



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة زيان عاشور - الجلفة

Université Ziane Achour – Djelfa

كلية علوم الطبيعة و الحياة

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

قسم العلوم الفلاحية و البيطرية

Département des Sciences Agronomiques et Vétérinaires

Projet de fin d'étude

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Spécialité : Agroalimentaire et Contrôle de Qualité

Thème

Valorisation des déchets et sous-produits de l'industrie agroalimentaire (marc de café) pour le traitement des eaux chargées en colorants (Vert de Malachite)

Présenté par:

SAKSEK Iman
SAIDI Sara

Soutenu le : 22 /10/19

Devant le jury composé de :

Président	Mr BOUTAIBA.S	Maitre de Conférences (A)	UNIV- DJELFA
Promoteur	Mr BAKHTI.M	Maitre Assistant (A)	UNIV- DJELFA
Co-Promoteur	Mr AMRAOIUI.A	Maitre Assistant (A)	UNIV- DJELFA
Examineur	Mr HACHLM	Maitre de Conférences (A)	UNIV- DJELFA
Examineur	Mr REBHIA.E	Maitre de Conférences (B)	UNIV- DJELFA

Année Universitaire 2018/2019

DEDICACE

J'ai le plaisir de dédier ce travail :

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

À mes Sœurs et frères : Najet, Messaouda, Nouredine , Azzeddine

À mes chères amies : Sara, Khayra, et Souad

A tout la famille.

À tous mes collègues.

Imane

Dédicace

En premier lieu, je dédie ce mémoire à mes chers parents qui m'ont soutenu durant toutes ces années d'étude, qui ont consacré toute leur vie pour ma réussite.

A toute ma famille, qui a toujours été présente et avec laquelle je partage tant de bonheur:

➤ *Mes sœurs : Saadia*

Sabrina

Aïcha et

Siham.

➤ *Mon grand père et sa femme Achoura.*

Et comme je le dédie à mes amies: Imane, Fadila, Amira, Rebeh, Saoud et tous mes collègues à l'université.

Et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Merci à tous.

Sara

Remerciements

*En premier lieu, Nous remercions **Dieu** tout puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.*

Nous tenons très sincèrement à remercier notre promoteur, Mr. M. BAKHTI enseignant à la faculté SNV à l'université Ziane Achour de Djelfa, sans ses encouragements et ses aides nous ne serions jamais arrivées à ce stade de notre formation. Il a toujours su nous faire confiance et nous apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que sur le plan moral.

Nous remercions évidemment le président Dr. BOUTAIBA S. d'avoir accepté de présider ce jury ainsi que les aimables membres Dr. HACH M., et Dr. REBHI A. E. d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

Nous souhaitons exprimer notre reconnaissance et nos remerciements à tout le personnel de la faculté SNV particulièrement ceux et celles du laboratoire: Omar, Aissa , Zineb, et Amina .

Nous n'oublions pas de présenter mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Dédicace	
Remerciements	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction	01

Partie Bibliographiques :

Chapitre I : LES COLORANTS

I .1. Introduction.....	03
I.2. Historique des colorants.....	03
I.3. Définition	03
I.4. Origine des colorants.....	03
I.5. Principaux groupes de colorants	04
I.5.1. Le chromophore	04
I.5.2.L'auxochrome	04
I.6. Classification des colorants.....	05
I.6.1. Colorants utilisés dans le textile.....	05
I.6.2. Colorants utilisés dans l'alimentation.....	06
I.7.Toxicité des colorants	07
I.8 Utilisation des colorants	07
I.9.Méthodes d'éliminations des colorants.....	08
I .10.Vert de Malachite.....	09

Chapitre II : L'adsorption

II.1. Introduction	11
II.2 Définition	11
II.2.1 Adsorption	11
II.2.2 Absorption	11
II.2.3 Sorption	12
II.3 Types d'adsorption	12
II.3.1 L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals	12
II.3.2 Adsorption chimique (chimisorption)	12
II.4 Mécanisme et cinétique d'adsorption	13
II.5. Cinétique d'adsorption	14
II.5 .1 Modèle du pseudo premier ordre	15
II.5 .2 Modèle du pseudo second ordre	15
II. 6. Concept d'isotherme d'adsorption	18
II.7. Classification des isothermes d'adsorption	18
II.8. Modèle des isothermes	19
II.8.1 Modèle de Freundlich	19
II.8.2 Isotherme de Langmuir	20
II.8.3 Modèle de BET	21
II.9. Paramètres Thermodynamiques	23
II.10. Facteurs affectant l'adsorption	24
II.10.1. Propriétés de l'adsorbat	24
II.10.2. Propriétés de l'adsorbant	24
II.10.3. Propriétés du milieu	24
II.11. Applications du phénomène d'adsorption	25
II.12. Marc de café	26
II.12.1. Classification botanique	28
II.12.2. Propriétés physiques du marc de café	29
II.12.3. Quelques utilisations du marc de café	29

Partie Expérimentale

Chapitre III : Matériel et Méthodes

III.1. Objectif	31
III.2. Liste des produits et réactifs utilisés	31
III.3. Matériels utilisés	31
III.3.1. Appareillage	31
III.3.2. Verrerie	32
III.3.3. Autres outils	32
III.4-Etapes de préparation de la biomasse adsorbante	32
III.5. Caractérisation physique de l'adsorbant	34
III.5.1.Granulométrie	34
III.5. 2. Humidité	34
III.5.3. Taux de cendres	34
III.5.4. Densité réelle	34
III.5.5. Densité apparente	35
III.5.6.Porosité	35
III.5.7.Volume poreux total	36
III.5.8.Porosité totale	37
III.5.9. Surface spécifique de l'adsorbant.....	37
III.5.10. Détermination de la surface spécifique par la méthode de SEARS	37
III.5.11.Conductivité électrique	38
III.6. Détermination du point de charge nulle de l'adsorbant	38
III.7. Évolution du pH de la solution aqueuse du Marc de café	38
III.8. Adsorption en batch du vert de malachite sur le marc de café.....	39
III.8.1. Préparation de la solution mère du vert de malachite	39
III.8.2. Spectre d'absorption en UV-visible	39
III.8. 3. Préparation des solutions standards pour la courbe d'étalonnage ...	39
III.9. Etude cinétique et isotherme d'adsorption	40
III.9.1. Etude cinétique en batch	41
III.10. Modélisation de la cinétique	41
III.11. Isotherme d'adsorption du vert de malachite sur le marc de café	41

III.12. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Biomasse sur le marc de café	42
III.13. Méthode d'adsorption en batch	43
III.13.1.1. Détermination du temps d'équilibre et effet de la concentration initiale du colorant	43
III.13.1.2 Influence de la masse de l'adsorbant	44
III.13.1.3 Effet du pH initial	44
III.13.2. Isotherme d'adsorption	45
III.14. Paramètres Thermodynamiques	45
III.15. Mode opératoire de l'infrarouge	47

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1. Caractérisation physique de l'adsorbant	51
IV.2. Évolution du pH de la solution aqueuse de la malachite green	52
IV.3. Évolution de la conductivité électrique de la solution aqueuse de la malachite green	52
IV.4. Détermination de la valeur du pH isoélectrique	53
IV.5. Courbe de balayage	55
IV.6. Application de la loi de Beer Lambert	55
IV.7. Détermination du temps d'équilibre et effet de la concentration initiale en colorant	56
IV.8. Étude cinétique en batch	57
IV.8.1. Effet du pH	57
IV.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption	59
IV.9.1. Application du modèle cinétique de pseudo premier ordre (P.P.O)	59
IV.9.2. Application du modèle de pseudo-seconde-ordre	62
IV.9.3. Effet de la teneur de l'adsorbant	65
IV.10. Isotherme d'adsorption	65
IV.11. Modélisation de l'adsorption du Malachite green	67
IV.11. 1. Modélisation de l'adsorption du Malachite green sur le marc de café à T=30°C	67
IV.11. 1. 1. Modèle de Langmuir	67
IV.11. 1. 2. Modèle de Freundlich	68
IV.11. 2. Modélisation de l'adsorption du Malachite green sur le marc de café T=40°C	68

IV.11. 2. 1. Application du modèle de Langmuir	68
IV.11. 2. 2. Application du modèle de Freundlich	69
IV.12. Paramètres Thermodynamiques	70
IV.13 .Résultats de l'analyse par FTIR	71
Conclusion générale	76

Références bibliographiques

Résumés

Liste des Tableaux

Partie bibliographique :

Chapitre I : LES COLORANTS

Tableau.I.01: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	5
Tableau.I.02: Procédés de traitement des effluents textiles	8
Tableau.I.03:Principales caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.....	9

Chapitre II : L'adsorption

Tableau II .01: Différences entre l'adsorption physique et chimique	13
Tableau II.02 : Modèles cinétique appliqués	17
Tableau II.03 : Modèles d'isotherme appliqué	17
Tableau II.04: Types d'isotherme de Langmuir en fonction de la valeur de R_L	24
Tableau II.05: Les principaux composés du marc de café.....	27
Tableau II.06: Applications potentiels du marc de café.....	30

Partie expérimentale :

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Tableau IV.01: Caractéristiques physiques du marc de café	51
Tableau IV.02: Caractéristiques physiques du marc de café pour un diamètre moyen de 200 μ m	51
Tableau IV.03: Quantité maximale en fonction de la concentration du MG	57
Tableau. IV.04 : Paramètres de la cinétique d'adsorption de la malachite green par le marc de café modélisée par des équations du pseudo-premier et	64

seconde ordre.....	
Tableau IV.05: Paramètres des différentes isothermes pour les deux températures étudiées	69
Tableau IV.06: Paramètres thermodynamiques en fonction de la température	70
Tableau IV.07 : Bandes infrarouges RTIF pour les spectres du MC avant et après adsorption.....	73
Tableau IV.08 : Comparaison avec d'autres études pour l'adsorption du vert de malachite sur différents adsorbants.....	75

Liste des figures

Partie bibliographique :

Chapitre II : L'adsorption

Figure II.01: Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	14
Figure II.02: Représentation des différentes isothermes d'adsorption.....	19
Figure II.03 : Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux.....	22
Figure II.04 : Applications potentielles du phénomène d'adsorption.....	26
Figure II.05 : Fleurs, fruits et graines de caféiers	28

Partie expérimentale :

Chapitre III : Matériel et méthodes

Figure III.01 : Etapes de préparation de la biomasse adsorbant	33
Figure III.02 : Solution mère du vert de malachite	39
Figure III.03 : Spectrophotomètre (UV-Visible).....	40
Figure III.04 : Diagramme des spectromètres et analyseurs dans l'infrarouge.....	48
Figure III.05 : Etapes de l'analyse infrarouge	49
Figure III.06 : Les différents étapes d'analyse par l'infra rouge.....	50

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Figure IV.01: Evolution du pH de la solution aqueuse du marc de café en fonction de temps	52
Figure IV.02: Évolution de la conductivité électrique d'une solution aqueuse de marc de café.....	53
Figure IV.03: Détermination du point de charge zéro (pH pzc) de la malachite.....	54

Figure IV.04 : Courbe de balayage de la malachite de green.....	55
Figure IV.05: Courbe d'étalonnage de la malachite green à $\lambda_{max} = 615 \text{ nm}$	55
Figure .IV.06: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de la malachite green (V=1L, pH = 5, T=28°C, m=1g, vitesse d'agitation 600 trs/min).....	56
Figure .IV.07: Effet du pH sur l'adsorption du sur le MC (masse de MC=0,3g ; V de solution colorant =100mL, vitesse d'agitation 600 trs/min, T =32°C°).....	57
Figure .IV.08: Rendement d'élimination en fonction du pH (masse de MC=0,3g ; V de solution colorant =100mL, vitesse d'agitation 600 trs/min, T =32°C°).....	58
Figure IV.09: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation de pseudo-premier-ordre CMG=5mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation = 600 trs/min, pH =5.....	59
Figure .IV.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation de pseudo-premier-ordre CMG=10mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation = 600 trs/min, pH =5.....	60
Figure IV.11: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation de pseudo-premier-ordre CMG=20mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation = 600 trs/min, pH =5.....	60
Figure IV.12: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation de pseudo-premier-ordre CMG=40mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation = 600 trs/min, pH =5.....	61
Figure. IV. 13: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-second-ordre CMG=5mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation=600 trs/min, pH=5.....	62
Figure. IV. 14: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-second-ordre CMG=10mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation=600 trs/min, pH=5.....	62
Figure. IV. 15: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-second-ordre CMG=20mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation=600 trs/min, pH=5.....	63
Figure. IV. 16: : Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-second-ordre CMG=40mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation=600 trs/min, pH=5.....	63
Figure. IV.17: Effet de la masse du MC sur l'adsorption de MG.....	65
Figure. IV.18 : Isotherme d'adsorption du la malachite green sur le marc de café (T=30°C, m=0. 3g, vitesse=600trs/min, V = 100mL).....	66
Figure. IV.19: Isotherme d'adsorption du la malachite green sur le marc de café (T=40°C, m=0. 3g, vitesse=600trs/min, V = 100mL).....	66
Figure IV.20: Application du modèle de Langmuir à (T=30°C, m=0.3g, vitesse=600trs/min, V = 100mL).....	67
Figure IV.21: Application du modèle de Freundlich (T=30°C m=0.3g, vitesse=600trs/min, V = 100mL).....	68
Figure IV.22: Application du modèle de Langmuir à (T=40°C, m=0.3g, vitesse=600trs/min, V = 100mL).....	68

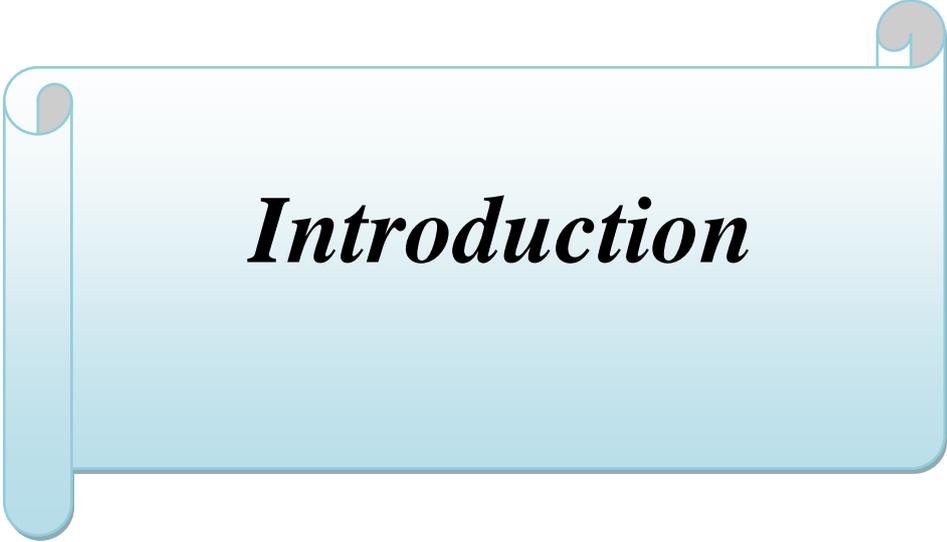
Figure IV.23: Application du modèle de Freundlich (T=40°C m=0.3g, vitesse=600trs/min, V = 100mL).....	69
Figure. IV.24 : Spectre FTIR pour les spectres du MC avant et après adsorption.....	72

Liste des abréviations

A	Absorbance
b	Constant de Langmuir (l/mg)
C_e	Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)
C_i	Concentration initiale de la solution du Malachite green (mg/L)
E_a	Energie d'activation (J.mol ⁻¹)
K₁	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min ⁻¹)
k₂	Constante de vitesse de pseudo-second ordre (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
k_d	Coefficient de distribution
K_F	Constante de Freundlich (mg.g ⁻¹)
K_L	Constante de Langmuir (L.mg ⁻¹)
MC	Marc de café
m	Masse de l'adsorbant (g)
n	Constante de Freundlich
P.P.O	Pseudo premier ordre
P.P.S	Pseudo second ordre

pH_f	pH final.
pH_i	pH initial
pH_{pzc}	pH de point de charge zéro.
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
Q_t	Quantité adsorbée à un temps t (mg.g ⁻¹)
Q_m	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
R	Constante des gaz parfaits (R= 8.31451J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R²	Coefficient de détermination
VM	Vert de Malachite
MG	Malachite Green
t	Temps (min)
Tps_{equi}	Temps d'équilibre (min)
T	Température en Kelvin (K)
UV	Ultra-violet

V	Volume de la solution (L).
ΔG°	Enthalpie Libre Standard, (kJ/mol)
ΔH°	Enthalpie Standard, (kJ/mol)
ΔS°	Entropie standard, (J/mol/K)
λ	Longueur d'onde
μ	Micro
IR	Infrarouge



Introduction

Introduction générale

Différents secteurs industriels (papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agricultures, produits pharmaceutiques, ainsi que dans les diagnostics médicales) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants synthétiques solubles ou pigmentaires pour colorer leurs produits (**Crini et Badot 2007**). Ces colorants peuvent ainsi se retrouver dans les eaux usées et contaminer la chaîne alimentaire.

On effect, il est connu que, malgré l'emploi de fixateurs, les colorants se fixent plus ou moins efficacement. Leur présence dans les eaux, même à l'état de traces, est hautement visible et indésirable et même toxique.

Or, les problèmes liés à la pollution chimique de l'eau sont devenus, non seulement un enjeu crucial pour l'ensemble de la population et les autorités publiques, mais également une priorité pour les industriels. Les règlements de plus en plus stricts obligent donc les industriels à traiter leurs effluents avant rejet. De plus, dans le cadre de la protection de l'environnement et du développement durable et de la gestion améliorée de l'eau, la réutilisation des eaux traitées est un aspect qui commence à être de plus en plus pris en compte par les industriels *Ibid.*

Plusieurs approches de traitements des eaux polluées par les colorants ont été utilisées pour réduire l'effet négatif des effluents rejetés. Les procédés classiques tels que les méthodes physico-chimiques donnent des résultats en déca, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques qui sont difficilement biodégradables (**DALI-YOUCHEF et al.2006**).

La technique d'adsorption est parmi les méthodes les plus utilisées et faciles à mettre en œuvre ; c'est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques (**BENALI ,2013**).

La tendance actuelle est orientée vers la recherche de la valorisation des sous-produits et déchets des industries en générale et de l'agroalimentaire en particulier. Ces matières sont de plus en plus utilisées pour récupérer et éliminer des polluants présents dans les effluents industriels. Le marc de café est un candidat idéal pour être utilisé comme adsorbant naturelle, car il est disponible et en grande quantité.

Introduction générale

Dans ce présent travail de fin d'études, nous nous sommes intéressés à la l'étude d'un adsorbant à base d'un déchet agroalimentaire : le marc de café et de tester son interaction avec un colorant cationique : le vert de malachite par le phénomène d'adsorption.

Le vert de malachite est un colorant cationique possédant de nombreuses applications en biologie et en industrie ;

Ce mémoire s'articule autour de deux parties : une partie bibliographique et une partie expérimentale.

La synthèse bibliographique se subdivise deux chapitres :

- **Chapitre I** : Consacré à une étude bibliographique sommaire sur la pollution des eaux par les colorants.
- **Chapitre II** : Un aperçu bref sur le phénomène d'adsorption.

Une partie expérimentale qui englobe deux chapitres :

- **Chapitre I** : Dédié aux matériels et les méthodes utilisées aux cours des essais expérimentaux.
- **Chapitre II** : Contient les résultats obtenus et leur discussion.

Enfin, nous terminerons ce document par une conclusion générale où nous rappellerons les différents résultats obtenus ; ainsi que des recommandations.



Chapitre I
Les colorants

I.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types de colorants appartenant au domaine de l'alimentation et du textile. Nous exposerons également les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y rapportent.

I.2. Historique des colorants

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique) (KYZAS *et al.* 2013 ; RANGABHA SHIYAM *et al.* 2013; GUESMIA, 2015).

I.3. Définition

La pollution est définie comme étant l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore terrestre et aquatique, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux (JORA ,2003).

I.4. Origine des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines (LEMONNIER, 2002) :

I.4.1. Origine naturelle

- a) Végétale : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,...
- b) Animale : cochenille, kernès, pourpre,...
- c) Minérale : oxyde de fer, bleu de prusse, graphite,...

I.4.2. Origine Synthétique

Obtenus par des synthèses chimiques (MANFRED *et* MOLL ,1998). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels (GRIFFITHS, 1984).

I.5. Principaux groupes de colorants

Les colorants sont constitués de deux principaux groupes de composés; les Chromophores qui déterminent la couleur du colorant et les auxochromes qui déterminent l'intensité de la couleur (WAN NGAH *et al.* 2011; PANIĆ *et al.* 2013).

I.5.1. Le chromophore

"Chroma" signifie la couleur et "phore" signifie porteur (KYZAS *et al.* 2013); désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible (de 380 à 750 nm). Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques.

Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées (DE REGUARDATI *et* BARTHE ,2012).

I.5.2. L'auxochrome

"Auxo" signifie augmenter (KYZAS *et al.*, 2013); est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption.

De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer (tel que -COOH, -SO₃H...) la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux (DE REGUARDATI *et* BARTHE ,2012 ; KYZAS *et al.*, 2013).

Tableau.I.01 Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (BEN MANSOUR *et al*, 2011).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (=C=O)	Amine tertiaire(-NR ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) N	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.6. Classification des colorants

D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application (alimentaire, textile) (BAGHRICHE, 2005)

I.6.1- Colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement:

✓ Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (ERRAIS, 2011).

✓ Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles (FERNANDES *et al*. 1991).

✓ Les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes *Ibid*.

✓ **Les colorants directs ou substantifs**

Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes (**LEMONNIER, 2002**). Malheureusement, ces colorants ne sont pas toujours très solidement fixés sur le coton, pour résoudre ce problème, un traitement de solidification est nécessaire. Comme exemples, nous pouvons citer le rouge janus et l'orangé II.

✓ **Les colorants azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (**BEN MANSOUR 2011**)

✓ **Les colorants pigmentaires**

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. À la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliqués sur leur surface. La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple : une résine synthétique. Ces pigments peuvent également être dispersés au sein de la masse filable (par exemple un collodion d'acétate). La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre, est particulièrement solide. Le rouge permanent R est un exemple de tels colorants (**LEVISALLES, 1974**).

