



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Larbi TEBESSI-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: Chimie

Option: Chimie des produits naturels

Thème

Préparation et caractérisation d'un charbon de marc de café

Présenté par:

Abdelmalek khaoula et Boufarou hadjer

Devant le jury :

Touahria soraya	M.C.B	Université de Tébessa	Président
Benregga F.Z(Lakhal)	M.C.B	Université de Tébessa	Rapporteur
Lifa said	M.A.A	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 22 /09 /2020



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Larbi TEBESSI-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: Chimie

Option: Chimie des produits naturels

Thème

*Préparation et caractérisation d'un charbon de
marc de café*

Présenté par :

Abdelmalek khaoula et Boufarou hadjer

Devant le jury :

Touahria Soraya	M.C.B	Université de Tébessa	Président
Benregga F.Z(Lakhal)	M.C.B	Université de Tébessa	Rapporteur
Lifa Said	M.A.A	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 22 /09 /2020

ملخص

تعتبر عملية الامتزاز على الفحم المنشط من أهم وسائل البحث المستعملة في الوقت الحالي، تتمين النفايات الصناعية يعرف حاليا اهتماما ملحوظا، و خاصة في مجال تحضير الفحم المنشط ذو الخصائص النوعية الذي يجذب اهتمام الكثير من الباحثين.

يعد عملنا هذا ذو بعدين بيئيين اساسيين فمن جهة فهو استغلال و تميمين للمنتوجات الطبيعية مثل ثفل القهوة وتحويلها الى فحم منشط و من جهة اخرى فانه يمثل دراسة لفعالية الادمصاص للفحم النشط الناتج عن ثفل القهوة.

في المختبر، تم تحويل ثفل القهوة إلى كربون نشط بمعالجة كيميائية باستخدام حمض الفوسفوريك لتحسين قدرته على الادمصاص. بالإضافة إلى ذلك إجراء دراسة مقارنة مع الفحم التجاري. ومع ذلك، لم تكتمل هذه الاختبارات العملية مع ظهور وباء كورونا.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الفحم المنشط، إعادة الاعتبار، ثفل القهوة ، التنشيط الكيميائي.

Résumé

L'adsorption sur charbon actif est un domaine de recherche d'actualité. La valorisation des sous-produits industriels connaît actuellement un essor remarquable. La préparation des charbons activés possédant des propriétés spécifiques attirent de plus en plus l'attention des chercheurs.

Notre travail a deux dimensions environnementales de base, d'une part, l'exploitation et la valorisation de produits naturels tels que le marc de café pour y être transformé en charbon actif, d'autre part, l'étude de l'efficacité du charbon actif de marc de café sur l'adsorption.

Au laboratoire, le marc de café était transformé en charbon actif par activation chimique à l'aide de l'acide phosphorique (H_3PO_4) en vue d'améliorer sa capacité d'adsorption. En outre, une étude comparative avec un charbon commercial (Merck) a été réalisée ; Toutefois, ces essais au laboratoire n'ont pas été complétés et achevés avec l'arrivée de cette pandémie de COVID19.

Mots clés: Adsorption, Charbon actif, Valorisation, Marc de café, activation chimique.

Abstract

The adsorption process on activated carbon is a topical area of research. The valorization of industrial by-products is undergoing a boom. The preparation of activated carbon with specific properties is attracting more and more attention from researchers.

Our work has two basic environmental dimensions, on the one hand, is the exploitation and valuation of natural products such as coffee grounds and transform into activated carbon, and on the other hand, the study of the efficiency of activated carbon from coffee grounds on adsorption.

In the laboratory, the coffee grounds were transformed into activated carbon by chemical activation using phosphoric acid (H_3PO_4) in order to improve their adsorption capacity.

In addition, a comparative study with a branded commercial charcoal (Merck) should be carried out; however, these laboratory tests were not completed and completed with the onset of this COVID19 pandemic.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Valorization, Coffee grounds, Chemical activation.

Dédicace

Quoi que de plus que de pouvoir partager les meilleurs moments de sa vie avec les êtres qu'on aime. Arrivé au terme de mes études, j'ai le grand plaisir de Dédier ce modeste travail :

À la fleur de mes espérances, la source de confiance et de tendresse, à la plus noble personne, à ma mère je dis tu resteras toujours la personne la plus adorable dans ma vie.

À mon très cher père, pour ses encouragements, son soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études

À mes chères sœurs : qui m'ont été le soutien moral pendant ce projet.... Sana, à Louiza et Nedjma.

À mes frères : que j'aime de tout mon cœur Bilal et Houcine.

Au mari de ma sœur et la femme de mon frère : Samir et Hnia.

À mes petits diamants : Tassnim, Baraa, Taim et Mazen.

À mes meilleurs amis : Assia, Saliha et Imane.

À toute ma famille, ABDELMALEK.

À tous mes collègues du Département de Sciences de la Matière Pour tous mes enseignants à l'université

À la fin je dédie très chaleureusement ce mémoire à mon amie du Binôme d'étude BOUFAROU Hadjer.

Et à tous ceux qui se sont intéressés à mon sujet et qui portent désormais un regard nouveau sur le café.

RHAOUA

Dédicace

Allah, le tout puissant.

Ils ont dit : Gloire à vous, nous n'avons aucune connaissance sauf ce que vous nous avez enseigné. Vous êtes l'Omniscient, Le Sage. Sourate Bakara

· Mon cher père : L'ingénieur Boudjemaa BOUFAROU.

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation.

Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

· Ma chère mère : Latifa, Par les inestimables sacrifices que tu as consentis pour moi, tu as tant souhaité que je parvienne à ce but ; Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour mes parents.

Je te serai reconnaissante toute ma vie, qu'Allah t'accorde longue vie dans la santé.. !

· Mes chères sœurs : Dr. Sabrina et Ghada pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

· Mes chers frères : Kamar Eddine et Ala Eddine pour leur appui et leur encouragement.

- Mes grands-parents maternels : Med DRID et Nacera SLIM.

- Mes grands-parents paternels : BOUGHANEM et Safia CHAREF. Puisse Allah vous réserve sa clémence à sa bien large miséricorde.

- Mon neveu nouveau-né : Rouaim BOUHAFARA, Avoir un neveu est le plus beau cadeau qu'un frère puisse vous faire. Tu as apporté beaucoup de bonheur à notre famille. Je t'aime....

- Mes amies : Ghizlen, Choumaïssa, Chams, Abir, Sorour et Ibtissem. Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter.

- Sans oublier mon amie du binôme d'étude ABDELMALEK Khaoula pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de l'élaboration de notre projet.

HADJER

REMERCIEMENTS

*Au nom de Dieu Le tout puissant et miséricordieux Toute la louange à Dieu ;
à Dieu seul qui m'a donné le courage pour arriver au bout de mon travail.*

*Avant toute chose, nous remercions ALLAH, le tout puissant, de nous avoir
donné la force et la patience pour achever ce travail.*

*Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à nos parents qui
ont joué évidemment un très grand rôle dans la réalisation de ce mémoire. Ils
nous ont donné un environnement idéal depuis notre enfance et nous ont
enseigné les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels on a essayé
d'aborder notre travail scientifique. Leur soutien moral et matériel nous a été
indispensable tout au long de ces années.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Mme « BENREGGA FATIMA
ZAHRA » maître de conférence à l'université de Tébessa, d'avoir accepté de
nous encadrer, nous le remercions pour sa disponibilité, ses conseils, son
guide, sa tolérance et sa gentillesse tout le long de ce modeste travail, qu'elle
trouve ici toutes nos gratitude*

*Nous remercions vivement les membres du jury "Mme THOUAHRIA
SORAY" maître de conférence à l'université de Tébessa, ainsi que "Monsieur
LIFA SAID" maître assistant à l'université de Tébessa qui nous ont fait le
grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi d'avoir accepté de juger
notre travail, qu'ils trouvent ici l'expression de nos plus vifs sentiments de très
hautes considération et nos remerciements les plus sincères en guise de notre
humble reconnaissance pour la tension qu'ils ont prêtée à notre travail.*

*Nous remercions tous mes collègues et amis pour leur aide et leur soutien, et
tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Nous tenons à présenter par occasion tout le respect à tous les enseignants qui
ont contribué à ma formation du primaire jusqu'au cycle universitaire.*

Table de matière

Introduction générale	1
Références bibliographique	3

CHAPITRE I :LE CHARBON ACTIF

I. Étude bibliographique.....	5
I.1. Introduction	5
I.2. Définition	5
I.2.1. Différentes formes du charbon actif.....	6
I.2.1.1. Le charbon actif extrudé	6
I.2.1.2. Charbon actif en poudre (CAP).....	7
I.2.1.3. Charbon actif granulé (CAG).....	7
I.3. Origine des charbons actifs	8
I.4. Structure du charbon actif	8
I.4.1. Texture du charbon actif.....	9
I.4.2. Propriétés superficielles.....	10
I.4.3. Le degré d'activation.....	10
I.4.4. La surface spécifique.....	10
I.5. Qualité et performances	11
I.6. Préparation du charbon actif.....	11
I.6.1. La carbonisation.....	11
I.6.2. L'activation.....	13
I.6.2.1. Activation physique.....	14
I.6.2.2. Activation chimique	14
I.7. Cinétique d'adsorption	15
I.8. Utilisation du charbon actif	16
I.8.1. Traitement de l'eau	16
I.8.2. Traitement des effluents industriels	16
I.8.3. Récupération des solvants organiques	16
I.9. Conclusion.....	17
Références bibliographique	18

CHAPITRE II : LE MARC DE CAFE

II.1. Introduction	22
II.2. Définitions.....	22
II.3. Type de café.....	23
II.3. Les constituants chimiques des grains de café	24

II.4. Le marc du café	25
II.5. Propriétés du marc de café	26
II.5.1. Propriétés physiques du marc de café	26
II. 5. 2. Propriétés chimiques du marc de café	26
II.6. Utilisation de marc de café.....	27
II.7. Préparation des charbons actifs à partir du marc de café	28
II.9. Conclusion	29

CHAPITRE III : L'ADSORPTION

III.1. Introduction.....	30
III.2. Définition.....	30
III.3. Les types d'adsorption.....	31
III.3.1. Adsorption physique	31
III.3.2. Adsorption chimique	32
III.4. Mécanisme d'adsorption.....	33
III.5. La capacité d'adsorption	34
III.6. Paramètres influant sur l'adsorption.....	34
III.6.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant	34
III.6.1.1. Surface spécifique.....	34
III.6.1.2. Porosité.....	35
III.6.1.3. Taille de l'adsorbant	35
III.6.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat	35
III.6.2.1. Taille des molécules	35
III.6.2.2. Nature de l'adsorbat.....	35
III.6.3. D'autres facteurs	35
III.6.3.1. Température.....	35
III.6.3.2. Solubilité	35
III.6.3.3. pH	35
III.7. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs	36
III.8. Conclusion	36
Références bibliographique.....	37

CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV. 1. Introduction	40
IV. 2. Objectif du travail	40
IV. 3. Réactifs et produits utilisés	40
IV. 4. Appareils et instruments de mesure	40

