



## Mémoire de Master

Présenté par :

AMSSELI Nadira

MEZIANI Rosa

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie Analytique*

**Thème :**

Elimination d'un colorant (Rouge Azucryl) par  
adsorption sur le marc de café.

**Soutenu le : 02/07/2018**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme BOUKEHIL Ghouzala	Chimie	Présidente
Mme BRAHMI Daouia	Chimie	Examinatrice
Mme BENKHODJA-GRABA Zahra	Chimie	Encadreur

**2017-2018**

# **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie des Procédés (LGP) de l'Université A. Mira de Bejaïa.*

*Nous exprimons notre sincère gratitude à notre promotrice, Mme BENKHODJA-GRABA Zahra pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'être directrice de ce mémoire. Pour l'intérêt qu'elle a porté à ce sujet, sa patience, sa confiance, sa disponibilité et ses conseils déterminants.*

*Nos remerciements s'adressent également aux membres de jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.*

*Nous remercierons tout particulièrement nos enseignants du département Chimie, qui ont contribué à notre formation.*

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

## *Dédicaces*

*J'ai l'honneur de dédier ce travail :*

*A mes chers parents, pour leur soutien et leur stimulante fierté.*

*A ma chère sœur Sarah ;*

*A mes chers grands parents ;*

*A mes cousins, cousines, oncles et tantes ;*

*A ma chère amie et binôme Nadira qui a partagé avec moi les moments les plus difficiles de ce travail et à sa famille ;*

*A mes amis, ainsi qu'à toutes les personnes proches que je n'ai pas citées.*

*Rosa.*

## *Dédicaces*

*J'ai le plaisir de dédier ce travail :*

*A mes chers parents pour leur soutien et leur stimulante fierté ;*

*A mes chères sœurs, Soraya, Fairouz, Saloua et Touta ;*

*A mes chers frères, Samir, Ghiles et Massinissa ;*

*A mes grands parents, cousins et cousines ;*

*A ma chère amie et binôme Rosa pour le parcours qu'on a fait ensemble  
ainsi qu'à toute sa famille ;*

*A tous ceux qui me sont proches et chers.*

*Nadira.*

## Liste des abréviations

**A** : Facteur d'Arrhenius.

**b** : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

**B<sub>T</sub>** : Constante liée à la chaleur d'adsorption (constante de Temkin).

**RA** : Rouge Azucryl

**MC** : Marc de café

**C<sub>t</sub>** : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

**C** : Concentration du soluté ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

**C<sub>i</sub>** : Concentration molaire du composé i ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ;

**C'**: Constante liée à l'épaisseur de couche limite ( $\text{mg}/\text{g}$ ).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du soluté en phase liquide ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

**C<sub>e</sub>** : Concentration en soluté adsorbé à l'équilibre ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

**E** : Energie libre moyenne ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

**K<sub>1</sub>** : Constante de vitesse de premier ordre ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

**K<sub>2</sub>** : Constante de vitesse de second ordre ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

**K<sub>d</sub>** : Constante d'équilibre ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{t}^{1/2}$ ).

**K<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ).

**K<sub>D</sub>** : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ).

**K<sub>L</sub>** : Constante de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

**K<sub>T</sub>** : Constante de Tempkin ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

**K<sub>f</sub>** : Coefficient de diffusion externe ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

**l** : Epaisseur de la cuve (cm).

**m** : Masse du solide adsorbant (g).

**n** : Coefficient de Freundlich.

**pH** : Potentiel Hydrogéné.

**pH<sub>i</sub>** :pH initial.

**pH<sub>f</sub>** :pH final.

**pH<sub>pzc</sub>** : pH au point zéro charge.

**q<sub>e</sub>** : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>).

**q<sub>e(exp)</sub>** : Quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>).

**q<sub>e(th)</sub>** :Quantité théorique adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>).

**q<sub>max</sub>** : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg.g<sup>-1</sup>).

**q<sub>m</sub>** : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg.g<sup>-1</sup>).

**q<sub>t</sub>** : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg.g<sup>-1</sup>).

**R** : Constante des gaz parfait (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation.

**R<sub>L</sub>** : Facteur de séparation.

**T** : Température absolue (K).

**t** : Temps (min).

**UV-Vis** : Ultraviolet-Visible.

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

**x** : Quantité de soluté adsorbée (mg).

**A/V** : Rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution (cm<sup>-1</sup>).

**I/I<sub>0</sub>** : Transmittance de la solution.

**I<sub>0</sub>** : Intensité du rayon incident.

**I** : Intensité du rayon transmis.

**$\epsilon$**  : Coefficient d'abondance ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

**$\Delta\text{H}^\circ$**  : Variation de l'enthalpie standard ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

**$\Delta\text{G}^\circ$**  : Variation de l'énergie libre standard ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

**$\Delta\text{S}^\circ$**  : Variation de l'entropie standard ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

**T** : Transmittance.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

**$\rho_{\text{réelle}}$**  : Masse volumique réelle (g/mL).

**$\rho_{\text{app}}$**  : Masse volumique apparente (g/mL).

**$V_{\text{réel}}$**  : Volume réel (mL).

**$\omega$**  : Vitesse d'agitation (trs/min).

**IRTF** : Infrarouge à Transformée de Fourier.

**IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry.

**Liste des tableaux**

**Tableau 1.** Différences entre adsorption chimique et adsorption physique. .... 4

**Tableau 2.** Principaux groupements chromophores et auxochromes..... 20

**Tableau 3.** Classification des colorants..... 21

**Tableau 4.** Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients. .... 23

**Tableau 5.** Caractéristiques des produits chimiques utilisés..... 25

**Tableau 6.** Caractéristiques physico-chimiques du rouge azucryl..... 29

**Tableau 7.** Caractéristiques physico-chimique de marc de café..... 34

**Tableau 8.** Bandes de vibrations IR du marc de café ..... 35

**Tableau 9.** Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié. 43

**Tableau 10.** Valeurs des constantes de Freundlich..... 46

**Tableau 11.** Constantes de vitesse  $K_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre..... 49

**Tableau 12.** Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système RA/MC.....50

**Liste des figures**

**Figure 1.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant .. 5

**Figure 2.** Classification des formes d'isothermes par Gilles et al (1974). ..... 7

**Figure 3.** Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C. .... 9

**Figure 4.** Classification selon l'I.U.P.A.C des quatres types d'hystérésis ..... 9

**Figure 5.** Formule développée du rouge azucryl..... 29

**Figure 6.** Spectre d'absorption de rouge azucryl..... 31

**Figure 7.** Courbe d'étalonnage du rouge azucryl à différents pH. .... 32

**Figure 8.** Schéma du dispositif expérimental. .... 33

**Figure 9.** Spectre Infra-Rouge du marc de café..... 35

**Figure 10.** Morphologie du marc de café ..... 36

**Figure 11.** Evolution de la quantité de RA adsorbée par le MC en fonction du temps de contact ..... 37

**Figure 12.** Influence de la concentration initiale en RA sur la quantité fixée à l'équilibre.... 38

**Figure 13.** Effet de la concentration de la suspension du MC, R (g/L), sur le taux d'élimination du RA..... 39

**Figure 14.** Evolution de la quantité de colorant RA adsorbée en fonction du pH..... 39

**Figure 15.** Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du RA..... 41

**Figure 16.** Influence de la température sur l'adsorption du RA..... 41

**Figure 17.** Variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ ..... 42

**Figure 18.** Influence de la granulométrie sur l'adsorption du RA..... 43

**Figure 19.** Isotherme d'adsorption du RA..... 44

**Figure 20.** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir..... 44

**Figure 21.** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich..... 45

**Figure 22.** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin ..... 46

**Figure 23.** Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en RA.....47

**Figure 24.** Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en RA.....47

**Figure 25.** Représentation graphique selon le modèle de diffusion interne pour les différentes concentrations en RA.....48



## Liste des abréviations

## Liste des tableaux

## Liste des figures

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
---------------------------	---

## Partie théorique

### Chapitre I : Théorie de l'adsorption

I.1. Historique .....	3
I.2. Définition de l'adsorption .....	3
I.2.1. Adsorption physique .....	3
I.2.2. Adsorption chimique.....	3
I.3. Mécanisme d'adsorption .....	4
I.4. Facteurs influant le phénomène d'adsorption.....	5
I.5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption.....	6
I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	6
I.5.1.1. Classification de Gilles.....	6
I.5.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C .....	8
I.6. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption .....	10
I.6.1. Modèle de Langmuir.....	10
I.6.2. Modèle de Freundlich .....	11
I.6.3. Modèle de Temkin.....	12
I.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	13
I.7.1. Cinétique de premier ordre .....	13
I.7.2. Cinétique de second ordre .....	14
I.7.3. Modèles basés sur la diffusion .....	14
I.7.3.1. Modèle de diffusion externe .....	14

I.7.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	15
I.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption .....	15
I.8.1. Energie d'activation.....	15
I.8.2. Détermination des paramètres thermodynamiques .....	15

## **Chapitre II : Généralités sur le marc de café**

II.1. Définition du marc de café.....	18
II.2. Composition .....	18
II.3. Utilisations.....	18
II.3.1. Engrais organiques .....	18
II.3.2. Absorbant d'odeur.....	19
II.3.3. Parfum naturel.....	19
II.3.4. Produits cosmétiques .....	19
II.3.5. Elimination des polluants.....	19

## **Chapitre III: Généralités sur les colorants**

III.1. Historique.....	20
III.2. Définition .....	20
III.3. Classification .....	21
III.4. Pollution par les colorants.....	21
III.5. Toxicité des colorants synthétiques .....	22
III.5.1. Couleur, turbidité, odeur.....	22
III.5.2. Sous-oxygénation.....	22
III.5.3. Eutrophisation.....	22
III.6. Procédés d'élimination des colorants.....	22

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre I : Matériel et méthodes utilisés**

I.1. Introduction .....	24
I.2. Matériel et produits chimiques utilisés .....	24
I.2.1. Matériel .....	24
I.2.2. Produits chimiques utilisés .....	24
I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant (Le marc de café) .....	25
I.3.1. Préparation .....	25
I.3.2. Caractérisation .....	25
I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	25
I.3.2.2. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	25
I.3.2.3. Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	26
I.3.2.4. Analyses physico-chimiques .....	26
I.4. Adsorbat .....	29
I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible .....	30
I.4.2. Méthodes de dosage .....	30
I.4.3. Préparation des solutions .....	31
I.5. Essais d'adsorption du rouge azucryle sur le marc de café .....	32
I.5.1 Protocole expérimental .....	32
I.5.2. Détermination du taux d'élimination .....	33

### **Chapitre II : Résultats et discussions**

II.1. Caractérisation de l'adsorbant .....	34
II.1.1. Caractéristiques physico-chimiques .....	34
II.1.2. Analyses par spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	34
II.1.3. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	36
II.1.4. Morphologie .....	37
II.2. Influence des paramètres d'adsorption .....	37
II.2.1. Influence du temps de contact de la concentration initiale en RA .....	37

II.2.2. Influence de la concentration de la suspension du marc de café .....	39
II.2.3. Influence du pH.....	40
II.2.4. Influence de la vitesse d'agitation.....	41
II.2.5. Influence de la température .....	42
II.2.6. Influence de la granulométrie .....	43
II.3. Etude des isothermes d'adsorption .....	44
II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	45
II.4.1. Modèle de Langmuir .....	45
II.4.2. Modèle de Freundlich .....	46
II.4.3. Modèle de Temkin.....	46
II.5. Modèles cinétiques.....	47
II.5.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....	47
II.5.2. Modèle cinétique de second ordre.....	48
II.5.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire .....	49
<b>Conclusion .....</b>	<b>51</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## **Introduction**

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sur le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

Beaucoup d'industries, telles que le textile, le papier et les plastiques, utilisent les colorants afin d'embellir leurs produits et consomment ainsi des volumes substantiels d'eau. En conséquence, elles produisent des quantités considérables d'eau usagée colorée. Il est connu que la perception publique de la qualité de l'eau est considérablement influencée par la couleur. Cette dernière constitue le premier contaminant à reconnaître dans les eaux usagées. Il a été montré que la présence d'une très faible quantité de colorants dans l'eau (moins de 1 ppm pour certains colorants) est fortement visible et indésirable [1,2]. D'autre part, les colorants sont des composés aromatiques synthétiques qui sont incorporés avec divers groupes fonctionnels. Certains de ces colorants peuvent se dégrader pour donner des produits cancérogènes et toxiques [1,3]. Ainsi, l'élimination des colorants des effluents est importante pour la diminution des risques environnementaux [3].

De ce fait, plusieurs procédés biologiques, physiques et chimiques sont utilisés pour le traitement des effluents industriels textiles dont la biodégradation [4], la filtration sur membrane [5] et l'oxydation. Cependant, beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit. Parmi les méthodes physiques disponibles, l'adsorption est l'une des plus efficaces pour éliminer les colorants des eaux usagées, particulièrement si l'adsorbant est peu coûteux et aisément disponible [1,3].

L'objectif de ce travail est la valorisation du marc de café, un déchet agroalimentaire très répandu, en l'utilisant comme adsorbant dans le domaine du traitement des effluents liquides pollués. Ce déchet est produit chaque jour en énormes quantités ; l'Algérie consomme annuellement en moyenne 14 800 tonnes de café [6], dont les déchets (le marc de café) sont rejetés dans la nature. Il s'inscrit, en fait, parmi les déchets domestiques laissés pour compte et non exploités. Son utilisation dans le domaine du traitement des eaux aura un

double impact : son élimination en tant que déchet domestique et son utilisation en qualité d'adsorbant dans la dépollution des eaux.

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant organique (Le rouge azucryl), un colorant basique très utilisé dans l'industrie du textile, par le marc de café sans aucun traitement préalable.

