



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

Etude de l'efficacité d'adsorption de méthyle orange sur marc de café activé

Soutenu le /07/2023

Réalisé par :

- LADRAA Imane
- MECIKER Faten Malak

Encadré par :

Dr. BOUGDAH Nabil

Année Universitaire 2022- 2023

Remercîment

Au terme de ce Mémoire nous tenons à remercier tout naturellement en premier Lieu ALLAH qui nous a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travaille

Nous souhaitons vous exprimer toute notre reconnaissance pour notre encadrant votre rôle en tant que directeur de notre mémoire. Votre encadrement, vos orientations, votre aide ont été d'une importance capitale dans la réussite de ce projet.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers nos très chers parents qui ont toujours été présents pour nous. Leur soutien indéfectible, leurs encouragements constants et leur amour inconditionnel ont été des sources de motivation et de réconfort tout au long de ce parcours académique. Nous leur sommes extrêmement reconnaissants pour leur soutien inébranlable.

Enfin, nous souhaitons exprimer notre gratitude envers nos amis qui ont toujours été là pour nous. Leur soutien inconditionnel, leur amitié sincère et leurs encouragements ont été d'une aide précieuse et ont contribué à notre persévérance et à notre motivation.

  vous tous, intervenants précieux, nous tenons à vous présenter nos remerciements les plus sincères, notre respect et notre profonde gratitude. Votre contribution a été essentielle dans la réalisation de ce mémoire et a eu un impact significatif sur notre parcours académique et personnel.

Avec toute notre reconnaissance

Dédicace

Nous tenons à dédier ce modeste travail :

A nos pères

A nos mères

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui nous a poussé vers le succès, vous

Étiez toujours les plus importants dans notre vie

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les colorants.....	3
I.1. Introduction.....	4
I.2. La pollution par les colorants.....	4
I.3. Définition d'un colorant.....	4
I.4. Famille des colorants.....	5
I.5. Classification des colorants.....	5
I.5.1. Classification chimique.....	6
I.5.1.1. Azoïques.....	6
I.5.1.2. Benzodifuranone.....	6
I.5.1.3. Anthraquinoniques.....	6
I.5.1.4. Phthalocyanines.....	7
I.5.1.5. Indigoïdes.....	7
I.5.1.6. Soufre.....	8
I.5.1.7. Nitrés et nitrosés.....	8
I.5.2. Classification tinctorial.....	8
I.5.2.1. Acide.....	9
I.5.2.2. Basique.....	9
I.5.2.3. Directs.....	9
I.5.2.4. Dispersé.....	9
I.5.2.5. Réactifs.....	9
I.5.2.6. Sulfère.....	10
I.5.2.7. De cuve.....	10
I.6. Utilisation et application des colorants.....	10
I.7. Toxicité et impact environnemental.....	11
I.7.1. Impact environnemental.....	11
I.7.2. Impact sur la santé humaine.....	11
I.7.3. Le danger évident.....	12
I.7.4. Les dangers à long terme.....	12
I.8. Les procédés de traitement.....	13
I.8.1. Traitement biologique.....	13
I.8.2. Traitement chimique.....	13
I.8.2.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique.....	13

I.8.2.2. Les procédés d'oxydation avancés (POA).....	14
I.8.3. Méthodes physiques	14
1.8.3.1. Coagulation – floculation.....	14
I.8.3.2. Filtration membranaire.....	14
I.8.3.3. Adsorption sur le charbon active ou autre matière	15
Références bibliographiques.....	16
Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	18
II.1. Introduction	19
II.2. Définition de l'adsorption	19
II.3. Principe d'adsorption	20
II.4. Type d'adsorption.....	20
II.4.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	20
II.4.2. Adsorption physique (ou physisorption)	21
II.5. L'adsorption et le traitement des eaux.....	21
II.6. Les facteurs influençant l'adsorption	22
II.6.1. Polarité.....	22
II.6.2. Cas des mélanges	22
II.6.3. Température	23
II.6.4. Surface spécifique.....	23
II.6.5. Nature de l'adsorbat	23
II.6.6. pH.....	23
II.7. Mécanisme du transport d'un adsorbat	23
II.8. Modélisation des isothermes et cinétique d'adsorption	24
II.8.1. Isotherme d'adsorption	24
II.8.2. Classification des isothermes d'adsorption	25
II.8.2.1. Classification des isothermes selon BRUNAUER	25
II.8.2.2. Classification des isothermes selon GILES	26
II.8.3. Modèle de Langmuir	27
II.8.4. Modèle de Freundlich.....	29
II.8.5. Modèles de la cinétique d'adsorption.....	30
II.8.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre	30
II.8.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	30
II.9 Grandeurs thermodynamiques.....	31
Références Bibliographiques.....	32
Chapitre III : Le marc de café usagé.....	34

III.1. Introduction	35
III.2. Le cote historique et la consommation mondiale du café	35
III.3. Marc de café usé	38
III.4. Propriétés physico-chimiques de café usé	38
III.4.1. Composition chimique	38
III.4.2. Propriétés physico-chimiques de la surface	40
III.5. Impact environnemental	41
III.6. Valorisation de déchet de café	42
III.6.1. Production de biocarburants et combustibles	42
III.6.2. Production d'engrais organiques	42
III.6.3. Utilisation dans l'industrie cosmétique	43
III.6.4. Utilisation comme adsorbants	43
III.7. Pollution de l'eau par colorant et déchet de café	43
III.8. La préparation d'un adsorbant à partir de déchet de café	43
III.8.1. Collecte séparée	43
III.8.2. Prétraitement	44
III.8.3. Lavage	44
III.8.4. Séchage	44
III.8.5. Activation	44
III.9. Avantages de déchet de café comme adsorbant	44
III.10. Inconvénients de déchet de café comme adsorbant	45
Références bibliographiques	46
Chapitre IV : Adsorption de méthyle orange sur marc de café activé	48
IV.1. Introduction	49
IV.2. Adsorbat et Adsorbant	49
IV.2.1 L'adsorbat (méthyle orange)	49
IV.2.2. L'utilisation de colorant orange de méthyle	49
IV.2.3. Toxicité de méthyle orange	49
IV.2.4. Écotoxicité	50
IV.2.5. L'adsorbant (déchet de café ou marc de café usé)	50
IV.3. Matériels et produits utilisés	51
IV.3.1. Appareillage	51
IV.3.2. Produits	51
IV.4. Préparation de l'adsorbant	52
IV.5. L'activation chimique	52

IV.5.1. L'activation chimique par chlorure de zinc.....	52
IV.5.2. L'activation chimique par l'acide phosphorique.....	53
IV.6. Préparation de solution mère de méthyle orange	56
IV.7. Préparation de solution diluée.....	56
IV.8. Etude de l'adsorption de méthyle orange sur MC activé	57
IV.8.1. Détermination du temps d'équilibre de l'adsorption	57
IV.8.2. L'influence de la masse de l'adsorbant	58
IV.8.3. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption	59
IV.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption	60
IV.9.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.....	60
IV.9.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre	62
IV.9.3. Diffusion intra-particulaire	63
IV.10. Modélisation des isothermes d'adsorption	66
IV.10.1. Modèle de Langmuir	66
IV.10.2. Modèle de Freundlich.....	68
Conclusion générale	72

Liste des figures

Figure I.1: Structure d'un colorant azoïque	6
Figure I.2: Structure d'un colorant benzodifuranone	6
Figure I.3: Structure d'un colorant anthraquinonique	7
Figure I.4: Structure d'un colorant phtalocyanines	7
Figure I.5: Structure d'un colorant indigoïde	8
Figure I.6 : Structure d'un colorant au soufre	8
Figure I.7: Structure d'un colorant nitré et nitosé	8
Figure I.8: Structure d'un colorant de cuve	10
Figure II.1 : La différence entre l'adsorption et l'absorption	19
Figure II.2 : Processus d'adsorption	20
Figure II.3 : La différence entre la physisorption et la chimisorption	20
Figure II.4 : L'adsorption et le traitement des eaux [14]	22
Figure II.5: Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide [19].	24
Figure II.6 : Classification des isothermes l'UICPA (BRUNAUER et al., 1940) [22].	26
Figure II.6 Les isothermes d'adsorption en phase liquide selon Giles et al [24]	27
Figure II.7 Isotherme d'adsorption de Langmuir la quantité adsorbée en fonction de concentration	29
Figure III.1 Le café est originaire d'Éthiopie	36
Figure III.2 L'Algérie est l'un des plus grands consommateurs de café de la région Moyen-Orient et Afrique [9]	38
Figure III.3 Les déchets de café sont considérés comme une biomasse lignocellulosique	39
Figure III.4 Structure de la cellulose montrant les liaisons hydrogène [2]	39
Figure III.5 Structure chimique de la lignine [2]	40
Figure III.6 Spectre IRTF d'un échantillon de déchets de café [2]	41
Figure III.7 La collecte séparée des déchets de café est une bonne pratique pour faciliter la valorisation de déchets de café	44
Figure IV.1 : La structure chimique de colorant méthyle orange	49
Figure IV.2 : Déchet de café arabica	50
Figure IV.3 Chlorure de zinc utilisé	51
Figure IV.4 : L'acide phosphorique utilisé	52
Figure IV.5 Déchet de café après lavage et séchage	52

Figure IV.6 : Solution de chlorure de zinc dans une fiole jaugée	53
Figure IV.7 Marc de café active par l'acide phosphorique après lavage par l'eau distillé	54
Figure IV.8 Le marc de café lavé imprégné avec le Chlorure de Zinc et l'acide phosphorique	54
Figure IV.9 : Protocole expérimentale de la préparation de marc de café.....	55
Figure IV.10 : Solution mère de méthyle orange	56
Figure IV.11: Influence du temps d'agitation sur la quantité adsorbé.....	58
Figure IV.12: Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption	59
Figure IV.13: Influence de concentration initiale sur l'adsorption.....	60
Figure IV.14: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur H₃PO₄-marc de café pour le modèle pseudo- premier -ordre.....	61
Figure IV.15: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur ZnCl₂-marc de café pour le modèle pseudo- premier -ordre.....	62
Figure IV.16: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur H₃PO₄-marc de café pour le modèle pseudo- deuxième -ordre	63
Figure IV.17: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur ZnCl₂-marc de café pour le modèle pseudo- deuxième -ordre	63
Figure IV.18 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur H₃PO₄-marc de café pour le modèle le modèle diffusion intra –particulaire	64
Figure IV.19 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur ZnCl₂-marc de café pour le modèle le modèle diffusion intra –particulaire	65
Figure IV.20 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur H₃PO₄-marc de café selon le modèle de Langmuir	67
Figure IV.21 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur ZnCl₂-marc de café selon le modèle de Langmuir	67
Figure IV.22 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur H₃PO₄-marc de café selon le modèle de Freundlich.....	68
Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur ZnCl₂-marc de café selon le modèle de Freundlich.....	69

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Groupe chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [5].....	4
Tableau II.1. Comparaison entre la chimisorption et la physisorption [12].....	21
Tableau III.1. La Consommation mondiale de café en milliers de sacs de 60 kg. Élaboration propre sur la base de données bibliographiques [6]	37
Tableau IV.1: Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour méthyle orange	65
Tableau IV.2: Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.	69

Résumé

Ce mémoire étudie l'utilisation du marc de café usé comme matériau adsorbant pour l'élimination du colorant méthyle orange. La recherche se concentre sur l'activation chimique et catalytique des grains de café à l'aide d'acide phosphorique (H_3PO_4) et de chlorure de zinc ($ZnCl_2$).

Cette étude contribue à la valeur des déchets de café en tant que matériau adsorbant potentiel pour le traitement des eaux polluées par des colorants. En outre, elle souligne la nécessité de sélectionner la méthode d'activation appropriée pour obtenir une performance d'adsorption optimale, le catalyseur à base de chlorure de zinc étant plus performant que l'acide phosphorique en termes de rendement et d'élimination du méthyle orange. Catalyse la marque de café en termes d'élimination des colorants et de rendement global.

Ces résultats ouvrent la voie à de futures études sur l'optimisation des conditions d'activation et d'adsorption, ainsi que sur l'application pratique de cette méthode pour le traitement des effluents industriels contenant des colorants.

Abstract

This dissertation investigates the use of coffee grounds as an adsorbent material for the removal of the pollutant methyl orange dye. The research focuses on the chemical and catalytic activation of coffee beans using phosphoric acid (H_3PO_4) and zinc chloride ($ZnCl_2$).

This study contributes to the value of coffee waste as a potential adsorbent material for the treatment of dye-polluted water. In addition, it highlights the need to select the appropriate activation method to achieve optimum adsorption performance, with the zinc chloride catalyst outperforming phosphoric acid in terms of yield and methyl orange removal. Catalyse the coffee brand in terms of dye removal and overall yield.

These results pave the way for future studies on the optimization of activation and adsorption conditions, as well as the practical application of this method for the treatment of industrial effluents containing dyes.

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى استخدام حبوب القهوة المطحونة كوسيلة ماصة لإزالة صبغة الميثيل البرتقالية الملوثة. يركز البحث على تحفيز وتنشيط حبوب البن باستخدام حامض الفوسفوريك وكلوريد الزنك.

تساهم هذا الدراسة في تسليط الضوء على القيمة المحتملة لنفايات القهوة كمواد ماصة وتوصية استخدامها في معالجة المياه الملوثة بالصبغة. بالإضافة إلى ذلك، تؤكد الدراسة على أهمية تحديد أفضل طريقة لتنشيط حبوب البن من أجل تحقيق أقصى قدر من الامتزاز، حيث يظهر أن محفز كلوريد الزنك يؤدي إلى نتائج أفضل من حمض الفوسفوريك بالنسبة للعائد وإزالة صبغة الميثيل البرتقالية بشكل كامل. بالإضافة إلى ذلك، فإن العالمة التجارية للقهوة تؤثر على كفاءة إزالة الصبغة والعائد الكلي.

هذه النتائج تمهد الطريق لإجراء دراسات مستقبلية لتحسين عملية الامتزاز وتحديد الظروف المناسبة للتنشيط، بالإضافة إلى التطبيق العملي لهذه الطريقة في معالجة النفايات السائلة

الصناعية التي تحتوي على أصباغ.

Introduction

Générale

Introduction générale

L'eau est une ressource précieuse qui joue un rôle essentiel dans de nombreuses activités humaines et environnementales. Cependant, la pollution de l'eau causée par divers polluants constitue une menace majeure pour la santé publique et l'environnement. Les colorants polluants, largement utilisés dans des industries telles que le textile, l'alimentation et les cosmétiques, sont responsables d'une importante contamination des ressources en eau. En raison de leur composition chimique complexe et de leur persistance, des méthodes de traitement avancées sont nécessaires pour éliminer efficacement ces colorants des sources d'eau contaminées.

L'adsorption est une méthode largement utilisée dans différents domaines, allant du traitement des eaux usées à la purification de l'air. Elle consiste à capturer les molécules ou les ions d'une substance à la surface d'un matériau solide appelé adsorbant. Les adsorbants se présentent sous différentes formes, solides, liquides ou gazeux, et possèdent généralement une grande surface spécifique dotée de propriétés d'adsorption spécifiques. Parmi les adsorbants couramment utilisés, le charbon actif joue un rôle prépondérant

Ces dernières années, les déchets de café ont suscité l'intérêt des chercheurs en tant que matériau potentiellement prometteur pour l'adsorption. Ces déchets, qui sont générés en grandes quantités par l'industrie du café, sont souvent considérés comme n'ayant aucune valeur ajoutée. Cependant, ils contiennent une large gamme de composés bioactifs et chimiques qui pourraient être utilisés dans des applications d'adsorption. En utilisant les déchets de café comme matériau adsorbant, il est possible de valoriser ces déchets tout en contribuant à la protection de l'environnement.

Cette recherche revêt une importance cruciale tant sur le plan environnemental et économique. D'une part, elle contribuera à la valorisation à long terme des déchets de café en développant des applications innovantes pour leur utilisation dans le traitement des eaux contaminées. D'autre part, elle offrira une solution économiquement viable pour le traitement des effluents industriels contenant le colorant Orange Méthyle, en évitant ainsi sa dispersion dans l'environnement et en préservant les ressources en eau.

Enfin, cette thèse se concentre sur l'étude de l'adsorption d'un colorant (Méthyle orange) en utilisant les déchets de café comme matériau adsorbant. Une meilleure compréhension des propriétés adsorbantes des déchets de café dans ce contexte devrait ouvrir la voie à des applications pratiques pour l'épuration des eaux contaminées par ce colorant spécifique, contribuant ainsi à la protection de l'environnement et à la préservation des ressources en eau.

Notre mémoire sera organisé de la manière suivante:

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants, en abordant les différents types de colorants ainsi que les méthodes de traitement associées.

Le deuxième chapitre traitera des phénomènes d'adsorption, en présentant les différents types d'adsorption, les principaux facteurs influençant ce processus, ainsi que les modèles utilisés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Le troisième chapitre se concentrera sur la recherche liée à l'adsorbant, en mettant en évidence ses propriétés et les différentes méthodes de préparation.

Le quatrième chapitre abordera la section expérimentale, qui résumera les méthodes de préparation utilisées et examinera l'effet de plusieurs paramètres sur l'adsorption de l'orange méthyle par le grain de café. Des études cinétiques et des isothermes d'adsorption seront établies. Les données expérimentales seront utilisées pour modéliser ces cinétiques et isothermes d'adsorption. Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :

Généralités sur les

colorants

I.1. Introduction

La forte expansion de l'activité industrielle pour répondre aux besoins de notre société est invariablement suivie d'une augmentation significative des rejets polluants. Plusieurs secteurs (textile, papier, plastique, alimentaire...etc.) consomment beaucoup d'eau et colorent leurs produits à l'aide de colorants organiques (solubles ou pigmentaires). Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration de l'eau. De plus, la majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et peuvent être dangereux pour la santé humaine ainsi qu'une nuisance pour l'environnement. Il est donc essentiel de limiter autant que possible la pollution en mettant en place un processus de traitement adéquat comprenant une unité de décoloration [1].

I.2. La pollution par les colorants

Les étapes de teinture et d'ennoblissement des processus de fabrication des textiles sont connues pour générer beaucoup de déchets organiques. Ces effluents sont saturés de colorants et présentent des niveaux élevés de DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un double problème environnemental d'un point de vue esthétique et toxicologique. Parmi les colorants synthétiques couramment utilisés, certains ont été identifiés, ainsi que leurs précurseurs et métabolites, comme étant hautement cancérigènes [2].

I.3. Définition d'un colorant

Un colorant est décrit comme un composé d'origine naturelle ou synthétique capable de colorer une substance de manière durable. Il possède des chromophores, qui lui donnent sa couleur, et des auxochromes, qui lui permettent de se fixer [3].

- **Les chromophores** : sont des groupements d'atomes qui possèdent au moins une double liaison et créent une séquence conjuguée avec le reste de la molécule. Ces groupes sont responsables de la couleur de la molécule. Le tableau (I.1) énumère les principaux groupes de chromophores par ordre d'intensité croissante.
- **Les auxochromes** : sont des groupes d'atomes ionisables qui peuvent modifier la fréquence d'adsorption du chromophore. Ils permettent de fixer les colorants sur le matériau [4].

Le tableau I.1 suivant donne le classement des groupements chromophores et auxochromes.