I.6.2. Colorants utilisés dans l'alimentation

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classifier. Ainsi depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est venue ensuite celle de Shültz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils portent les numéros de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199). (**BAGHRICHE, 2005**)

Cependant cette classification ne tient pas compte que des colorants utilisés actuellement ont depuis peu de temps. Leur utilisation touche les domaines tels que :

- la confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- la liqueur telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....
- la pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- la siroperie et la limonaderie.
- la fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune) *Ibid.*

I.7.Toxicité des colorants

Beaucoup d'études (**ANLIKER, 1979; CHUNG, 1981**), ont montré les effets toxiques et/ou cancérigènes des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, halogènes, cyanurés, sels de barium et de plomb.

Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer (**ZOLLINGER, 1991**).

I.8 Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorants alimentaires (industrie agroalimentaire) ;
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramique (industrie du bâtiment)
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- Carburants et huiles (industrie automobile etc....) ;
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc (**BELEGALD,1987**).

I.9.Méthodes d'éliminations des colorants

Il existe plusieurs techniques de traitement des eaux chargées en colorants ; chaque méthode a ces avantages et ses limites, le tableau suivant résume les techniques les plus utilisées.

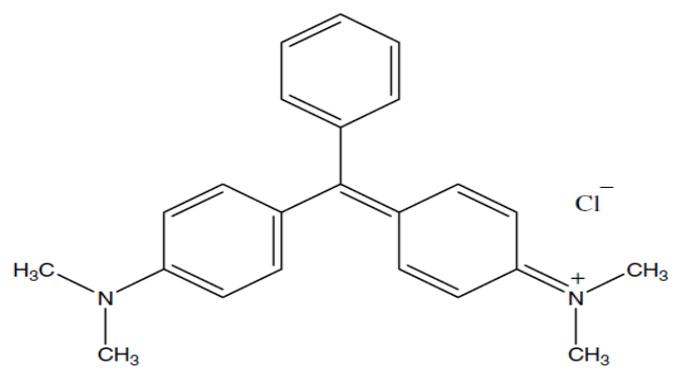
Tableau. I.02 Procédés de traitement des effluents textiles (**ROBINSON et COLL, 2001 et POKREL VIRARAGHAVAN ,2004**)

Méthode	Avantages	Inconvénients
Coagulation-flocculation	Simple,économiquement faisable.	Production d'une quantité de boues importante.
Biodégradation	Traitement acceptable et économique.	Procédé long et nécessite une maintenance rigoureuse.
Adsorption sur charbon actif	Grande capacité d'adsorption.	Inefficaces pour les colorants dispersés, couteux
Séparation membranaire	Produit un effluent de haute qualité.	Nécessite de fortes pressions, ne traite pas de grands volumes, procédé couteux.
Résines échangeuses d'ions	Sont régénérées.	Inefficace pour les colorants dispersés, procédé couteux.
Oxydation	Procédé rapide et efficace.	Nécessite des produits chimiques et beaucoup d'énergies.
Procédé d'oxydation avancée	ne produit pas de boues,ne consomme pas de produits chimiques.	Non économique
Adsorbants naturels	économiques et sélectifs, la régénération n'est pas nécessaire.	les performances dépendent des facteurs extérieurs.

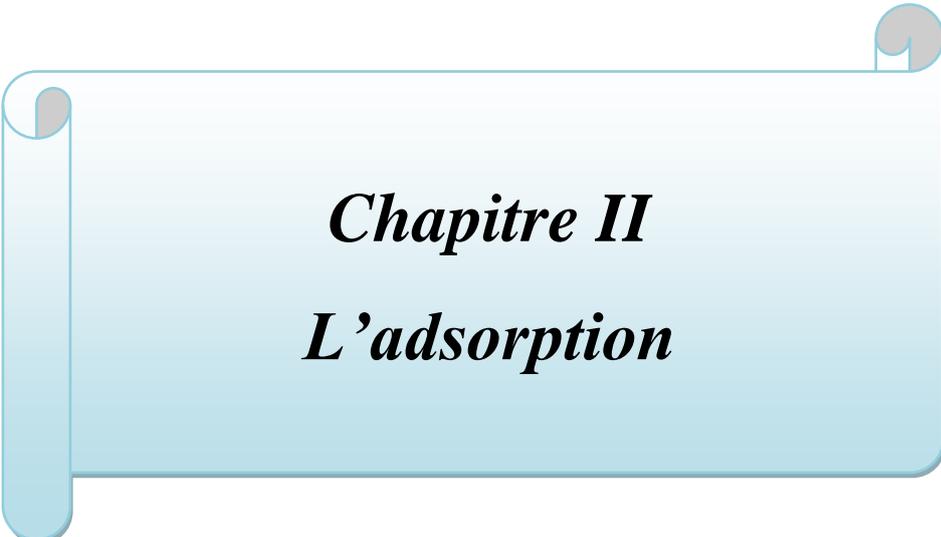
I.10. Vert de Malachite

Le tableau suivant résume quelques propriétés du vert de malachite.

Tableau.I.03 Principales caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite (SABNIS, 2010)

Nom	Vert de malachite
Famille	Basique (cationique)
Classe	Triphénylméthane
Formule brute chimique	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Appellation chimique	Thiazolo[4,5-b]pyridinium, 2,20[1,3-propanediylbis[(diméthyliminio)-3,1-propanediyl-1 (4H)-quinolinyl-4-ylideneméthylidyne]]bis[6-bromo-4méthyl]-, tetraiodide
Structure chimique	
Masse molaire g/mol	364.91
Solubilité	Très soluble dans l'eau; soluble dans l'éthanol, méthanol, alcool amylique
Apparence	Cristaux verts à éclats métalliques
T° de fusion	112–114 °C
λ_{max}	615 nm
Applications biologiques	Formulation antiseptique; détection des acides nucléiques; diagnostic précoce de la tuberculose; identification des gènes de mammifères; traitement des cancers, des maladies des champignons, tuberculose pulmonaire; dispositif médical.

Applications industrielles	filtres de couleur; dispositifs émettant de la lumière; affichages à cristaux liquides; enregistrement optique matériaux; photorésistants; les encres; marqueurs; toners; circuit imprimé; matériel photographique; des adhésifs; textiles
Sécurité / Toxicité	Toxicité aiguë; Toxicité chronique; cancérogénicité; cytotoxicité; génotoxicité; toxicité mitochondriale; mutagénicité; dommages des acides nucléique



Chapitre II
L'adsorption

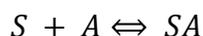
II.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physicochimique de surface, très utilisée dans l'industrie et dans la recherche ; elle est caractérisée par deux aspects : la cinétique et l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène est conditionné par les caractéristiques du milieu, ainsi que les propriétés du soluté appelé adsorbat, et de la surface de l'adsorbant. L'adsorption se trouve dans de nombreuses applications et utilisations (CRINI *et al.* 2019).

II.2. Définition

II.2.1. Adsorption

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques (RAMADE, 2000). La nature de la surface adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbants dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbants selon la réaction suivante :



L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,
- Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution (NOROOZI *et al.* 2007).

II.2.2. Absorption

L'absorption est un phénomène ou processus physique et chimique dans le quel des atomes, molécules ou ions pénètrent dans une phase fluide, gaz ou liquide mais parfois aussi solide. Ce phénomène est différent de l'adsorption où les molécules adsorbées restent en surface (MCNAUGHT et WILKINSON, 1997).

II.2.3. Sorption

Le terme sorption est communément employé pour désigner le partage sol/eau des solutés qui résulte de différents processus tels que l'adsorption (en surface), l'absorption (plus en profondeur), voir un partage physique du soluté entre les deux phases (TEMIME-ROUSSEL, 2002).

La sorption est la combinaison de ces deux phénomènes (adsorption, absorption) qui peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (TEMIME-ROUSSEL, 2002).

II.3.Types d'adsorption :

La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

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

II.3.1. L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilojoules par mole (KAUSTUBHA *et al.* 2005). Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température (ARRIS-CHEBIRA, 2008).

II.3.2.Adsorption chimique (chimisorption)

Ou consiste en une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ.mol^{-1} et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de fortes liaisons entre adsorbat et adsorbant (covalent par exemple). La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie

d'activation (NEVSKAIA et GUERRERO-RUIZ, 2001). Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat (MAIZA, 2009).

Le tableau suivant résume quelques différences entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau II .01 Différences entre l'adsorption physique et chimique (OS'CIK, 1982; RUTHVEN, 1984; CHITOUR, 1992)

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	20 à 100 kcal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique (ionique)
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de monocouche	Formation de multicouche
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Distance à l'équilibre	04 à 6 Å	< 3 Å
Ordre de grandeur de l'énergie d'activation	Rarement supérieure à quelques calories par mol	Supérieure à 20 kcal/mol

II.4.Mécanisme et cinétique d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure N°02) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

4- Adsorption proprement dite (AYRAL ,2009).

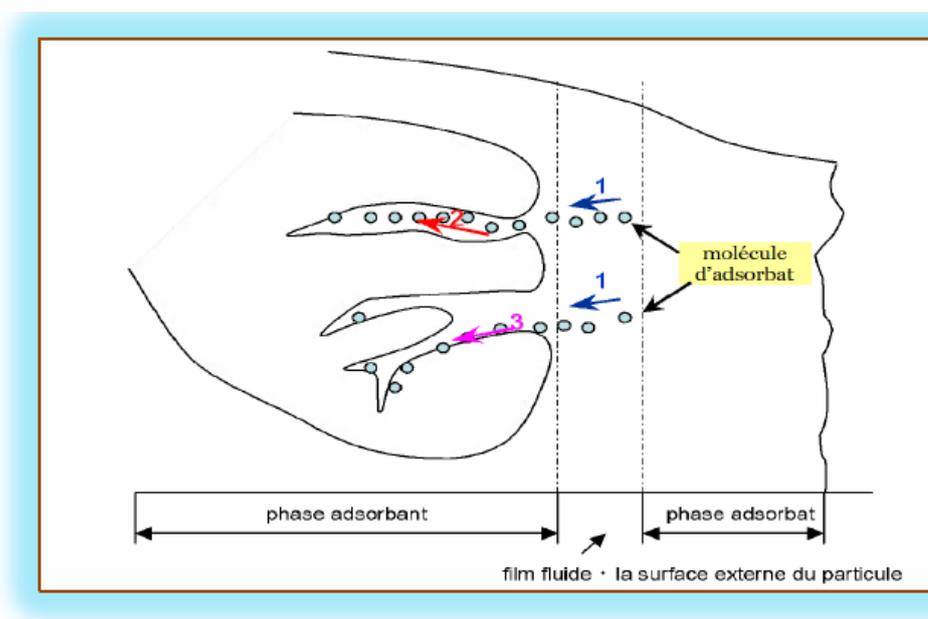


Figure II.01 Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain (AYRAL ,2009).

II.5. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus donne des informations sur les mécanismes d'adsorption et sur le mode transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques. Nous présentons ci- dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide (GÜRSES, 2006).

II.5 .1. Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre est exprimé comme suit (LAGERGREN et SVENSKA, 1898) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (II.1)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités du colorant (mg/g) adsorbées sur la biomasse à l'équilibre et à l'instant t . k_1 est la constante de vitesse (min^{-1}). En intégrant et en appliquant les conditions initiales (à $t = 0$, $q_t = 0$ et à $t = t_e$, $q_t = q_e$) on obtient l'équation suivante : (DOTTO *et al.* 2017).

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \dots \dots \dots (II.2)$$

Qui peut être réécrite sous la forme : (DOTTO *et al.* 2017).

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \dots \dots \dots (II.3)$$

L'équation (1) prend la forme linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (II.4)$$

k_1 et q_e sont obtenues en représentant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

II.5 .2. Modèle du pseudo second ordre

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo- second-ordre exprimé comme suit (GÜRSES *et al.* 2006 ; ÖNAL *et al.* 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (II.5)$$

k_2 est la constante de vitesse du pseudo-second-ordre($\text{g. mg}^{-1} . \text{min}^{-1}$). En intégrant et appliquant les conditions (à $t = 0$, $q_t = 0$ et à $t = t_e$, $q_t = q_e$) on obtient la relation suivante : (DOTTO *et al.* 2017).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \dots \dots \dots (II.6)$$

Qui peut être réécrite sous la forme :

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} = \frac{t}{\left(\frac{1}{h_o}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \dots \dots \dots (II.7)$$

Et $h_o = k_2 q_e^2$

Avec h_o (mg/(g min)) la vitesse initiale d'adsorption. (DOTTO *et al.* 2017).

L'équation (3) prend la forme linéaire suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (II.8)$$

q_e et k_2 sont obtenues en représentant t/q_t en fonction de t .

Tableau II.02 : Modèles cinétique appliqués

Modèle	Equation	Forme linéaire	Graphe	Paramètres (constantes)	Référence
Pseudo-premier ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t) \text{ vs } t$	(q_e, k_1)	Lagergren et Svenska (1898)
Pseudo-second ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t$ $h = k_2 q_e^2$	$\frac{t}{q_t} \text{ vs } t$	(q_e, k_2)	Blanchard et al (1984) Ho et McKay (1998)

Tableau II.03 : Modèles d'isotherme Appliqués

Modèle d'isotherme	Equation	Forme linéaire	Graphe	Paramètres (constantes)	Référence
Freundlich	$q_e = k_f (c_e)^{1/n}$	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e$	$\ln q_e \text{ vs } \ln c_e$	(k_f, n)	(Freundlich 1906)
Langmuir	$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e}$	$\frac{c_e}{q_m} = \frac{1}{q_m} b + \frac{c_e}{q_m}$	$\frac{c_e}{q_e} \text{ vs } c_e$	(q_m, b)	(Langmuir 1918)

II. 6. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, les quelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (BELLIR, 2002 ; SLEJKO et DEKKER, 1985). Elles permettent essentiellement :

- ✓ de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✓ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux (BELLIR, 2002).

II.7. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes :

- **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;
- **Les isothermes de type L (dite Langmuir)** : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;
- **Les isothermes de type H (haute affinité)** : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté ;
- **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant (MAIZA ,2009 ; BOIVIN, 2003).

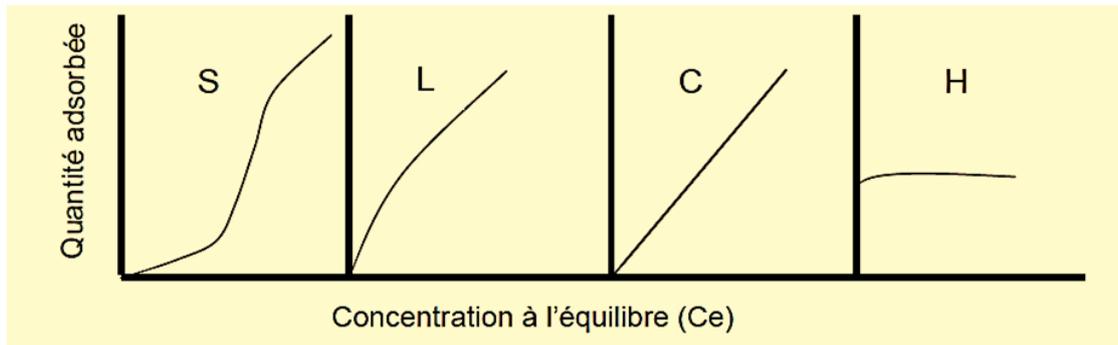


Figure II.02: Représentation des différentes isothermes d'adsorption (d'après GILES *et al*, 1960)

II.8. Modèles des isothermes

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide (C_e) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques (CARDOT, 1999).

II.8.1. Modèle de Freundlich

FREUNDLICH (1906). Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption.

La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique.

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(II.9)$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de d'adsorption à l'équilibre.

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c.-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de d'adsorption.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (II.10)$$

Où K_f (l.kg-1) et n (sans dimension) des constantes expérimentales.

Le graphe décrivant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite de pente n , dont

L'ordonnée à l'origine est $\ln K_F$.

II.8.2. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes : (**WEBER et al**, 1991).

- ❖ L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- ❖ L'adsorption se produit en monocouche ;
- ❖ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- ❖ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- ❖ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante (**DEMIRBAS et al**, 2009) :

$$q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \dots \dots \dots (II.11)$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbât à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

$a = q_m$: Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide) ;

b : Coefficient d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système (adsorbant-adsorbat) ;

$1/b = K_L$: Constante d'équilibre de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

La linéarisation de l'équation (II.8) conduit à l'équation suivante : (**DEMIRBAS et al**. 2009).

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_1} + \frac{1}{q_m} c_e \dots \dots \dots (II.12)$$

Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculés graphiquement. Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur constant (adimensionnel) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L C_0)} \dots \dots \dots (II.13)$$

Tableau .II.04 : Types d'isotherme de Langmuir en fonction de la valeur de R_L *Ibid*

R_L	Type d'isotherme
>1	Non favorable
$= 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$= 0$	Irréversible

Avec :

C_0 : Concentration initiale du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

II.8.3. Modèle de BET

Les modèles mentionnés précédemment décrivent uniquement les isothermes d'adsorption de type I. Les isothermes d'adsorption de type II et III peuvent être décrites par une théorie proposée par Brunauer, Emmett et Teller (**BRUNAUER *et al.*** , 1938), basée sur une adsorption en multicouche où chacune des couches obéit à la théorie de Langmuir.

L'isotherme BET était destiné à la généralisation du modèle monocouche localisé idéal (c'est-à-dire de Langmuir) pour tenir compte de l'adsorption multicouche (Brunauer et al.1938).

L'hypothèse de base dans la dérivation du modèle est que chaque molécule dans la première couche adsorbée sert de site pour l'adsorption de la deuxième couche et ainsi de suite (MAURYA1 *et al.* , 2010).

L'équation BET est présentée comme suite :

$$Q_e = \frac{bC_e Q_m}{(C_s - C_e)[1 + (b - 1) C_e / C_s]} \dots \dots \dots (II.14)$$

Où C_s = solubilité du soluté dans l'eau à une température spécifique (mg / L). Contrairement au modèle de Langmuir ou de Freundlich, le modèle BET n'a pas de capacité totale puisque, dès que C_e approche C_s , Q_e tend asymptotiquement vers l'infini (MAURYA1 *et al.* , 2010).

L'équation ci-dessus peut être réorganisée pour faciliter son application aux données expérimentales, donnant la forme linéaire:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \left(\frac{b - 1}{bQ_m}\right) \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \dots \dots \dots (II.15)$$

Le modèle de BET est utile pour décrire les systèmes gaz adsorbant avec condensation capillaire dans les pores dont la distribution des tailles conduit généralement à des isothermes d'adsorption de type II ou III.

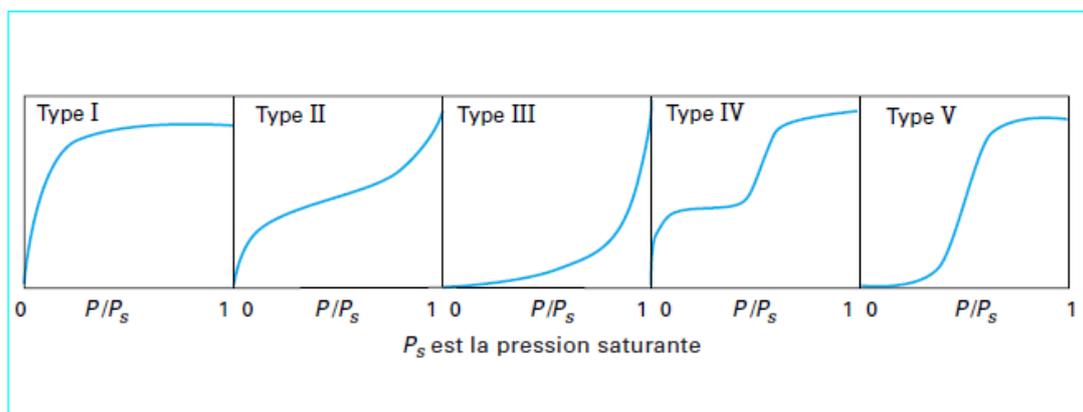


Figure II.03– Classifications des isothermes d’adsorption observées pour les systèmes d’adsorption gazeux (SUN ET MEUNIER,2003)

II.9. Paramètres Thermodynamiques

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (II.16)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \dots\dots\dots (II.17)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \dots\dots\dots (II.18)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots\dots\dots (II.19)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (II.20)$$

$$K = b \times 55.5$$

$$\Delta S^\circ = - \frac{(\Delta G^\circ - \Delta H^\circ)}{T} \dots\dots\dots (II.21)$$

Avec la valeur 55.5 qui correspond à la concentration molaire de l'eau (solvant) avec comme unité mol/L.

La valeur négative de ΔH° indique que le processus est exothermique, et la valeur négative de ΔG° indique un processus spontané. La valeur positive de ΔS° indique une affinité de l'adsorbant (marc de café) au colorant (Malachite green) (BHATNAGAR et MINOCHA, 2010).

ΔG° : Enthalpie libre standard, (kJ/mol)

ΔH° : Enthalpie standard, (kJ/mol)

ΔS° : Entropie standard, (J/mol/K)

T : Température, K

R : Constante des gaz parfaits

K : Constante d'équilibre.

b : Constante de Langmuir

La variation d'entropie ΔS° est une mesure du désordre.

II.10. Facteurs affectant l'adsorption

Les facteurs importants qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que les conditions de l'adsorption (LAJOIE, 1999).

II.10.1. Propriétés de l'adsorbat

Le taux d'adsorption augmente lorsque :

- ❖ La solubilité diminue
- ❖ La polarité diminue
- ❖ La concentration de l'adsorbat augmente
- ❖ Le diamètre des particules augmente (à moins que leur taille ne les empêche de pénétrer dans les pores de l'adsorbant)
- ❖ L'ionisation ou la dissociation diminue
- ❖ La longueur d'une macromolécule linéaire augmente (ce qui provoque une diminution de la solubilité)
- ❖ La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

II.10.2. Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

- ❖ La surface spécifique
- ❖ La distribution des tailles de pore
- ❖ La nature physico-chimique de la surface
- ❖ Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique), car les liaisons avec l'eau y sont au minimum.

II.10.3. Propriétés du milieu (PARK *et al.*, 2010)

Les caractéristiques de la solution (milieu réactionnel) comme le pH, la température... ont une influence notable sur le phénomène d'adsorption.

❖ pH

Une augmentation du pH améliore l'élimination des métaux cationiques ou des colorants basiques, mais réduit celle des métaux anioniques ou des colorants acides

❖ Température

Une élévation de la valeur de la température améliore généralement l'élimination du polluant adsorbant en augmentant l'activité de surface et l'énergie cinétique de l'adsorbat, mais peut endommager la structure physique de l'adsorbant.

