des biosorbants, le deuxième palier linéaire est relatif à la diffusion dans les pores et la dernière région linéaire indique l'équilibre de la sorption. Le modèle de diffusion inter-particulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe et n'est pas en bon accord avec les cinétiques expérimentales (Aziz et al., 2009; Seghier et al., 2018). Les solutés (PCM, BM et AG25) sont tout d'abord adsorbés par la surface externe. Après la saturation complète de la surface externe, la masse polluante diffuse vers les pores internes de la surface adsorbante, et finalement elle est adsorbée par la surface interne de l'adsorbant en augmentant la résistance à la diffusion, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de diffusion jusqu'à l'obtention de l'équilibre d'adsorption (Fayoud et al., 2015; Seghier, 2017).

Conclusion

L'adsorption est une technique idéale pour éliminer la charge en matière organique quand celle-ci est très élevée. Elle est plus intéressante et économique lorsque l'adsorbant est peu coûteux comme le cas de notre matière résiduelle.

L'objectif de cette partie d'étude a été de valoriser un déchet agroalimentaire thermiquement et chimiquement pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques.

La démarche a consisté à modifier le matériau adsorbant brut (MC) par une activation thermique (MCAT) et une autre chimique (MCAC), séparément. Les tests ont été réalisés sur un produit pharmaceutique le paracétamol (PCM) et deux de colorants anionique et cationique, en l'occurrence le bleu de méthylène (BM) et l'acide vert AG25. Les taux d'élimination enregistrés pour ces molécules ont dépassé les 95%, résultat attendu et très satisfaisant.

Il a été observé à partir de ces expériences que le matériau activé chimiquement par le H_3PO_4 présentait une affinité et une capacité d'adsorption plus élevée, avec une cinétique d'adsorption plus rapide par rapport au charbon actif non traité.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de *pseudo-second-ordre* est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des trois polluants sur tous les biosorbants, car ce modèle présente des facteurs de corrélation les plus élevés ($R^2 > 0,99$).

Les isothermes d'adsorption des polluants organiques étudiés sur **MC**, **MCAT** et **MCAC** sont simulées très correctement par le modèle de Freundlich, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 > 0,97$). Ce modèle montre que l'adsorption se produit en multicouche.

On peut dire que l'imprégnation du matériau brut avec le H_3PO_4 a joué le rôle de support de catalyseur, car il a accéléré la réaction d'adsorption et à favoriser l'augmentation de la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des polluants.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est de mettre en œuvre un procédé de traitement basé sur des ressources locales et présentant un aspect écologique et économique. Dans ce contexte, les aptitudes de certains sous-produits agro-industriels à éliminer les polluants organiques ont été exploitées en valorisant des déchets nuisibles à l'homme et son environnement.

Afin d'étudier comme sorbant non conventionnel, le marc de café, une matière résiduelle de la consommation du café, le traitement d'une substance pharmaceutique et de deux colorants en solutions aqueuses a été effectué.

Le marc de café utilisé est un déchet organique du secteur agro-alimentaire, il est jeté sans aucun traitement constituant une menace pour les écosystèmes.

Ce travail de recherche a pour but de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption des polluants organiques vis-à-vis de ces biosorbants en solution aqueuse. Pour cela, nous avons sélectionné d'une part, le paracétamol (PCM) comme modèle de molécule pharmaceutique souvent détectée dans les eaux usées et d'autre part, le bleu de méthylène (BM) et l'acide vert 25 (AG25), deux colorants de natures différentes, le premier anthraquinonique et cationique, et l'autre xanthénique et anionique fréquemment utilisé dans la teinture des textiles et même la fabrication des cosmétiques.

Le déchet (marc de café) a d'abord été utilisé à l'état brut (MC), puis activé thermiquement à 200,400, et 600°C (MCAT) et chimiquement en présence de H_3PO_4 afin de faire valoir ses pouvoirs d'adsorption vis-à-vis des composés organiques réfractaires. Les propriétés des trois matériaux valorisés, MC, MCAT et MCAC ont été mises en évidence par des méthodes d'analyses spécifiques des matériaux adsorbants : BET, MEB-EDS, DRX, et IRTF, ces méthodes ont permis de connaître les propriétés structurales des adsorbants et d'identifier le type d'adsorption qui les caractérisent.

