

---

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB D'AÏN-TEMOUCHENT



Institut des Sciences

Département de Sciences de la Matière

**Filière : Chimie**

**Mémoire**

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Spécialité Chimie Macromoléculaire

**Thème**

**VALORISATION DES DÉCHETS ISSUS DE MARC DE CAFÉ EN VUE  
DE LEUR UTILISATION POUR L'ÉLIMINATION DU CHROME VI**

**Présenté par**

MLLE BELABED IKRAM  
WAHIBA  
MR LAAMARI HOUARI

**Soutenu**

Le 29/09/2020

**Devant le jury composé de**

**Président : MR PROFESSEUR BOUSSALEM SMAIN**

**Examineurs : MME DOCTEUR BAILICH E ZOHRA**

**Encadreur : MR PROFESSEUR BELARBI LAHCEN**

**Co-encadreur : MME PHD KEDJAR NEDJLA**

DEDICACES

***Je dédie ce travail :***

*À mes chers parents, aucune dédicace ne saurait exprimer mon amour, ma considération, ma reconnaissance pour tous ce que vous avez fait pour moi et pour mon bien être.*

*Je vous remercie pour votre soutien, surtout, pour la confiance que vous m'avez faite. Qu'Allah vous accorde santé, bonheur et longue vie.*

*A mon cher frère «BAROUDI», et ma très cher petite sœur «FATIMA», je vous souhaite une vie pleine de bonheur et qu'Allah vous protège et vous garde.*

*À toute ma famille et mes cousins spécialement: SIDAHMED et ABDRAHMAN et YOUCEF*

*Mes très chères amies «FERIEL,NIHAD ,HADJER,MAHDJOUBA ,RANIA, et INES»*

*Et à tous ceux qui me sont chers et à tous ceux qui m'aiment.*

***IKRAM***

***Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :***

*A mon père adoré et ma chère mère pour tout leurs soutien et leurs encouragements durant les années universitaire.*

*A toutes les personnes de ma grande famille*

*A ma meilleur amie : BELABED IKRAM WAHIBA .*

*A tous mes amis et mes collègues .*

***HOUARI***

## *Remerciements*

*En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage pour réaliser nos rêves.*

*Nos remerciements vont tout d'abord aux joyaux de notre vie "Nos parents" qui sont la source de notre réussite, et qui nous ont toujours encouragés.*

*Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur, le Professeur BELARBI Lahcen pour l'aide qu'il nous a apportée, pour sa patience sa confiance, son encouragement*

*Nous voudrions aussi remercier la doctorante KEDJAR Nedjla, de nous avoir accordé de son temps, de sa disponibilité et de ses avis éclairés.*

*Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux professeurs, qui grâce a eux nous nous sommes parvenu a finalisé notre cursus.*

*Nous tenons également à remercier nos collègues qui nous ont permis d'évoluer tout au long de nos études*

# SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES.

LISTE DES FIGURES.

LISTE DES TABLEAUX.

INTRODUCTION GENERALE.

## CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE.

1- Introduction générale .....	1
2- Les métaux lourds .....	7
3- Phénomènes d'adsorptions .....	10
4- Marc du café .....	17
5- Conclusion .....	19

## CHAPITRE 2 : TECHNIQUE DE CARACTERISATION

Spectrométrie d'absorption atomique .....	23
Spectrométrie UV –visible .....	33

## CHAPITRE 3 : PROCEDURE EXPERIMENTAL

1- Préparation de l'adsorbants.....	41
2- Protocole expérimental d'adsorption du chrome VI .....	44

## CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1- Etude de l'adsorption de chrome VI .....	46
---	----

CONCLUSION GENERALE

LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIEQUE

RESUMES

*Liste des figures*

*Chapitre 1 : bibliographie .*

**Figure 1 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux.

**Figure 2 :** Schéma représentant le phénomène d'adsorption.

**Figure 3 :** Typologie des isothermes .

**Figure 4 :** Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage.

*Chapitre 2 : technique de caractérisation .*

**Figure 1 :** Spectrophotomètre d'absorption atomique PinAAcle modèle 900T de Perkin-Elmer.

**Figure 2 :** Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.

**Figure 3:** Lampe à cathode creuse de Perkin-Elmer.

**Figure 4:** Emplacement des lampes dans PinAAcle\_900T.

**Figure 5:** Les principaux composants du brûleur.

**Figure 6 :** Nébuliseur pneumatique, PinAAcle\_900T.

**Figure 7 :** Le système de brûleur, PinAAcle\_900T.

**Figure 8:** Monochromateur à réseau concave.

**Figure 9:** Passeurs automatiques PinAAcle\_900T.

**Figure 10:** Bande spectre électromagnétique.

**Figure 11:** Appareillage d'UV-V.

### Chapitre 3 : procédure experimental.

**Figure 1:** spectre d'adsorption du Cr VI ( $C=10^{-4}$ mol/l ).

**Figure 2:** Droite d'étalonnage du chrome VI .

### Chapitre 4 : résultats et discussions

**Figure 1 :** Variation de l'absorbance en fonction du temps de contact ( $C=10^{-4}$ ,  $m=500$ mg).

**Figure 2 :** Capacité d'absorbance en fonction du temps de contact ( $C=10^{-4}$ ,  $m=500$ mg).

**Figure 3 :** Capacité d'adsorption en fonction de différente masse ( $C=10^{-4}$ ).

**Figure 4:** Capacité d'adsorption en fonction de différentes concentrations .

*LISTE DES TABLEAUX*

*Chapitre 1 : Bibliographie*

**Tableau 1 :** Sources industrielles et agricoles des métaux.

**Tableau 2:** Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité.

**Tableau 3 :** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**Tableau 4 :** Composition élémentaire du marc de café .

