



République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت
Université Ain Temouchent Belhadj Bouchaib
Institut des Sciences
Département des sciences de la matière



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master
Filière : Chimie Macro moléculaire

Thème

ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE PAR DECHET DE CAFE

Soutenu le :16/06/2022

Présentée Par :

M^F BENMAMMAR CHEMS EDDINE
M^{ELLE} CHEBLI NOUR EL HOUDA

Devant le jury composé de :

Pr. BOUSALEM
Dr. BE LKHADEM
Dr. BENYETTOU

Président

Examineur
Encadreur

Année universitaire 2021/2022

Remerciement

Nous tenons à remercier avant tous <هلا> le tout puissant qui nous a donné la Santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Un remerciement exceptionnel à notre encadreur Mme. Benyetou. F d'avoir accepté la charge de cette mémoire.

Nos remerciements aux membres du jury qui ont bien voulu accepté de participer à l'évolution de notre travail

Aussi à tous les enseignants la faculté des sciences de la matière.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A nos pères

A nos mères

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui nous a poussé vers le succès , vous
étiez toujours les plus important dans notre vie

A nos frères DJILALI et AKRAM

A nos sœurs IMENE,ASSIA, Meriem et FERIEL

Leurs enfants FARAH et NABIL

A toutes nos familles CHEBLI et BENMAMMAR

A nos chers amis CHAIMAA HADOUICHE, WALID TOUIL

Résumé

L'objectif de cette étude est de déterminer le pouvoir adsorbant de trois matériaux café vert, déchets de café et charbon actif, pour éliminer un colorant cationique le bleu de méthylène en milieu aqueux. Les expériences s'est déroulée en mode batch. L'influence de certains paramètres sur l'adsorption du colorant sur nos supports solides, à savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, l'effet du pH de la solution, la concentration initiale du BM, et l'effet de la température.

Le comportement d'adsorption de ce colorant à l'équilibre a été examiné par le modèle isotherme de Langmuir, la réaction est exothermique et l'adsorption est physique. Le charbon actif utilisé s'avère efficace dans l'élimination des colorants cationiques et pourraient être des matériaux alternatifs intéressants.

Mots clés : Adsorption, bleu de méthylène, café vert, déchet de café, charbon actif, Isotherme, Cinétique.

Abstract

The objective of this study is to determine the adsorptive power of three materials green coffee, coffee waste and activated carbon, to remove a cationic dye methylene blue in aqueous medium. The experiments were carried out in batch mode. The influence of certain parameters on the adsorption of the dye on our solid supports, namely the adsorbent-adsorbate contact time, the pH effect of the solution, the initial BM concentration, and the effect of temperature.

The adsorption behavior of this dye at equilibrium was examined by the Langmuir isothermal model,. The activated carbon used prove effective in the removal of cationic dyes and could be useful alternative materials.

Key words: Adsorption, methylene blue, green coffee, coffee waste, activated carbon, Isothermal, Kinetic.

المخلص

لهدف من هذه الدراسة هو تحديد قدرة ثالث من المواد الكبريت النشط. زففات الوءوءة و الوءوءة الخضراء إلزالة ملون ازرق الميئيون في وسط مائي. أءريت التجارب لمعرفة تأثير بعض العوامل على امئصاص الملون على مواد صلبة بدالة الزمن وكذا تأثير درجة حموضة المحلول. و التركيز الأولي و درجة الحرارة.

تم فحص سلوك امئزاز هذا الملون عند توازن نماذج متساوي الحرارة انجمير و نرانءلءش و كانت الببئات عند التوازن كبيرة و متوازنة مع نماذج نرانءلءش. امئزاز الدراسات الحركية الملون تشير الى ان العملية هي نموذج من الدرجة الثانية. الكربون النشط. زففات الوءوءة و الوءوءة الخضراء المسءخدمة نعال في القضاء على الصباغ الموجهة. و يمكن ان تكون هذه المواد بديل مئيرة لالمتمام.

كلمات البحث: المئزاز. الميئيون الزرق. الفحم. الوءوءة الخضراء. زففات الوءوءة. الئيسوئرم. الحركية.

SOMMAIRE

Liste d'abréviation

Liste des tableaux et des schémas

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Notions fondamentales sur l'adsorption	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition	3
I.3. Types d'adsorption.....	4
I.3.1. Adsorption physique	4
I.3.2. Adsorption chimique.....	4
I.4. Description du mécanisme de l'adsorption.....	5
I.5. Adsorbants	6
I.5.2. Différents types d'adsorbants.....	6
I.5.2.1. Adsorbant à faible capacité	6
I.5.2.2. Adsorbants à haute capacité.....	6
A. Les charbons actifs.....	7
B. Les adsorbants minéraux	7
Les argiles.....	8
La zéolithe	8
L'alumine activée	8
Le gel de silice.....	8
I.5.2.5. Adsorbants à base de polymère.....	8
Café vert	9
a. La grande diversité botanique de l'arabica	9
b. L'arabica : un café fragile de haute altitude	10
c. Le robusta un café résistant de basse altitude	12
d. Un café amer et très caféiné	12
e. La base historique de l'expresso et les capsules.....	12

g. Déchet de café	13
Charbon actif	13
a.Principales applications	13
b. Production et activation du charbon	14
c. Structure du charbon actif.....	14
d. Texture du charbon actif.....	15
e. Propriétés superficielles du charbon actif.....	16
f. Fonctions de surface.....	16
I.6. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant.....	18
I.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	18
I.8. Facteur caractérisant l'adsorbant	19
I.9. Nature de l'adsorbant	19
I.10. Influence de l'adsorbat.....	20
I.10.1Effet de temperature	20
I.10.2.Effet de la surface spécifique	20
I.10.3Effet de l'agitation	20
I.10.4. L'effet du ph.....	20
I.10.5. Effet de la concentration	21
I.11. Isothermes d'adsorption.....	21
I.11.1. Définition de l'isotherme	22
I.11.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	22
I.12. Modèles d'isothermes d'adsorption	24
a. Modèle de Langmuir	24
b. Modèle de Freundlich.....	26
c. modèle de Temkin	26
I.13. Cinétique d'adsorption.....	27
a. Modèle de pseudo premier ordre	28
b. Modèle de pseudo deuxième ordre.....	28
I.14. Thermodynamique d'adsorption	29
I.15. Capacité d'adsorption	29

I.16. Application industrielle de l'adsorption.....	29
I.17. Utilisation d'adsorption.....	30
I.18. Conclusion	30

Chapitre2 : Environnement et Elimination des Déchets du Colorant

II.1 Introduction.....	31
II.2 Définition de l'environnement.....	31
II.3 Décher.....	31
II.3.1 Décher solides.....	32
II.3.2 Les déchets liquides	33
II.3.3.les déchets gazeux.....	33
II.4. Méthodes de traitement.....	33
II.4.1 Collecte	33
II.4.2. Le tri.....	33
II.4.3. Recyclage.....	34
II.5. Colorants.....	34
II.5.1. Historique des colorants	34
II.5.2 Classifications des colorants textiles	35
II.5.2.a. Classification chimique.....	35
II.5.3 le bleu de méthylène	38
II.5.3.1. les propriétés physico-chimiques.....	39
II.5.3.2. Spectroscopie.....	49
II.5.4. Utilisation et application des colorants.....	42
II.5.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux	42
II.5.6. Toxicité des colorants	42
II. 6Conclusion	43

Chapitre3 : Matériels s Et Méthodes Expérimentales

III. IIntroduction	44
III. 2Réactifs utilisés.....	44
III.2. 1 charbon actif.....	44
III.2. 2. Déchets de café.....	45

III.2. 3.Café vert	45
III.2. 4. Bleu de méthylène	46
III.2. 5Hydroxyde de sodium Noah	46
III.3. Dispositifs expérimentaux	46
III.3.1 Les instruments de mesure	46
III.3. 2 Matériels	46
III.4. Adsorption	47
III.5. Désorption	47
III.6 Photo catalyse	48
III.7 Méthodologie expérimentale	48
III.8 _Préparation des solutions	50
III.8.1. Préparation des solutions mère de bleu de méthylène	50
III.8.2. Préparation des solutions diluées	51
III.8.3Préparation de solution Noah	51
III.8. 4préparation du support	51
III.9 Démarche expérimentale	52
III.10 Méthode d'analyse	53
III.10.1. Temps d'agitation	53
III.10.2 Temperature	54
III.10.3 Concentration	54
III.10.4. Ph métrite	55
III.11. Analyse par spectrophotomètre UV/visible	56
III.12. Conclusion	57

Chapitre4 : PARTIE RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction	58
IV.2. Adsorption de BM	58
IV. 3Caractérisations physico-chimique du matériau	59
IV.3.1. Effet du ph	59
IV.3.2. Effet de la concentration initiale du BM	59
IV.3.3. Effet de température	60

IV.3.4. Effet du temps de contact.....	61
IV.3.5. Adsorption-désorption.....	61
IV.4. Le rendement.....	62
IV.5. L'isotherme d'adsorption.....	63
IV.6. Modélisation des résultats.....	63
IV.6.1. Modèle de Langmuir.....	63
IV.6.2. Paramètres thermodynamiques.....	65
IV. Conclusion.....	68
V. Conclusion générale et perspectives.....	69
Références.....	70
Annexe.....	72
I. Modèle de Freundlich.....	72
II. Modélisation de la cinétique.....	74
II.1. Le modèle du Pseudo premier ordre.....	74
II.3. Le modèle du Pseudo deuxième ordre.....	75
IV.4. Modèle de diffusion intra particulaire.....	77
IV.5. Équation d'Elovich.....	79

LISTE DES FIGURES

FIG I.1 Le phénomène d'adsorption.....	3
FIG I.2 Domaines d'existences d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .	5
FIG I.3 Echelles de la diffusion.....	6
FIG I.4 Structure de charbon actif vu sous un microscope électronique.....	7
FIG I.5. L'Arabica: un café fragile de haute altitude	9
Figure I.6. Spectres FTIR-Drift pour le café torréfié	11
FIG I.7 Identification des fractions analysées par RM N	11
FIG I.8. Le robusta :un café amer et très caféine	13
FIG I.9 Structure cristalline :(a)graphie ;(b)charbon actif.....	15
FIG I.10. Spectre IRTF du charbon actif.....	17
FIG.11. Concentration du soluté a l'équilibre dans la solution	22
Fig II.1. Structure chimique des colorants indigoïdes	36
Fig II.2. Structure chimique des colorants pigments synthétique.....	36
Fig II.3. Structure chimique des colorants ortho nitro phénol	37
Fig II.4. structure chimique de C.I l'acide Red 27.....	37
Fig II.5. Structure chimique de basic C.I green	38
Fig II.6. Structure chimique du BM.....	38
Fig II.7. Le spectre d'adsorbance IR du BM	39
Fig II.8 Le spectre d'adsorbance R.M.N du BM	40
Fig II.9. Structure chimique de C.I pigment blue	41
Fig II.10. Structure chimique de colorante direct	41
Fig III.1 Charbon actif en grain	44
Fig III.2 Déchets de café	45
Fig III.3. Café vert en grain	45
Fig III.4. Réacteur d'adsorption	47
Fig III.5. U.V-Visible	48
Fig III.6. Le tamisage	49
Fig. III.7. Solution bleu de methylene BM.....	50
Fig. III.8. Des solutions dilués de BM.....	51
Fig III.9. Etuve(MEMMERI)	52

Fig III.10. L'adsorption de bleu de méthylène en fonction de temps d'agitation	53
Fig III.11. La centrifugeuse	54
Fig III.12. Plaque chauffante	54
Fig III.13. La variation de concentration avec filtra.....	55
Fig III.14. Ph metrie	55
Fig III.15. Spectre UV-Visible	56
Figure IV.1. Spectre d'adsorption du BM(25mg/l)en solution aqueuse.....	58
Figure IV.2. Point isoélectrique de l'adsorbants	59
Figure IV.3. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BM.....	60
Figure IV.4. Influence de la temperature sur l'adsorption du BM	60
Figure IV.5. Influence du temps sur l'adsorption du BM.....	61
Figure IV.6. Influence du temps sur la désorption du BM.....	62
Figure IV.7. Le rendement en fonction de temps.....	63
Figure IV.8. Forme linéaire du modele de Langmuir du BM sur le cafe vert.....	64
Figure IV.9. Forme linéaire du modele de Langmuir du BM sur le dechet de cafe.....	64
Figure IV.10. Forme linéaire du modele de Langmuir du BM sur le charbon actif.....	65
Figure IV.26. Représentation de $\ln(K_c)$ en fonction de la temperature($1/T$)(cafe enleu de metvert)	66
Figure IV.27. Représentation de $\ln(K_c)$ en fonction de la temperature($1/T$)(charbon actif)	67
Figure IV.10. Forme linéaire du modele de freundlish du BM sur le cafe vert	72
Figure IV.11. Forme linéaire du modele de freundlish du BM sur le dechet de cafe	73
Figure IV.12. Forme linéaire du modele de freundlish du BM sur le charbon actif.....	73
Figure IV.13. Cinétique du pseudo du premier ordre (dechet de cafe).....	74
Figure IV.14. Cinétique du pseudo du premier ordre (cafe vert)	74
Figure IV.15. Cinétique du pseudo du premier ordre (charbon actif).....	75
Figure IV.16. Cinétique du pseudo du deuxieme ordre(dechet de cafe).....	75
Figure IV.17. Cinétique du pseudo du deuxieme ordre(cafe vert).....	76
Figure IV.18. Cinétique du pseudo du deuxieme ordre(charbon actif).....	76
Figure IV.19. Application du modele de diffusion intraparticulaire(dechet de cafe)	77
Figure IV.20. Application du modele de diffusion intraparticulaire(cafe vert)	78
Figure IV.21. Application du modele de diffusion intraparticulaire(charbon actif)	78
Figure IV.22. Application du modele d'Elovich(dechet de cafe)	79
Figure IV.23. Application du modele d'Elovich(cafe vert)	80

Figure IV.24. Application du modele d'Elovich(charbon actif)	80
Figure IV.25. Représentation de $\ln(Kc)$ en fonction de la temperature($1/T$)(dechet de cafe).....	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux IV.1. Le constant d'équilibre de Langmuir du BM.....	65
Tableaux IV.2. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène (café vert)	66
Tableaux IV.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène (Dechet de café)	67
Tableaux IV.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène (charbon actif).....	67
Tableaux I. Le constant d'équilibre de Frenlich du BM.	73
Tableau II. Paramètres cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène	77
Tableaux III. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.....	78
Tableaux IV. Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich	80

LISTE DES ABREVIATIONS

BM: Bleu de méthylène.

C.V :Café vert

D.C : déchet de café

C.A :charbon actif

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de solution(l).

m : Masse de l'adsorbat (g).

C_0 : Concentration initiale en adsorbat on phase liquide (mg/l).

C_e : Concentration à l'équilibre en adsorbat on phase liquide (mg/l).

K_d : Coefficient de distribution

q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

K_L : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

K_L : La constante de Langmuir

C_0 : La concentration initiale maximale de l'adsorbat. (mg/L)

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

R_L : Paramètre d'équilibre

C_e : Concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F Et n : Les constantes de Freundlich.

a et b Sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant. La constante

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre;

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

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

k_2 : La constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo- second ordre ($mg.g^{-1} - min^{-1}$)

C₁ : Concentration de la solution mère (mg/l).

V₂ : Volume de la solution mère à prélever.

C₂ : Concentration de la solution fille.

V₂ : Volume de la solution mère fille.

Q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre

V : Volume de solution

C₀ : La concentration initiale en adsorbat (mg/l)

C_e : La concentration instantanée a l'équilibre (mg/l)

A : Absorbance de la solution

I₀ : L'intensité du faisceau émergent

I : L'intensité du faisceau incident

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

L : L'épaisseur de la cuve (cm)

ε : Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm)

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction Générale

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

Dans cette recherche, l'utilisation du café vert et le déchet de café en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance.

Le présent travail, nous avons abordé l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur charbon actif en poudre, le café vert et le déchet de café.

Notre mémoire sera organisé quatre chapitres comme suit :

Le premier chapitre, consiste des généralités sur l'adsorption présenter comme suit :

Définition, les différents types d'adsorption et leurs applications, les diverses étapes du processus d'adsorption sont abordées ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentes et les principaux facteurs influençant l'adsorption.

Le deuxième chapitre, consacré sur l'environnement et l'élimination des Déchets du colorant, les colorants et les types des colorants.

Le troisième chapitre, nous exposons les réactifs et les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales, propres à l'élimination du colorant.

Le dernier chapitre, présente tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ; l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du bleu méthylène (BM) par le charbon actif , telle que le pH, la température, concentration du bleu de méthylène, le modèles des isothermes et cinétique d'adsorption.

CHAPITRE I

NOTIONS FONDAMENTALES SUR L'ADSORPTION

Chapitre I :

Généralité sur l'Adsorption

I.1. Introduction :

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) à fixer sur leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées.

Le traitement de séparation par absorption constitue aujourd'hui une des méthodes les plus importantes elle est largement utilisée pour la dépollution de l'environnement, la purification dans différents domaines industriels.

Nous abordons dans ce chapitre des généralités sur l'adsorption avec les différents adsorbants.

I.2. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) d'une phase gazeuse, liquide ou d'une solution aqueuse. Industriellement, l'adsorption s'effectue à l'intérieur de grains d'adsorbant, sur la surface développée par les pores afin d'obtenir une grande quantité fixée dans un minimum de volume.

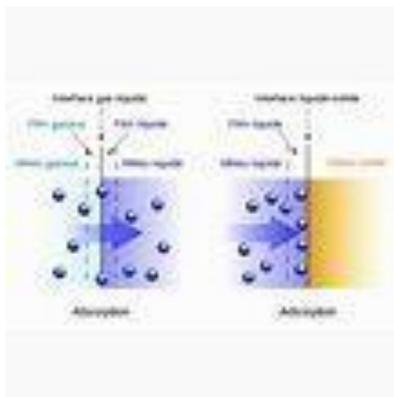


Figure I.1. Le phénomène d'adsorption.

Le phénomène général pour toutes les surfaces. À l'interface, Les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. ces forces en neutraliser lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent[1]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique. L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximale de séparation susceptible d'être obtenue dans des conditions thermodynamiques données. La vitesse avec la quelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse la quelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorption dans le fluide.

I.3. Différents types d'adsorption :

Selon les types et la nature d'interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent des adsorbants sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorptions : la physisorption et la chimie-sorption [2].

I.3.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur d'un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Waals, qui sont des forces attractives.

L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite ; c'est-à-dire une augmentation de température ou diminution de la pression en gendre l'apparition du phénomène de désorption. Par élévation de la pression, il y aura formation de plusieurs superposées.[3]

I.3.2. Adsorption chimique :

L'adsorption est les forces d'interaction (molécules-surface active) sont pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalences. Comme les réactions chimiques, elle est

soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200kcal) .