IV. 5. Caractéristiques physico-chimique des produits utilisés	41
IV. 5. 1. Produits	41
IV.5.2. Adsorbants	41
IV.6. Préparation du café dans l'industrie	42
IV.7. Préparation du charbon à base de marc de café	43
IV.7.1. Origine du précurseur	43
IV.7.2. Charbon brut MCBr.....	43
IV.7.3. Charbon carbonisé MCC	43
IV.7.4. Charbon activé par imprégnation avec l'acide phosphorique [3-5].....	44
IV.8. Traitement du charbon en grain (Merck).....	45
IV.9. Méthodes d'analyse.....	45
IV.9.1. Mesure de pH et pH-mètre.....	46
IV.10. Caractérisation des charbons issus de marc de café et du charbon commercial	46
IV.10.1. Détermination du caractère acido –basique	46
IV.10.2. Taux d'humidité	47
IV. 10. 3. Détermination de la matière sèche.....	47
IV.10.4. Taux de cendres	47
IV. 10. 5. Le degré d'activation (Burn-off)	48
IV. 11. Applications des charbons actifs préparés à partir du marc de café dans le traitement des eaux	48
IV. 11. 1. Protocole d'adsorption du polluant.....	48
Références bibliographiques	50

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Résultats de la carbonisation.....	52
V.1.1. Effets de la température de carbonisation sur le degré d'activation (Burn-off)	52
V.1.2. Les étapes de la carbonisation	52
V.1.3. Le degré d'activation (Burn –off).....	52
V.2. Activation chimique avec l'acide phosphorique	53
V.2.1. Le Burn –off d'activation chimique.....	53
V.3. Caractérisation et analyse physico-chimique	53
V.3.1. Détermination du caractère acido-basique des charbons	53
V.3.2. Taux d'humidité	54
V.3.3. Taux de matière sèche.....	54
V.3.4. Taux de cendre	55
V.4. Effet du charbon de marc de café et charbon commercial sur l'élimination du polluant	56
Références bibliographiques	57

Liste des figures

N° de figure		Pages
I.1	Structure d'un charbon actif	6
I.2	CA extrudé	6
I-3	Charbon actif en poudre	7
I.4	Charbon actif granulé	7
I.5	Une feuille de graphène	8
I.6	Structure des pores de Charbon Actif	9
I.7	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	10
I.8	Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné	12
I.9	Les étapes de fabrication du charbon actif	13
I.10	Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif	15

II.1	grain de café	22
II.2	Coffea Robusta	24
II.3	Coffea Arabica	24
II.4	Photos des graines des deux principales variétés du café; Arabica et Robusta	24
II.5	La poudre de marc de café	25
II.6	Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage	26
III.1	Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant	31
III.2	Schéma de l'adsorption physique	32
III.3	Progression d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	34
IV.1	Photo de graines du café vert	42
IV.2	L'aspect des graines après torréfaction.	42
IV.3	Café torréfié et broyé	42
IV.4	Grain du café Sidi Belaaribi	43

IV.5	Charbon brut issu du marc de café MCBr	43
IV.6	Carbonisation du marc de café MCC.	44
IV.7	Charbon de marc de café CMCA activée par H ₃ PO ₄	45
IV.8	Charbon commercial	45
IV.9	PH mètre	46

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
II.1	Principales différences entre les variétés arabica et robusta	23
II.2	Composition d'un grain de café	25
II.3	Composition élémentaire du marc de café	27
II.4	Les principaux composés du marc de café	27
III.1	Distinction entre l'adsorption physique et chimique	33
IV.1	Caractéristiques physico-chimique des produits utilisés	41
V.1	Effets de la température de carbonisation sur le degré d'activation	52
V.2	Valeurs du p H des charbons de marc de café et du charbon commercial	53
V.3	Taux d'humidité des différents charbons préparés et du charbon C Merck	54
V.4	Taux de matière séché des différents charbons préparés et du charbon C Merck	54
V.5	Taux de cendre des différents charbons préparés et du charbon C Merck	55
V.6	Valeurs des pH de réaction d'adsorption du polluant par le CMCA et C Merck	56

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Abréviation	Désignation
CA	Charbon actif
CAP	Charbon actif en poudre
CAG	Charbon actif granulé
C Merck	Charbon commercial
s.d	Sans date
env	Environ
MON	Matière Organique Naturelle
COBD	Carbone Organique Biodégradable
R	Noyau aromatique de type benzénique.
B.E.T	Brunauer, Emmett et Teller
CM	Charbon merck
MCBr	marc de café brute
MCC	Marc de café carbonisé
CMCA	Charbon de marc de café activé
H%	Taux d'humidité
P	La masse initiale du CA utilisée
M1	La masse du creuset rempli avant séchage
M2	La masse du creuset rempli après séchage
Cd%	Le taux de cendre
Mo%	Matière organique
pHi	Potentiel hydrogène initial
pHf	Potentiel hydrogène finale



***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société et motivée, à côté d'études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution [1,2]. La demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [3,4].

La préparation des charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ [1]. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse [5], palmier dattier [6], grignons d'olives [7], grains de café [8] et marc de café [5,9-11], L'emploi de ces supports filtrants ou adsorbants dans les domaines cités, nécessite cependant une connaissance de structure et de texture du matériau fabriqué à savoir son humidité, taux de cendre, pH, surface spécifique, volume poreux etc. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui agissent l'efficacité et la durabilité du charbon utilisé [12-14].

Le charbon actif est un adsorbant naturel aux avantages non négligeables [15] :

1. Il est non coûteux comparé aux charbons actifs commerciaux.
2. Il est très efficace.

Dans le cadre d'une valorisation des sous-produits naturels, nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation du charbon actif à partir de marc de café par voie chimique .

L'objectif de notre étude est d'améliorer le pouvoir d'adsorption du marc de café pour adsorber les polluants organiques et inorganiques et la différenciation de sa performance par rapport au charbon actif commercial de Merck.

Arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure microporeuse et les différents paramètres utilisés dans leur préparation.

Ce mémoire comprend cinq chapitres :

Le premier chapitre contenant une recherche bibliographique sur le charbon actif et les précurseurs les plus utilisés pour la fabrication de ce dernier. Puis les propriétés superficielles et la caractérisation physico-chimique, structurale, et texturale.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation de notre matière première, le marc de café, et ces propriétés.

Le troisième chapitre contenant des rappels sur l'adsorption, essentiellement les différents facteurs influant sur l'adsorption (l'adsorbant et l'adsorbat).

Dans le quatrième chapitre qui constitue la partie expérimentale, nous présentons le mode de préparation du charbon actif de marc de café et les méthodes de caractérisation.

La caractérisation physico-chimique (pH, taux d'humidité, taux de cendre, burn off), l'étude comparative entre le charbon commercial et le charbon préparé vis-à-vis de l'élimination du polluant acide ainsi que Les résultats obtenus et les discussions sont présentés en chapitre V.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

Références bibliographique

- [1] D. Tadjia, Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels. (2011)
- [2] S. Zeggai, L. Kherchouche, Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif (2017/2018)
- [3] M.L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed. Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial, (2005), p. 55-59.
- [4] A. Touati, Préparation d'un charbon actif par pyrolyse de la biomasse : cas du noyau du fruit du néflier. (2010)
- [5] A. Reffas, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. (2010)
- [6] N. Belhireche, I. Beledjale, Contribution à la préparation des matériaux adsorbant à partir des sous-produits du palmier dattier. (2016)
- [7] Z. Belkebir, valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. (2007)
- [8] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, J, Anal, Appl, Pyrolysis, 70, 779–784. (2003)
- [9] M. Hirata, N. Kawasaki, T. Nakamura, K. Matsumoto, M. Kabayama, T. Tamura, I. Tanada, Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, J, Colloid, Int, Sci, 254, 17–22.(2002)
- [10] S. Zouli, Approche d'étude sur les perspectives de la valorisation Du marc de café. (2019)
- [11] F. Carassou, une récupération spécifique du marc de café aurait-elle une plus-value pour la communauté ? Cas de l'île de montréal. (2015)

[12] J.M. Cases, F. Villiéras et L. Michot, les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solides-solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides, académie des sciences de la terre et des planète/earth and plantary sciences, vol. 331, pp. 763-773. **(2000)**

[13] S. Rengaraj, B. Arabindoo and V. Murugesan, Preparation and characterization of active carbon from agricultural waste, Indian journal of chemical technology, vol.6, pp.1-4. **(1999)**

[14] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli et M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel lingo-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes. Revue des Renouvelables ICRESD-07 Telemcen, 187-192. **(2007)**

[15] M.S. Abdelkarim, Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées. **(2009 /2010)**



CHAPITRE I
LE CHARBON ACTIF

I. Étude bibliographique

I.1. Introduction

Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus au moins importante du gaz condensable. En 1777, il a été remarqué que le charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz [1]. Se caractérisant par, entre autres, sa grande surface spécifique, sa structure poreuse et sa thermostabilité Il peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone [2]. De nombreux scientifiques des différentes disciplines s'intéressent, de plus en plus, à l'identification et à l'élimination des polluants de l'environnement. A cet effet, on recourt souvent à l'adsorption sur charbon actif, notamment pour l'élimination des produits toxiques, des micropolluants ou inorganiques de l'eau, la décoloration des huiles végétale et la purification de nombreux produits [3]. Les matériaux premiers qu'ils sont introduits dans la fabrication des charbons actifs sont d'origine organique, végétale ou minérale tels que : le bois, la tourbe, la noix de coco, les noyaux de dattes..., les résidus d'agriculture sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [4]. De nombreux progrès ont été obtenus sur l'optimisation de ces matériaux carbonés, aussi bien au niveau de leur fabrication (origine, contrôle de la taille des pores, mise en forme) que de leur régénération [5].

I.2. Définition

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [6].

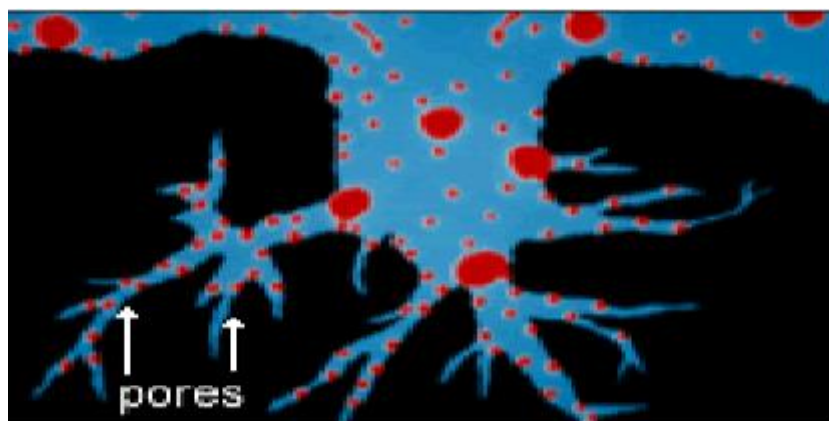


Figure I.1 : Structure d'un charbon actif [7].

Les CA existent sous plusieurs formes : en grain, en poudre ou en bâtonnets. 55% de la production totale des charbons actifs commerciaux est sous forme pulvérulente, 35% sous forme granulaire et 10% sous forme de bâtonnets [8].

I.2.1. Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont : extrudé, poudre et granulé [9].

I.2.1.1. Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé comme présentée dans la figure I.2 est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [9].