### *ABREVIATION*

**Cr** : Le métal du chrome .

**Cr<sup>3+</sup>** : L'ion du chrome .

**Pb** : Le plomb.

**Pb<sup>2+</sup>** : L'ion du plombe .

**Cd** : Le cadmium .

**Zn** : Le zinc.

**Hg**: Le mercure .

**Cu**: Le cuivre.

**Fe** : Le fer.

**Ni** : Le nickel .

**Se** : Le sélénium.

**Ag** : argent .

**H** : L'hydrogène.

**Cr VI** : Le Chrome VI .

**Al** : Aluminium .

**S** : Sigmoide.

**L** : Langmuir.

**H** : Haute affinité .

**C** : Partition constante .

**Mc** : Marc du café .

**MEB** : Microscopie électronique à balayage .

**C** : Carbone .

**N** : Azote .



**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

**Q<sub>e</sub>** : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

**q<sub>max</sub>** : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

**b** : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

**SAA** : Spectrométrie d'absorption atomique .

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique .

**K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>** : Chromate de potassium.

**Q** : La capacité d'adsorption du chrome.

**C<sub>i</sub>** : La concentration initiale de la solution de chrome en mg/L .

**C<sub>f</sub>** : La concentration finale de la solution de chrome en mg/L.

**V** : Le volume de la solution de chrome .

**m** : La masse du MC en g .

**C<sub>i</sub>** : La concentration initial .

**V** : Le volume .

**t** : le temp.

**m<sub>i</sub>** : La masse initial .

**m<sub>f</sub>** : La masse final .

**λ** : La longueur d'onde .

**A** : absorbance de la solution

**ε** : coefficient d'extinction moléculaire

**l** : largeur de la cuve

**C** : concentration du composé.

---



# **INTRODUCTION GENERALE**

### INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie appliquée du centre universitaire BELHADJ BOUCHAIB - AINTEMOUCHENT sous la direction du professeur BELARBI Lahcen .

L'un des objectifs du laboratoire, est d'étudier la synthèse et la cinétique d'adsorption pour la dépollution de divers effluents de toutes origines émanant des industries.

Les progrès agricoles, industriels ou médicaux du XXe siècle sont aujourd'hui à l'origine de nouvelles pollutions aquatiques constituées en partie par des micros-polluants issus de l'industrie, de l'agriculture, des transports ou des usages domestiques ; dilués en quantités infimes dans les eaux usées.

La dépollution hydrique peut être réalisée par différents procédés parmi les techniques de traitement des eaux les plus importantes, on peut citer l'utilisation de matériaux adsorbant bon marché tels que les déchets de la biomasse qui font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leur sélectivité.

Le présent travail a pour but d'étudier l'adsorption du chrome VI , sur biosorbant ;le marc de café, dont son coût est moins cher que le charbon actif.

---



# **PRESENTATION DU SUJET**

## PRESENTATION DU SUJET

La valorisation des déchets alimentaires, sans générer de polluants est un grand défi et est « recommandé » afin de préserver l'environnement.

Dans ce contexte, le marc de café ; possédant une teneur élevée en carbone est utilisé comme précurseur pour la préparation de notre produit absorbant, suivi de l'étude d'adsorption du chrome VI tout en focalisant notre intérêt sur les facteurs qui ont grande influence sur le phénomène en question pour élucider son mécanisme.

Le mémoire est structuré en deux grandes parties dont chaque partie est subdivisée en chapitres.

La première partie est consacrée à la synthèse bibliographique et à la technique de caractérisation ;

La deuxième partie est la partie d'expérimentation qui est subdivisée en procédure expérimentale et résultats des travaux effectués ;

Nous avons terminé cette étude par une conclusion qui a marqué les grandes lignes de nos résultats et quelques perspectives que nous avons jugé nécessaires à réaliser.

---

# CHAPITRE 1

BIBLIOGRAPHIE

## 1. INTRODUCTION

La toxicité des métaux lourds est bien connue et documentée depuis de nombreuses années, Aujourd'hui ces métaux lourds sont présents et il devient très difficile d'éviter l'exposition à ces éléments si répandus dans notre environnement. Les efforts sont orientés pour contrôler et minimiser leurs taux dans tous les domaines : santé, environnement, alimentation.

En effet un grand nombre de techniques ont été utilisées pour l'élimination des certains polluants solubles dans les effluents industriels. Elles sont différentes les unes des autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction, la filtration membranaire.

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles .Elle s'est avérée très simple et efficace. Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

## 2. LES METAUX LOURD

### a. Introduction

Les métaux lourds sont des éléments d'origine naturelle. On les trouve dans notre environnement dans les roches, le sol et l'eau. Malheureusement, les activités humaines rendent les teneurs en métaux lourds en augmentation. Aujourd'hui, ces métaux représentent un poids économique considérable mais un potentiel polluant indéniable. Parmi ces éléments, on distingue le chrome (Cr), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le zinc (Zn) et le mercure (Hg).