❖ **Force ionique**

Une force ionique forte réduit l'élimination du polluant adsorbant en entrant en compétition avec l'adsorbat pour les sites de fixation de l'adsorbant

❖ **Vitesse d'agitation**

Une vitesse d'agitation élevée améliore la vitesse d'élimination du polluant adsorbant en minimisant sa résistance au transfert de masse, mais peut endommager la structure physique de l'adsorbant (**PARK *et al.*, 2010**).

II.11. Applications du phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se trouve dans de nombreuses applications et utilisations ; le tableau suivant résume quelques applications du phénomène d'adsorption :

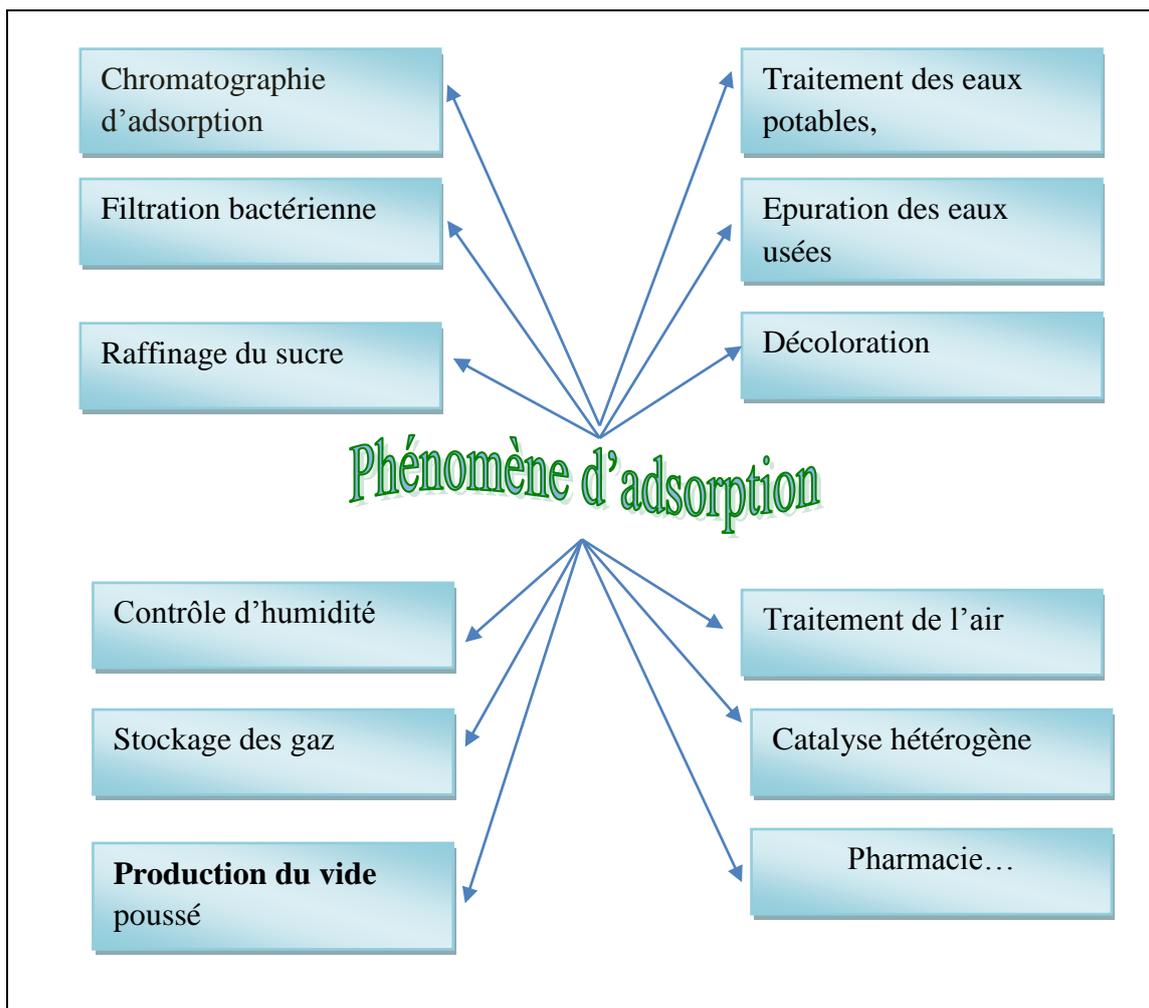


Figure II.04 : Applications potentielles du phénomène d'adsorption (BROWSKI,2001), (SUN *et al.*.2005).(KOLLER.2009).(CRINI *et al.*.2019) .

II.12. Marc de café

Le café, cultivé dans environ 80 pays, est l'un des produits les plus populaires au monde après le pétrole. La production mondiale de café vert a augmenté de près de 17%, probablement en raison de l'augmentation du rendement. Plusieurs résidus sont obtenus lors de la transformation du café. L'énorme quantité de résidus générée annuellement dans la production de café soluble nécessite un plan de gestion des déchets conforme aux réglementations nationales en vigueur. **(Site 01).**

Parmi les matières organiques générées par l'industrie agroalimentaires se retrouve le marc de café. En effet, le café est un produit très consommé en Algérie et tout particulièrement au niveau de la région de Djelfa, que ce soit chez les particuliers ou dans les établissements.

L'importation du café par l'Algérie en 2017/2018 est d'après le conseil international du café est de 2254 milliers de sacs de 60 kg. (**Site 01**)

De nombreuses études ont été réalisées sur le marc de café et son potentielle de mise en valeur, notamment pour la création d'énergie verte (biodiesel) (**KONDAMUDI *et al.* 2008**). D'autres relatent les propriétés chimiques du marc de café (**CRUZ *et al.* 2012**).

La composition du marc de café est essentiellement faite de polysaccharides, de lipides, de protéines, de poly phénols et de minéraux (**ZAMORA *et al.* 2015**).

Le tableau 05 présente la proportion des principaux composés retrouvés dans le marc de café.

**Tableau II.05 : Les principaux composés du marc de café
(LIMOUSY *et al.* 2013 : MUSATTO *et al.* 2011 : MANTELL,**

Éléments	Quantités
Glucides	45,30%
Lipides	9,3-16,2 %
Protéines	14%
Minéraux	6800 mg/kg de matière sèche
Poly phénols	13-18 mg acide gallique éq.

Le marc de café est composé de 12,4% de cellulose, 39,1% d'hémicellulose (3,6% d'arabinose, 19,07% de mannose, 16,43% de galactose), 23,9% de lignine, 2,29% de matières grasses, 17,44% de protéines et 60,46% de fibres alimentaires totales.

Cela en fait des sources intéressantes de matières premières pour différentes applications. Les différences dans la composition chimique du SCG présentées dans plusieurs travaux scientifiques reflètent probablement la variété des grains et des procédés utilisés dans la torréfaction et l'extraction (**CAMPOS-VEGA *et al.* 2015**).

II.12.1. Classification botanique

Le café est une culture de plantation importante appartenant à la famille Rubiaceae, sous famille Cinchonoideae et tribu Coffeae. Les membres de Rubiaceae sont en grande partie tropicaux ou subtropicaux, comprenant près de 400 genres et 4805000 espèces. Botaniquement, le café appartient au genre *Coffea* de la famille Rubiaceae. Le sous-genre *Coffea* comprendrait plus de 80 espèces, prévalent en Afrique et à Madagascar. Le café est une plante vivace et à feuilles persistantes dans la nature. Il a une tige verticale proéminente avec le système de racine peu profond, les racines nourricières du café arabica pénètrent relativement plus profond dans le sol tandis que robusta a des racines nourricières concentrées très près de la surface du sol (MURTHY et NAIDU, 2012).

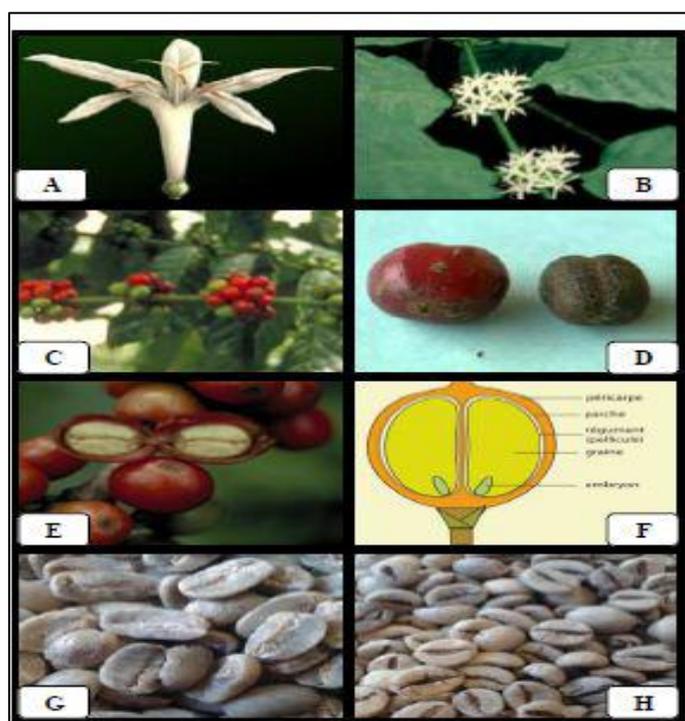


Figure II.05 : Fleurs, fruits et graines de **caféiers** (Site 02).

A : Fleur de *Coffea arabica* L.

B : Glomérules de fleurs de *Coffea arabica* L. (B) (Site 02).

C : Cerises de caféier à différents stades de maturation,

D : Cerise de caféier fraîche (à gauche) et cerise séchée ou café coque (à droite).

E : Glomérules de cerises de caféiers avec cerise ouverte montrant les 2 fèves enveloppées par le péricarpe et la parche

F : Schéma d'une coupe longitudinale d'une cerise de caféier

G : Fèves ou grains de café Arabica

H : Fèves ou grains de café Robusta (**Site 02**).

II.12.2. Propriétés physiques du marc de café

Le marc de café possède un haut taux d'humidité variant entre 55 et 80 % (**CRUZ et al., 2015**). Plus l'humidité est grande plus la croissance microbienne est favorisée, donc des stratégies de conservations optimales sont nécessaire afin de récupérer une matière de qualité.

Ces stratégies peuvent représenter des coûts économiques supplémentaires pour le transport (**CARASSOU., 2015**).

En ce qui concerne la morphologie des grains de marc de café (figure06) un grain de marc de café issu des commerces et prise par microscopie électronique à balayage.

II.12.3. Quelques utilisations du marc de café

De multiples voies de valorisation et d'utilisations sont possibles avec le marc de café. Parmi celles-ci se retrouvent les productions d'éthanol, de biodiesel, de combustibles pour les fours industriels et de granules de combustion pour les fours résidentiels. Le marc de café peut aussi être utilisé comme substrat pour la culture de micro-organismes, comme compost, peut être utilisé dans l'industrie alimentaire, dans la production de biomatériaux, dans la production de charbon actif, dans le traitement des eaux usées des industries et de l'eau potable, etc.

Le tableau suivant résume les différentes applications potentielles du marc de café.

Tableau .II.06: Applications potentiels du marc de café (FIGUEROA *et al.*, 2016).

Applications potentiels du marc de café	
Domaine	Application (s)
Alimentaire	Sources de composés bioactives : <i>composés phénoliques, acides quiniques, fibres alimentaires, antioxydants, triglycérides</i>
Environnement	Biosorbants naturels pour l'élimination des métaux lourds, colorants...
Industriel	Enzymes - xylanase dans la fermentation à l'état solide, la Beta-glucosidase
Energie	Bioénergie. pyrolyse et gazéification de résidus de biomasse - production de charbon, de goudron et de gaz, biogaz, bio-huile, Production de bioéthanol par des souches de levure
Agriculture	Compostage / Engrais
Synthèse chimique	Biosynthèse de <i>polyhydroxyalcanoates</i>
Chimie industrielle	Polymères Composites
Cosmétique	Formulations cosmétiques
Construction	Matériaux de construction



Chapitre III
Matériel et méthodes

III.1. Objectif

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élimination d'un colorant cationique, le vert de malachite par un déchet naturel, marc de café sans traitement. L'approche utilisée a été la détermination de la cinétique et l'équilibre d'adsorption en système batch ; sous différents paramètres expérimentaux ; dans le but de déterminer les conditions optimales d'une part et d'autre part l'application de quelques modèles pour la cinétique et l'isotherme pour le système Marc de café -Vert de malachite.

III.2. Liste des produits et réactifs utilisés

Les produits utilisés pour nos différentes manipulations sont :

- Vert de malachite $C_{23}H_{25}ClN_2$, (BIOCHEM)
- Hydroxyde de sodium NaOH de marque BIOCHEM
- Acide chlorhydrique HCl à 36.5-38 % de marque SIGMA-ALDRICH.
- Méthanol CH_3OH à 96% de marque SIGMA-ALDRICH.
- Chlorure de sodium NaCl de marque SIGMA-ALDRICH.

III.3. Matériels utilisés

III.3.1. Appareillage

Les appareils utilisés lors de diverses manipulations sont les suivants:

- ❖ Cinq tamis : de 50 μm , 125 μm et 200 μm et de 500 μm > 500 μm de diamètre.
- ❖ Balance analytique de marque. SCALTEC SBA 33.
- ❖ Un agitateur thermique à vitesse d'agitation réglable de marque VARIOMAG MULTIPOINT.
- ❖ Agitateur de marque HEIDOLPH.
- ❖ Une étuve de marque MEMMRT.
- ❖ Four de marque HIGH THERM.
- ❖ Un pH mètre de marque HANNA HI 2211 pH/ORP Mètre.
- ❖ Un spectrophotomètre (UV-Visible) [BECKMAN].
- ❖ Spectroscopie d'infrarouge de marque SHIMADZU IR d'Affinity-1;
- ❖ Centrifugeuse EBA20.
- ❖ Conductivimètre (HANNA).
- ❖ Pastilleuse.

- ❖ Broyeur.
- ❖ Mortier en Agate.
- ❖ Des tubes.
- ❖ Flacons.

III.3.2. Verrerie

- ❖ Pipette graduée de 1 et 10 ml.
- ❖ Des béchers de 250 et 1000 ml.
- ❖ Des fioles de 10, 25, 50, 100 et 1000 ml
- ❖ Des éprouvettes de 10 ml.

III.3.3. Autres outils

- ❖ Dessiccateur.
- ❖ Papiers filtres.
- ❖ Creuset en porcelaine.
- ❖ Barreaux magnétiques.
- ❖ Flacons.
- ❖ Seringues.
- ❖ Spatules.
- ❖ Portoir.

III.4-Etapes de préparation de la biomasse adsorbante

III.4.1.Etape 01

L'adsorbant utilisé est le marc de café (déchet de café) ; Il est fourni par une cafétéria au niveau de la wilaya de Djelfa. Il est caractérisé par une couleur noire brune avec un aspect sec terreau .C'est un résidu de la préparation du café. Pour utiliser le marc de café collecté, nous avons suivi les déférentes étapes suivantes montrées dans le diagramme suivant:



Figure III.01 : Etapes de préparation de la biomasse adsorbante.

III.4.1. Etape 02 (Lavage, Séchage et Tamisage)

Cette matière a été bien lavée à l'eau distillée. Ce lavage a pour but d'éliminer les impuretés; ensuite il est séché à l'étuve à 105°C pendant 24h, et après broyage à l'aide d'un broyeur. Enfin il est passé sur différents tamis, pour obtenir une granulométrie entre (50 μm, et >500μm,). La poudre obtenue est conservée dans des boîtes en plastique.

III.5. Caractérisation physique de l'adsorbant

III.5.1. Granulométrie

Les différents diamètres de notre échantillon ont été déterminés par passage d'une prise d'essai de la biomasse à travers une série de tamis dont les diamètres des mailles sont de (50 - 125, 125-200, 200-500 et >500 μm).

III.5.2. Humidité

C'est la quantité relative de l'eau qui existe dans l'adsorbant. Pour accéder à ce paramètre, nous avons introduit un échantillon de l'adsorbant (M_0) dans l'étuve à une température de 105°C pendant 24h. Après refroidissement dans un dessiccateur, nous avons obtenu une masse constante (M_1).

L'humidité est calculée par la relation suivante :

$$h = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \dots \dots \dots (\text{III.1})$$

III.5.3. Taux de cendres

Il permet de connaître la part de matière organique qui entre dans la composition de l'adsorbant. Il est basé sur l'élimination des matières organiques d'un échantillon de matériau par calcination à température définie durant un temps donné. On introduit 1 g (P_1) de l'adsorbant dans un creuset à calcination dans un four à 600°C pendant 45min. Après refroidissement dans un dessiccateur, on pèse à nouveau le creuset, soit P_2 le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendres par la relation :

$$C = \frac{P_2}{P_1} \times 100 \dots \dots \dots (\text{III.2})$$

III.5.4. Densité réelle

C'est le rapport entre la masse de matériau et le volume réel des grains (somme des volumes élémentaires des grains y compris le volume des pores fermés).

Mode opératoire

La densité réelle est déterminée en mettant l'adsorbant dans l'étuve à une température de 105°C pour le déshydrater. Une certaine quantité est mise dans une fiole tarée de 10 ml qui va être rempli de méthanol et ensuite pesée. La connaissance de la tare et de la masse

volumique du méthanol permet d'accéder à la masse de l'adsorbant utilisé et connaissant le volume de la fiole, la densité réelle est calculée à partir de la formule suivante :

$$d_{rbio} = \frac{\rho_{bio}}{\rho_{eau}} = \frac{M_{bio}}{V_{bio}} = \frac{M_{bio}}{V_{méth}} = \frac{M_{bio}}{\frac{M_{méth}}{\rho_{méth}}} = \frac{M_{bio}}{\frac{M_{méthT} - (M_{méthR+bio} - M_{bio})}{\rho_{méth}}} = \frac{M_{bio} * \rho_{méth}}{\rho_{eau} * (M_{méthT} - (M_{méthR+bio} - M_{bio}))}$$

...(III.3)

Avec

- d_{rbio} : Densité réelle de la biomasse ;
- ρ_{bio} : Masse volumique de la biomasse, g/cm^3
- ρ_{eau} : Masse volumique de l'eau = $1g/cm^3$;
- $\rho_{méth}$: Masse volumique du méthanol = $0.792 g/cm^3$;
- M_{bio} : Masse de la biomasse mesurée, g ;
- V_{bio} : Volume de la biomasse correspondant à la quantité mesurée, ml ;
- $M_{méth}$: Masse du méthanol correspondant au même volume occupé par la biomasse dans la fiole, g ;
- $V_{méth}$: Volume du méthanol correspondant au même volume occupé par la biomasse dans la fiole, ml ;
- $M_{méthT}$: Masse du méthanol remplissant la fiole, g ;
- $M_{méthR+bio}$: Masse du méthanol à ajouter à M_{bio} pour remplir la fiole, g ;

III.5.5. Densité apparente

C'est le rapport entre la masse de matériau et le volume apparent de l'ensemble des grains. La densité apparente est déterminée en mettant une quantité de 1g de l'adsorbant correspondant à un volume V dans une éprouvette péalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et d'éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette ; la connaissance de la tare et de la masse totale permet de calculer la masse de l'échantillon M, la densité apparente s'obtient par la relation suivante :

$$d_{app} = \frac{M}{V} \dots\dots\dots (III.4)$$

III.5.6. Porosité

La porosité d'un solide est définie comme étant le rapport du volume du vide V_p au volume total V_T ; pour la mesure de la porosité, il faut prendre une éprouvette de 10ml, la remplir de

l'adsorbant jusqu'à un volume V_1 (volume du solide) correspondant à une masse M_1 et ajouter du méthanol jusqu'à un volume V_T correspondant à une masse. La porosité se calcule par :

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_T} = \frac{M_T - M_1 - V_2}{\rho_0 V_1} \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

Avec :

V_v : Volume de vide (cm^3)

V_T : Volume total (cm^3)

V_1 : Volume du marc de café (volume apparent) (cm^3)

V_2 : Volume du méthanol seul (cm^3)

M_1 : Masse du marc de café (g)

M_2 : Masse du méthanol seul (g)

M_T : Masse totale (g)

ρ_0 : Masse volumique du méthanol (g/cm^3) = 07910.

III.5.7. Volume poreux total

Le volume poreux total est calculé en fonction de la densité apparente et réelle du biosorbant et est donné par l'expression suivante :

$$VPT = \left(\frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_{réel}} \right) \times \frac{1}{\rho_e} d_{app} \dots \dots \dots \text{(III.6)}$$

Avec

VPT : Volume poreux total de l'adsorbant (marc de café) (cm^2/g),

d_{app} : Densité apparente du biosorbant.

$d_{réel}$: Densité réelle du biosorbant.

ρ_e : Masse volumique de l'eau = $1 \text{g}/\text{cm}^3$.

III.5.8. Porosité totale

Elle est exprimée par le rapport du volume poreux total au volume externe.

$$x = \frac{VPT}{\frac{1}{d_{app}}} = 1 - \frac{d_{app}}{d_{réel}} \dots \dots \dots (III.7)$$

III.5.9. Surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse de l'adsorbant. Elle est obtenue par la relation suivante :

$$s = \frac{6}{\rho_{app} \cdot d_p} \dots \dots \dots (III.8)$$

Avec :

s : Surface spécifique de l'adsorbant (marc de café) (m^2/g)

ρ_{app} : Masse volumique apparente du biosorbant (g / m^3)

d_p : Diamètre moyen du grain du biosorbant (m).

III.5.10. Détermination de la surface spécifique par la méthode de SEARS

La méthode de titrage décrites par G.W. Sears (**SEARS ,1956**) est l'une méthode rapportées, pour la mesure de la surface spécifique ; pour laquelle les matériaux ont été titrés avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans une opération discontinue, permettent une détermination rapide et précise de la surface spécifique des matériaux adsorbants.

La surface spécifique de notre adsorbant a été estimée en agitant 0,5 g de marc de café à analyser dans une solution contenant 40 mL d'acide chlorhydrique HCl 0,1 N et 10 mL d'eau distillée d'un pH compris entre 3 et 3,5. Puis 10 g de chlorure de sodium NaCl ont été ajoutés sous agitation pendant 15 min. La solution a été titrée par pH-métrie avec du NaOH 0,1 N, le volume V1 nécessaire pour augmenter le pH à 4 a été enregistré, puis le titrage continu jusqu'à l'atteinte d'une valeur de pH 9, dont lequel le volume V2 est noté.