Figure I.2: CA extrudé [9].

I.2.1.2. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [10].



Figure I.3 : Charbon actif en poudre [11].

I.2.1.3. Charbon actif granulé (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [10].



Figure I.4 : Charbon actif granulé [11].

I.3. Origine des charbons actifs

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Cette dernière peut être obtenue à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone soit :

- **Origine végétale** : Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes [12] : les bois[13,14]; noyaux de jujubes[15]; coquilles d'arachide[16]; les noyaux de cerises [17]; bagasse, le bambou, les tiges de coton [18]; les écorces d'orange [19]; tige de tabac[20]; les noyaux d'olives [21]; coquille de pierres d'abricot[22]; les quenouilles[23]; les déchets solides des usines de production des jus de fruits[24]; et les noyaux des dattes[25]; déchet du palmier dattier[26]; marc de café que nous avons choisi d'utiliser dans ce travail.
- **Origine animale** : Les charbons actifs sont essentiellement obtenus à partir des os d'animaux, mais aussi à partir de leur sang et de leur chair [8].
- **Origine minérale** : Les charbons activés sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, les résidus de pétrole, coke) ou la tourbe [8].

I.4. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques [27].

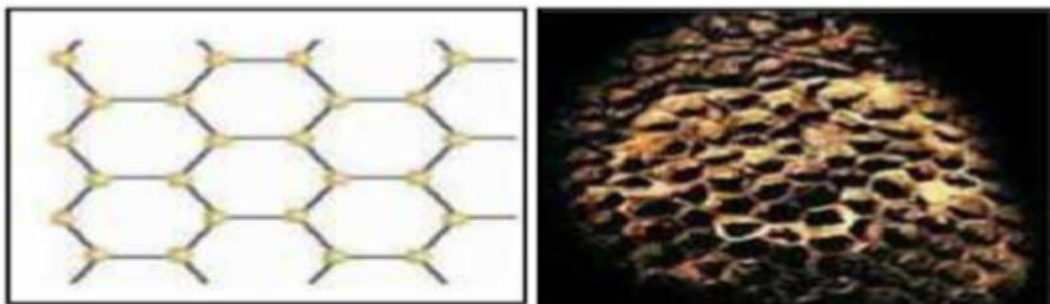


Figure I.5 : Une feuille de graphène [28].

I.4.1. Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores il s'agit des [29] :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m² /g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption [27].
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m². g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. [27].
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. [27].

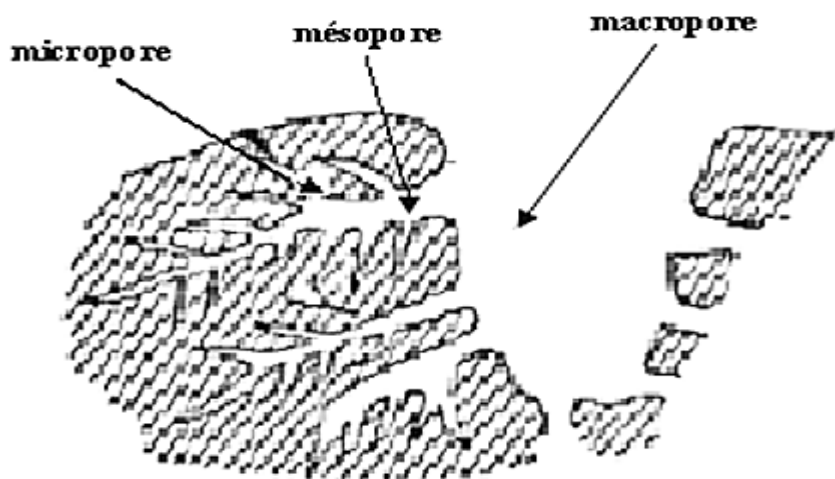


Figure I.6 : Structure des pores de Charbon Actif [29].

I.4.2. Propriétés superficielles

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonctions acides telles que RCOOH où R est un noyau aromatique de type benzénique. La nature des groupements basiques est peu connue. Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et la potentielle électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires [30].

I.4.3. Le degré d'activation

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale.

Le degré d'activation ou le burn-off augmente avec la durée de l'activation [5].

I.4.4. La surface spécifique

La surface spécifique est la surface des pores ou la surface par unité de masse, généralement exprimé en m^2/g , c'est l'aire nécessaire pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire est comprise entre 500 et 1500 m^2/g . La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie B.E.T [31].

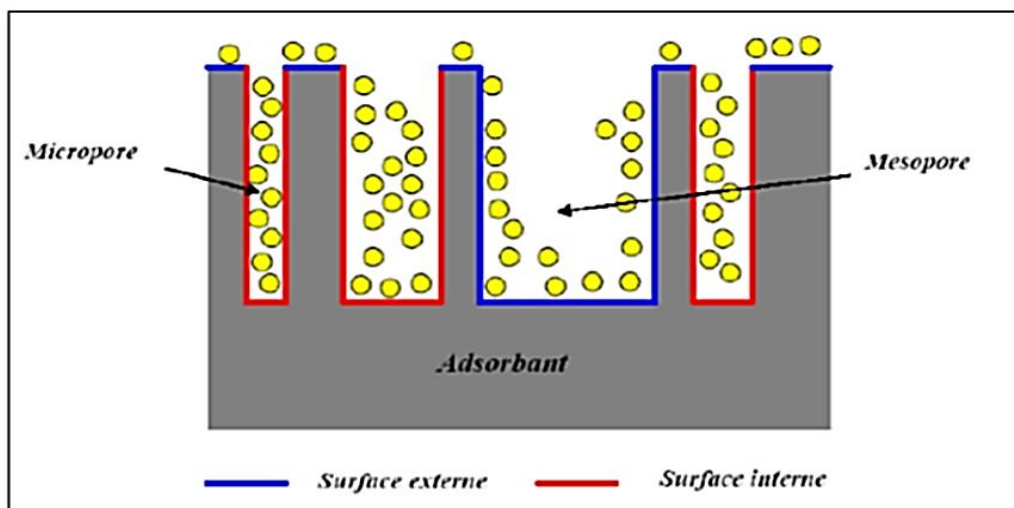


Figure I.7 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [1].

I.5. Qualité et performances

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendre présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances [5]

✓ Le taux d'humidité

Le séchage d'un précurseur à l'air libre dans une étuve, avec une simple évaporation, n'élimine pas complètement l'eau contenue dans le solide, par conséquent, un séchage à des températures plus élevées est nécessaire [26].

✓ La teneur en cendre

Pour la détermination de la pollution des produits inorganiques dans les matières premières. On utilise une méthode de calcination pour mesurer la teneur en cendre [26].

✓ Le pH

La détermination du pH est nécessaire pour estimer la contribution d'acidité lorsque la substance est en contact avec la solution contenant l'adsorbât, il donne une indication sur la nature de la charge à la surface extérieur de matériel végétal étudié [26].

I.6. Préparation du charbon actif

La préparation d'un charbon actif comprend les deux étapes suivantes :

I.6.1. La carbonisation

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéros atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé [32].

La carbonisation (ou pyrolyse) transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte.

Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation en figure I.8. La matière première, basée sur une structure organique macromoléculaire, est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratation intramoléculaires au cours desquelles il y a formation principalement de liaisons insaturées (C=C). Cette première étape entraîne l'obtention de produits primaires principalement sous forme gaz et vapeurs. Ces espèces peuvent entraîner la formation du charbon actif (réactions secondaires) mais dépendent fortement de la température et du temps de séjour. Au cours de cette étape différents phénomènes peuvent être observés :

Pour des températures proches de 500°C, les composés obtenus sont principalement des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines.

Pour des températures proches de 1000°C, la formation de charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur [6].

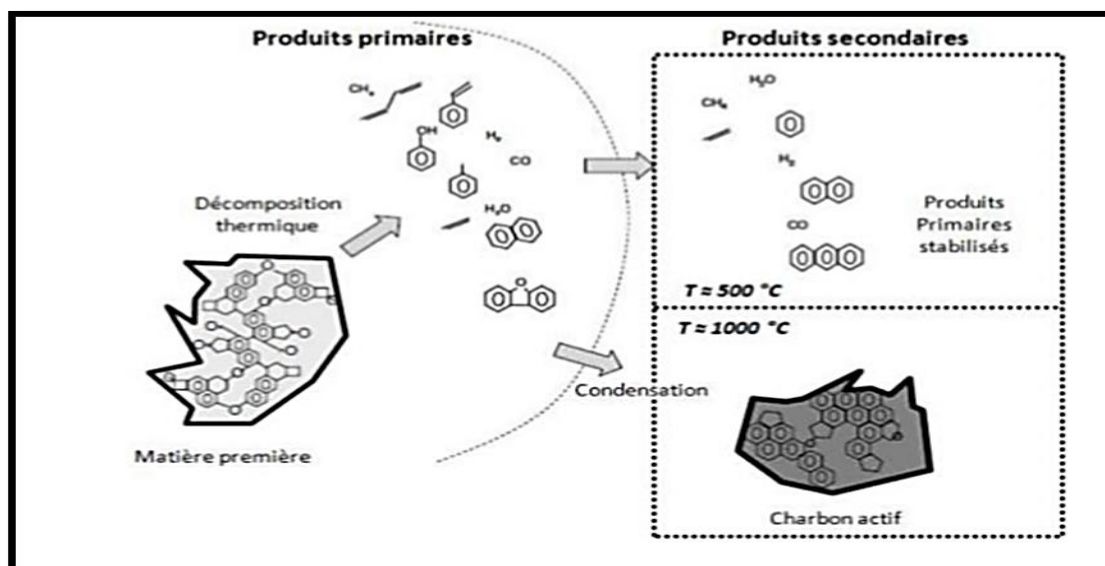


Figure I.8 : Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné [12].

Nous venons de voir qu'au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement

entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores. Mais le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores. Dans ces conditions, le charbon actif ne peut pas être employé comme adsorbant sans une étape supplémentaire [6].

I.6.2. L'activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique [33].