La majorité de ces éléments est toxique à forte concentration, mais certains d'entre eux sont très toxiques même s'ils sont en traces comme les ions  $Pb^{2+}$  et  $Cr^{6+}$  [1]. Ils sont non métabolisables et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. D'autre part, leur toxicité dépend des formes chimiques sous lesquelles ils se présentent [2] et aussi leurs formes physiques (suspension, colloïdale...).

Afin de protéger la population humaine des effets de la contamination des milieux poreux et aquatiques par les métaux lourds, des seuils critiques à partir desquels des effets dangereux peuvent être observés, ont été définis. Par conséquent, il est recommandé de réduire ou d'éliminer totalement ces polluants, en connaissance tous d'abord les différentes sources ou bien les branches d'industrie qui génère ce type de pollution.

### b. D'où viennent-ils ces métaux lourds ?

Les métaux lourds sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ceux-ci sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler de danger en elles-mêmes. L'exploitation des gisements, l'érosion, ou les éruptions volcaniques vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantité suffisante dans les organismes vivants.

Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement : Les rejets physiques de chrome reconnu dans l'industrie métallurgique et minière sont la principale source d'émission humaine, le chrome étant



présent dans les déchets d'exploitation. Nous pouvons citer également la présence du chrome dans les pigments et peintures, dans les engrais, textiles...

**Le tableau 1** représente différentes sources industrielles et agricoles des métaux lourds qui provoquent la pollution.

Métaux	Utilisations
Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni	Batteries et autres appareils électriques
Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, Cu	Pigments et peintures
Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu	Alliages et soudures
As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn	Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)
Ni, Hg, Pb, Cu, Sn	Agents de catalyse
As, Sn, Mn	Verre
Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn	Engrais
Cd, Pb	Matières plastiques
Sn, Hg	Produits dentaire et cosmétiques
Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn	Raffineries
Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd	Carburants
Cr, Fe, Al	Textiles

**Tableau 1** : Sources industrielles et agricoles des métaux C. Biney et al (1991) [3]

### c. Effet sur l'environnement et la santé

L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. En effet, le caractère essentiel d'un métal dépend aussi des organismes : un métal donné pouvant être essentiel à un organisme tout en ne l'étant pas pour d'autres. **Le tableau 2** propose une liste non exhaustive des métaux ayant une fonction spécifique pour les organismes vivants. Certains métaux présentent la particularité d'être, pour les organismes vivants, à la fois essentiels mais aussi toxiques au-dessus d'une certaine concentration. Les seuils d'essentialité et de toxicité peuvent être très variables suivant la nature du métal.

La surcharge métallique dans les eaux de surface se transfère dans la consommation humaine et peut-être à l'origine des maladies graves et variées telles que des troubles et/ou infections cutanées, respiratoires, digestives ou neurologiques. Certains éléments sont considérés comme fortement cancérigènes (Pb, Cd, Cr).

	Métal	Propriétés connues
Métaux essentiels	Cr	Impliqué dans le métabolisme du glucose (insuline)
	Cu	Présent dans les cytochromes et l'hémocyanine, des molécules impliquées dans la respiration cellulaire
	Fe	Présent dans l'hémoglobine pour le transport de l'oxygène
	Ni	Composant de l'uréase et fait donc partie du cycle du CO <sub>2</sub>
	Se	Active la glutathion peroxydase pour l'élimination des radicaux libres
	Zn	Nécessaire au fonctionnement des déshydrogénases, aldolases, isomérases, transphosphorylases, ARN et ADN polymérase....
Métaux non essentiels	Pb ; Cd ; As ; Sb ; Ag ; Sn ; H	

**Tableau 2:** Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité.

#### d. Toxicité du chrome (Cr) [4]

Le chrome existe sous différents états d'oxydation : les formes les plus fréquemment rencontrées sont le Cr<sup>2+</sup> le Cr<sup>3+</sup> et Cr<sup>6+</sup>.

Le chrome sous sa forme trivalente Cr<sup>3+</sup> est naturellement présent dans le corps humain. Il intervient dans le métabolisme du glucose et des lipides. De manière générale, l'absorption journalière de 1.5mg/kg de Cr<sup>3+</sup> n'entraîne pas d'effet indésirable. L'inhalation de Cr<sup>3+</sup> entraîne une inflammation chronique des voies respiratoires.

Le chrome sous sa forme hexa valent est la forme la plus toxique : il induit la prolifération de cellules malignes sur les modèles animaux. L'exposition répétée au chrome Cr<sup>6+</sup> entraîne en outre inflammations et ulcérations, du fait de son fort potentiel oxydatif. Il est à noter que le chrome<sup>3+</sup> est en partie réduit en chrome<sup>3+</sup> par l'estomac.

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- ✓ Eruptions cutanées ;
- ✓ Problèmes respiratoires ;
- ✓ Système immunitaire affaiblis ;
- ✓ Dommages au foie et aux reins ;
- ✓ Altération du matériel génétique ;
- ✓ Cancer des poumons.