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique. De plus, les molécules ne seront pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même façon en cas d'un mélange.

Généralement, l'adsorption réalisée à basse température est réversible, ce pendant certaines adsorptions lorsqu'elles sont réalisées à haute température comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les métaux peuvent ne pas restituer le composé d'origine, de telles adsorptions sont dites irréversibles [3].

I.4. Description du mécanisme de l'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1- Diffusion extra granulaire des matières (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 3- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface des grains) ;
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.[4].

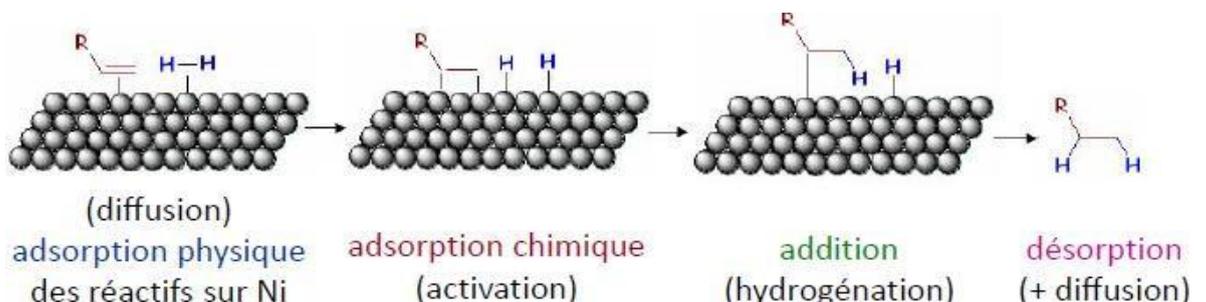


Figure I.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux[4].

I.5. Adsorbants :

Généralement les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100\text{m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [5].

Echelles de la diffusion

diffusion = transport de masse
gradient de concentration.
spontanée et irréversible

coefficient de diffusion D de la molécule étudiée
 $D \nearrow T \nearrow d_{\text{matériau}} \searrow$

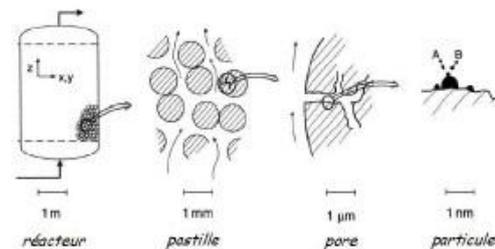


Figure I.3. Echelles de la diffusion.

I.5.2. Différents types d'adsorbants :

I.5.2.1. Adsorbant a faible Capacité :

On peut citer la scorie, les cendres ainsi que les argiles. Ces solides ne sont pas régénérables . L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile [6].

I.5.2.2. Adsorbants à haute Capacités :

Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autre solide. Tous ces adsorbants sont régénérables [7].

I.5.2.3. Les charbons actifs :

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est en suit oxydé par la vapeur d'eau dans les conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimique », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m² /g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants plus répandus .[8]



Figure I.4.Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [8].

I.5.2.4. Les adsorbants Minéraux :

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

- a. **Les argiles :** Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.
- b. **la zéolithe :** Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de

formule globale (AlO_2M , NSiO_2) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900\text{m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité. [9]

- c. **l'alumine activée;** Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupement Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. [10]

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles

Ils ont une surface spécifique de $300\text{m}^2/\text{g}$. [10]

- d. **le gel de silice :** Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800\text{m}^2/\text{g}$. [11]

I.5.2.5. Adsorbants à base de polymère. :

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinyl benzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinyl benzène, ce qui confère une porosité inter chaîne à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le

temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000\text{m}^2/\text{g}$. [12]

I.5.2.6. Café vert :



Figure I.5. Arabica : un café fragile de haute altitude.

Le café arabica est un café doux, plus ou moins fruité et aromatique, issu de haute altitude tandis que le café robusta est puissant, amer, terreux issu de basse altitude.

L'arabica et le robusta sont deux espèces botaniques originaires d'Afrique qui sont les plus cultivées dans le monde. Cependant, il existe une très grande diversité de caféiers dans le monde entier. Les caféiers appartiennent au genre *Coffea* de la famille des rubiacées. Le genre *Coffea* compte près de 80 espèces et plusieurs centaines de variétés différentes. Les espèces de caféiers les plus répandues et les plus cultivées sont le *Coffea arabica* et le *Coffea canephora*. Comme son nom l'indique, le fruit du premier caféier donne l'arabica et la seconde donne le robusta. Nous allons donc détailler ces deux espèces botaniques.

a- La grande diversité botanique de l'arabica

Le café arabica provient d'une variété de caféier la plus répandue au monde. Il tient son nom arabica de la péninsule arabique. En effet, le Yémen a été la première région dans laquelle l'arabica a été consommé et dégusté en tant que boisson comme nous la connaissons

aujourd'hui. Il existe près de 200 types d'arabicas classés en sous-espèces comme le bourbon, catuai, maragogype, typica, timor, caturra, mundo novo, etc...

L'arabica se distingue par sa grande finesse, ses arômes plus développés et plus diversifiés que ceux du robusta ainsi que sa faible teneur en caféine. Les variétés les plus célèbres de café sont :

- le Bourbon cultivé au Brésil, au Moyen-Orient, en Inde et en Indonésie;
- les variétés Catuai, Caturra et Typica cultivés en grande partie en Amérique latine;
- Le Moka d'Ethiopie et du Yémen est un nom générique intégrant une grande diversité botanique;
- le Blue Mountain de Jamaïque

b- L'arabica : un café fragile de haute altitude

Le caféier, originaire d'Ethiopie, est un arbre frêle qui pousse lentement dans les hauts plateaux, entre 800 et 2000 mètres d'altitude. Il craint les zones climatiques rudes et préfèrent les températures entre 15 et 24C°. Le caféier arabica a également besoin de beaucoup d'humidité et d'ombre. C'est pour cette raison que l'on retrouve souvent de grands arbres au milieu des plantations afin de les protéger du soleil et de conserver l'humidité ambiante. L'arabica est souvent associé à de grands arbres fruitiers plus grands afin d'apporter ombrage et revenus aux petits producteurs. L'arabica est cultivé sur des terres riches en acides et en minéraux, éléments essentiels qui contribueront à ses futurs arômes incomparables. Il fleurit après chaque saison pluvieuse et son fruit nécessite neuf mois pour mûrir. Il donne alors des grains de café ovales de couleurs verdâtres à jaunes. Le café arabica représente 70% de la production de café mondiale. Les cinq plus grands pays producteurs de café arabica sont le Brésil, la Colombie, le Mexique, l'Ethiopie et le Guatemala.

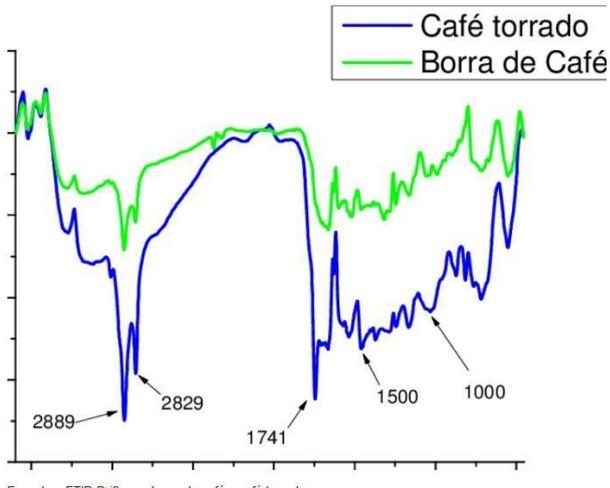


Figure I.6. Spectres FTIR-Drift pour le café torréfié.[13]

La figure I.6 représente le spectre FTIR pour le café torréfié. à partir de cette analyse, nous avons trouvé la présence des liaisons suivantes : une liaison de C—N(1741 cm^{-1}), O—H en viron 3000 cm^{-1} et aussi une fonction C=O faible à 1500 cm^{-1} (carbonile)

b.1-L.e spectre RMN de caféine :

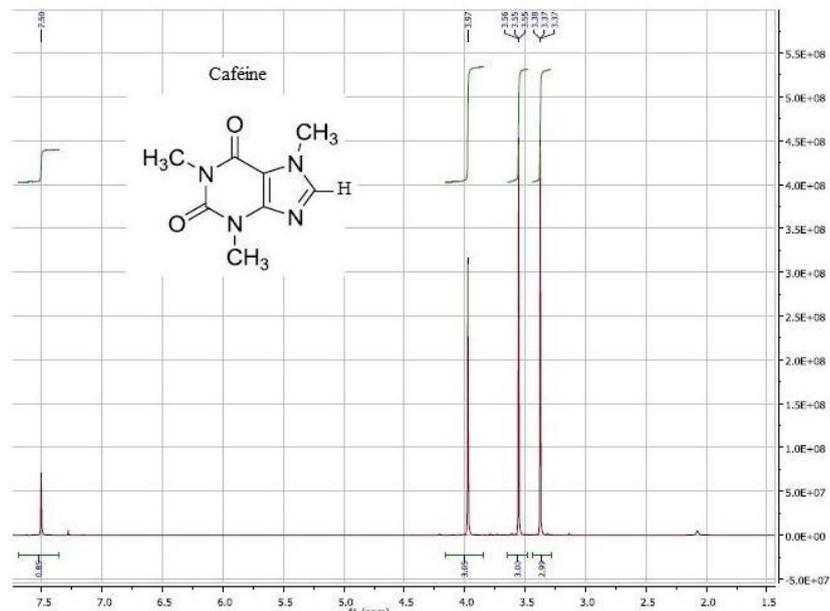


Figure I.7. Identification des fractions analysé par RMN de proton H1 :

Justifier autant que possible qu'il s'agit bien de caféine à partir du spectre. La caféine comporte 4 groupes de protons équivalents, ces derniers n'ont aucun proton

proche voisin : on observera donc des singulets. La courbe d'intégration indique 3 pour les protons des groupe méthyle et 1 pour le proton du cycle aromatique. Le déplacement chimique (7,5 ppm) correspond à un proton d'un cycle aromatique. Les déplacements chimiques vers 3,5 - 4 ppm correspondent à des groupes méthyles fixés sur un hétéroatome.

c- Le Robusta : un café résistant de basse altitude

Le café robusta tient son nom de la robustesse et de la résistance de son arbre. Ce caféier peut atteindre près d'une dizaine de mètres et résiste à de nombreuses maladies, insectes ou conditions météorologiques extrêmes. Il craint néanmoins le gel. Le café robusta est cultivé dans les plaines à une altitude plus basse que l'arabica, entre 0 et 800 mètres d'altitude sous un climat chaud oscillant entre 24 et 30C° et souvent en plein soleil. Dans ces conditions et grâce à sa croissance très rapide, cette espèce de caféier est plus facile à cultiver quel arabica. Les fleurs du robusta fleurissent de façon irrégulière et son fruit mûrit au bout de dix à onze mois. Le caféier robusta donne des grains jaunes à bruns.

d- un café amer et très caféine

Le robusta présente un arôme moins développé, un goût plus amer, corsé, terreux, irrégulier que l'arabica. En raison de son arrière-goût astringent (sensation d'assèchement du palais), il est peu apprécié par les producteurs de café de spécialité et les torréfacteurs artisanaux. De plus, le café robusta contient deux fois plus de caféine que le café arabica soit 3% en moyenne. Les variétés les plus célèbres du robusta sont le Java-Ineac, le Nana, le Kouillou, le Congensis et le Bengalensis.

e- la base historique de l'expresso et des capsules

Le robusta est à la base de la composition des cafés en grains italiens pour la préparation de l'expresso en raison de sa couleur et de sa mousse épaisse et foncée si caractéristique. A savoir que l'expresso est à l'origine, composé à 100% de café robusta. Le café robusta représente 30% de la production de café mondiale.

Les cinq principaux producteurs de café robusta sont l'Indonésie, l'Ouganda, la Côte d'Ivoire, l'Inde et le Vietnam



Figure I.8. Le Robusta : un café amer et très caféiné.

g-Déchets de café : Déchets de café, étant de la biomasse ligno cellulosique, qui est principalement composée des éléments vitaux essentiels (C, H, O et N), qui forment principalement la cellulose (59,2-62,94 % en poids), l'hémicellulose (5-10 % en poids) et lignine (19,8-26,5 % en poids [5,6]. Par ailleurs, ces éléments sont présents sous forme de composés valorisables, tels que les huiles essentielles et les flavonoïdes, entre autres. ...

I.5.2.7. Charbon actif :

a. Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines. Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces. Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Le traitement des eaux résiduaires industrielles: ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les

composés toxiques non biodégradables. La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

b. Production et activation du charbon

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet absorbant. Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...

La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 C°. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles. L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 C° environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption).

c. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure

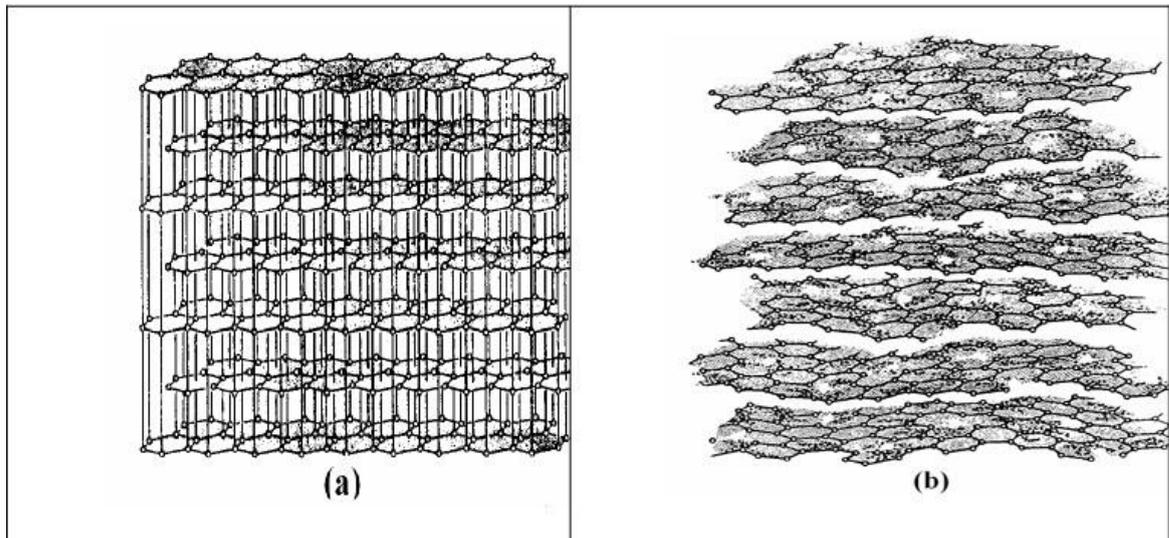


Figure I.9. Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif.

d. Texture du charbon actif

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

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m². g-1) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

e. Propriétés superficielles du charbon actif

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (type L), soient les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polar graphiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones.

f. Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air. Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π - π ,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après

synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants,...

Les spectres IRTF des échantillons préparés nous renseignent sur l'état vibrationnel des groupements fonctionnels en surface du matériau étudié et donnent les informations suivantes: .

- la bande caractéristique à 3300 Cm^{-1} associée au mouvement d'élongation des O–H indique la présence du groupement hydroxyle (OH-) et l'eau chimisorbée.
- la bande présente à 1680 Cm^{-1} associée au mouvement d'élongation de C=O du groupement carbonyle peut indiquer la présence d'acides carboxyliques et/ou esters.
- La bande $2820\text{-}2900\text{ Cm}^{-1}$ associée au mouvement d'élongation de C–H aliphatiques, dans les groupes aromatiques
- Une autre bande située à 1580 Cm^{-1} associée au mouvement d'élongation de la liaison C=C indiquant la présence d'un cycle aromatique.
- A 1370 Cm^{-1} nous observons un pic en relation avec le mouvement d'élongation de C–O caractéristique du phénol et/ou une structure époxyde, des éthers aromatique et des groupements lactones.
- Les bandes à $580, 641, 96, 765, 77, 874, 76\text{ Cm}^{-1}$ sont dus aux vibrations de déformation des C-H dans les dérivés benzéniques.

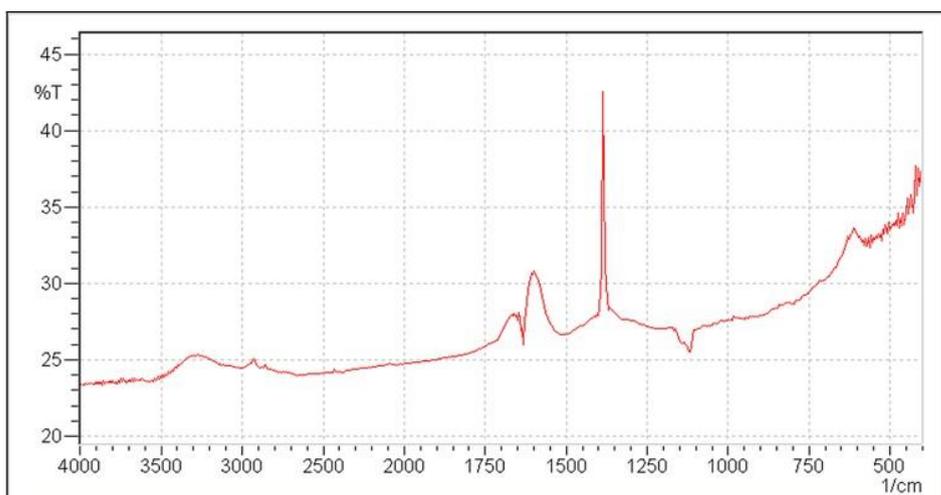


Figure.10.Spectre IRTF du charbon actif.

d. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant :

- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Une grande inertie chimique.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et zéolites sont de bons adsorbants naturels. Les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_{3-n}, \text{H}_2\text{O}$), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz l'élimination de l'eau dans les liquides .[14]

I.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants : la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

- **La température :**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

- **Facteur caractérisant l'adsorbat :**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de retentions d'un polluant est fonction :

-De l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;

-De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.

-De sa solubilité : moins une substance est soluble mieux elle est adsorbée : de sa concentration.

I.8. Facteur caractérisant l'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importants sont la propriété géométrique

- la surface spécifique :

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de l'adsorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

- La structure de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et la dimension des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale de processus d'adsorption.