Tableau I.1 : Groupe chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante

[5].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
-----------------------------	----------------------------

Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitrozo (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C-S)	Groupements donneurs d'électrons

I.4. Famille des colorants

I.4.1. Les colorants naturelle

Les teintures naturelles sont utilisées depuis l'Antiquité et sont souvent produites à partir de plantes (garance, noix, lichens et guède), d'animaux (murex ou cochenille), de minéraux (lapis-lazuli et turquoise) ou de fruits (mûres). Ils étaient couramment utilisés pour créer des objets d'art il y a environ 4 000 ans. L'indigo, issu d'une plante appelée Indigofera, a été l'une des premières couleurs utilisées (indigo indien).

I.4.2. Les colorants synthétique

Apparus il y a quelques siècles (en raison de l'évolution significative de la chimie dans le monde), ils constituent aujourd'hui un marché très important en raison de leur demande croissante. Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) a travaillé activement sur les colorants en France, en essayant d'extraire et d'identifier les éléments colorants actifs des plantes tinctoriales, ouvrant ainsi la voie à la fabrication commerciale de colorants synthétiques. William Henry Perkin (1838-1907), un jeune Anglais, a produit le premier colorant synthétique, la mauvéine, en 1856. La fuchsine est inventée en 1858 par le Français François Emmanuel Verguin (1814-1864). Heinrich Caro crée pour la première fois le bleu de méthylène en 1876. Dès lors, les découvertes se succèdent à un rythme effréné. Les colorants synthétiques, quant à eux, Nombre de leurs couleurs, de leur résistance et de leur adaptabilité à divers types de tissus se développeront, gagnant inexorablement du terrain sur les teintures naturelles [6].

I.5. Classification des colorants

Il existe plusieurs méthodes pour classer les couleurs. Elles peuvent, par exemple, être classées en fonction du type de fibre, comme les colorants pour le nylon, les colorants pour le coton, les colorants pour le polyester, etc. Les colorants peuvent également être classés en fonction de la manière dont ils sont appliqués sur le substrat. Cette classification comprend les colorants directs, les colorants réactifs, les colorants en cuve, les colorants dispersés, les colorants azoïques et plusieurs autres variétés. Ces classifications sont plus appropriées pour un livre sur

la technologie d'application des colorants que pour un livre sur la synthèse et la chimie des colorants. Griffiths a classé les couleurs sur une base purement théorique, en se fondant sur les origines électroniques de la couleur [7].

I.5.1. Classification chimique

La structure chimique des colorants est classée en fonction du type de groupe chromophore.

Voici la classification chimique des colorants [7].

I.5.1.1. Azoïques

Les colorants azoïques possèdent au moins un groupe azoïque (-N N-), mais peuvent en avoir deux, trois, voire quatre. Le groupe azoïque est relié à deux radicaux, dont au moins un, mais souvent les deux, sont aromatiques. Ils sont présents dans la transformation, l'angle de liaison est d'environ 120° et les atomes d'azote sont hybridés Sp².

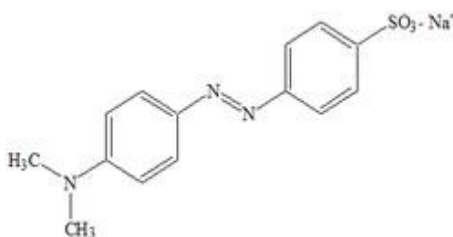


Figure I.1: Structure d'un colorant azoïque.

I.5.1.2. Benzodifuranone

L'un de ces colorants est le benzodifuranone (BDF), qui attaque les couleurs anthraquinoniques. Le chromogène BDF est l'un des rares nouveaux chromogènes découverts au cours de ce siècle. Le chromogène BDF, comme beaucoup d'autres découvertes importantes de colorants, a été découvert par accident.

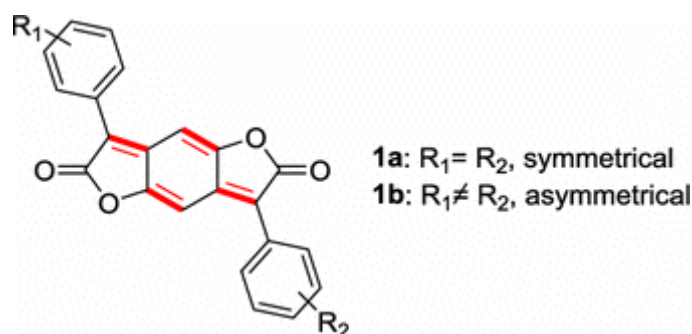


Figure I.2: Structure d'un colorant benzodifuranone.

I.5.1.3. Anthraquinoniques

Après les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques constituent la classe la plus importante. Ils font également partie des colorants les plus anciens, puisqu'ils ont été découverts dans les enveloppes de momies datant de plus de 4 000 ans. Contrairement aux colorants

azoïques, qui n'ont pas d'équivalents naturels, tous les colorants rouges naturels importants étaient des anthraquinones.

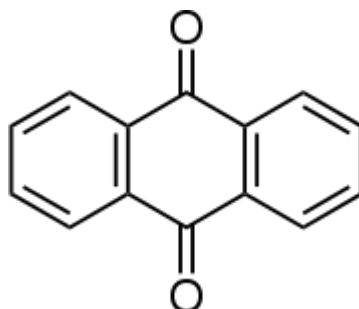


Figure I.3: Structure d'un colorant anthraquinonique.

I.5.1.4. Phtalocyanines

Au cours du dix-huitième siècle, la phtalocyanine est le seul nouveau chromogène ayant une valeur économique significative. Les phtalocyanines, comme beaucoup d'autres découvertes clés dans le domaine des colorants, ont été découvertes par accident. En 1928, une impureté bleue a été découverte lors de la production régulière de phtalimide à partir d'anhydride phtalique et d'ammoniaque. Les chimistes de Scottish Dyes Ltd, qui fait aujourd'hui partie d'ICI, ont procédé à une analyse de l'impureté bleue.

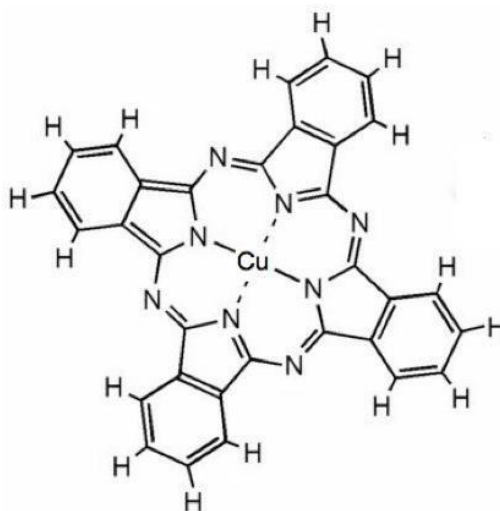


Figure I.4: Structure d'un colorant phtalocyanines.

I.5.1.5. Indigoïdes

Les colorants indigoïdes, comme l'anthraquinone, le benzodifuranone et les colorants carbonylés aromatiques polycycliques, comprennent des groupes carbonylés. Ce sont également des colorants de cuve. Les colorants indigoïdes constituent l'une des premières classes de colorants connues la pourpre tyrienne.

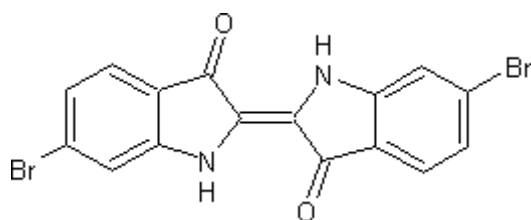


Figure I.5: Structure d'un colorant indigoïde.

I.5.1.6. soufre

Les amines aromatiques, les phénols ou les composés nitrés sont chauffés avec du soufre ou, plus souvent, des polysulfures alcalins pour produire des colorants au soufre. Contrairement à la plupart des autres types de colorants, il est difficile de définir un chromogène pour les colorants au soufre.

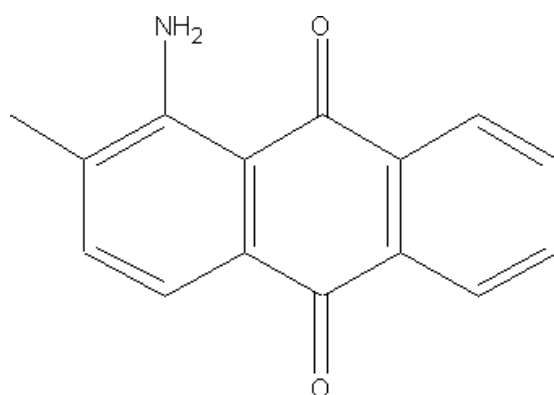


Figure I.6 : Structure d'un colorant au soufre.

I.5.1.7. Nitrés et nitrosés

Ces colorants n'ont plus d'importance commerciale, mais leurs minuscules architectures moléculaires sont intrigantes. Les premiers colorants nitrés étaient des colorants acides utilisés pour colorer les fibres animales naturelles comme la laine et la soie. Il s'agissait de dérivés nitrés de phénols, comme l'acide picrique.

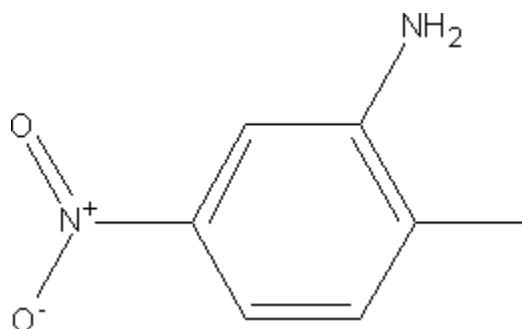


Figure I.7: Structure d'un colorant nitré et nitosé.

I.5.2. Classification tinctorial

Les colorants textiles peuvent être classés en fonction de leur composition chimique ou de leur classe d'application. Le Colour Index (C.I.), publié conjointement par la Society of Dyers and

Colorists (Royaume-Uni) et l'American Association of Textile Chemists and Colorists (États-Unis), est l'encyclopédie la plus complète des colorants et des pigments, englobant 12000 produits classés sous 2000 noms génériques C.I. En raison des droits de propriété intellectuelle, la publication de nouveaux colorants et leur classification ont de plus en plus diminué [8]. Voici la classification tinctorial des colorants [8].

I.5.2.1. Acide

Les colorants à base d'acide hémique sont solubles dans l'eau en raison de la présence d'un maximum de quatre groupes d'acide sulfonique et sont basés sur des systèmes chromophores azoïques, anthraquinoniques, triphénylméthane Cu-phthalocyanine. Ces couleurs sont principalement utilisées sur le polyamide et la laine. La soie et d'autres fibres acryliques modifiées sont également utilisées

I.5.2.2. Basique

Les colorants cationiques possèdent un groupe aminé quaternaire qui peut être inclus dans le système conjugué. Au lieu de l'azote, un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement peut être présent. Les colorants cationiques ne sont utilisés que pour colorer les fibres acryliques, le polyamide modifié et le polyester

I.5.2.3. Directs

Les colorants cationiques possèdent un groupe aminé quaternaire qui peut être incorporé dans le système conjugué. Un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement peut être présent à la place de l'azote. Les fibres acryliques, le polyamide modifié et le polyester sont les seuls matériaux qui utilisent des colorants cationiques.

I.5.2.4. Dispersé

Ils se distinguent par l'absence de groupes solubilisants et le faible poids moléculaire des colorants dispersés. D'un point de vue chimique, plus de la moitié des colorants de dispersion sont des composés azoïques simples, environ un quart sont des anthraquinones et le reste sont des colorants à base de méthine, de nitro ou de naphthoquinone. Les colorants dispersés sont principalement utilisés dans le polyester

I.5.2.5. Réactifs

Les colorants réactifs sont principalement utilisés pour colorer les fibres cellulosiques telles que le coton et la viscose, mais ils gagnent également en popularité dans la teinture de la laine et du polyamide. La variété des colorants réactifs disponibles permet d'utiliser un large éventail de procédures de teinture. Les produits chimiques et auxiliaires suivants sont utilisés dans la teinture des fibres cellulosiques à l'aide de colorants réactifs.

I.5.2.6. Sulfère

Les colorants au soufre sont des produits chimiques de poids moléculaire élevé formés par l'interaction du soufre ou du sulfure avec les amines et les phénols. Comme il s'agit de combinaisons complexes de molécules, la structure chimique exacte n'est généralement pas comprise. Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau, mais après une réduction alcaline, ils sont transformés en forme leuco, qui est soluble dans l'eau et a une grande affinité avec la fibre. Ils sont oxydés et reviennent à leur état insoluble d'origine après avoir été absorbés par la fibre.

I.5.2.7. De cuve

Les colorants de cuve sont classés chimiquement en deux groupes : les colorants de cuve indigoïdes et les colorants de cuve anthraquinoïdes. Les colorants de cuve, comme les colorants sulfurés, sont insolubles dans l'eau ; toutefois, après réduction dans des conditions alcalines, ils deviennent solubles dans l'eau et substantifs pour la fibre.

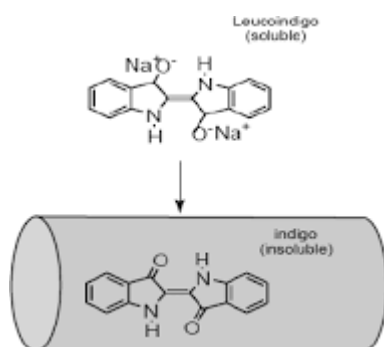


Figure I.8: Structure d'un colorant de cuve.

I.6. Utilisation et application des colorants

L'homme utilise la couleur dans sa vie depuis la nuit des temps : Peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements funéraires égyptiens, parures corporelles des populations préhistoriques, ...etc. Il a commencé avec des pigments de "terres colorées", puis il est passé aux peintures à base de fibres végétales et animales. De nos jours, le secteur des colorants est un sujet important dans le domaine de la chimie. La teinture et l'impression de fibres textiles, de papiers, de cuirs, de fourrures, de bois, de polymères et d'élastomères. Ils sont également utilisés dans la préparation de peintures, d'encre d'imprimerie, de vernis, et comme colorants dans les aliments et les produits médicaux. Ils sont utilisés dans les cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les

indicateurs de couleur, et certains sont même utilisés dans les médicaments (antiseptiques, antipaludiques, ...etc.) [9].

I.7. Toxicité et impact environnemental.

1.7.1. Impact environnemental

Les rejets d'eaux usées de l'industrie textile, y compris les couleurs dans les rivières, peuvent avoir un impact significatif sur les espèces animales et végétales, ainsi que sur les nombreux micro-organismes qui vivent dans ces cours d'eau. Sa toxicité peut entraîner une diminution de l'oxygène dissous dans certaines conditions. De ce fait, ils peuvent survivre longtemps, créant des perturbations importantes dans les nombreux processus naturels présents dans la flore (pouvoir d'auto-épuration des rivières, empêchement du développement des plantes aquatiques) et la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de micro-organismes). Le traitement des effluents chargés en colorants est donc critique pour la protection de l'environnement [10].

1.7.2. Impact sur la santé humaine

De nombreuses études ont été menées sur les effets dangereux des colorants sur la santé humaine. En outre, des études ont montré que les colorants aminés provoquent fréquemment des irritations cutanées et des dermatites. Des effets similaires sur le développement de l'eczéma et de l'ulcération ont été observés chez des employés de l'industrie produisant des colorants à base de triphénylméthane. Certains colorants azoïques aminés, ainsi que plusieurs colorants naphthaléniques, ont été associés à des réactions allergiques, des crises d'asthme et des dermatites eczémateuses. Les colorants synthétiques à base d'amines sont cancérigènes, provoquant des tumeurs urinaires et, en particulier, des cancers bénins et malins de la vessie. Pour la première fois, on a découvert en 1913 qu'il existait un lien entre la fabrication de l'aniline et l'incidence du cancer de la vessie : ces maladies étaient particulièrement répandues.

Les colorants azoïques sont également impliqués dans le développement de lépatomes chez l'homme. Les colorants métalliques font partie des composés qui présentent des dangers importants pour la santé humaine. En raison de leur toxicité élevée, ils peuvent également endommager les réseaux d'égouts et interrompre le traitement biologique dans les installations d'épuration. L'utilisation de colorants à base d'arsenic, tels que le vert de Scheele et le vert de Schweinfurt, provoque des troubles digestifs tels que des problèmes de digestion, des nausées et des diarrhées, ainsi que des irritations des muqueuses de la peau, des yeux et des poumons et, en particulier, des cancers. Pendant des années, les femmes qui utilisaient plusieurs fois par jour des laques colorées et parfumées ont développé une granulomatose pulmonaire [11].

I.7.3. Le danger évident

- **Eutrophisation** : Différents ions, tels que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus de finition, ou le nitrate, généré par l'action des microbes sur les colorants, peuvent être déversés dans le milieu naturel. Des quantités excessives de ces ions minéraux peuvent être dangereuses pour la vie piscicole et perturber la production d'eau potable. L'apport de plantes aquatiques augmente le développement incontrôlé et contribue à la perte d'oxygène en empêchant la photosynthèse dans les couches les plus basses des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- **La sous-oxygénation** se produit lorsque des quantités substantielles de matière organique sont introduites dans l'environnement par des rejets ponctuels et que les systèmes naturels de régulation sont incapables de compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Selon MANAHAN (1994), la décomposition de 7 à 8 mg de matière organique par les micro-organismes suffit à épuiser l'oxygène présent dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité et odeur** : L'accumulation de déchets organiques dans les cours d'eau entraîne un mauvais goût, une croissance bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations aberrantes. WILLMOTT et al (1998) ont calculé qu'une coloration de 5×10^{-6} g-L⁻¹ pouvait être vue par l'œil humain. En plus d'être inesthétiques, les composés colorants peuvent interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, empêchant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.[12]

I.7.4. Les dangers à long terme

Les colorants organiques synthétiques, en particulier les colorants azoïques, sont extrêmement résistants à la dégradation biologique naturelle.

- Leur réactivité chimique est directement liée à leur persistance :
 - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés;
 - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques;
 - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants;
 - Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles
- La bioaccumulation : se produit lorsqu'un organisme ne dispose pas de mécanismes particuliers pour empêcher la résorption d'un matériau, tel qu'un colorant, ou pour l'éliminer s'il est absorbé. Les animaux au sommet de la chaîne alimentaire, y

compris les humains, sont exposés à des niveaux nocifs qui peuvent être des milliers de fois supérieurs aux concentrations initiales dans l'eau.

- Sous-produits de la chloration (SPC) : Lorsque le chlore est utilisé pour éradiquer les germes nocifs, il se combine à la matière organique pour générer des trihalométhanes, dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les SPD sont liés au développement de tumeurs malignes dans le foie, les poumons, les reins et la peau chez l'homme [12].

I.8. Les procédés de traitement

I.8.1. Traitement biologique

Les processus de purification biologique se déroulent dans des environnements aérobies et anaérobies. Ils sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. De plus, la grande majorité des colorants sont extrêmement stables et non biodégradables. Pourtant, des études approfondies ont montré que les colorants peuvent être partiellement ou totalement biodégradés par des moyens biologiques. Bien que ces approches soient adaptées à une variété de polluants organiques, elles ne sont pas toujours appropriées aux effluents industriels en raison des concentrations élevées de polluants, de la toxicité qui entraîne la mortalité des micro-organismes ou de la biodégradabilité extrêmement faible. En outre, ces approches créent une grande quantité de boues biologiques qui doivent être traitées. La biodégradabilité est bénéfique pour les eaux usées dont le rapport DBO_5/DCO est supérieur à 0,5, mais elle est fortement limitée lorsque ce rapport est inférieur à 0,2. Ce rapport, connu sous le nom de degré de dégradation biochimique, sert à mesurer la dégradation biochimique des polluants dans les eaux utilisées [13].