### 3. PHENOMENE D'ADSORPTION

#### a. Introduction

Malgré les récents développements des procédés de traitement des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds. Ajoute à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. Ce procédé est utilisée dans différentes industries (pétrolière, pétrochimique, chimique ....) et dans des applications pharmaceutiques et environnementales [5] .

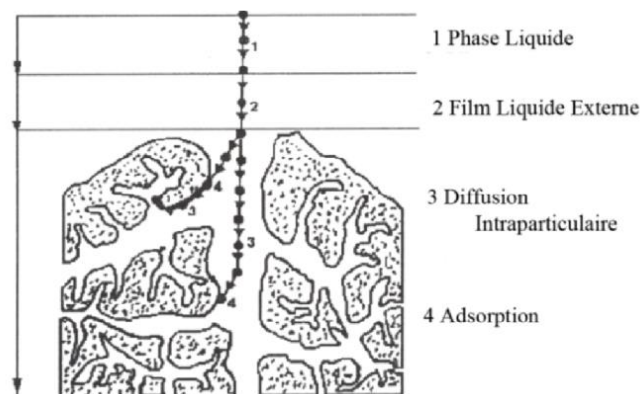
#### b. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée *adsorbat*, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé *adsorbant*. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces à la surface de l'adsorbant ,et il se traduit, en particulier, par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [6] .

#### c. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est appelée la *désorption* [7] .

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant s'effectue en étapes élémentaires successives (**figure 1**), chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données [8] .



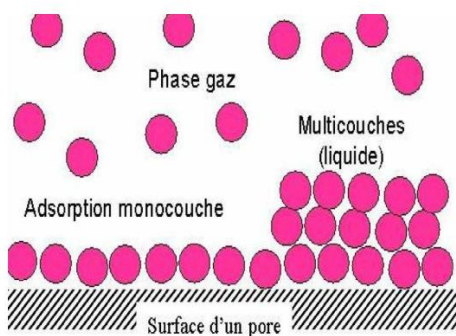
**Figure 1** : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [8].

**Étape 1** : le transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

**Étape 2** : la diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

**Étape 3** : le transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

**Étape 4** : la réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (**figure 2**)



**Figure 2** : Schéma représentant le phénomène d'adsorption [9] .

#### d. Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaître les propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle. Parmi les différents adsorbants utilisés en traitement des eaux, on peut citer :

### 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 ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [10].

### Les adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés. On peut citer :

**Les argiles :** sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes. Exemple : la bentonite [11].

**Les zéolithes :** sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et non terreux. [11].

**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  $\text{SiOH}$  conduisent à des liaisons hydrogène [12].

**Les adsorbants à base de polymère :** Ce sont pour la plupart des produits en développements qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinyl benzène [9].

### Les adsorbants naturels

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption non négligeable. Plusieurs sous-produits et résidus agricoles ou agroalimentaires peuvent être utilisés en adsorption, comme :

**Déchets de fruits :** les noyaux d'olives ; les coquilles d'amandes ; d'abricot et de pêche ; la peau de grenade et d'orange.

**Déchets agricoles :** la feuille de lotus pour l'élimination de bleu de méthylène [13].

**Déchets industriels :** tels que le charbon dérivé du caoutchouc de pneu ; les boues de traitements ; la moelle de bagasse (qui est un déchet significatif de l'industrie de canne à sucre).

*Déchets d'algues et de fruits de mer* : tels que les algues vertes ; la chitine qui est trouvé dans la paroi cellulaire de quelques champignon.[14].

### e. Types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption). Le tableau 1 présente une comparaison entre les deux types d'adsorption cités.

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Energie d'adsorption	10 à 100 Kcal/mole	5 à 10 Kcal/mole
Température	Elevée	Basse
Nature de liaison	Chimique	Physique
Energie d'activation	Importante	Non appréciable
Cinétique	Lente	Très rapide
Etat de surface	Formation monocouche	Formation multicouches
Désorption	Difficile	Plus ou moins parfaite

**Tableau 3** : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[15] .

### f. Les isothermes d'adsorption à l'interface solide-liquide

Tous les systèmes adsorbant /adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les isothermes d'adsorption représentent les quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration du soluté à une température donnée.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

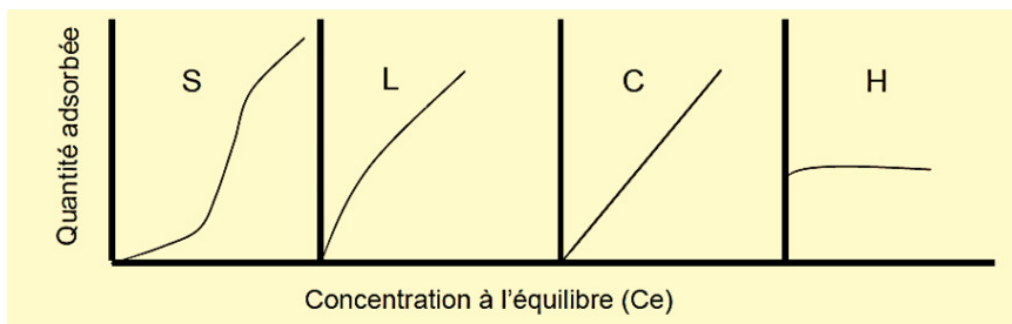
**S** (Sigmoïde).