L'utilisation de ces supports adsorbants pour la dépollution des eaux, requiers une connaissance de structure et de texture du matériau synthétisé, son humidité, taux de cendre, pH, surface spécifique, volume poreux etc. La connaissance de ces paramètres de caractérisation permet d'expliquer les phénomènes qui régissent l'efficacité et la durabilité du charbon actif élaboré.

Nous avons divisé notre étude en deux parties :

La première partie, a consisté en la préparation et la caractérisation des précurseurs à partir du marc de café et étudier les différentes caractérisations de la surface du charbon actif obtenu. La méthode BET a révélé que les traitements subis par le marc de café brut ont eu un effet

Conclusion générale

bénéfique sur sa structure globale. En effet, la surface spécifique globale a augmenté de 6,4 et 8,7 fois en présence des traitements thermique et chimique, respectivement. La distribution des tailles des pores a été calculée par la méthode de BJH et l'isotherme du BET. Les résultats qui en découlent montrent une augmentation significative du volume de la porosité dans ses deux formes : le volume général des pores a augmenté de 4,53 et 4,76 fois respectivement pour les traitements thermiques et chimiques. Cette augmentation s'accompagne par des taux de croissance de même ordre de grandeur dans le volume des micropores et des mésopores.

Les indices d'iode, et de bleu de méthylène ont été déterminés pour caractériser la performance des adsorbants, les valeurs les plus élevées sont attribuées au matériau MCAC, suivi de MCAT et MC, les biosorbants obtenus sont donc d'une microporosité importante, cela confirme alors les résultats obtenus par BET.

Les clichés de MEB montrent que quel que soit le charbon étudié, une porosité très développée est observée sur toute la surface de nos échantillons avec une certaine hétérogénéité. Ils sont caractérisés par une structure en nid d'abeilles.

La diffraction par rayons X montre un pic pour tous les échantillons dans la gamme de 20° et 35° qui est attribué au désordre graphitique à la présence de cellulose native. Et un autre petit pic aux alentours de 35° et 50° qui pourraient être attribués à la structure d'empilement de couches de carbone aromatiques.

L'analyse par IRTF des trois matériaux révèle que de nombreux pics ont disparu après la modification par traitement chimique, et l'apparition de quelques nouveaux pics, cela prouve que la surface du MCAC a bien été modifiée.

Les points de charge Zéro (pH_{pcz}) des trois matériaux MC, MCAT et MCAC sont respectivement de 5,6; 6,2 et 5. Ces résultats sont importants pour expliquer la répulsion ou l'attraction du polluant vis-à-vis des matériaux adsorbants.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption du paracétamol, le bleu de méthylène, et l'acide vert 25. Cette étude a montré que le charbon actif issu des déchets de café est capable d'adsorber efficacement ces substances.

Les cinétiques d'adsorption des polluants PCM, BM et l'AG25 ont été réalisées aux pH naturels. Les résultats montrent la présence de deux phases cinétiques successives. Une première étape relativement très rapide suivie d'une étape lente de saturation. L'efficacité du traitement suit la séquence suivante : MCAC > MCAT > MC.

Conclusion générale

Il est aisément compréhensible que le nombre de sites d'adsorption disponibles et l'aire de la surface des mésopores augmentent en augmentant la dose d'adsorbant, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

L'effet de la variation du pH du milieu aqueux sur l'adsorption des trois polluants a été étudié à 25°C pour les charbons actifs préparés. Il apparaît que l'augmentation du pH entre 2 et 12 a un effet sur l'adsorption de nos polluants, nous avons eu deux mécanismes totalement différents, le paracétamol et l'AG25 sont mieux adsorbés en milieu acide, contrairement à l'adsorption du BM qui est favorisée en milieu basique.

Les résultats de l'étude thermodynamique ont montré que le processus d'adsorption se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$) pour les deux colorants BM, et AG25, contrairement au paracétamol qui reflète une nature non spontanée. Le processus est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) pour le BM, et l'AG25, et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) pour le PCM.

La modélisation des lois cinétiques d'adsorption est nécessaire pour confirmer les mécanismes déjà obtenus. Les cinétiques d'éliminations des trois polluants suivent le modèle du pseudo second ordre avec des $R^2 > 0.99$.