- La polarité :

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant .[15]

I.9. Nature de l'adsorbant :

On peut classer les adsorbants en : adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour substances non polaires. L'adsorbant polaire, adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est

sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés .[16]

I.10. L'influence de l'adsorbat :

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatique possédant le même nombre de carbone .[17]

I.10.1. Effet de la température :

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La chimie sorption par contre est endothermique. On cite par exemple une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents.[16]

I.10.2. Effet de la surface spécifique :

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface absorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit le plus grand possible.[17]

I.10.3. Effet de l'agitation :

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée .[18]

I.10.4. L'effet du pH :

Le pH peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH.[19]

I.10.5. Effet de la concentration :

L'adsorption de substances ou ions accroit avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement.[20]

I.11. Isothermes d'adsorption :

isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant Q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. on introduit des quantités connues d'adsorbants dans des volumes d'eau à traiter et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution.[21]

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m = X / m$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/l)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/l)

Q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg). $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

M : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

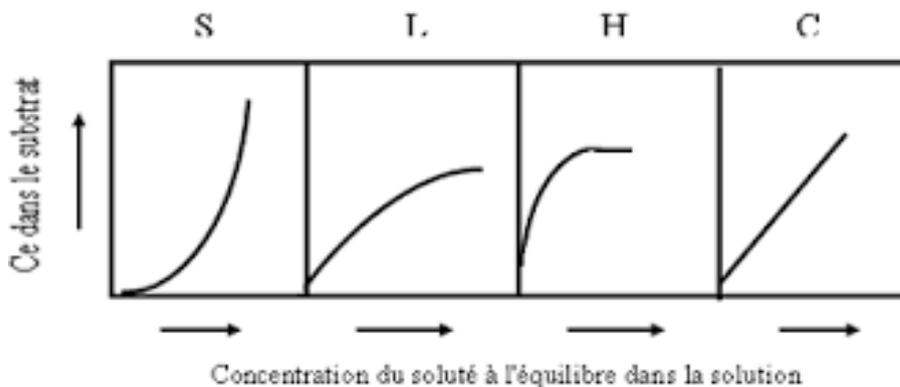
Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient quatre types qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation .[21]

I.11.1. Définition de l'isotherme :

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$, à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par BRUNAUER, EMMETT et TELLER en 1938. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de LAGMUIR .[22]

I.11.2. Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante). La Figure I.8 représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles.



Figure

I.11. La classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [22] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

- L'orientation des molécules à la surface. On cite le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- En fin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

-Classe L :

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractive latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules, isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.[22]

-Classe H :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté .[22]

- Classe C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation

curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.[22]

-Classe S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieurement d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de VAN DER WAALS, et se regroupent en écarts dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [22]

I.12. Modèles d'isothermes d'adsorption :

Les modèles théorique ou empirique décrivent la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle il se trouve. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

a- Modèle de Langmuir :

La théorie de LANGMUIR (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- 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 des sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de LANGMUIR est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [23]

$$Q_e = (Q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$$

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

$$Q_e = Q_m \cdot K_L \cdot C_e$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $(K_L \cdot C_e)$ devient largement supérieur à 1. Cela implique tend vers Q_m .

La linéarisation de l'équation (1) conduit à l'équation suivante [24] :

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/Q_m \cdot K_L \cdot 1/C_e$$

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

Q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g) ;

K_L : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Le rapport R_L comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro R_L ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers 1 ($R_L \rightarrow 1$)

Défini par :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0)$$

Où :

K_L : constante de Langmuir et C_0 est la concentration initiale maximale de l'adsorbat.
(Mg/L)

b- Modèle de Freundlich :

En 1926 FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution, il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface C_e qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Cette équation prend la forme suivante[25]:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Où :

Q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_f et n : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de K_f et n traduisent une forte adsorption des solutés, n 'a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de FREUNDLICH conduit à l'équation suivant :

$$\log Q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

En portant $\log(Q_e)$ en fonction de $\log C_e$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\log K_f$, d'où on tire les constantes de Freundlich (K_f) et n .

c- Modèle de Temkin :

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide. L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides [30]. La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit[26]:

$$Q_e = R.T/b \cdot \ln(a \cdot C_e)$$

Sous sa forme linéaire :

$$Q_e = B.lna + B.lnC_e$$

Où :

Avec $B = RT/b$

a Et b sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant

En posant (Q_e) en fonction de ($\ln C_e$) on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine B.lna, cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, a et b.

I.13. Cinétique d'adsorption :

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

- A. une adsorption spécifique sur les parois des pores.
- B. des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.
- C. La diffusion du polluants dans les volumes poreux.

Les mécanismes d'adsorptions peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus di fusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1/ transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- 2/ transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;

3/transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;

4/ fixation et précipitation de solutés ;

a- .Modèle de pseudo premier ordre :

LANGRANGE (1889) a proposé un modèle cinétique du pseudo première ordre exprimée par la relation suivant [27]:

$$dQ_t/dt = K_1(Q_e - Q_t)$$

Où :

K₁: la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre.

Q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t.

Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation donne : **Log (Q_e - Q_t) = log Q_e - (k₁/2.303).t**

b- Modèle de pseudo deuxième ordre :

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimie sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide .[27]

$$d Q /dt = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

Où :

K₂ : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre ;

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

Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

. L'intégration de l'équation donne :

$$1/Q_t = 1/K. Q_e^2 + 1/Q_e .t$$

I.14. Thermodynamique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est accompagné par un processus thermique[28], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimie sorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van T'hoff :

$$\text{Log } k_c = \Delta S/R - \Delta H/RT$$

I.15. Capacité d'Adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée[29]. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivant :

$$Q = x/m$$

Où :

X : masse d'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg),

m : masse de l'adsorbant (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet des sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption[30].

I.16. Application industrielle de l'adsorption :

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (Purification et Extraction) sont nombreuses[31]. Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des liquides ;
- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses
- Animales et végétales ; Le traitement des eaux ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La dessiccation de produits organiques industriels.

I.17. Utilisation d'adsorption :

Les principales utilisations de l'adsorption sont : Séparations gazeuses ,cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils. Séparations liquides : Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre[31].

I.18. Conclusion :

Au cours de ce chapitre, il nous avons définis l'adsorption, différenciés entre la physisorption et la chimie sorption. Nous avons présente aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus réponsus, on trouve les charbons actifs.

CHAPITRE II

ENVIRONNEMENT ET ELIMINATION DES DECHETS DU COLORANT

Chapitre II :

Environnement et Elimination des Déchets du Colorant

II.1 Introduction :

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques.

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues.

Dans ce chapitre on aborde en premier lieu un aperçu sur l'environnement et traitement des différents déchets puis on donne un aperçu sur les colorants et leurs propriétés, plus précisément le bleu de méthylène (BM) les propriétés physico-chimiques et spectroscopiques .

II.2 Définition l'Environnement :

L'environnement traite de la combinaison des éléments naturels et socio-économiques qui constituent le cadre et les conditions de vie d'un individu, population et communauté à différentes échelles spatiales.

II.3 Déchet :

Un déchet est un matériau qui est inutile, désormais rejeté, et qui n'a aucune valeur économique pour la plupart des personnes.

L'entassement de ces tonnes de déchets dans la nature peut avoir des répercussions néfastes pour la santé humaine. Pour limiter les dégâts, en effet une variété de déchets peut avoir une nouvelle vie à travers le procédé du recyclage. Les chercheurs ont développé un nouveau concept de triage sélectif et le traitement de déchets que nous abordons dans ce chapitre.

II.3.1. Déchets solides :

Le terme de déchets solides urbains est utilisé pour désigner les déchets produits spécifiquement dans les centres urbains et leurs zones d'influence. Ces déchets sont généralement produits dans les foyers privés (maisons, appartements, etc.), les bureaux ou les magasins. Il s'agit de déchets ménagers.

Les déchets solides peuvent être classés en deux groupes principaux, les déchets solides dangereux et non dangereux. Les déchets dangereux, comme leur nom l'indique, comprennent les déchets qui peuvent présenter un danger pour la santé publique ou l'environnement en raison de leurs propriétés corrosives, explosives ou toxiques. Les déchets non dangereux, quant à eux, ne présentent pas de danger pour la santé ou l'environnement. ceux-ci peuvent à leur tour être subdivisés en plusieurs catégories :

- **Ordinaires** : sont des déchets produits au cours de la routine quotidienne dans les foyers, les écoles, les bureaux ou les hôpitaux.
- **Biodégradables** : se caractérisent par leur capacité à se désintégrer ou à se dégrader rapidement, en devenant un autre type de matière organique. Les restes de nourriture, les fruits et les légumes sont des exemples de ce type de déchets.
- **Inertes** : se caractérisent par le fait qu'ils ne se décomposent pas facilement dans la nature, mais prennent beaucoup de temps à se décomposer. Parmi ces déchets, on trouve le carton, plastique ou certains types de papier.
- **Recyclables** : ces déchets peuvent subir des processus qui permettent de les réutiliser. Il s'agit notamment du verre, des tissus, de certains types de plastiques et du papier.

En plus de cette classification, les déchets solides peuvent également être regroupés en déchets organiques et inorganiques :

- **Organiques** : cette classification regroupe les déchets biodégradables.

- Non-organiques ou inorganiques : il s'agit de déchets qui subissent une désintégration naturelle très lente. ces déchets peuvent être recyclés par des méthodes complexes, comme les boîtes de conserve, certains plastiques, le verre ou le caoutchouc. [32]

II.3.2. Les déchets liquides :

Les déchets liquides peuvent être définis comme les eaux usées, les huiles usées et les liquides ménagers dangereux. Ces liquides sont dangereux ou potentiellement nocifs pour la santé humaine ou l'environnement. Il peut également s'agir de produits commerciaux classés « Déchets Industriels Liquides » tels que des fluides de nettoyage ou des pesticides, ou des sous-produits de procédés de fabrication.[33]

II.3.3. Les déchets gazeux :

Les déchets gazeux sont à l'état gaz à température normale. La plupart des déchets gazeux produits dans les industries chimiques sont des sous-produits des procédés industriels. Parmi les déchets chimiques gazeux couramment produits, les déchets gazeux contenant du carbone sont les déchets gazeux les plus courants qui comprennent le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthane et autres. Le deuxième plus courant est les déchets gazeux contenant de l'azote tels que le dioxyde d'azote, l'oxyde nitrique, les oxydes d'azote et autres. En plus de ces substances gazeuses simples, il peut y avoir d'autres déchets gazeux complexes qui sont souvent rejetés sous forme diluée de gros produits chimiques.[34]

II.4. Méthodes de traitement :

II.4.1. Collecte :

La collecte sélective est une collecte de certains déchets, préalablement triés selon leur matière constitutive, en vue d'un traitement spécifique. Le porte-à-porte correspond à un mode d'organisation de collecte, dans lequel le contenant est affecté à un groupe d'utilisateur nommément identifiable. En outre, le point d'enlèvement des déchets triés est situé à proximité immédiate du domicile de l'utilisateur ou du lieu de production de ces déchets. C'est la collecte qui présente le taux de captage le plus performant.

II.4.2. Le tri :

Le tri c'est une action qui consiste de séparer et récupérer les déchets selon leur nature (métaux, papier, verre, organique...) pour faciliter le recyclage. Et par certains aspects est

une réduction de la qualité de déchets. En fait on diminue la quantité de déchets à risque qui nécessitent une attention et un traitement particuliers.

La manipulation concerne les conditions de collecte de pesage et de d'entreposage. En générale la dureté maximale d'entreposage ne doit pas dépasser 24 h.

II.4.3. Recyclage :

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets et de réintroduction des matériaux qui en sont issus dans le cycle de production d'autres produits équivalents ou différents. Le recyclage permet de réduire les volumes de déchets, et donc leur pollution, et de préserver les ressources naturelles en réutilisant des matières premières déjà extraites.

Il existe trois formes de recyclage :

- **Chimique** : produire une réaction chimique pour, par exemple, séparer les composants.
- **Mécanique** : utiliser une machine pour transformer les déchets (broyer, par exemple).
- **Organique** : produire un engrais ou un carburant, en compost ou en gaz : il est donc primordial de les recycler.

Selon le type de déchets, le recyclage donnera un produit nouveau différent.

Parmi les déchet chimique les plus importantes ce sont les colorants toxique quand va étudier si- de -sous.

II.5. Colorants :

II.5.1. Historique des colorants :

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel: plantes, animaux, minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Le succès d'un colorant est lié à plusieurs facteurs tels que son prix, sa gamme de couleurs, sa

bonne tenue en application, sa facilité de mise en œuvre avec une bonne reproductibilité, sa force tinctoriale.

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. La production mondiale de colorants est d'environ 700 000 t par an. [35]

William Henry Perkin était le premier avoir synthétisé un colorant (la quinine) dans un but médical. Cela a favorisé l'industrie de synthèse des colorants industriels. [36]

Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.

Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.

16^{ème} siècle : Utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale).

- 19^{ème} siècle : Les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement.
- 1834 : Friedlirb Ferdinand Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (L'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).
- 1856 : William H. Perkin synthétise la mauvéine la 1^{ère} grande usine de colorants synthétiques.
- 1862 : Johann Peter Griess synthétise les premiers colorants azotés par diazotation.
- 1869 : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.
- 1876 : H. Karo obtient le premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).
- 1878 : Synthèse totale de l'indigo par A. De Bayer. [37]

II.5.2. Classification des colorants textiles :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

II.5.2.1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, on peut citer les colorants suivants :

➤ **Les colorants indigoïdes :**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. [38]

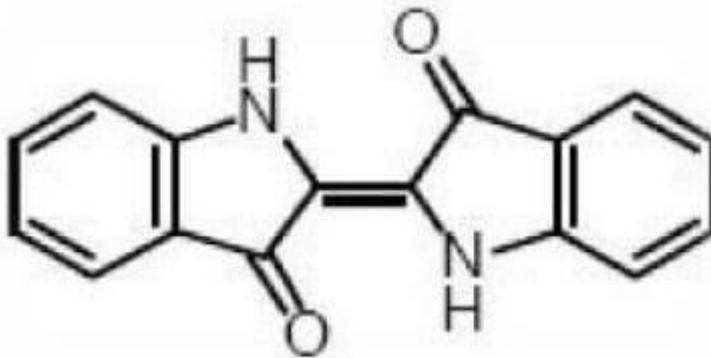


Figure II.1. Structure chimique des colorants indigoïdes [37].

➤ **Les colorants phtalocyanines :**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [39].

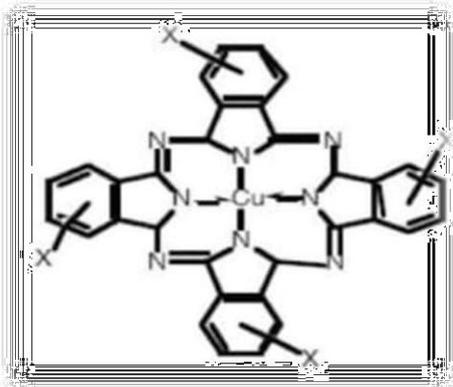


Figure II.2. Structure chimique des colorants pigments synthétiques [39].

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés :**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés)[40].

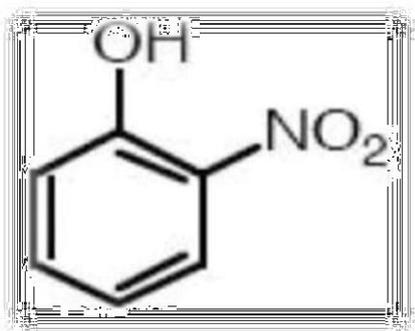


Figure II.3. Structure chimique des colorants ortho nitro phénol [39].

➤ **Classification Tinctoriale :**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les autochromes. [41]

➤ **Les colorants acides ou anioniques :**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelque fibre acrylique 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 groupements amino des fibres textiles[39]

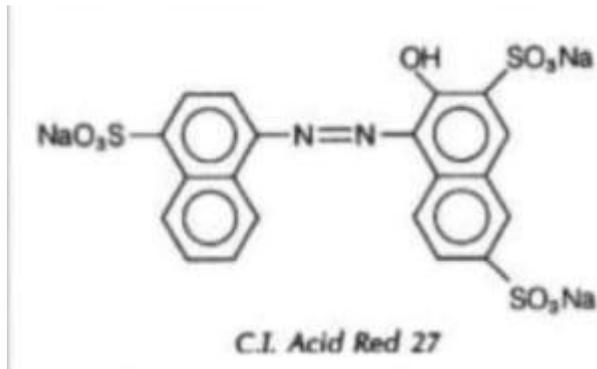


Figure II.4. Structure chimique de C.I l'acide Red 27.[39]

➤ **Les colorants basiques ou cationiques :**

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[39].

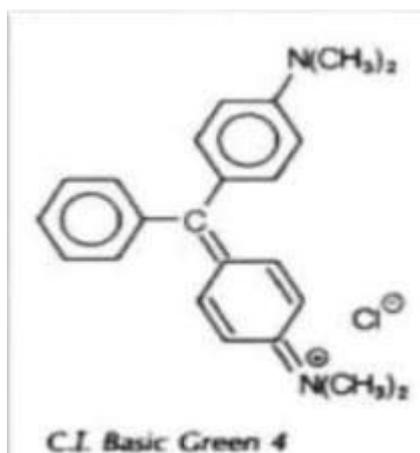


Figure II.5. Structure chimique de basic C.I. Green 4 [38].

II.5.3. Le bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène (BM) est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, c'est un colorant cationique sa structure chimique est représentée Fig.II.6. Bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(Diméthylamino) - 3,7 phenazathionium chlorure. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [42].

Formule brute : $C_{16}H_{18}C_1N_3S$

Masse molaire : $319,852 \pm 0,022$ g/mol

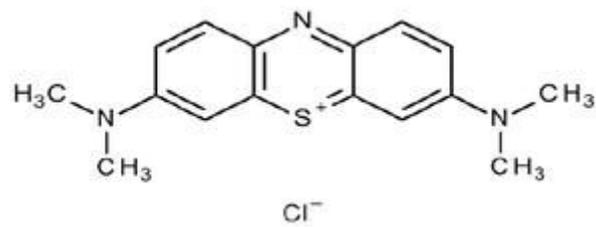


Figure II.6. Structure chimique du BM.

II.5.3.1. les propriétés physico-chimiques :

Température de fusion = 180 °C ;

Solubilité 50 g/l dans l'eau à 20 °C ;

Solubilité 10 g/l dans l'éthanol à 20 °C.