Pour cette étude, nous adopterons le plan suivant :

**Partie théorique :** On y trouve une synthèse bibliographique, organisée autour de trois chapitres :

- ✓ Le premier traite de la théorie de l'adsorption.
- ✓ Nous donnons dans le deuxième chapitre, les généralités sur le marc de café.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à l'utilisation des colorants, la pollution qu'ils engendrent et les différentes méthodes de traitement.

**Partie expérimentale :** Elle comporte deux chapitres :

- ✓ Dans le premier sont présentés le matériel et les méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage et produits utilisés ainsi que le protocole expérimental utilisé.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, on y présente les résultats obtenus et leurs discussions qui concernent :

-La caractérisation du marc de café :

- La diffraction aux rayons X (DRX) ;
- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

-Les tests d'adsorption du rouge azucryl sur le marc de café.

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives.

## **Chapitre I : Théorie de l'adsorption**

### **I.1. Historique**

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz (processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse de l'adsorbant), un phénomène déjà constaté par Fontana et Scheele en 1777 [7]. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par MC.Bain [8], il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption.

### **I.2. Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de nature physico-chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [9].

#### **I.2.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique (physisorption) est définie comme étant la fixation des molécules à la surface d'un adsorbant, favorisée par un abaissement de la température. Elle met en jeu des liaisons faibles de type Van der Waals [9].

#### **I.2.2. Adsorption chimique**

L'adsorption chimique apparaît lorsqu'il y a création de liaisons chimiques covalentes ou ioniques qui résultent du transfert d'électrons entre les molécules de l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible et met en jeu des énergies d'adsorption supérieures à 40 kJ/mole [9].

Les différences entre adsorption physique et chimique sont données dans le tableau 1.

**Tableau1** : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique [10].

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant/adsorbât (forces ioniques)	Liaisons faibles (de type Van der Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés (multicouches)
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	> 40 kJ/mol	< 40 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

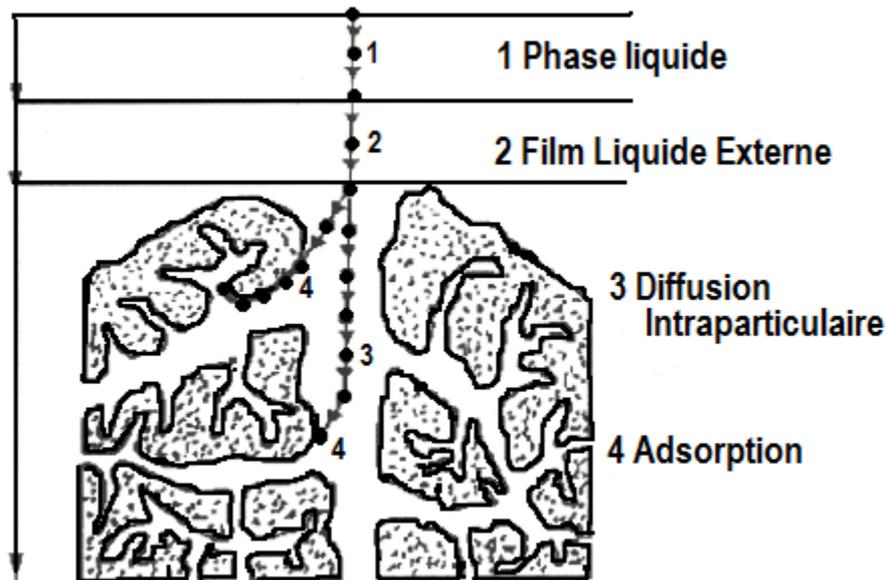
### I.3. Mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, de calculer les coefficients de transfert de matière et de diffusion. La figure 1, représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [11].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes :

- ✓ Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant ;
- ✓ Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;

✓ Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.



**Figure 1** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain d'adsorbant [11].

#### I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption.

##### ➤ Paramètres liés à l'adsorbant

Les paramètres liés à l'adsorbant sont [12] :

- La Surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Le taux de cendres.

##### ➤ Paramètres liés à la nature de l'adsorbant

Les paramètres liés à l'adsorbant sont [13] :

- La masse molaire ;
- La polarité ;
- La solubilité ;
- La taille des molécules ;
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

➤ **Les conditions opératoires** [14] :

- La concentration en adsorbant et en adsorbat ;
- La température de la solution ;
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges) ;
- Le pH du milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- La vitesse d'agitation.

## **I.5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption**

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de soluté à l'équilibre en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [15].

### **I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption**

Dans la littérature, plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption. On distingue celle de l'I.U.P.A.C, celle de Brunauer et Coll et celle de Gilles et Coll [16]. Les classifications des isothermes les plus connues sont :

#### **I.5.1.1. Classification de Gilles**

Elle a été proposée par Gilles et al en 1974 pour des solutés à solubilité limitée [16]. Les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales **S**, **L**, **H**, **C**, basées sur la forme de la partie initiale de la courbe figure 2[17].

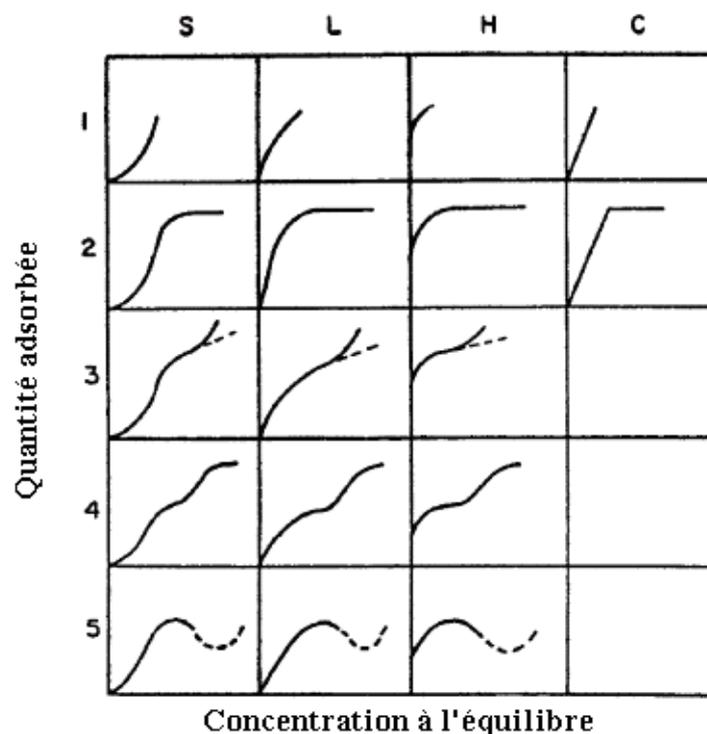
**Classe S** : Ce type de classe est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait qu'elle devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [18,19].

**Classe L :** Les courbes de type **L** dites de « Langmuir » sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes, suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [17].

**Classe H :** Ce type de courbe est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. À très faibles concentrations les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses et encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles [17].

**Classe C :** Sous forme de ligne droite, signifiant qu'il y'a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Ce type d'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin pour y déplacer le solvant [20].

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une monocouche. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, ce qui pourrait donner lieu à la formation d'un film compact condensé ou à la formation de multicouches.



**Figure2:** Classification des formes d'isothermes par Gilles et al (1974).

**I.5.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C**

Selon la classification de l'I.U.P.A.C, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées selon six types (Figure 3).

**Type I**

L'isotherme d'équilibre d'adsorption de **type I**, est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents

**Type II**

L'isotherme de type II, est observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 500Å. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide.

**Type III**

Elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

**Type IV**

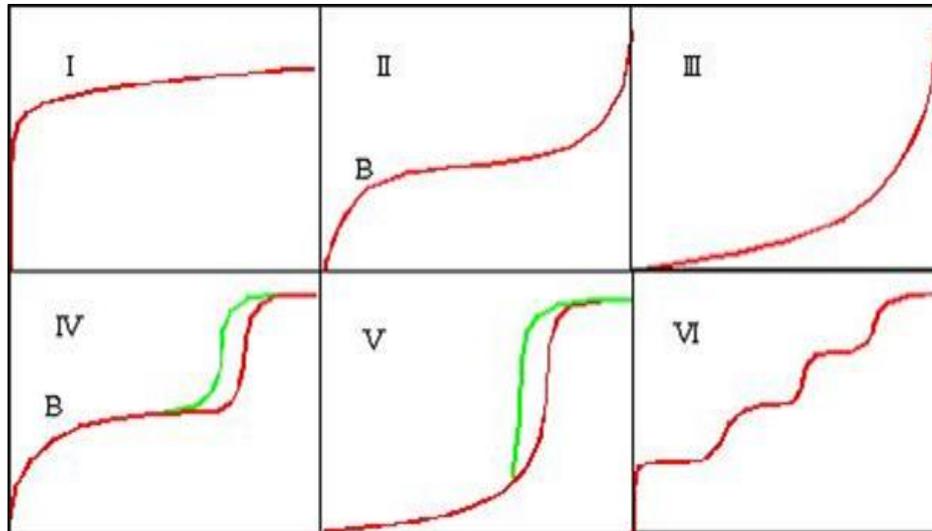
L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV, est associée aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles des molécules de l'adsorbat entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

**Type V**

Les isothermes d'équilibre d'adsorption de type V, sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat qu'entre molécules d'adsorbat et celles de l'adsorbant.

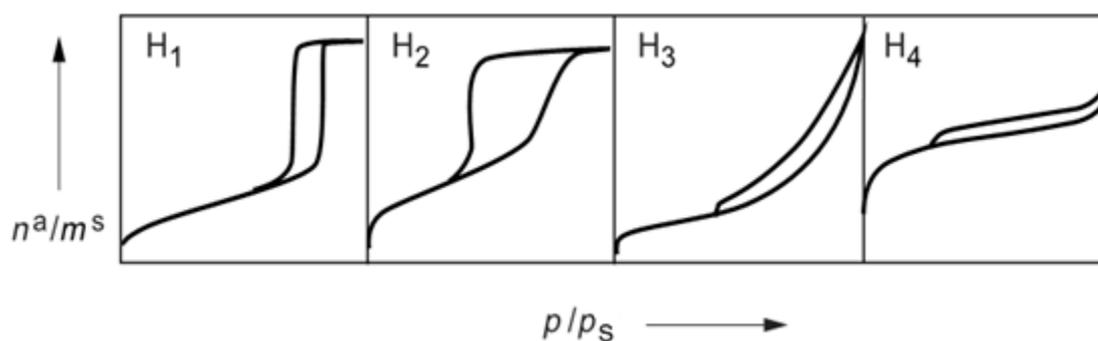
## Type VI

L'isotherme de type VI est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme.



**Figure3 :** Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C [21].

Après avoir atteint la saturation ( $P/P_S=1$ ), en déterminant les volumes de vapeur restant adsorbés sur le solide pour les valeurs de pression relatives ( $P/P_S$ ) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption, ce qui conduit à l'apparition du phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur  $P/P_S$  donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'I.U.P.A.C sont représentées sur la figure 4 [22].



**Figure4 :** Classification selon l'I.U.P.A.C des quatre types d'hystérésis [23].

Les boucles d'hystérésis notées  $H_1$  et  $H_2$  représentatives de la mésoporosité, apparaissent sur les isothermes de type IV, caractérisées par un palier de saturation. Les branches de la boucle d'hystérésis sont parallèles et presque verticales pour la boucle  $H_1$ , observée pour des adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores, tandis que la boucle  $H_2$ , est obtenue dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Les boucles  $H_3$  et  $H_4$  apparaissent sur les isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1. La boucle  $H_3$ , observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire qui s'effectue dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. Enfin, la boucle  $H_4$  est souvent obtenue avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

## I.6. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée.

### I.6.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Ce modèle, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Il est basé sur trois hypothèses [24] :

- ✓ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (1).

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Où :

$q_e$ : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ;

$q_m$ : Quantité de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono-moléculaire ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_e$ : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$x$ : Quantité de soluté adsorbé (mg);

$m$ : Masse de l'adsorbant (g);

$K_L$ : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

$q_m$  et  $K_L$ , sont déterminées à partir de la droite obtenue en portant  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ .

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un nombre sans dimension appelé paramètre d'équilibre  $R_L$  (dit aussi facteur de séparation), défini par McKay et Coll en 1989 [22] par la relation (2):

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (2)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale de l'adsorbat ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

L'équilibre est dit :

- Irréversible :  $R_L = 0$  ;
- Linéaire :  $R_L = 1$  ;
- Défavorable :  $R_L > 1$  ;
- Favorable :  $0 < R_L < 1$ .

### I.6.2. Modèle de Freundlich

C'est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Il est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (3) [25].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Où :

$K_F$ : Constante de Freundlich qui donne une indication grossière de la capacité d'adsorption de l'adsorbant ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Lorsque  $K_F$  augmente, la capacité d'adsorption augmente. L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire selon l'équation (4) [25]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$ , qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption de l'adsorbé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants [26] :

- $1/n = 1$  : 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 ;
- $1/n \ll 1$  : L'isotherme est de type H.

D'autre part R.E Treybal [27] rapporte que si :

- $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- $n$  est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

### I.6.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbé dans l'isotherme d'adsorption. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentiel comme dans le cas du modèle de Freundlich. Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement compris entre 0.4 et 0.8. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [28,29].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation (5) :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (5)$$

Sa linéarisation donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e = B_T \ln A + B_T \ln C_e \quad (6)$$

Où :

$$B_T = \frac{RT}{b} \text{ et } A = K_T \quad (7)$$

R : Constante des gaz parfaits ( $J. mol^{-1}. K^{-1}$ ) ;

T : Température absolue (K) ;

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

$B_T$  : Constante liée à la chaleur d'adsorption ( $J.mol^{-1}$ ).