Les équilibres d'adsorption sont parfaitement décrits par les isothermes de Freundlich qui a donné les meilleurs ajustements à nos résultats, ce qui indique que l'adsorption des trois polluants sur les trois matériaux est une adsorption en multicouche.

Comme perspective, Il serait intéressant de reprendre cette étude en examinant l'efficacité de nos adsorbants sur des rejets industriels réels, et prévoir une régénération des biosorbants.

Des recherches plus approfondies sont souhaitables à l'avenir pour une valorisation prometteuse du marc de café, pour pouvoir concurrencer les adsorbants commerciaux dans les traitements des eaux résiduaires, notamment les effluents organiques et inorganiques pour préserver un environnement sain et vivable.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Abdallah, M., Hijazi, A., Hamieh, M., Alameh, M., Rammal, H., 2016. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus 14.
- Addou Ahmed, 2009. Traitements des déchets. Valorisation, élimination | Request PDF.
- ADEME, 2014. Nos expertises, Économie circulaire. [WWW Document]. ADEME. URL <https://www.ademe.fr/expertises/economie-circulaire> (accessed 10.27.21).
- Ahmad, M.A., Rahman, N.K., 2011. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 170, 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.045>
- Alene, A.N., Abate, G.Y., Habte, A.T., 2020. Bioadsorption of Basic Blue Dye from Aqueous Solution onto Raw and Modified Waste Ash as Economical Alternative Bioadsorbent [WWW Document]. *Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2020/8746035>
- Alvarez-Torrellas, S., Garcia-Lovera, R., Rodríguez, A., Garcia, J., 2015. Removal of Methylene Blue by Adsorption on Mesoporous Carbon from Peach Stones. 1 43, 1963–1968. <https://doi.org/10.3303/CET1543328>
- Amourache, M., 2019. Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études. (Thesis).
- AND, 2020. Agence Nationale des Déchets. Rapport sur l'état de la gestion des déchets en Algérie. Ministère de l'environnement, Algérie.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Tufano, V., 1998. The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese. *Water Research* 32, 1492–1496. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00367-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00367-9)
- Antunes, S.C., Freitas, R., Figueira, E., Gonçalves, F., Nunes, B., 2013. Biochemical effects of acetaminophen in aquatic species: edible clams *Venerupis decussata* and *Venerupis philippinarum*. *Environ Sci Pollut Res Int* 20, 6658–6666. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1784-9>
- Appel, J., 1973. Freundlich's adsorption isotherm. *Surface Science* 39, 237–244. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90105-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90105-2)
- Aurez, V., Georgeault, L., 2019. Économie circulaire: Système économique et finitude des ressources. De Boeck Supérieur.
- Aziz, A., Ouali, M.S., Elandaloussi, E.H., De Menorval, L.C., Lindheimer, M., 2009. Chemically modified olive stone: a low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 163, 441–447. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.117>
- Babakhouya, N., Boughrara, S., Abed, F., Abai, N., Midoune, S., 2015. Etude du potentiel d'utilisation des déchets agroalimentaires, les grignons d'olives et les noyaux de date pour récupération et adsorption des métaux lourds. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* 1.