II.5.3.2. spectroscopie :

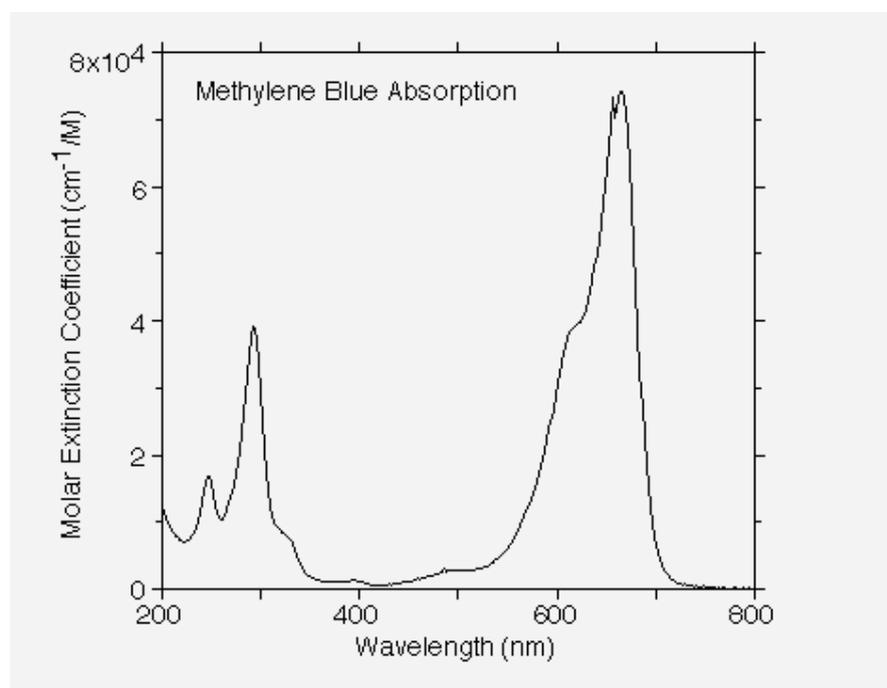


Figure II.7. Le spectre d'absorbance I.R du BM.

La figure II.7 représente le spectre d'adsorbance I.R du BM. Ce spectre comporte 2 maxima à 614 et 664nm et un minima à 630nm. Celui à 664 est plus grand que celui à 614. Le but est d'interpréter ces extrema.

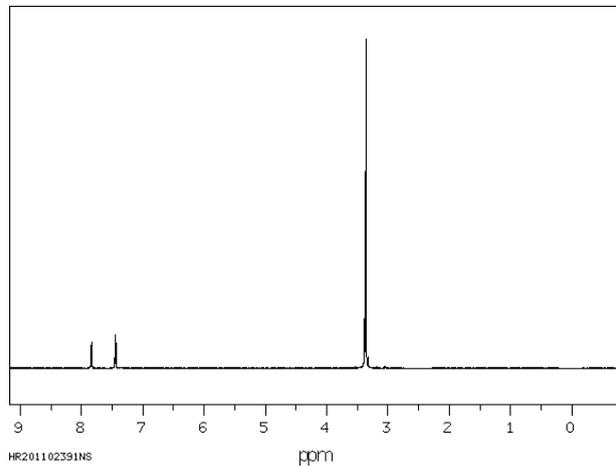


Figure II.8. Le spectre d'absorbance R.M.N du BM.

Figure II.8 représente Le spectre d'absorbance R.M.N du BM. Le spectre RMN du BM a résulté les types d'hydrogène présents comme suivant : 3.3 alcool ,7.4/7.8 des liaisons aromatiques AR—H.

➤ **Les colorants dispersés :**

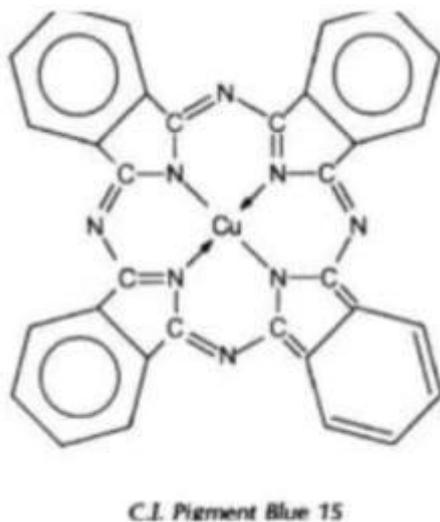
Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersés dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer[39].

➤ **Les colorants d'oxydation :**

Ces colorants sont obtenus par imprégnation de la fibre avec certaines bases aromatiques, suivie d'oxydation. Le noir d'aniline ($C_6H_5-NH_2$) est le plus important .[43]

➤ **Les pigments :**

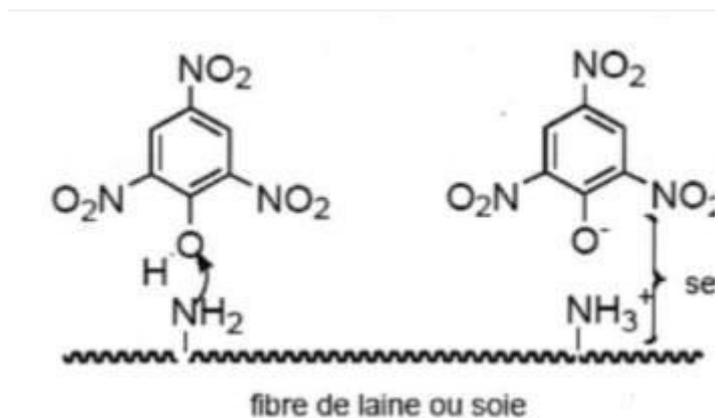
Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donnés ces caractéristiques, ils ne peuvent être appliqués qu'en le fixant à la surface l'aide d'un liant. Ils sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture .[43]



FigureII.9. Structure chimique de C.I. Pigment Blue 15 [43].

➤ **Les colorants directs :**

Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. [44]



FigureII.10. Structure chimique de colorante direct [44].

II.5.4. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médical...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier) .[45]

II.5.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux :

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation schématisé par le phénomène d'accumulation d'une substance dans le cas où un organisme donné ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire.[46]

II.5.6. Toxicité des colorants :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps

dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocifs pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/L .[47]
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement .[48]
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la flore à partir de concentrations 1 mg/L .[49]
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (Sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes.[50]

II.6 . Conclusion :

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de dire que les colorants synthétiques sont à la fois toxiques. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement.

CHAPITRE III

METHODES ET MATRIELS

Chapitre III :

Matériels et Méthodes Expérimentales

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques du colorant étudié, Bleu de Méthylène, et les techniques de caractérisation de type de charbon actif(C.A), café vert(C.V), et déchet de café(D.C).

III.2. Réactifs utilisés :

III.2. 1. Charbon Actif (C.A);

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon actif en grain. [51]



Figure III.1.Charbon actif en grain.

III.2. 2. Déchet de café (D.C) :

C'est le reste du café après infusion dans de l'eau, généralement chaude. Ainsi, la récupération et la valorisation du marc de café présentent des avantages environnementaux et socio-économiques non négligeables, comme le traitement d'eaux.



Figure III.2.Déchet de café.

III.2. 3. Café vert (C.V) :

Le café vert en grain (ARABICA) est connue avec ses plusieurs vertus, parmi cet vertus il y a l'adsorption



Figure III.3. Café vert

III.2. 4. Bleu de méthylène (B.M) :

Le choix de colorant étudié répond aux critères suivants : [52, 53]

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Tension de vapeur faible voire nulle ;
- Analyse par spectrophotomètre UV-visible ;
- Stabilité permanente ;

III.2. 5. Hydroxyde de Sodium NaOH :

De formule chimique NaOH, fortement ionisée à l'état fondu comme en solution, l'hydroxyde de sodium est un produit « caustique », d'un coût moindre que celui de la potasse et d'une solubilité très supérieure à celle de la chaux, qui en font la base minérale la plus utilisée.

III.3. Dispositifs expérimentaux :

III.3.1 les instruments de mesure :

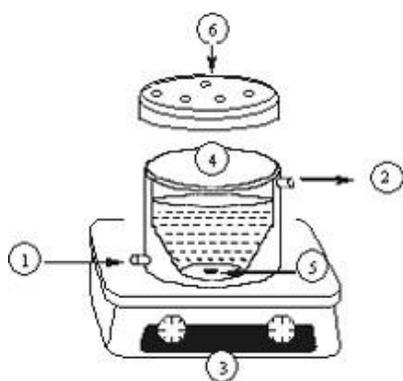
- Bêchers (100 ml) ;
- Fioles jaugées (100 ml ,250 ml,1000ml);
- Verres à montre ;
- Eprouvette graduée (25ml);
- Buchner ;
- Pissettes;
- Entonnoirs moyen;

III.3. 2. Matériel :

- Balance analytique
- Agitateur / BIOSAN ;
- boîte a pétri ;
- Plaques chauffantes /VELP SCIENTIFICA;
- Papier filtre
- Four / NABERTHERM ;
- pH mètre /JENWAY;
- UV-Visible / JENWAY
- Etuve / memmorI
- Centrifugeuse / Hettich ;

III.4. Adsorption:

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, à température ambiante ($22\pm 2^\circ\text{C}$) et à une vitesse d'agitation de 10 min à 100min tours/minutes. Il est à noter que le contrôle de la température a été effectué par simple lecture au thermomètre. Par ailleurs pour assurer une bonne dispersion des particules solides du charbon actif, Café vert et Déchet de café, nous avons adopté la valeur de 0.2g/l [54] pour le rapport solide/liquide. Des échantillons de la solution ont été prélevés tous les 10 min jusqu'à ce que l'état d'équilibre (environ 60 min) soit atteint pour(C.A) et 40 minute pour(D.C) et (C.V) . La concentration de c'est dernier à été déterminée par le Spectro U-V /JENWAY..



- 1- Entré.
- 2- Sortie.
- 3- Agitateur.
- 4- Réacteur en verre.
- 5- Barreau magnétique.
- 6- Couvercle.

Figure III.4. Réacteur d'adsorption.

III.5. Désorption :

La désorption a été examinée comme suit : 0.2g/l adsorbant (C.A), (D.C) et (C.V) a été placée dans un Erlenmeyer de 250 ml flacon contenant 100 ml d'eau distillée. Le mélange a ensuite été secoué avec le shaker à 100 tours par minute à la pièce Température 25°C . Des échantillons de la solution ont été prélevés tous les 5 min jusqu'à ce que l'état d'équilibre (environ 30 min) soit atteint. La

concentration en(C.A), (D.C) et (C.V) à été déterminée par le Spectro U-V / JENWAY.

III.6. Photocatalyse :

Les expériences d'irradiation ont été réalisées dans une enceinte cylindrique de 50 Cm de hauteur et de 35 Cm de diamètre, comprenant un réacteur tubulaire centré au milieu de 3 Cm de diamètre et une lampe UV (PHILIPS TLD 15w/05, 365 nm). L'émission de cette lampe est caractérisée par un rayonnement polychromatique. Il est à préciser que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte.



Figure III.5. UV-Visible

III.7. Méthodologie expérimentale :

Collecte et prétraitement du déchet de café (Maret de café.) au prés de distributeur de café de université Ain t'émouchent, les grains de café vert (C.V) et charbon actif (C.A).

Le café vert (C.V) et déchet de café (D.C) ont été broyées frottement à l'aide de broyeurs à boulets. Après tamisage, les fractions de diamètre de 0,2 mm puis ont été purifier, enfin à séchées à l'étuve à 105C° pendant 24h pour la fabrication des charbons actifs.

Élaboration des charbons actifs, Elle se fait en trois étapes :

- La première étape consiste à imprégner la biomasse dans des solutions aqueuses de l'activant,

- La deuxième étape consiste à la carbonisation de la biomasse qui est effectuée à des températures bien définies ;
- la troisième consiste à purifier le produit obtenu.

Les paramètres d'activation sont fixés comme :

Concentration de solution = 25 % ;

Temps d'Imprégnation (TI) = 15 heures ;

Taux d'imprégnation (TM) = 100 ;

Température de Pyrolyse (TP) intervalle ((60C°,150C°,225C°et 480C°)) ;

Vitesse de Chauffe (VC) = 2,5 C° min⁻¹ ;

Temps de Séjour (TS) dans le four = 1h30 min ;

Diamètre de Particules (DP) : 0,8 <DP<2 mm.

Pour optimiser les performances des charbons actifs, effets des certains paramètres d'activation ont été étudiés.

➤ Purification :

Dans un bécher de 250ml on mets16g de déchet de café on ajout 100ml de l'eau désilé de pH=6, Puis agiter pondant 60 min avec agitateur magnétique. Après filtration au Buchner sur papier filtre en récupère le solide, puis séchés à l'étuve pendant 24h.

✓ Broyage :

les solide récupère (C.V) et (D.C) sont Broyer dans un molin pour avoir la poudre de café fine.

✓ Tamisage :

Opération consistant à faire passant le (C.V) et (D.C) sur un tamis pour en extraire les plus fines particules (0.2nm)

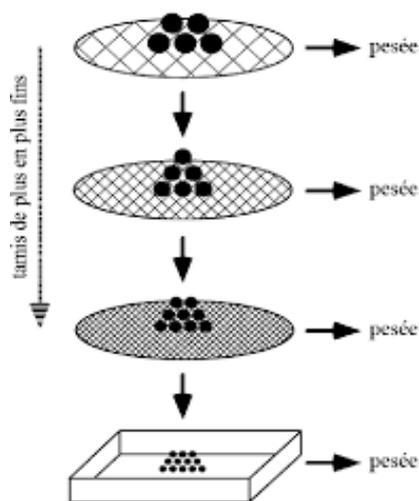


Figure III.6. Le tamisage

✓ pyrolyse :

C'est la dernière étape du processus. Elle a été réalisée après le tamisage. L'échantillon obtenu on été placé dans un four à moufle, programmable à différentes températures (60°C , 150°C , 225°C et 480°C) pendant 1h30min.

III.8. Préparation des solutions :

III.8.1. Préparation des solutions mères de bleu de méthylène (BM) :

La solution mère (B.M) (0.34 mg/L) a été préparée par dissolution de 0.34 mg dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles pour les trois techniques expérimentales (C.A), (C.V) et (D.C).



Figure III.7. Solution bleu de méthylène (BM).

III.8.2. Préparation des solutions diluées :

A partir de solution mère, nous avons pris les volumes suivants (10 mL, 20 mL, 30 mL, 40 mL..100 mL). Mit dans une fiole de 100 mL puis dilué avec l'eau distillé jusqu'à atteindre le traits de Jorge à (100 ml), nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

C1 : concentration de la solution mère (mol/l) ;

C2 : concentration de la solution fille ;

V1 : volume de la solution mère à prélever ;

V2 : volume de la solution fille.

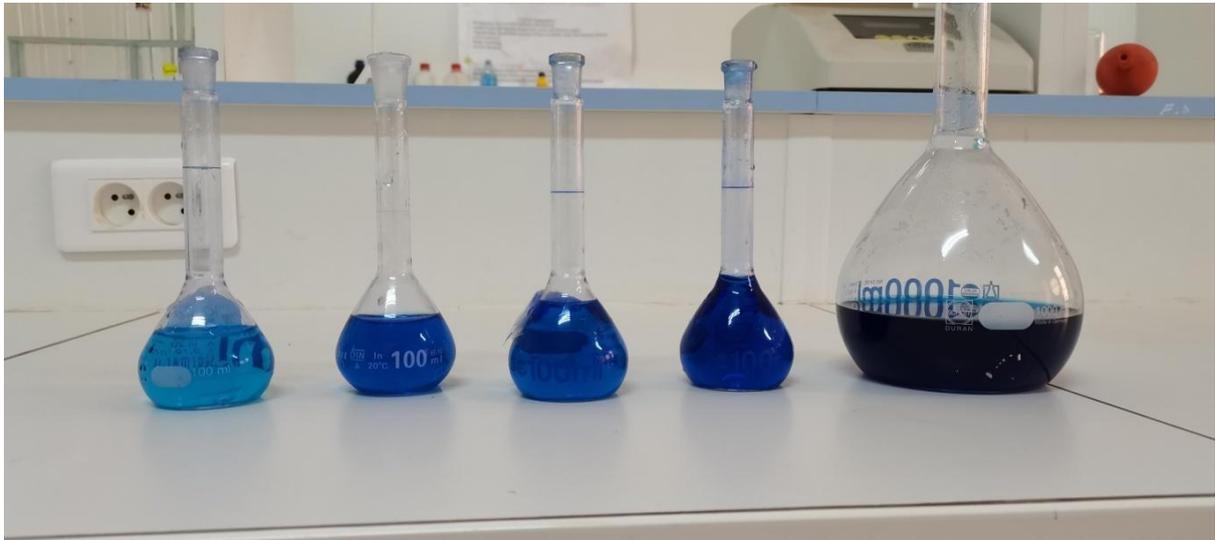


Figure III.8. Solutions diluées de BM.

III.8.3. Préparation de solution NaOH :

Pour préparer la solution NaOH, nous avons pris 0.1g de NaOH mit dans une fiole jorger (100 mL) jusqu'à très Jorge, puis agiter par un agitateur magnétique nous avons obtenu un solution homogène.

III.8.4. Préparation du support :

Les deux (C.V) et (D.C).d'origine végétale, ont été d'abord broyés dans un mortier et ensuite analysés par des tamis dans le but d'obtenir des particules fines. Les particules ainsi

obtenues sont caractérisées par un diamètre 0.2 nm. Avant son emploi, il a été purifié, séché à 105C° pendant 24 heures dans une étuve (MEMMERT).



Figure III.9. Etuve(MEMMERT)

III.9. Démarche expérimentale :

En adsorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation de la solution en colorant.
- L'introduction du support (C.A), (C.V) et (D.C). dans différents l'erlenmeyers.
- La mise en agitation à température ambiante.
- Les prélèvements effectués aux temps de réaction voulu à l'aide de seringue munie de filtre qui permet la séparation de la phase solide et liquide.
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/Visible.

En photochimie, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- Préparation de la solution (40 ml).
- Introduction de la photo catalyseur.
- mise en agitation à l'obscurité pendant 40 minutes pour (C.V), (D.C) et (C.A).
- L'irradiation continue de cette solution à $\lambda=665\text{nm}$.

- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue suivi par filtration pour séparer les deux phases.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Dans les trois cas, le nettoyage de toute la verrerie, a été réalisé par un rinçage à l'eau distillée.

III.10. Méthode d'analyse :

III.10.1. temps Agitation :

L'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination du bleu de méthylène depuis leur mise en contact jusqu'à 90 min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 40mL. prélevés de la solution du bleu de méthylène de concentrations choisies pour chaque adsorbant. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.2g de charbon actif, café vert et déchet de café . Les solutions ont été analysées dans un intervalle de (10, 30, 40, 60, 80, 100min).



Figure III.10. L'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation

La centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et café vert , déchet de café, et de l'adsorbat a été effectuée à 500tr/min. après filtration le filtra est analyse par Spectrophotométrique.



Figure III.11.La centrifugeuse.

III.10.2. Température :

le but d'étudier l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant Bleu de méthylène. Dans trois béchers contenant 40 ml de solution de bleu de méthylène, avec un pH=6, introduits 0,2g de charbon actif , déchet de café, café vert successivement avec une variation d'un palier de température qui varie de (0C°,25C° , 30C° ,40C°et 50C°)), les solution sont agités pendant 40 min pour le café vert et le déchet de café et 60min pour le charbon actif et analyses par spectrophotométrie.