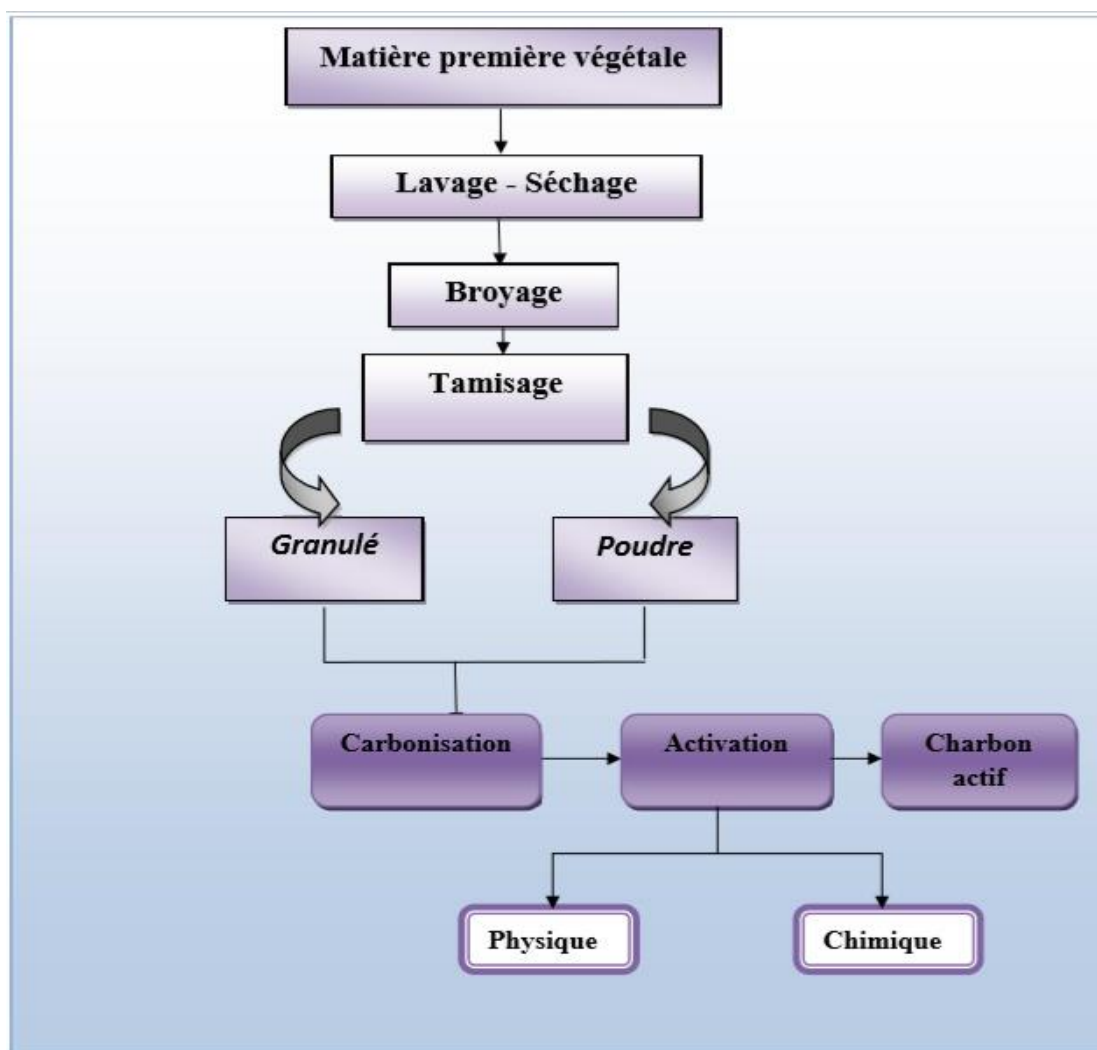


Figure I.9 : Les étapes de fabrication du charbon actif [5].

I.6.2.1. Activation physique

Elle consiste en une activation poussée avec un agent oxydant gazeux tel que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange des deux à haute température (750-1000°C). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut changer, par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

A basse température l'activation conduit à une distribution homogène des tailles des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, le procédé conduit à une perte d'homogénéité de la porosité. En conclusion, cette étape conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique [29].

I.6.2.2. Activation chimique

Contrairement à l'activation physique, la carbonisation et l'activation peuvent être effectuées simultanément. L'activation chimique [21] consiste à imprégner le précurseur par des agents oxydants tels que : $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , etc. Ensuite le charbon est calciné à une température comprise entre 400 et 600°C. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [29].

Les différentes étapes de fabrication de charbon actif se résument dans le chemin suivant :

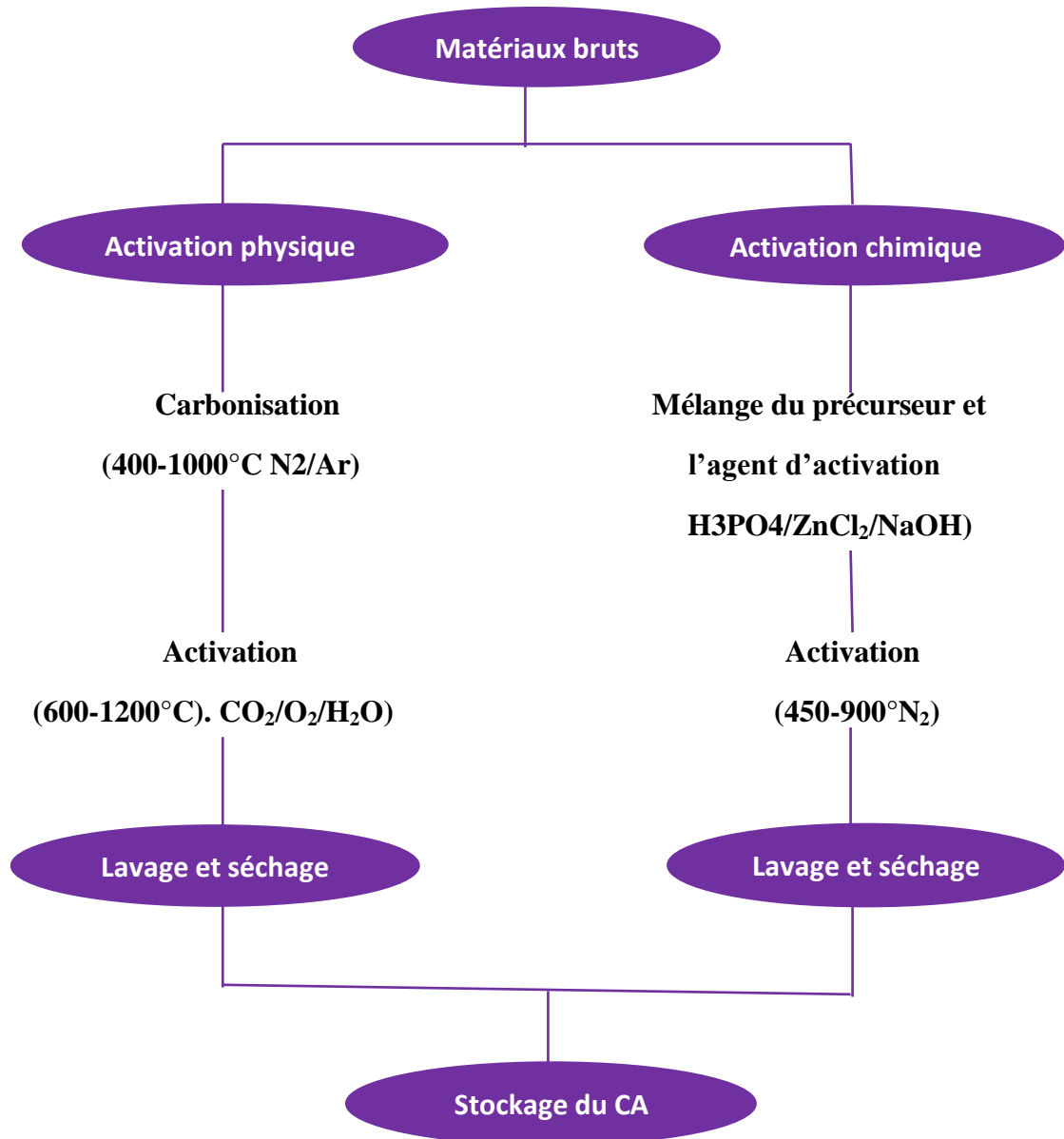


Figure I.10 : Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.

I.7. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- ✓ Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- ✓ Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- ✓ L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [34].

I.8. Utilisation du charbon actif

I.8.1. Traitement de l'eau

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau [35].

I.8.2. Traitement des effluents industriels

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides [35].

I.8.3. Récupération des solvants organiques

Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du solvant souvent très onéreux [35].

I.9. Conclusion

Comme nous venons de le voir, de par ses propriétés physico-chimiques particulières, le charbon actif peut jouer différents rôles en traitement des eaux : adsorbant, mais aussi catalyseur direct d'oxydation pour certains polluants. On peut conclure que l'application industrielle du charbon actif dans l'adsorption de certains polluants chimiques susceptibles d'être présents dans les effluents industriels liquides et gazeux est importante vue sa grande surface spécifique, sa disponibilité et son faible coût [10].

En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement [5].

Références bibliographique

- [1] A. Touati, Préparation d'un charbon actif par pyrolyse de la biomasse : cas du noyau du fruit du néflier. (2010)
- [2] M. Trachi, N. Bourfis, S. Benamara, H. Gougam, Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2014 18(4) ,492-502. (2014)
- [3] A. Boukraa, F. Messemmeche, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre, *Revue science des matériaux, Laboratoire LARHYSS N°07*, février 2016 pp.25-41. (2016)
- [4] A. Boutalbi, A. Saker, Préparation de charbon actif à base de Résidus agricole et leur application à l'élimination des colorants. (2018)
- [5] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. (2012-2013)
- [6] N. KANIA, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. (2010)
- [7] M. Clause, Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects. (2008)
- [8] S.S. Marou, Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux. (2018)
- [9] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif. (2012)
- [10] C. Sakher, Préparation d'une nouvelle phase adsorbante et étude comparative. (2016)
- [11] S. Khirani, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse. (2007)

- [12] A. Habibi, Z. Hamidi, Elaboration de charbons actifs modifiés par des liquides ioniques, Etude des propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques. (2018)
- [13] S. Yorgun, D. Yildiz, Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. (2015)
- [14] A. Shaaban, S. Mengse, I M. Ibrahim, Q. Ahsan, Preparation of rubber wood sawdust-based activated carbon and its use as a filler of polyurethane matrix composites for microwave absorption. (2015)
- [15] M. Daoud, O. Benturki, Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile). (2014)
- [16] M. Wu, Q. Gue, G. Fu, Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells. (2012)
- [17] M. Oilvare-Marín, C. Fernández-González, A. Maciá-García, V. Gómez-Serrano, Adsorption of mercury from single and multicomponent metal systems on activated carbon developed from cherry stones. (2008)
- [18] LS. Chan, WH. Cheung-Orcid, SJ. Allen, G. McKay-Orcid, Equilibrium adsorption isotherm study of binary basic dyes on to bamboo derived activated carbon. (2017)
- [19] C. Djilani, R. Zaghdoudi, Ali Modarresi, M. Rogalski, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. (2012)
- [20] R. Chen, L. Li, Z. Liu, M. Lu, C. Wang, H. Li, W. Ma, S. Wang, Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation. (2017)
- [21] R. Hazza, M. Hussein, Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. (2015)

- [22] M. Soleimani, T. Kaghazchi. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones - an agricultural waste. (2008)
- [23] Q. Shi, J. Zhang, C. Zhang, C. Li, B. Zhang, W. Hu, J. Xu, R. Zhao, Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. (2010)
- [24] D. Angin, Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. (2014)
- [25] C. Bouchelta, MS. Medjram, O. Bertrand, J. Bellat, Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. (2008)
- [26] I. Boughaita, Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. (2018)
- [27] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. (2007)
- [28] R C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, Active Carbon, New York. (1988)
- [29] M S. Abdelkarim, Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées. (2009/2010)
- [30] C. Cadrot, Génie de l'environnement, les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques, cours et problèmes résolus, ellipses. (1999)
- [31] T G. Lamond, H. Marsh, The surface properties of carbon II, III, carbon (1). (1964)
- [32] M A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux :
Approches théorique et expérimentale. (2002)
- [33] C. Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. (2009)

[34] D. Tadjia, Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. (2011)

[35] L. Laidi, Etude de la régénération d'un charbon actif par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (ftir). (2017)



CHAPTRE II
LE MARC DE CAFE

II.1. Introduction

Depuis des siècles, le café est l'une des principales denrée alimentaire d'origine agricole échangée sur les marchés internationaux, et le deuxième bien de consommation échangé dans le monde, derrière le pétrole et avant le charbon, la viande, le blé et même le sucre. La légende veut qu'un berger éthiopien, ayant observé une certaine suractivité de son troupeau de chèvres, les animaux restant éveillés la nuit, ait découvert qu'ils consommaient un fruit particulier venant d'un arbre : le caféier [1]. Les deux espèces de caféier les plus cultivées sont l'Arabica et le Robusta. Le Robusta, moins coûteux et plus facile à cultiver, est originaire d'Afrique Tropicale, Centrale et Occidentale ; il a été largement introduit en Amérique et en Asie Tropicale. L'Arabica, quant à lui, est originaire d'Afrique de l'Est ; il est très répandu dans les régions tropicales d'Amérique Centrale et d'Amérique du Sud. Les deux espèces présentent des différences au niveau du goût, du taux de caféine et du prix. L'Arabica, dont le prix peut être 50% plus cher que le Robusta, a par contre un goût plus savoureux, avec un taux de caféine moindre [1].