Références bibliographiques

- Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., Blánquez, P., 2012. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal* 211–212, 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>
- Bagane, M., Guiza, S., 2000. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie Science des Matériaux* 25, 615–625.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33, 2469–2479. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)
- Ballesteros, L., Teixeira, J., Mussatto, S., 2014. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology* 7. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>
- Ballesteros, L.F., Teixeira, J.A., Mussatto, S.I., 2014. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol* 7, 3493–3503. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>
- Balogoun, C.K., Bawa, M.L., Osseni, S., Aina, M., 2015. Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 9, 563–580–580. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v9i1.48>
- Belaid, K., Kacha, S., 2011. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *rseau* 24, 131–144. <https://doi.org/10.7202/1006107ar>
- Belhaine, A., 2017. Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux (Thesis).
- Belhaine, A., Ghezzar, M.R., Abdelmalek, F., Tayebi, K., Ghomari, A., Addou, A., 2016. Removal of methylene blue dye from water by a spent bleaching earth biosorbent. *Water Sci Technol* 74, 2534–2540. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.407>
- Benidris, E.B., Ghezzar, M.R., Ma, A., Ouddane, B., Addou, A., 2017. Water purification by a new hybrid plasma-sensitization-coagulation process. *Separation and Purification Technology* 178, 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.041>
- Bentahar, Y., 2016. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (These de doctorat). Nice-Sophia Antipolis, France.
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., Addou, A., 2008. Methylène blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresour Technol* 8441–8444.
- Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., Villaescusa, I., 2015. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes Rendus Chimie, International Chemical Engineering Congress (ICEC) 2013: From fundamentals to applied chemistry and biochemistry* 18, 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.009>
- Boonamnuyvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., 2004. The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 37, 1504–1512. <https://doi.org/10.1252/jcej.37.1504>
- Bouaziz Karime, I., 2014. Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique (thesis). <http://www.theses.fr>. Toulouse 3.

Références bibliographiques

- Boudrahem, F., Soualah, A., Aissani-Benissad, F., 2011. Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride [WWW Document]. <https://doi.org/10.1021/je1009569>
- Boughaita, I., 2018. Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants (These de doctorat). Université 20 Août 1955-Skikda, Skikda.
- Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V., Zerrouq, F., 2016. Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel] 12.
- Brandly, G. W., Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. Mineralogical Society Monograph.
- (BREF - Best Available Techniques Reference document, 2006. incinération des déchets.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bulut, Y., Aydın, H., 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. Desalination 194, 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>
- Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A.S., Fonseca, I.M., Carvalho, A.P., Ania, C.O., 2010. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. Chemical Engineering Journal 163, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.058>
- Campos-Vega, R., Vergara, H., Oomah, B.D., 2015. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. Trends in Food Science & Technology 45. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.012>
- Carassou, F., 2015. Une récupération spécifique du marc de café aurait-elle une plus-value pour la communauté? Cas de l'île de montréal. Université de Sherbrooke.
- Cardenas-Peña, A.M., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., 2012. Point Of Zero Charge Determination In Soils And Minerals Via Traditional Methods And Detection Of Electroacoustic Mobility. Electrochem. Sci 7, 6142–6153.
- Chao, A.-C., Shyu, S.-S., Lin, Y.-C., Mi, F.-L., 2004. Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan—to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent. Bioresource Technology 91, 157–162. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00171-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00171-8)
- Chaput, N., 2015. La gestion des matières résiduelles dans les milieux densément peuplés (Essai). Université de Sherbrooke.
- Cheniti, H., 2014. La gestion des déchets urbains solides: cas de la ville d'annaba. (These de doctorat). Université Badji Mokhtar-Annaba.
- Cherik, D., Louhab, K., 2017. A kinetics, isotherms, and thermodynamic study of diclofenac adsorption using activated carbon prepared from olive stones. Journal of Dispersion Science and Technology.
- Chiou, M.-S., Li, H.-Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. Journal of Hazardous Materials 93, 233–248. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00030-4)