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

## I.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent de comprendre le mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption.

### I.7.1. Cinétique de premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [30]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et sites actifs. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption de 1er ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Où :

$q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en ( $mg.g^{-1}$ ) à l'équilibre et à l'instant t.  $K_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $min^{-1}$ ).

La valeur de  $q_t$  ( $mg.g^{-1}$ ) à l'instant t est obtenue à partir de la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (9)$$

Avec

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : Concentration initiale de la solution ( $mg.L^{-1}$ ) ;

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

L'intégration de l'équation (8) entre 0 et t, conduit à l'équation (10).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (10)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de t. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer  $q_e$  théorique et la constante de vitesse du premier ordre  $K_1$ .

### I.7.2. Cinétique de second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées, le modèle de second-ordre suit l'équation (11) [31].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Où :

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

L'intégration de l'équation (11) entre 0 et t conduit à l'équation (12) :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2.t \quad (12)$$

Avec :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de  $1/(q_e - q_t)$  en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse  $K_2$ .

### I.7.3. Modèles basés sur la diffusion

#### I.7.3.1. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limite, les résultats de l'adsorption peuvent être représentés par l'équation suivante :

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -K_f \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (14)$$

Avec :

$K_f$  : Coefficient de diffusion externe ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$A/V$  : Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Notons que  $K_f$  est déterminé en traçant  $\ln(C_t/C_e)$  en fonction de t.

### I.7.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé quand la diffusion dans les pores est l'étape limite. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [32].

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \quad (15)$$

Où :

$K_D$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire dont la valeur est obtenue en portant  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) ;

$C'$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  permet de calculer la constante de vitesse  $K_D$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

En général, on obtient une multi-linéarité indiquant qu'au moins deux ou plusieurs mécanismes (la diffusion dans les macropores ou dans les micropores) interviennent dans le processus. Si la représentation de  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Cependant s'il y'a plusieurs segments de droites, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes.

## I.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

### I.8.1. Energie d'activation

La valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ), détermine la sensibilité d'une réaction donnée aux variations de température. L'influence de la température s'exerce par l'intermédiaire de la constante de vitesse  $K$  qui figure dans la loi de vitesse d'une réaction. L'équation d'Arrhenius reliant  $K$  et  $T$  est de la forme :

$$K = A. e^{-E_a/RT} \quad (16)$$

Sa linéarisation donne :

$$\ln K = \ln A - E_a/RT \quad (17)$$

Avec :

$A$  : Facteur pré exponentiel d'Arrhenius.

Le tracé de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  donne l'énergie d'activation  $E_a$  ( $\text{J.mol}^{-1}$ ). Pour des valeurs d'énergie inférieures à  $42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , l'adsorption est de nature physique [33].

### I.8.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie ( $\Delta S$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ). Celles-ci

nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et de préciser la spontanéité ou non du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution  $K_d$  qui est défini par la relation suivante [34] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (18)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat fixée par unité de masse de solide à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). Elle est définie par la relation :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (19)$$

Où :

$C_e$  : Concentration en adsorbat dans le surnageant à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$V$  : Volume de la solution (L).

Ce qui donne :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (20)$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation (21) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (21)$$

La variation de l'enthalpie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (22)$$

À l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquent :  $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d$  (23)

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (24)$$

$\Delta S^\circ, \Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ , sont respectivement les variations standards, de l'entropie, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre.

La combinaison des équations (23) et (24), conduit à l'équation (25) correspondant à la loi de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (25)$$

La droite obtenue en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de déterminer les valeurs de  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  du processus d'adsorption [35].

**II.1. Définition du marc de café**

Le marc de café est le reste du café après infusion dans de l'eau, généralement chaude. Il est souvent utilisé en tant qu'engrais ou répulsif en jardinage mais également dans le domaine de la divination, plus spécifiquement de la cafédomanie [36].

**II.2. Composition**

L'intérêt du marc de café réside d'abord dans sa teneur importante en potassium et magnésium immédiatement assimilable, puis dans celle également importante en phosphore et cuivre qui sont pour moitié immédiatement assimilables. En revanche, il est trop pauvre en calcium, zinc, manganèse et fer pour compenser les carences en ces éléments.

Il contient pas mal d'azote, mais non immédiatement assimilable. Cet azote n'est libéré que progressivement, lors de la dégradation. Il représente enfin une source importante de matière organique à court et à long terme. Il peut être utilisé comme d'autres amendements organique, en quantité comparables, soit des apports de 25 à 35 % [38].

Composition :

Azote :2.28%

Phosphore : 0.06%

Potassium :0.6%

Rapport C/N :24/1

pH : 6.5

220 Kg de matière organique au m<sup>3</sup>[39].

**II.3. Utilisations**

Le marc de café est utilisé dans plusieurs domaines [40] :

**II.3.1. Engrais organiques**

Le marc de café est un merveilleux engrais, en particulier pour les légumes comme la tomate, ou les fleurs comme l'hortensia. Il suffit de le déposer au pied des tiges et de le mélanger à la terre du jardin. De plus sa caféine en fait un excellent répulsif pour les limaces ou les escargots.

**II.3.2. Absorbent d'odeur**

Le marc de café est utilisé comme absorbent d'odeurs on le met dans une secoue au frigo.

**II.3.3. Parfum naturel**

On peut utiliser le marc de café pour parfumer notre intérieur (maison), en incorporant un peu de marc de café dans la cire d'abeille fondue, puis on place une mèche dans un bocal et on verse le mélange dans ce dernier. Il est aussi utilisé comme nettoyeur des poêles et des casseroles.

**II.3.4. Produit cosmétiques**

Pour réaliser un exfoliant naturel, il suffit de mélanger le marc de café avec de l'huile d'olive. On peut ensuite en passer sur le visage, riche en vitamines et en antioxydants il rendra le visage plus doux et soyeux.

**II.3.5. Elimination des polluants**

Le marc de café présente un grand potentiel comme adsorbant alternatif peu coûteux et facilement disponible pour l'élimination de colorants, de métaux ou autres. Plusieurs études lui sont consacrées en l'utilisant traité ou non dans l'adsorption des colorants [40,41] et des métaux lourds [42, 43, 44].

## Chapitre III : Généralités sur les colorants

### III.1. Historique

Les premiers travaux relatant l'utilisation de teintures naturelles sont datés de 2600 ans avant J.C, mais ce n'est qu'en 1856, que l'industrie des colorants synthétiques voit le jour par William Henry Perkin qui en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Actuellement, il est commercialisé environ 100 000 variétés de colorants dans le monde. Ce nombre qui ne cesse de croître est équivalent à une production annuelle de  $7.10^5$  tonnes [45-48].

### III.2. Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores [46].

Dans le tableau 2, sont rassemblés les principaux groupements chromophores.

**Tableau 2 :** Principaux groupements chromophores et auxochromes [48].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-) ; Nitrozo (-NO ou -N-OH) ; Carbonyl (=C=O) ; Vinyl (-C=C-) ; Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH) ; Sulphure (>C=S).	Amino (-NH <sub>2</sub> ) ; Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> ) ; Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) ; Hydroxyl ((-HO) ; Alkoxy (-OR) ; Groupements donneurs d'électrons.

### III.3. Classification

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matière plastique, etc.). Nous distinguons deux types de classification : classification chimique et classification tinctoriale. La classification chimique repose sur la nature du groupement chromophore et la tinctoriale sur la nature du groupement auxochrome ou bien les méthodes d'application [47,48] comme rapporté sur le tableau 3.

**Tableau 3** : Classification des colorants

Classification chimique	Classification tinctoriale
Colorants azoïques	Colorants acides ou anioniques
Colorants anthraquinoniques	Colorants basiques ou cationiques
Colorants indigoïdes	Colorants développés ou azoïques insolubles
Colorants xanthènes	Colorants de cuve
Colorants phtalocyanines	Colorants réactifs
Colorants nitrés et nitrosés	Colorants directs
	Colorants à mordants
	Colorants dispersés

### III.4. Pollution par les colorants

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les opérations du procédé industriel de coloration [49]. Cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. Certains colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradation [45].

### III.5. Toxicité des colorants synthétiques

#### III.5.1. Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau, induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. La coloration du milieu peut être perçue par l'œil humain à partir de 5 mg/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [47,50].

#### III.5.2. Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu *via* des rejets ponctuels, les processus naturels, de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Il est estimé que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [47].

#### III.5.3. Eutrophisation

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité importante conduisent à la prolifération anarchique des plantes aquatiques à la surface, par conséquent ils empêchent le passage de la lumière dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes, causant ainsi l'inhibition de la photosynthèse des plantes se trouvant à ce niveau [50].

### III.6. Procédés d'élimination des colorants

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus au moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre, ces rejets textiles compte tenu de leur hétérogénéité de composition, seront soumis à une chaîne par étapes successives de traitement pour les éliminer. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble (dégrillage, dessablage, déshuilage), suivi d'une dépollution par différentes technologies [50]. Dans le tableau 4, sont rassemblées les différentes technologies de dépollution des effluents textiles.

**Tableau 4 :** Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [50].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
<b>Coagulation/ Floculation</b>	Alun ; Chaux ; FeCl <sub>3</sub> ; Polyélectrolytes	Equipements simples, Décoloration ; Relativement rapide ; Réduction significative de la DCO.	Formation de boues ; Adjonction de produits chimiques nécessaires ; Fonctionnement onéreux ; Coagulants non réutilisables ; Réduction spécifique de la couleur ; peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO.
<b>Filtration sur membranes</b>	Osmose inverse ; Nanofiltration ; Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide ; Pas d'addition de produits chimiques ; Faible consommation énergétique ; Réduction de la couleur ; Grands volumes traités.	Investissement important ; Sélectif ; Encrassement rapide des membranes ; Pré et post traitements nécessaires.
<b>Adsorption</b>	Carbone activé ; Silice.	Réduction efficace de la couleur ; Technologie simple ; Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	Investissement et coûts de fonctionnement élevés ; Lent et limité en volume ; Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible ; Sélectif ; Formation de boues.
<b>Oxydation chimique</b>	Ozone ; Réactif de Fenton ; Chloration.	Traitements de gros volumes ; Diminution nette de la coloration ; Décoloration rapide et efficace ; Opération simple ; Oxydant puissant.	Investissements et coûts de fonctionnements très élevés ; Efficacité limitée pour certains colorants ; Produits d'oxydation inconnus ; Coûts élevés ; Formation de sous produits de chloration ( trihalométhanes) cancérogènes.

## **I.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé. Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbat utilisé : le rouge azucryl, sur le marc de café.

## **I.2. Matériel et produits chimiques utilisés**

### **I.2.1. Matériel**

**-Tamiseuse :** L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque RETSCH AS400 équipée d'une série de tamis RETSCH de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 4 min.

**-pH mètre:** La mesure du pH et de la température des solutions aqueuses du rouge azucryl (RA), a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque BOECO BT-675, muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la lecture de la température. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations égales à 0.1N.

**-Centrifugeuse :** La séparation du mélange (Solution de RA- Marc de café) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20 dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 6000 trs/min pendant 2 min.

**-Balance :** Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale à  $\pm 0.0001$ g.

**-Plaque chauffante :** La température et la vitesse d'agitation ont été contrôlées à l'aide d'une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.

**-Spectrophotomètre UV-Visible :** Les absorbances des solutions de RA ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau de marque SHIMADZU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmittance T.

### **I.2.2. Produits chimiques utilisés**

Nous donnons dans le tableau 5 quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés.

**Tableau 5** : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produit chimique	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36.50	36.50 à 38	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	40.00	97	BiochemChemopharma

### I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant (le marc de café)

#### I.3.1. Préparation

Le marc de café a été lavé soigneusement avec de l'eau tiède puis avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre et séché dans une étuve à 105° C pendant 24 h. Il a ensuite subi un concassage puis un tamisage à l'aide d'une série de tamis de dimensions, 100, 200 et 300 µm. Le MC sec est ensuite tamisé. Les particules récupérées sont de diamètre entre 200 et 300 µm. Le produit est stocké dans un endroit propre et sec.

#### I.3.2. Caractérisation

Les échantillons préparés, ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et des analyses physico-chimiques (Masses volumiques, réelle et apparente, le pH, le pH du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ), le taux de cendres et le taux d'humidité).

##### I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet *via* la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [51]. L'analyse de nos échantillons a été réalisée à l'Université A.MIRA Béjaia à l'aide d'un spectromètre de marque SHIMADZUE FTIR 8400S, piloté par un micro-ordinateur sur une gamme de travail de 4000 à 400  $cm^{-1}$ . Le spectre Infra-Rouge obtenu sur l'échantillon de marc de café est rapporté dans la figure.

##### I.3.2.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

L'identification des différentes phases minéralogiques par DRX a été faite à l'aide d'un logiciel Xperthighscore en comparant les spectres obtenus avec ceux d'une base de

données (fiches ASTM) et en s'appuyant sur les travaux déjà effectués sur le marc de café. La figure 10 représente le Diffractogramme DRX du marc de café.

### **I.3.2.3. Observation au microscope électronique à balayage (MEB) [52]**

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultat de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces dernières sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un nombre de constructeurs proposent des appareils de séries équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0.4 et 20 nm.

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Quanta 200. Les échantillons sont préparés en déposant la poudre sur une pastille recouverte d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive.

### **I.3.2.4. Analyses physico-chimiques**

#### **a) Masse volumique réelle**

Les masses volumiques réelle et apparente, permettent de déterminer le volume poreux total. Le mode opératoire consiste en premier lieu à sécher le marc de café à l'étuve à 110°C pendant 24heures. On y prélève ensuite 1g, que l'on met dans un pycnomètre quel'on remplit avec du méthanol jusqu'au trait de jauge. La masse du marc de café et le volume de méthanol utilisé, permettent de calculer la masse volumique réelle.