FigureIII.12. plaque chauffante.

III.10.3. concentration :

La variation de concentration a été effectuée pour les valeurs suivantes : 10mL,20mL ,30mL,40mL et la solution mère , on ajout dans une fiole de 100 mL puis dilué

avec l'eau distillé jusqu'à atteindre le traits de jorge .40 mL de chaque solution précédant on ajoute 0.2g de (C.A),(C.V) et (D.C) puis agiter de 40min de(C.V) et (D.C) et de (C.A) 60min la dernier étape , en fait la filtration pour récupère le filtra puis faire passer à U-V.



FigureIII.13.La variation de concentration avec filtra.

III.10.4. pH métrie :

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire (jenway 3505). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4,7 et 10.

Trois béchers on introduit 40ml de solution (B.M) ,on a mit 0.2g de substituant(C.A),(C.V) et (D.C) .Le mélange est agité pendant une 40 min pou (C.V) et (D.C) et (C.A) 60min. on a mit la solution de NaOH(0.1N) dans une burette gradue de 25ml .On a fait un titrage a un intervalle ajout de 2ml NaOHpuis en introduit le deux électrodes du pH-Mètre pour faire la mesure .Finalement, a chaque intervalle on filtre 40 mL puis introduire à U-V.



FigureIII.14. pH mètre

III.11. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible :

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L$$

Avec:

A : Absorbance,

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté,

L : Epaisseur de la cellule optique

C : La concentration du soluté.

Le spectromètre utilisé est un appareil. La longueur d'onde du maximum d'absorption est 663.5 nm . L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 10^{-4} à 10^{-5}



Figure III.15. Spectre UV-Visible.

III.12. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les appareillages et la méthodologie expérimentale pour étudier l'adsorption du Bleu de Méthylène est observée suivant l'évolution de l'équilibre d'adsorption en fonction de divers paramètres tels que le pH, la masse de charbon actif , La température , Le temps de contact .

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1. Introduction :

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, La première partie a été consacrée à la présentation de caractérisation de matériaux utilisés dans cette étude. Dans le seconde partie, on présente tous les résultats issus des essais de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) sur le charbon actif, déchet de café, et le café vert ainsi que leurs interprétations.

IV.2. Adsorption de B.M :

La figure. IV.1 Représente le spectre d'adsorption du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. D'après cette figure, on peut déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer le dosage, il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle le polluant représente un maximum d'absorption. Nous remarquerons que le BM représente un maximum d'absorption à $\lambda_{\text{max}}=660\text{nm}$.

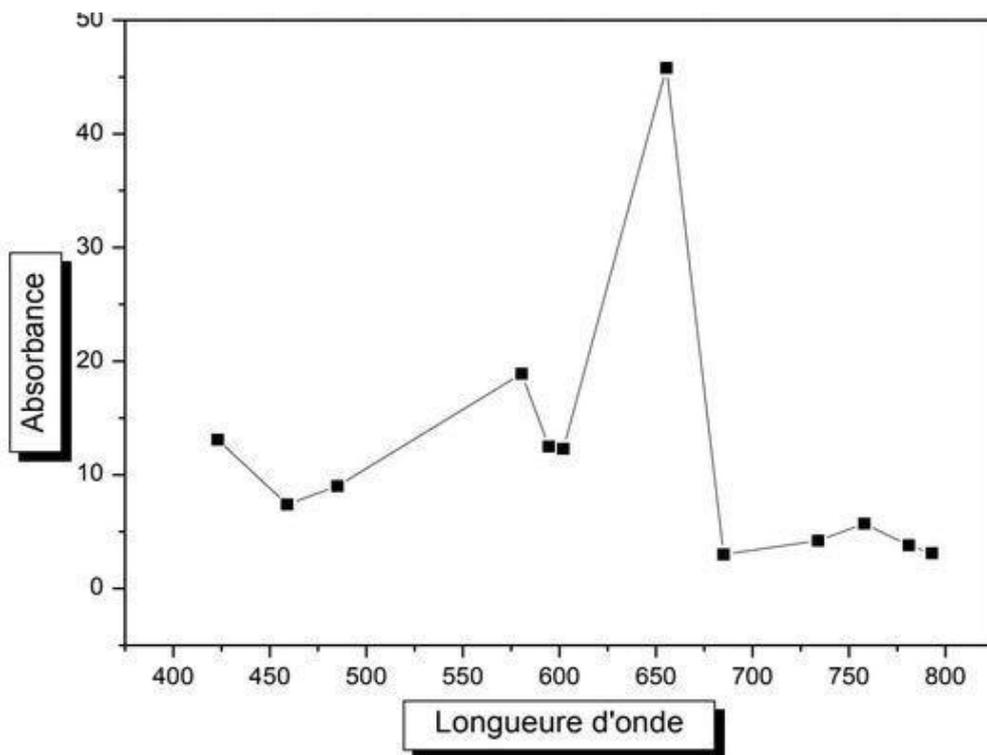


Figure IV.1. Spectre d'adsorption du bleu de (25 mg/l) en solution aqueuse.

IV.3. Caractérisations physico-chimiques du matériau :

IV.3.1. Effet du PH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition des cations. L'adsorption pour B.M augmente avec l'augmentation du pH et atteint un plateau à pH 8–11, comme illustré à la Fig. IV.2. Cette tendance à l'adsorption était cohérente avec les travaux de recherche T.K. Budinova et al [55] par le charbon actif [12], et boues activées [13]. Cela a démontré qu'à faible pH, ions hydronium de fortes concentrations entraînant la suppression d'adsorption de B.M sur la surface de l'adsorbant. la surface de L'adsorbant est devenu chargé négativement lorsque le pH diminué de 2 à 7. Par conséquent, la charge électrostatique force devrait être impliquée dans le mécanisme d'adsorption.

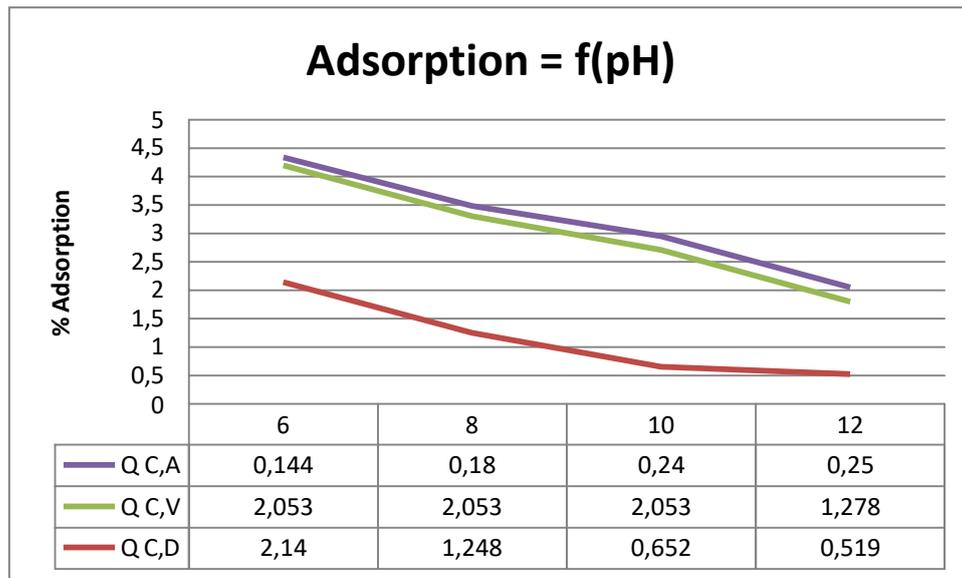


Figure IV.2. Point isoélectrique de l'adsorbant

IV.3.2. Effet de la concentration initiale du BM :

Pour étudier les effets de la concentration du BM sur la capacité d'adsorption, le processus a été effectué avec une concentration initiale du BM entre 100 mg/L tout en maintenant constantes les quatre autres paramètres. Comme le montre la figure IV.3, le rendement d'adsorption a montré une augmentation lorsque la concentration initiale du BM est haute. A des concentrations plus faibles, tous les BM présents dans le milieu d'adsorption peuvent interagir avec les sites de liaison sur la surface de l'adsorbant, donc des rendements plus

élevés d'adsorption ont été obtenus. A des concentrations plus élevées, des rendements d'adsorption plus faibles ont été observés en raison de la saturation des sites d'adsorption.

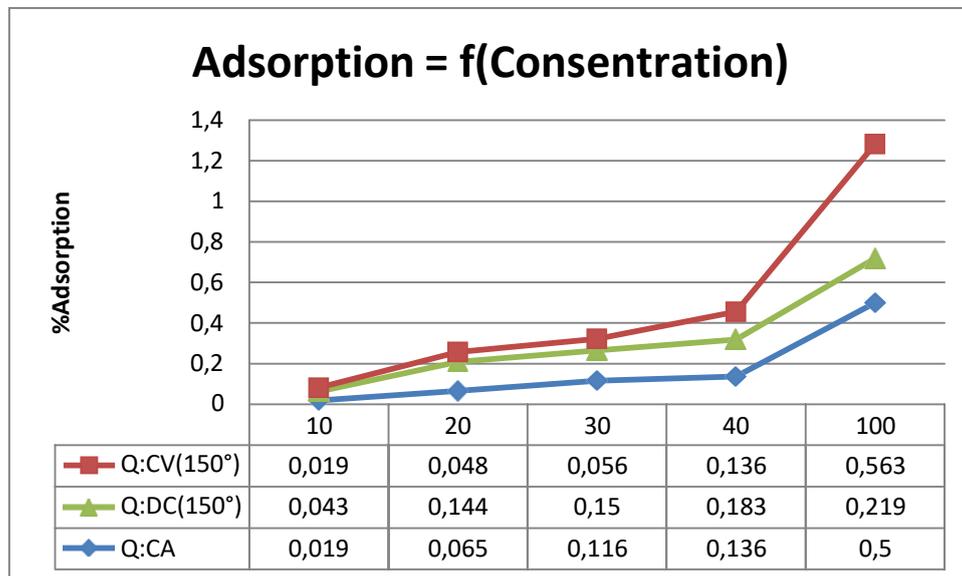


Figure IV.3. Influence de la concentration sur l'adsorption du BM.

IV.3.3. Effet de la température :

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption. L'adsorption du BM d'une solution aqueuse à différentes températures a été étudiée dans un intervalle de température allant de 0 à 50°C. Comme il est clair dans la figure IV.4, la capacité d'adsorption augmente pour atteindre un maximum à une température de 22°C. Au-delà de cette température, on remarque une diminution progressive de l'efficacité d'élimination du colorant lorsque la température au-delà de 25°C,

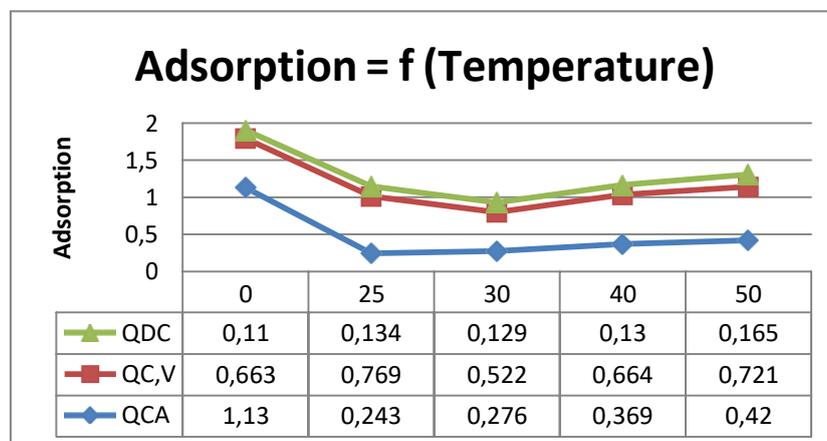


Figure IV.4. Influence de la température sur l'adsorption du BM.

IV.3.4. Effet du temps de contact :

L'effet du temps de contact sur le taux d'élimination du BM, a été étudié sur une gamme de 10 à 100 min et la variation de la capacité d'adsorption est représentée sur la figure IV.5. Avec une concentration initiale de 2 mg L^{-1} , une dose de bio adsorbant 0.34 g L^{-1} et à température ambiante. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination augmente rapidement pendant les 20 premières minutes, puis augmente lentement jusqu'à 40 minutes, puis il reste quasiment constante. La figure IV.5 montre que le taux d'élimination du BM a été atteint à 40 min avec 80 %, équivalent à une capacité d'adsorption de $4,9 \text{ mg L}^{-1}$. L'augmentation du taux d'élimination dans la première partie pourrait être due au transfert de masse externe qui est rapide. Puis, l'augmentation lente du taux d'élimination du bleu de méthylène jusqu'au temps d'équilibre qui est 40 min. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

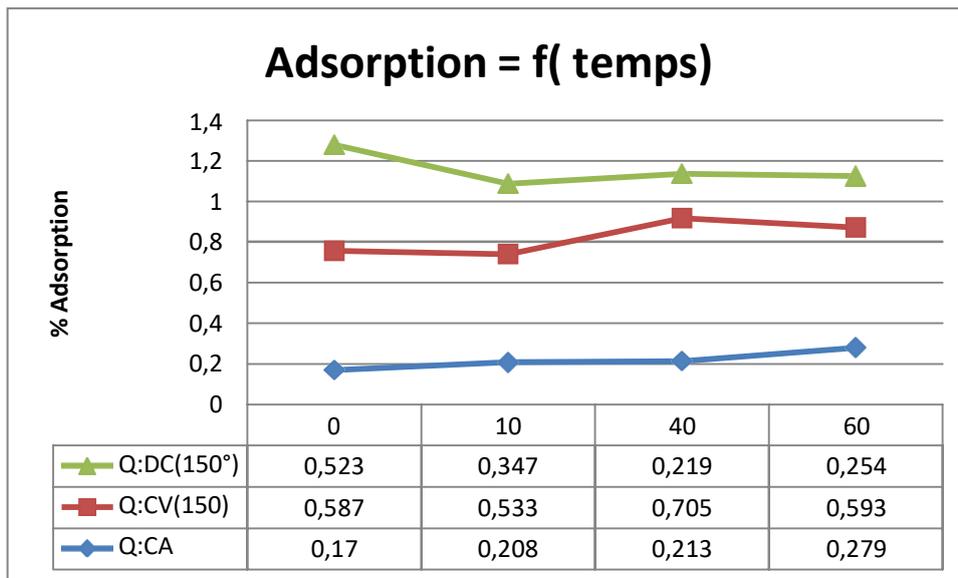


Figure IV.5 .Influence du temps sur l'adsorption du BM.

IV.3.5. Adsorption-désorption :

La figureIV.6.montre la désorption de B.M d'adsorbants(D.C), (C.V)et (C.A)par rapport à régénéré adsorbant. Désorption de un adsorbant à d'abord été réalisée par rinçage à l'eau distillée puis solution acide (H_2SO_4), comme décrit par Luef [56]. Il s'est avéré que le colorant n'a pas été détecté en solution acide alors qu'il présenté uniquement dans de l'eau distillée. Par conséquent, désorption avec de l'eau distillée a fait l'objet d'études plus poussées expérimental. La capacité d'adsorption de la régénération l'adsorbant réduit avec

l'augmentation du cycle . Cela peut être dû à la forte adsorption entre les colorant et les sites actifs. Méso- pores d'adsorbant doit empêcher la désorption du B.M processus entraînant une réduction du nombre de sites actifs et la capacité d'adsorption. De plus, le résultats de l'adsorbant régénéré indiqués que les groupes fonctionnels de O–H, C=O et C–N qui devraient être sur les sites actifs déclinés avec un temps de cycle croissants. Pour désorption, le pourcentage de B.M rincer était assez constante (figureIV.6). Les sites actifs par rinçage à l'eau distillée. Cela peut s'expliquer par une liaison relativement faible entre B.M et adsorbant. Cette étude est accord avec les résultats de recherche de référence [57].

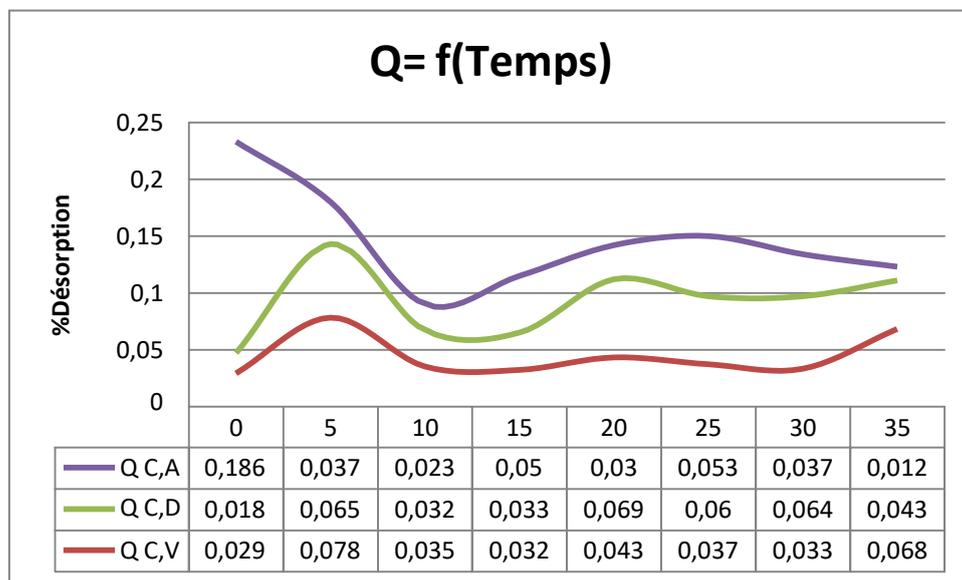


Figure IV.6. Influence du temps sur la désorption du BM.

IV.4. Le rendement :

Le rendement désigne le rapport entre la quantité de produit obtenue et la quantité maximale qui serait obtenue si la réaction était totale.