Références bibliographiques

- Choi, H.-J., Yu, S.-W., 2019. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by agricultural bioadsorbent corncob. *Environmental Engineering Research* 24, 99–106. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.107>
- Coetsier, C., 2009. Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur : occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination. (Thèse de Doctorat). l'Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc.
- Collard, F., 2020. L'économie circulaire. *Courrier hebdomadaire du CRISP n° 2455-2456*, 5–72.
- Cruz, M.V., Paiva, A., Lisboa, P., Freitas, F., Alves, V.D., Simões, P., Barreiros, S., Reis, M.A.M., 2014. Production of polyhydroxyalkanoates from spent coffee grounds oil obtained by supercritical fluid extraction technology. *Bioresour Technol* 157, 360–363. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.013>
- de Luna, M.D.G., Briones, R.M., Su, C.-C., Lu, M.-C., 2013. Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere* 90, 1444–1448. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.003>
- Demirbas, A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J Hazard Mater* 157, 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>
- DesachyC, 2001. Les déchets sensibilisation à une gestion écologique, TEC et DOC. ed. TEC et DOC, Paris.
- Djemaci, B., 2012. Gestion des déchets municipaux en Algérie : Analyse prospective et éléments d'efficacité. Université de Rouen, France.
- Djidel, T., 2011. Etude de la preparation d'un charbon actif a partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels (Mémoire de Magister). Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF, Oran.
- Douara, Nadia, 2015. Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement (Thesis).
- Duranoğlu, D., Beker, Ü., 2012. Steam and KOH Activated Carbons from Peach Stones. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 34, 1004–1015. <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.527910>
- Dutta, M., Das, U., Mondal, S., Khatun, R., Bagal, R., Bhattacharyya, S., 2015. Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. <https://doi.org/10.6088/ijes.6031>
- Fayoud, N.-E., Younssi, S., Albizane, A.A., 2015. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes) 6, 3295–3306.
- Ferhat, M.F., Ghezzar, M.R., Addou, A., 2021. Hydrodynamics and mass transfer investigations in a biphasic plasma reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 19, 369–381. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0233>
- Ferreira, R.C., Couto Junior, O.M., Carvalho, K.Q., Arroyo, P.A., Barros, M. a. S.D., 2015. Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp. *Chemical and biochemical engineering quarterly* 29, 47–53. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2115>

Références bibliographiques

- Galhetas, M., Mestre, A.S., Pinto, M.L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., Carvalho, A.P., 2014. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. *Chemical Engineering Journal* 240, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.067>
- Geldron, A., 2014. *ECONOMIE CIRCULAIRE : NOTIONS*.
- Ghedabna, D., Hazourli, A., 2016. Elimination des colorants bleus de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau.
- Ghezzar, M.R., Abdelmalek, F., Belhadj, M., Benderdouche, N., Addou, A., 2007. Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.008>
- Ghezzar, M.R., Saïm, N., Belhachemi, S., Abdelmalek, F., Addou, A., 2013. New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 72, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.007>
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 47, 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Gómez-de la Cruz, F.J., Cruz-Peragón, F., Casanova-Peláez, P.J., Palomar-Carnicero, J.M., 2015. A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. *Fuel Processing Technology* 130, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.012>
- Goudjil, M., Sid, N., Aiachi, A., Souad, Z., Djamila, S., Mahcene, Z., Bencheikh, salah eddine, Segni, L., 2020. Textile Dye removal by Adsorption on Olive Grain as Solid Waste from the Olive Oil Extraction. *Asian Journal of Research in Chemistry* 13, 424–432. <https://doi.org/10.5958/0974-4150.2020.00077.2>
- Guedidi, H., 2015. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths (These de doctorat). Université Grenoble Alpes (ComUE).
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Aziz, N., 2007. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal* 133, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.032>
- Hawker, D.W., Cumming, J.L., Neale, P.A., Bartkow, M.E., Escher, B.I., 2011. A screening level fate model of organic contaminants from advanced water treatment in a potable water supply reservoir. *Water Research* 45, 768–780. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.053>
- Hentit, H., Ghezzar, M.R., Womes, M., Jumas, J.C., Addou, A., Ouali, M.S., 2014. Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphate molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 390, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.003>