II.2. Définitions

Le nom de café désigne à la fois les graines du caféier, un arbuste des régions tropicales, la boisson obtenue à partir de ces graines et le lieu de consommation de cette boisson [2].



Figure II.1 : grain de café.

II.3. Type de café

Distinction entre les variétés arabica et robusta :

Cette distinction est à la fois génétique, morphologique, agronomique. La différence génétique au niveau du nombre de chromosomes induit des différences morphologiques entre ces deux espèces. La variété robusta donne des graines à la forme plus arrondie, plus petites et plus épaisses que la variété arabica. De plus, les lieux de cultures et le type de transformation post-récolte étant différents pour les deux espèces, cela engendre des différences de composition biochimique du café vert entre les deux variétés. Par conséquent, le génotype, l'environnement géo-climatique et le système de production sont autant de facteurs qui influencent la qualité du café vert et du café torréfié. En effet, en tasse, la variété arabica aura un arôme plus subtil et fruité, alors que la variété robusta aura un goût corsé et amer. Le tableau II.1 résume les principales différences entre les deux espèces les plus cultivées au monde [3].

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

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



Figure II.2 : Café Robusta [4].



Figure II.3 : Café Arabica [4].



Figure II.4 : Photos des graines des deux principales variétés du café ; Arabica et Robusta [5].

II.3. Les constituants chimiques des grains de café

Les constituants chimiques présents dans les grains de café vert peuvent être classés dans huit groupes : (1) les alcaloïdes, (2) les acides, (3) les protéines et acides aminés libres ; (4) les glucides ; (5) les lipides, (6) les minéraux ; (7) les vitamines et (8) les amines [5].

La caféine est l'alcaloïde purique le plus important dans le café. En effet, son accumulation dans les graines influe sur la qualité du café-boisson en augmentant l'amertume de celui-ci. Elle a aussi un impact sur la santé. Car, elle provoque divers effets physiologiques sur le corps humain, en particulier la stimulation du système nerveux central qui a pour conséquence l'insomnie [5].

Tableau II.2 : Composition d'un grain de café [4].

Eau	6% à 13%
Sucres	30%
Matières grasse	15% à 20%
Protéines	10% env. dont une détruite à la torréfaction.
Autres éléments	Potassium, calcium, magnésium, phosphore et sulfate de soufre en particulier.
Alcaloïdes	Caféine arabica : 0,8% à 1,4%
(substances organiques renfermant de l'azote)	robusta: 1,7% à 4%

II.4. Le marc du café

C'est le reste du café après infusion dans de l'eau, généralement chaude. Il est composé de beaucoup d'éléments d'intérêts dont la valorisation permet l'obtention de différents produits [6].



Figure II.5 : La poudre de marc de café [6].

Ainsi, la récupération et la valorisation du marc de café présentent des avantages environnementaux et socio-économiques non négligeables, tels que, par

exemple, la diminution sur les ressources naturelles, la création d'emploi et le développement de marché [6].

II.5. Propriétés du marc de café

Le marc de café possède plusieurs propriétés, soit physiques, chimiques et également bioactives. Celles-ci sont exposées ici :

II.5.1. Propriétés physiques du marc de café

Le marc de café possède un haut taux d'humidité. 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.

En ce qui concerne la morphologie des grains de marc de café, la figure II.6 illustre un grain de marc de café issu des commerces et prise par microscopie électronique à balayage [7].

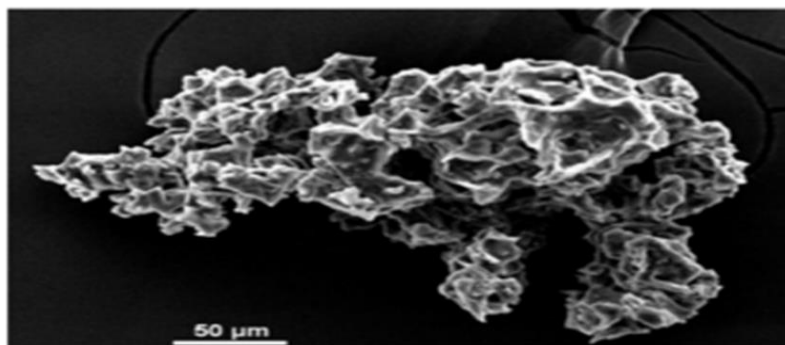


Figure II.6: Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage [7].

II. 5. 2. Propriétés chimiques du marc de café

Le carbone est l'élément majoritaire du marc de café. Le tableau II.3 présente la composition élémentaire du marc de café.

Tableau II.3 : Composition élémentaire du marc de café [7,8].

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

Tableau II.4 : Les principaux composés du marc de café [7].

Eléments	Quantité
Glucides	45,3%
Lipides	9,3-16,2%
Protéines	14%
Minéraux	6800 mg/kg de matière sèche.

II.6. Utilisation de marc de café

De multiples voies de valorisation et d'utilisations sont possibles avec le marc de café. Parmi celles-ci se retrouvent les productions d'éthanol, de biodiesel, de combustibles pour les fours industriels et de granules de combustion pour les fours résidentiels. Le marc de café peut être utilisé dans l'industrie alimentaire, dans la production de biomatériaux, dans la production de charbon actif, dans le traitement des eaux usées des industries et de l'eau potable, etc. Pour toutes les voies de valorisation qui sont discutées, l'utilisation du marc de café arabica ou robusta est possible, aucune distinction n'a été faite par les études [7].

La composition chimique du marc de café ouvre la porte de beaucoup d'industries. Par exemple, les antioxydants sont des composés très prisés dans l'industrie du cosmétique et de la pharmaceutique et la cellulose est un produit utilisé dans la fabrication du papier. Aussi, la capacité actuelle de transformer la cellulose en glucose permet la synthèse de nombreux autres composés chimiques d'intérêts (éthanol, butanol, hydrogène, acide organique, glycérol, etc.). Ainsi, l'industrie de la chimie peut être sollicitée [7].

II.7. Préparation des charbons actifs à partir du marc de café

Mode de préparation :

Le marc de café lavé a été imprégné par une masse donnée d'acide phosphorique (H_3PO_4) en solution aqueuse puis séché à 110 °C pendant 24 h et traité thermiquement à 450 °C dans l'air atmosphérique. La température d'activation de 450°C a été utilisée car tous les carbones activés provenant de précurseurs issus de la biomasse possèdent les plus grandes surfaces spécifiques lorsqu'ils sont activés dans l'intervalle de température 450 °C-500 °C [8].

II.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons parlé des deux types de café, leurs composants chimiques et leurs différences. Puis nous avons mentionné les propriétés physiques et chimiques du marc de café, la méthode de préparation du charbon actif de ce déchets.

Référence bibliographique

- [1] K. Khalid ; Le Café : Marché et tendances, Revue de la filière agroalimentaire, Food magazine. (2010), 19, pp 24-55.
- [2] A. Penilleau, Etude sur le café au point de vue historique, physiologique, hygiénique & alimentaire. (1864) Ed1, 1(8), p 90.
- [3] S. Piccon, Rôle des constituants chimiques du café vert, du terroir et des traitements post-récolte sur la qualité aromatique du « Bourbon Pointu ». (2011)
- [4] B. Benbabouche, Contribution à l'étude qualitative des cafés de consommation commercialisés dans la région de Tlemcen. (2013)
- [5] R N. Dimbiniaina, Variabilité de la composition chimique des caféiers spontanés de la région malgache (Mascarocoffea Chev.) : cas de Coffea homollei, C. kianjavatensis, C. lancifolia de la série Verae. (2011)
- [6] S. Zouli, Approche d'étude sur les perspectives de la valorisation Du marc de café. (2019)
- [7] F. Carassou, Une Récupération Spécifique Du Marc De Café Aurait-Elle Une Plus-Value Pour La Communauté. Cas De L'île De Montréal. (2015)
- [8] S.S. Maarou, Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux. (2017)
- [9] A. Reffas, Étude De L'adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. (2010)



CHAPITRE III
L'ADSORPTION

III.1. Introduction

L'adsorption est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc. [1]. Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes taux. Cela conduit au phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les processus de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes [2].

III.2. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [3,4]. C'est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles [5]. L'adsorption est un processus au cours duquel les molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant [6]. Elle est favorisée par les matériaux ayant une surface spécifique importante et une forte densité de groupement fonctionnels en surface [6].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [7, 8, 9].

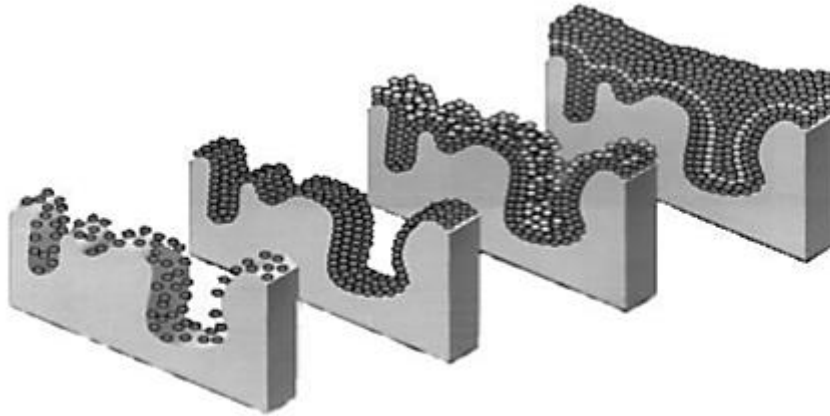


Figure III.1 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [10].

III.3. Les types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbât-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [11].

III.3.1. Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. [12]. (Figure III.2).

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [13].

La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.

La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.

La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.

L'adsorption physique est complètement réversible.