I.8.2. Traitement chimique

Lorsque les processus biologiques sont inefficaces, les approches d'oxydation chimique sont utilisées. Elles peuvent être employées comme première étape des processus biologiques. L'oxydation chimique est fréquemment utilisée pour traiter les eaux usées contenant de grandes quantités de contaminants non biodégradables et/ou toxiques que les procédures conventionnelles ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. L'oxydation chimique est donc une méthode efficace de traitement des eaux usées.

I.8.2.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique

Les méthodes traditionnelles d'oxydation chimique sont basées sur l'ajout d'un agent oxydant à la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :

- Le Cl_2 est un oxydant assez puissant qui, comme l'ozone, est utilisé pour le traitement des eaux usées ou la désinfection. En revanche, il présente le problème de créer des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.
- O_2 : il est considéré comme un oxydant doux, et le faible coût de cette technique la rend populaire.
- H_2O_2 : il est considéré comme l'un des oxydants les plus acceptables et les plus recommandés pour un large éventail de processus, qu'il soit utilisé avec ou sans catalyseur. Malheureusement, l'utilisation de cet oxydant seul est inefficace pour la majorité des composés organiques.
- O_3 : Il s'agit d'un oxydant puissant qui possède pratiquement les mêmes propriétés que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le principal problème lié à l'utilisation de cet oxydant est sa volatilité, qui nécessite une fabrication sur site. L'oxydation chimique à l'aide de l'un de ces oxydants ne s'est pas toujours avérée efficace pour l'assainissement des polluants organiques persistants. Des méthodes d'oxydation avancées sont appliquées dans ce scénario.

I.8.2.2. Les procédés d'oxydation avancés (POA)

Sont des procédures qui ont évolué rapidement ces dernières années pour traiter les effluents liquides et gazeux. Ils font partie de la dernière génération d'approches créées dans ce secteur. Ils permettent la minéralisation complète des contaminants en CO_2 , H_2O et acides minéraux. Ces approches présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions de basse pression et de basse température. La quasi-totalité des molécules, comme nous le verrons plus loin [14].

I.8.3. Méthodes physiques

I.8.3.1. Coagulation – floculation

Les ions échangeables s'hydratent lorsque la montmorillonite est disséminée dans l'eau. Selon leur degré d'hydratation, ils se dissocient à une distance donnée de la surface de la particule en générant une double couche électrique, ce qui entraîne la formation d'une micelle colloïdale.

Les ions de la solution aqueuse peuvent remplacer les contre-ions des particules de montmorillonite. De nombreuses caractéristiques, notamment la valence, le degré d'hydratation et le rayon ionique des ions échangés, influencent ces processus d'échange.

I.8.3.2. Filtration membranaire

La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les quatre types de filtration membranaire par pression hydraulique. La nanofiltration et l'osmose inverse sont les techniques les mieux adaptées à la réduction partielle de la couleur et des composés organiques

minuscules, tandis que l'osmose inverse reste la technique la plus utilisée. La nanofiltration, qui agit comme un filtre moléculaire, est mieux adaptée au traitement des bains de teinture réactifs, tandis que la microfiltration retient les composants colloïdaux tels que les colorants en dispersion ou en cuve via une "membrane écran". L'ultrafiltration n'est utile que pour réduire la DCO et les solides en suspension, et elle donne de meilleurs résultats lorsqu'elle est combinée à la coagulation/floculation [16].

I.8.3.3. Adsorption sur le charbon active ou autre matière

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel des molécules de fluide (liquide ou gaz) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant il est l'un des procédés de traitement les plus efficaces pour traiter les eaux usées en plus d'être une méthode simple et peu coûteuse. Dans l'adsorption, le charbon actif commercial(CAC) est l'adsorbant le plus utilisée à cause de sa grande surface spécifique [17].

Références bibliographiques

- [1] M. D. O. Benturki, "Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile," *Rev. des Energies Renouvelables*, pp. 155–162, 2014.
- [2] É. Guivarch and M. A. Oturan, "Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-Fenton," *Actual. Chim.*, no. 277–278, pp. 65–69, 2004.
- [3] K. Bhines, "Elimination d'un polluant par deux charbons actifs," Mémoire, 2022.
- [4] Bentahar Y, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse Thèse," *Sophia*, p. 269, 2016, [Online]. Available: <http://bib.rilk.com/5521/>
- [5] Y. ANCER and N. GOUGAM., "Etude de l'adsorption de colorants textiles par un adsorbant d'origine minérale.," *Ec. Natl. Polytech.*, 2016.
- [6] R. DJEBAR, "Etude De La Decoloration Du (Bm) En Milieu Heterogene Et Homogene," *Memoire*, 2019.
- [7] P. Gregory, "Classification of Dyes by Chemical Structure," *Chem. Appl. Dye.*, pp. 17–47, 1990, doi: 10.1007/978-1-4684-7715-3_2.
- [8] R. B. Chavan, *Environmentally friendly dyes*, vol. 1. Woodhead Publishing Limited, 2011. doi: 10.1533/9780857093974.2.515.
- [9] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Textiles dyes as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods," *Rev. des Sci. l'Eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [10] A. Khalladi, "Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption," 2020.
- [11] N. N. MERZOUG, "Application Des Tiges De Dattes Dans L'Adsorption De Polluants Organiques," *Mem. Master*, pp. 2013–2014, 2014.
- [12] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods," *Rev. Des Sci. L'Eau*, vol. 24, p. 31, 2011, [Online]. Available: <https://id.erudit.org/iderudit/1006453ar>
- [13] D. Du and G. D. E. L. Environneme, "Traitement des colorants textiles par procedé floculation-coagulation," 2013.
- [14] E. N. Polytechnique, "Mm H 2 O 2 Mm H 2 O 2," *Control*, pp. 100–100.
- [15] E. Assaad, "Étude Du Processus De Coagulation-Floculation Du Système Montmorillonite-Chitosane Dans L'Élimination De Métaux De Transition," *Univ. Du Québec À Montréal*, p. 182, 2006.
- [16] S. HAMMAMI, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'

oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels A study on textile dye degradation by advanced oxidation processes . Application to the depollution of industrial ef,” p. Thèse, Université Tunis El Manar, Tunisie, 2008.

- [17] K. Slimane, “Intitulé TRAITEMENT D ’ UN COLORANT PAR FILTRATION SUR SABLE,” Mémoire,2020.

Chapitre II :
Généralités sur le
phénomène
d'adsorption

II.1. Introduction

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881, tandis que le terme « désorption » a été proposé en 1909 par Bain [1]. L'adsorption est souvent utilisée pour la séparation et la purification de liquides et de gaz dans diverses industries, notamment les industries pétrolière, pétrochimique et chimique, ainsi que dans des applications environnementales et thérapeutiques. Malgré les récentes recherches dans le domaine des traitements des eaux usées, l'adsorption reste toujours une procédure utilisable et avec des bons résultats pour l'élimination des substances organiques toxiques comme les colorants des eaux usées [2].

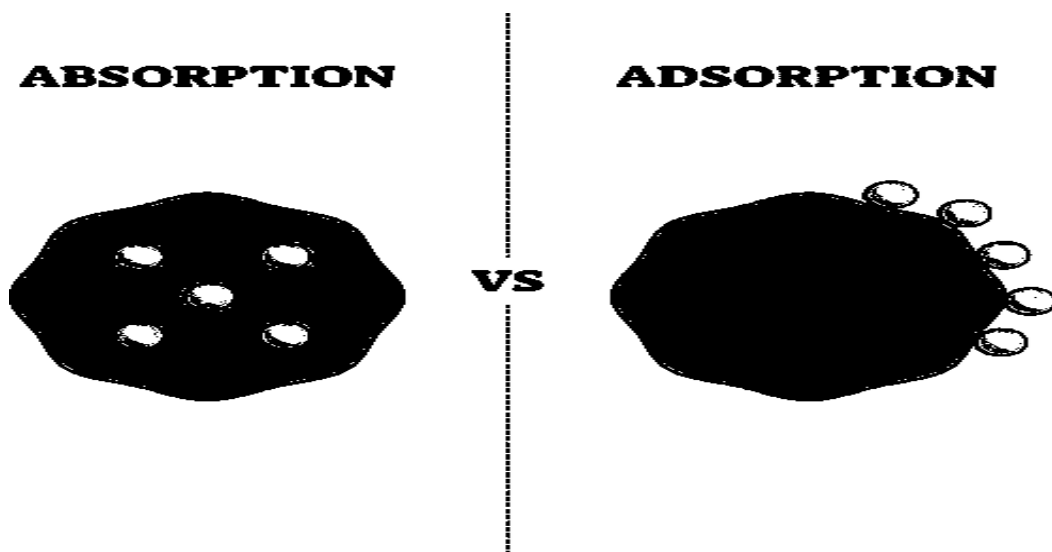


Figure II.1 : La différence entre l'adsorption et l'absorption

Pour la distinguer de l'absorption, l'adsorption est le processus par lequel les molécules d'un gaz ou d'un liquide sont attachées aux surfaces solides d'un adsorbant.

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus par lequel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide. La phase constituée de molécules adsorbées est appelée "soluté" ou "adsorbat", tandis que le solide est appelé "adsorbant".

Les surfaces extérieures et intérieures du solide sont créées par le réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant [3].

II.3. Principe d'adsorption

Le processus d'adsorption implique l'adsorption de polluants sur des surfaces solides [4]. Il s'agit principalement d'un phénomène de surface, et réalisée par des forces physiques, mais il arrive aussi que des liaisons chimiques faibles contribuent au processus.

Les termes de ce phénomène sont présentés dans la figure II.2 :

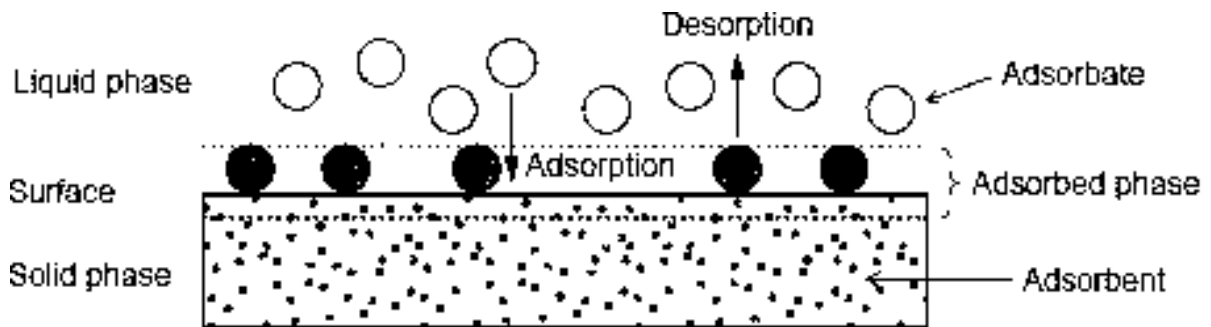


Figure II.2 : Processus d'adsorption

Les interactions entre adsorbant et adsorbate sont le plus souvent de nature électrostatique, donc réversible. On parle alors de physisorption, par contre à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbate à l'adsorbant [5].

II.4. Type d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbate et la surface d'adsorption, on distingue en générale les types d'adsorption suivants :

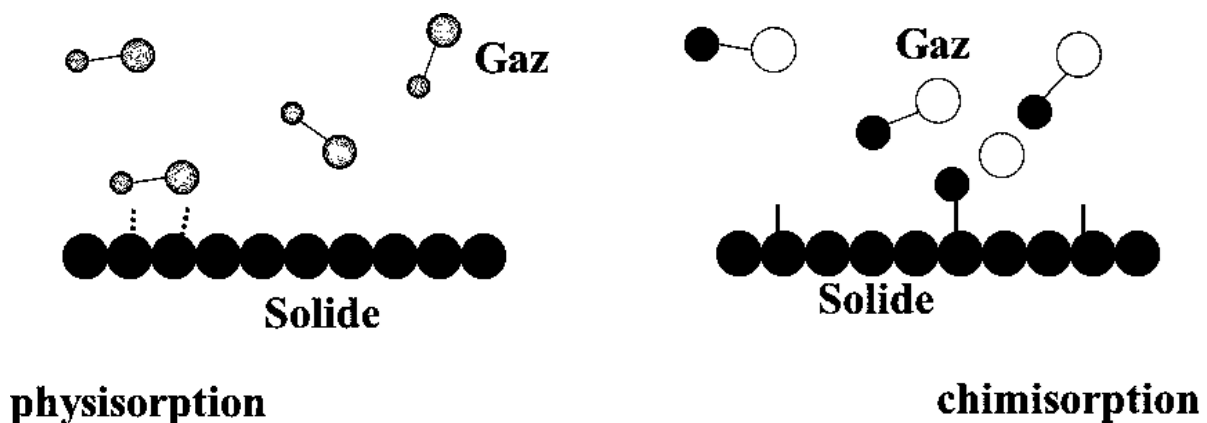


Figure II.3 : La différence entre la physisorption et la chimisorption

II.4.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption est une adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle provient d'une interaction chimique entre les molécules de soluté et les molécules d'adsorbant qui composent la surface du solide. Les structures chimiques des

Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption

molécules adsorbées sont souvent modifiées [6]. La chimisorption est généralement irréversible [7]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [8].

II.4.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique consiste à fixer l'adsorbat par des forces intermoléculaires, telles les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques, pour les adsorbants ayant une structure ionique [9]. L'adsorption physique est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [10]. elle est favorable à des basses températures, et caractérisée par une énergie d'adsorption faible de l'ordre de quelque kilocalories [11].

Tableau II.1. Comparaison entre la chimisorption et la physisorption [12].

PROPRIETES	PHYSISORPTION	CHIMISORPTION
CHALEUR D'ADSORPTION	Inférieure à 40 Kcal/mole	Supérieur à 40 kcal/mol
DESORPTION	Facile	Difficile
TEMPERATURE	Basse	Elevée
NATURE DE LIAISON	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
CINETIQUE	Rapide	Très lente
TYPE DE FORMATION	Formation en multitouches et monocouche	Formation en monocouche
ENERGIE MISES EN JEU	Faibles	Elevées

II.5. L'adsorption et la traitement des eaux

L'adsorption joue un rôle important dans l'amélioration de la qualité de l'eau. Le charbon actif, par exemple, peut être utilisé pour adsorber des molécules organiques spécifiques responsables du goût et de l'odeur, de la toxicité, ainsi que des matières organiques naturelles (MON) responsables de la couleur et susceptibles de réagir avec le chlore pour former des produits dérivés de la désinfection [13].



Figure II.4 : L'adsorption et la traitement des eaux [14].

II.6. Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après. Il faut cependant se souvenir qu'une réaction entre l'adsorbant et l'adsorbant (chimisorption) se superpose parfois à l'adsorption simple par physisorption.

Les caractéristiques du colorant (telles que sa solubilité, structure, son poids moléculaire, son pKa, sa charge et polarité), ainsi que les paramètres expérimentaux de l'instrument d'analyse utilisé, influencent également l'adsorption du colorant. Les colorants anioniques (acides, réactifs, en dispersion), les colorants cationiques (ou basiques) et les colorants non ioniques constituent les trois grandes catégories de colorants synthétiques [15]. Chaque colorant a une composition chimique unique, ce qui permet une variété d'interactions possibles avec la substance.

II.6.1. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire parmi le solvant et l'adsorbant. L'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite un non-polaire [16].

II.6.2. Cas des mélanges

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbant [16]. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption.

II.6.3. Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, si bien que les résultats sont meilleurs à froid (exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (endothermique). A basse température les colorants sont agglomérés en dimères et polymères, empilements de molécules où alternent les extrémités polaires et apolaires. Ces agglomérats se rompent à température plus élevée, du fait de l'agitation thermique[16]. Les molécules peuvent alors présenter leur extrémité apolaire et se faire adsorber, d'autant mieux que leur dimension plus réduite leur permet de pénétrer dans des micropores.

II.6.4. Surface spécifique

La surface spécifique est un indicateur important de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle indique la surface accessible par rapport à l'unité de poids de l'adsorbant. Si l'adsorbant est plus divisé, une certaine surface devient encore plus critique.

II.6.5. Nature de l'adsorbat

Pour que l'adsorption soit efficace, il faut d'abord qu'il y ait une affinité entre le solide et la solution [17]. Les solides polaires absorbent souvent de préférence d'autres composés polaires. À l'inverse, les solides non polaires adsorbent favorablement les composés non polaires, et leur affinité pour le substrat augmente avec le poids moléculaire de l'adsorbat.

II.6.6. pH

La charge globale de l'adsorbant est affectée par l'ionisation des fonctions de surface et, à son tour, par le pH de la solution [18]. L'adsorption est plus importante lorsque la charge globale, qui est de signe opposé à l'ion du colorant, est significative. En outre, l'ionisation du colorant peut n'être que partielle, ce qui la rend dépendante du pH de la solution.

II.7. Mécanisme du transport d'un adsorbat

Lorsqu'un gaz ou un liquide entre en contact avec un solide, il est retenu par les atomes de surface du solide et se concentre à sa surface.

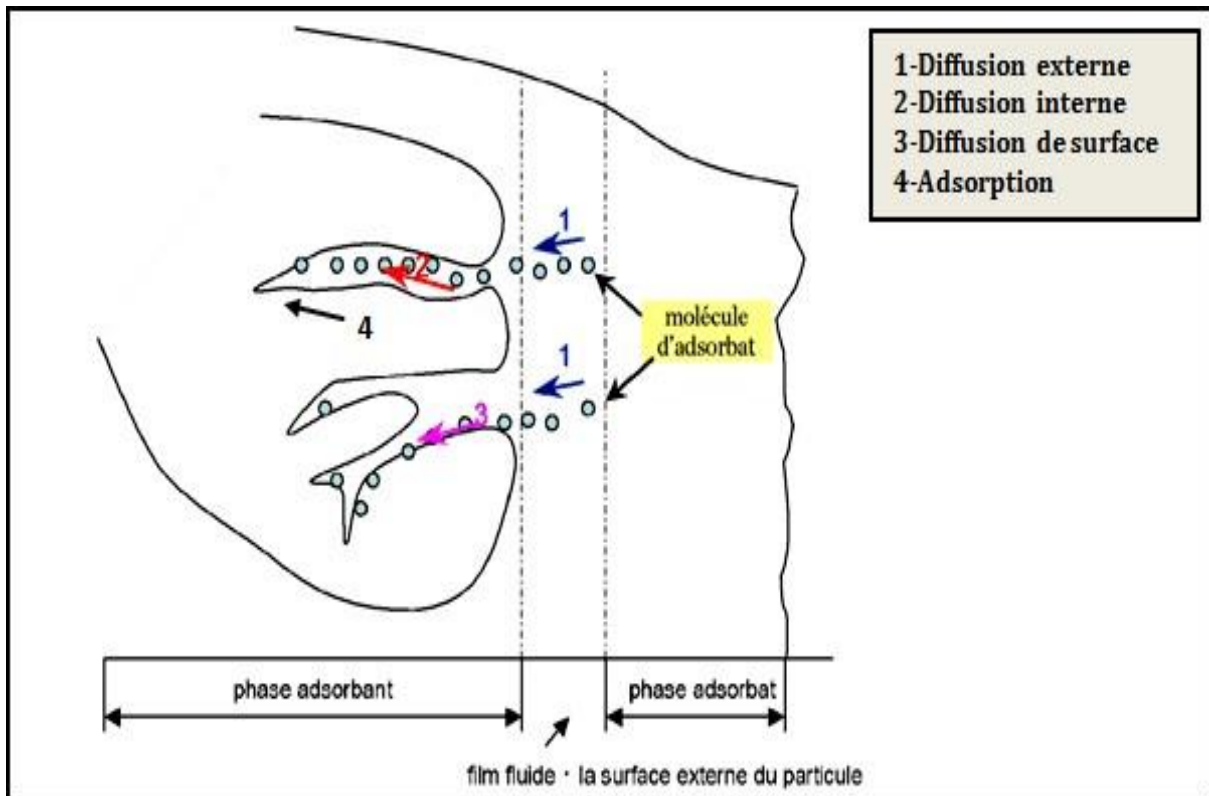


Figure II.5: Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide [19].