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m}{V_{\text{réel}}} \quad (26)$$

Avec :

$\rho_{\text{réelle}}$  : Masse volumique réelle (g/mL) ;

m: Masse de marc de café (g) ;

$V_{\text{réel}}$ : Volume réel (mL) ;

Où

$$V_{\text{réel}} = V_p - V_m ;$$

$V_m$  : Volume du méthanol (mL) ;

$V_p$  : Volume du pycnomètre (mL).

### **b) Masse volumique apparente**

Pour déterminer la masse volumique apparente, nous avons adopté le mode opératoire suivant : Nous avons introduit dans une éprouvette, 1g de marc de café puis complété avec de l'eau distillée. L'expression de la masse volumique apparente est donnée dans l'équation (27).

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m}{V_{\text{app}}} \quad (27)$$

Avec :

$\rho_{\text{app}}$  : Masse volumique apparente (g/mL) ;

$V_{\text{app}}$  : Volume d'eau distillée ajouté (mL) ;

$m$  : Masse du marc de café (g).

### **c) Volume poreux total (V.P.T)**

Le volume poreux total (V.P.T) en mL/g est calculé avec l'équation (28).

$$\text{V.P.T} = \frac{1}{\rho_{\text{app}}} - \frac{1}{\rho_{\text{réelle}}} \quad (28)$$

### **d) Mesure du pH**

Le pH est une notion qui permet de désigner de façon précise le caractère acido-basique ou neutre d'une solution. Nous avons introduit dans un bécher, 50 mL d'eau distillée et soumis l'ensemble à une agitation magnétique sur une plaque chauffante avec une vitesse de rotation de 300 trs/min et une température de 80°C. Une fois que cette dernière est atteinte, cette eau est versée dans un ballon dans lequel nous avons introduit 2g de marc de café. Nous avons ensuite procédé au chauffage à reflux à 60°C pendant 30 minutes, puis au refroidissement et avons mesuré le pH.

**e) pH du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )**

Il correspond à la valeur du pH, pour laquelle, la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme. Pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , des essais, ont été réalisés par une méthode simple et rapide. Nous avons préparé des solutions d'eau distillée à différents pH (2, 4, 6, 8,10, et 12). Nous avons prélevé 50 mL de chaque solution à laquelle, nous avons ajouté 1 g de marc de café. Les suspensions ont été maintenues en agitation à une vitesse de 300 trs/min et à température ambiante, pendant 48h. A la fin de la manipulation, nous avons mesuré le  $\text{pH}_f$ . Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le point d'intersection ( $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) en fonction du  $\text{pH}_i$ .

**f) Taux de cendres**

C'est la fonction globale exprimée en pourcentage, des cendres restant après combustion de l'échantillon. Nous avons introduit 2g de marc de café dans un creuset en céramique. L'ensemble est placé dans un four réglé à  $950^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et maintenue pendant 3 heures à la température finale de chauffe. Après refroidissement, l'échantillon est placé dans un dessiccateur puis pesé et le creuset vide est repesé. Le taux de cendres (%) est calculé selon l'équation (29).

$$\text{Taux de cendres} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (29)$$

Avec :

$m_1$  : Masse du creuset vide et sec (g) ;

$m_2$  : Masse du creuset et marc de café ;

$m_3$  : Masse du creuset et des cendres (g).

**g) Taux d'humidité**

La teneur en eau est également importante parce qu'elle affecte la capacité d'adsorption. Nous avons introduit dans un creuset séché à  $110^\circ\text{C}$  et refroidi, une masse de 2 à 3 grammes de marc de café. L'ensemble est ensuite placé dans l'étuve chauffée à  $110^\circ\text{C}$ , pendant 24 heures. Après refroidissement, nous avons repesé l'échantillon et le creuset et déterminé le taux d'humidité selon la relation (30).

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad (30)$$

Avec :

$m_1$  : Masse du creuset vide et sec en (g) ;

$m_2$  : Masse de creuset vide et de marc de café avant étuvage (g) ;

$m_3$  : Masse du creuset et du marc de café après étuvage et refroidissement (g).

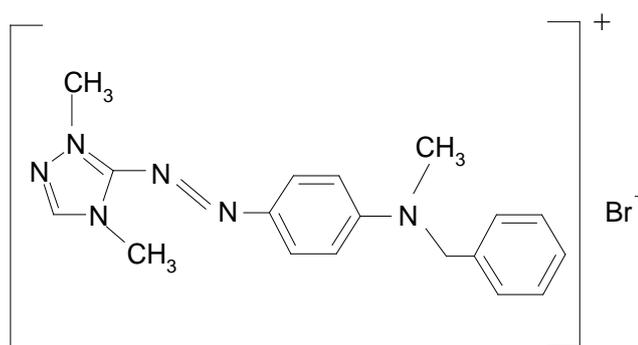
#### I.4. Adsorbat

Nous nous sommes intéressés dans cette étude aux colorants vu que ce sont des polluants. En effet, ils se caractérisent par leur persistance, leur basicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel. Leur présence dans le système aquatique réduit la pénétration de la lumière et a donc un effet néfaste sur la photosynthèse.

Le colorant utilisé dans notre étude, est le rouge azucryl (RA) il nous a été fourni par l'entreprise Algérie Fabrication de divers textiles (ALFADITEX) de Rémila (Bejaïa, Algérie). Ses caractéristiques physico-chimiques sont récapitulées dans le tableau 6. Sa formule développée est représentée sur la figure 5.

**Tableau 6:** Caractéristiques physico-chimiques du rougeazucryl

Nom usuel	Formule chimique	Type	Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité dans l'eau	$\lambda_{\max}$ (nm)	pka	Indice de Couleur I.C
Rouge azucryl	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> Br N <sub>6</sub>	Cationique	401.3	Elevée	531	3.8	110825



**Figure 5 :** Formule développée du rouge azucryl.

L'analyse des solutions de rouge azucryl, ont été réalisées par spectrophométrie UV-Visible.

**I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible**

La spectroscopie d'absorption moléculaire a été basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A des solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à l. En général, entre la concentration d'un analyte absorbant et l'absorbance, il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation de Beer-Lambert.

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C = - \log T \quad (31)$$

Où :

A : Désigne l'absorbance ;

$I_0$  : Intensité du rayon incident (cd : candella) ;

I : Intensité du rayon transmis (cd : candella) ;

$\epsilon$ : Le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données (L/mol.cm) ;

l : Longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la cuve ou cellule en cm) ;

C: Concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L) ;

T : Transmittance.

**I.4.2. Méthodes de dosage :**

L'analyse des solutions de (RA) a été effectuée avec un spectrophotomètre UV Visible mono-faisceau.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  correspondant au maximum d'absorption du colorant.  $\lambda_{\max}$  est déterminée après balayage des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorant à différentes concentrations. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 6.

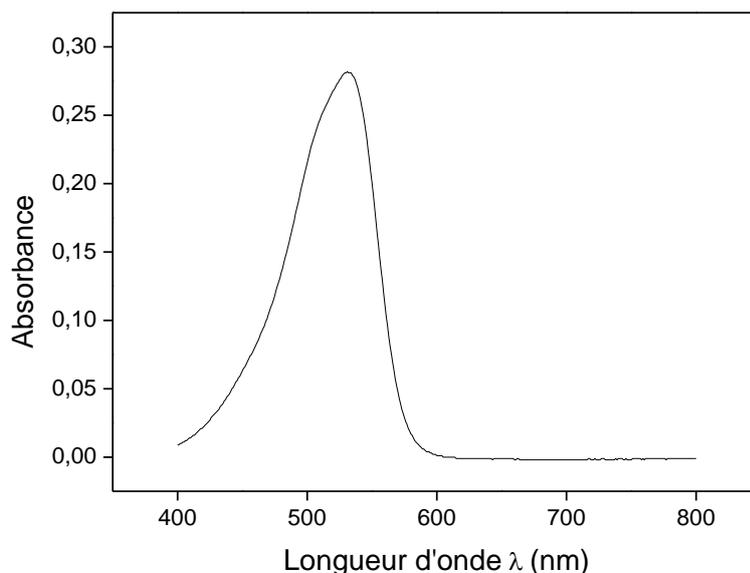


Figure 6 : Spectre d'absorption de rouge azucryl.

#### I.4.3. Préparation des solutions

La solution mère de rouge azucryl (RA) de concentration égale à 1g/L, a été préparée en faisant dissoudre 1g de RA dans un litre d'eau distillée de conductivité 1.1 à 2.6  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Des solutions de concentrations plus faibles (40, 60,80, 100 et 120 mg/L) ont été préparées par dilution de la solution mère dans de l'eau distillée. Le pH des solutions est ajusté à l'aide de solutions de NaOH et HCl, de concentrations égales à 0,1N.

Les solutions étalons de concentration en RA variant de 1 à 10 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100 mg/L à pH 3, 6, 7 et 9, puis analysées à la longueur d'onde ( $\lambda$  égale à 531 nm) correspondant au maximum d'absorption du rouge azucryl. La figure 7 représente les courbes d'étalonnage à différents pH.

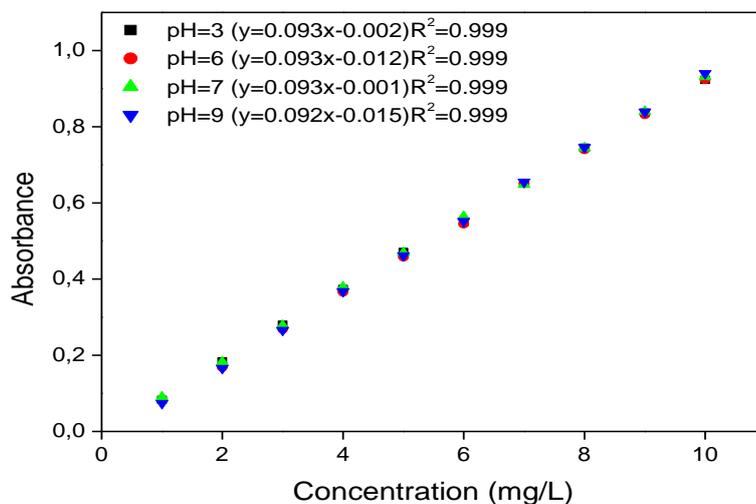


Figure 7 : Courbe d'étalonnage du rouge azucryl à différents pH.

**I.5. Essais d'adsorption du rouge azucryl sur le marc de café**

Les échantillons de marc de café lavés, ont été étuvés à 100°C pendant 24 heures puis déposés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation ultérieure dans des essais d'adsorption.

**I.5.1. Protocole expérimental**

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers couverts par de l'aluminium afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH. Une quantité de marc de café est introduite dans un erlenmeyer avec 300 mL de la solution de rouge azucryl (RA) à une concentration donnée  $C_0$  (mg/L). Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'absorbât et l'adsorbant (Figure 8). Après un temps d'agitation donné, un volume de 5mL de solution de colorant est prélevé et centrifugé à 6000 trs/min pendant 2 minutes. La concentration résiduelle en adsorbat est suivie par spectrophotométrie UV-Visible après établissement d'une courbe d'étalonnage. Nous donnons sur la figure 8, le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption. Après avoir déterminé le temps d'équilibre, le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des autres paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la capacité d'adsorption :

- La granulométrie de l'adsorbant ;
- La masse de l'adsorbant ;
- La concentration initiale de l'adsorbat ;
- Le pH de la solution de colorant ;
- La vitesse d'agitation ;
- La température du milieu réactionnel.

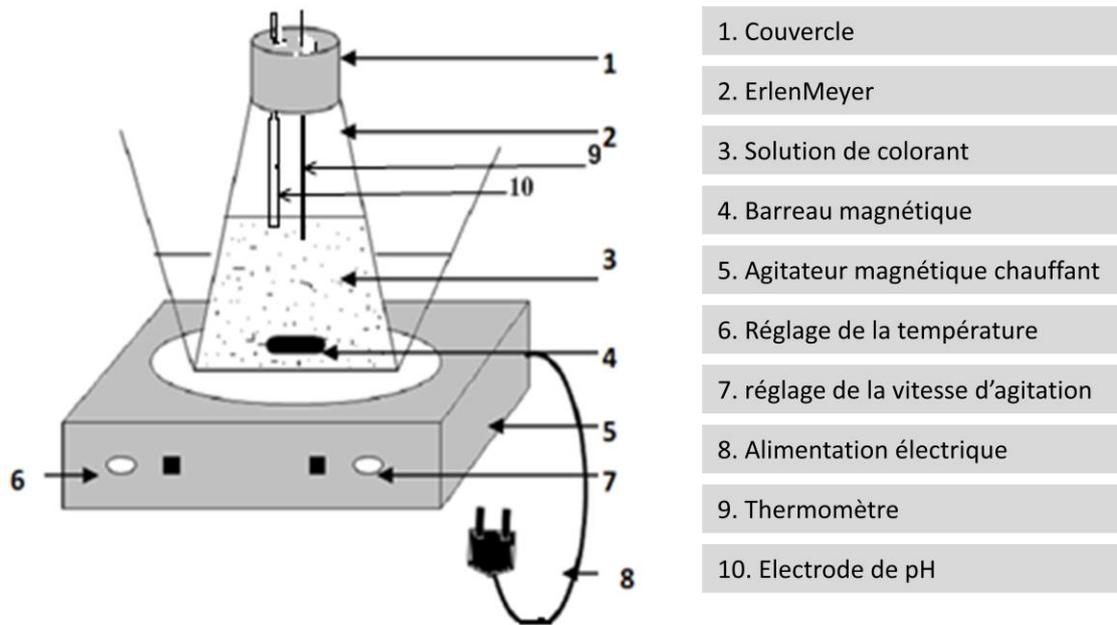


Figure 8 : Schéma du dispositif expérimental.