L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

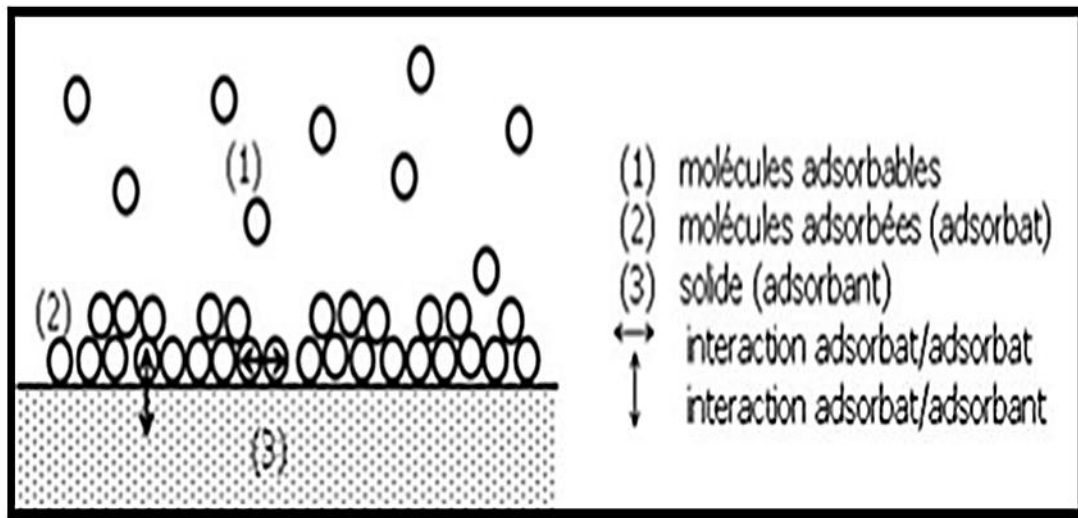


Figure III.2 : Schéma de l'adsorption physique [14].

III.3.2. Adsorption chimique

La chimisorption résulte de la formation de liaisons par la mise en commun ou le transfert d'électrons entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant, en jeu sont importants, de l'ordre de 40 à 400 kJ/mol. Ce processus est généralement irréversible ; on ne peut donc pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption [15].

Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [4].

Le tableau (III.1) regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau III.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique [16,17].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

III.4. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [18]. (Figure III.3)

- ✚ Transfert de la particule de la couche externe vers l'interne (étape très rapide).
- ✚ Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact avec l'adsorbant (étape rapide).
- ✚ Diffusion dans l'adsorbant (étape lente).
- ✚ Adsorption dans un micropore (étape très rapide) [19,20].

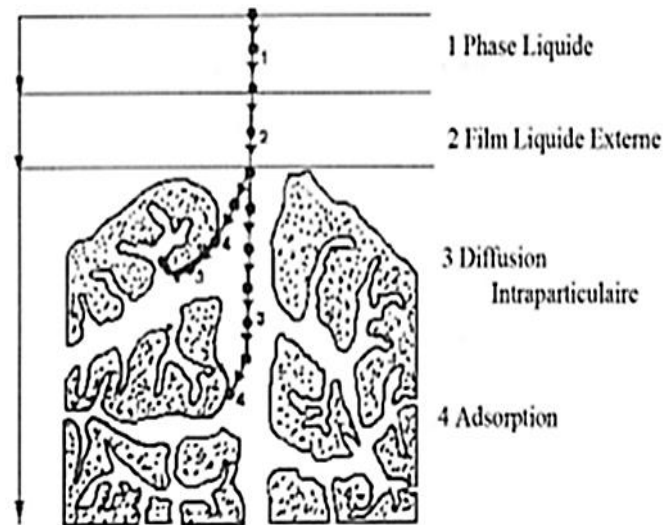


Figure III.3 : Progression d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [21].

III.5. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption reliée avec plusieurs facteurs tels que les facteurs d'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité...), ainsi que les facteurs de l'adsorbat (concentration, solubilité, taille des molécules, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et d'autres comme le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, température du milieu, pH de solution, vitesse d'agitation... [22].

III.6. Paramètres influant sur l'adsorption

Affecte les procédés d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

III.6.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

III.6.1.1. Surface spécifique

C'est la surface de l'adsorbant par unité de masse. La relation entre la surface spécifique et la capacité d'adsorption est proportionnelle, lorsque la surface spécifique est grande, la quantité de soluté adsorbé sera grande, elle exprimée par (m^2/g) [23].

III.6.1.2. Porosité

Porosité ou la distribution poreuse est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [24].

III.6.1.3. Taille de l'adsorbant

Généralement, si la taille des particules de l'adsorbant est petite, la possibilité de contact entre les particules de l'adsorbant et la surface de l'adsorbant est grande, donc la fixation du substrat adsorbée sera plus grande [23].

III.6.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant

III.6.2.1. Taille des molécules

L'effet de la taille des molécules de l'adsorbant peut être se faire sur leur disposition à la surface du solide. Cette disposition peut influencer sur l'opération d'adsorption [23].

III.6.2.2. Nature de l'adsorbant

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. L'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant [25].

III.6.3. D'autres facteurs

III.6.3.1. Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [14].

III.6.3.2. Solubilité

La solubilité d'un adsorbant joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Ils ont constaté que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités. [26].

III.6.3.3. pH

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbant et sur l'adsorbé (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous forme ionisée au pH étudié, l'effet du pH sera négligeable [23].

III.7. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs

Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [27].

La capacité d'adsorption élevée des charbons actifs est principalement due à leur très haut degré de porosité associée à une grande surface développée ($500-2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), et leur nature chimique qui peut être facilement modifiée par un traitement chimique afin d'augmenter leurs propriétés.

Le charbon actif reste l'adsorbant le plus populaire et le plus largement étudié pour adsorber des substances polluantes. Néanmoins, d'un point de vue économique c'est un adsorbant coûteux, et sa régénération nécessite de le porter à haute température ce qui est nuisible sur un plan environnemental. Les chercheurs ont essayé de trouver des matériaux alternatifs, qui peuvent avoir des propriétés d'adsorption qui ressemble à celles du charbon actif avec un faible coût [28].

III.8. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant principalement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Enfin, nous avons cité les paramètres influant sur l'adsorption

Références bibliographique

- [1] N. Belhireche, I. Beledjale, Contribution à la préparation des matériaux adsorbant à partir des sous-produits du palmier dattier. (2016)
- [2] M.L. Sekirifa, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. (2012)
- [3] M. Arias, M.T. Barral, J.C. Mejuto, Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. Chemosphere 48 (2002)
- [4] C. Sakher, Préparation d'une nouvelle phase adsorbante et étude comparative (2016)
- [5] D. Tadjia, Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. (2011)
- [6] D.R, Tchuifon Tchuifon, Adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs préparés par activation chimique des balles de riz et des marcs de café. (2016)
- [7] M. El Azzouzi, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. (1999)
- [8] M.H. Rachidi. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. (1994)
- [9] E. Mechrafi. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat (2002).
- [10] Khairo, Elimination d'As sur charbon actif, Mémoire Master de l'Université Annaba. (2010)
- [11] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992)
- [12] M. Suzuki, Adsorption engineering. Elsevier. (1990)

- [13] M. Slasli A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale ; Université de Neuchâtel. (2002)
- [14] M. Mazouz, L. Khelaifia, Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial. (2017)
- [15] M.S. Abdelkarim, Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées. (2009)
- [16] C.E Chitour. Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires. (2004)
- [17] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. (2012)
- [18] J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip, P. Germain, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale African Journal of Science and technology (AJST) Science and Engineering Series Vol. 2, No. 1-7 Institut National des Sciences Appliquées France. (2001)
- [19] F.C Wu, R.L Tseng, R.S Juang, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ion chitosane Water research, V 35 613-618. (2001)
- [20] A. Moussa, Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux. (2015)
- [21] S.S. Maarou, Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux . (2017)
- [22] A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62. (2001)
- [23] A. Boutalbi, A. Saker, Préparation de charbon actif à base de Résidus agricole et leur application à l'élimination des colorants. (2018)
- [24] M. Dore, Chimie des oxydants de traitement des eaux Ed Lavoisier. (1989)

[25] A. Miraoui, Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganique (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques. (2016)

[26] L. Boulkroune, N. Madi, Préparation et caractérisation des membranes polymères à inclusion PVC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la rhodamine B. (2018/2019)

[27] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. (2014)

[28] S. Saoudi, O. Hamouma, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifiée. (2013)



CHAPITRE IV
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

IV. 1. Introduction

Le rejet de sous-produits constitue une véritable perte économique puisqu'ils sont riches en éléments nobles pouvant être valorisés [1]. La particularité de ces déchets réside en la possibilité de leur recyclage en de produits finis industriellement exploitables [1]. Cette étude porte spécifiquement sur la valorisation des quantités rejetées du marc de café.

IV. 2. Objectif du travail

Le but de cette étude consiste à la préparation de charbon actif à partir du marc de café par activation chimique en utilisant l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme agent activant.

Caractérisation des charbons de marc de café brute, carbonisé, activé et C Merck par détermination du PH, taux d'humidité, taux de matière sèche, Burn off et taux de cendre.

Etude de l'effet du charbon de marc de café préparé par activation chimique et du charbon commercial sur l'adsorption, en vue d'éliminer un polluant acide à partir d'une phase aqueuse.

IV. 3. Réactifs et produits utilisés

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de ce travail sont :

Produits et réactifs utilisés	✓ Charbon actif (Merck)
	✓ Acide phosphorique H_3PO_4
	✓ Acide acétique CH_3COOH

IV. 4. Appareils et instruments de mesure

Appareils et instruments de Mesure	✓ Pince
	✓ Spatule
	✓ Mortier + pilon
	✓ Verre de montre
	✓ Thermomètre
	✓ Barreau magnétique

- ✓ **Cristallisateur**
- ✓ **Papier pH, papier filtre**
- ✓ **Tamis(RETSCH)**
- ✓ **Verrerie ordinaire (bêcher, erlenmeyer...)
et de mesure (pipette, fioles jaugées, burette,
éprouvette)**
- ✓ **Creuset**
- ✓ **Agitateur magnétique + support**
- ✓ **Balance**
- ✓ **pH mètre**
- ✓ **Four (HERAEUS ELECTRIC température
max 1000°C)**

IV. 5. Caractéristiques physico-chimique des produits utilisés

IV. 5. 1. Produits

Tableau IV.1 : Caractéristique des produits utilisés.

Produits chimiques	Formules chimique	Masse molaire (g/mol)	Solubilité (g/l)	pureté	Origine
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	98	548	85	SIGMA-ALDRICH
Acide acétique	CH ₃ COOH	60.05	602.9	99	RIEDEL-DE HAEN

IV.5.2. Adsorbants

Les charbons actifs utilisés au cours de cette étude sont les suivants :

Charbon commercial en grain C Merck (CAG) avec des particules d'un diamètre de 2.5mm.

Charbons de marc de café brute MCB_r, carbonisé MCC, et activé par H₃PO₄ avec des particules de diamètre comprise entre 0,5 mm et 1 mm

IV.6. Préparation du café dans l'industrie

La préparation de l'échantillon pur de café en poudre (la variété robusta) selon les étapes suivantes :

- La torréfaction des grains du café vert pendant 36 min à 210°C dans un torréfacteur.
- Après le refroidissement, le moulage des grains torréfiés est effectué à l'aide d'un broyeur.
- L'échantillon est récupéré après broyage et mis dans un sac de conservation.