(la masse finale/la masse initiale).100

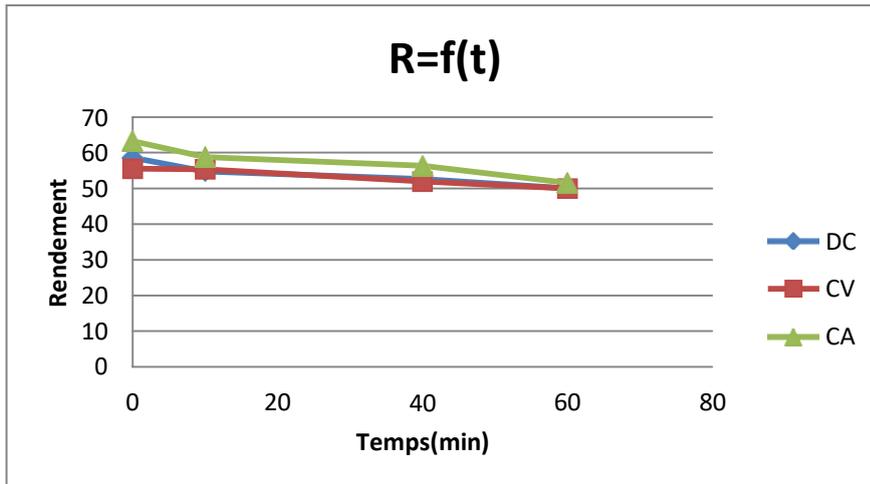


Figure IV.7. Le rendement en fonction de temps.

La figure.7 représente le rendement obtenu de café vert, déchet de café, et le charbon actif en fonction de temps. On remarque que il y a un rendement de récupération de 60%.

IV.5. L'isotherme d'adsorption :

Les données de fixations du colorant sur le C.V, D.C, et C.A sont traitées selon les équations linéaires de Langmuir . Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbant.

IV.6. Modélisations des résultats :

IV.6.1.Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est valide pour une couverture monocouche d'adsorption de chaque molécule sur une surface complètement homogène. Selon ce modèle, une fois qu'une molécule, de colorant occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu sur ce site [62].Le modèle de Langmuir est représenté par les relations suivantes:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/K_L q_m$$

K_L :Constante de Langmuir en l/mg ou l/mol;

q_m :Capacité d'adsorption maximale en mg/g.

Donc on peut représenter les expressions linéaires graphiquement pour avoir les valeurs de q_m et K_L . En traçant $1/q_e$ en fonction $1/C_e$, la droite représentée à une pente $1/q_m$ K_L consiste à représenter C_e/q_e en fonction C_e , la pente est $1/q_m$ et l'ordonnée à l'origine est $1/q_m K_L$.

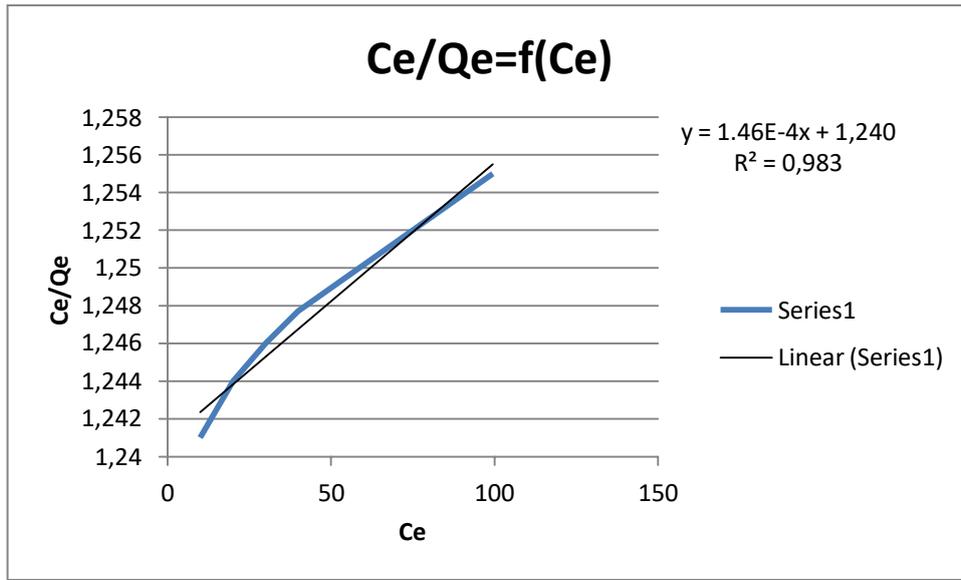


Figure IV.8. Forme linéaire du modèle de Langmuir du BM sur le café vert.

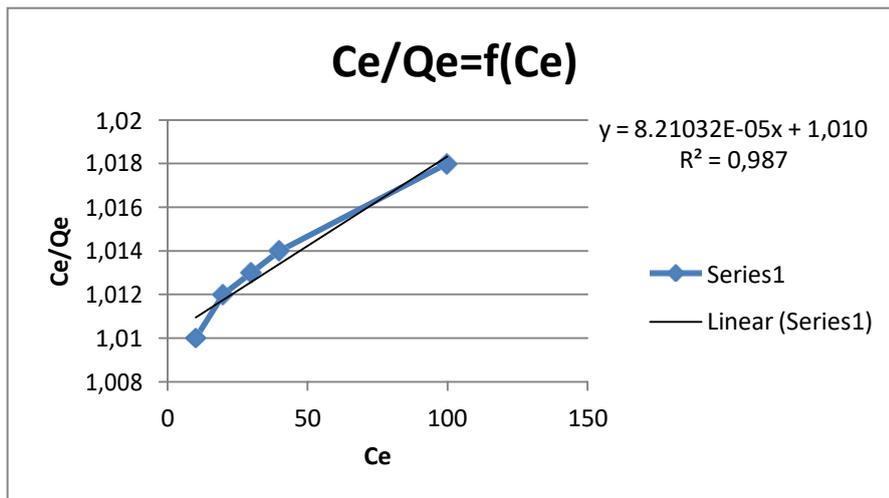


Figure IV.9. Forme linéaire du modèle de Langmuir du BM sur le déchet de café .

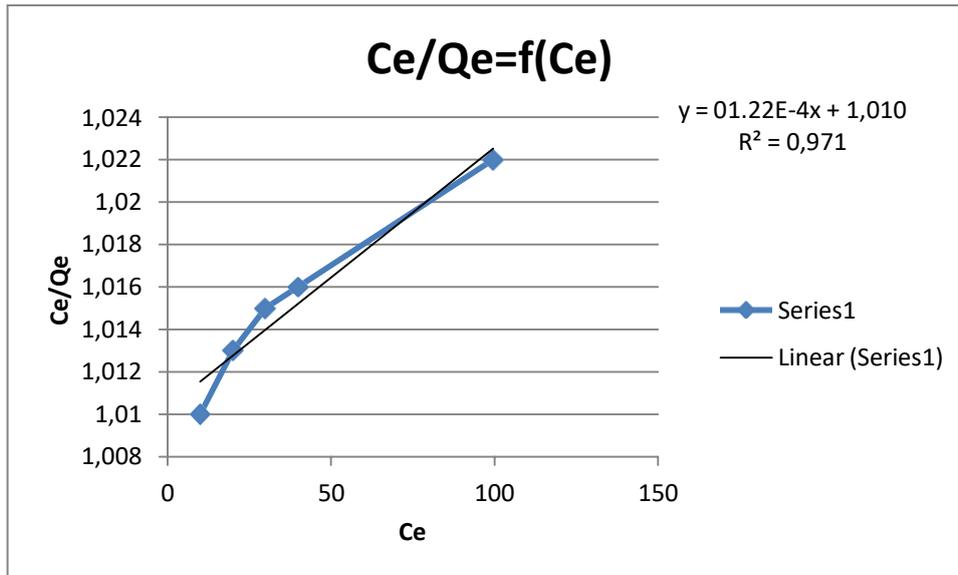


Figure IV.10. Forme linéaire du modèle de Langmuir du BM sur le charbon actif.

Les capacités d'adsorption maximale et les constantes d'équilibre de Langmuir peuvent être calculées à partir de l'interception et de la pente, respectivement. Les valeurs sont indiquées dans le tableau 1. Le tracé linéaire de C_e/Q_e par rapport à C_e avec un coefficient de corrélation $R=0.983$, $R^2=0.987$, $R^2=0.971$ pour les trois adsorbants montre que le processus étudié obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Adsorbants	Q_{max}	K_L	R_L	R^2
Café vert	4,54	0,17	0,053	0.983
Déchet de café	3,73	0,26	0,036	0.987
Charbon actif	2.22	0.44	0.02	0.971

Tableaux IV.1. Le constant d'équilibre de Langmuir du BM..

IV.6.2. Paramètres thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface de CA, CV, DC ont été déterminés à différentes températures avec une concentration initiale de colorant de 0.34 g/l en utilisant les équations suivantes[58].

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_c$$

Où T est la température en degrés Kelvin,

R ($8.31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est la constante des gaz parfaits,

K_c est le coefficient de distribution déterminé comme suit $K_c = Q_e/C_e$,

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/l) ;

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déterminées à partir de la pente et de l'interception du tracé $\ln K_c$ en fonction du $1/T$ [59].

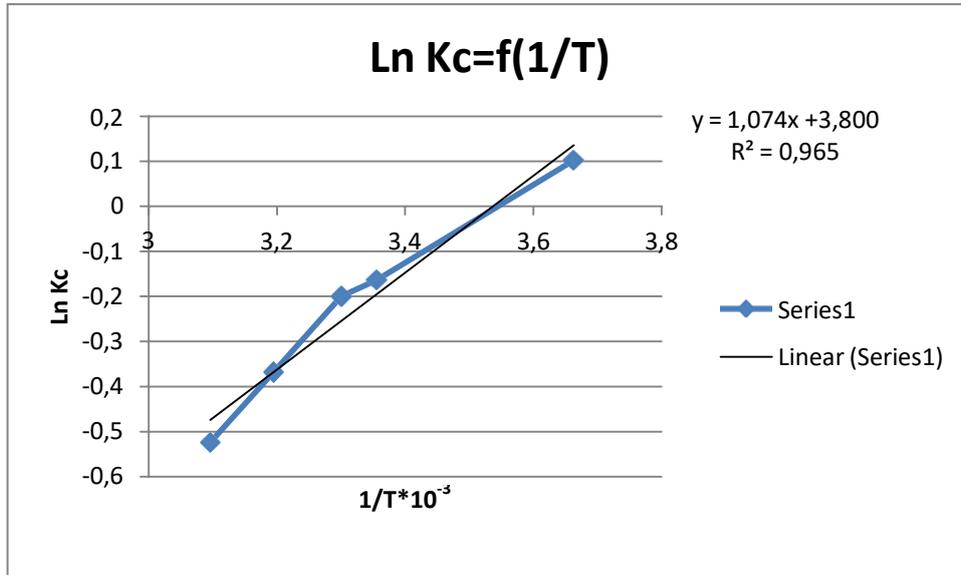


Figure IV.11.Représentation de $\ln(K_c)$ en fonction de la température ($1/T$)(café vert).

$T^\circ(K)$	$\Delta H^\circ(Kj)10^{-3}$	$\Delta S^\circ(j)$	$\Delta G^\circ(Kj)$
273	-31.59	8.92	-0.23
298	-31.59	8.92	-0.40
303	-31.59	8.92	-0.50
313	-31.59	8.92	-0.95
323	-31.59	8.92	-1.407

Tableaux IV.2.parametres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène (café vert).

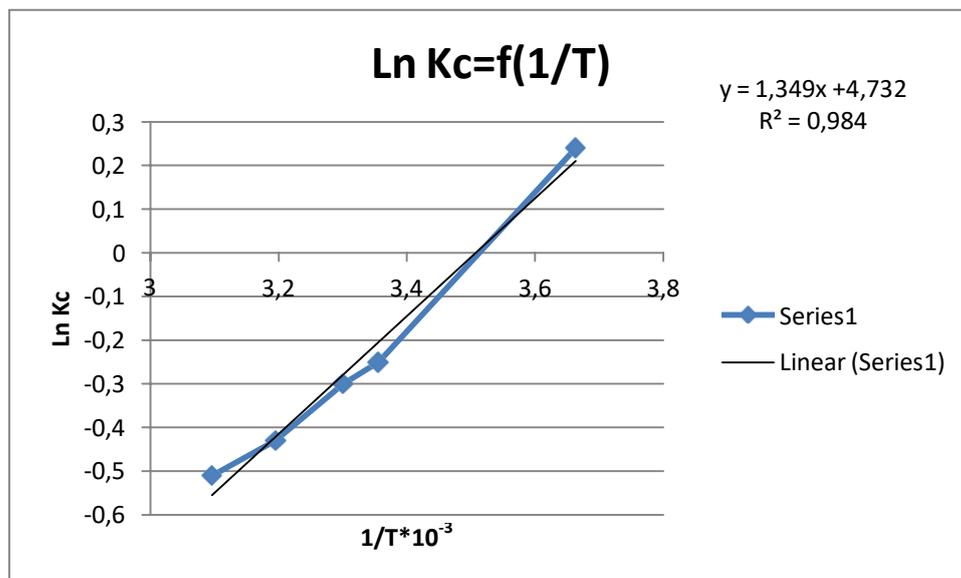


Figure IV.11.Représentation de ln(Kc) en fonction de la température (1/T)(déchet de café).

T°(K)	ΔH° (Kj)10 ⁻³	ΔS° (j)	ΔG° (Kj)
273	-39.34	11.21	-0.544
298	-39.34	11.21	-0.921
303	-39.34	11.21	-0.943
313	-39.34	11.21	-1.014
323	-39.34	11.21	-1.407

Tableaux IV.3. parametres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène (Dechet de café).

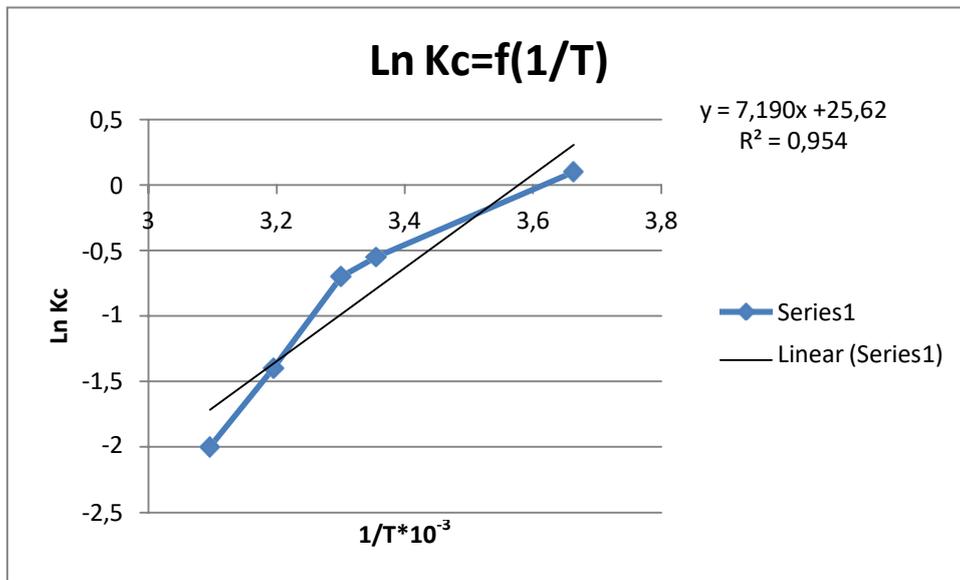


Figure IV.12.Représentation de ln(Kc) en fonction de la température (1/T)(charbon actif).

T°(K)	ΔH° (Kj)10 ⁻³	ΔS° (j)	ΔG° (Kj)
273	-106.08	29.72	-1.04
298	-106.08	29.72	-2.97
303	-106.08	29.72	-4.11
313	-106.08	29.72	-6.74
323	-106.08	29.72	-10.24

Tableaux IV.4.parametres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène (charbon actif).

La valeur négative de ΔH° confirme la nature exothermique de l'adsorption de BM sur la surface de CV, DC, et CA. Et la valeur négative de ΔG révèle la spontanéité du processus d'adsorption physique .

IV. CONCLUSION :

Dans ce dernier chapitre, nous avons exprimé les influences des différents paramètres sur l'adsorption du B.M. le café vert, le déchet de café, et le charbon actif ont été utilisés comme bio adsorbants pour l'élimination du bleu de méthylène. Les paramètres expérimentaux optimaux pour l'adsorption du BM sont : pH initial (8-11), la dose d'adsorbant (2 g L^{-1}), le temps de contact 40 min (CV.DC), la concentration initiale (0.34 g L^{-1}) et la température ($15-22$)° C. ainsi que le modèle de Langmuir adapte bien à ce phénomène d'adsorption avec ΔH° exothermique ce qui confirme que l'adsorption est physique.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion Générale et Perspectives

A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité de protection de la qualité de l'environnement, de plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environne rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte, gestion durable l'environnement, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser un déchet abondamment disponible dans notre pays.

En conclus que l'adsorption de trois solides le charbon actif, déchet de café, et le café vert en vue de la dépollution des eaux usées chargées en colorant du bleu de méthylène par la technique de l'adsorption à donner de très bon résultats qui sont comparables a des travaux de recherche par références. De ce fait, la partie expérimentale a englobé deux parties; La première partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption du Bleu de methylene. Cette étude a montré que le charbon actif commercial, déchet de café, et le café vert sont capable d'adsorber efficacement ces substances.

De ce fait, les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que :

- La masse optimale du charbon actif ,café vert et dechet de café sont égale à 0.2g;
- L'effet de température, de concentration initiale, d'agitation et de pH a eu une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention du BM.
- Les isothermes d'adsorption de Langmuir à décrit correctement le processus d'adsorption;; ce pendant, nous pouvant conclure que la rétention du BM par notre solides CA,CV et DC est beaucoup mieux présenté par une cinétique du pseudo premier ordre.

Les déchets de café et les cafés vert forment un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées.

On présente comme Perspectives pour les traveau de recherche future du biosorbant déchet de café (marée de café) pour l'adsorption des colorants naturels ou bien entres industriel.