La surface spécifique S_s (m^2/g) est donnée par l'équation suivante :

$$s(m^2/g) = 32 \cdot V(ml) - 25 \dots \dots \dots (III. 9)$$

III.5.11. Conductivité électrique

La mesure de la conductivité électrique est réalisée en mettant en contact une masse de 1g d'adsorbant dans un volume de 250 ml d'eau distillée dans lequel on mesure la conductivité initiale ; le mélange est soumis à une agitation magnétique (600 trs/mn) à la température de 28°C jusqu'à la stabilisation de la conductivité. La conductivité est mesurée au moyen d'un conductimètre préalablement étalonné avant de réaliser les mesures.

III.6. Détermination du point de charge nulle de l'adsorbant

Le pH_{pzc} étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant, c'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle ; à pH inférieur au pH_{pzc} , la charge de surface du matériau est globalement positive et à pH supérieur au pH_{pzc} , elle est négative (**RIVERA-UTRILLA et al. 2001**).

Mode opératoire *Ibid.*

- ✓ Préparer six échantillons de solutions de chlorure de sodium NaCl à 0.01M (50ml).
- ✓ Ajuster le pH de la solution en équilibre avec de l'acide chlorhydrique HCl à 0.1N et NaOH à 0.1N ;
- ✓ Mettre 0.04g de marc de café dans chacune des solutions ;
- ✓ Les pH initiaux étudiés sont dans l'intervalle de 2 à 12;
- ✓ Mettre sous agitation pendant 48 heures (600 t/min;)
- ✓ Mesurer le pH final des solutions;
- ✓ Tracer le $pH_{final}=f(pH_{initial})$, première variante.
- ✓ Tracer la variation du pH_f-pH_i en fonction du pH_i , deuxième variante.
- ✓ Tracer la bissectrice sur ce même graphe.

III.7. Évolution du pH de la solution aqueuse du marc de café

Afin de vérifier si l'adsorbant libère des protons dans le milieu réactionnel, un test est effectué en prenant un bécher contenant un volume de 250ml d'eau distillée dans lequel on mesure le pH initial et dans lequel, une masse de 1 g d'adsorbant est introduite. Le mélange est soumis à une agitation magnétique de 600trs/min à la température de 28°C jusqu'à la stabilisation du pH. Le tracé du graph pH en fonction du temps nous permet de savoir, si

l'adsorbant libre ou non les protons en solution. Le pH est mesuré au moyen d'un pH-mètre étalonné avec des solutions tampons avant de réaliser les mesures.

III.8. Adsorption en batch du vert de malachite sur le marc de café

III.8.1. Préparation de la solution mère du vert de malachite

La solution mère a été préparée par l'addition d'une quantité déterminée du vert de malachite dans un volume d'eau distillée sous agitation, la concentration choisie est de 1000 mg/l.



Figure III.02 : Solution mère du vert de malachite

III.8.2. Spectre d'absorption en UV-visible

Le spectre d'absorption en UV-visible du colorant vert de malachite a été obtenu par un balayage spectral, entre 500 et 700 nm, d'une solution de colorant à une concentration de 40 mg.L⁻¹.

III.8.3. Préparation des solutions standards pour la courbe d'étalonnage

À partir de la solution mère, nous avons préparé des solutions filles de vert de malachite de différentes concentrations : 1,2 ,3,4,5,6,7,8,9,10,12,14 et 15 mg/l .

L'analyse par spectrophotomètre UV-Vis de ces solutions standards nous permis d'élaborer une courbe d'étalonnage qui correspond à la loi de Beer -Lambert:

$$A = \varepsilon . l . c \dots \dots \dots (III.10)$$

Avec :

A: L'absorbance

ε : Coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

l : La largeur de la cuve en cm

c : Concentration de la solution en mol/L.

Cette loi représente la relation de l'absorbance en fonction de la concentration, cette courbe doit être linéaire.

La longueur d'onde choisie est celle qui correspond au maximum d'absorptions du vert de malachite.



Figure III.03 : Spectrophotomètre (UV-Visible)

III.9. Etude cinétique et isotherme d'adsorption

Les résultats de l'adsorption de vert de malachite sont exprimés en termes de capacité d'adsorption, cette capacité d'adsorption en utilisant la formule :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \dots \dots \dots (III.11)$$

Avec :

q_t : Capacité d'adsorption en mg/g.

C_0 : Concentration initiale de vert de malachite en mg/l

C_e : Concentration à l'équilibre finale de vert de malachite en mg/l

V : Volume de la solution (ml)

m : Masse de charbon utilisée (g)

III.9.1. Etude cinétique en batch

L'étude cinétique a pour objet d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, et aussi pour la détermination des paramètres cinétiques.

Les expériences de la cinétique d'adsorption ont été effectuées en batch. Dans un des béchers contenant des solutions aqueuses du colorant à différentes concentrations (5, 10, 20, 40,80) et en présence d'adsorbant. , le pH est libre. Ce mélange subit une agitation permanente à 600 tour/min à la température de 30°C. Les prélèvements sont effectués dans des intervalles de temps réguliers : 1, 2,3,4 ,5, 7,9,10,12 ,15, 20, 25 30, 35,40,45, 50,55 ,60,70,80 ,90,100,110 ,120,130,140 ,150,160,170, 180,190, 200,210,220,230 et 240 minutes ; les échantillons sont centrifugés et analysés par un spectrophotomètre (UV-Visible) pour la détermination des concentrations résiduelles du vert de malachite.

III.10. Modélisation de la cinétique

Nous avons utilisé des modèles mathématiques de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et intra particulaire pour l'interprétation des résultats ainsi que pour la détermination des constantes cinétiques.

III.11. Isotherme d'adsorption du vert de malachite sur le marc de café

L'isotherme d'adsorption a été réalisée en variant la température des solutions (30°C, 40°C) et la concentration du vert de malachite : 5, 10, 20, 40,60, 80,100, 120, 160, 200, 250,300 mg/l dans un volume de 100 ml et en ajoutant 0,3 g d'adsorbant à pH Libre et avec une vitesse d'agitation de 600 tr/min.

L'équilibre d'adsorption s'obtient en traçant Q_e en fonction de C_e .

Avec :

$$Q_e = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) \times V \dots \dots \dots (III.12)$$

III.12. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Biomasse sur le marc de café

Nous avons calculé les paramètres d'adsorption selon les équations de Freundlich, et de Langmuir, en utilisant la forme linéaire pour chaque modèle.

III.13. Méthode d'adsorption en batch

Il existe plusieurs techniques d'adsorption : la plus utilisée étant la technique dite en batch ; C'est une méthode statique qui consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH, température...). L'ensemble [solution + adsorbant] est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé (CHARLES et al. 2011 ; CRINI et al. 2011 ; SANCEY et CRINI, 2012).

III.13.1.1. Détermination du temps d'équilibre et effet de la concentration initiale du colorant:

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de la concentration initiale en colorant sur la biosorption du colorant (vert de malachite) sont :

Paramètre	Valeur ou intervalle
Concentration en colorant (ppm)	5, 10,40
Volume de la solution	1L
Poids de l'adsorbant (marc de café)	1g
Vitesse d'agitation	600 trs/min
pH	Libre
Température	28

III.13.1.2 Influence de la masse de l'adsorbant

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de la masse de l'adsorbant (marc de café) sur la biosorption du colorant (vert de malachite) sont :

Paramètre	Valeur ou intervalle
Concentration en colorant (ppm)	100
Volume de la solution (ml)	100
Poids de l'adsorbant (MC) g	0.1 ,0.3 ,0.7, 1 g
Vitesse d'agitation	600 trs/min
pH	Libre
Température	28

III.13.1.3 Effet du pH initial

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption (TAVLIEVA et al. 2013), il a un effet sur la quantité adsorbée et il peut influencer:

- ❖ la charge de la surface de l'adsorbant *Ibid.*
- ❖ le degré d'ionisation de l'adsorbant ;
- ❖ le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (NANDI et al.2009)

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence du pH sur la biosorption du colorant sont:

Paramètre	Valeur ou intervalle
Concentration en colorant (ppm)	100
Volume de la solution	100ml
Poids de l'adsorbant (marc de café)	0.3g
Vitesse d'agitation	600 trs/min
pH	2,4, 6, 7,9
Température	32

III.13.2. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption a été réalisée en variant les concentrations du vert de malachite : 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160, 260, 350 et 400 mg/l, dans un volume de solution aqueuse de 100 ml en présence de 0.3 g de marc de café à pH optimal et à une vitesse d'agitation de 600 tours/min pour un temps d'équilibre de 04 heures. Les températures étudiées sont 30°C et 40°C.

Nous avons calculé les paramètres d'adsorption selon les équations de Freundlich, Langmuir en utilisant la forme linéarisée pour chaque modèle.

III.14. Paramètres Thermodynamiques

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$K = b \times 55.5$$

$$\Delta S^\circ = - \frac{(\Delta G^\circ - \Delta H^\circ)}{T}$$

Avec la valeur 55.5 qui correspond à la concentration molaire de l'eau (solvant) avec comme unité mol/L.

La valeur négative de ΔH° indique que le processus est exothermique, et la valeur négative de ΔG° indique un processus spontané. La valeur positive de ΔS° indique une affinité de l'adsorbant (marc de café) au colorant (vert de malachite) (BHATNAGAR et MINOCHA, 2010).

ΔG° : Enthalpie libre Standard, (kJ/mol)

ΔH° : Enthalpie standard, (kJ/mol)

ΔS° : Entropie standard, (J/mol/K)

T : Température, K

R : Constante des gaz parfaits

K : Constante d'équilibre thermodynamique

$K : b \times \text{MM du vert de malachite} \times 10^3 \times C^\circ$

b : Constante de Langmuir

MM : masse molaire du vert de malachite (g/mol)

C° : Concentration à l'état standard (mol /L)

La variation d'entropie ΔS° est une mesure du désordre.

III.15. Mode opératoire de l'infrarouge

L'infrarouge analytique met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 1 et 50 **mm** pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon. Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2,5 **mm**) et en moyen infrarouge (2,5–50 **mm**) **ROUESSAC et al, 1992**

Dans le proche et le moyen infrarouge, l'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques.

L'absorption de l'échantillon, qui varie suivant la longueur d'onde des radiations émises par la source, est présentée sur un document de base obtenu avec le spectromètre, et appelé *spectre infrarouge*. L'ordonnée du graphe représente le rapport des intensités transmises, avec et sans échantillon, calculé pour chaque longueur d'onde inscrite en abscisse. Ce quotient est appelé *transmittance* T . Sur le graphe il est souvent remplacé par son pourcentage ($\%T$) ou par l'*absorbance*, $A = \log(1/T)$.

Les instruments se répartissent en deux catégories : les *spectromètres à transformée de Fourier* qui réalisent une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interférométriques et les nombreux *analyseurs spécialisés*.

Les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier correspondent à un montage optique à simple faisceau qui comporte comme pièce essentielle un interféromètre — souvent de type Michelson — placé entre la source et l'échantillon

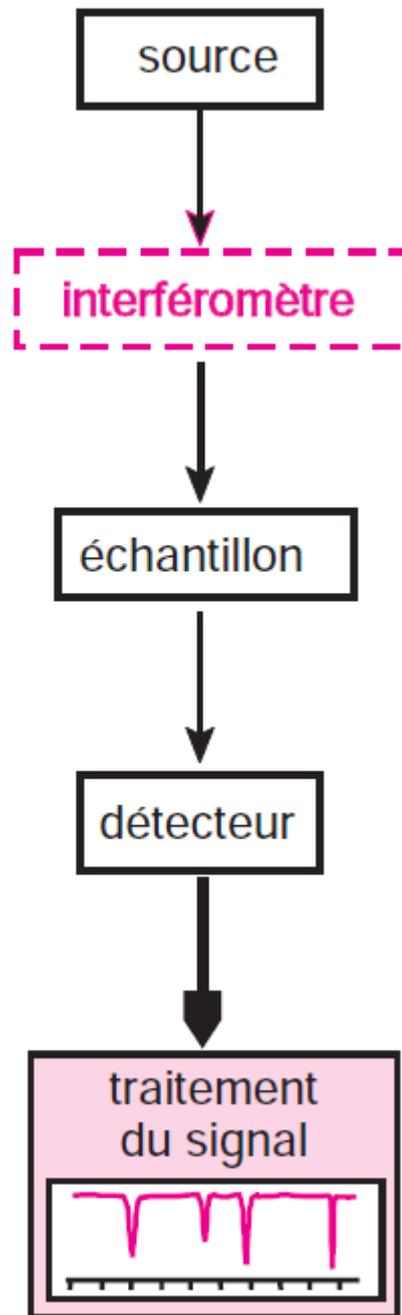


Figure III.04 : Diagramme des spectromètres et analyseurs dans l'infrarouge.

Modèle simple faisceau à transformée de Fourier. **ROUESSAC *et al*, 1992**

Nous avons suivi le protocole suivant pour l'analyse infrarouge.

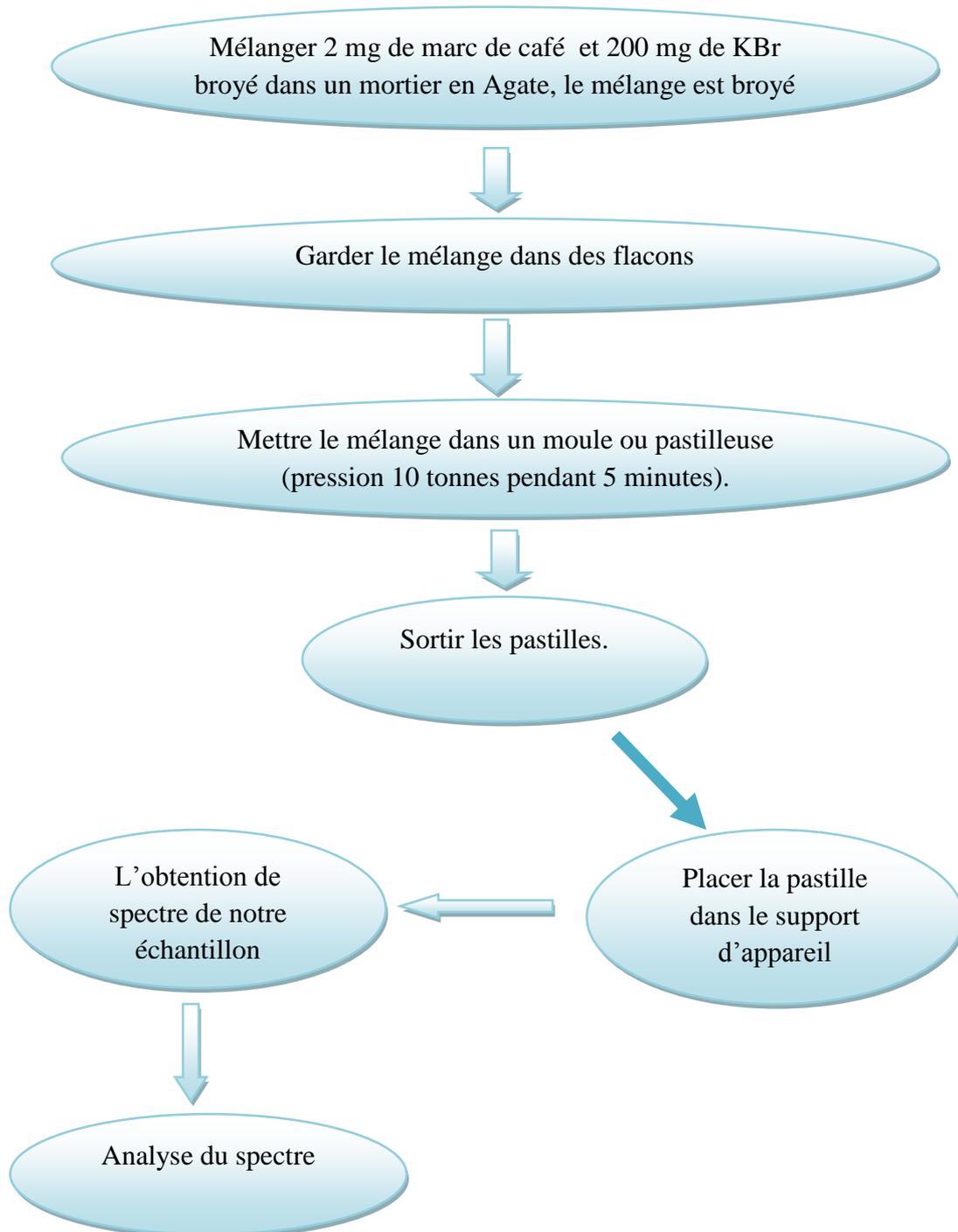


Figure III.05 : Etapes de l'analyse infrarouge.

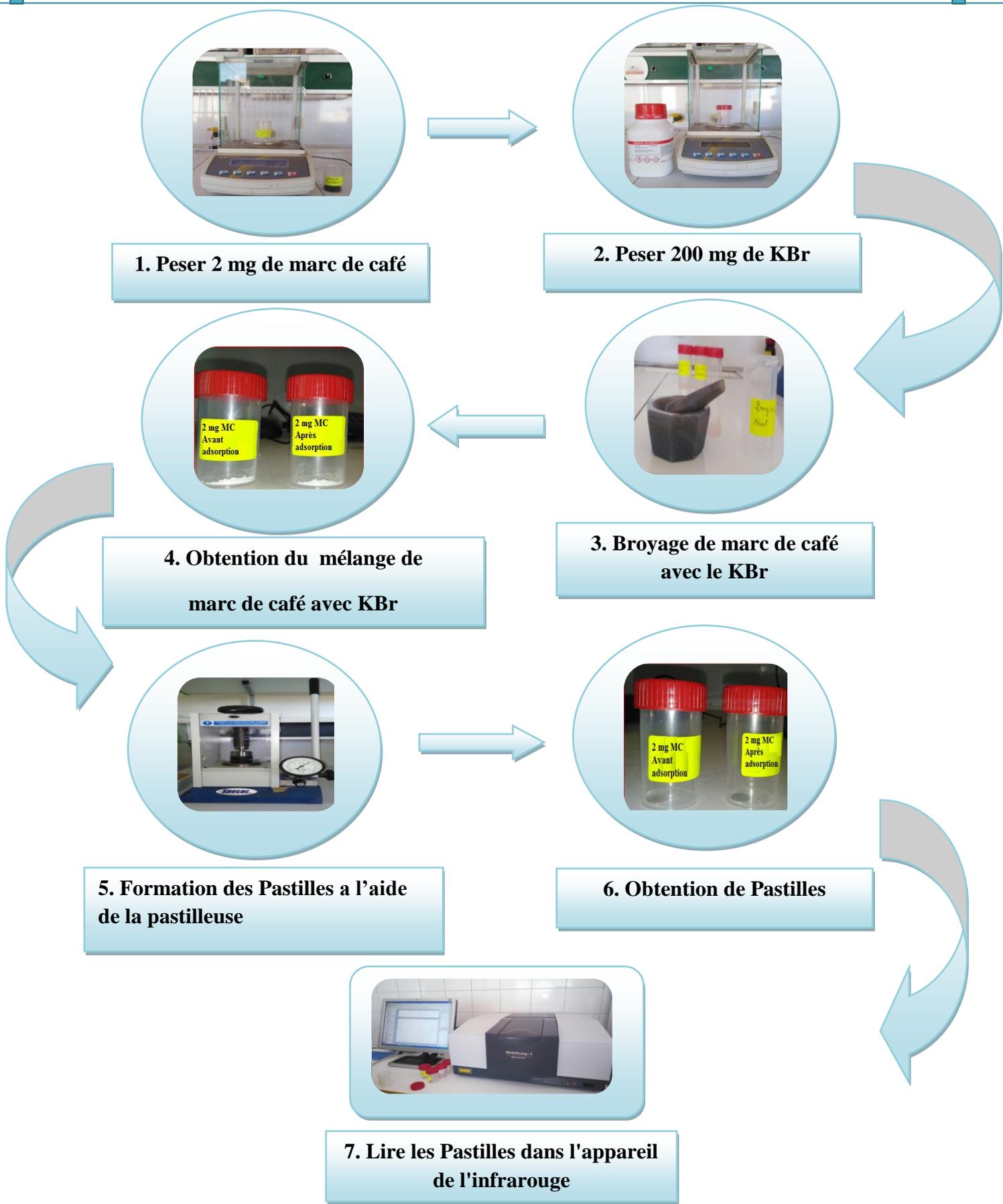
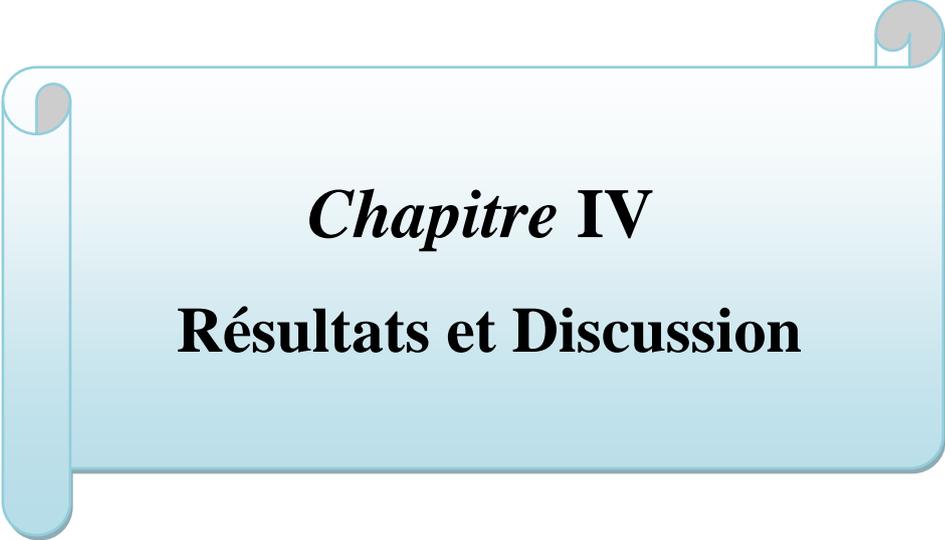


Figure III.06 : Visualisation des différentes étapes d'analyse par infrarouge



Chapitre IV
Résultats et Discussion

IV. Résultats et Discussion

IV.1. Caractérisation physique de l'adsorbant

Les deux tableaux suivants résument les propriétés physiques de notre adsorbant.