### I.5.2. Détermination du taux d'élimination

Les pourcentages d'élimination à l'instant  $t$  et à l'équilibre  $t_e$  sont déterminés respectivement dans les équations (32) et (33).

➤ Pourcentage d'élimination à l'instant  $t$  (%) =  $\frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$  (32)

➤ Pourcentage d'élimination à l'équilibre  $t_e$  (%) =  $\frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$  (33)

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale du colorant (RA) (mg/L) ;

$C_t$  : Concentration résiduelle du colorant (RA) à l'instant  $t$  (mg/L) ;

$C_e$  : Concentration résiduelle du colorant (RA) à l'équilibre  $t_e$  (mg/L).

Dans cette partie, nous donnerons d'abord les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbant (le marc de café). Nous donnerons ensuite les résultats des tests d'adsorption d'un polluant textile qui est le Rouge azucryl (RA) par le marc de café (MC). Il s'agit de proposer le schéma le plus adéquat permettant d'éliminer le maximum possible de ce polluant. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des principaux paramètres du processus d'adsorption du système (RA/MC), tel que : la concentration en RA, la concentration de la suspension du MC, la vitesse d'agitation, la température, la granulométrie et le pH du milieu réactionnel.

## II.1. Caractérisation de l'adsorbant

### II.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

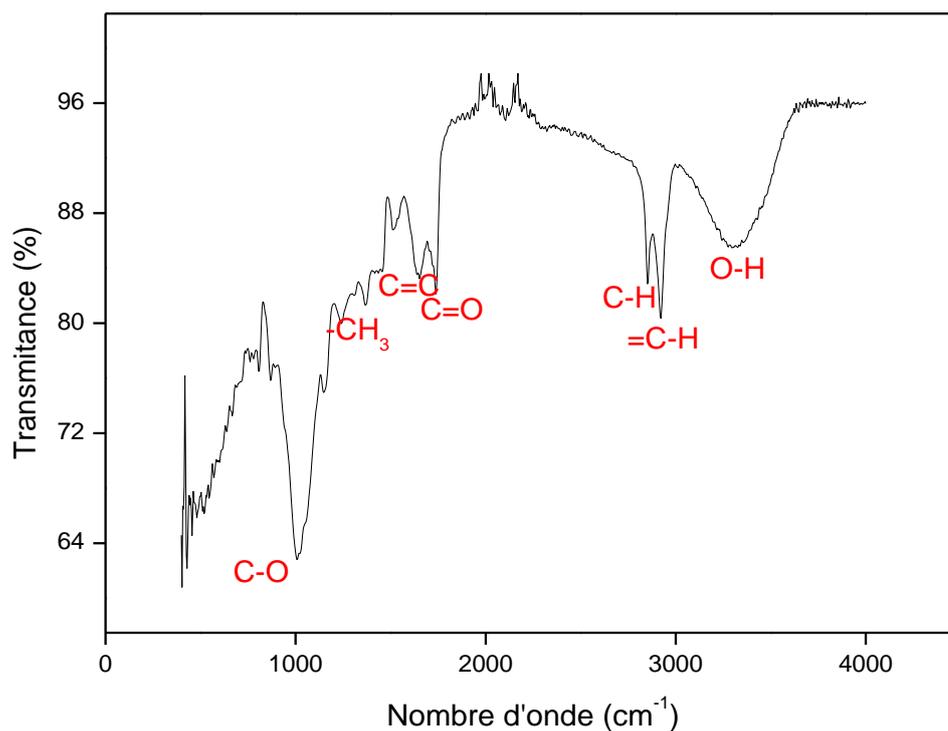
Nous avons rassemblé dans le tableau 7, les caractéristiques physico-chimiques du marc de café. Il ressort de ce tableau, que le marc de café a un pH acide, un volume poreux total important, des taux d'humidité et de cendres faibles.

**Tableau 7** : Caractéristiques physico-chimiques du marc de café.

Caractéristique	Valeur
pH	6,47
pH <sub>pzc</sub>	6,5
Masse volumique réelle (g/mL)	4,2372
Masse volumique apparente (g/mL)	0,5547
Volume poreux total (mL/g)	1,566
Taux d'humidité (%)	1,029
Taux de cendres (%)	4,34

### II.1.2. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

Nous donnons sur la figure 9, le spectre d'absorption infrarouge de notre adsorbant (marc de café). Le tableau regroupe, les différentes bandes observées sur le spectre IR.



**Figure 9 :** Spectre Infra-Rouge du marc de café.

**Tableau 8 :** Bandes de vibrations IR du marc de café.

Bandes observées (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
[3600-3200]	$\nu(\text{O-H})$
3000	$\nu(=\text{C-H})$
[3000-2890]	$\nu(\text{C-H})$
1750	$\nu(\text{C=O})$
[1690-1600]	$\nu(\text{C=C})$
1450	$\delta_{\text{sym}}(-\text{CH}_3)$
1388	$\delta_{\text{asym}}(-\text{CH}_3)$
[1200-1000]	$\nu(\text{C-O})$

Une bande large est observée entre 2300-3600 cm<sup>-1</sup> correspond à l'élongation du groupe (O-H) des liaisons hydrogène des alcools et des phénols [43].

Les deux bandes entre 2890 et 3000 confirment la présence des groupes méthyle, elles sont attribuées aux élongations symétriques et asymétriques (C-H) des chaînes aliphatiques. Ces bandes peuvent être également attribuées à la présence de la caféine [53].

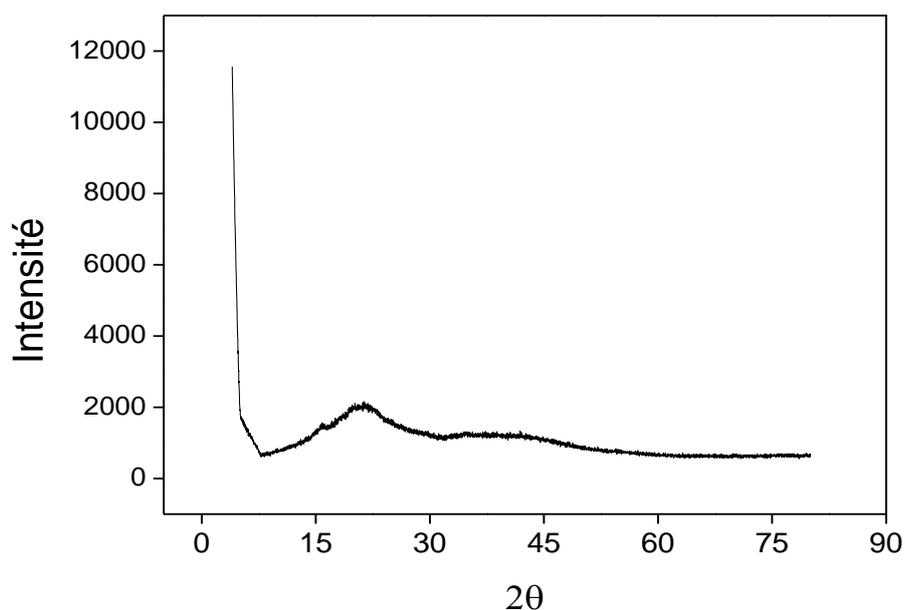
La bande fine vers 1730  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupe carbonyle (C=O) des aldéhydes, des cétones, des lactones, des acides carboxyliques, des esters aliphatiques [54], ou des triglycérides [55].

Les bandes d'intensité moyenne entre 1600 et 1690  $\text{cm}^{-1}$  sont associées à la vibration de la double liaison (C=C) des lipides, des acides gras, ou à celle de (C=C) des cycles aromatiques [56].

La bande vers 1450  $\text{cm}^{-1}$  et celle vers 1390  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la vibration de déformation ( $\delta$  sym- $\text{CH}_3$ ) et ( $\delta$  asym- $\text{CH}_3$ ). Celle entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupe (C-O) des esters, des phénols, des éthers, des anhydrides et des acides carboxyliques.

### II.1.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

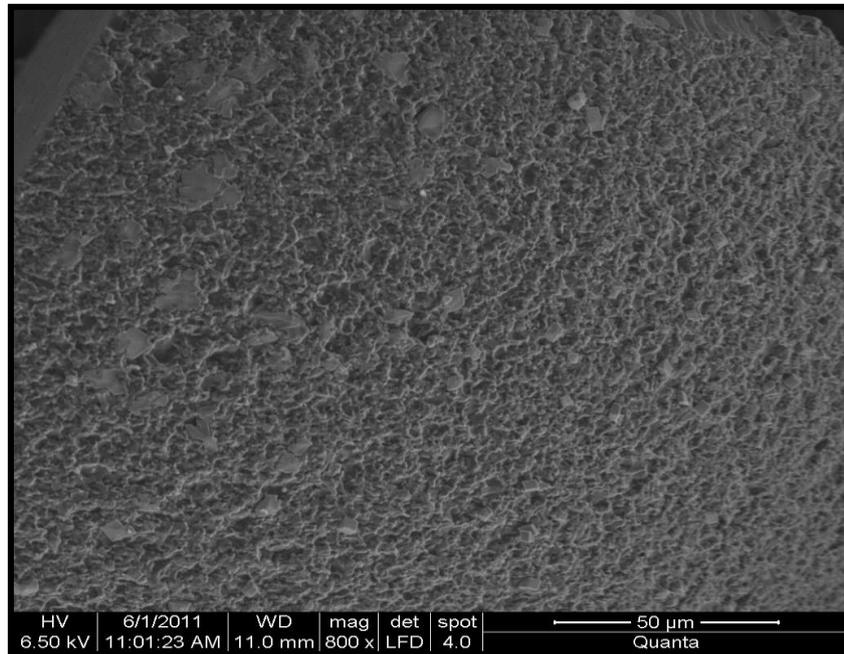
Le Diffractogramme RX de la figure (10) n'a pas montré de pics, nous pouvons donc conclure que le marc de café est amorphe.



**Figure 10** : Diffractogramme RX du marc de café.

### II.1.4. Morphologie

La morphologie du marc de café a été déterminée par microscope électronique à balayage (MEB). La micrographie obtenue au MEB est représentée sur la figure 11. On remarque que la microporosité du marc de café est bien développée.

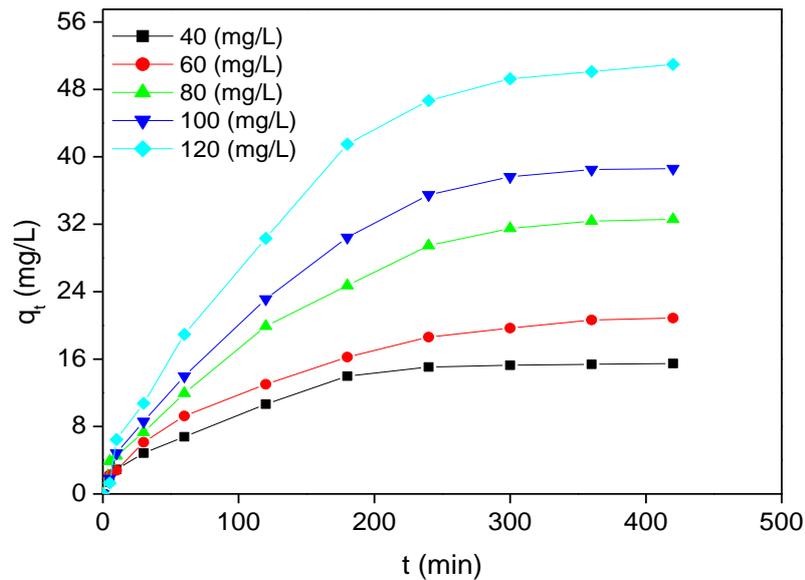


**Figure 11:** Morphologie du marc de café.

## II.2. Influence des paramètres d'adsorption

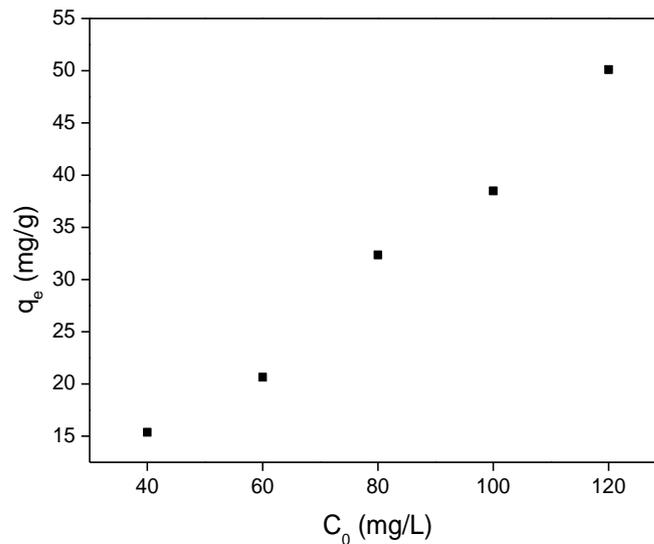
### II.2.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en RA

Les expériences sont réalisées à (20°C), à une vitesse d'agitation de 300 trs/min et à pH=7. Le volume de la solution à traiter est de 300 mL, la masse d'adsorbant est fixée à 0.3 g. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 12.



**Figure 12 :** Evolution de la quantité de RA adsorbée par le MC en fonction du temps de contact.

Les courbes de la figure 12, montrent que le temps d'équilibre d'adsorption du rouge azucryl (RA) par le marc de café (MC) est de 360 min. L'adsorption de RA dépend fortement de sa concentration initiale. En effet, une augmentation de cette dernière conduit à un accroissement de la quantité de RA éliminée, ceci est due à l'augmentation de la force d'entraînement (gradient de concentration) [40]. Pour toutes les concentrations nous remarquons que l'adsorption se fait de manière rapide durant les premiers instants. Ce qui est dû au fait qu'au début tous les sites superficiels de l'adsorbant sont disponibles, avec le temps, l'efficacité d'adsorption diminue à cause de la saturation des sites actifs [40,43]. Le processus d'adsorption se fait en deux étapes. La première phase est rapide en raison de la fixation rapide des molécules du RA sur la surface du marc de café. La seconde est lente, elle correspond à un attachement plus lent qui conduit à un état d'équilibre [57]. Nous représentons sur la figure 13, la quantité adsorbée, en fonction de la concentration initiale en rouge azucryl.