Références bibliographiques

- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Holm, J.V., Ruegge, K., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1995. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater down-gradient of a landfill (Grindsted Denmark). *Environ. Sci. Technol.* 1415–1420.
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J., El Din, M., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone. Sci. Eng.* 28, 353–414.
- Ioannidou, O.A., Zabaniotou, A.A., Stavropoulos, G.G., Islam, Md.A., Albanis, T.A., 2010. Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. *Chemosphere* 80, 1328–1336. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.044>
- Jagtoyen, M., Derbyshire, F., 1998. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon* 36, 1085–1097. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00082-7)
- Jang, H., Ocon, J.D., Lee, S., Lee, J.K., Lee, J., 2015. Direct power generation from waste coffee grounds in a biomass fuel cell. *Journal of Power Sources* 296, 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.059>
- Jiménez-Zamora, A., Pastoriza, S., Rufián-Henares, J.A., 2015. Revalorization of coffee by-products. Prebiotic, antimicrobial and antioxidant properties. *LWT - Food Science and Technology* 1, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.031>
- J.M Balet, 2005. aide mémoire gestion des déchets, 2eme édition. ed. DUNOD, paris.
- Jung, C., Oh, J., Yoon, Y., 2015. Removal of acetaminophen and naproxen by combined coagulation and adsorption using biochar: influence of combined sewer overflow components. *Environ Sci Pollut Res* 22, 10058–10069. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4191-6>
- K. Edem KOLEDZI, 2011. Valorisation des déchets solides urbains dans les quartiers de lomé (togo): approche méthodologique pour une production durable de compost (These de doctorat). université de limoge.
- Khalifaoui, A., 2012. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de Banane. (Thèse de Doctorat). Université Mentouri de Constantine.
- Khelif, K., 2018. Valorisation des sous-produits industriels dans le traitement des eaux usées (Thesis).
- Kifuani, K., Mayeko, A., Lopaka, B., Ngoy, B., Ondongo, T., Ekoko, G., Muswema, J., 2019. Kinetic and thermodynamic studies adsorption of Methylene Blue (MB) in aqueous solution on a bioadsorbent from *Cucumeropsis mannii* Naudin waste seeds. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 12, 2412. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v12i5.38>
- Köseoğlu, E., Akmil-Başar, C., 2015. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology* 3, 811–818. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.02.006>
- Kouadio, D.L., Diarra, M., Aboua, K.N., Meite, L., Kone, M., Dembele, A., Traore, K.S., 2019. Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur du charbon actif issu de la coque d'arachide [Adsorption of the Yellow 11 textile dye on activated carbon from the peanut shell] 26, 14.

Références bibliographiques

- Lachance, C., 2011. Alternatives à l'enfouissement des matières résiduelles putrescibles : que faire des matières putrescibles à la lumière de la 3e politique québécoise de gestion des matières résiduelles? (Essai). Université de Sherbrooke.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lanoie, P., Normandin, D., 2015. L'économie circulaire. *Gestion* Vol. 40, 90–95.
- Lee, H.K., Park, Y.G., Jeong, T., Song, Y.S., 2015. Green nanocomposites filled with spent coffee grounds. *Journal of Applied Polymer Science* 132. <https://doi.org/10.1002/app.42043>
- Lessa, E.F., Nunes, M.L., Fajardo, A.R., 2018. Chitosan/waste coffee-grounds composite: An efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water. *Carbohydrate Polymers* 189, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.018>
- Liu, C., Ngo, H.H., Guo, W., 2012. Watermelon rind: agro-waste or superior biosorbent? *Appl Biochem Biotechnol* 167, 1699–1715. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9521-7>
- Liu, C., Yong, D., Yu, D., Dong, S., 2011. cell-based biosensor for measurement of phenol and nitrophenols toxicity. *talanta* 84 766–770.
- Liu, H., Ning, W., Cheng, P., Zhang, J., Wang, C., 2013. Evaluation of animal hairs-based activated carbon for sorption of norfloxacin and acetaminophen by comparing with cattail fiber-based activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrol* 156–165.
- Liu, Y., Liu, Y.-J., 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology* 61, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>
- López Zavala, M.Á., Espinoza Estrada, E., 2016. Degradation of Acetaminophen and Its Transformation Products in Aqueous Solutions by Using an Electrochemical Oxidation Cell with Stainless Steel Electrodes. *Water* 8, 383. <https://doi.org/10.3390/w8090383>
- López Zavala, M.Á., Jaber Lara, C.R., 2018. Degradation of Paracetamol and Its Oxidation Products in Surface Water by Electrochemical Oxidation. *Environmental Engineering Science* 35, 1248–1254. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0023>
- Lopez-Mesas, M., Navarrete, E., Carrillo, F., Palet, C., 2011. Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. *Chemical Engineering Journal* 174, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.026>
- Lowry, H.H., Hulett, G.A., 1920. Studies in the adsorption by charcoal. Ii. Relation of oxygen to charcoal. *J. Am. Chem. Soc.* 42, 1408–1419. <https://doi.org/10.1021/ja01452a014>
- Mechrafi E, 2002. Adsorption, desorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbant organiques et minéraux.
- Meenakshi, G., Sukhmehar, S., Roop, C., Bansal, D., 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. *Carbon Science* 5, 170–179.
- Mekhalef Benhafsa, F., Kacha, S., Leboukh, A., Belaid, K.D., 2018. Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *rseau* 31, 109–126. <https://doi.org/10.7202/1051695ar>