Selon Creanga (2007) Ce processus se déroule en quatre étapes [20].

- Diffusion externe : C'est le transfert de masse externe et correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution vers la surface externe des particules,
- Diffusion interne : Consiste au transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant, et elle est caractérisée par le coefficient de transfert K_F ,
- Diffusion de surface : Correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.
- Adsorption qui se produit au contact du site actif. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme fixe. C'est lors de cette étape que s'établissent les liaisons d'interaction adsorbant-adsorbant.

II.8. Modélisation des isothermes et cinétique d'adsorption

II.8.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe liant la quantité de soluté adsorbé par masse initiale d'adsorbant à la concentration résiduelle du soluté en phase fluide après équilibre, à une température donnée [20].

La courbe de l'isotherme d'adsorption du système adsorbant/adsorbant présente plusieurs avantages. Elle permet de déterminer la vitesse à laquelle un adsorbant recouvre la surface de

Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption

l'adsorbant, d'identifier les types d'adsorption possibles et de sélectionner l'adsorbant le plus approprié pour la rétention de l'adsorbat.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{C_i - C_e}{m} V \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- Q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g)
- C_i : Concentration initiale de soluté en (mg/l)
- C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)
- V : volume du soluté en litre (L)
- m : masse d'adsorbant en gramme (g).
- X : masse de soluté adsorbée (mg)

II.8.2. Classification des isothermes d'adsorption

II.8.2.1. Classification des isothermes selon BRUNAUER

Les isothermes d'adsorption peuvent être classées en cinq types en fonction de la forme de l'isotherme du couple adsorbant-adsorbat selon la classification de l'UICPA, communément appelée classification de BRUNAUER [21].

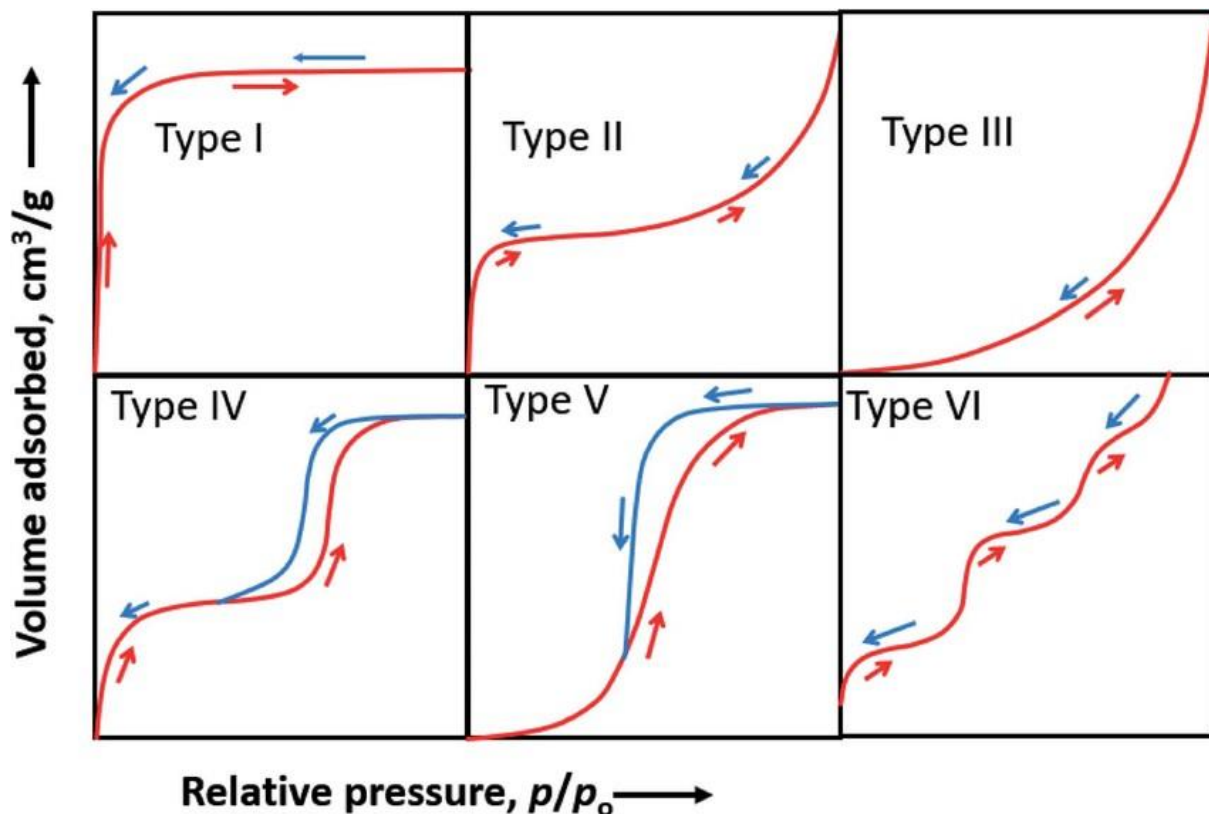


Figure II.6 : Classification des isothermes l'UICPA (BRUNAUER et al., 1940) [22].

- **Les isothermes de type I :** sont typiques de l'adsorption monocouche ou correspondent au remplissage à saturation des micropores lorsque le volume est entièrement occupé. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- **Les isothermes de type II :** Au contraire, elles sont généralement liées à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Une isotherme de type II peut cependant être produite en combinant les isothermes I et II (remplissage des micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type III :** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).
- **Les isothermes de type IV :** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.
- **Les isothermes de type V :** Ce type indique la présence de méso pore dans lesquels se produit une condensation capillaire. Cependant, les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles comme pour le type III.
- **Les isothermes de type VI :** Ce type d'isotherme en « marche » est très rare. Il est rencontré uniquement pour des surfaces très homogènes.

II.8.2.2. Classification des isothermes selon GILES

La catégorisation des isothermes d'adsorption proposée par Giles et al. (1974) est la plus fréquemment utilisée [23].

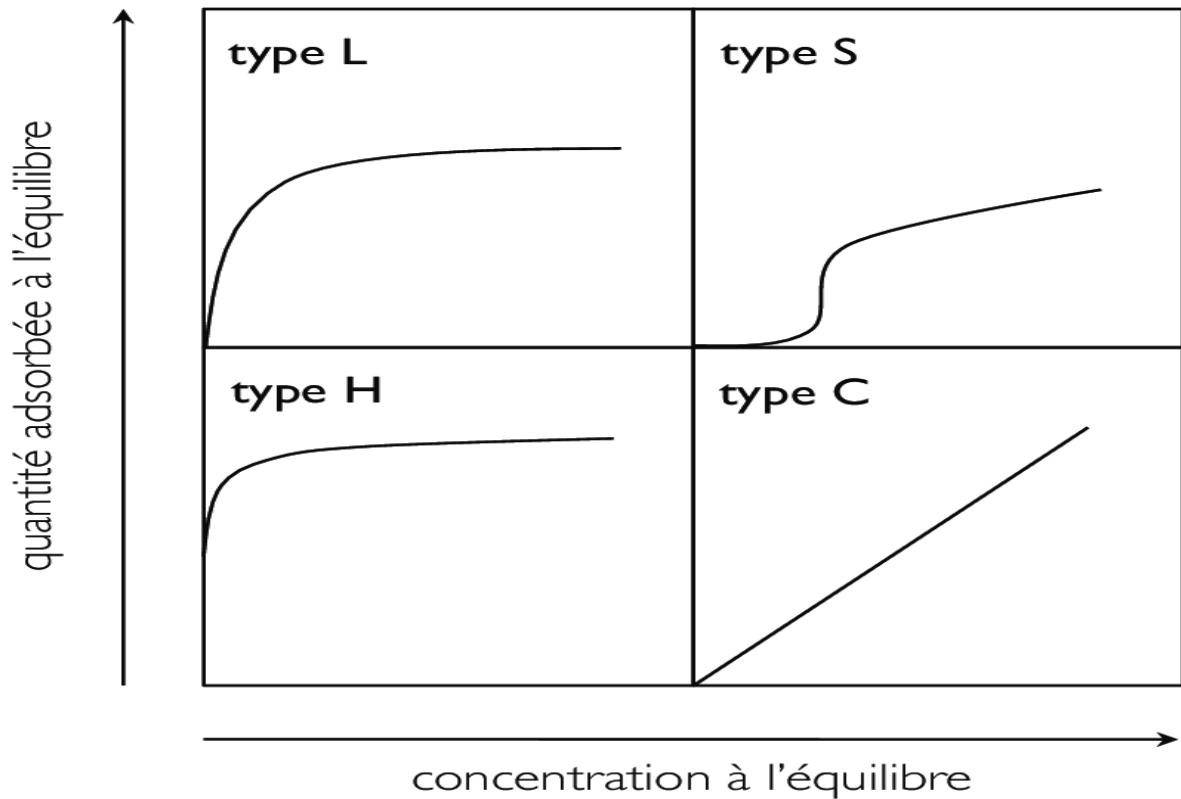


Figure II.6 Les isothermes d'adsorption en phase liquide selon Giles et al [24].

- **Type C** : Ce type correspond à une isotherme linéaire, ce qui indique qu'au cours du processus d'adsorption, de nouveaux sites d'adsorption sont générés.
- **Type L** : Ce type présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.
- **Type H** : Ce type est un cas extrême de l'isotherme L où l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est si forte que la pente à l'origine de la courbe est presque verticale. Cela suggère une adsorption par interactions de type chimique plutôt que physique.
- **Type S** : Ce type suppose que l'interaction entre les molécules d'adsorbat est plus forte que celle entre l'adsorbat et l'adsorbant. La première portion de la courbe représente une adsorption monocouche puis, il se forme une couche multimoléculaire.

II.8.3. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le modèle le plus connu. Il a été développé par Irving Langmuir, un chimiste américain, et a été publié pour la première fois en 1918 [28]. Ce modèle d'adsorption en monocouche repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est réversible.

Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption

- le nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant est fixe.
- chaque site peut adsorber une seule particule.
- les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables.
- l'énergie d'adsorption est constante et distribuée de façon homogène sur la surface.

En général, l'isotherme d'adsorption de Langmuir est décrite par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{kp}{1+kp} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- θ : représente la fraction de sites d'adsorption occupés.
- P : est la pression de l'adsorbant (ou la concentration si l'adsorption se produit en solution)
- K : est la constante d'équilibre de Langmuir.

La plus grande quantité d'adsorbant qu'une surface est capable de retenir est représentée par son q_{\max} , qui peut être calculé à l'aide de l'équation de Langmuir. Les caractéristiques de l'adsorbant et de la surface d'adsorption influencent sa capacité. L'expression de ce modèle est donnée par la relation :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- q_m : la quantité maximale adsorbée pour former une monocouche (mg/g).
- K_L : la constante de Langmuir (L/mg).
- C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme ($K_L \cdot C_e$) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé [29]. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (\text{II.4})$$

Par ailleurs, La transformée de l'équation de Langmuir est la suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.5})$$

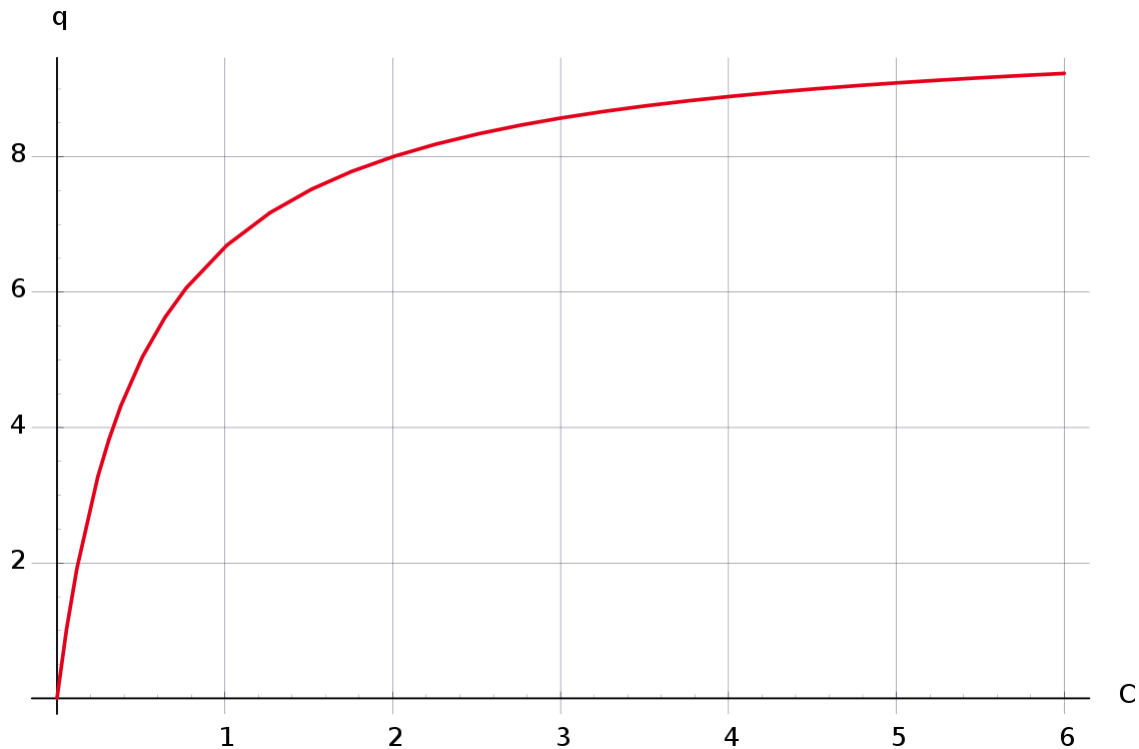


Figure II.7 Isotherme d'adsorption de Langmuir la quantité adsorbée en fonction de concentration

II.8.4. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est particulièrement adapté dans les cas où les sites d'adsorption sont énergétiquement différents. Contrairement au modèle de Langmuir, qui suppose des sites d'adsorption uniformes et indépendants [30]. Il a été développé par Herbert Freundlich en 1906 et est souvent utilisé en complément ou en alternative au modèle de Langmuir. Et se produit sur des sites hétérogènes de la surface, et que la capacité d'adsorption n'est pas limitée à un nombre fixe de sites. L'expression de ce modèle est donnée par la formule :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/l).

K_F : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

La linéarisation de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivant :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{II.7})$$

II.8.5. Modèles de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption met en lumière le mécanisme d'adsorption et la méthode par laquelle les solutés sont transférés de la phase liquide à l'intérieur des particules adsorbantes. Ils peuvent également être utilisés pour calculer des paramètres cinétiques spécifiques tels que la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

II.8.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (1898), Il a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide [25, 26]. Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant.

Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.8})$$

Avec :

- q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (m/g).
- q_t : la capacité d'adsorption au temps t (mg/g).
- t : le temps de contact (min).
- k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

Et après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{II.9})$$

La forme non-linéaire de l'équation est :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{II.10})$$

II.8.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

La cinétique du processus de fixation du polluant sur l'adsorbant est souvent correctement décrite à l'aide de l'équation du pseudo-second ordre. Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre [26, 27].

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.11})$$

Avec :

Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption

- K_2 : constante de pseudo-second ordre (min^{-1}).

En intégrant l'équation entre les instants initiaux ($t = 0, q_t = 0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.12})$$

La forme non-linéaire de l'équation est :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{II.13})$$

II.9 Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou, endothermique ($\Delta H > 0$)

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. [31]

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation :

$$\log K_d = \left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (\text{II.14})$$

Avec :

- K_d : Coefficient de distribution
- ΔH : Enthalpie (KJ/mole)
- ΔS : Entropie (KJ/mole)
- ΔG : Energie libre (KJ/mole)
- R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K)
- T : Température (K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = q_e / C_e \quad (\text{II.15})$$

A partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.16})$$

Références Bibliographiques

- [1] “suivi de l’effet des paramètres physico-chimique sur la cinétique d’adsorption d’un colorant textile,” 2019.
- [2] r. Scientifique and m. D. E. F. I. N. D. E. De, “elemination d ’ un polluant organique par adsorption sur remerciements,” 2021.
- [3] m. Academique, “isothermes d’adsorption d’un polluant de l’industrie textile,” 2021.
- [4] l. A. R. Scientifique and m. D. E. F. I. N. D. Etudes, “filère : génie des procédés option : génie chimique adsorption de trichlorophénol par une dolomie modifiée,” 2019.
- [5] s. Marsteau, “traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail : adsorption,” *inrs*, pp. 1–6, 2005.
- [6] “etude bibliographique sur la synthèse d’un composite a base hdl-charbon et leur application dans l’adsorption de micropolluants,” 2021.
- [7] m. D. E. F. I. N. D. Etudes, “de master academique filère : génie des procédés option : génie des procédés des matériaux thème utilisation d ’ une biomasse valorisée pour le traitement des eaux contaminées par un colorant azoïque”.
- [8] m. D. E. F. I. N. D. Etudes, “etude de la rétention d ’ un micropolluant organique par une biomasse valorisée remerciements,” 2021.
- [9] m. D. E. F. I. N. D. Etudes, “etude de la capacité d’adsorption d’un nouveau bio adsorbant pour la récupération du colorant acide vert 25 (ag25),” 2022.
- [10] l. A. R. Scientifique and m. D. E. F. I. N. D. Etudes, “thème influence du temps de séjour sur les paramètres d ’ adsorption des polluants pharmaceutiques remerciements,” 2019.
- [11] s.abdellah and s.sabira, “etude des equilibres de la fixation d ’ un polluant sur une argile local remerciements,” 2022.
- [12] m. D. E. F. I. N. D. Etudes, “thème fixation de hydroxy-4-acétanilide sur un support commercial,” 2021.
- [13] american water works association, *water quality and treatment: a handbook of community water supplies*, vol. 331. 1999. [online]. Available: <http://uclibs.org/pid/106321>
- [14] i. Ali, “new generation adsorbents for water treatment,” *chem. Rev.*, vol. 112, no. 10, pp. 5073–5091, 2012, doi: 10.1021/cr300133d.
- [15] r.abdelbaki, “étude de l’adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café,” pp. 1–23, 2010.
- [16] f.edeline, “l’épuration physico-chimique des eaux editions cebedoc,” 1992.
- [17] m. D. E. F. I. N. D. Etudes, “effet de la concentration de h3po4 sur l’activation,” 2021.

Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption

- [18] m. D. E. F. I. N. D. Etudes, “adsorption du violet de méthyle par les coquilles de noix remerciements,” 2021.
- [19] o. Kheliel, “les nitrates dans les eaux souterraines de la région de biskra et possibilités de traitement,” no. February 2019, 2020.
- [20] e. N. Polytechnique, “thème adsorption d’un antibiotique (tylosine) sur charbon actif,” 2021.
- [21] s. Brunauer, l. S. Deming, w. E. Deming, and e. Teller, “on a theory of the van der waals adsorption of gases,” *j. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 7, pp. 1723–1732, 1940, doi: 10.1021/ja01864a025.
- [22] e. N. Polytechnique, “adsorption de colorants textiles sur un matériau naturel,” 2022.
- [23] a. Wasti and m. Ali awan, “adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina,” *j. Assoc. Arab univ. Basic appl. Sci.*, vol. 20, pp. 26–31, 2016, doi: 10.1016/j.jaubas.2014.10.001.
- [24] d. E. M. Académique, “adsorption de rouge congo par une argile de type 1:1 modifiée chimiquement,” 2022, 2022.
- [25] p. B. Wagh and v. S. Shrivastava, “removal of indigo carmine dye by using palm wood cellulose activated carbon in aqueous solution : a kinetic and equilibrium study,” vol. Iv, no. Vii, pp. 106–114, 2015.
- [26] zeghache hadjer, “étude de l’adsorption des colorants sur un matériau poreux«charbon actif»,” 2019.
- [27] a. Ouakouak, “élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption,” 2017.
- [28] m. H. Armbruster and j. B. Austin, “the adsorption of gases on plane surfaces of mica,” *j. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 467–475, 1938, doi: 10.1021/ja01269a066.
- [29] p. Minist, e. Sup, r. S. Universit, a. Dra, a. Facult, and e. Renouvelables, “thème : application de la méthode du plan d ’ expériences pour la modélisation du phénomène d ’ adsorption,” 2020.
- [30] k. Y. Foo and b. H. Hameed, “insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [31] m. D. E. F. I. N. D. Etudes, “adsorption d’un produit pharmaceutique par une zeolithe modifiée,” 2021.

Chapitre III : Le marc de café usagé

III.1. Introduction

Aujourd'hui, le café est le deuxième produit commercialisé dans le monde après le pétrole, et c'est la deuxième boisson la plus populaire après l'eau. L'importance du secteur mondial du café peut être soulignée par sa présence dans 80 pays, employant environ 100 millions de personnes [1]. En janvier 2020, l'Organisation internationale du café (OIC) a estimé que la consommation de café passerait de 1,24 million de sacs à 169,34 millions de sacs de café pour l'année 2019/2020 [2]. Ces résultats indiquent qu'une quantité importante de marc de café gaspillé (MCG) sera produite lors de la production de boissons à base de café, ce qui entraînera des problèmes environnementaux lorsqu'elle sera rejetée dans les ordures ménagères ou les déchets commerciaux.

Parce qu'il contient des polyphénols, des tanins et de la caféine, le MCG considéré comme un résidu toxique. Selon les estimations, 1 tonne de grains de café vert peut produire 650 kg de MCG, et 1 kilogramme de café soluble peut produire 2 kilogrammes de MCG humide [3, 4]. En raison de son abondance et de son bas prix, le MCG peut être valorisé pour produire des biens importants, notamment des produits chimiques, du charbon actif, catalyseur, du biodiesel et de la bioénergie.

Dans ce chapitre, nous commencerons par explorer le côté historique et la consommation mondiale du café et ensuite la définition de marc de café usée, en passant en revue les propriétés physico-chimiques de café usé tels que la composition chimique et la structure chimique et ensuite, nous examinerons les impacts environnemental de déchet de café dans des domaines environnementaux tels que la pollution de l'eau, la déforestation et aussi la valorisation de déchet de café tels que la production de biocarburants et combustible et l'utilisation comme adsorbant. Enfin, nous aborderons la relation entre la pollution de l'eau par colorant et le déchet de café et expliquer la préparation d'un adsorbant à partir de déchets de café.

III.2. Le cote historique et la consommation mondiale du café

Malgré plusieurs légendes sur son origine, personne ne sait avec certitude quand et comment le café a été découvert pour la première fois. L'histoire de la culture du café remonte à de nombreuses années, dans les anciennes forêts de caféiers du plateau éthiopien. Selon la mythologie, c'est l'éleveur de chèvres Kaldi qui aurait découvert le potentiel de ces grains. Il est cependant bien établi que la culture du café s'est développée dans les régions environnant la mer Rouge, en particulier dans les péninsules arabes, à partir du XVe siècle. Les marchands arabes ont commencé à cultiver le café et à le consommer sous forme de boisson énergisante. La boisson de café est rapidement devenue populaire en Arabie et a commencé à se répandre

Chapitre III : Le marc de café usagé

dans le monde musulman. Au fil du temps, la culture du café s'est étendue dans d'autres parties du monde, notamment en Europe. Au XVIIe siècle, les premiers cafés ont été ouverts en Europe, devenant rapidement des lieux de rencontre et de discussion pour les intellectuels et les commerçants[2, 5].



Figure III.1 Le café est originaire d'Éthiopie

Aujourd'hui, le café est l'une des boissons les plus populaires dans le monde entier et joue un rôle important dans l'économie de nombreux pays producteurs de café. Le tableau 1 présente la consommation mondiale de café en 2020, sur la base d'un rapport de l'Organisation internationale du café ; à cette date, un total de 166 346 milliers de sacs de café (l'unité de mesure utilisée dans la commercialisation du café, équivalente à 60 kg) ont été mis sur le marché.

Chapitre III : Le marc de café usagé

Tableau III.1. La Consommation mondiale de café en milliers de sacs de 60 kg.

Élaboration propre sur la base de données bibliographiques [6].

	2017/18	2018/19	2019/20	2020/21	CAGR (2017/21)
Le monde	161,377	168,492	164,202	166,346	1.0%
L'Europe	53,251	55,637	53,372	54,065	0.5%
Asie et Océanie	34,903	36,472	36,002	36,503	1.5%
Amérique du Nord	29,941	31,779	30,580	30,993	1.2%
Amérique du Sud	26,922	27,156	26,898	27,180	0.3%
L'Afrique	11,087	12,017	12,024	12,242	3.4%
Amérique centrale	5273	5431	5327	5364	0.6%

Dans les pays africains, comme l'Éthiopie, le Rwanda et l'Ouganda par exemple, le café représente plus de 50 % des sources de revenus en devises étrangères [7]. Quand on parle de consommation de café, on n'oublie pas l'Algérie.

L'Algérie est un marché plein de potentiels pour les exportations vietnamiennes de café. Celui-ci est actuellement le premier produit d'exportation du Vietnam vers ce pays d'Afrique du Nord. Le café est la boisson préférée des Algériens, chaque adulte en consomme de 3 à 4 kg par an. Ce pays d'Afrique du Nord importe environ 130.000 tonnes de grains de café d'une valeur d'environ 300 millions d'USD par an [8].

D'après ces statistiques, l'Algérie consomme une bonne quantité du café. La question qui se pose aujourd'hui est de savoir si nous pouvons transformer ces chiffres en bénéfices, et ce uniquement à partir du café consommé.



Figure III.2 L'Algérie est l'un des plus grands consommateurs de café [9].

III.3. Marc de café usé

Le terme "marc de café usagé" peut désigner le marc récupéré lors de la fabrication du café soluble ainsi que le marc produit après la préparation du café dans les cafés ou à la maison. Dans les deux cas, il est important de trouver des moyens de valoriser le marc de café usagé pour réduire les impacts environnementaux et créer des bénéfices économiques.

III.4. Propriétés physico-chimiques de café usé

La revalorisation de la biomasse, telle que les déchets de café, est largement influencée par ses caractéristiques physico-chimiques, telles que la composition chimique, l'existence de substances pouvant être extraites et la variété de ses groupes fonctionnels. Ces caractéristiques varient en fonction du type et de la variété de la plante ; dans le cas du café, la variante la plus populaire est connue sous le nom de café Arabica, et leurs principales caractéristiques physicochimiques ont donc été brièvement examinées.

III.4.1. Composition chimique

Les déchets de café, en tant que biomasse lignocellulosique, sont principalement composés des éléments essentiels à la vie (C, H, O et N), qui forment principalement de la cellulose (59,2-

Chapitre III : Le marc de café usagé

62,94 % en poids), de l'hémicellulose (5-10 % en poids) et de la lignine (19,8-26,5 % en poids) [10, 11].



Figure III.3 Les déchets de café sont considérés comme une biomasse lignocellulosique

Ces éléments sont présents sous la forme de composés récupérables, tels que les huiles essentielles et les flavonoïdes, la présence de ces composés est généralement faible (10 % en poids). Ce type de déchets contient généralement certains éléments considérés comme des micronutriments inorganiques tels que le calcium, le magnésium ou le sodium, mais leurs concentrations sont généralement inférieures à 5,0 % du poids sec [10, 12].

Comme le montre la figure III.4, le principal composant de la biomasse végétale est la cellulose, qui se compose de chaînes linéaires de D-glucose.

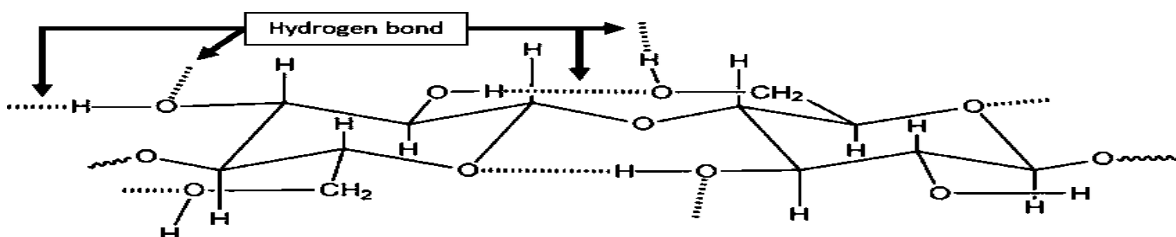


Figure III.4 Structure de la cellulose montrant les liaisons hydrogène [2]

La cellulose et l'hémicellulose sont des polysaccharides qui constituent la structure fibreuse des déchets de café, tandis que la lignine est un polymère complexe qui donne de la rigidité aux plantes [13].

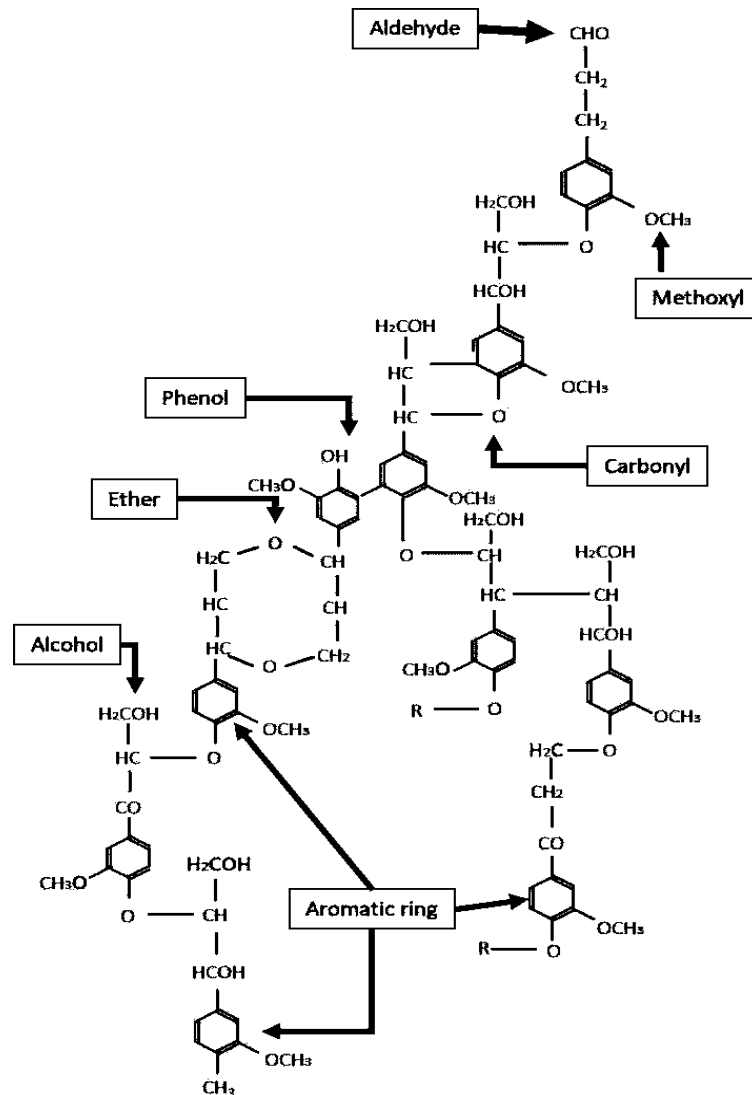


Figure III.5 Structure chimique de la lignine [2]

III.4.2. Propriétés physico-chimiques de la surface

La composition chimique et la structure des résidus de café varient considérablement en fonction de nombreux facteurs tels que le type de café, la méthode de torréfaction, la partie de la plante utilisée et les conditions de traitement post-récolte [14].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique analytique utile pour caractériser les matériaux solides tels que le déchet de café. Cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels de surface de manière simple et efficace, ce qui peut aider à comprendre la composition chimique et les propriétés physico-chimiques de surface.

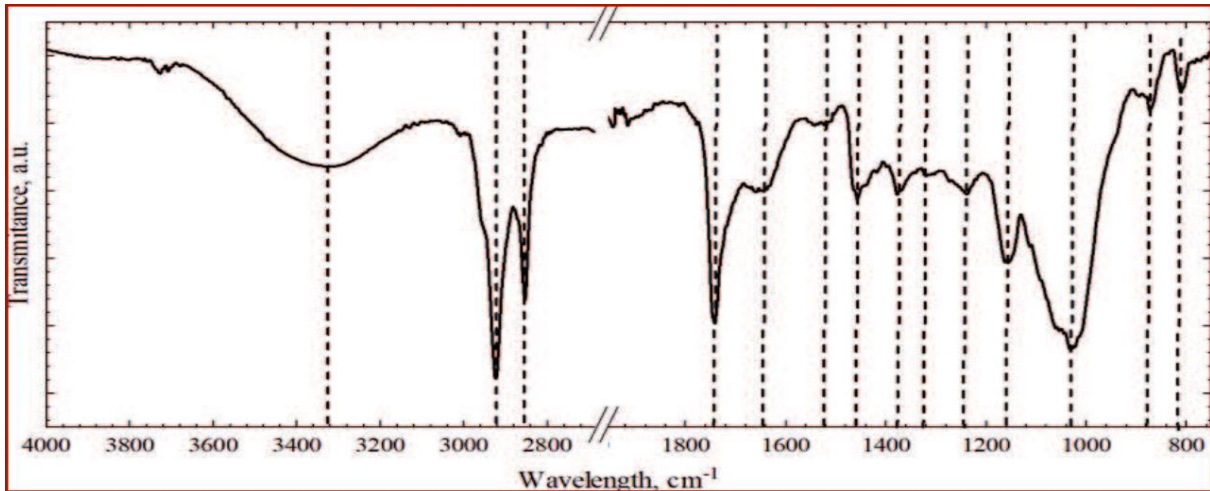


Figure III.6 Spectre IRTF d'un échantillon de déchets de café [2]

Deux zones d'absorption peuvent être observées dans le spectre :

- Première zone de 3800 à 2700 cm^{-1} a permis de découvrir des signaux à (3340 cm^{-1}) correspondant aux vibrations des liaisons OH existant dans les groupes d'alcool. Suivi d'un doublet bandes à (2920 et 2860 cm^{-1}) des interactions CH présentes dans les structures lignocellulosiques.
- La deuxième zone, entre 1900 et 750 cm^{-1} a un plus grand nombre de bandes de liaisons C=O des groupes carbonyles de l'aldéhyde (1740 cm^{-1}), Et C=C des doubles liaisons des structures aromatiques de la lignine (1640, 1525, et 1475 cm^{-1}), CH des groupes méthyle et méthylène des chaînes polymères (1440 et 1380 cm^{-1}), CO des groupes de type ester (1320, 1240 et 1160 cm^{-1}) et alcool (1030 cm^{-1}). Enfin, les bandes à 870 et 810 cm^{-1} sont des composés aromatiques.

L'ensemble de ces bandes permet de confirmer la nature polymérique du déchet de café et de préciser, au moins qualitativement le type de structures [2, 10, 14].

III.5. Impact environnemental

Les déchets de café peuvent avoir un impact environnemental négatif s'ils ne sont pas gérés correctement. Aussi l'élimination directe du marc de café usé dans l'environnement n'est pas conseillée en raison de ses propriétés chimiques. Voici quelques exemples d'impacts environnementaux potentiels :

- **Pollution de l'eau** : lorsque le marc de café est jeté dans l'environnement ou trouvé dans la nature, il peut polluer les réserves d'eau en raison de sa teneur élevée en métaux lourds, dont le plomb, le cadmium et le cuivre.

- **Émissions de gaz à effet de serre** : les résidus de café peuvent fermenter et produire du méthane, un gaz potentiellement dangereux pour l'environnement, lorsqu'ils sont stockés dans des décharges.
- **Déforestation** : la production de café nécessite la déforestation de vastes zones de forêt tropicale pour faire place aux plantations de caféiers. Cela peut avoir un impact négatif sur la biodiversité et la qualité de l'air et de l'eau dans les zones concernées.

III.6. Valorisation de déchet de café

La production de café génère une grande quantité de déchets, tels que le marc de café, qui peuvent être valorisés de différentes manières pour produire des bénéfices économiques et environnementaux. Voici quelques exemples de valorisation des déchets de café :



1. Production de biocarburants et combustible



3. Production d'engrais organiques



4. Utilisation dans l'industrie cosmétique



5. Des adsorbants

III.6.1. Production de biocarburants et combustibles

Le marc de café peut être utilisé pour produire des biocarburants comme le biodiesel. Les huiles de marc de café peuvent être extraites et converties en biodiesel, un carburant renouvelable qui peut remplacer partiellement ou totalement le diesel fossile. Cette approche présente l'avantage d'augmenter la valeur d'un centime tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre. Aussi utilisé comme matériau pour produire de la biomasse énergétique, qui peut être brûlée pour produire de la chaleur. De nombreuses entreprises s'engagent dans cette voie. Par exemple, l'entreprise algérienne "ecochar_dz".

III.6.2. Production d'engrais organiques

Le marc de café peut être composté pour créer un engrais organique riche en nutriments qui peut être utilisé pour améliorer la fertilité des sols et augmenter les rendements agricoles.

III.6.3. Utilisation dans l'industrie cosmétique :

Dans les produits cosmétiques tels que les gommages corporels et les masques pour le visage, le marc de café peut être utilisé comme exfoliant naturel.

III.6.4. Utilisation comme adsorbants

L'élimination des polluants de l'air et de l'eau peut être réalisée en utilisant les déchets de café comme adsorbant. En raison de leur teneur en cellulose, lignine et autres composés organiques, les déchets de café ont des propriétés adsorbantes.

III.7. Pollution de l'eau par colorant et déchet de café

La contamination de l'eau par les colorants constitue un grave problème environnemental. L'industrie textile, l'industrie alimentaire ou l'industrie cosmétique ne sont que quelques exemples de l'origine des colorants. Une fois dissous dans l'eau, ils peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et les écosystèmes [15]. Cependant, les déchets de café peuvent être utilisés comme adsorbant pour éliminer toutes sortes de polluants de l'eau, y compris les colorants. Les qualités adsorbantes des déchets de café résultent de leur teneur en cellulose, lignine et autres composés organiques. Il est nécessaire de collecter et de préparer les déchets de café afin de les utiliser comme adsorbant pour éliminer les colorants de l'eau.