**Figure 13:** Influence de la concentration initiale en RA sur la quantité fixée à l'équilibre.

(pH=7 ;  $\omega=300$ trs/min ; V=300mL et T=20°C).

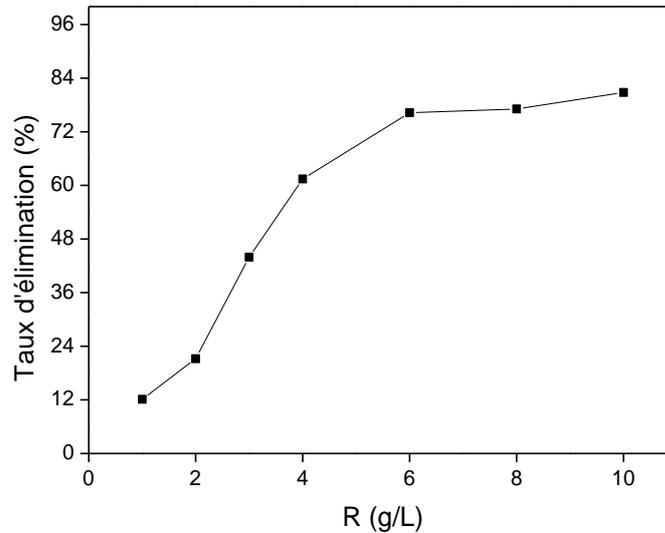
La figure 13, montre que la quantité de RA adsorbée par MC augmente de 15 à 50 mg/g pour des concentrations allant de 40 à 120 mg/L. Cette augmentation est due à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide. L'ensemble de ces résultats indique que l'adsorption du RA par le marc de café dépend de la concentration initiale en RA.

### II.2.2. Influence de la concentration de la suspension du marc de café

Les résultats de l'étude de l'influence de la concentration de la suspension de MC sur l'adsorption du RA, sont représentés sur la figure 14.

Les résultats obtenus ont montré que :

Le taux d'élimination du rouge azucryl (RA) par le marc de café (MC) augmente avec la concentration en marc de café, il passe de 12 à 80 % quand la concentration du marc de café passe de 1 à 10 g/L, ensuite il varie faiblement. L'augmentation de la masse du marc de café engendre l'accroissement du nombre de sites actifs, ce qui entraîne l'accroissement du taux d'élimination du rouge azucryl. Quand la concentration du marc de café dépasse une certaine valeur, le rendement devient presque constant car son ajout n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains.

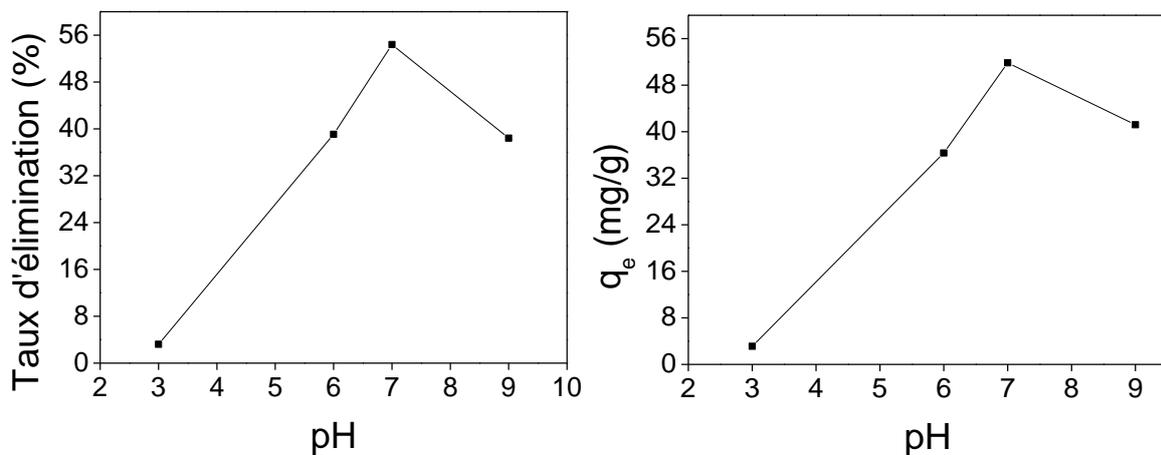


**Figure 14:** Effet de la concentration de la suspension du MC, R (g/L), sur le taux d'élimination du RA.

(pH=7 ;  $\omega=300$  trs/min ; V=300mL ;  $C_0=120$ mg/L et T=20 °C).

### II.2.3. Influence du pH

Le pH de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution. Par conséquent il contrôle le phénomène d'adsorption. L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du RA sur le marc de café à été menée par la mise en contact de 100 mL de solution de RA de concentration égale à 120mg/L, avec 0.1 g de marc de café. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 15.



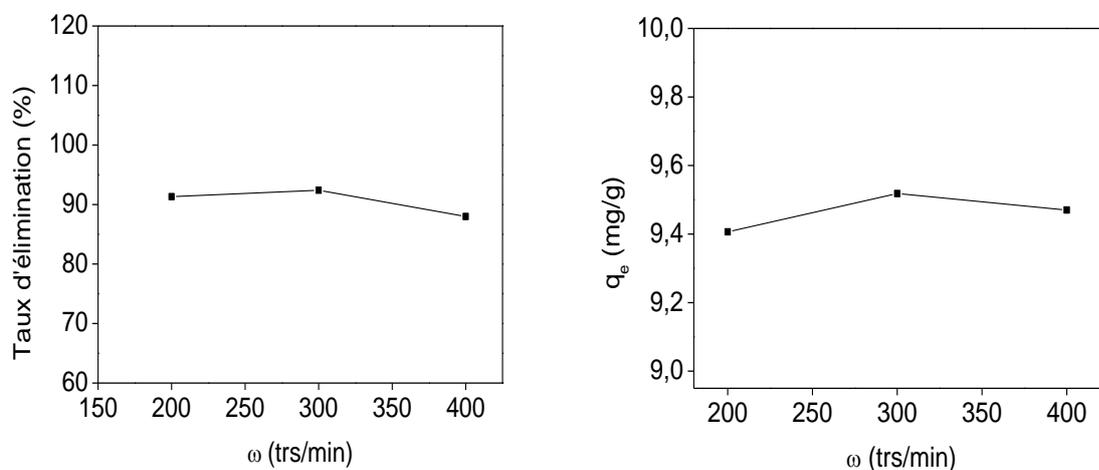
**Figure 15:** Evolution de la quantité de colorant RA adsorbée en fonction du pH

(m=0.1g ;  $\omega=300$  trs/min ; V=100mL ;  $C_0=120$ mg/L et T=20°C).

L'analyse de la figure 15, montre que la capacité d'adsorption de l'adsorbant utilisé dépend du pH de la solution. Pour  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,5$ ), l'adsorbant est chargé positivement et l'adsorbant se trouve sous deux formes moléculaire et cationique. L'adsorbant se fixe sur la surface de l'adsorbant grâce à une interaction électrostatique entre la forme moléculaire de l'adsorbant et la charge positive de l'adsorbant grâce aux liaisons de Van der Waals. Pour  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , la diminution de la rétention du rouge azucryl peut s'expliquer par l'excès en ions  $\text{OH}^-$  qui entourent les cations du colorant par attraction électrostatique, ce qui les empêchent d'être retenus sur les sites anioniques de l'adsorbant.

#### II.2.4. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans le processus d'adsorption qui met en jeu le transfert de matière. L'agitation permet d'homogénéiser la distribution des molécules du RA dans la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite de diffusion qui entoure les grains d'adsorbant. Pour cela, on a mis en contact des solutions de concentration initiale de 120 mg/L,  $V=100$  mL et 0.1 g de MC. Le pH est maintenu à 7 et la température à 20°C. Nous avons varié la vitesse d'agitation de 200 à 500 trs/min. Les résultats sont rassemblés sur la figure 16.

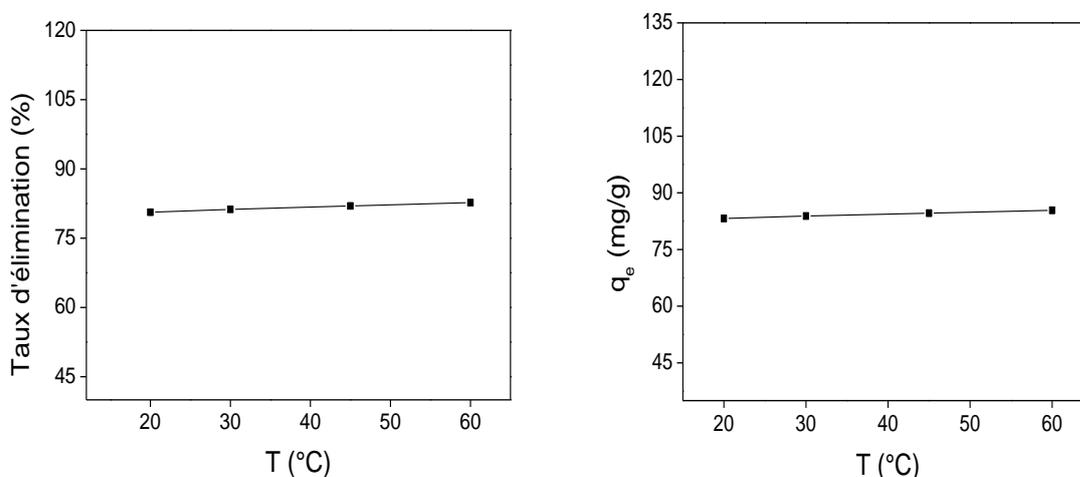


**Figure 16:** Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du RA.  
( $\text{pH}=7$ ;  $m=0,1\text{g}$ ;  $\omega=300$  trs/min;  $V=100$  mL;  $C_0=120$  mg/L et  $T=20^\circ\text{C}$ )

Les résultats obtenus, ont montré, que la variation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet important sur le phénomène d'adsorption du rouge azucryl.

### II.2.5. Influence de la température

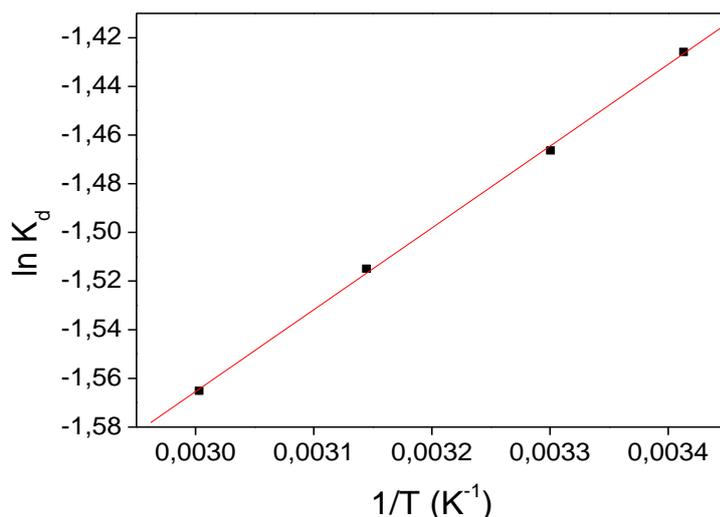
L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon la nature du matériau adsorbant et celle des molécules adsorbées [58]. Dans le cas de notre étude, nous avons travaillé à des températures de : 20, 30, 45 et 60 °C. L'étude de l'influence de la température, sur la quantité de RA adsorbée et sur le taux d'élimination, est représentée sur la figure 17. La représentation de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$ , (figure 18), est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les variations standard de, l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ). Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la courbe, sont consignés dans le tableau 9.



**Figure 17 :** Influence de la température sur l'adsorption du RA.

(pH=7 ; m=0.1g ;  $\omega$ =300 trs/min; V=100 mL et C<sub>0</sub>=120 mg/L).

Il ressort des résultats de la figure 17, que la température n'a pas d'effet important sur l'adsorption du RA.



**Figure 18:** Variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

(pH=7; m=0.1g;  $\omega$ =300 trs/min; V=100mL et  $C_0$ =120mg/L)

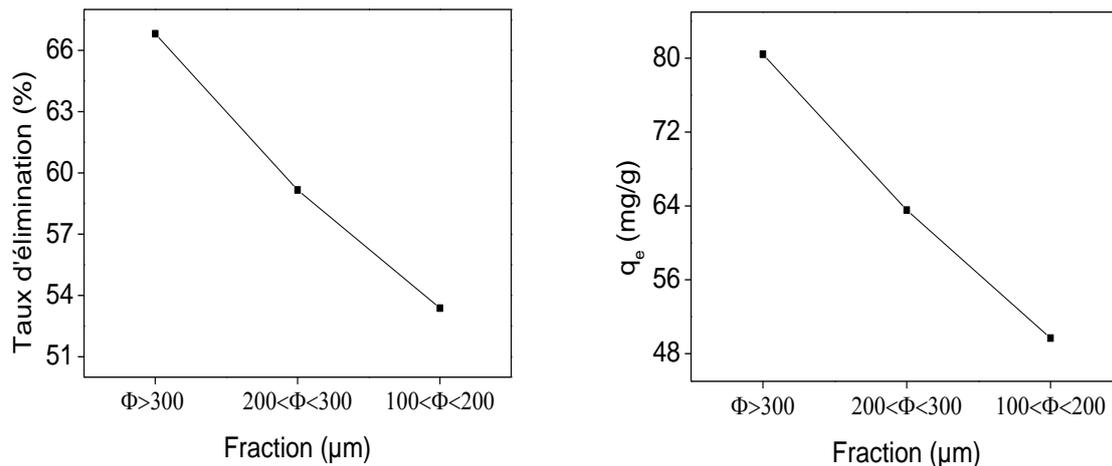
**Tableau 9 :** Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.