Tableau .IV.01: Caractéristiques physiques du marc de café

Diamètre (μm)	Humidité (%)	Taux de cendres (%)	Densité apparente	Densité réelle	VTP cm^3/g	Porosité (ϵ)	Porosité totale	S cm^2/g
50< d_m <125	6,1	1,05	0,338	0,398	0,149	0,454	0,440	0,089
125< d_m <200	7,2	2	0,347	0,418	0,169	0,456	0,488	0,086
200< d_m <500	7,5	7,4	0,480	1,013	0,526	0,974	1,096	0,062
500< d_m <1000	8,3	6,9	0,512	1,123	0,544	0,880	1,062	0,059

Tableau. IV.02 : Caractéristiques physiques du marc de café pour un diamètre moyen de 200 μm

Diamètre moyen, d_m (μm)	200
Densité apparente (kg/m^3)	0,480
Densité réelle (kg/m^3)	1,013
Porosité, ϵ	0,974
Surface spécifique de l'adsorbant, S (g/m^2)	19,8
Surface spécifique (g/m^2)	0,062

Au regard des résultats obtenus, nous pouvons constater que l'humidité, le taux de cendres, la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux total et la porosité augmentent avec l'accroissement du diamètre moyen des grains du marc de

café ; par contre la surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre de la de la biomasse.

IV.2. Évolution du pH de la solution aqueuse du vert de malachite

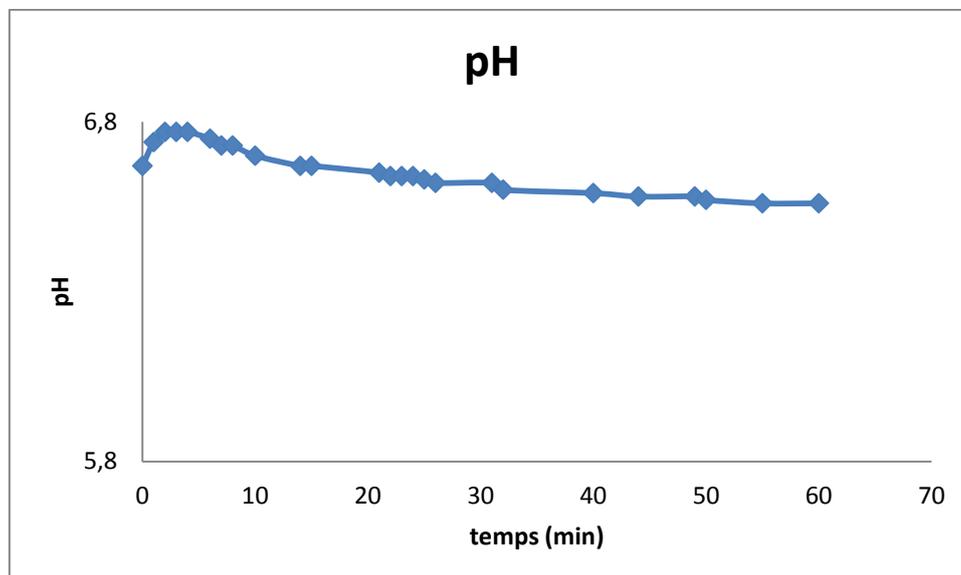


Figure IV.01 : Evolution du pH de la solution aqueuse du marc de café en fonction de temps

Nous pouvons constater que la valeur du pH de la solution aqueuse de notre adsorbant n'évolue pratiquement pas et affiche une valeur constante, de l'ordre de **6.67** ; donc le marc de café est de nature acide.

IV.3. Évolution de la conductivité électrique de la solution aqueuse du vert de malachite

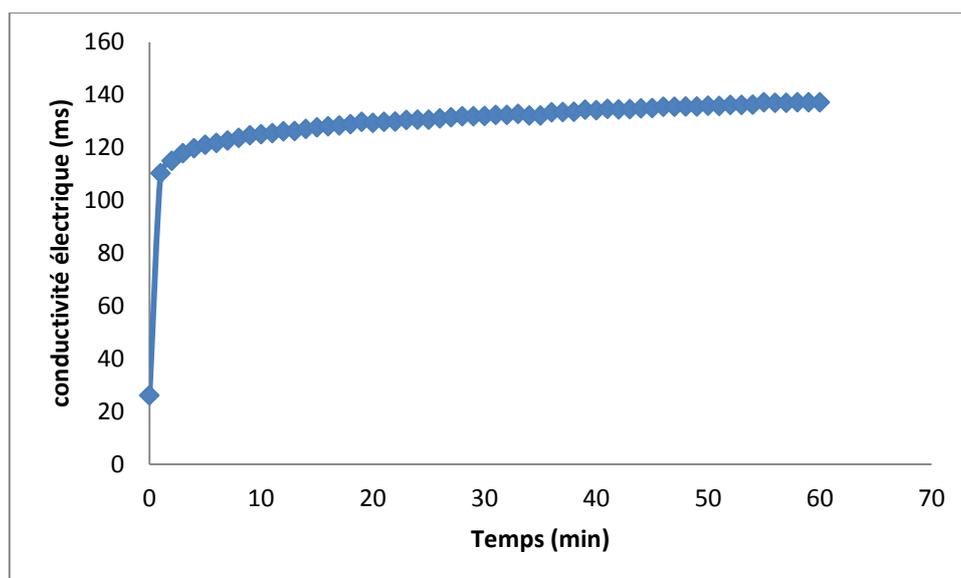
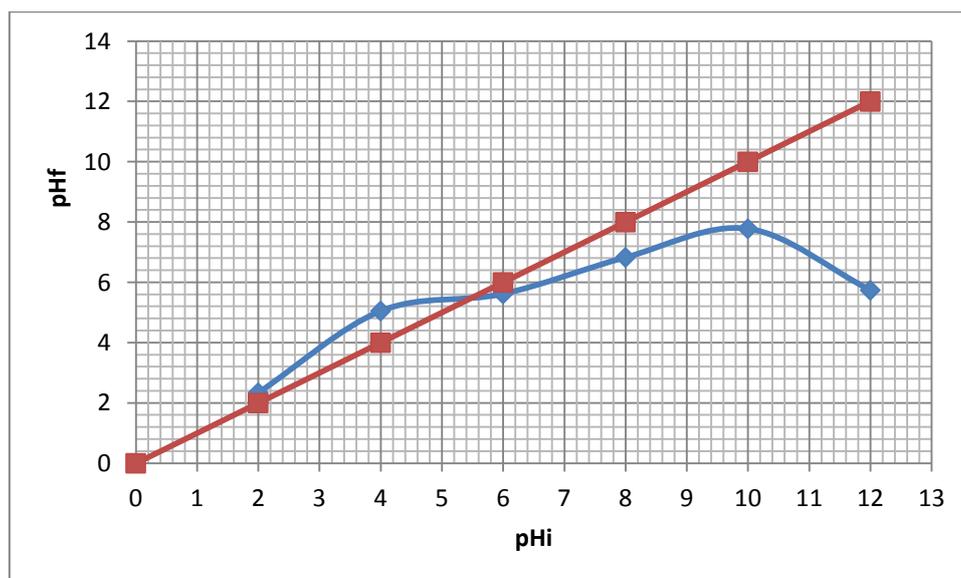


Figure IV.02 : Évolution de la conductivité électrique d'une solution aqueuse du marc de café

Nous avons relevé que la conductivité électrique croît linéairement jusqu'à une valeur de autour de **137 ms** ce qui laisse supposer un phénomène d'échange d'ions entre la surface du MC et les ions OH^- et H^+ de la solution aqueuse, un équilibre dynamique est établi après **55 min** de temps de contact.

IV.4. Détermination de la valeur du pH isoélectrique



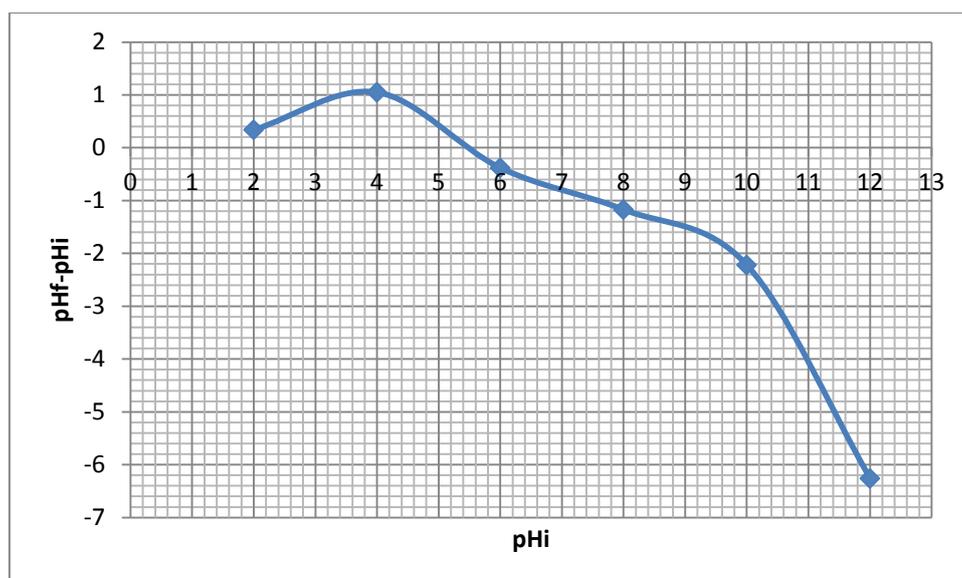


Figure IV.03 : Détermination du point de charge zéro (pH pzc) de la malachite green

La représentation du (pHf) ou du (pHf-pHi) en fonction du pH , nous a permis de déterminer le pH pze (point de zéro charge) (PZC) , qui est autour de 5,5 ; cette valeur est en accord avec trouvée par (YINGJIE *et al* ,2016) .

- **Si le pH < pHi:**(milieu ou solution acide) : les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant seront protonés suite à un excès de protons H^+ , donc la surface possède une charge positive.
- **Si le pH = pHi:** C'est le point de zéro de charge (PZC), donc la surface est électriquement neutre.
- **Si le pH > pHi:**(milieu ou solution basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés suite à la présence des ions OH^- de la solution, donc la surface possède une charge négative. (KONA, 2006 ; DERAFA ,2014 ; KUSHWAHA, 2014).

IV.5. Courbe de balayage

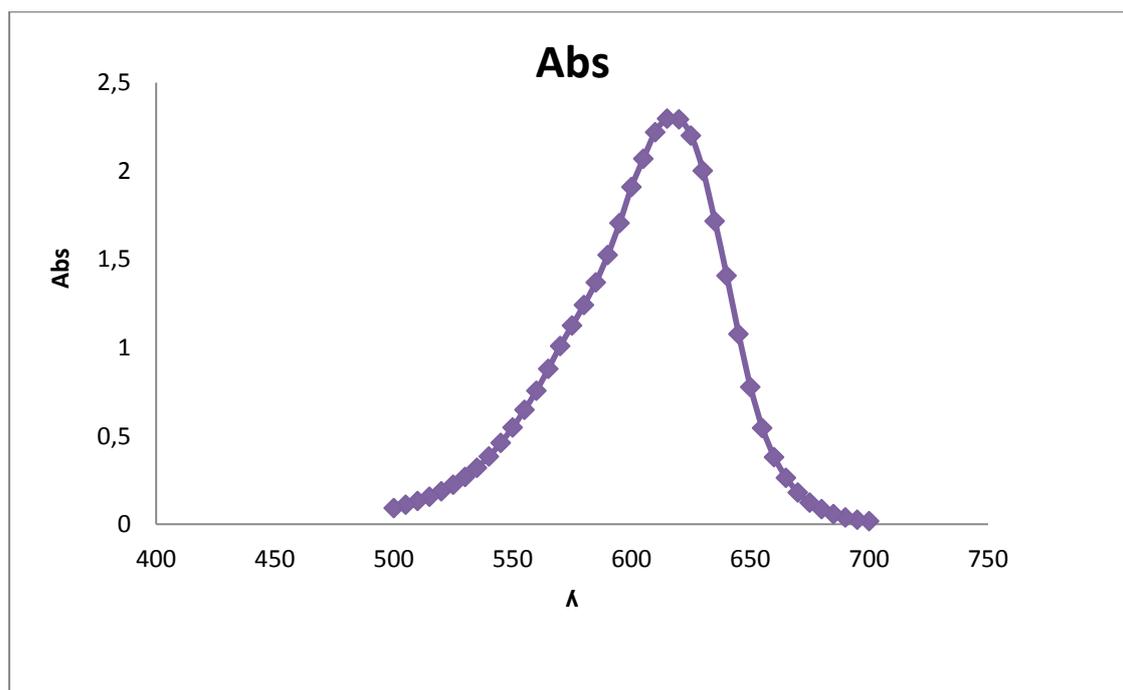


Figure IV.04 : Courbe de balayage du vert de malachite

D'après la courbe de balayage obtenu du vert de malachite, l'absorbance maximale se trouve aux alentours de 615 nm.

IV.6. Application de la loi de Beer Lambert

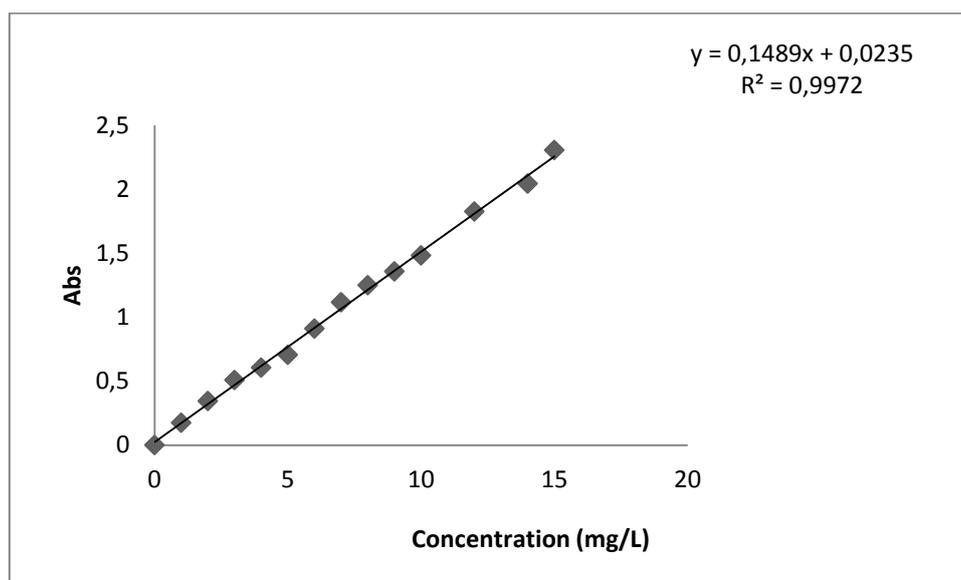


Figure IV.05: Courbe d'étalonnage du vert de malachite à $\lambda_{\max} = 615$

nm

IV.7. Détermination du temps d'équilibre et effet de la concentration initiale en colorant

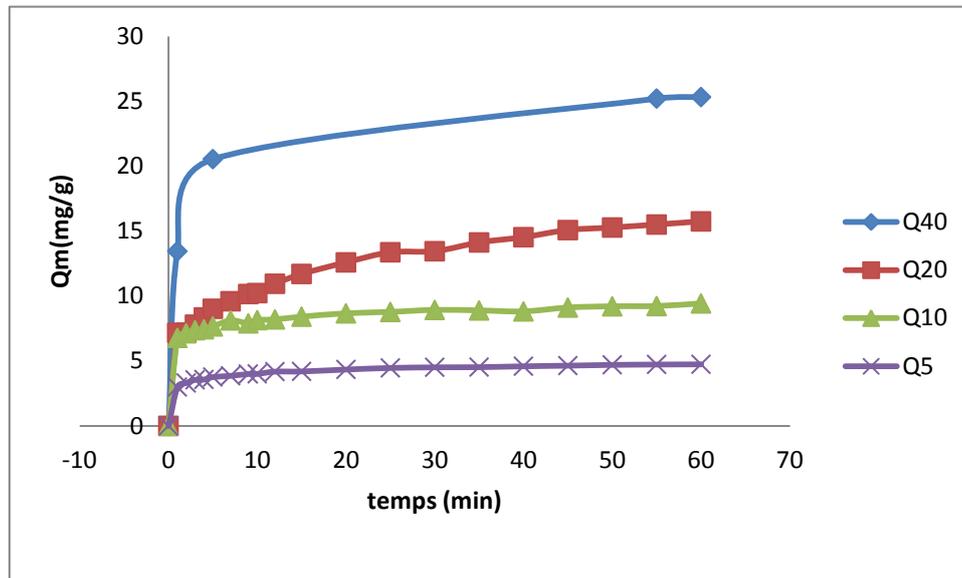


Figure .IV.06 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du vert de malachite ($V=1L$, $pH = 5$, $T=28^{\circ}C$, $m=1g$, vitesse d'agitation 600 trs/min)

La concentration de l'adsorbant a une influence considérable sur le phénomène d'adsorption.

Nous avons remarqué que la capacité de fixation du vert de malachite sur les particules du marc de café augmente avec la concentration initiale du colorant, les capacités maximales sont de 4,95 ; 9,77 ; 17,46 ; 29,13mg/g, respectivement pour les concentrations 5 mg/l, 10mg/l, 20 mg/l et 40 mg/l, le temps d'équilibre est de l'ordre de quatre heures.

Tableau. IV.03 : Quantité maximale en fonction de la concentration du MG

Concentration (mg/l)	Qe max (mg/g)
5	4,7
10	9,4
20	15,7
40	28,3

IV.8. Étude cinétique en batch

8.1. Effet du pH

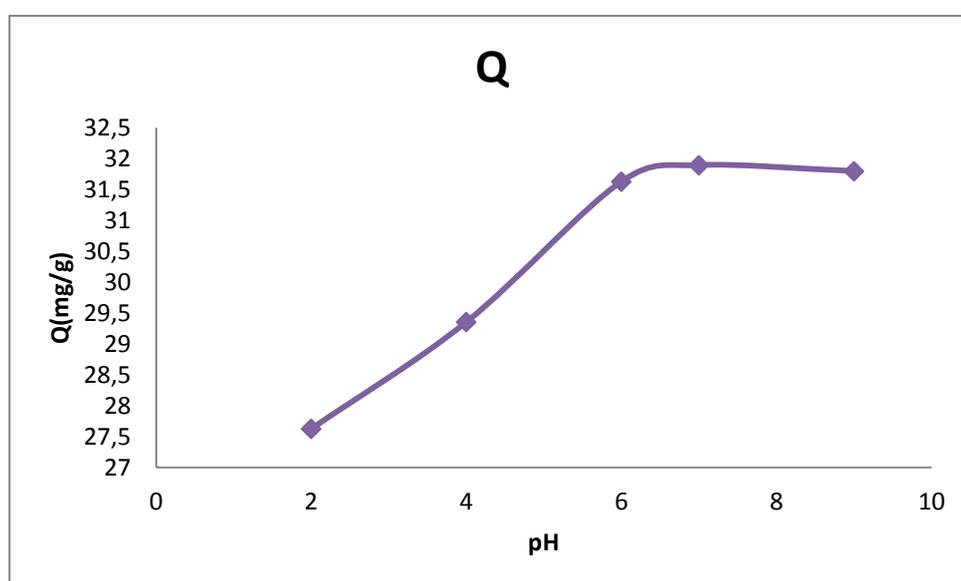


Figure .IV.07: Effet du pH sur l'adsorption du sur le MC (masse de MC=0,3g ; V de solution colorant =100mL, vitesse d'agitation 600 trs/min, T =32°C°)

Le pH joue un rôle fondamental dans le phénomène d'adsorption ; au vu du graphe obtenu, nous pouvons remarquer que la quantité fixée augmente avec l'accroissement du pH de la solution ; au de-là de la valeur 6, la quantité reste constante et affiche une valeur de 32 mg/g, et le rendement d'élimination atteint 96%,

Au pH inférieur au pHi, la charge électrique du MC est positive, et comme le VM est cationique, donc chargé positivement, donc il y aura répulsion.

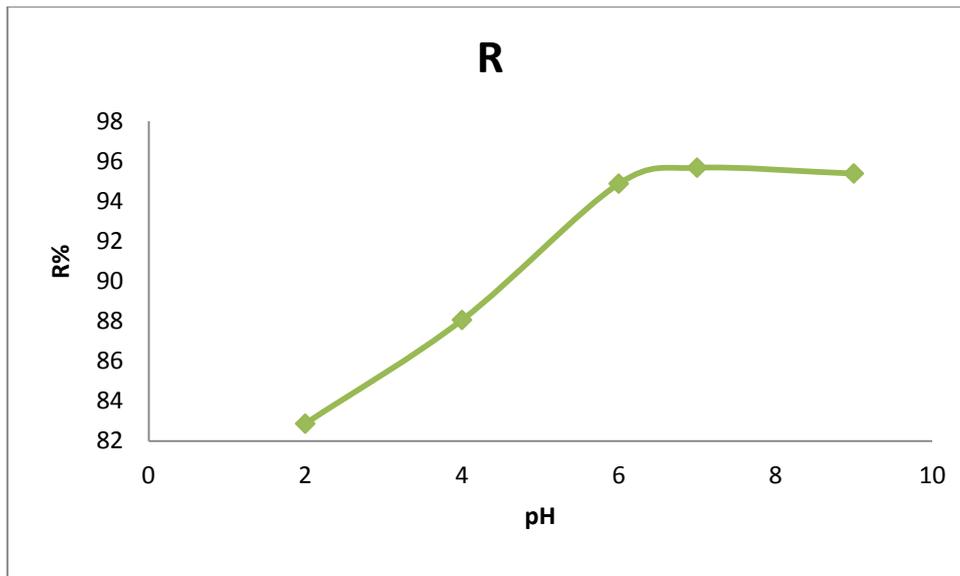


Figure .IV.08: Rendement d'élimination en fonction du pH (masse de MC=0,3g ; V de solution colorant =100mL, vitesse d'agitation 600 trs/min, T =32°C°)

BAEK et al.(2010) ont trouvé une courbe très similaire à celle trouvée au cours de notre travail.