**L** (Langmuir) .

**H** (Haute affinité) .

**C** (partition Constante).

**La figure 3, illustre la forme de chaque type d'isothermes (Il y a une autre classification).**



**Figure 3** : Typologie des isothermes [9] .

**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 ; [9] .

**Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Cela s'obtient lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;

**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. [9] .

**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 libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption [9].

### **g. Modélisation des isothermes d'adsorption**

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ... ) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) [16]

## Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir permet de rendre compte de l'importance qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme. Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [17].

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Avec :

- $C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;
- $q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g) ;
- $q_{\max}$  : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g) ;
- $b$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

### h. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques....). [16].

### i. Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines :

- Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.
- Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent :
  - La décoloration des jus sucrés ;
  - La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;



- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels [9].

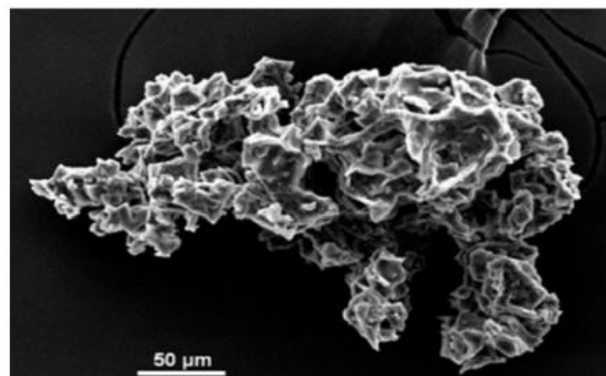
## 4. MARC DE CAFE

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

Ainsi, la récupération et la valorisation du marc de café présentent des avantages environnementaux et socio-économiques non négligeables, tels que, par exemple, la diminution sur les ressources naturelles, la création d'emploi et le développement de marché. De plus, cette récupération spécifique présente des avantages que n'offre pas une récupération intégrée avec toutes les autres matières organique.

### a. Les propriétés du marc de café

Il possède plusieurs propriétés, soit physiques, chimiques et également bioactives. Propriétés physiques du marc de café : le marc de café possède un haut taux d'humidité variant entre 55 et 80 %. Plus l'humidité est grande plus la croissance microbienne est favorisée, donc des stratégies de conservations optimales sont nécessaire afin de récupérer une matière de qualité. Ces stratégies peuvent représenter des coûts économiques supplémentaires pour le transport. En ce qui concerne la morphologie des grains de marc de café, (la figure 4. )illustre un grain de marc de café issu des commerces et prise par microscopie électronique à balayage.



**Figure 4** :Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage

Propriétés chimiques du marc de café : le carbone est l'élément majoritaire du marc de café. Le tableau 2 présente la composition élémentaire du marc de café. La composition du marc de café est essentiellement faite de polysaccharides, de lipides, de protéines, de polyphénols et de minéraux .[18]

Éléments	Quantités
Carbone (C)	49,7 %
Hydrogène (H)	s.d.
Azote (N)	2,3 %
Oxygène (O)	s.d.
Ratio H/C	s.d.
C/N	22

**Tableau 4 :** Composition élémentaire du marc de café

La composition chimique du marc de café est très variée, des glucides aux lipides, en passant par les protéines, et sans oublier les minéraux et les antioxydants. Cette variété de matériaux présents dans le marc de café, laisse entrevoir de nombreuses possibilités de valorisation et d'utilisation.

### **b. Les différentes valorisations de marc de café**

De multiples voies de valorisation et d'utilisations sont possibles avec le marc de café. Parmi celles-ci se retrouvent les productions d'éthanol, de biodiesel, de combustibles pour les fours industriels et de granules de combustion pour les fours résidentiels. Le marc de café peut aussi être utilisé comme substrats pour la culture de micro-organismes, comme compost, peut être utilisé dans l'industrie alimentaire, dans la production de biomatériaux, dans la production de charbon actif, dans le traitement des eaux usées des industries et de l'eau potable, etc[19].

**Production de biocarburants :** La production de biocarburant nécessite au préalable le séchage du marc de café. En effet, éliminer l'humidité est nécessaire afin d'obtenir des solvants de qualité dans la production de biocarburant (biodiesel, bioéthanol, bio huile). De plus, l'utilisation directe du marc de café comme granule de combustion nécessite la recherche d'un équilibre d'humidité afin d'améliorer les paramètres énergétiques du biocarburant. Aussi, la production de biodiesel, de bioéthanol, de bio huile et de granule de combustion peut se faire après une unique étape de séchage. Ainsi, les coûts de transformation du marc de café en sont diminués

**Production du compost :** Le marc de café peut être utilisé comme fertilisant. Ainsi, trois méthodes de compostage avec du marc de café ont été comparées, soit le vermis compostage, le compostage en cuve et le compostage en andain.

**Industrie alimentaire :** De nombreux constituants du marc de café cités précédemment peuvent être utilisés dans l'industrie de l'alimentation. En effet, le marc de café peut, par exemple, être utilisé pour la fabrication de spiritueux à saveur de café, la composition en protéine du marc de café donne la possibilité de l'utiliser dans l'alimentation humaine.