T(K)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^0$ (KJ/mol)
293	0,0214	2,7955	-819072,0239
303			-847027,4309
318			-889606,5414
333			-930893,6519

Les résultats montrent que la nature endothermique du processus est confirmée par la valeur positive de  $\Delta H^0$ , cette dernière est inférieure à 40 kJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est physique. La valeur positive de  $\Delta S^0$  signifie l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide. Les valeurs négatives de  $\Delta G^0$  indiquent que l'adsorption du rouge azucryl sur le marc de café est spontanée.

### II.2.6. Influence de la granulométrie

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la granulométrie du marc de café sur la quantité de rouge azucryl. Nos résultats sont représentés sur la figure 19.



**Figure 19:** Influence de la granulométrie sur l'adsorption du RA.

(pH=7; m=0,1g; V=100 mL;  $C_0=120$  mg/L et T=20°C)

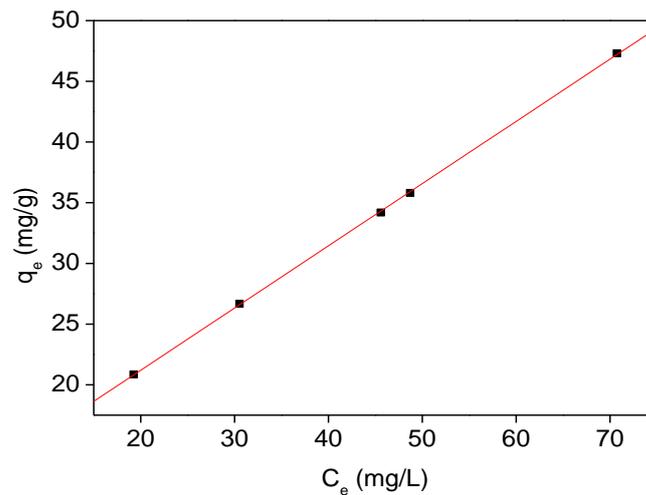
Il ressort des résultats de la figure 19 que la fraction  $> 300 \mu\text{m}$  est l'adsorbant le plus efficace et que la capacité d'adsorption du RA par le MC croît dans l'ordre suivant :  $100 < \Phi < 200$  ( $\mu\text{m}$ ) (%=53.38,  $q_e=49.68$ );  $200 < \Phi < 300$  ( $\mu\text{m}$ ) (%=59,16,  $q_e=63,55$ ) et  $\Phi > 300$  ( $\mu\text{m}$ ) (%=66.81,  $q_e=80,43$ ).

### II.3. Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire pour un système adsorbant-adsorbant donné [16].

Elles sont obtenues à partir d'une représentation graphique de  $q_e$  en fonction de  $C_e$ , qui sont respectivement la quantité d'adsorbant fixée et sa concentration à l'équilibre. Les essais d'adsorption réalisés ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes : Vitesse d'agitation 300 trs/min, masse de marc de café 0,1 g, volume de la solution de rouge azucryl 100 mL, température du milieu réactionnel 20°C et pH=6.

Dans ce cas l'allure obtenue (figure 20) montre que le processus d'adsorption du RA est une isotherme de type C. Celle-ci suggère qu'il y'a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Ce type d'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin pour y déplacer le solvant [20].



**Figure 20:** Isotherme d'adsorption du RA.

(pH=7 ; m=0.1g ;  $\omega$ =300trs/min ; V=100mL et T=20°C).

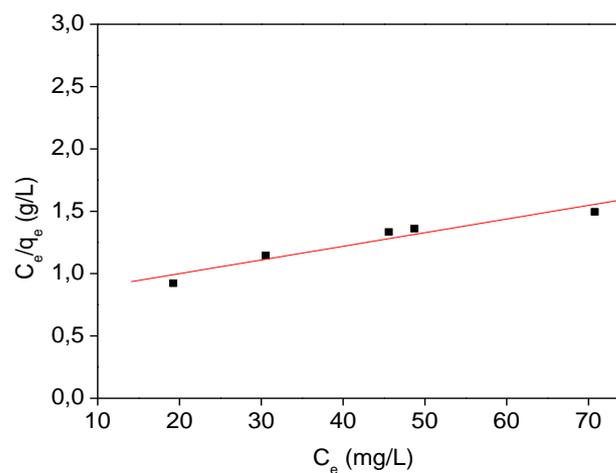
## II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous traitons dans cette partie la modélisation des isothermes d'adsorption du rouge azucryl sur le marc de café, par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

### II.4.1. Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ( $C_e/q_e = f(C_e)$ ) est représentée sur la figure 21.

La courbe de la figure obtenue en portant  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  n'est pas linéaire, par conséquent, l'adsorption du RA par le MC n'obéit pas au modèle de Langmuir.

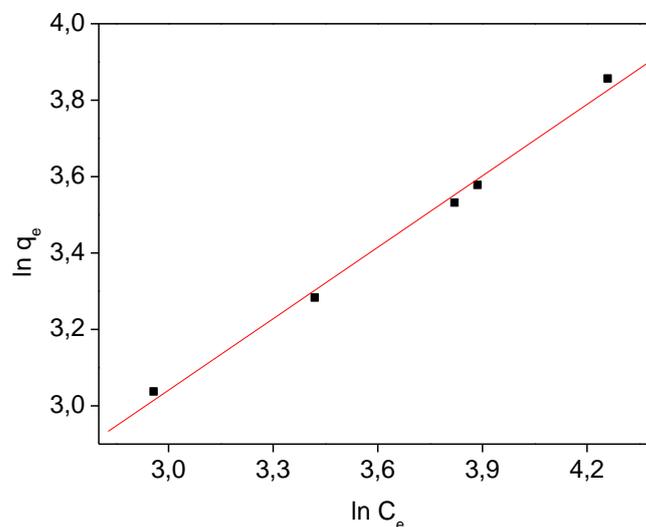


**Figure 21:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

(pH=7 ; m=0.1g ;  $\omega$ =300trs/min ; V=100mL et T=20°C).

### II.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, appliqué aux résultats expérimentaux d'adsorption du colorant RA par le MC est représenté sur la figure 22.



**Figure 22:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

(pH=7 ; m=0.1g ;  $\omega$ =300trs/min ; V=100mL et T=20°C).

Le tracé de la transformée de Freundlich montre une bonne linéarité dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer respectivement les paramètres  $1/n$  et  $K_F$ . Les résultats ainsi que le coefficient de corrélation sont rapportés dans le tableau 10.

**Tableau 10 :** Valeurs des constantes de Freundlich.

T (°C)	$K_F(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	n	1/n	R <sup>2</sup>
20	3,2259	1,6044	0.6233	0.998

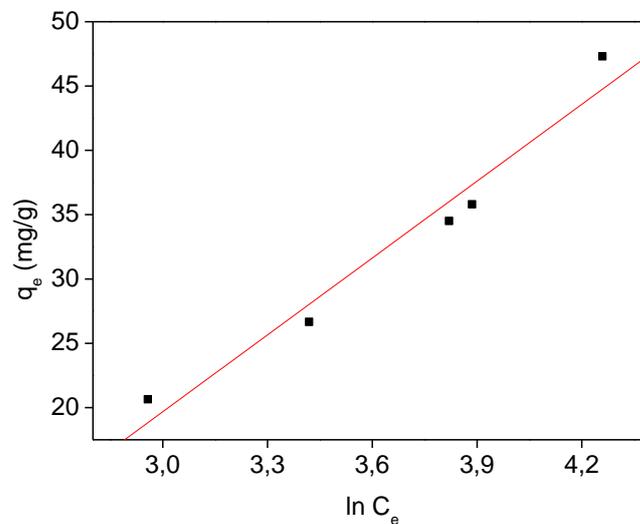
D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure que :

- La valeur du coefficient de corrélation 0,998 montre que l'adsorption obéit au modèle de Freundlich.
- $1/n$  est  $< 1$ , l'adsorption est favorable.

### II.4.3. Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéaire, c'est-à-dire en portant  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  (figure 23) montre que la courbe ne présente pas de linéarité. Par

conséquent, l'adsorption du rouge azucryl par le marc de café n'obéit pas au modèle de Temkin.



**Figure 23:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

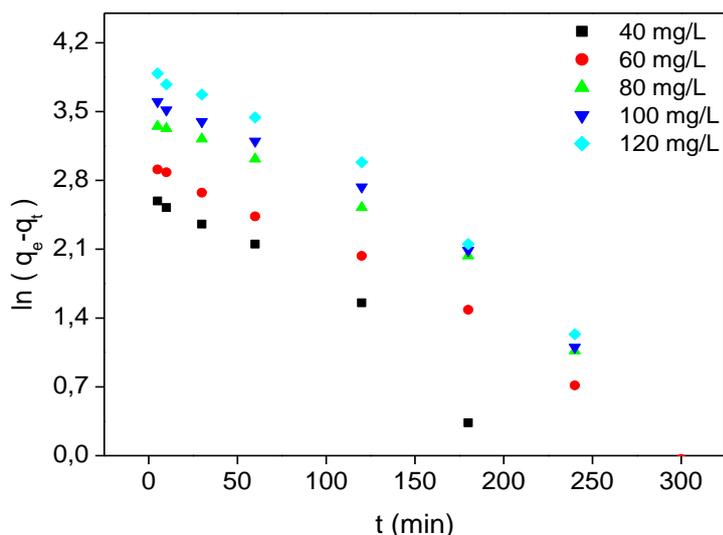
(pH=7 ; m=0.1g ;  $\omega$ =300trs/min ; V=100mL et T=20°C).

## II.5. Modèles cinétiques

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre de l'adsorbant et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption. Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption : les modèles cinétiques de premier, de second ordre et de diffusion interne.

### II.5.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

L'étude a porté sur la variation de  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction du temps (t). Nos résultats sont représentés sur la figure 24. Les points de ces courbes ne sont pas linéaires, par conséquent, la cinétique d'adsorption du RA par le MC, n'est pas de premier ordre.

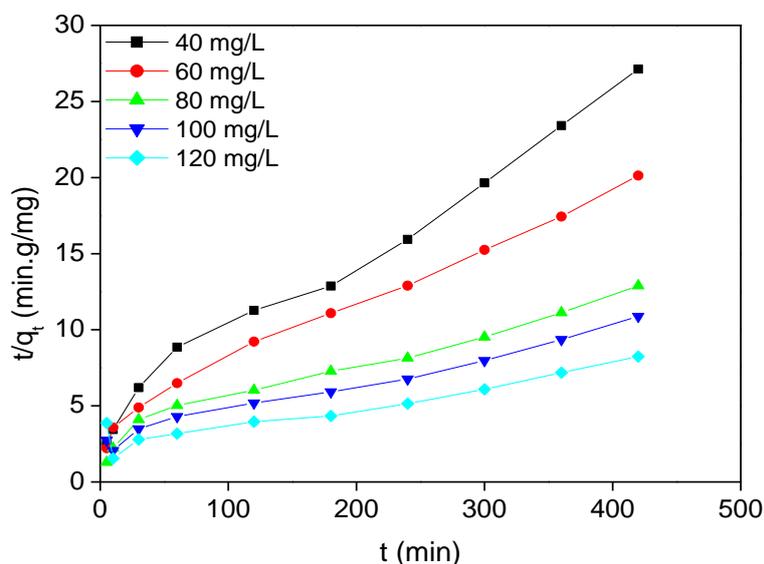


**Figure 24:** Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en RA.

(pH=7 ; m=0.1g ;  $\omega$ =300trs/min ; V=100mL et T=20°C).

### II.5.2. Modèle cinétique de second ordre

Les paramètres de la cinétique d'adsorption de second ordre ont été déterminés à partir de la représentation de  $t/q_t$  en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 11.



**Figure 25:** Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en RA.

(pH=7 ; m=0.1g ;  $\omega$ =300trs/min ; V=100mL et T=20°C).

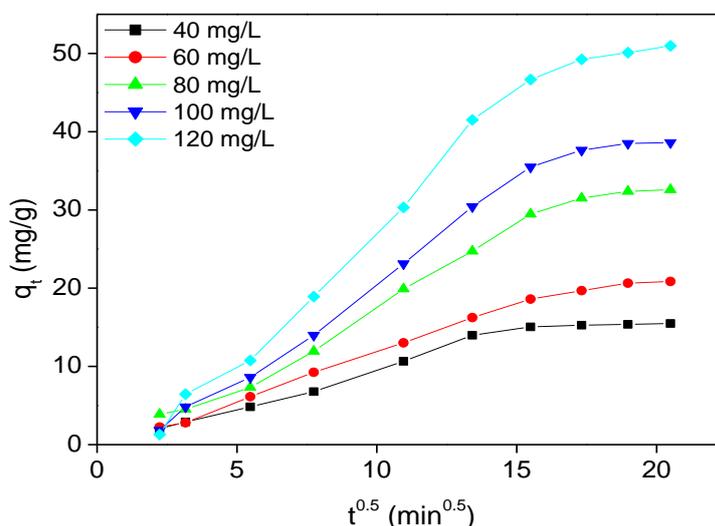
**Tableau 11** : Constantes de vitesse  $K_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre.