Références bibliographiques

- Mestre, A.S., Pinto, M.L., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P., 2010. Effect of solution pH on the removal of clofibrac acid by cork-based activated carbons. *Carbon* 48, 972–980. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.013>
- Mustin M, 1987. *Le Compost, gestion de la matière organique*. François lubusc, paris.
- Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A., 2005. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. *Journal of Hazardous Materials* 119, 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.006>
- Nasri, H., Baha, S., Khelifi, O./ promoteur, 2020. Adsorption d'un colorant (Bleu de méthylène) par biosorbants (Thesis). Université Ahmed Draia-ADRAR.
- Ofomaja, A.E., 2008. Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose. *Biochemical Engineering Journal* 40, 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.028>
- Oliveira, L.C.A., Pereira, E., Guimaraes, I.R., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita, J.P., Sapag, K., 2009. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. *J Hazard Mater* 165, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.064>
- Osnick, J., 2009. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués (These de doctorat). Université de Lyon.
- Ouedrhiri, M., Jaaouan, K., Mohtadi, F.E., Benismail, C., Begdouri, A.A., 2018. Charbons actifs à partir des coques d'olives (Picholine marocaine): préparation, caractérisation et évaluation de leur capacité de dépollution des margines. *16*, 362–373.
- Parimalam, R., Raj, V., Sivakumar, P., 2012. Removal of Acid Green 25 from Aqueous Solution by Adsorption. *Journal of Chemistry* 9. <https://doi.org/10.1155/2012/197235>
- Pereira, R., Veloso, C., Silva, N., Farias de Sousa, L., Bonomo, R., Souza, A., Souza, M., Fontan, R., 2014. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. *Fuel Processing Technology* 126, 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.001>
- Perthuis, C. de, 2014. Économie circulaire et transition écologique. *Annales des Mines - Responsabilité et environnement* N° 76, 23–27.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S., 2008. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal* 140, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>
- Quesada, H.B., Cusioli, L.F., Bezerra, C. de O., Baptista, A.T., Nishi, L., Gomes, R.G., Bergamasco, R., 2019. Acetaminophen adsorption using a low-cost adsorbent prepared from modified residues of *Moringa oleifera* Lam. seed husks. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 94, 3147–3157. <https://doi.org/10.1002/jctb.6121>
- Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., Leon, C.A.L.Y., Scaroni, A.W., 1997. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *CARBON* 35, 1339–1348. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00072-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00072-9)

Références bibliographiques

- Rafatullaha, M., Sulaimana, O., Hashima, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 177, 70–80.
- Rattanapan, S., Srikram, J., Kongsune, P., 2017. Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. *Energy Procedia*, 2017 International Conference on Alternative Energy in Developing Countries and Emerging Economies 138, 949–954. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.064>
- Reffas, A., 2010. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café (thesis). Université Savoie Mont Blanc.
- Rojo, G., 2007. La gestion intégrée des matières résiduelles : revue des outils favorisant l'écologie industrielle. *Déchets Sciences et Techniques* 47, 12.
- Saim, N., Ghezzar, M.R., Guyon, C., Abdelmalek, F., Tatoulian, M., Addou, A., 2015. New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part II: Plasmacatalytic activity of TiO₂ thin film deposited by magnetron sputterin. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 98, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.10.004>
- Sajjadi, S.-A., Mohammadzadeh, A., Tran, H.N., Anastopoulos, I., Dotto, G.L., Lopičić, Z.R., Sivamani, S., Rahmani-Sani, A., Ivanets, A., Hosseini-Bandegharaei, A., 2018. Efficient mercury removal from wastewater by pistachio wood wastes-derived activated carbon prepared by chemical activation using a novel activating agent. *Journal of Environmental Management* 223, 1001–1009. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.077>
- Sakintuna, B., Yürüm, Y., 2006. Preparation and characterization of mesoporous carbons using a Turkish natural zeolitic template/furfuryl alcohol system. *Microporous and Mesoporous Materials - MICROPOROUS MESOPOROUS MAT* 93, 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.013>
- Sana, F., 2014. L'économie circulaire : changement complet de paradigme économique ? Pour la solidarité.
- Sauvé, S., Normandin, D., McDonald, M., 2016. L'économie circulaire Une transition incontournable. Les Presses de l'Université de Montréal.
- Seghier, A., 2017. préparation et modification d'un précurseur végétal pour le traitement des eaux (These de doctorat). Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- Seghier, A., Hadjel, M., Benderdouche, N., 2018. Comparative Study of the Sorption Capacity and Contact Time of Congo Red Removal in a Binary and Singular System. *Arab J Sci Eng* 43, 2319–2327. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2722-9>
- Shen, K., Gondal, M., 2013. Removal of Hazardous Rhodamine Dye from Water by Adsorption onto Exhausted Coffee Ground. *Journal of Saudi Chemical Society* 31. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.11.005>
- Silva, M.A., Nebra, S.A., Silva, M.J.M., Sanchez, C.G., 1998. The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. *Biomass and Bioenergy* 5–6, 457–467.
- Skoumal, M., Cabot, P.-L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A., Brillas, E., 2006. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental* 66, 228–240. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.016>