REFERENCES

Références bibliographiques

1. p wuithier, r.e.g.c., édition technique. paris, 1972.
2. C.E.Chitour, p.-c.d.s., Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, édition O.P.U. .
3. E.Koller, A.-m.g.c., 2éme edition DUNOD. Avril(2005) 364-366.
4. I.Zkinaly, j.D., chem. Soc, Frady Trans. (1989).
5. LIANG-MING SUN et FRANCIS MEUNIER, t.d.l.i., traité Génie and a.a.t. des procédés, centre FRANÇIAS, P J2730-3.
6. S. E. CHITOUR, c.d.s., introduction à la catalyse, Edition OPU Alger and (1981).
7. M. S.OULI, c.d.p.u.b.e.t.d.e., office and des publications universitaire.
8. Fiani, a.d.p.g.s.d.f.à.c.a., Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. saint-Etienne. France.(2000).
9. barrer, Z.a.c.m.a.s.a.m.s., Academic Press. 1978.
10. Industrial alumina chemicals, A.m.
11. C.moreno-castilla, a.o.o.f.a.s.o.c.m., (2004) 42, 83, 94. available online at [www.science direct.com](http://www.science.direct.com).
12. L. Robert, D.D., adsorption J 2730, génie des procédés.(1388).
13. Luis Carlos O. da Silva (IC) et al.Sociedade Brasileira de Química (SBQ) Conference: 34^a Reuniao Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Florianopolis.
14. S. E. CHITOUR, c.d.s., introduction à la catalyse, Edition OPU Alger and (1981).
15. Degremonts, m.-t.d.l.e., lavoisier et documentation.(1989).
16. AFNOR. La qualité des sols, t., échantillonnage, contrôle et qualité. and Tomme 1. Editor AFNOR, Paris, p 299-310.
17. S. CHITOUR, c.p.d.p.d.s., OPU, Alger, 1976.
18. R. CALVET, l.s., propriété et fonctions, tome I constitution et structure, and E.F.A. phénomènes aux interfaces, 2003, P318.
19. 1999., B.A.-R.P.F.d.m.
20. J. Jimmy, L.H., E. George, Procédé de séparation, Technique sélection, and D. Dimensionnement.
21. R. Desjardins, l.t.d.e.é.e.r.e.a., édition de l'ecole polytechnique de Montréal.(1990).
22. O. ABID, A.p.l.c.a.d.m.o.e.s.a.T.I.N.p.d.T.A.
23. DIPA ET COLL., A.E.C., 2001.
24. DEMRIBAS et coll., G.e.c., 1960.
25. G. D. Halsey. The role of surface heterogeneity. Advan. catalysis, 259-269.
26. O.FERRANDON, H.B.e.M.M.C.à.l.é.d.l., et al.
27. CASSAN PH, B.A., FRIT D(1976) Les hyperoxaluries. Revue de médecine 17, p and -c. bendada).
28. KAYODE O.A., U.E.I., OLU-OWOLABI B.I., KINETIC and and t.a.o.t.a.o.P. and.
29. S.TERCHI, A.D.b.e.s.A.E.d.D.a.U.M.-C.M.d.m., 2009.
30. SHERMA Y.C., W.C.H., REMOVAL OF CHROMIUM (VI) from water and, W.W.b.u.r.s.K.D.s.J. of, and Hazardous Matériels 142.
31. L. AMALRIC, C.G., E. Blanc-BRUDE, P. PICHAT, Water Res.30 and P.-. (1996).

32. Elisa Poch, R.a.
33. Ricardo Beiras, i.M.P., 2018.
34. Chaudhery Mustansar Hussain, S.N., in Source Reduction and Waste Minimization, 2022.
35. ROBERT A. CHARVAT Charvat and Associates, I.C., Ohio :coloring of and plastics.
36. FRANCISCO DELGADO-VARGAS, O.P.-L.a.N.f.F.a.N.U.
37. les, S.d.l.é.C.H.a.l.u.d.m.h.p.a.c.
38. L.Amalric, C.G., E. Blanc-Brude, P.Pichat, Water Res.30(1996), pages(1137- and 1142).
39. Mr. Noureddine BARKA, T.G.d.d.è.s., UFR : physicochimie des Matériaux à caractères appliqués. L'élimination des colorants de synthèse par and adsorption sur un phosphate nature et par dégradation photo catalytique sur TiO2 supporté.
40. Mlle:BOUAZZA Faysa, M.d.M.C.i.e., E.d.p.o.p.d.a.n.e. Environnement), and u.A.B.T. modifiées, 01/2012, P (16,19,27,29).
41. BOUSNOUBRA Ibtissem, M.d.M.e.c.a.e.p., E.c.d.l.p.d.d.v.d.M.p.D. procédés, and U.M.-C. photochimiques en milieu aqueux, 08/12/2010,p(5,6).
42. !!! INVALID CITATION !!!
43. Mlle: BENDOU SAMIRA, M.d.M., Génie industriel (chimie, u.d.a.t.p.l.d.d.b.d.t. Tannerie), and université M'HAMED Bougara Boumerdes, P33.
44. Thèse pour obtenue de grade de docteur de l'université de marne la vallée, t., et al.
45. ZIDANI Leila, T.m.E.d.l.d.d.q.c., a.p.p.-c.c.a.d.a.p.d.o. avances, and U.B. (POA), 2009., .
46. HAMMAMI Samiha , T.d., Etude de dégradation des colorants de textile, par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, and Université Paris-Est.
47. ZAKARIA RADOUANE Salah, T.m.E.d.u.p., U. organique par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène, and Constantine.
48. Xiao et al., S.e.a., 2007 ; Morhain,2004.
49. Bailleux, O.e.a.F., 2003, Peternel et al.2007.
50. Mark Daniel G. de luna, E.D.F., Divine Angela D. Genuino, Cybelle M., et al.
51. S. Hazourli, M.Z., A. Hazourli, M. Cherifi. Valorisation d'un résidu naturel
52. M. Bouhamed, O.D., Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par adsorption sur des matériaux argileux naturels, Master , université d'eloued,(2012).
53. O.Baghriche, C.d.m.d.P.e.P.O.A.s.e.n.d.à.l.é.d.d.c.B.d.m.e.r.C.e.
54. 14(3)(2018)167-181., O.s.m.e.a.A.s.
55. T.K. Budinova, K.M.G., N.V. Petrov, V.N. Minkova,J. Chem. Technol. Biotechnol. 60 (1994) 177.
56. E. Luef, T.P., P. Kubicek, Appl. Microbiol. Biotechnol. 34 (1991) 688.
57. A. Kapoor, T.V., Bioresour. Technol. 53 (1995) 195.
58. Senthil Kumar P et al., a.o.d.f.a.s.b.c.n.s.S.o.e.i., kinetics and thermodynamics of interactions," Desalination, 261, no. 1-2(2010)52-60
59. Min L.U., Y.-Z., Xiao-hui G., Xiao-hui X., Ting-ting G., Transactions of Nonferrous Metals societyof china,24(2014)1912-1917.

ANNEXES

ANNEXES -I-

I. Modèle de Freundlich :

Il peut L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes linéaires, il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité. tre décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

K_f et $1/n$ Désignent respectivement la capacité d'adsorption en mg/g et une constante indiquant l'intensité de l'adsorption.

La forme linéaire de cette équation permet la détermination de K_f et $1/n$

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e$$

En représentant :

$$\ln q_e = f(\ln(C_e))$$

C'est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

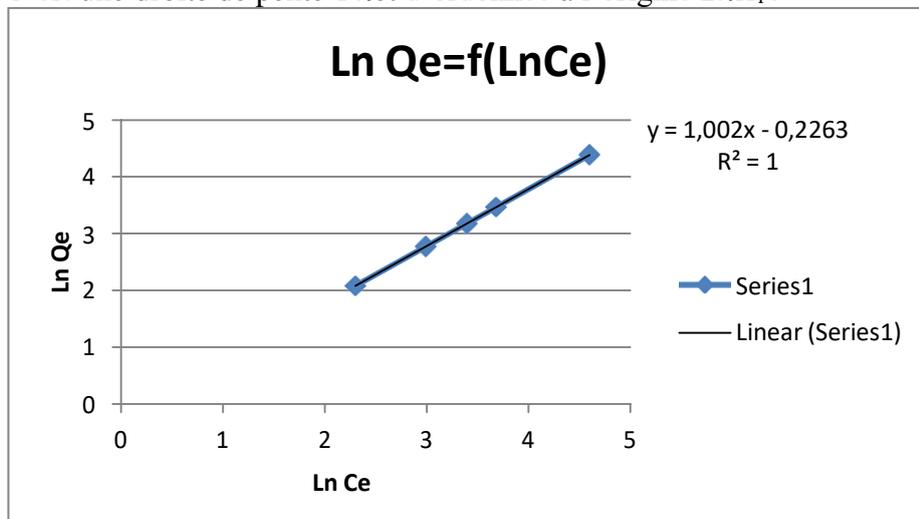


Figure I. Forme linéaire du modèle de Freundlich du BM sur le café vert.

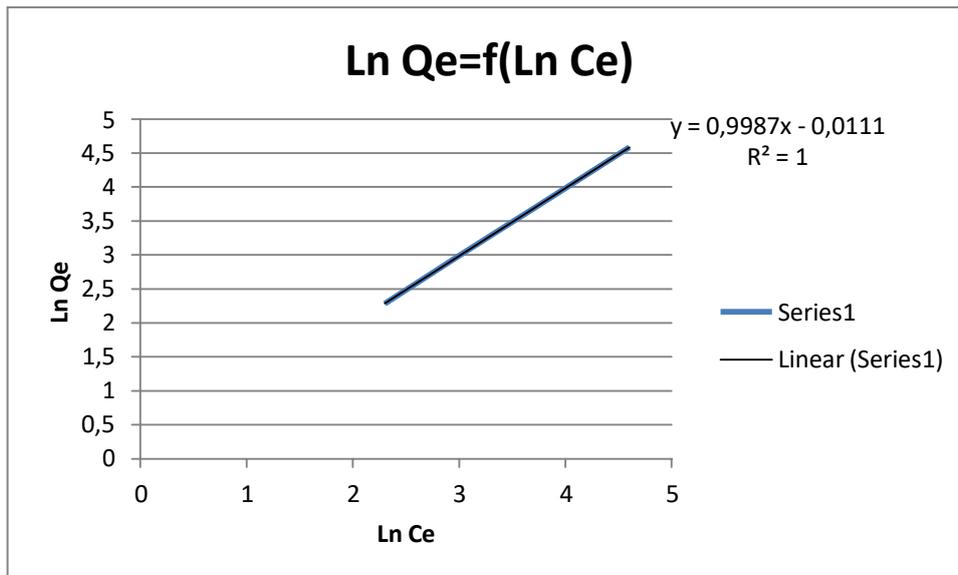


Figure II. Forme linéaire du modèle de Freundlich du BM sur le déchet de café.

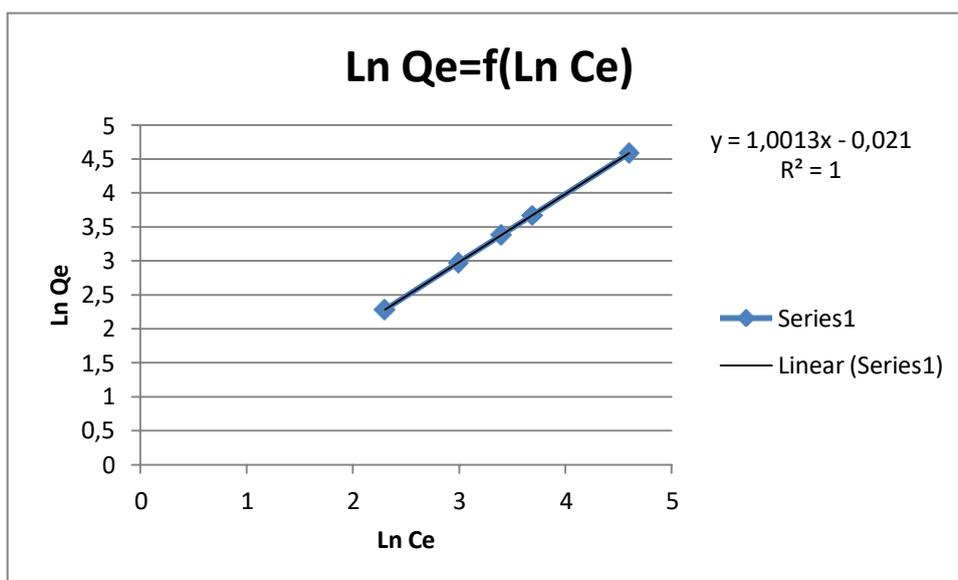


Figure III. Forme linéaire du modèle de Freundlich du BM sur le charbon actif.

Les capacités d'adsorption (n) et les constantes de Freundlich peuvent être calculées à partir de la pente et l'interception, respectivement. Et les valeurs sont représentées dans le tableau 2. Le tracé linéaire de $\ln Q_e$ par rapport à $\ln C_e$ avec un coefficient de corrélation $R^2=1$, $R^2=1$, $R^2=1$ pour les trois différents adsorbants indique que le procédé est compatible avec l'isotherme de Freundlich.

Adsorbants	n	K_f	R^2
Café vert	0.99	1.02	1
Déchet de café	1.002	1.01	1
Charbon actif	0.99	1.012	1

Tableaux I. Le constant d'équilibre de Freundlich du BM..

II. Modélisation de la cinétique :

A fin d'identifier la nature de la cinétique nous avons considérés deux modèles cinétiques : le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre.

II.1. Le modèle du Pseudo premier ordre :

Ce modèle est représenté par la formule suivante :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - (K_1/2.303).t$$

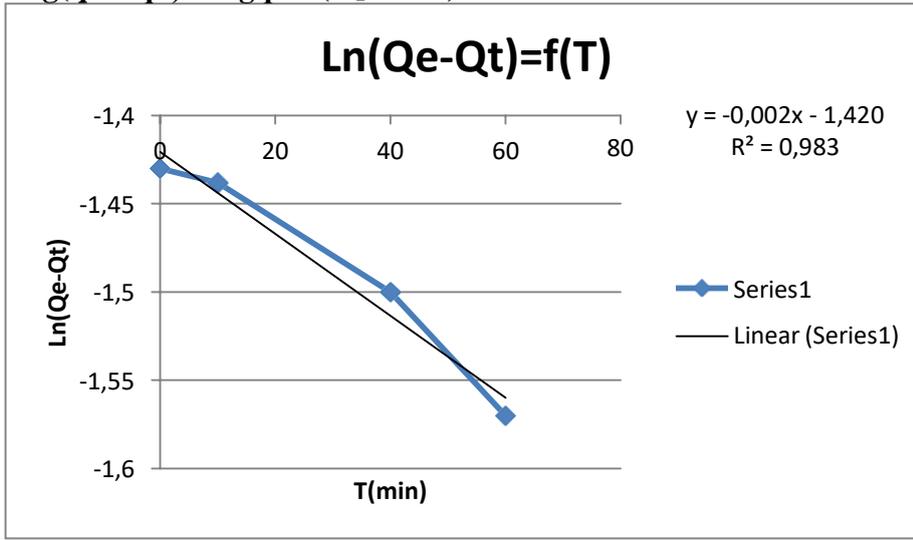


Figure IV.13. Cinétique du pseudo premier ordre (Café vert).

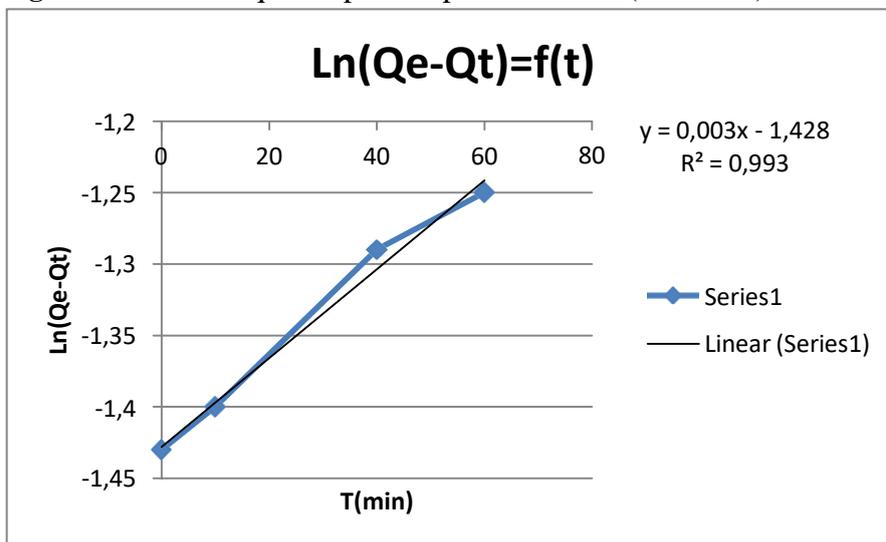


Figure IV. Cinétique du pseudo premier ordre (Dechet de café).

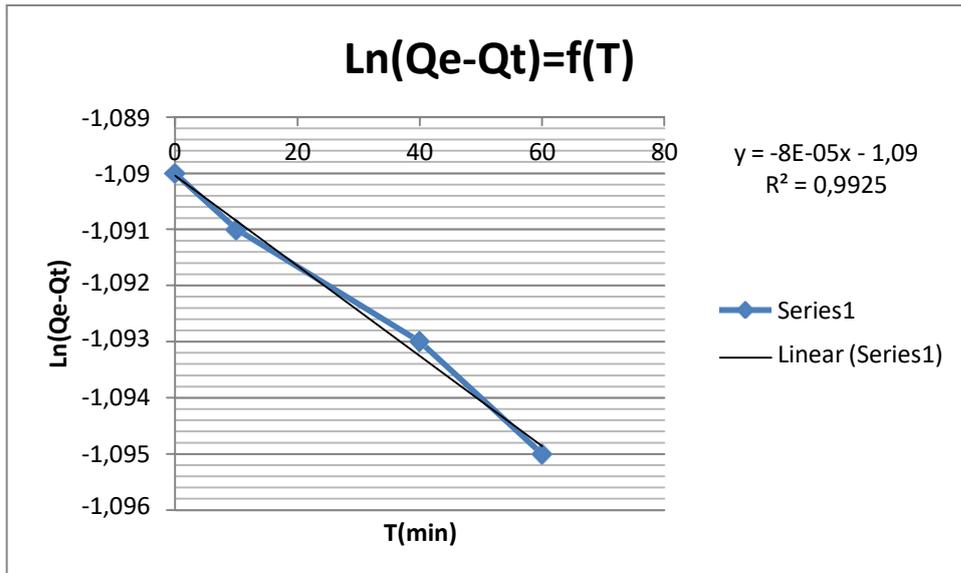


Figure V. Cinétique du pseudo premier ordre (Charbon actif).

II.3. Le modèle du Pseudo deuxième ordre :

De la linéarisation de l'équation représentative de cinétique du pseudo second ordre on peut calculer la constante de vitesse K2, on traçant $1/Q_t$ en fonction de t . Ce modèle est représenté par la formule suivante :

$$1/q_t = 1/(q_e^2 * K_2) + 1/q_e * t$$

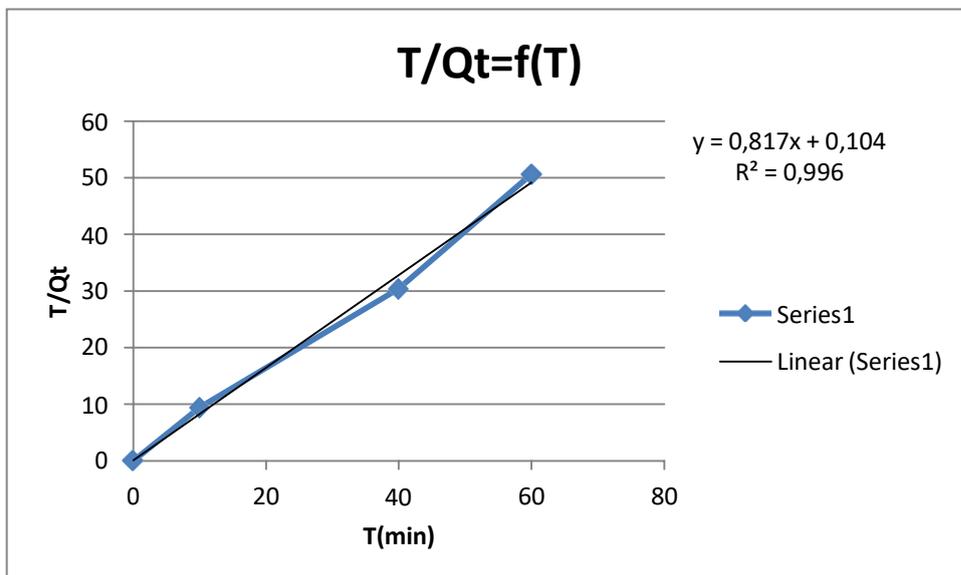


Figure VI. Cinétique du pseudo second ordre (café vert).