Le pH est parmi les facteurs physicochimiques qui ont une influence importante sur la capacité d'un adsorbant à traiter les eaux usées *Ibid.* La figure IV.08 montre l'effet du pH sur l'élimination de la VM par le marc de café. Le pourcentage d'élimination de VM passe de 83% à 95% avec une augmentation du pH de 2 à 6. L'élimination augmente ensuite lentement à un pH supérieur à 6 atteint une valeur constante.. Il n'y avait pas de changement significatif dans l'élimination de la couleur après pH 6, il a été rapporté que l'augmentation de l'adsorption de colorant dépend des propriétés de la surface de l'adsorbant et de la structure du colorant *Ibid.* Ce comportement indique clairement la protonation de MG en milieu acide et avec l'élévation du pH, le colorant devient de plus en plus dé-protoné. Dans la plage de pH inférieure, l'élimination de la couleur basse présente également la possibilité d'un développement positif de la charge à la surface du MC, qui empêche l'élimination de la couleur du colorant *Ibid.* Cependant, au-delà de pH 6 dans le milieu de base, il semble y avoir un changement insignifiant de polarité car l'élimination de la couleur augmente de manière monotone avec le pH.. Un pH faible (<6) n'était pas favorable à l'élimination de la couleur de la MG par le MC. À mesure que le pH initial de la

solution de VM diminue, le nombre de sites d'adsorbant chargés négativement diminue et les sites de charge positive augmentent, ce qui ne favorise pas l'adsorption des cations VM chargés positivement *Ibid.* en raison de la répulsion électrostatique *Ibid.*

IV.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption

IV.9.1. Application du modèle cinétique de pseudo premier ordre (P.P.O)

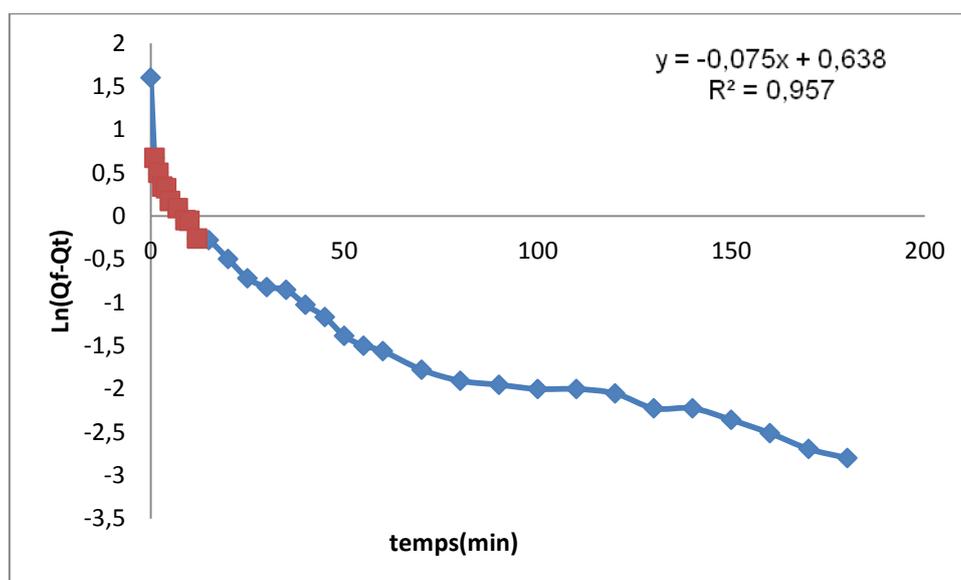


Figure IV.09 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation de pseudo-premier-ordre CMG=5mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation = 600 trs/min, pH =5

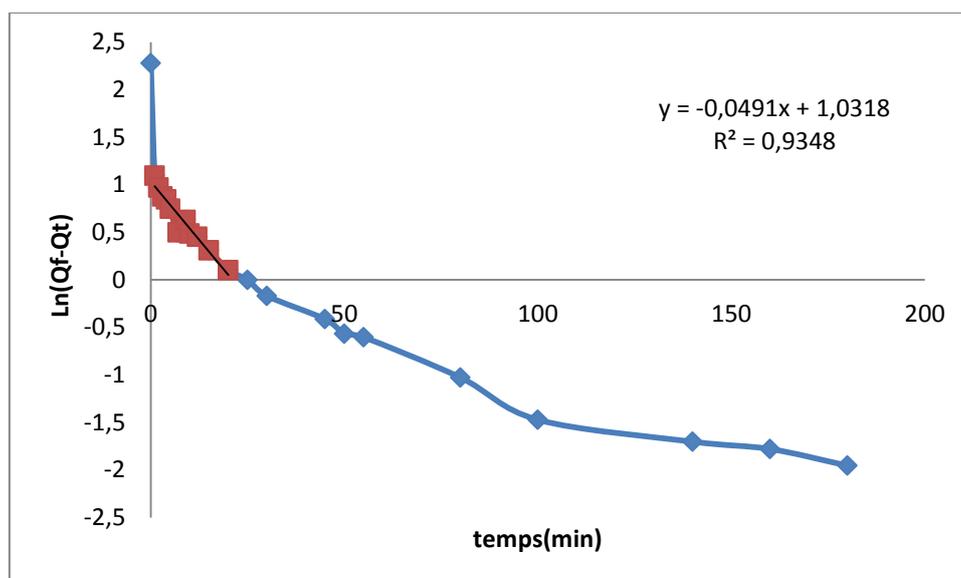


Figure .IV.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation de pseudo-premier-ordre CMG=10mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation = 600 trs/min, pH =5

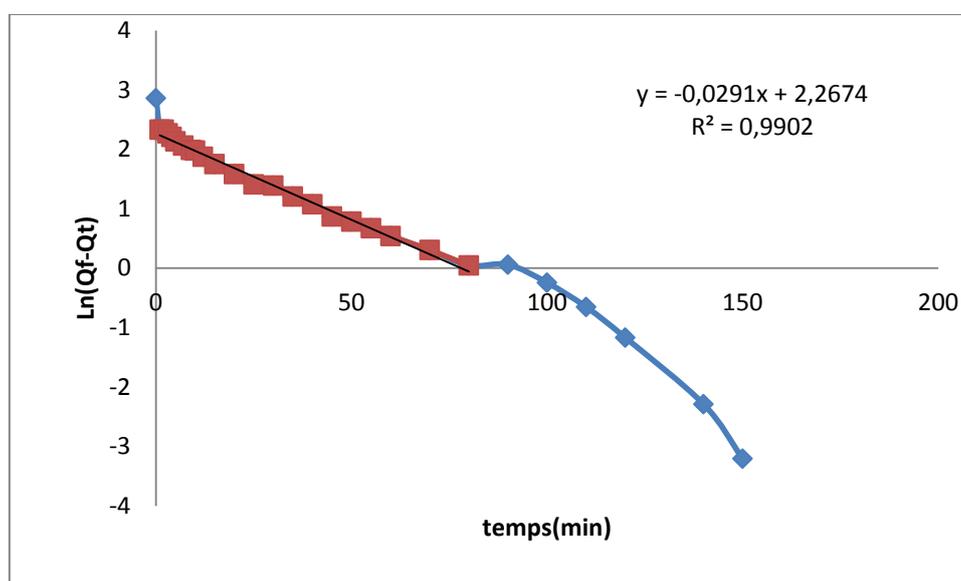


Figure IV.11: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation de pseudo-premier-ordre CMG=20mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation = 600 trs/min, pH =5

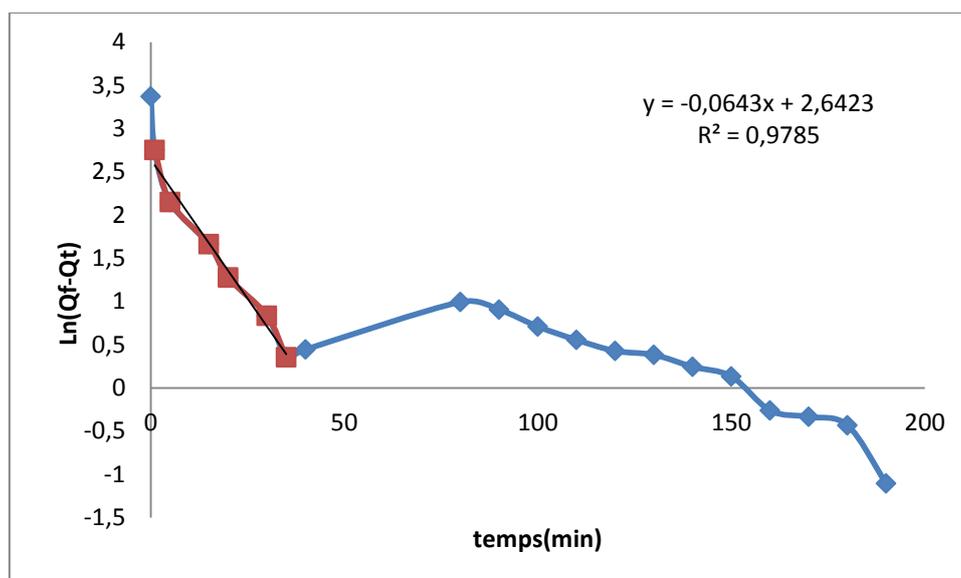


Figure IV.12: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation de pseudo-premier-ordre CMG=40mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation = 600 trs/min, pH =5

Il existe plusieurs modèles qui décrivent la cinétique de l'adsorption en mode discontinue ; cette modélisation nous permet d'élucider la nature de l'adsorption (physicosorption ou chemiosorption), et d'extraire les différents paramètres de l'adsorption. Nous avons opté pour les deux modèles suivants : le modèle pseudo premier ordre, et le modèle de pseudo second ordre.

IV.9.2. Application du modèle de pseudo-seconde-ordre

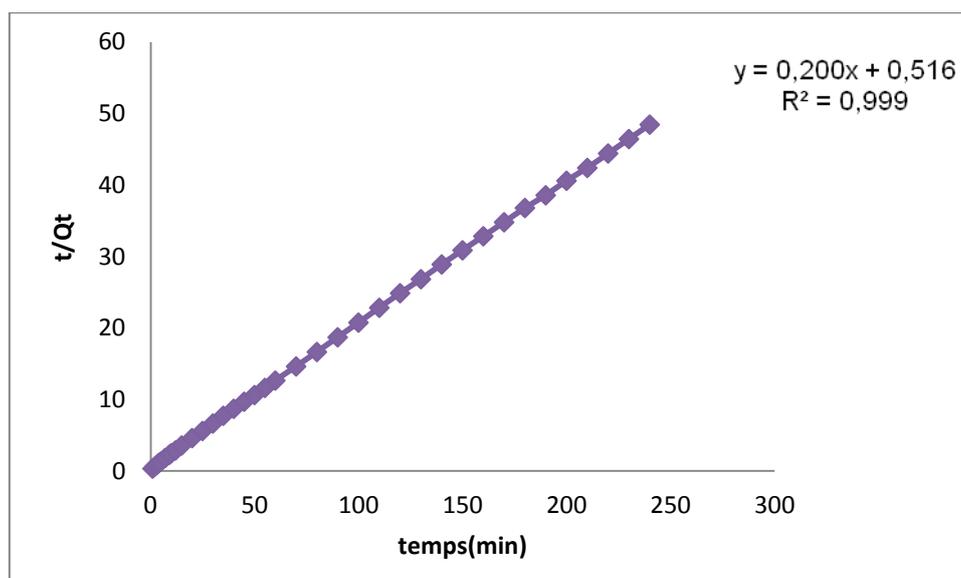


Figure. IV. 13: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-second-ordre CMG=5mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation=600 trs/min, pH=5

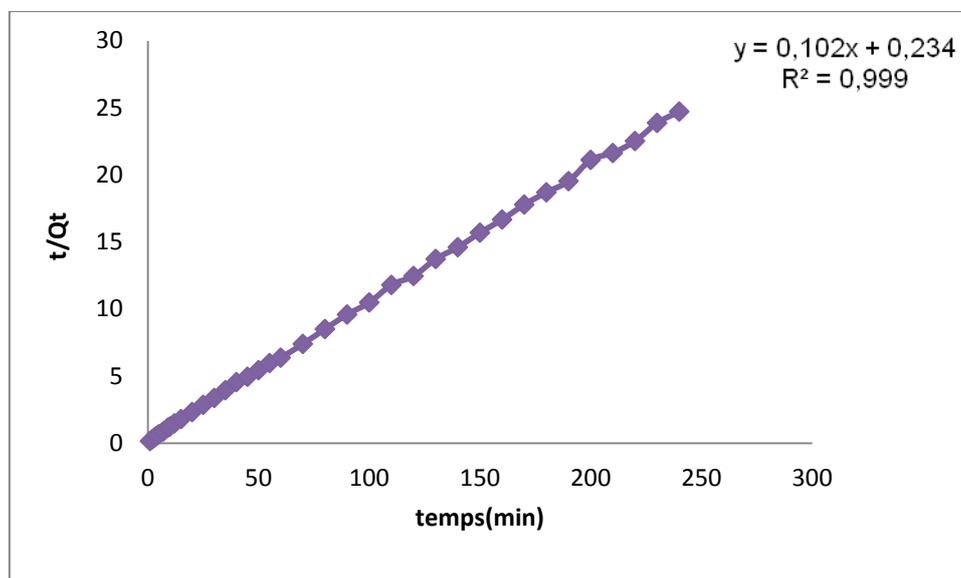


Figure. IV.14: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-second-ordre CMG=10mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation=600 trs/min, pH=5

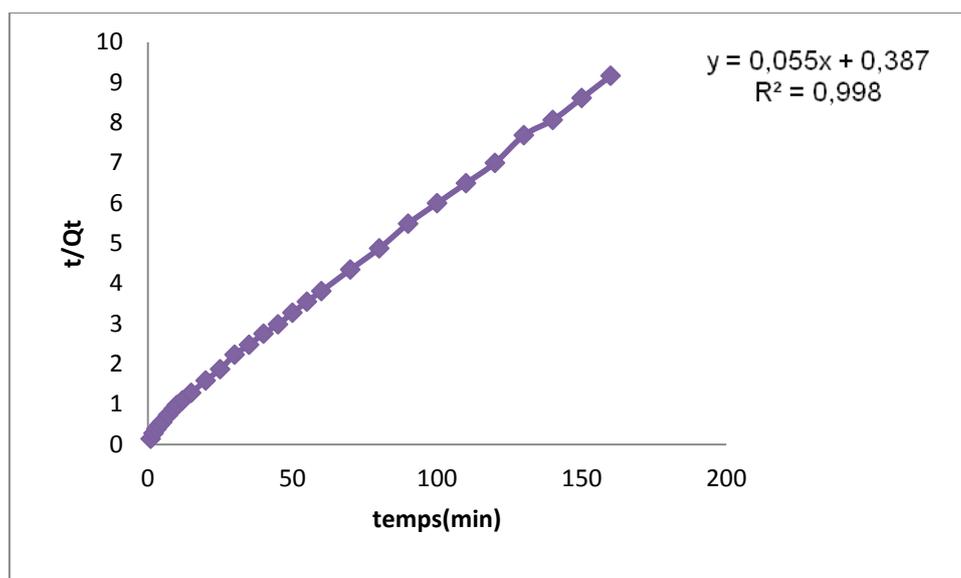


Figure. IV. 15 : Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-second-ordre CMG=20mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation=600 trs/min, pH=5

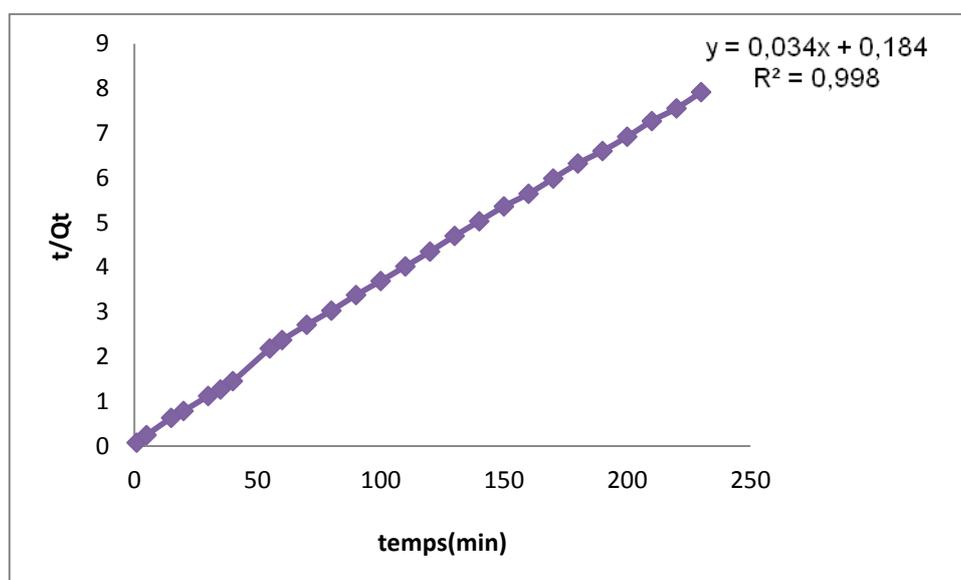


Figure. IV.16: Modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-second-ordre CMG=40mg/l, VMG=1l, m MC=1g, T= 28°C, vitesse d'agitation=600 trs/min, pH=5

Tableau. IV.04 : Paramètres de la cinétique d'adsorption de la malachite green par le marc de café modélisée par des équations du pseudo-premier et seconde ordre

Paramètres de la cinétique d'adsorption du pseudo premier- ordre				
Concentration (mg/l)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	Q _{e,exp} (mg/g)	Q _{e,th} (mg/g)
5	0,957	0,075	4,95	1,89
10	0,934	0,049	9,77	2,80
20	0,990	0,029	17,46	9,65
40	0,978	0,064	29,13	14,04
Paramètres de la cinétique d'adsorption du pseudo-second-ordre				
Concentration (mg/l)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	Q _{e,exp} (mg/g)	Q _{e,th} (mg/g)
5	0,999	0,0775	4,95	5
10	0,999	0,0366	9,77	9,80
20	0,998	0,0078	17,46	18,18
40	0,998	0,0063	29,13	29,41

Nous avons constaté que les coefficients de détermination R² sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées (Q_{e,th}) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (Q_{e,exp}).

D'après les valeurs des coefficients de détermination R² pour les deux modèles cinétiques, nous avons remarqué que le modèle de pseudo second ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption que celui du pseudo premier ordre ce qui est confirmé par la littérature. (CRINI *et al.*, 2010).

IV.9.3. Effet de la teneur de l'adsorbant

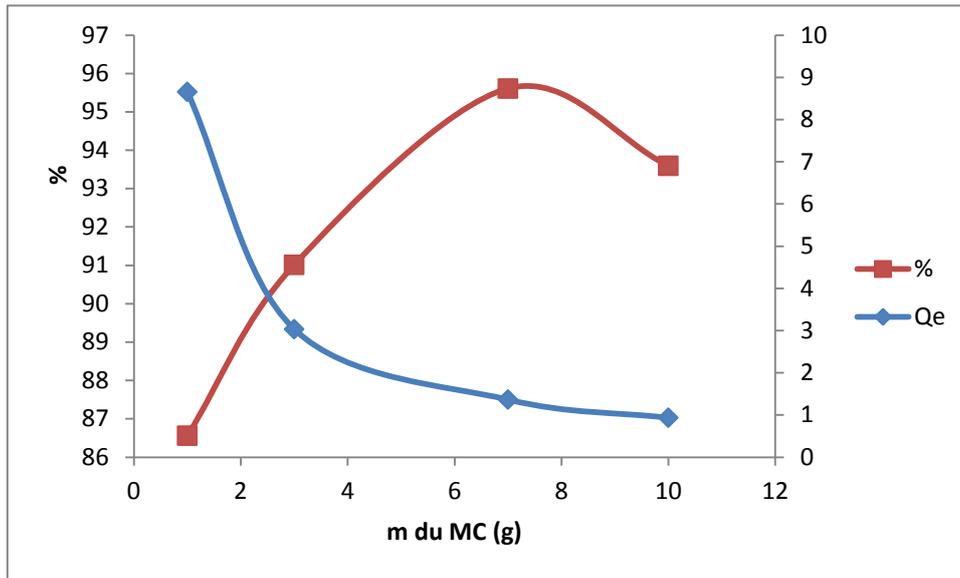


Figure. IV.17: Effet de la masse du MC sur l'adsorption de MG.

Nous avons étudié l'effet de la dose d'adsorbant sur l'efficacité d'adsorption du VM. Nous pouvons remarquer sur la Fig. IV.17, que lorsque la quantité de l'adsorbant augmente de 1 à 7 g, le pourcentage d'élimination du VM augmente de 86,5% jusqu'à 95,5%, mais la quantité adsorbée (Q_e) se réduit de 8,5 à 1 mg/g ; les causes de ce phénomène sont attribuées probablement à l'augmentation des sites actifs de l'adsorbant disponibles au colorant, ce qui explique que le rendement d'élimination augmente en conséquence, par contre la quantité fixée du colorant par unité de masse de MC diminue, car la concentration initiale du colorant reste constante ce qui n'est pas le cas pour la masse du MC qui augmente de 0.1g à 1g au cours des essais réalisées (PENG *et al.* 2015).

IV.10. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact (4 heures) et ensuite, par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ (Figures 18 et 19) où Q_e et C_e sont

respectivement la quantité du colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g) et la concentration à l'équilibre du colorant (mg/l).

Nous avons réalisé les essais d'adsorption avec deux températures : 30°C et 40°C.