**Production de charbon actif** : Le marc de café peut être transformé en charbon actif qui est ainsi produit possédant une performance comparable ou meilleure que les charbons actifs commercialisés sur le marché actuel. En effet, la caféine joue un rôle important dans la préparation du charbon actif en tant que catalyseur.

**Utilisation comme remblai** : Pour les abords des routes, les propriétés mécaniques du marc de café sont propices à son utilisation comme remblai pour les abords des routes. L'utilisation du marc de café comme remblai ne semble poser aucun problème environnemental selon une étude.

**Autres utilisations** : La composition chimique du marc de café ouvre la porte de beaucoup d'industries. Par exemple, les antioxydants sont des composés très prisés dans l'industrie du cosmétique et de la pharmaceutique et la cellulose est un produit utilisé dans la fabrication du papier etc.

### **c. Travaux de recherche sur le marc de café**

L'Algérie importe des quantités importantes de café et les paye à prix fort, sachant que le marc de café représente les 3/5ème du café vert, 196 tonnes de ce résidu ont été gaspillées. Il serait judicieux d'en faire un produit à valeur ajoutée. Nous avons l'exemple de la valorisation de marc de café à Tizi-Ouzou pour la production du champignon Pleurote en huître. Aussi, l'association Nemla de Bejaia produit du compost à partir du marc de café et l'utilise dans la culture des produits agricoles bio l'expérience, s'est révélé que ce compost est un très bon terreau.

## **5. CONCLUSION**

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre permet d'avoir une vision globale concernant les métaux lourds, le phénomène d'adsorption ainsi que l'adsorbant choisi .en effet, ces derniers sont décrits dans la littérature comme étant des travaux consacrés à l'élimination d'une large gamme de polluants toxiques.

## REFERENCE

1. Imperiale, D., *FUNCTIONAL ANALYSIS OF POPLAR (Populus nigra L. and P. nigra x P. deltoids) DURING ENVIRONMENTAL EXPOSURE TO METALS*, 2012, Università degli Studi di Parma. Dipartimento di Scienze Ambientali.
2. Vasseur, P. and J. Morel, *Contamination des milieux par les éléments en traces. Les conséquences sur la plante et les écosystèmes*. Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France, 2000. **86**(3): p. 39-48.
3. Biney, C., et al., *Étude des métaux lourds présents dans l'environnement aquatique africain*. Rapport de la troisième session du groupe de travail sur la pollution et les pêches, Accra, Ghana, 1991: p. 25-29.
4. Anoma, G., et al., *Exposition aux substances cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction dans les armées: retour d'expérience et outil pratique pour la surveillance médicale*. médecine et armées, 2018. **46**(5): p. 473-496.
5. Khan, S., *Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980)*, Elsevier, New York.
6. Bounif, R., *Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène*, 2017, université de bouira.
7. Lautrette, S., *Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et N-glycosylation: Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides*, 2004, Limoges.
8. Ayral, C., *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*, 2009.
9. AMMAR KHODJA, L. and L. AIT KHELIFA, *Elimination des colorants textiles par adsorption sur un déchet naturel*, 2015, université Akli Mouhand Oulhadje-Bouira.
10. Fiani, E., *Adsorption de polluants gazeux sur des filtres de charbon actif. Modélisation des échanges couples de matière et de chaleur*, 2000, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
11. Smith, J., *Barrer. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. London and New York (Academic Press), 1978 viii+ 497 pp., 181 figs. Price£ 25.00*. Mineralogical Magazine, 1980. **43**(330): p. 829-830.
12. Moreno-Castilla, C., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. Carbon, 2004. **42**(1): p. 83-94.

13. Han, X., W. Wang, and X. Ma, *Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf*. Chemical Engineering Journal, 2011. **171**(1): p. 1-8.
14. Liu, Y., Y. Zheng, and A. Wang, *Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites*. Journal of environmental Sciences, 2010. **22**(4): p. 486-493.
15. Chebira, N.A.S., *Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales*. 2008.
16. Reffas, A., *Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café*. 2010.
17. Amirouche, L., *Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*, 2011, UMMTO.
18. Jiménez-Zamora, A., S. Pastoriza, and J.A. Rufián-Henares, *Revalorization of coffee by-products. Prebiotic, antimicrobial and antioxidant properties*. LWT-Food Science and Technology, 2015. **61**(1): p. 12-18.
19. Gómez-de la Cruz, F.J., et al., *A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics*. Fuel processing technology, 2015. **130**: p. 188-196.

---

# CHAPITRE 2

TECHNIQUE DE CARACTERISATION

# Spectrométrie d'absorption atomique

## PRINCIPE GENERALE

L'absorption atomique est le phénomène observé lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité. Les atomes à l'état fondamental absorbent l'énergie à leur fréquence de résonance, et cette absorption se traduit par une atténuation du rayonnement électromagnétique.

L'absorption d'énergie est en théorie proportionnelle au nombre d'atomes présents.

Le présent chapitre fournit des informations générales et décrit les procédures à suivre pour les déterminations élémentaires par spectrométrie d'absorption atomique utilisant la technique d'atomisation par flamme.