III.8. La préparation d'un adsorbant à partir de déchet de café

Le marc de café peut être utilisé comme adsorbant pour éliminer les colorants de l'eau. Cette méthode de traitement est économique et respectueuse de l'environnement. La préparation d'un adsorbant à partir de déchets de café peut être réalisée par les étapes suivantes :

III.8.1. Collecte séparée

Les déchets de café peuvent être collectés auprès des cafés, des restaurants ou des particuliers. Ils doivent ensuite être séchés et chauffés avant d'être utilisés comme adsorbant. Il existe plusieurs méthodes pour collecter les déchets de café. Par exemple la Collecte séparée, Il est possible de mettre en place une collecte séparée des déchets de café, en fournissant des bacs ou des sacs spécifiques pour leur collecte. Cette méthode permet de faciliter la valorisation des déchets de café.



Figure III.7 La collecte séparée des déchets de café est une bonne pratique pour faciliter la valorisation de déchets de café

III.8.2. Prétraitement

Le prétraitement de café usagé est une étape importante. Alors avant le lavage, Pour se débarrasser des gros restes solides comme les filtres en papier, les sacs de café ou d'autres matériaux indésirables, il est conseillé de procéder à un prétraitement. Cela facilite la procédure de lavage.

III.8.3. Lavage

Le lavage des déchets de café à l'eau peut aider à éliminer les résidus de café, les huiles et les impuretés légères. Le déchet de café est recueilli dans un récipient et soigneusement nettoyé à l'eau. Le lavage peut être effectué à l'aide d'eau courante ou en les trempant dans un récipient rempli d'eau.

III.8.4. Séchage

Les déchets de café doivent être séchés pour éliminer l'humidité. Ils peuvent être étalés sur une surface propre et sèche, exposés à l'air libre ou séchés à l'aide d'un séchoir à basse température.

III.8.5. Activation

L'activation des déchets de café peut améliorer leurs propriétés d'adsorption. L'activation peut être réalisée par différentes méthodes, telles que l'activation chimique ou l'activation thermique.

III.9. Avantages de déchet de café comme adsorbant

- Facilement disponible et souvent gratuit ou peu coûteux.
- Une ressource renouvelable pour une utilisation en tant qu'adsorbant.
- Contient des composés organiques qui peuvent adsorber les polluants présents dans l'eau.

- Permet de réduire la quantité de déchets générés, offrant ainsi un avantage environnemental.

III.10. Inconvénients de déchet de café comme adsorbant

- La composition peut varier en fonction de facteurs tels que le type de café, le processus de préparation et l'activation. Cette variabilité peut influencer l'efficacité.
- Peut être nécessaire pour améliorer ses propriétés adsorbantes, tels que le séchage, l'activation.
- La sélectivité limitée pour des applications spécifiques.

Références bibliographiques

- [1] D. Levy, J. Reinecke, and S. Manning, “The Political Dynamics of Sustainable Coffee: Contested Value Regimes and the Transformation of Sustainability,” *J. Manag. Stud.*, vol. 53, no. 3, pp. 364–401, 2016, doi: 10.1111/joms.12144.
- [2] Y.-L. Cheng et al., “revalorization of coffee waste,” *Intech*, vol. 11, no. tourism, p. 13, 2016, [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
- [3] T. M. Mata, A. A. Martins, and N. S. Caetano, “Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization,” *Bioresour. Technol.*, vol. 247, no. July 2017, pp. 1077–1084, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.106.
- [4] P. S. Murthy and M. Madhava Naidu, “Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 66, pp. 45–58, 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2012.06.005.
- [5] “National Coffee Association: History of Coffee—An Ethiopian Legend. Available online: <https://www.ncausa.org/About-Coffee/History-of-Coffee>.”
- [6] International Coffee Organization (ICO), “World Coffee Consumption,” *Int. Coffee Organ.*, no. August, p. 1, 2021, [Online]. Available: <https://www.ico.org>
- [7] A. Skorupa, M. Worwąg, and M. Kowalczyk, “Coffee Industry and Ways of Using By-Products as Bioadsorbents for Removal of Pollutants,” *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 1, 2023, doi: 10.3390/w15010112.
- [8] “L’Algérie, un marché prometteur pour le café du Vietnam . Available online : <https://lecourrier.vn/lalgerie-un-marche-prometteur-pour-le-cafe-du-vietnam/1076081>.”
- [9] “Consommation algérienne de café . available online: <https://www.lexpressquotidien.dz/2021/11/02/cafe-la-guerre-des-marques-en-algerie-passe-par-la-publicite/>.”
- [10] D. Pujol et al., “The chemical composition of exhausted coffee waste,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 50, pp. 423–429, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.07.056.
- [11] N. E. Dávila-Guzmán et al., “Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism,” *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 41, no. 6, pp. 557–564, 2013, doi: 10.1002/clen.201200109.
- [12] S. I. Mussatto, E. M. S. Machado, S. Martins, and J. A. Teixeira, “Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues,” *Food Bioprocess Technol.*, vol. 4, no. 5, pp. 661–672, 2011, doi: 10.1007/s11947-011-0565-z.

Chapitre III : Le marc de café usagé

- [13] U. M. D. E. C. D. E. Los, cereal straw as a resoyrce for sustainable biomaterials and biofuels (chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose). china.
- [14] J. Botello-González, “Manuscrito de Ion exchange modeling of the competitive adsorption of Cu (II) and Pb (II) using chemically modified coffee in batch system,” 2019.
- [15] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Textiles dyes as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods,” *Rev. des Sci. l’Eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.

Chapitre IV :
Adsorption de
méthyle orange sur
marc de café activé

IV.1. Introduction

Notre travail expérimental a été réalisé au laboratoire pédagogique de département de génie de procédés à l'université de Skikda. L'objectif de ce chapitre est de caractériser et de traiter le marc de café en vue de son utilisation comme adsorbant activé. Nous avons choisi le déchet de café en raison de ses avantages environnementaux en tant que déchet d'origine végétale et de ses propriétés éprouvées en tant que adsorbant efficace pour élimination du colorant méthyle orange. L'activation chimique du marc de café usagé peut être réalisée en utilisant différents agents activateurs, Nous avons choisi l'acide phosphorique (H_3PO_4) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$). Cependant, l'efficacité de ces méthodes d'activation peut varier en fonction des paramètres spécifiques.

IV.2. Adsorbat et Adsorbant

IV.2.1 L'adsorbat (méthyle orange)

L'orange de méthyle est un colorant organique de la famille des azoïques. Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, et il présente une couleur orange vif. Il est généralement sous forme de sel de sodium, connu sous le nom d'orange de méthyle sodium.

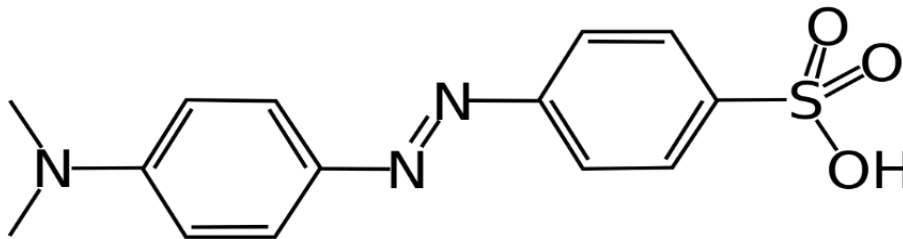


Figure IV.1 : La structure chimique de colorant méthyle orange.

L'orange de méthyle peut être utilisée comme un colorant modèle dans cette étude. En raison de sa couleur distinctive, sa présence peut être facilement détectée et quantifiée. Les propriétés d'adsorption du méthyle orange peuvent être évaluées en mesurant la quantité de colorant adsorbée sur l'adsorbant dans différents contextes expérimentaux.

IV.2.2. L'utilisation de colorant orange de méthyle

Le méthyle orange est un colorant synthétique couramment utilisé en histologie, en microbiologie et en chimie. En outre, dans certaines recherches chimiques, il sert d'indicateur de couleur.

IV.2.3. Toxicité de méthyle orange

Méthyle orange est potentiellement toxique, en particulier lorsqu'elle est respirée ou consommée. Chez certaines personnes sensibles, il peut irriter la peau, les yeux ou le système

Chapitre IV : Adsorption de méthyle orange sur marc de café activé

respiratoire. Il est donc essentiel de manipuler ce colorant avec précaution et de prendre les mesures de sécurité nécessaires.

IV.2.4. Écotoxicité

Le méthyle orange pose un problème pour la vie aquatique et les écosystèmes lorsqu'il est introduit dans l'environnement. Pour le bien de l'environnement, il est essentiel de manipuler avec précaution les déchets contenant ce colorant.

IV.2.5. L'adsorbant (déchet de café ou marc de café usé)

Il s'agit du café restant après infusion dans de l'eau, généralement chaude. Dans le troisième chapitre, nous avons longuement détaillé sur le café utilisé, ses caractéristiques et sa composition chimique et physique.



Figure IV.2 : Déchet de café arabica

Pour de nombreuses raisons, nous avons décidé d'utiliser le marc de café comme adsorbant :

- Disponible et généralement peu coûteux.
- Une option économique pour l'élimination des colorants.
- Une structure poreuse qui lui confère une grande surface spécifique.
- Contient des composés organiques tels que les polyphénols, les polysaccharides et les acides humiques, qui peuvent interagir chimiquement avec les colorants.
- Utilisé pour éliminer différents types de colorants, qu'ils soient d'origine synthétique ou naturelle.

IV.3. Matériels et produits utilisés

IV.3.1. Appareillage

PH-mètre : un appareil utilisé pour mesurer le pH d'une solution. Il se compose généralement d'une électrode de mesure, d'un convertisseur de signal et d'un affichage numérique pour afficher la valeur du pH.

Etuve : utilisé pour le séchage, la stérilisation, le vieillissement accéléré et d'autres applications nécessitant un contrôle précis de la température.

Balance analytique : un instrument de laboratoire utilisé pour mesurer avec précision la masse d'un échantillon.

Spectrophotomètres UV-visible : utilisé pour mesurer l'absorption ou la transmission de la lumière par un échantillon dans la plage des ultraviolets (UV) et du visible.

Agitateur magnétique : Utilisé pour mélanger des liquides ou des solutions à l'aide d'un champ magnétique rotatif.

IV.3.2. Produits

- **Chlorure de zinc** : Un composé chimique inorganique avec la formule $ZnCl_2$.

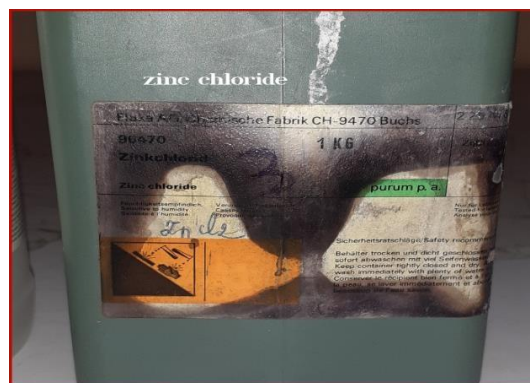


Figure IV.3 Chlorure de zinc utilisé

Nous avons choisi le chlorure de zinc dans l'activation chimique pour améliorer sa surface spécifique du marc de café. Le $ZnCl_2$ peut servir de catalyseur dans certains processus chimiques, en augmentant la vitesse et le rendement de la réaction.

- **L'acide phosphorique** : Un composé chimique inorganique avec la formule H_3PO_4 .

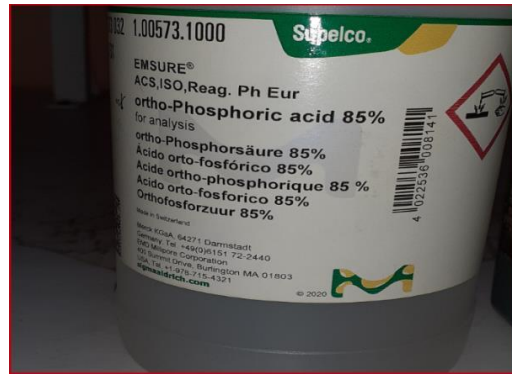


Figure IV.4 : L'acide phosphorique utilisé

Une façon typique d'améliorer les qualités adsorbantes des déchets de café est de les activer avec de l'acide phosphorique. L'acide phosphorique est un réactif chimique qui peut réagir avec les substances chimiques présentes dans le café, modifiant ainsi sa structure chimique et ses propriétés de surface.

IV.4 Préparation de l'adsorbant

Le marc de café brut a été lavé avec l'eau de robinet puis avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séché à 50°C pendant 48h.



Figure IV.5 Déchet de café après lavage et séchage

IV.5 L'activation chimique

IV.5.1. L'activation chimique par chlorure de zinc

Pour préparer la solution de Chlorure de zinc nous avons pesé ($m=13.62\text{g}$) à l'aide d'une balance de précision puis la mettre dans bécher en prenant soin de rincer la capsule pour récupérer le solvant de rinçage puis ajouté de l'eau distillée dans le bécher pour dissoudre le ZnCl_2 mit dans une fiole jaugée (100 ml) jusqu'à très Jorje, puis agiter par un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène.

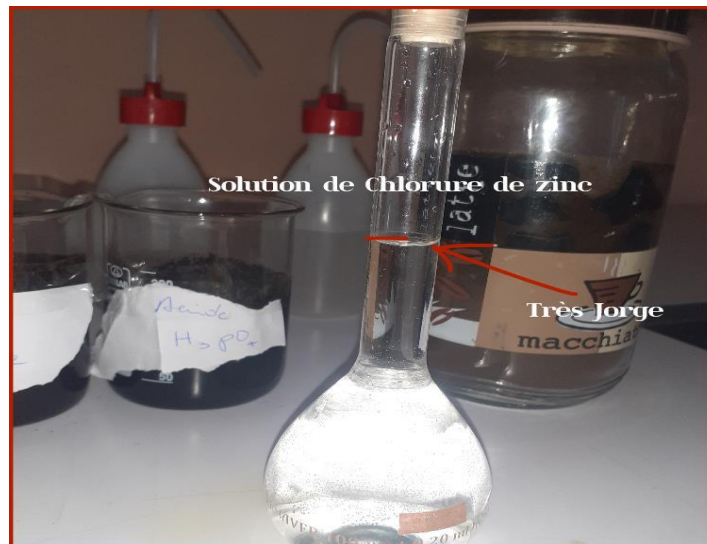


Figure IV.6 : Solution de chlorure de zinc dans une fiole jaugée

Le marc de café lavé a été imprégné avec le Chlorure de Zinc. Une masse (40g) de MC sec tamisé (0.4 mm) a été imprégné pendant 3 h dans une solution 100 ml chlorure de zinc (1 g /L). Le mélange est lavé avec de l'eau distillé jusqu'à l'obtention de ph neutre, le solide est séché à 100 °C pendant 24 h.

Remarque : Le pH de l'eau distillée est généralement neutre, c'est-à-dire qu'il est proche de 7. Cependant, il est important de noter que le pH exact peut varier légèrement en fonction de facteurs. Par exemple le pH de l'eau distillée utilisé dans notre laboratoire est 5,9.

IV.5.2. L'activation chimique par l'acide phosphorique

Une masse 40 g de MC sec tamisé 0.4 mm a été imprégnée pendant 24 h dans solution 100 ml d'acide phosphorique 1M, le mélange est lavé avec de l'eau distillée jusqu' à l'obtention de pH neutre.



Figure IV.7 Marc de café activé par l'acide phosphorique après lavage par l'eau distillé

Le but de l'activation chimique du marc de café :

- Augmenter la capacité d'adsorption du marc de café.
- Modifier les propriétés physico-chimiques du marc de café, telles que la surface spécifique, la taille des pores et la distribution des pores.

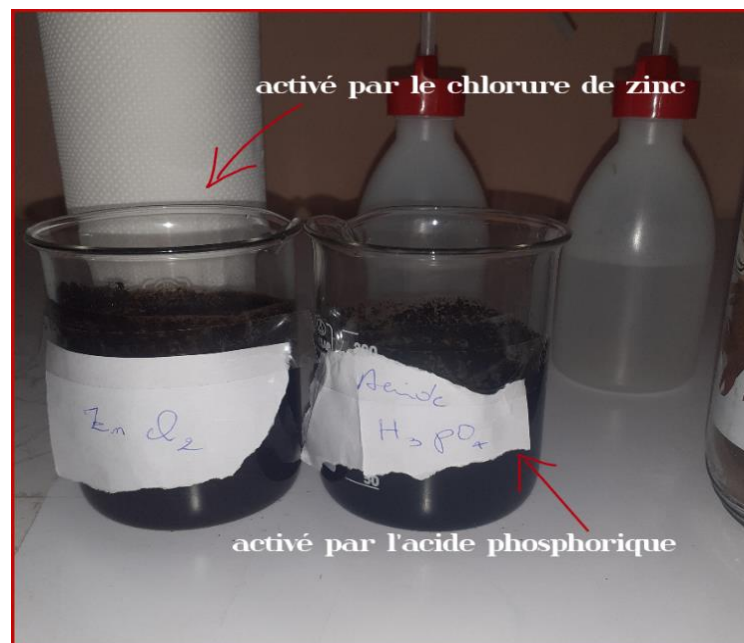


Figure IV.8 Le marc de café lavé imprégné avec le Chlorure de Zinc et l'acide phosphorique

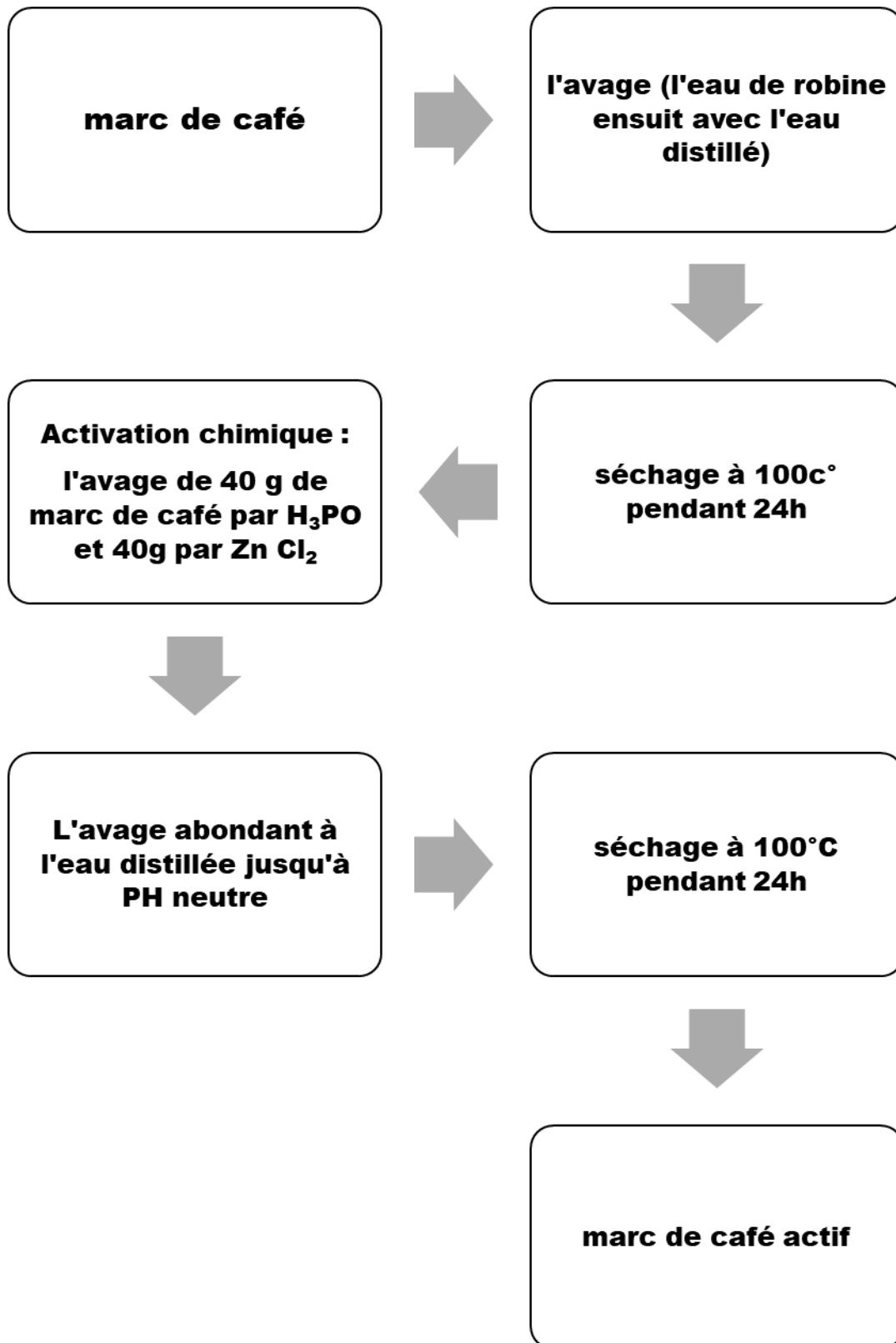


Figure IV.9 : Protocole expérimentale de la préparation de marc de café.