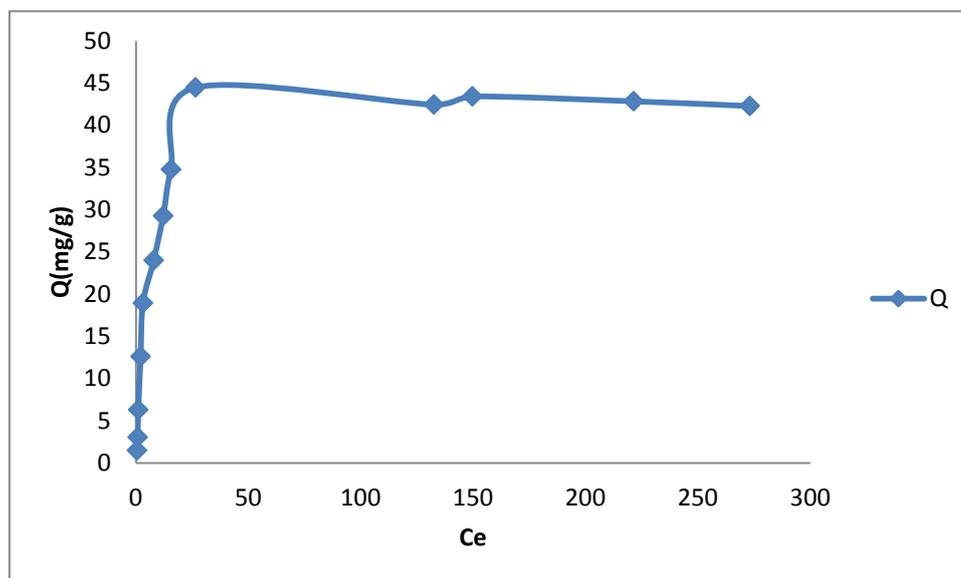


Figure. IV.18 : Isotherme d'adsorption du la vert de malachite sur le marc de café (T=30°C, m=0.3g, vitesse=600trs/min, V = 100mL)

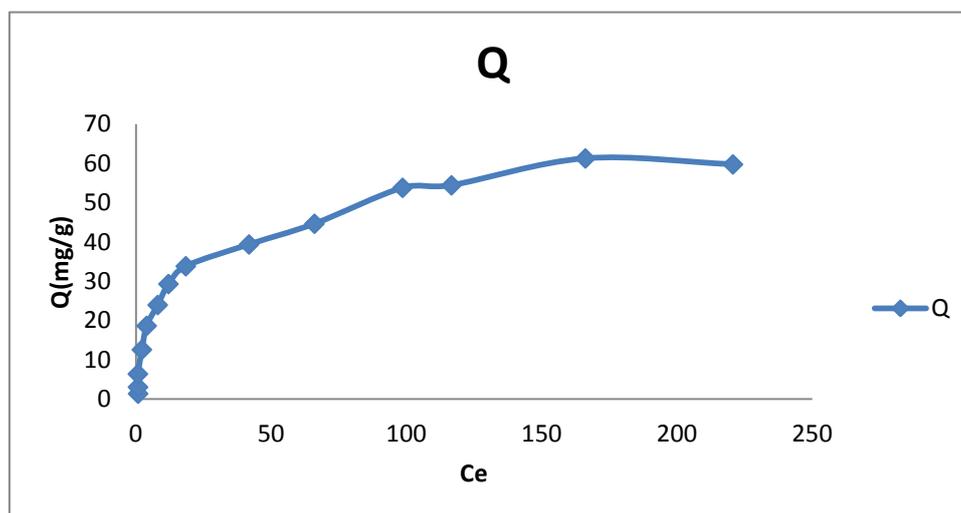


Figure IV.19 : Isotherme d'adsorption du la vert de malachite sur le marc de café (T=40°C, m=0.3g, vitesse=600trs/min, V = 100mL)

D'après les courbes d'isotherme, nous avons constaté que l'isotherme d'adsorption du colorant sur le MC suggère une adsorption en monocouche (type I), la quantité du colorant augmente plus au moins rapidement pour les faibles concentrations, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption ; cette capacité atteint une valeur maximale autour de 45mg/g et de 60 m/g, respectivement pour les températures 30°C et 45°C ; et traduisant une adsorption en monocouche. L'isotherme obtenue est de type I, rencontrée dans l'adsorption gaz-solide selon la classification de BET et de type L d'après la classification de Gilles et al. Pour l'adsorption liquide-solide (CRINI et al. 2009).

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la température a un effet positif sur la capacité de fixation.

Pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich ; Cette modélisation nous permet de déterminer les paramètres de chaque modèle.

IV.11. Modélisation de l'adsorption du vert de malachite

IV.11.1. Modélisation de l'adsorption du vert de malachite sur le marc de café à T=30°C

IV.11.1.1. Modèle de Langmuir

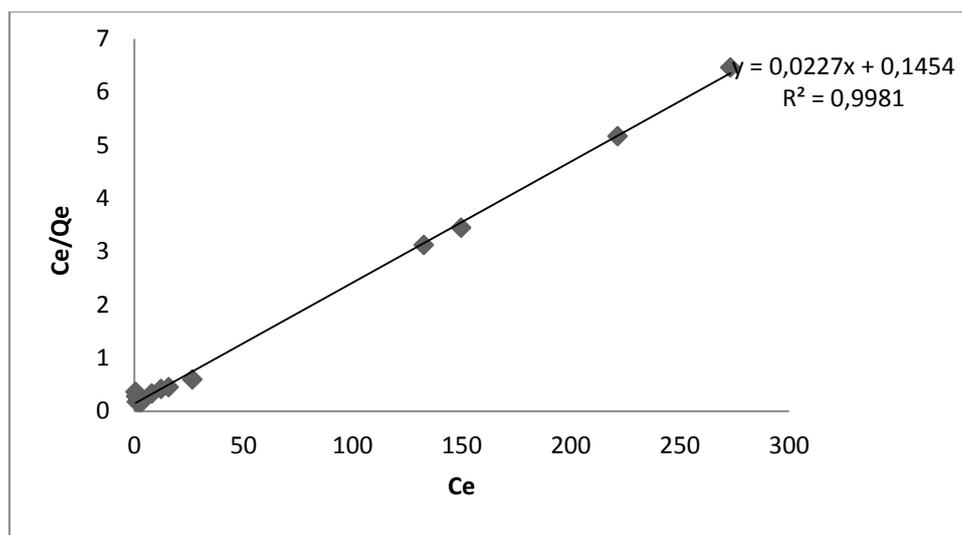


Figure IV.20: Application du modèle de Langmuir à (T=30°C, m=0.3g, vitesse=600trs/min, V = 100mL)

IV.11.1.2. Modèle de Freundlich

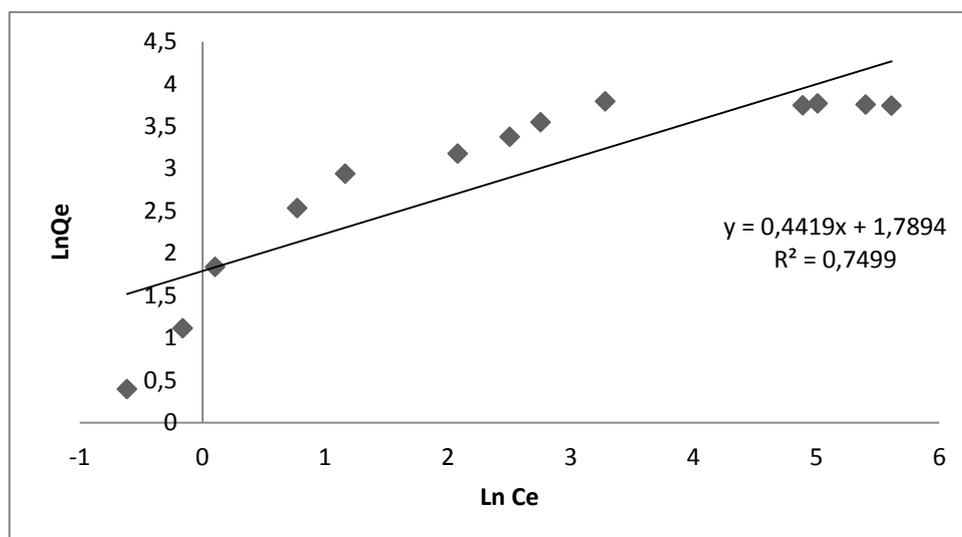


Figure IV.21: Application du modèle de Freundlich ($T=30^{\circ}\text{C}$ $m=0.3\text{g}$, vitesse= 600trs/min , $V = 100\text{mL}$)

IV.11.2. Modélisation de l'adsorption du Vert de malachite sur le marc de café
 $T=40^{\circ}\text{C}$

IV.11.2.1 .Application du modèle de Langmuir

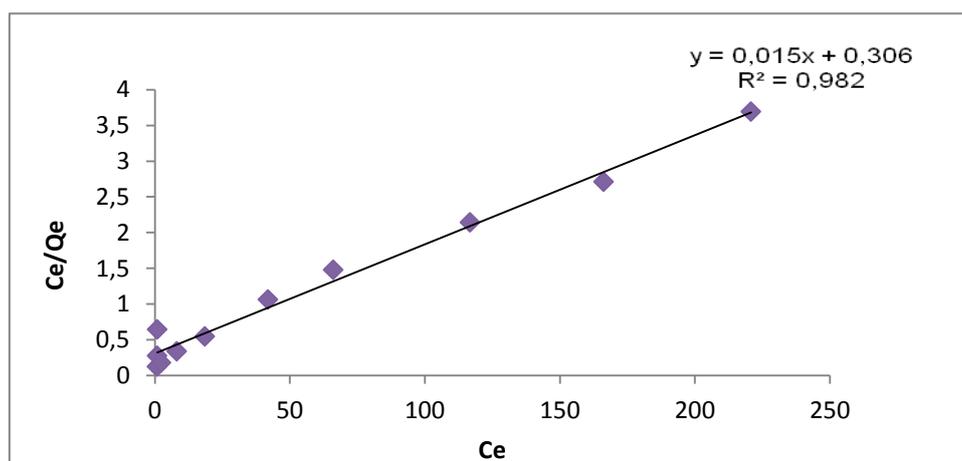


Figure IV.22: Application du modèle de Langmuir à ($T=40^{\circ}\text{C}$, $m=0.3\text{g}$, vitesse= 600trs/min , $V = 100\text{mL}$)

IV.11.2.2. Application du modèle de Freundlich

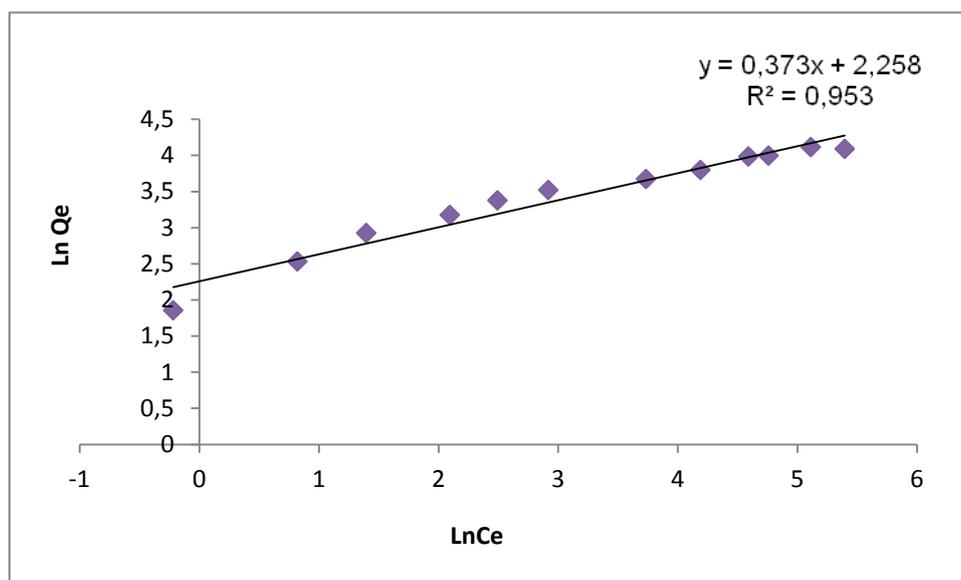


Figure IV.23 : Application du modèle de Freundlich ($T=40^{\circ}\text{C}$ $m=0.3\text{g}$, vitesse=600trs/min, $V = 100\text{mL}$)

Tableau. IV.05 : Paramètres des différentes isothermes pour les deux températures étudiées

Modèle d'isotherme	Paramètres	Température ($^{\circ}\text{C}$)	
		30	40
Freundlich	n	2,27	2,68
	$K_F \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$	5,98	9,56
	R^2	0,749	0,953
Langmuir	$Q_m \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$	45,45	66,67
	$b \left(\frac{\text{l}}{\text{mg}}\right)$	0,152	0,05
	R^2	0,998	0,982

Nous avons remarqué que la valeur de la constante de Freundlich est supérieur à 1 ; ce qui confirme que l'isotherme est favorable.

Les coefficients de détermination R^2 obtenus par les deux modèles d'adsorption ne sont pas les mêmes pour l'adsorption du vert de malachite par le marc de café, et sont relativement élevés indiquant un bon ajustement de toutes ces équations aux résultats expérimentaux ; cependant nous pouvons remarquer que le coefficient de détermination est très élevé pour le modèle de Langmuir que pour celui de Freundlich ; nous pouvons en déduire que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour traduire les résultats expérimentaux ; d'après ce modèle la quantité maximale est égale à $Q_m=45,45$ mg/g et de 66,67 mg/g respectivement pour la température de 30°C et 40°C.

Nous avons remarqué aussi que n est supérieur à 1, ce qui est un bon indicateur de l'intensité de la liaison entre le vert de malachite et le marc de café.

IV.12 .Paramètres Thermodynamiques

Les constantes thermodynamiques pour les deux températures sont mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau IV.06: Paramètres thermodynamiques en fonction de la température

Température (K)	$\Delta G^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta H^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ (\text{KJ/mol/K})$
303	-37,635	-87,669	-0,1651
313	-35,984		

D'après les valeurs calculées, nous pouvons observer que la valeur de ΔH^* est négative, ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique, les valeurs de ΔG^* (négatifs) montrant que le processus est spontané, ainsi que la valeur de ΔS^* est négative.

Nous avons constaté au vu des résultats obtenus que ΔG° affichent des valeurs négatives pour les deux températures ; ce qui suggère que le processus d'adsorption est spontané, (CHOWDHURY *et al.*, 2011).

La valeur négative de ΔH° (-87,669 kJ/mol) indique un processus exothermique. La valeur négative de ΔS° (-0,1651 KJ/mol/K) indique le caractère aléatoire de l'interface marc de café-solution aqueuse du colorant pendant l'adsorption (Kumar *et al.*, 2011) ; La valeur négative de ΔS° suggère aussi que le processus d'adsorption est gouverné par l'enthalpie (SUDHA et SRINIVASAN.,2015).

IV.13 .Résultats de l'analyse par FTIR

Les résultats trouvés sont décrits dans la figure et le tableau suivant.

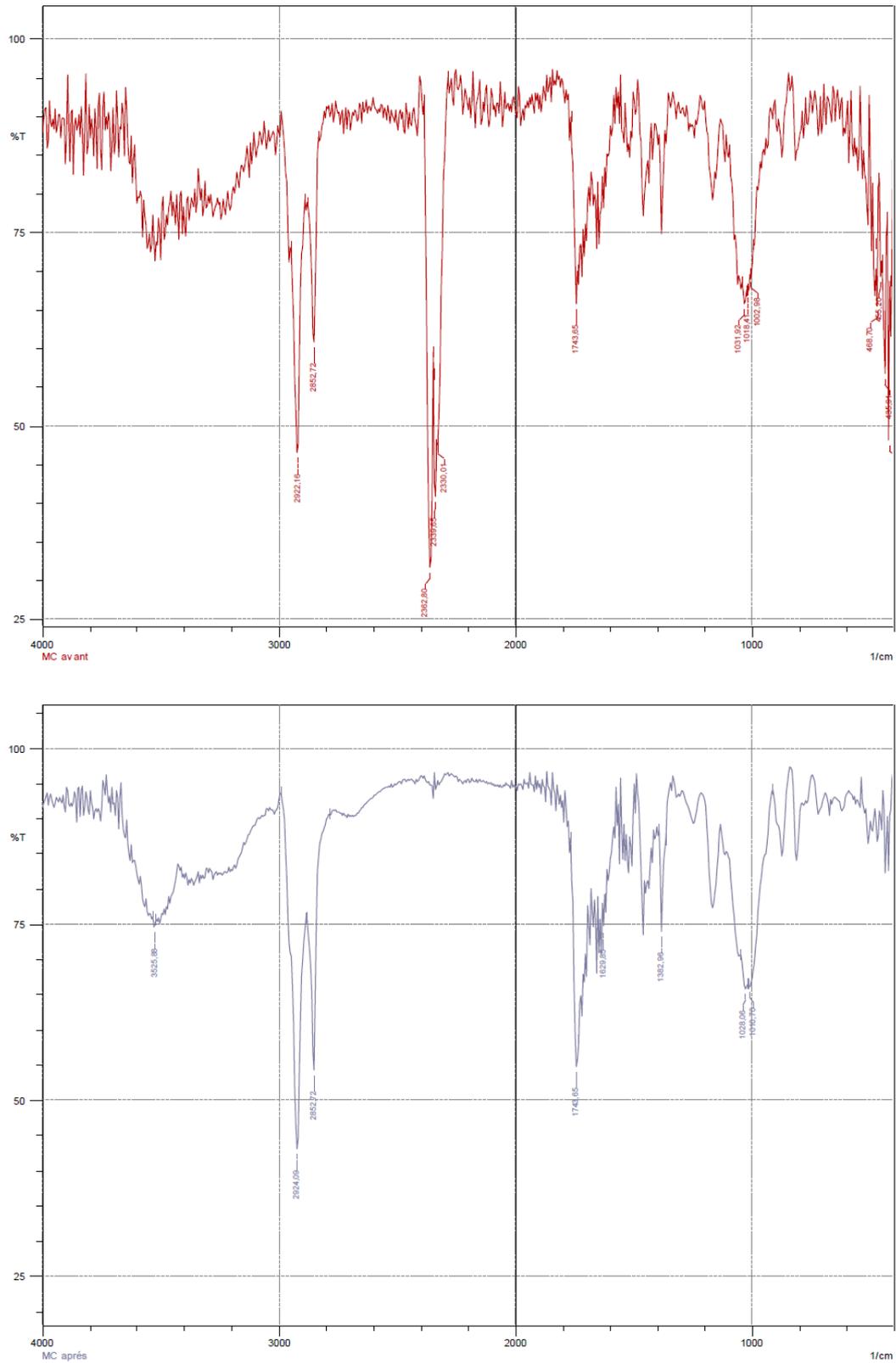


Figure. IV.24 : Spectre FTIR pour les spectres du MC avant et après adsorption

Tableau IV.07: Bandes infrarouges RTIF pour les spectres du MC avant et après adsorption

Nombre d'onde (cm ⁻¹) Avant adsorption	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹) Après adsorption	Attribution	Référence
-		3525.88	élongation O-H d'alcool libre, acide carboxylique	MARIANA <i>et al</i> 2018
2922.16	Groupe aliphatique asymétrique CH	2924.09	Groupe aliphatique asymétrique CH	ZARRINBAKSHH <i>et al</i>, 2016
2852.72	Groupe aliphatique symétrique CH	2852.72	Groupe aliphatique symétrique CH	ZARRINBAKSHH <i>et al</i>, 2016
2362.80	alcyne	-		BOONAMNUAYVI TAYA V <i>et al</i>, 2004
2339.65	alcyne	-		BOONAMNUAYVI TAYA V <i>et al</i>, 2004
2330.01	alcyne	-		BOONAMNUAYVI TAYA V <i>et al</i>, 2004
1743.65	vibration carbonyle (C=O), cétone	1743.65	vibration carbonyle (C=O), cétone	BOONAMNUAYVI TAYA V <i>et al</i>, 2004
-		1629.85	C=C élongation d'Alene vibrations d'élongation du groupe C=C aromatique.	ANTONIO ZUORRO <i>et al</i>, 2014
-		1382.96	Nitro Groupe $\delta C = O$	CHAIW Y. Net <i>al</i>, 2016
1031.92	C-O élongation d'éther, ester	1028.06	groupe carbonyle	SUPAPORN RATT ANAPAN <i>et al</i>, 2017
1018.41	C-O élongation d'éther, ester	1010.70	C-O élongation d'éther, ester	SUPAPORN RATT ANAPAN <i>et al</i>, 2017
1002.98	C-O élongation d'éther, ester	-		SUPAPORN RATT ANAPAN <i>et al</i>, 2017

Nous pouvons remarquer que des bandes restent inchangées avant et après adsorption, et d'autres apparaissent

Étant donné que les divers composants du MC, tels que la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les lipides, les protéines et les minéraux, sont tous absorbés dans la région de l'empreinte digitale (500 à 1500 cm^{-1}) avec des bandes se chevauchant, il est difficile d'attribuer chaque absorption. Pic à un composant spécifique (ZARRINBAKHSH *et al*, 2016).

Le tableau suivant résume quelques résultats concernant l'adsorption du vert de malachite avec différents adsorbants.

Tableau IV.08 : Comparaison avec d'autres études pour l'adsorption du vert de malachite sur différents adsorbants :

Adsorbant	Capacité (mg/g)	pH	Température	Tempe de contact (min)	m/V	Référence
Charbon actif	26.19	7.0	Endothermique	60	0.5 g/50 mL	(Arivoli <i>et al.</i> 2008)
Bentonite	178.60	5.0	Endothermique	60	1 g/L	(Bulut <i>et al.</i> 2008)
Grain de café dégraissé	55.3	4	Endothermique	120	2.0 g/L	(Baek <i>et al.</i> 2010)
Kaolin	65.42	7.0	Exothermique	90	2 g/L	(Nandi <i>et al.</i> 2009)
<i>Pleurotus ostreatus</i> (un macro-champignon)	125.00	8	-	240	4.0 g/L	(Chen <i>et al.</i> 2014)
Perles de chitosane	93.55	8.0	Endothermique	300 min (5 h)	10 g/L	(Bekçi <i>et al.</i> 2008)
Terre argileuse d'origine indienne	78.57	6.0	Exothermique	90 min	3 g/L	(Saha <i>et al.</i> 2010b)
Boues granulaires anaérobies natives	61.73	5.0	Exothermique	2 h	2.4 g/L	(Cheng <i>et al.</i> 2008)
Billes de chitosane	93.55	8.0	Endothermique	300	10 g/L	(Bekçi <i>et al.</i> 2008)
Coquille d'œuf	56.76	9.0	Endothermique	90	2 g/L	(Chowdhury <i>et al.</i> Das 2012)
Poudre de feuilles de carotte	52.60	7.0	Exothermique	30	2.0g/L	(Kushwaha <i>et al.</i> 2014)
Marc de café	45 (30°C) 66,67 (40°C)	6.0	Exothermique	240	3g/L	Cette étude



Conclusion

Conclusion générale

La biosorption du vert de malachite, colorant cationique, par le marc de café a fait l'objet d'étude de ce présent travail. Les résultats obtenus sont relatifs à la cinétique, l'isotherme et la thermodynamique du phénomène d'adsorption de ce colorant sur le marc de café.

Les paramètres expérimentaux étudiés sont la concentration initiale en colorant, le temps de contact, le pH de la solution, la teneur en adsorbant et la température.