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique de détermination de la concentration d'un élément dans un échantillon, par mesure de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par la vapeur atomique de l'élément générée à partir de l'échantillon. La mesure est effectuée à la longueur d'onde de l'une des raies d'absorption (de résonance) de l'élément concerné. La quantité de rayonnement absorbée est, selon la loi de Lambert-Beer, proportionnelle à la concentration de l'élément.

## MATERIELS ET METHODES

Le Laboratoire de chimie appliquée dispose du modèle de **spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Perkin-Elmer PinAAcle 900T**. Ce sont des instruments sophistiqués qui permettent de déterminer la concentration de nombreux éléments dans des solutions organiques et aqueuses.





**Figure 1 :** Spectrophotomètre d'absorption atomique PinAAcle modèle 900T de Perkin-Elmer .

## SCHEMA GENERAL DE L'INSTALLATION DU SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Les principes de base de la spectroscopie d'absorption atomique doivent être bien compris avant d'utiliser ces instruments, et les précautions de sécurité doivent être respectées [1] Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base, à savoir :

- ✓ Une source de lumière (source primaire) qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde  $\lambda_0$ .
- ✓ Un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;
- ✓ Un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
- ✓ Un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celle à la longueur d'onde  $\lambda$ ;
- ✓ Un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

A côté de ces éléments essentiels, nous trouvons :

- Un diviseur de faisceau lumineux dans les appareils à double faisceau ;
- Un correcteur d'absorptions non spécifiques ;
- Un système permettant la visualisation des signaux spécifiques et non spécifiques.

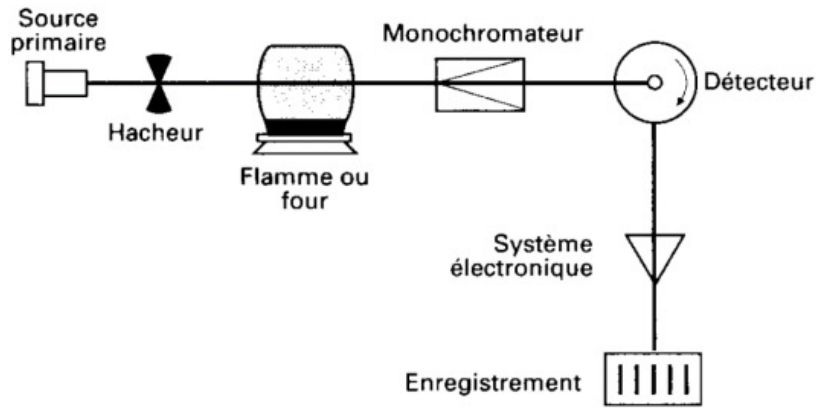


Figure 2 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique .

### Sources de lumière

Le rôle de la source primaire est de produire une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser (raie d'émission). Les photons émis à cette longueur d'onde caractéristique pourront être absorbés dans l'atomiseur par la raie d'absorption.

Deux types de sources sont couramment utilisés : **Lampes à décharge électrique dans une vapeur métallique** et **Lampes à cathode creuse**.

Le spectrophotomètre d'absorption atomique PinAAcle modèle 900T de Perkin-Elmer est constitué de lampes à cathode creuse

#### • Lampes à cathode creuse

Les lampes à cathode creuse (Hollow Cathode Lamps, HCL) sont certainement les lampes les plus répandues, sauf pour certains éléments pour lesquels elles ne donnent pas satisfaction.



**Figure 3:** Lampe à cathode creuse de Perkin-Elmer.

**Les lampes sont constituées :**

- d'un tube en verre d'une vingtaine de centimètres de long et de 3 à 5 cm de diamètre, fermé à l'extrémité par une fenêtre de quartz transparente aux UV ;
- d'une anode en W, Ni, Ta ou Zr ;
- d'une cathode cylindrique en forme de petit godet d'environ 1 cm de profondeur et de 3 à 5 mm de diamètre. Le fond de la cathode, qui est la partie essentielle de la lampe, est usinée en l'élément que l'on veut doser, ou recouvert de l'élément ou d'un alliage de celui-ci.

L'air a été évacué hors de la lampe et remplacé par un gaz inerte, Ne ou Ar, sous faible pression (0,5 à 1,3 kPa). Une différence de potentiel comprise entre 100 et 400 V est appliquée entre l'anode et la cathode. Une décharge va apparaître entre les deux électrodes, et cette décharge sera concentrée dans la cathode qui va émettre des électrons hautement énergétiques. Ces électrons vont entrer en collision avec les atomes du gaz de remplissage et vont l'ioniser.



Figure 4: Emplacement des lampes dans PinAAcle\_900T .

### Atomiseurs

La lumière émise par la source primaire passe au travers de la cellule d'absorption (l'atomiseur) où une partie de la lumière incidente est absorbée. Étant donné que le rayonnement incident provient de transitions atomiques d'un élément, il ne peut être absorbé que par des atomes de cet élément (ou une autre espèce qui absorbe à la même longueur d'onde). Or, dans pratiquement tous les cas, et surtout si l'échantillon est en solution, l'élément à doser n'est pas à l'état atomique, mais bien à l'état ionique ou combiné. Le rôle de l'atomiseur est de produire des atomes, mais ceux-ci doivent se trouver à l'état fondamental pour pouvoir absorber les photons provenant de la source.