Figure VI.1 : Photo de graines du café vert.



Figure VI.2 : L'aspect des graines après torréfaction.



A) Grain de café

B) Poudre de grain de café

Figure VI.3 : Café torréfié et broyé.

IV.7. Préparation du charbon à base de marc de café

IV.7.1. Origine du précurseur

Le marc de café, objet de notre travail, a été obtenu après collecte des déchets de café en poudre robusta d'origine Sidi Belaaribi obtenu à partir de 2Kg de café consommé à la maison, la masse de marc de café obtenu est de 1402,81g.



Figure IV.4 : Grain du café Sidi Belaaribi.

IV.7.2. Charbon brut MCBr

Le charbon brut est préparé à partir du marc de café qui a été lavé abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer les déchets puis séché à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures (figure IV.4) Il est ensuite tamisé par des tamis pour ne retenir que la fraction comprise entre 0,5 mm et 1 mm.

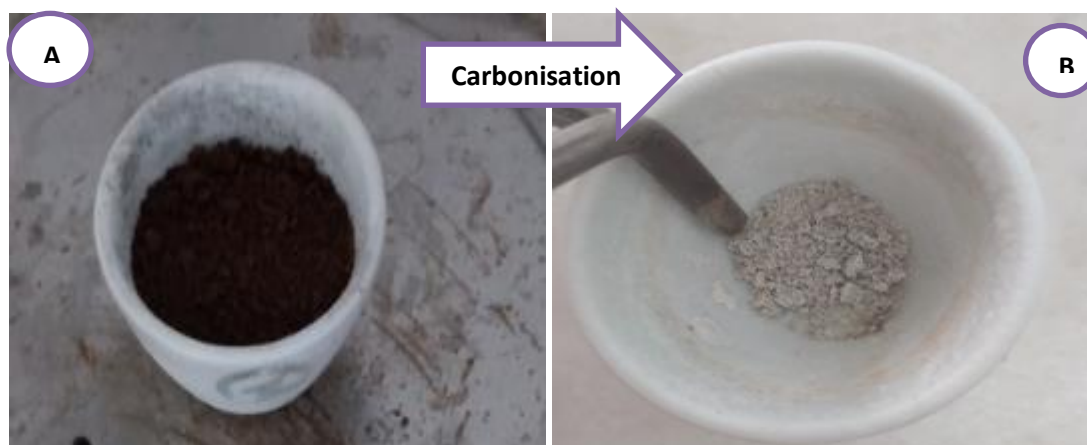


Figure VI.5 : Charbon brut issu du marc de café MCBr.

IV.7.3. Charbon carbonisé MCC

L'échantillon de marc de café est mis dans un creuset en porcelaine dans le four (figure VI.6).

La carbonisation est réalisée dans un four électrique (Four HERAEUS ELECTRIC) Le four est préchauffé à la température désirée pendant au moins 2 heures avant le début de l'essai pour obtenir une température en régime permanent. Puis on augmente la température (100 degré/30min). La carbonisation se fait à 700 °C avec un palier de 3 heures [2].



A) Marc de café

B) Marc de café carbonisée

Figure VI.6 : Carbonisation du marc de café MCC.

IV.7.4. Charbon activé par imprégnation avec l'acide phosphorique [3-5]

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation.

L'activation du charbon carbonisé a été effectuée comme suit :

Le charbon préparé en laboratoire en utilisant le marc de café de diamètre 0,5 <math>d < 1\text{mm}</math> été activé chimiquement avec de l'acide phosphorique H_3PO_4 , selon le protocole suivant :

- ❖ Une masse de 20g de marc de café est mélangé à une solution d'acide phosphorique 40 % (50ml), est maintenue sous agitation pendant 10 heures le p H du mélange est (pH= 2,5).
- ❖ L'échantillon est introduit dans l'étuve pendant 24 heures à 110 °C.
- ❖ Dans un four on met l'échantillon dans des creusets en porcelaine pendant 1heure à 450°C pour faire la calcination (le four est réglé à 450°C 1 heure de temps avant de mettre l'échantillon) (Figure VI.7).

- ❖ Le charbon de marc de café CMCA obtenu est mis au dessiccateur, puis lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois à chaque fois on filtre pour éliminer le filtrat (le lavage a duré plusieurs jours) jusqu'à l'obtention de $\text{pH} = 5,493$
- ❖ La masse de charbon activée a été séchée dans une étuve à 110°C pendant 24 heures, la masse finale du CMCA est de 0,3870g



Figure VI.7 : Charbon de marc de café CMCA activée par H_3PO_4 .

IV.8. Traitement du charbon en grain (Merck)

Dans un bécher, on met 20g de charbon en grain (figure IV.8), on ajoute 80ml H_2O distillée, la solution est mise sous agitation 30 min. Après filtration sur papier filtre, le charbon est séché à 110°C pendant 24 h. Le charbon séché est broyé avec un mortier muni d'un pilon puis tamisé avec un diamètre $0,5 < d < 1\text{mm}$



Figure VI.8 : Charbon commercial.

IV.9. Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse utilisées ont permis de suivre l'adsorption sur le charbon de marc de café et le charbon commercial.

IV.9.1. Mesure de pH et pH-mètre

Le pH-mètre est un appareil de mesure qui permet de déterminer avec précision (une ou deux décimales) le pH d'une solution. L'appareil affiche les résultats en unité pH [6].

Quand on mesure le pH, c'est le nombre d'ion hydrogène (H^+) se trouvant dans la solution à mesurer, que l'on évalue plus ou moins précisément.

Le pH des solutions a été mesurée à l'aide d'un pH-mètre de type inolab Ph 720 WTW séries (Figure IV.9). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4, 7 et 9.



Figure VI.9 : pH mètre.

IV.10. Caractérisation des charbons issus de marc de café et du charbon commercial

IV.10.1. Détermination du caractère acido –basique

Le pH de chaque charbon a été mesuré dans une suspension d'eau distillée suivant le protocole suivant :

- ❖ On pèse exactement 0.5g pour les échantillons relatifs au charbon commerciale, marc de café brut et charbon du marc de café carbonisé, puis 0, 3870g pour le charbon du marc de café activé.
- ❖ On verse chaque pesée dans un bécher noté.
- ❖ On ajoute 50 ml d'eau distillée.
- ❖ La solution est agitée pendant 1heur, puis filtrée.

❖ On mesure le pH du filtrat.

IV.10.2. Taux d'humidité

C'est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans le charbon, au poids du même matériau sec [7].

Mode opératoire

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [7]. On met 0.5 g de chaque échantillon CM, MCB_r, MCC et 0,387 g de CMCA dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant (1h de temps à l'étuve). A sa sortie de l'étuve, on le place dans le dessiccateur 30 min à température ambiante jusqu'au refroidissement puis on le repese.

Le taux d'humidité est donné par la relation [8] :

$$\% H = \frac{M1-M2}{P} \times 100$$

Où :

P : la masse initiale du CA utilisée en (g).

M1 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

M2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g).

IV. 10. 3. Détermination de la matière sèche

A partir de la teneur en eau, on détermine le taux de matière sèche qui est donné par la formule suivante [9] :

Taux de matière sèche (%)=100 - teneur en eau

IV.10.4. Taux de cendres

Il permet de connaître la part de matière qui entre dans la composition du charbon actif et doit être le plus bas possible.

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [10].

Mode opératoire

Un échantillon de 0,5 g de MCB_r, CM et 0,16 g de CMCA est placé dans un creuset en céramique, ce creuset est introduit dans un four réglé à 600 °C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Puis placé dans un dessiccateur 30 min à température ambiante après refroidissement on pèse à nouveau le creuset. Le taux de cendre Cd (%) est calculé comme suit :

$$\text{Cd}\% = 100 - \text{Mo}\%$$

$$\text{Mo}\% = 100 \times (\text{M1} - \text{M2}) / \text{P}$$

Où :

Mo% : Matière organique

M1 : Masse de creuset + prise d'essai (g)

M2 : Masse du creuset + cendre (g)

P : Masse de la prise d'essai (g)

IV. 10. 5. Le degré d'activation (Burn-off)

La réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off » [11]

Il est exprimé selon l'équation suivante [12] :

$$\text{Burn-off (\%)} = ((\text{masse initiale}) - (\text{masse finale})) \times 100 / (\text{masse initiale})$$

IV. 11. Applications des charbons actifs préparés à partir du marc de café dans le traitement des eaux

Le charbon actif préparé à partir de marc de café a beaucoup de domaines d'application. En effet, ce charbon peut également traiter les eaux contenant un polluant acide acétique.

IV. 11. 1. Protocole d'adsorption du polluant

Pour vérifier l'adsorption d'un polluant acide (acide acétique) sur le charbon actif commercial et le charbon préparé, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- ✓ Activation du charbon de marc de café CMCA et du charbon C Merck (24° dans l'étuve à 110°C).
- ✓ Préparation de la solution d'acide acétique 1M
- ✓ Préparation de la solution polluée par addition de 1ml de CH₃COOH 1M à 200 ml d'eau distillée.
- ✓ Mesure du pHi de la solution polluée à t=0min
- ✓ Mise en contact d'un volume précis de solution polluée 10ml et d'une masse précise d'adsorbant 0,164g.
- ✓ On laisse en contact et sous agitation un temps programmé (60 min).
- ✓ Au temps t=30 min on mesure le pH
- ✓ Après 60 min on filtre la solution.

Le filtrat est analysé par pH mètre pour déterminer le pHf de la réaction d'adsorption

Références bibliographiques

- [1] M.L Sekirifa, Étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. (2012/2013).
- [2] M.L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, Etude Comparative De La Capacité Adsorbant D'un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes Et Un Charbon Actif Commercial, p56, (2005)
- [3] T-H. Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. Chem. Eng. J. 158, 129–142 (2010).
- [4] R. Baccar, M. Sarra, et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211, 310-317 (2012).
- [5] Y. Sun, Q. Yue, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. Chem. Eng. J. 181-182 ,790-797 (2012).
- [6] B. Benbabouche, Contribution à l'étude qualitative des cafés de consommation commercialisés dans la région de Tlemcen. (2012/2013)
- [7] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria 317 9-14 (2012).
- [8] Z. Belkebir, valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives (2007).
- [9] C. Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, Toulouse France (2009).
- [10] M A. Nahil, and P T Williams, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. Biomass and Bioenergy, 37 :142–149. (2012)
- [11] E. Fernandez Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. (2002)

[12] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur le charbon actif issu de noyaux de dates. (2012/2013)



CHAPITRE V
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

V.1. Résultats de la carbonisation**V.1.1. Effets de la température de carbonisation sur le degré d'activation (Burn-off)**

Le Burn-off est une caractéristique quantitative important pour les charbons. Il traduit la perte de masse lors de la carbonisation cette perte de masse indique le degré d'activation.

Tableau V.1 : Effet de la température de carbonisation sur le degré d'activation.

Température de carbonisation	Temps de contact	Masse initiale	Masse finale	Burn-off
700°C	3h	6,01	0,04g	99,33 %

Les masses des charbons actifs préparés diminuent avec l'augmentation des températures de carbonisation utilisées (700°C).