IV.6. Préparation de solution mère de méthyle orange

À l'aide d'une balance analytique, on a pesé 100 (mg/l) d'orange de méthyle solide. Pour créer 1l d'une solution mère. On a Transféré l'orange méthylique pesée dans un récipient approprié, tel qu'une fiole jaugée. Pour obtenir le volume final approprié, on a rempli la fiole jaugée à moitié avec de l'eau distillée. On utilise un entonnoir pour faciliter la procédure de remplissage. On a agité doucement la fiole jaugée pour assurer que l'orange méthylique se dissout complètement dans l'eau. Notre solution mère est complète lorsqu'une solution homogène est obtenue.



Figure IV.10 : Solution mère de méthyle orange

IV.7. Préparation de solution diluée

A partir de solution mère et grâce à la relation ($C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$), nous avons préparé une solution diluée en utilisant une fiole jaugée de 500 ml de concentration 10 mg/l et nous avons mesuré avec précision le volume de solution stock nécessaire et l'avons transféré dans la fiole jaugée. Le solvant approprié, généralement de l'eau déminéralisée, a ensuite été ajouté lentement et avec précaution jusqu'à ce que le volume atteigne 500 ml. Les éclaboussures et les fuites ont été évitées à tout prix. Après avoir fermé la fiole jaugée, nous l'avons légèrement secouée pour mélanger le liquide. Nous avons ensuite examiné visuellement la solution pour nous assurer qu'il n'y avait pas de précipités ou de particules évidentes.

IV.8. Etude de l'adsorption de méthyle orange sur MC activé

IV.8.1. Détermination du temps d'équilibre de l'adsorption

La détermination du temps d'équilibre d'adsorption dépend du système spécifique étudié et des conditions expérimentales. Le temps entre la phase liquide et la phase solide joue le rôle d'un facteur limitant. Généralement le temps d'équilibre implique des mesures régulières de la quantité d'adsorbant adsorbé au fil du temps et l'observation de la stabilisation de la courbe d'adsorption.

Une solution diluée de 500 ml a été utilisée. Nous avons ajouté une quantité d'adsorbant (MC activé par H_3PO_4 et $ZnCl_2$). La solution a été agitée à 200 tr/min à des intervalles de temps de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 minutes. Ensuite, le mélange a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

La capacité d'adsorption du colorant orange de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_t = \frac{C_i - C_e}{m} V \quad (IV.1)$$

Avec :

- q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)
- C_i : Concentration initiale de soluté en (mg/l)
- C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)
- V : volume du soluté en litre (L)
- m : masse d'adsorbant en gramme (g).
- X : masse de soluté adsorbée (mg)

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure suivante :

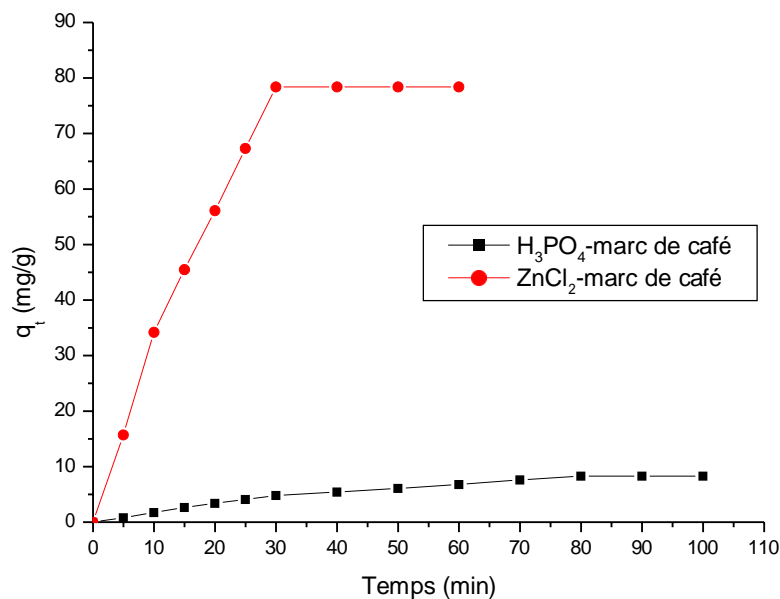


Figure IV.11: Influence du temps d'agitation sur la quantité adsorbé

La courbe présentée dans cette figure illustre l'influence du temps d'équilibre d'adsorption sur la quantité adsorbée du colorant méthyle orange. Au fur et à mesure que le temps de contact entre le colorant et l'adsorbant augmente, on observe une augmentation progressive de la quantité adsorbée, se traduisant par une couleur plus pâle.

Notamment, il est intéressant de noter la différence marquée entre les deux agents d'activation utilisés, à savoir l'acide phosphorique et le chlorure de zinc. Lorsqu'on utilise le marc de café activé à l'acide phosphorique, la valeur maximale d'élimination du colorant atteint 8,28 mg/g après 80 minutes de contact. En revanche, l'utilisation du chlorure de zinc permet d'atteindre une valeur d'élimination maximale bien plus élevée, s'élevant à 78,4 mg/g après seulement 30 minutes.

Ces résultats soulignent l'efficacité supérieure du chlorure de zinc en termes d'élimination du méthyle orange. Malgré une période d'adsorption plus courte, il parvient à atteindre une quantité d'adsorption maximale nettement plus élevée que celle obtenue avec l'acide phosphorique.

IV.8.2. L'influence de la masse de l'adsorbant

Pour déterminer la masse, nous avons utilisé sept béchers. Chaque bécher contenait 500 ml de la solution de colorant, ainsi qu'une quantité différente d'adsorbant. Les quantités utilisées étaient de 50 mg, 100 mg, 200 mg, 300 mg, 500 mg, 750 mg et 1000 mg. Le temps d'agitation était fixé à 80 minutes pour le MC activé par H₃PO₄ et à 30 minutes pour le MC activé par ZnCl₂. Les mélanges ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure suivante :

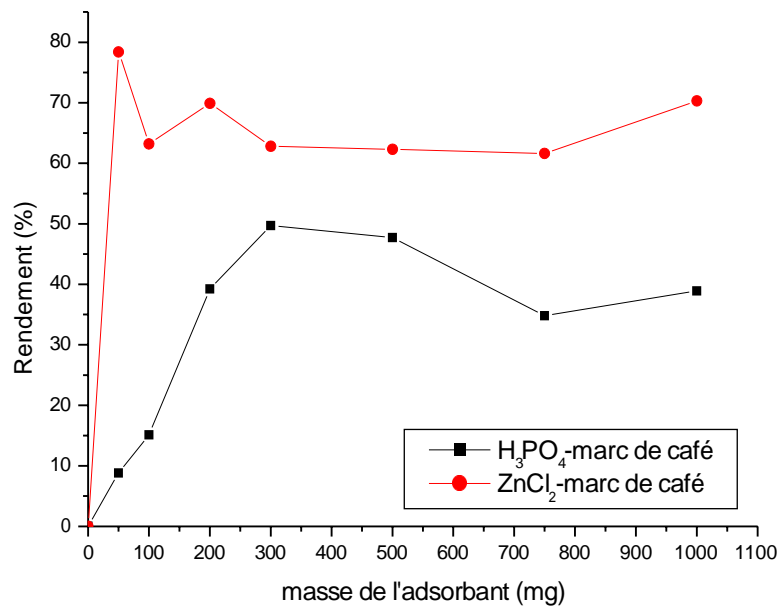


Figure IV.12: Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption

La courbe présentée dans cette étude porte sur l'influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption de méthyle orange. Les résultats montrent une corrélation entre la masse de l'adsorbant et le rendement d'adsorption, ce qui signifie que plus la masse de l'adsorbant est élevée, plus le rendement d'adsorption est important.

De manière intéressante, les données révèlent également la présence d'un maximum d'efficacité pour chaque type d'adsorbant. Plus précisément, un rendement d'adsorption maximal est atteint avec une masse de 50 mg de marc de café activé par le chlorure de zinc et une masse de 300 mg de marc de café activé par l'acide phosphorique.

IV.8.3. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption

À partir de la solution mère, les concentrations ont été modifiées avec les valeurs suivantes : 1, 2, 5, 10, 15, 20 et 30 mg/l. Ces concentrations ont été préparées en utilisant des volumes de 5 ml, 10 ml, 20 ml, 75 ml, 100 ml et 150 ml respectivement. Chaque solution a été ajoutée à une fiole jaugée de 500 ml jusqu'au trait correspondant à la concentration voulue, puis 300 mg de MC active par l'acide phosphorique ont été ajoutés et le mélange a été agité pendant 80 minutes. Ensuite, le mélange a été filtré avant de passer à travers un spectrophotomètre UV. La même étape a été suivie pour le chlorure de zinc avec 50 mg de MC activé par ZnCl₂, agité pendant 30 minutes.

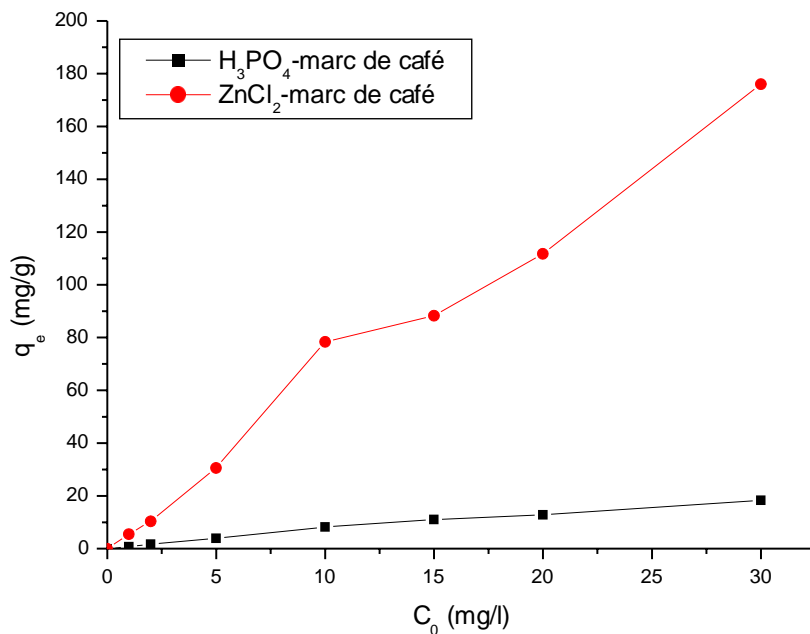


Figure IV.13: Influence de concentration initiale sur l'adsorption.

Ce graphique présente l'influence de la concentration initiale de l'adsorbant sur la quantité adsorbée (q_e) de deux types d'adsorbants : MC activé par acide phosphorique et MC activé par le chlorure de zinc. Les deux courbes illustrent une augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbant. Il est intéressant de noter que la courbe correspondant à l'utilisation du chlorure de zinc présente une augmentation plus prononcée. En effet, la valeur maximale d'adsorption atteint 18,38 mg/g, tandis que pour MC activé par l'acide phosphorique et la valeur maximale est de 176 mg/g pour MC activé par le chlorure de zinc. Cette différence significative peut être attribuée aux propriétés spécifiques des deux agents d'activation utilisés.

IV.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats ont été analysés utilisant les modèles du pseudo-premier, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. Les constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo-premier, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire sont déterminées graphiquement.

Nous avons calculé les constantes de vitesses pour les trois modèles à partir des droites obtenues.

IV.9.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Le modèle pseudo-premier-ordre est donné par l'expression:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (\text{IV.2})$$

Où :

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre;

Nous avons donnés sur la figure suivante la modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange par les modèles de pseudo-premier-ordre:

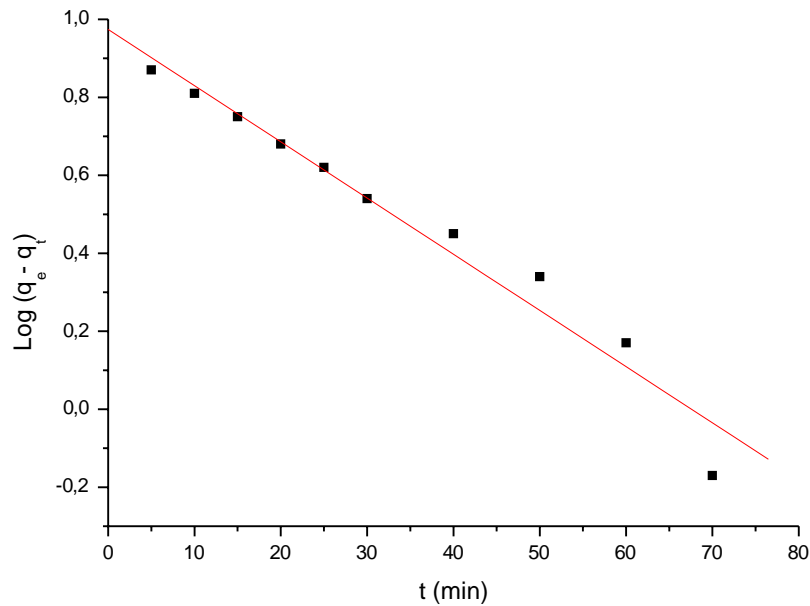


Figure IV.14: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur H₃PO₄-marc de café pour le modèle pseudo- premier -ordre.

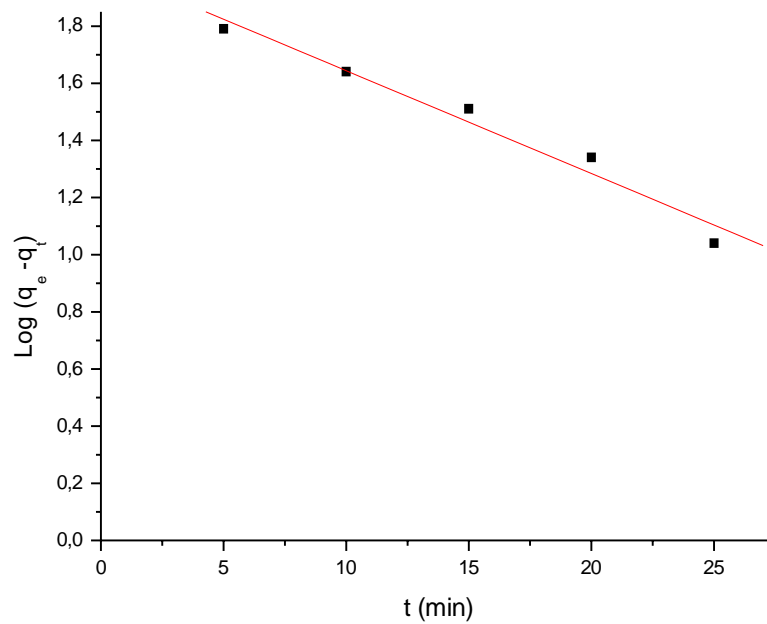


Figure IV.15: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur ZnCl₂- marc de café pour le modèle pseudo- premier -ordre.

IV.9.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre

Le modèle pseudo-deuxième-ordre est donné par l'expression suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{IV.3})$$

Où :

k_2 : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g) ;

t : temps de contact en (min) ;

Nous avons donnés sur la figure suivante la modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange par les modèles de pseudo-deuxième-ordre:

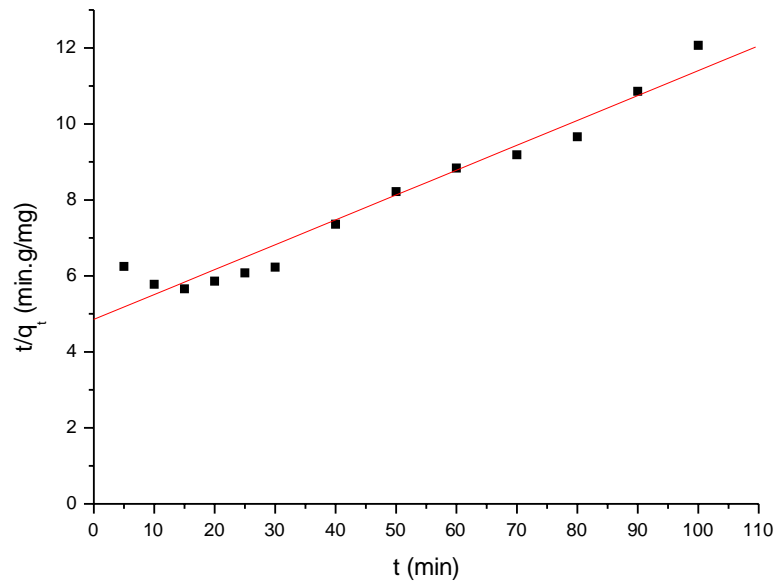


Figure IV.16: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur H_3PO_4 - marc de café pour le modèle pseudo- deuxième -ordre.