Ces paramètres d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur l'adsorbant. L'étude de l'influence de la concentration initiale et de la température sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

Le modèle d'isotherme de Langmuir semble le mieux adapté; les molécules du colorant sont alors adsorbées en monocouches, avec une capacité maximale d'adsorption de 45 et de 66,67 mg/g respectivement pour les températures 30 et 40°C.

Les signes et les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que la réaction est une chimisorption, spontanée et exothermique.

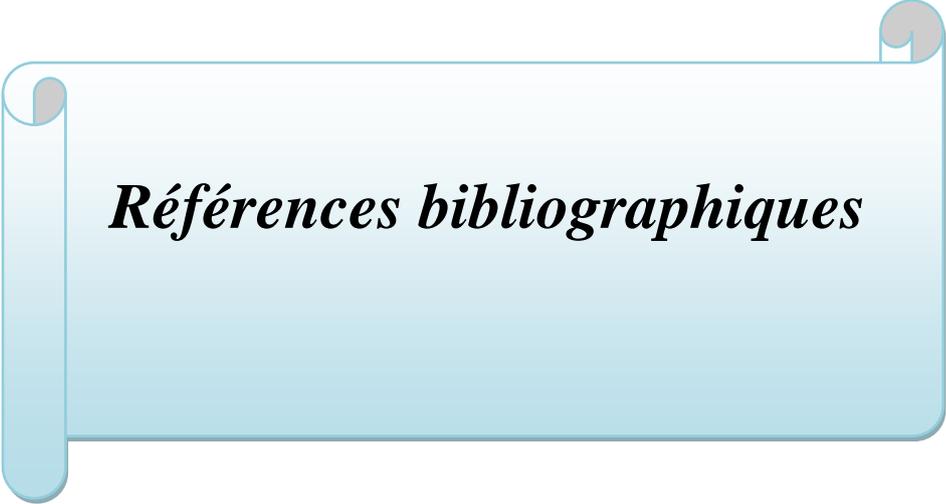
Nous pouvons en déduire à travers cette étude que le marc de café peut être utilisé comme un nouvel adsorbant avec une haute efficacité et qui peut être utilisé pour le traitement des eaux contaminées par les colorants.

Cette étude est loin d'être complète et exhaustive, et il est essentiel d'approfondir cette recherche afin de confirmer nos résultats et d'approfondir d'avantage les essais.

Le présent travail a été réalisé dans une durée limitée et avec un manque de moyens et est loin de venir à bout des objectifs assignés; et à la lumière des résultats obtenus, il est préférable de prolonger et de compléter cette étude par des approches plus approfondies portant sur les points suivants :

Conclusion générale

- ✓ L'analyse du marc de café par des techniques plus poussées comme les RX, microscopie électronique...;
- ✓ Etude de la régénération du marc de café ;
- ✓ Etude de l'adsorption du colorant sur le marc de café en colonne (mode dynamique) ;
- ✓ Réalisation de tests d'adsorption sur d'autres polluants organiques et minéraux ;
- ✓ Etude d'optimisation des conditions opératoires...



Références bibliographiques

A

1. **ANLIKER.**, 1979 - Ecotoxicology of dyestuffe-a joint effort by industry. ecotoxicology and environmental safety, 3(1), p59-74.
2. **ANTONIO ZUORRO, ROBERTO LAVECCHIA, STEFANO NATALI.**, 2014- Magnetically Modified Agro-Industrial Wastes as Efficient and Easily Recoverable Adsorbents for Water Treatment CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS. VOL. 38: 354,349.
3. **ARRIS S.**, 2008 -Etude Expérimentale de L'élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-produits de Céréales, Thèse de Doctorat, Uni de Constantine, 30 p.
4. **AYRAL C.**, 2009-*Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*, thèse de doctorat, univ de Toulouse, 42 p.

B

5. **BADOT N., MORIN C et TORRI G .2007** - *les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués* Univ. France p30.
6. **BAEK M-H, IJAGBEMI CO, SE-JIN O, KIM D-S .**, 2010 Removal of malachite green from aqueous solution using degreased coffee bean. J Hazard Mater 176:820–828. doi:10.1016/j.jhazmat.2009. 11.110.
7. **BAGHRICHE O.**, 2005 - Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. Thèse Magister, Univ., Constantine, 129p.
8. **BELEGALD J.**, 1987 -Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques. Editions techniques, Paris, 16082 p.
9. **BELLIR K.**, Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
10. **BENALI A.**, 2013 -Préparation des composites argile-chitosane, application a la rétention des colorants. Mémoire de master en chimie, Université Abou-Bakr Belkaid - Tlemcen.
11. **BEN MANSOUR H., BOUGHZALA O., DRIDI D., BARILLIER D., CHEKIR-GHEDIRA L.et MOSRATI R.**, 2011 - Les colorants textiles sources de contamination

Référence bibliographiques

- de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement .Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science, 24 (3): 209-238.
- 12. BHATNAGAR A. ET MINOCHA A.K.**, 2010 - Assessment of the biosorption characteristics of lychee (*Litchi chinensis*) peel waste for the removal of Acid Blue 25 dye from water. *Environmental Technology* Vol. 31, No. 1, January, 97–105.
- 13. BOIVIN A.**, 2003-*Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol*, Thèse de doc, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36.
- 14. BOONAMNUAYVITAYA V., CHAIYA C., TANTHAPANICHAKOON W.**, The preparation and characterization of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan* vol. 37, No. 12, p. 1504-1512, 2004.
- 15. BRUNAUER S., EMMETT P.H. ET TELLER E;** 1938 – *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc.* 60. 309-319.
- C**
- 16. CAMPOS-VEGA ROCIO, GUADALUPE LOARCA-PIÑA, HAYDE VERGARA-CASTAÑEDA, DAVE OOMAH B.et RETIRED.**, 2015 - Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*, vol.45, (1): 24–36.
- 17. CARASSOU F., 2015-** *Une Récupération Spécifique Du Marc De Café Aurait-Elle Une Plus Value Pour La Communauté? Cas De L'île De Montréal.* Thèse de Maîtrise, Univ. Sherbrooke, 103p.
- 18. CARDOT C.**, 1999-*Les traitements de l'eau.* Ed Ellipses, Paris, 92p.
- 19. CHAIW Y. N., ANG K. K., LEE T., XIAO Y. LIM.**, 2016-*INVESTIGATION OF THE COFFEE WASTE-DERIVED ADSORBENT.*4th EURECA 2015 Special Issue February: 113 – 128.
- 20. CHARLES J., SANCEY B., MORIN-CRINI N., BADOT P M., DEGIORGI G., TRUNFIO G., CRINI G.**, 2011 -Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, p2057-2064
- 21. CHOWDHURY S., MISHRA R., SAHA P., KUSHWAHA, P.,2011** -Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination* ,265 ,p159–168.
- 22. CHUNG KT.**, 1981-*Appl. Environ. Microbiol*, 42, p641-648.

Référence bibliographiques

23. **CRINI G., P.M. BADOT., 2007.** Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p.
- 24.
25. **CRINI G., BADOT P-M., GUIBAL E., 2009** -Chitine et Chitosane, du biopolymère à l'application». Presses de l'Université de Franche-Comté, Besançon, France, Toulouse, 303p.
26. **CRINI G., DECARVALHO M., GAVOILLE S., SANCEY B., 2011** -Traitements conventionnels et émergents des eaux usées de la filière traitement de surface. *Traitements & Matériaux*, 408, p14 -18.
27. **CRINI G., LICHTFOUSE E., WILSON L D., MORIN-CRINI N., 2019-** Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters.*,17:195–213
28. **CRINI G., BADOT P-M., MORIN-CRINI N .,2010** -Traitement des eaux par du chitosane : Intérêts, méthodes et perspectives Lavoisier. *Techniques de l'Ingénieur*, p RE 126-1 à RE 126-13.
29. **CRUZ R., MENDES E., TORRINHA A., MORAIS S., PEREIRA J.A., BAPTISTA P. et CASAL S., 2015-**Revalorization of spent coffee residues by a direct agronomic approach. *Food Research International.*, 73:190-196.
30. **CRUZ R., CARDOSO M.M., FERNANDES L., OLIVEIRA M., MENDES E., BAPTISTA P., MORAIS S. et CASAL S.,2012** – Espresso Coffee Residues: A Valuable Source of Unextracted Compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 60, n° 32, p. 7777-7784.
- D
31. **DALI-YOUCHEF Z., BOUABDASSELEM H., BETTAHAR N C R., 2006** -Chimie. 9, p1295–1300. Danish. Environmental Protection Agency
32. **DE REGUARDATI S., BARTHE W., 2012** - Les colorants organiques utilisés en teinturerie: aspects physico-chimiques. *Museum national d'histoire naturelle*, Paris,p313.
33. **DEMIRBAS A., 2009** - Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 167, p1–9.
34. **DERAFA G., 2014-** Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif.

- 35. PETRICIOLET A B., CASTILLO D I M. and ÁVILA H E R.,** 2017- *Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems*, pp 53-76. cités par **DOTTO G L., SALAU N P G., PICCIN J S., CADAVAL JR T S R A. and DE PINTO L A A.,** *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* . Ed. Springer, Suisse, 266p.

E

- 36. ERRAIS E.,** 2011 – Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorant anionique. Thèse Doctorat, Univ., Tunis, 190p

F

- 37. FERNANDES C., LALITHA C. et Rao K.V.K.,** 1991 - Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis*, 12(5): 839– 845.
- 38. FIGUEROA G.A., HOMANN T. ET RAWEL H.M.,** 2016 - Coffee Production Wastes: Potentials and Perspectives. *Austin Food Sci.* 2016; 1(3): 1014.
- 39. FREUNDLICH, H. M. F.,** Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57, 385 (1906).

G

- 40. GRIFFITHS J.,** 1984 - Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction. In: developments in the chemistry and technology of organic dyes. Society of chemistry industry, oxford: 1-30.
- 41. GUESMIA S.,** 2015 - L'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome III) sur la bentonite. mémoire de master, génie chimique, Université Mohamed Khider – Biskra, 48p.
- 42. GÜRSES A., DOGAR Ç., YALÇ IN M., AÇ IKYILD IZ M., BAYRAK R. et KARACA S.,** 2006 - The adsorption kinetics of the cationic dye, mthylene blue, onto clay. *J.Hazard. Mater.*, B131, 217-228.

J

- 43. JORADP 43 (2003).** loi n° 03-10 du 19 Joumada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.

K

Référence bibliographiques

- 44. KAUSTUBHA M., DAS D. and BISWASOU M.N.,** 2005-Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation, *Chemical Engineering Journal* ., 115: 121–131.
- 45. KOLLER E., 2009-** *Aide-mémoire Génie chimique*. Ed. Dunod, Paris, 636p.
- 46. KONAN K L.,** 2006 *Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. Thèse de doctorat, Univ. Limoges, France, 143 p.
- 47. KONDAMUDI N., MOHAPATRA S.et MISRA M.,** 2008 - Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. *Journal of agricultural and food chemistry*, vol.20, N17, pp .11757-11760.
- 48. KUMAR PS, RAMALINGAM S, KIRUPHA SD, MURUGESAN A, VIDHYADEVI T, SIVANESAN, S** (2011) Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal* 167: 122-131
- 49. KUSHWAHA AK, GUPTA N, CHATTOPADHYAYA MC** (2014) Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *J Saudi Chem Soc* 18:200–207.
doi:10.1016/j.jscs.2011.06.011
- 50. KYZAS G.Z., KOSTOGLU M., LAZARIDIS N.K ET BIKIARIS D.N.,** 2013 - Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing. pp. 179-206 cité par: Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents - An Overview. Ed. In Tech., p. 179-206.
- £
- 51. LAGERGREN, S. ET SVENSKA B. K.,** 1898 - About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- 52. LAJOIE S.,** 1999 - « *Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite* » mémoire pour obtention du grade de maitres des sciences de l'université de Laval. Canada, P.138.
- 53. LEMONNIER M.et VIGUIER M.,** 2002 - «Les textiles et leur entretien». Ed. Jacques Lanore, Paris 7e, p104-105.

54. LEVISALLES J., CASTRO B., CAUBÈRE P. et JOSEFOWICZ M., 1974 - «Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Ed. Flammarion Sciences, Paris 6e, p 232-235.
55. LIMOUSY L., JEGUIRIM M., DUTOURNIÉ P., KRAIEM N., LAJILI M ET SAID R., 2013 - *Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets*. *Fuel*, vol. 107, p. 323-329. www.elsevier.com/locate/fuel (Page consultée le 12 juin 2015).

M

56. MAIZA H., 2009 - *Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain*. Mém. Ing., Ecole Nationale Supérieure Polytec. Elharrach,
57. MANFRED M. et MOLL N., 1998 - *Additives alimentaire*, 2ème Edition. Ed. DUNOD, 20p.
58. MANTELL C.L., 1975 - *Solid waste: origin, collection, processing, and disposal*. Ed. John Wiley et Sons Inc., (A Wiley-Interscience publication), New York 1127 p.
59. MARIANA, MARWAN, MULANA F, YUNARDI, ISMAIL T A and HAFDIANSYAH M F., 2018-Activation and characterization of waste coffee grounds as bio-sorbent. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 334 012.
60. MAURYA N. S. and MITTAL A.K., 2010-**Biosorptive Color Removal: Applicability of Equilibrium Isotherm Models**. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Management.*, **25 (36)**:25-36.
61. McNAUGHT., A.D. and WILKINSON., A., 1997 - *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. 2nd Edition. Blackwell Science Publications, Oxford, 464 p.
62. MURTHY, P.S., NAIDU, M.M., 2012c. *Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—a review*. *Res. Conserv. Recycl.* 66:45–58.
63. MUSSATTO S. I ., MACHADO E.M.S., MARTINS S. et TEIXEIRA J.A.,, 2011- *Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues* *Food. Bioprocess Technol.*, 4:661–672.

N

64. NANDI B K., GOSWAMI A., PURKAIT MK., 2009 -Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin .*Hazard. Mater.*,161,p387-395.

65. NEVSKAIA D.- M., GUERRERO-RUIZ A., 2001-Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 234:316–321.
66. NOROOZI B., SORIAL G.-A., BAHRANI H.et ARAMI M., 2007 - Equilibrium and Kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent silkworm pupa. *J. Hazard. Mater*, B139:167-174.

O

67. ÖNAL Y., AKMIL-BASAR C. ET SARICI- ÖZDEMİR Ç., 2007 - Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *J. Hazard. Mater*. 146:194-203.

P

68. PANIC VV., ŠESLIJA S I., NESIC A ET AL., 2013-Adsorption of azo dyes on polymer materials *Chem.ind*, 67 (6),p 881–900.
69. PARK D., YUN Y-S. et PARK J.M., 2010- The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering.*, 15: 86-102.
70. PENG Q., LIU M., ZHENG J., ZHO C., 2015 - Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan–halloysite nanotubes composite hydrogel beads. *Microporous and Mesoporous Materials* .Edition Elsevier, 201, p 190–201.
71. POKREL D.et VIRARAGHAVAN T., 2004 -Treatment of pulp and paper mill wastewater- review. *Sci. Total Environ.* ,333:37-58.

R

72. RAMADE F., 2000 -*Dictionnaire encyclopédique des pollutions* -. Ed Edi science International, Paris, 110p.
73. RANGABHA SHIYAM S., ANU N., SELVARAJ N., 2013 - Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental. Chemical Engineering*, 1, p 629–641.
74. RIVERA-UTRILLA J., BAUTISTA-TOLEDO I., FERRO-GARCIA M.A., MORENO-CASTILLA C., 2001 -Activated carbon surface modifications by

Référence bibliographiques

adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, J, Chem, Technol, Biotechnol, 76 (12), p1209-1215.

- 75. ROBINSON T., MCMULLAN G., MARCHANT R. et NIGAM P., 2001 -** Remediation of dyes in textile effluent: critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biores. Technol.*, 77, 247-255.
- 76. ROUESSAC F., ANNICK ROUESSAC A. et CRUCHE D. D., 1992- Analyse Chimique Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes** 6e édition DUNOD, Paris, 481p.

S

- 77. SABNIS R.W., 2010 - Handbook of Biological Dye and Stains, Synthesis and Industrial Applications** .John Wiley & Sons, New York.
- 78. SANCEY B., CRINI G., 2012- Décontamination des effluents de traitement de surface par oxydation/bioadsorption sur cyclodextrine.** Techniques de l'Ingénieur. Editions T.I, 08, pIN7- IN145.
- 79. SLEJKO E. L. and Dekker M., Adsorption Technology; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York (1985).**
- 80. R. SUDHA R., and K. SRINIVASAN K., 2015-Nickel (II) removal using modified Citrus limettioides peel.** *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12:3993–4004.
- 81. SUN L.M., MEUNIER F. et BARON G., 2005- Adsorption - Procédés et applications** Base documentaire Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique .Techniques de l'ingénieur, J2731 v1, France
- 82. SUN L.M. et MEUNIER F., 2003- Adsorption – Aspects théoriques.** Base documentaire Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique .Techniques de l'ingénieur, J 2730, France
- 83. SUPAPORN RATTANAPAN, JIRAPORN SRIKRAM AND PANITA KONGSUNE. , 2017 Adsorption of Methyl Orange on Coffe grounds Activated Carbon.** *Energy Procedia* 138:949,954.

T

- 84. TAVLIEVA M.P., GENIEVA S.D., GEORGIEVA V.G., VLAEV L.T., 2013- Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, p112–122.

Référence bibliographiques

85. TEMIME-ROUSSEL., 2002 -Validation De La Technique De prélèvement Par tube dénudé annulaire. Thèse doc. l'Université Paris, 205p.

W

86. WAN NGAH W S., TEONG LC. HANAFIAH M.A.K.M., 2011 - Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4):1446–1456.

87. WEBER W J., GINLEY RM., KATZ L.E. J., 1991 - *Water. Research.* 499-528.

y

88. YINGJIE DAI, KEXIN ZHANG, DANFENG ZHANG and YANJUN CHEN.,2016- Kinetic and Equilibrium Studies of Neutral Red Adsorption onto Spent Ground Coffee from Aqueous Solution: *J.Chem.Soc.Pak.*, Vol. 38, No. 05:836,842

Z

89. ZAMORA A.J., PASTORIZA S. ET HENARES J.A.R 2015 - Revalorization of coffee by-products. Prebiotic, antimicrobial and antioxidant properties.*LWT - Food Science and Technology*, vol. 61, p. 12-18.

90. ZARRINBAKSH N., WANG T., RODRIGUEZ-URIBE A., MISRA M., and MOHANTY A.K., 2016- Characterization of Wastes and Coproducts from the Coffee Industry for Composite Material Production *BioResources* 11(3):7637-7653.

91. ZOLLINGER H., 1991-Color Chemistry-syntheses,proprieties and applications of organic dyes pigment .VCH publication, New york, N.Y.

Webographie:

1. Site Web 1: <http://www.ico.org/>.
2. Site Web 2: Source: <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/fruits/café.htm>).

ملخص

تلوث المياه بواسطة الأصباغ له تأثير ضار على الأنظمة البيئية وصحة الإنسان. للحد من آثارها، يتم استخدام العديد من تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي، وخاصة الامتزاز. تركز هذه الدراسة على تطبيق الامتزاز في نظام الدفعي لإزالة الصبغة الأساسية (اخضر الملكيت) باستخدام أرضيات نفايات الأغذية الزراعية (ثفل القهوة).

في هذا العمل تمت دراسة عدت عوامل تجريبية من بينها الزمن، درجة الحرارة، درجة الحموضة، نسبة الماص و تركيز الملون.

وقد تحصلنا على نتائج حركية و توازن الامتزاز بنسبة فصل كبير بداية من الدقائق الأولى حتى التوازن (240 دقيقة) قدرة الامتصاص للملون وصلت الى (66,67 مغ/غ) درجة الحموضة 5.7 و درجة الحرارة 40 درجة مئوية سرعة المزج 600 دور في الثانية امتزاز الملون على القهوة عفوي ناشر للحرارة. الحركة تتبع نموذج الدرجة الثانية أما بالنسبة للايزوثرم نموذج لانجمير هو الأنسب لوصف عملية الامتزاز من فروندليش.

الكلمات المفتاحية : التلوث، الصبغة، اخضر الملكيت، أسس القهوة، الامتزاز، الدفعة

Résumé

La pollution des effluents liquides par les colorants a un effet néfaste sur les écosystèmes et la santé humaine. Pour diminuer ses effets plusieurs techniques de traitement des eaux usées sont utilisées, particulièrement l'adsorption. Cette présente étude porte sur l'application de l'adsorption en système discontinu pour l'élimination d'un colorant basique (le vert de malchite) à l'aide d'un déchet agroalimentaire le marc de café.

Différents paramètres expérimentaux ont été étudiés, en particulier le temps de contact, la température, le pH, la teneur de l'adsorbant, la concentration du colorant. Les résultats des études de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption montrent une élimination remarquable dès les premières minutes jusqu'au l'établissement d'un plateau d'équilibre (4h) et la capacité maximale d'adsorption du VM sur le MC atteint 66,67 mg/g à pH=5.7 et à 40°C avec une vitesse d'agitation de 600 trs/min. L'adsorption du VM sur le MC a été retrouvé spontanée et de nature exothermique. La cinétique de l'adsorption du RN suit le modèle du pseudo seconde ordre, et pour l'isotherme d'adsorption le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire le processus d'adsorption que celui de Freundlich.

Mots clés: Pollution, colorant ,vert de malchite, marc de café, adsorption, batch

Abstract

Pollution of liquid effluents by dyes has a detrimental effect on ecosystems and human health. To reduce its effects, several wastewater treatment techniques are used, particularly adsorption. This study focuses on the application of adsorption in a batch system for the removal of a basic dye (malachite green) using an agro-food waste coffee grounds. Various experimental parameters were studied, in particular the contact time, the temperature, the pH, the adsorbent content, the dye concentration. The results of the kinetics and adsorption equilibrium studies show a remarkable elimination from the first minutes until the establishment of an equilibrium plateau (4h) and the maximum adsorption capacity of the VM

On the MC reaches 66,67 mg/g pH = 5.7 and at 40°C with a speed agitation of 600 rpm. The adsorption of the VM on the MC was found spontaneous and exothermic the kinetics of the VM follow the pseudo-second order model, and for the adsorption isotherm the Langmuir model is the most suitable to describe the adsorption process as the of Freundlich.

Key words: Pollution, dye, malachite green, coffee grounds, adsorption, batch