Concernant la préparation du marc de café carbonisé MCC, la température choisie était de 700°C, ce qui correspond à un pourcentage 99,33%.

V.1.2. Les étapes de la carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées [1].

Le traitement thermique du marc de café peut être divisé en quatre étapes :

- 1) Au-dessous de 150°C, on a la déshydratation des matériaux.
- 2) La deuxième étape (150°C < T < 450°C) qui correspond à la carbonisation primaire, et les principales matières volatiles et les goudrons sont éliminés vers 450°C.
- 3) Entre 450 et 550°C, la carbonisation du marc de café.
- 4) Au-dessus de 550°C le matériel est presque totalement carbonisé.

V.1.3. Le degré d'activation (Burn-off)

Le taux d'activation du marc de café ou Burn-off obtenu est de 99,33%, lors de la carbonisation on passe d'une masse de marc de café de 6,01g à 0,04g cette valeur

est comparable à (96,5%) trouvée dans la bibliographie [2] pour un travail sur le marc de café.

V.2. Activation chimique avec l'acide phosphorique

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation chimique des charbons [3-5].

La température d'activation de 450 °C a été utilisée car tous les carbones activés chimiquement provenant de précurseurs issus de la biomasse possèdent les plus grandes surfaces spécifiques lorsqu'ils sont activés dans l'intervalle de température 450 – 500 °C [6-10].

Après l'activation, le produit est lavé abondamment avec de l'eau pour enlever toutes les sels solubles. Les agents chimiques et les produits inorganiques de réaction sont aussi éliminés.

V.2.1. Le Burn –off d'activation chimique

D'après la masse initiale 20g et finale 0,387 g obtenu en fin de l'activation chimique par H₃PO₄ le degré d'activation chimique est de 98,06 %.

V.3. Caractérisation et analyse physico-chimique

V.3.1. Détermination du caractère acido-basique des charbons

Les résultats du pH des différents charbons sont donnés dans le tableau V-2 :

Tableau V.2 : Valeurs du pH des charbons de marc de café et du charbon commercial

Charbons	MCBr	MCC	CMCA	C Merck
PH	5,285	6,790	5,493	6,096

Les valeurs du pH de nos échantillons de marc de café sont étalées entre 5,285 et 6,790 tandis que le pH du charbon commercial est de 6,096.

L'échantillon brut a un pH de 5,285 pour le café issu de l'espèce robusta. Le pH du CMCA valorisé indique sa nature acide, on associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH) et carbonyliques (Ph-C=O) [11].

V.3.2. Taux d'humidité

Le taux d'humidité rend compte de l'eau physiquement liée au charbon.

Les résultats du taux d'humidité sont donnés dans le tableau V-2 :

Tableau V.3 : Taux d'humidité des différents charbons préparés et du charbon C Merck.

Charbons	MCBr	MCC	CMCA	C Merck
m₁(g)	0,5	0,5	0,3870	0,5
m₂(g)	59,6145	59,2233	59,3964	59,5565
m₃(g)	59,5871	59,2029	59,3814	59,5242
H%	5,48	4,08	3,87	6,46

Pour les normes la valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5%, pour notre recherche sur le marc de café les valeurs du taux d'humidité du MCBr, MCC et CMCA sont dans les normes on remarque que la plus faible valeur est 3,87% pour le CMCA ce qui prouve la bonne qualité de notre charbon de biomasse. Pour le charbon C MERCK on remarque que le taux d'humidité est de 6,46 %.

Le taux d'humidité du charbon de marc de café préparé par activation chimique est le meilleur comparativement au charbon industriel.

V.3.3. Taux de matière sèche

D'après le taux d'humidité des charbons on a obtenu le taux de matière sèche qui est donné par le tableau V.4 :

Tableau V.4 : Taux de matière sèche des différents charbons préparés et du charbon C Merck.

Charbons	MCBr	MCC	CMCA	C Merck
H%	5,48	4,08	3,87	6,46
MS%	94,52	95,92	96,13	93,54

Le taux de matière sèche des différents échantillons préparés varie entre 96,13% et 94,52%. L'échantillon de charbon de marc de café préparé par activation chimique CMCA a un taux de matière sèche égale à 96,13%.

On remarque que tous les échantillons ont un taux de matière sèche important, donc une valeur faible de la teneur en eau et en particulier le CMCA, on remarque que son taux de la MS est considérablement supérieur de celle des échantillons MCB_r, MCC et même C Merck , cela veut dire qu'elle possède une faible valeur de la teneur en eau.

V.3.4. Taux de cendre

Le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un CA préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un CA à base du bois [12].

Les résultats du taux de cendre des charbons (MCB_r, CMCA,) et du charbon commercial sont consignés dans le tableau V-5.

Tableau V.5 : Taux de cendre des différents charbons préparés et du charbon C Merck.

Adsorbants	MCB _r	CMCA	C.Merck
M1(g)	32,5523	32,2286	32,5301
M2(g)	32,0632	32,0825	32,0797
P(g)	0,5	0,16	0,5
MO %	97,82	91,31	90,08
Cd %	2,18	8,69	9,92

Les taux de cendre des charbons MCB_r (2,18%), CMCA (8,69%) ces valeurs sont en accord avec les résultats de la bibliographie.

Plus le taux de cendre est bas (≤ 10) meilleur est le charbon, donc comparativement au charbon C Merck (9,92%) le charbon valorisé CMCA est dans les normes.

V.4. Effet du charbon de marc de café et charbon commercial sur l'élimination du polluant

Pour l'étude de l'élimination du polluant acide par adsorption sur le charbon de marc de café comparativement au charbon commerciale on détermine le p H initial (pHi) et le pH final (pHf) à t =0, t= 30 min et =60 min le tableau V-6 donne les résultats.

Tableau V.6 : Valeurs des pH de réaction d'adsorption du polluant par le CMCA et C Merck.

Valeurs du p H	CMCA	C Merck
pH (t=0)	3,760	3,893
pH (t=30)	4,00	4,225
pH (t=60)	4,375	4,392

D'après l'étude comparative de l'adsorption du polluant acide sur le charbon commercial et le charbon de marc de café CMCA on remarque que le taux d'adsorption est comparable dans le cas du charbon activé chimiquement par l'acide (H_3PO_4) comparativement au charbon Merck cela est prouvé par la variation du pH (pH initial et pH final) dans la réaction d'adsorption du polluant sur les charbons étudiés. On remarque que le Ph final après 60 min d'adsorption est de 4,375 pour notre charbon valorisé et il est de 4,392 pour le charbon commercial.

Références bibliographiques

- [1] M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 112–122. (2013)
- [2] A. Reffas, Étude De L'adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. (2010)
- [3] T-H. Liou, Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 158, 129–142 (2010).
- [4] R. Baccar, M. Sarra, *et al.* Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211, 310-317. (2012)
- [5] Y. Sun, Q. Yue, *et al.* Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chem. Eng. J.* 181-182, 790-797. (2012)
- [6] B S. Girgis, A-N.A. El-Hendawy, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Micropor, Mesopor, Mater*, 52, p. 105–117. (2002)
- [7] J. Laine J, A. Calafat, M. Labady, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon*, 27, p. 191–195. (1989)
- [8] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon*, 36, p .1085-1097. (1998)
- [9] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Role of chemical activation in the Development of carbon porosity, *Colloids Surf. A : Physicochem, Eng, Aspects*, 241, P .15-25 (2004).
- [10] N. Ladjal, Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. (2013)

2020

[11] A. Touati, Préparation D'un Charbon Actif Par Pyrolyse De La Biomasse : Cas Du Noyau Du Fruit Du Néflier. (2010)

[12] C. Ayrat, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. (2009)



*CONCLUSION
GÉNÉRALE*

Conclusion générale

Dans ce travail on a préparé une nouvelle phase adsorbante (CMCA) par traitement du marc de café par procédé chimique. Nous avons fait appel à un acide (H_3PO_4). Les résultats trouvés montrent que le charbon valorisé, peut s'avérer très utile dans le traitement des eaux.

- Le charbon obtenu a des caractéristiques physico-chimiques proches du charbon commercial (C Merck) notamment le taux d'humidité ($H\% < 5$) et le taux de cendre ($Cd\% \leq 10$).
- Le taux d'humidité du charbon valorisé CMCA (3,87%) est dans les normes.
- Le taux de cendre du charbon préparé CMCA (8,69%), cette valeur est en accord avec les résultats de la bibliographie.
- Le taux d'humidité et de cendre se situant dans les normes peuvent être indicatif sur la qualité supérieure de la nouvelle phase.
- Le charbon de marc de café préparé par activation chimique a un taux de matière sèche égale à 96,13 %.
- Le pH du CMCA valorisé 5,493 indique sa nature acide.
- Pour valider nos résultats nous avons appliqué ce charbon pour l'élimination d'un polluant acide.
- Le matériau que nous avons synthétisé par activation chimique a montré des propriétés excellentes pour les phénomènes d'adsorption.
- D'après la variation du pH en fonction du temps (60min) on peut dire que le pouvoir d'adsorption du charbon CMCA est comparable à celle du charbon (C Merck) ce qui prouve les résultats des analyses physico-chimiques.

Ces résultats démontrent le grand potentiel du charbon actif préparé à partir du marc de café par activation de H_3PO_4 , en tant qu'adsorbant peu coûteux pour le traitement économique des effluents industriels.



ANNEXE

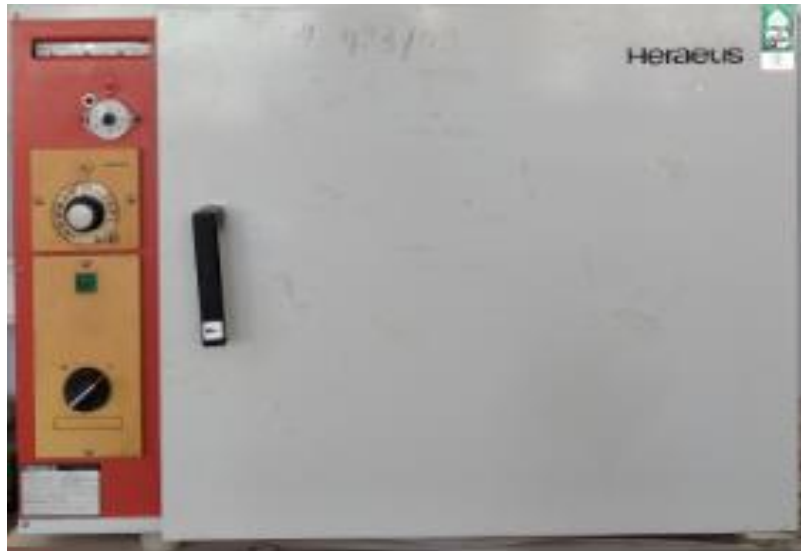


Figure A.1 : Étuve Thermo Scientifique (Heraeus).



Figure A.2 : Creusets de porcelaine.



Figure A.3 : Les différents tamis selon les diamètres de pore.



Figure A.4 : four électrique (Four HERAEUS ELECTRIC).



Figure A.5 : Dessiccateur de laboratoire.



Figure A.7 : mortier.



Figure A.8 : Prétraitement chimique du marc de café.



Figure A.9 : Traitement du charbon commercial.



Figure A.10 : Balance analytique.