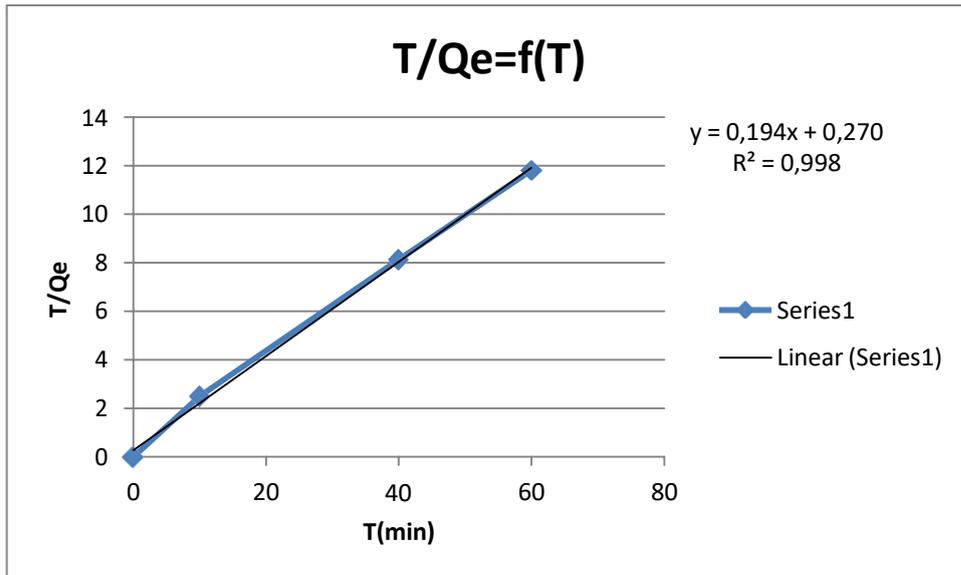


Figure VII. Cinétique du pseudo second ordre (Déchet de café).

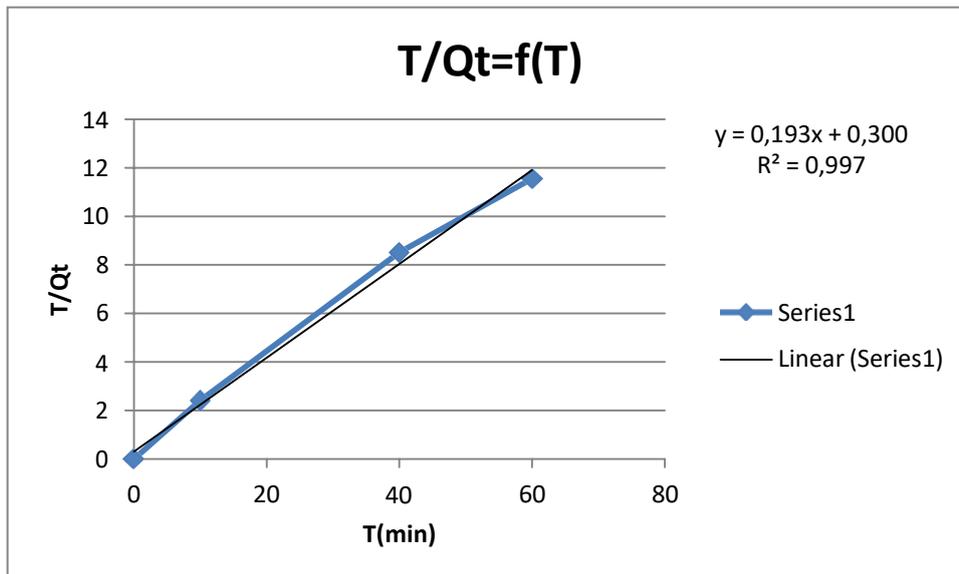


Figure IX Cinétique du pseudo second ordre (Charbon actif).

D'après le tableau On observe que pour le modèle cinétique du premier ordre le coefficient de corrélation R^2 est égal à 0.983, 0.993, 0.992 pour les trois adsorbants respectivement. D'autre part, le coefficient de corrélation pour le modèle cinétique du second ordre, et les valeurs obtenues sont plus élevè que le modele cinétique premier ordre. Cette observation suggère l'applicabilité du modèle cinétique second ordre sur le processus d'adsorption dans cette étude.

<i>Pseudo Premier Ordre</i>	<i>Adsorbants</i>	K_1	Q_e	R^2
	<i>Café vert</i>	-0.035	0.99	0.983
	<i>Déchet de café</i>	-0.035	1.003	0.993
	<i>Charbon actif</i>	-0.01	0.97	0.992
		K_2		
<i>Pseudo Second ordre</i>	<i>Adsorbants</i>	K_2	Q_e	R^2
	<i>Café vert</i>	0.01	9.61	0.996
	<i>Déchet de café</i>	0.37	3.70	0.998
	<i>Charbon actif</i>	0.46	3.33	0.997

Tableau II. Paramètres cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène

IV..4.Modèle de diffusion intra particulaire :

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites ;

l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$Q_t = K_{Id} \cdot t^{1/2} + c$$

k_{Id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire;

C : constante.

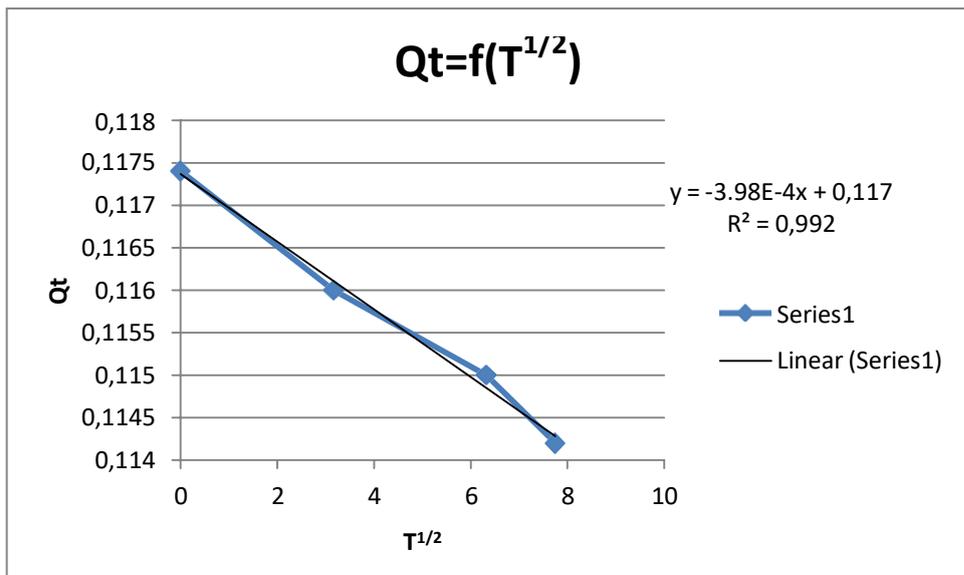


Figure IX. Application du modèle de diffusion intra-particulaire (café vert).

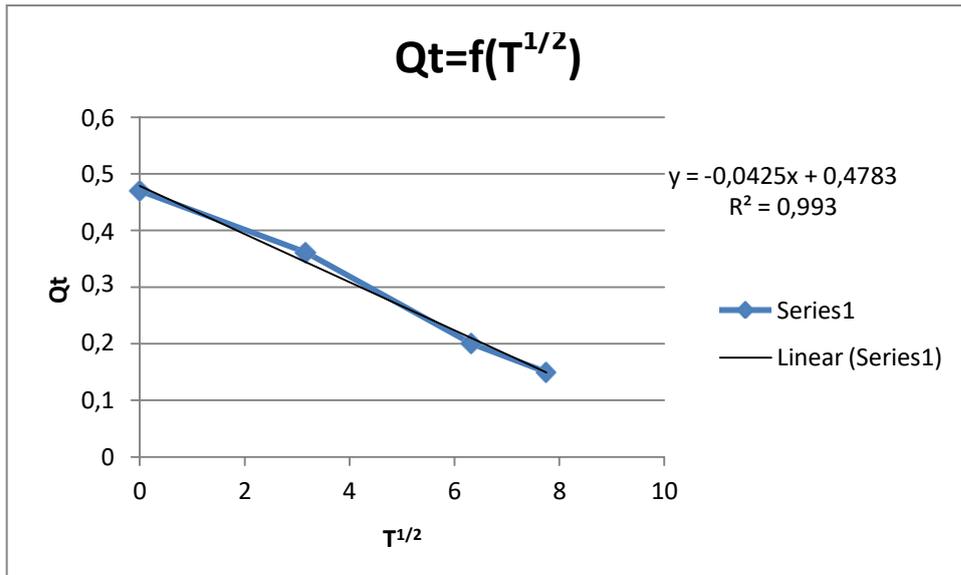


Figure X. Application du modèle de diffusion intra-particulaire (déchet de café).

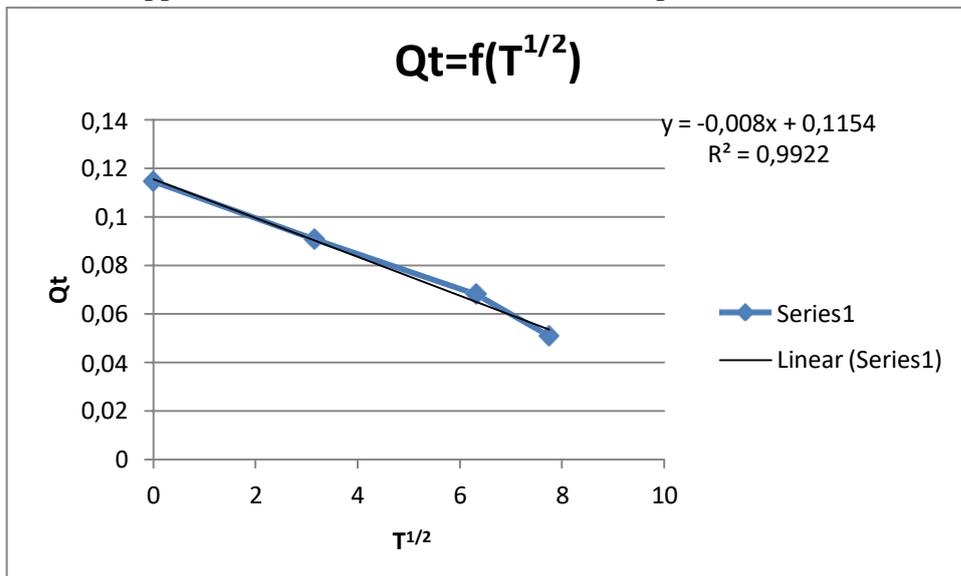


Figure IV.21. Application du modèle de diffusion intra-particulaire (charbon actif).

adsorbants	K_{Id}	C	R^2
Café vert	-0.003	0.117	0.992
Déchet de café	-0.042	0.478	0.993
Charbon actif	-0.008	0.115	0.992

Tableaux III. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.

Le colorant BM est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant.

IV.5..Équation d'Elovich :

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t)$$

Pour simplifier cette équation. En appliquant les conditions: $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$Q_t = 1/\beta \ln(\beta \cdot \alpha) - 1/\beta \ln t$$

Où :

Q_t :Quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

α :Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min) ;

β :Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg) ;

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé **Q_t = f (ln t)**

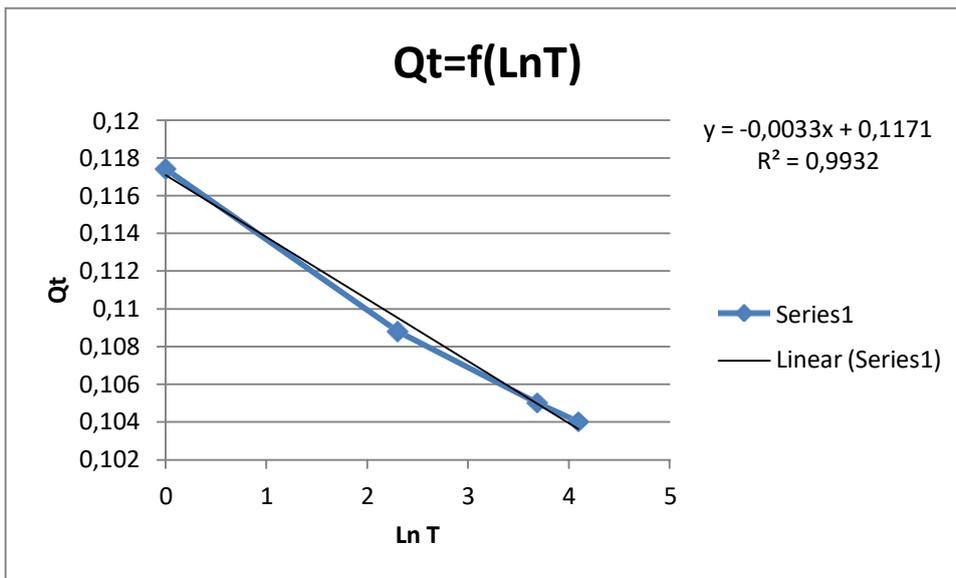


Figure XI .Application du modèle d'Elovich(café vert).

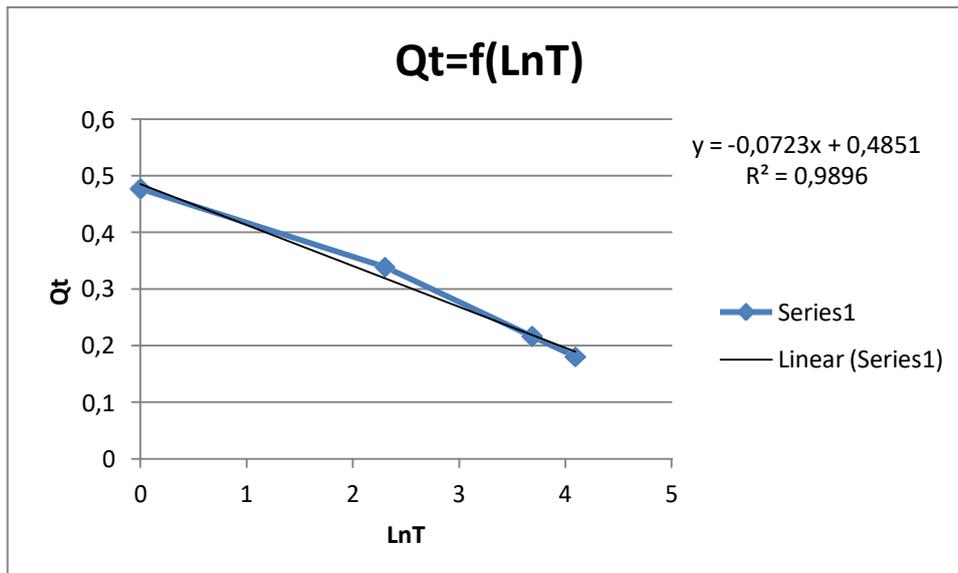


Figure XII. Application du modèle d'Elovich(déchet de café).

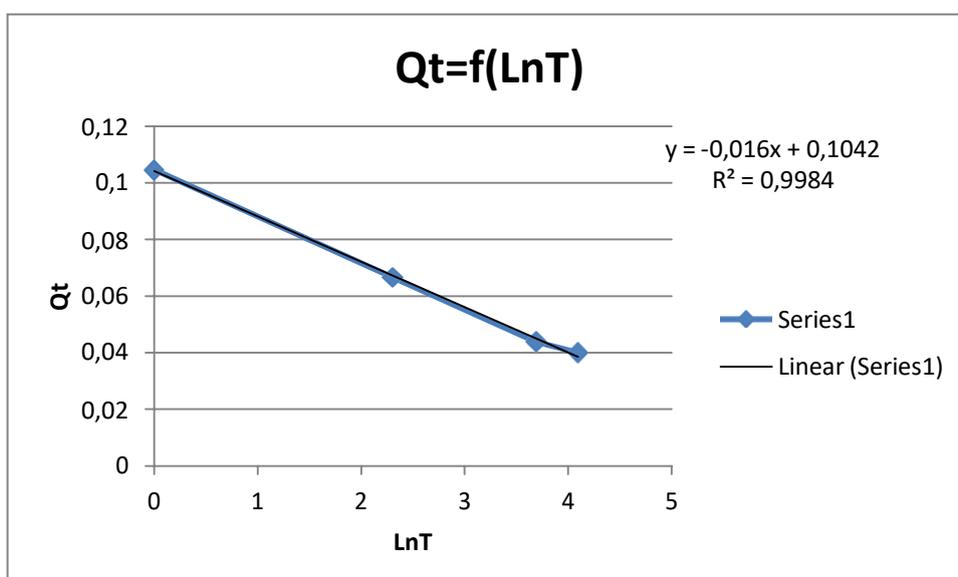


Figure XIII Application du modèle d'Elovich(charbon actif).

Adsorbants	α (mg/g min)	β (g/mg)	R^2
Café vert	8.54	-2.171	0.993
Déchet de café	2.06	-0.87	0.989
Charbon actif	9.61	-2.41	0.998

Tableaux IV. Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich.

Nos résultats montrent que ce modèle décrit convenablement l'adsorption de BM par des solides (DC, CV et CA, car les valeurs du coefficient de détermination sont ≥ 0.960).

L'application de l'équation d'Elovich prouve également qu'on a affaire à une chimisorption.

ANNEXES -II-





الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب



شهادة تقديرية

بمناسبة يوم العلم المصادف ليوم 16 أبريل 2022 تتشرف مديرية جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
ممثلة في شخص مديرها الأستاذ زيادي عبد القادر بإسداء شهادة تقديرية

للطالب: بن معمر محمد شمس الدين نظير مشاركته بمصقات تحت عنوان: Traitement des effets nocifs sur l'environnement par un biomatériau a base déchet de café

مدير الجامعة
بلحاج بوشعيب
أ. زيادي عبد القادر

عين تموشنت في: 2022/04/17