Références bibliographiques

- Skoumal, M., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Arias, C., Brillas, E., 2009. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. *Electrochimica Acta*, electrochemistry for a healthy planet/environmental analytical and engineering aspects Selection of papers from the 6th ISE Spring Meeting 16-19 March 2008, Foz do Iguacu, Brazil 54, 2077–2085. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.014>
- Slamani, S., Abdelmalek, F., Mouffok Redouane, G., Addou, A., 2018. Initiation of Fenton process by plasma gliding arc discharge for the degradation of paracetamol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 359. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.032>
- Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., 2001. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon* 7, 1111–1115.
- Sukumaran, V.S., Ramalingam, A., 2011. Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue 69–72.
- Suzuki, Y., Kametani, T., Maruyama, T., 2005. Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving *Ulva* seaweed as biosorbent. *Water Res* 39, 1803–1808. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.020>
- Tamai, H., Nobuaki, U., Yasuda, H., 2009. Preparation of Pd supported mesoporous activated carbons and their catalytic activity. *Materials Chemistry and Physics* 10–13.
- Tchakala, I., Bawa, L.M., Djaneye-Boundjou, G., Doni, K.S., Nambo, P., 2012. Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H 3 PO 4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 6, 461-478–478. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v6i1.42>
- Telegang Chekem, C., 2017. Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO₂ à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par voie solaire (Thèse de Doctorat). Université de Perpignan VIA DOMITIA, France.
- Trachi, M., Bourfis, N., Benamara, S., Gougam, H., 2014. Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 11.
- Uddin, M., T., Islam, A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M., 2009. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164, 53–60.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Garcia, C.A., Moraes, J.C.G., Nogami, E.M., Lenzi, E., Costa, W.F., Almeida, V.C., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. *Journal of Environmental Management* 92, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.013>
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K., 1974. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal* 20, 228–238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>
- Wu, S., Zhang, L., Chen, J., 2012. Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol* 96, 875–884. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4414-4>

Références bibliographiques

- Xiaodong, M., feng, ouyang, 2013. Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. *Applied Surface Science* 268, 566–570. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.009>
- Yong, D., Liu, C., Yu, D., Dong, S., 2011a. a sensitive, rapid and inex-pensive way to assay pesticide toxicity based on electrochemical biosensor. *talanta*, talanta 84 7–12.
- Yong, D., Liu, L., Yu, D., Dong, S., 2011b. developement of a simple method for biototoxicity measurment using ultramicroelectrode array under non-deaerated condition. *Anal. Chim. Acta* 164–168.
- Youssef, A., M., Ahmed, A., I., El bana, U., A., 2012. Adsorption of cationic dye (MB) and anionic dye (AG 25) by physically and chemically activated carbons developed from rice husk -Carbon letters | Korea Science. *CARBON* 61–72.
- Zouaoui, E., Krid, F., Medjram, M.S., Yasser, H., 2015. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un metal lourd (Fer (III)) sur un déchet de clou de girofle en milieu aqueux. *Matériaux & Techniques* 103, 705. <https://doi.org/10.1051/mattech/2016005>