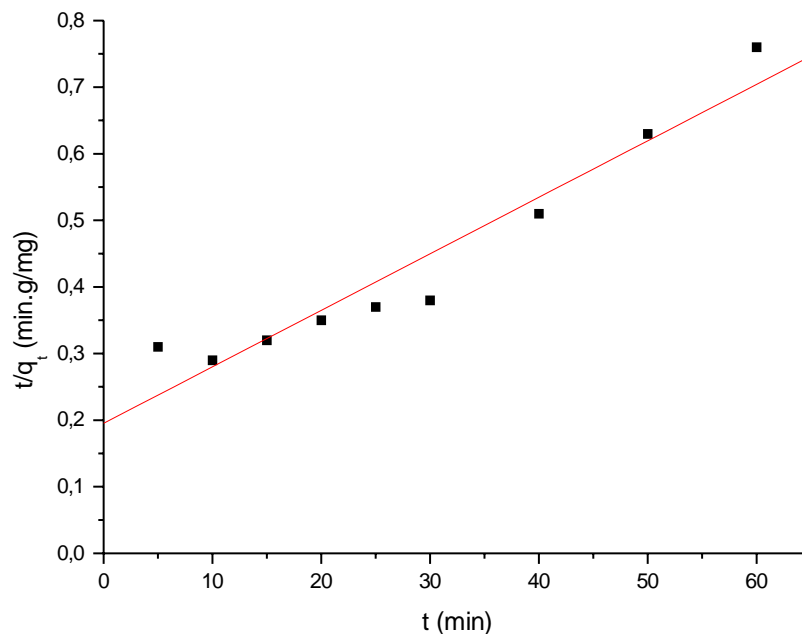


Figure IV.17: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur $ZnCl_2$ - marc de café pour le modèle pseudo- deuxième -ordre.

IV.9.3. Diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci.

Chapitre IV : Adsorption de méthyle orange sur marc de café activé

En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = K_{\text{Int}} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{IV.4})$$

Où:

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

La constante k_{int} est déduite de la pente (B) de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Nous avons donnés sur les figures suivantes la modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange par le modèle diffusion intra-particulaire:

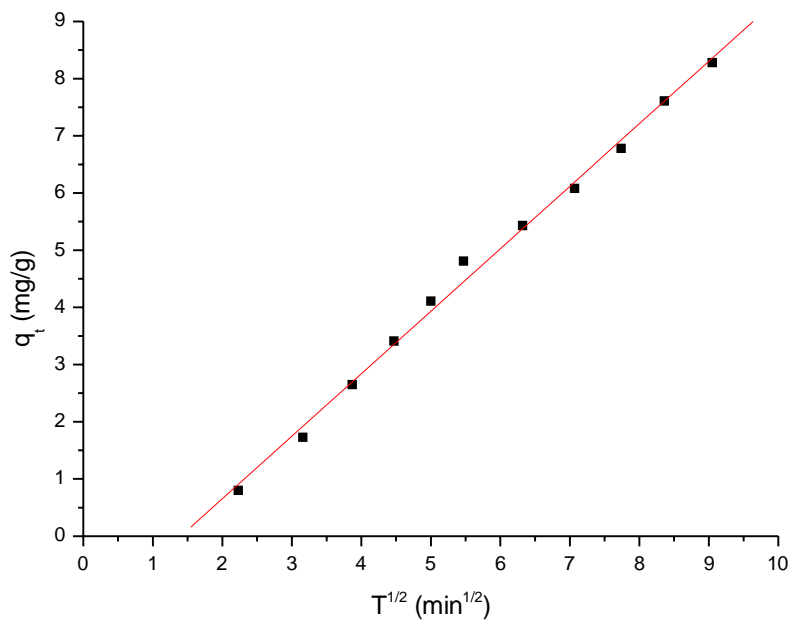


Figure IV.18 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur H₃PO₄- marc de café pour le modèle le modèle diffusion intra –particulaire.

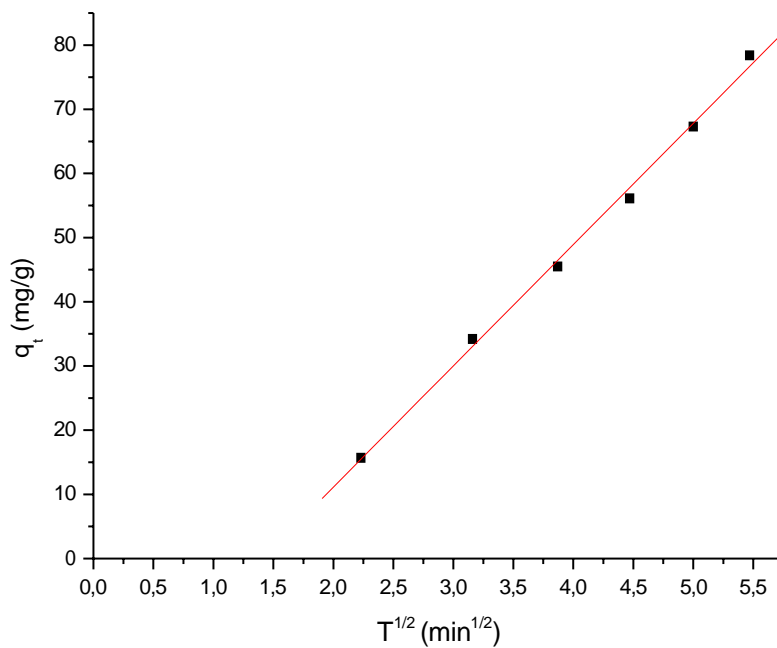


Figure IV.19 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur ZnCl₂-marc de café pour le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les paramètres de l'équation de pseudo-premier-ordre, de deuxième ordre et diffusion intra-particulaire obtenus pour H₃PO₄-marc de café et ZnCl₂-marc de café sont regroupés dans le tableau suivante:

Tableau IV.1: Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour méthyle orange.

	q_e (mg/g) exp	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre			diffusion intra-particulaire		
		q_e cal (mg/g)	R	K_1 (min ⁻¹)	q_e cal (mg/g)	R	K_2 (min ⁻¹)	K_{int}	C	R
H₃PO₄-MC	8.28	9.42	0.98	0.033	15.26	0.97	$8.84 \cdot 10^{-4}$	1.09	-1.53	0.99
ZnCl₂-MC	78.4	100.92	0.98	0.082	117.92	0.96	$3.68 \cdot 10^{-4}$	18.88	-26.65	0.99

Les courbes de modélisation de cinétique d'adsorption, comprenant le pseudo-premier-ordre, le pseudo-deuxième-ordre et la diffusion intra-particulaire, ont permis de tirer des conclusions intéressantes. En examinant les valeurs des coefficients de corrélation, on constate que le modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre présente des valeurs proches de celles du modèle

pseudo-premier-ordre. Cela suggère que ces deux modèles sont comparables en termes de capacité à décrire la cinétique d'adsorption.

D'après les résultats indiqués dans le tableau IV.1, nous remarquons aussi que la quantité adsorbée calculée (q_e) par le modèle pseudo premier ordre est plus proche à la quantité adsorbée expérimentalement pour les deux adsorbants. Il s'avère que le modèle pseudo premier ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de méthyle orange sur H_3PO_4 -marc de café et $ZnCl_2$ -marc de café.

Pour la diffusion intra-particulaire nous remarquons que le coefficient de corrélation de la diffusion intra-particulaire de H_3PO_4 -marc de café et $ZnCl_2$ -marc de café est de l'ordre 0.99, ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores. Et nous remarquons aussi la droite de deux courbes (H_3PO_4 -marc de café et $ZnCl_2$ -marc de café) obtenue ne passe pas par l'origine, ceci signifie que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus d'adsorption mais n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption. Il paraît que d'autres mécanismes sont impliqués.

IV.10. Modélisation des isothermes d'adsorption

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

IV.10.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = q_{\max} \times \frac{b \times C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (IV.5)$$

Où :

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

q_{\max} : quantité d'adsorption maximale en (mg/g) ;

b : paramètre de Langmuir ;

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (IV.6)$$

Nous avons donnés sur les figures suivantes la modélisation d'isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir d'adsorption de méthyle orange sur H_3PO_4 -marc de café et $ZnCl_2$ -marc de café :

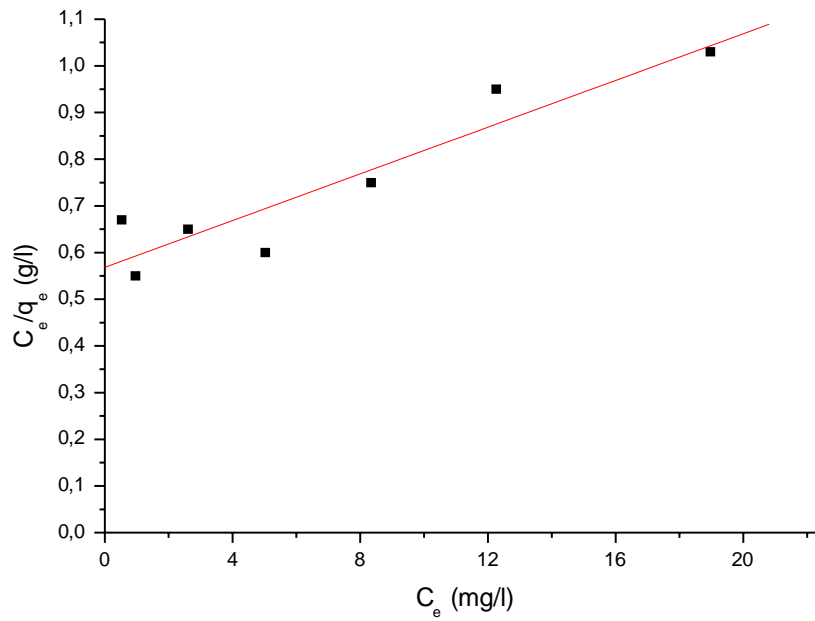


Figure IV.20 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur H_3PO_4 -marc de café selon le modèle de Langmuir.

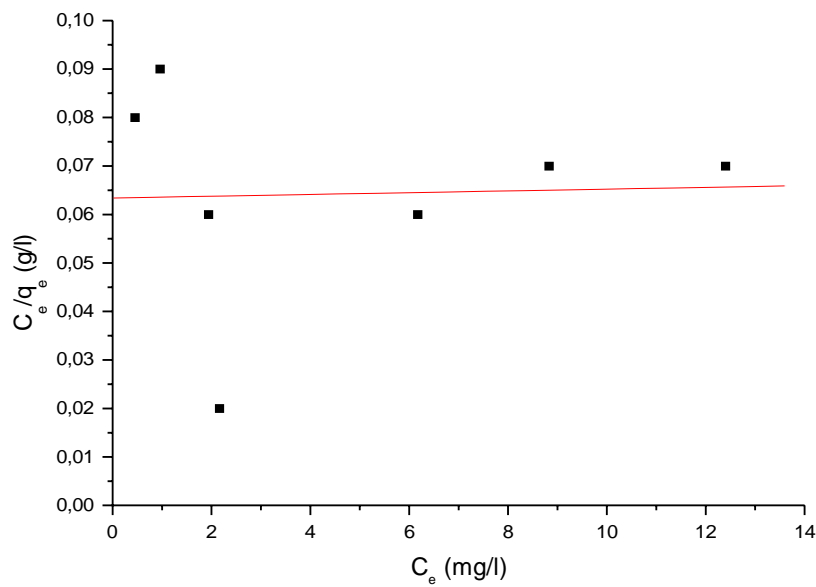


Figure IV.21 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur $ZnCl_2$ -marc de café selon le modèle de Langmuir.

IV.10.2. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{IV.7})$$

Où :

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

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

K_f, n : des constantes de Freundlich ;

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{IV.8})$$

Nous avons donnés sur les figures suivantes la modélisation d'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich d'adsorption de méthyle orange sur H_3PO_4 -marc de café et ZnCl_2 -marc de café :

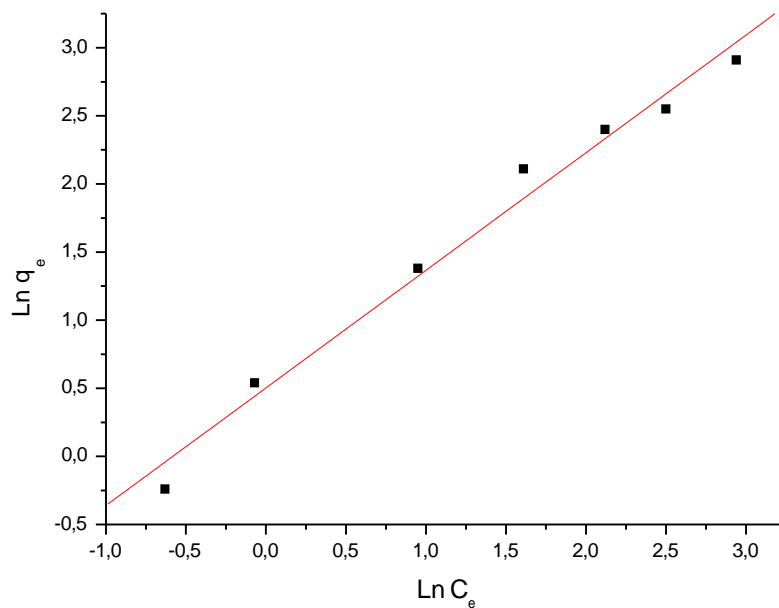


Figure IV.22 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur H_3PO_4 -marc de café selon le modèle de Freundlich.

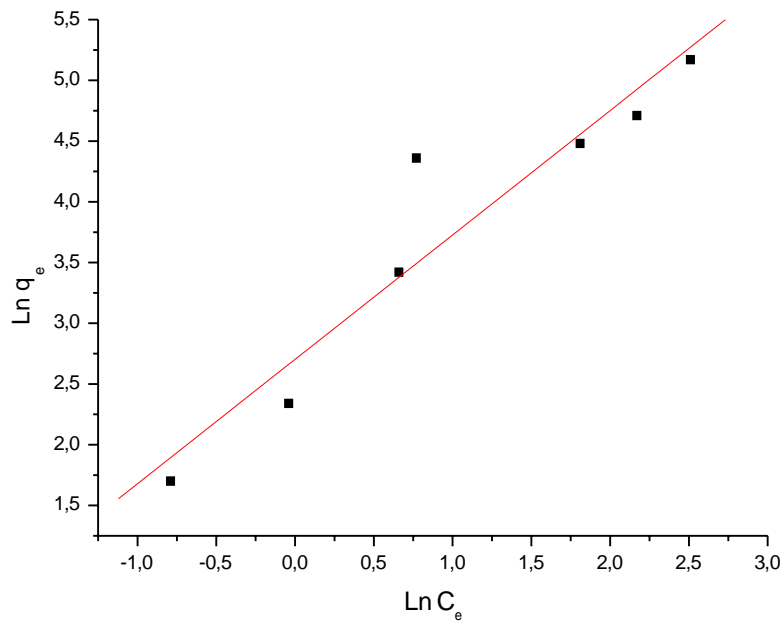


Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur $ZnCl_2$ -marc de café selon le modèle de Freundlich.

Les paramètres de l'équation de Langmuir et Freundlich obtenus pour les deux adsorbants sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau IV.2: Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.

	Langmuir				Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	R_L	K_L	R	$1/n_f$	K_F	R
MC- H_3PO_4	39.96	0.95 – 0.43	0.043	0.93	0.86	1.65	0.99
MC- $ZnCl_2$	9900.99	0.99 – 0.95	0.0015	0.03	0.99	14.92	0.95

D'après les résultats, la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) est nettement plus élevée pour l'activation avec le $ZnCl_2$ (9900.99 mg/g) par rapport à l'activation avec le H_3PO_4 (39.96 mg/g). Cela suggère que l'activation avec $ZnCl_2$ présente une meilleure performance en termes de capacité d'adsorption.

Le facteur de séparation comprise entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$) cela indique que l'adsorption est favorable pour le méthyle orange sur H_3PO_4 -marc de café et $ZnCl_2$ -marc de café selon le modèle de Langmuir.

Chapitre IV : Adsorption de méthyle orange sur marc de café activé

La valeur de $1/n$ pour le modèle de Freundlich comprise entre 0 et 1 ($0 < 1/n_f < 1$) indique une adsorption favorable pour le méthyle orange sur H_3PO_4 -marc de café et $ZnCl_2$ -marc de café selon le modèle de Freundlich.

La comparaison des coefficients de corrélation de la forme linéaire de deux modèle Langmuir et modèle de Freundlich indique clairement que le modèle Freundlich est meilleur pour les données d'équilibre d'adsorption expérimentales par rapport au modèle Langmuir.

Enfin, les résultats montrent que l'activation catalytique du café avec $ZnCl_2$ a une capacité d'adsorption et une affinité avec le colorant Orange Méthyle significativement plus élevées que l'activation chimique avec H_3PO_4 . Cela suggère que l'activation catalytique peut être une approche plus efficace pour l'adsorption des colorants, ouvrant de nouvelles possibilités pour le traitement des eaux contaminées.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

En conclusion, cette étude s'est concentrée sur l'adsorption du colorant Méthyle Orange en utilisant des déchets de café comme matériau adsorbant, avec une attention particulière portée à l'activation chimique et catalytique du café. Notre objectif était de déterminer quelle méthode d'activation était la plus efficace pour améliorer les performances d'adsorption.

À travers une revue bibliographique approfondie, nous avons identifié les défis liés à la pollution de l'eau par les colorants et l'importance de développer des méthodes de traitement avancées. L'adsorption s'est révélée être une approche prometteuse, et l'utilisation de déchets de café comme adsorbant présente des avantages potentiels en termes de valorisation des déchets.

Nous avons examiné les phénomènes d'adsorption, les facteurs influençant ce processus et les modèles utilisés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption. Cependant, notre étude s'est concentrée sur la comparaison de l'activation chimique et catalytique du café et son impact sur l'efficacité de l'adsorption.

D'après les résultats, la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) est nettement plus élevée pour l'activation avec le $ZnCl_2$ (9900.99 mg/g) par rapport à l'activation avec le H_3PO_4 (39.96 mg/g). Cela suggère que l'activation avec $ZnCl_2$ présente une meilleure performance en termes de capacité d'adsorption.

Le facteur de séparation comprise entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$) cela indique que l'adsorption est favorable pour le méthyle orange sur H_3PO_4 -marc de café et $ZnCl_2$ -marc de café selon le modèle de Langmuir.

La valeur de $1/n$ pour le modèle de Freundlich comprise entre 0 et 1 ($0 < 1/n_f < 1$) indique une adsorption favorable pour le méthyle orange sur H_3PO_4 -marc de café et $ZnCl_2$ -marc de café selon le modèle de Freundlich.

La comparaison des coefficients de corrélation de la forme linéaire de deux modèle Langmuir et modèle de Freundlich indique clairement que le modèle Freundlich est meilleur pour les données d'équilibre d'adsorption expérimentales par rapport au modèle Langmuir.

Ces résultats sont extrêmement encourageants car ils soulignent le potentiel de l'activation catalytique du café pour améliorer les performances d'adsorption et offrir des solutions plus efficaces pour le traitement des eaux contaminées par des colorants. Cela ouvre la voie à des applications pratiques qui pourraient contribuer à réduire la pollution de l'eau et à préserver l'environnement.

Cependant, il est important de souligner que des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les circonstances de l'activation catalytique du café, telles que la sélection appropriée du catalyseur, les paramètres de réaction et le temps de traitement. En outre, une évaluation plus approfondie de l'effet environnemental de cette approche est nécessaire pour garantir sa viabilité à long terme.

En conclusion, notre étude a démontré que l'activation catalytique du café était plus efficace que l'activation chimique pour améliorer les performances d'adsorption du colorant Méthyle Orange. Cela renforce l'idée que l'utilisation de déchets de café activés de manière catalytique peut être une approche prometteuse pour le traitement des eaux contaminées par des colorants, offrant à la fois des avantages environnementaux et économiques.

Ces résultats fournissent une base solide pour des recherches futures visant à explorer davantage le potentiel de l'activation catalytique du café et d'autres matériaux biosourcés pour des applications de traitement de l'eau plus durables et efficaces.