$C_0$ (mg/L)	$K_2$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) .10 <sup>-4</sup>	$q_e$ exp (mg/g)	$q_e$ cal (mg/g)	$R^2$
40	9	15,3763	18,2949	0,992
60	5	20,6452	25,0376	0,994
80	2	32,3656	41,0678	0,982
100	1	38,4946	52,9661	0,991
120	0,7	50,1075	77,3994	0,954

D'après les résultats indiqués sur le tableau 11, nous remarquons que les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  sont proches de 1. Cependant les quantités adsorbées expérimentale ( $q_e$  exp) et calculée ( $q_e$  cal) ne sont pas voisines, ce qui signifie que la cinétique d'adsorption n'est pas régie par le modèle cinétique de second ordre.

### II.5.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été également appliqué aux résultats expérimentaux. Il s'agit de tracer  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$ . Nos résultats sont représentés sur la figure 26 et le tableau 12.



**Figure 26:** Représentation graphique selon le modèle de diffusion interne pour les différentes concentrations en RA.

(pH=7 ; m=0.1g ;  $\omega$ =300trs/min ; V=100mL et T=20°C).

**Tableau 12** : Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système RA/MC.

$C_0$ (mg/L)	$K_{d1}$ (mg.g <sup>-1</sup> .t <sup>-1/2</sup> )	$R^2$	$K_{d2}$ (mg.g <sup>-1</sup> .t <sup>-1/2</sup> )	$R^2$
40	1,050	0,990	0,084	0,978
60	1,213	0,995	0,219	1
80	1,993	0,988	0,341	0,907
100	2,543	0,994	0,308	0,849
120	3,441	0,993	0,541	0,999

La figure 26, montre que les courbes tracées présentent deux segments de droite. Le premier est relatif à la diffusion du soluté tandis que le second correspond à l'établissement d'un équilibre. Les pentes de ces droites nous permettent de calculer les constantes de vitesse  $K_{d1}$  et  $K_{d2}$  qui sont rassemblés dans le tableau 12. Nous constatons que les constantes de vitesse enregistrées pour l'étape relative à la diffusion sont plus importantes que celles relatives à l'établissement de l'équilibre et que les coefficients de corrélation sont très proches de 1. Par conséquent, nous pouvons conclure que la cinétique est limitée par le transfert de matière par diffusion intra-particulaire.

## **Conclusion**

Notre étude a porté sur l'élimination du rouge azucryl par le marc de café de granulométrie de  $200 < \Phi < 300 \mu\text{m}$ . L'objectif visé à travers ce travail est d'une part, la valorisation d'un déchet agricole, le marc de café, et d'autre part, son utilisation dans la dépollution des effluents colorés en exploitant ses propriétés adsorbantes pour l'élimination du rouge azucryl.

L'ensemble des résultats obtenus nous a conduit aux conclusions suivantes :

❖ L'étude de la caractérisation physico-chimique effectuée sur le marc de café par différentes méthodes d'analyses a montré que :

- Le marc de café a un pH acide, un volume poreux total important, des taux d'humidité et de cendre faibles.
- Les principales fonctions de surfaces qui participent à la rétention du marc de café (les groupes carbonyles hydroxyles, alcènes, etc...) ont été identifiées à l'aide de la spectroscopie FTIR.
- L'observation microscopique au MEB a montrée que la microporosité du marc de café est bien développée.

❖ Il ressort des résultats des tests d'adsorption que :

- La concentration initiale de RA a une influence importante sur la capacité d'adsorption. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.
- Le taux d'élimination croît avec l'augmentation de la masse du marc de café et atteint un maximum (80.81%) pour une masse de MC de 10g.
- Le procédé d'adsorption dépend fortement du pH de la solution. L'adsorption est favorable à pH=7 avec un taux d'élimination de 54.4%.
- Par contre la vitesse d'agitation et la température n'ont pas d'influence appréciable sur l'adsorption au-delà de 300 trs/min pour l'agitation et 20°C pour la température.
- La fraction de l'adsorbant le plus efficace est  $> 300 \mu\text{m}$ .
- L'isotherme d'adsorption de RA, par le marc de café est de type C, ce qui montre qu'il ya une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

- L'application des modèles d'adsorption Langmuir, Temkin et Freundlich montre que ce dernier est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption étudié.
- Les résultats obtenus à partir des modèles cinétiques prouvent que la cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle de la diffusion intra-particulaire.
- L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption du rouge azucryl sur le marc de café, est endothermique, de nature physique et spontanée.
- Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que l'adsorption du RA sur le MC est spontanée. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  signifie l'augmentation du désordre moléculaire à l'interface solide-liquide.

En guise de perspectives, nous proposons l'utilisation du marc de café comme adsorbant d'autres types de colorants (anioniques et neutres) et son traitement thermique ou chimique afin d'augmenter son pouvoir d'adsorption.

## Références bibliographiques

---

- [1] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : A review. *Bioresource Technology*, 97(2006)1061-1085.
- [2] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, L. Laanab, Y. Ait Ichou, Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent, *Desalination*. 235 (2009) 264-275.
- [3] A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay, *J. Hazard Mat.* 168 (2009) 304-309.
- [4] P. Nigam, G. Armour, I.M Banat, D. Singh, R. Marchant, *Bioresour Technol.* 72 (2000) 219-226.
- [5] Y. XU, E. Lebrun, *Sci. Technol.* 34 (1999) 2501-2519.
- [6] Site web, [www.mincommerce.gov.dz](http://www.mincommerce.gov.dz).
- [7] M. A. Ronaldo, R. Malherb, *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*, Taylor and Francis Group. CRC Press. (2007).
- [8] C. E Chitour, *Les interfaces gaz-solide et liquide-solide*, *Physico-chimie des surfaces OPU*. 2 (1992) 462.
- [9] V. Chatain, *Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon (2004).
- [10] I. Martinelli, *Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon (1999).
- [11] C. Manole Creanga, *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [12] A. Talidi, *Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat (2006).

## Références bibliographiques

---

- [13] I. I. Salam, T. J. Bandoz, Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, *J. Colloid. Interface. Sci.* 264 (2005) 37-312.
- [14] M. Bagane, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Ann. Chim. Paris.* 25 (2000) 615-625.
- [15] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure and Appl Chem.* 57 (1985) 603.
- [16] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review, *Chemosphere.* 58 (2005) 1049-1070.
- [17] P. Ribereau-Gavon, *Les composés phénoliques des végétaux*, Edition Dunod, Paris (1968).
- [18] C. Cavalier, M. Gibert, L. Vivien P. Lamblin, Détermination des phénols dans les effluents aqueux, *Revue des Sciences de l'Eau.* 3 (1984) 19-28.
- [19] G. Limousin, J.P. Gudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Appl. Geochem.* 22 (2007) 249-275.
- [20] F. Rouesac, *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*, Edition Dunod, Paris (2000).
- [21] F. Rouquerol et coll, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Techniques de l'Ingénieur, P 1-24.
- [22] B.H. Hameed, A. Rahman, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass materials, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 576-581.
- [23] S. Venkata Mohan, N. Chandrasekhar Rao, J. Karthikeyan, Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents : a kinetic and mechanistic study. *J. Hazard. Mater.* B90 (2002) 189-204.
- [24] M. Rao et al, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions using bagasse and fly ash, *waste manage.* 22 (2002) 821-830.

## Références bibliographiques

---

- [25] M.O.S.O. Kandou, Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie- étude en laboratoire du comportement de deux pesticides, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2004).
- [26] R.E. Treybal, Mass transfert operation, Mcgraw-Hill Book Company, Third Edition (1981).
- [27] C.E. Chitour, Physico-Chimie des surfaces, 2<sup>ème</sup> Edition OPU (2004) 490.
- [28] O. Ferrandom et al, Contribution à l'étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, Revue des Sciences de l'eau. 8 (1995) 183-200.
- [29] V. Fierro, T. Fernandez, A. Celzard, Methodical study of the chemical activation of kraft lignin with KOH and NaOH, Micropor. Mesopor. Mat. 101 (2007) 419-431.
- [30] Y. S. H, Review of second-order models for adsorption systems, J. Hazard. Mater B136 (2006) 681-689.
- [31] A. Safa Özcan, Özer Gök, Adnan Özcan, Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxyquinoline-immobilized bentonite, J. Hazard. Mater. 161 (2009) 499-509.
- [32] F. Edline, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Cebedoc SPRL, Liège (1992).
- [33] S. H. Lin, R. S. Juang, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite, J. Hazard. Mater. B92 (2002) 315-326.
- [34] Y. Önal, C. Akmil. Baçar, Ç. Sarici. Ozdemir ; 'Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 194-203.
- [35] DELAVEAU P, Les Actualités Pharmaceutiques. Décembre 1994, n° 326.
- [36] Site web, [www.linernaute.fr](http://www.linernaute.fr).
- [37] 442 lbs.organic matter per cubic yard.
- [38] Site web, [www.ajardin.org](http://www.ajardin.org).
- [39] Site web, [www.choseasavoir.com](http://www.choseasavoir.com).

## Références bibliographiques

---

- [40] A.S. Franca, L. S. Oliveira, M. E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, 249 (2009) 267-272.
- [41] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M.L. Bencheik, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, Carbon prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation : Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J. Hazard Mat.* 175 (2010) 779-788.
- [42] N. Azouaou, Z. Sadaoui, H. Mokaddem, Removal of lead from aqueous solution onto untreated coffee grounds : a fixed-bed column study, *Chem Eng Trans.* 38 (2014) 151-156.
- [43] N. Azouaou, Z. Sadaoui, A. Djaafri, H. Mokaddem, Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds, Equilibrium, Kinetics and thermodynamics, *J. Hazard Mat.* 184 (2010) 126-134.
- [44] V. Bvitaya, C. Chaiyab, T. Wiwut, S. Jarudilokkul, Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay, *Sep Purif Technol.* 35 (2004) 11-22.
- [45] Yuzhu Fu, T. Viraraghavan. Fungal decolorization of dye wastewaters : A review. *Bioresour Technol.* 79 (2001) 251-262.
- [46] N. Barka, A. Nounah, A. Assabbanel, Y. Ait Ichoul, Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif.
- [47] Z. Elodie, Traitement des polluants organiques au milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
- [48] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Maroc, (2008).
- [49] P. Velmurugan, V. Rathina Kumar, G. Dhinakaran, Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, *Int. J. Environ. Sci.* 1 (2011) 1492-1503.
- [50] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement*, De Boeck, France, (2001).
- [51] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, Edition Masson (1997).

## Références bibliographiques

---

- [52] D. Samake, Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (Grenoble) et Université de Bamako (2008).
- [53] A. P. Craig, A. S. Franca, L. S. Oliveira, Discrimination between defective and non-defective roasted coffees by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Food Sci. Technol.* 47 (2012) 505-511.
- [54] D. J. Lyman, R. Benck, S. Dell, S. Merle, J. Murray-Wijelath, FTIR-ATR analysis of brewed coffee : effect of roasting conditions, *J. Agric, Food Chem.* 21 (2003) 3268-3272.
- [55] E. K. Kemsley, S. Ruault, R. H. Wilson, Discrimination between coffeanaphora variant robusta beans using infrared spectroscopy, *Food Chem.* 54 (1995) 321-326.
- [56] D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M. A. Olivella, N. Fiol, I. Vellaescusa, H. Pereira, The chemical composition of exhausted coffee waste, *J. Homepage, Ind Crop Prod.* 5 (2013) 423-429.
- [57] Y. Feng, c, F Yang a, YongqianWanga,c, Li Maa, YounghongWua, Philip G. Kerr b, Linzhang Yang, Basic dye adsorption onto an agro-based waste material Sesame hull (*Sesamum indicum L*) ; *Bioresource Technol.* 102 (2011) 10280-10285.
- [58] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry.* 71 (2003) 751-759.

## Résumé

L'objectif visé dans le cadre de notre étude est la valorisation des rejets de café (le marc de café), dans l'élimination d'un polluant organique (le Rouge Azucryl), qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental. Les résultats obtenus ont montré que : La quantité de colorant adsorbée augmente avec l'accroissement de sa concentration, l'adsorption est optimale à pH 7 ; à une vitesse d'agitation de 300 trs/min et à une température de 60°C ( $q_e=85.38$  mg/g et % d'élimination=82.71). L'adsorption est de nature physique, endothermique et spontanée. La cinétique d'adsorption est régie par le modèle intra-particulaire. L'application des modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich et Langmuir aux résultats expérimentaux a montrée que : l'adsorption du colorant Rouge Azucryl sur le marc de café se rapproche plus du modèle de Freundlich.

**Mots clés :** Adsorption, colorants, marc de café et polluants organiques.

## Abstract

The objective of our study is the valorization of coffee rejects (coffee grounds), in the elimination of an organic pollutant (Azucryl Red), which plays a harmful role on the environmental level. The results obtained showed that : The amount of adsorbed dye increases with increasing concentration, the adsorption is optimal at pH 7 ; at a stirring speed of 300 rpm and at a temperature of 60°C ( $q_e= 85.38$  mg/g and % elimination= 82.71). Adsorption is a physical, endothermic and spontaneous nature. The kinetics of adsorption is governed by the intra-particle model. The application of the Temkin, Freundlich and Langmuir adsorption models to the experimental results showed that : The adsorption of the Azucryl Red dye on the coffee grounds is closer to the Freundlich model.

**Key words :** Adsorption, dye, coffee grounds and organic pollutant.

# *Liste des abréviations*

# *Sommaire*

# *Introduction*

# *Chapitre I*

## *Théorie de l'adsorption*

*Chapitre II*

*Généralités sur le marc*

*de café*

*Chapitre III*

*Généralités sur les*

*colorants*

# *Partie expérimentale*

# *Chapitre I*

## *Matériel et méthodes utilisés*

## *Chapitre II*

### *Résultats et discussions*

# *Conclusion*

*Références*  
*bibliographiques*

# *Partie théorique*