Deux dispositifs d'atomisation existent : le nébuliseur-brûleur (la flamme) ou le dispositif électrothermique (le four graphite).

**Le spectromètre PinAAcle\_900H de PerkinElmer** utilise un atomiseur de type : **flamme et four**, et dispose d'un autre moyen particulier de productions d'atomes : **le générateur d'hydrures**.

#### • Flamme

La technique de spectroscopie d'émission atomique de flamme avait montré depuis longtemps qu'une flamme produite par la combustion d'un gaz (le plus courant étant l'acétylène) avec de l'air produisait des atomes dont une faible proportion est à l'état excité.

La majorité des atomes, en vertu de la loi de Maxwell-Boltzmann, s'y trouvent à l'état fondamental. En émission atomique de flamme, il fallait concentrer la zone d'émission de façon à récupérer un

maximum de photons et la flamme avait donc une forme conique. En absorption atomique (SAAF), il est nécessaire d'augmenter la probabilité de rencontre d'un photon avec un atome. Le temps de séjour d'un atome dans le faisceau lumineux est extrêmement court, environ 5 ms. Pour augmenter la probabilité de rencontre, il a fallu allonger le chemin optique au travers de l'atomiseur. C'est la raison pour laquelle les flammes d'absorption atomique ont une forme laminaire, mince (1 mm) mais fort longue (5 à 15 cm). Un système de brûleur efficace est essentiel pour obtenir des performances optimales, et un entretien approprié est nécessaire pour obtenir des déterminations précises et exactes.

Le brûleur comprend les principaux composants suivants :

- ✓ Chambre du brûleur.
- ✓ Tête de brûleur en titane, une caractéristique exclusive de Perkin-Elmer qui offre une résistance maximale à la corrosion lors de l'analyse de tout type d'échantillon.

Description	Longueur	Type de flamme
1 fente	10cm	Air-acétylène
1 fente	5cm	Air-acétylène
1 fente	5cm	NO <sub>2</sub> -acétylène
3 fentes	10cm	Air-acétylène

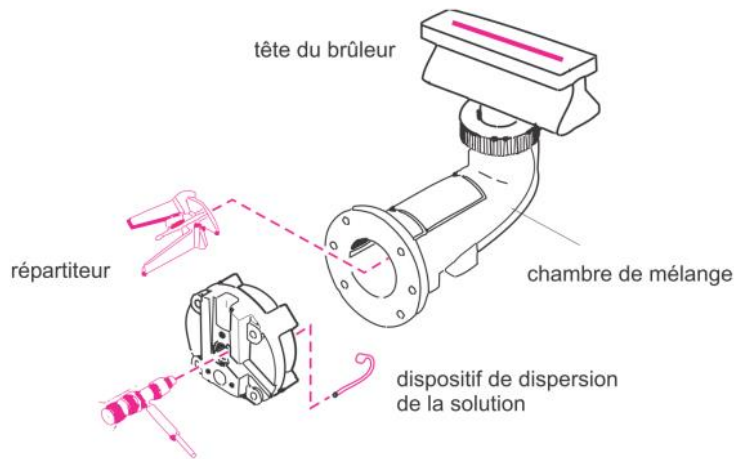


Figure 5: Les principaux composants du brûleur.

✓ **Chemin suivi par la solution**

La solution est aspirée par effet Venturi au travers d'un fin capillaire. Le gaz responsable de cette aspiration est le plus souvent de l'air, c'est-à-dire le comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz

dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. Le nébulisat est mélangé avec un complément d'air et avec le combustible dans une chambre de prémélange. C'est ce mélange qui va arriver à la base du brûleur et pénétrer ensuite dans la flamme.

### ✓ Nébuliseur

Avant d'arriver dans le brûleur, la solution doit être transformée en un fin brouillard lors d'une étape primordiale : la nébulisation. Celle-ci a cependant un rendement médiocre : la majeure partie de la solution est évacuée sous forme de grosses gouttelettes par le drain ; seuls 10 % atteignent réellement la flamme. Idéalement, il faudrait que les gouttelettes dans l'aérosol aient un diamètre inférieur à 1 mm.

Le **PinAAcle\_900H de PerkinElmer** utilise un nébuliseur de type pneumatique, le liquide sort du capillaire à vitesse élevée, ce qui provoque déjà un début de nébulisation. Le brouillard formé va encore être divisé en plus fines gouttes soit par le combustible qui arrive à contre-courant, soit par une hélice de triage qui divise les gouttes. Au-delà de ce lieu de nébulisation se trouve une série de chicanes qui ont pour objet de recondenser les trop grosses gouttes afin qu'elles soient évacuées par le drain.



Figure 6 : Nébuliseur pneumatique, PinAAcle\_900T

### ✓ Gaz

Les gaz qui entretiennent la flamme sont un mélange de comburant et de combustible. Le comburant est le plus souvent l'air et, dans certains cas, le protoxyde d'azote  $N_2O$ . On emploie rarement l'oxygène car il est d'utilisation délicate, et les risques d'explosion suite à un retour de flamme dans le brûleur ne sont pas négligeables.

La figure suivante présente un « schéma synoptique » illustrant la manière dont le système de brûleur **PinAAcle\_900T** s'écoule, depuis les sources de gaz jusqu'au brûleur et le réservoir de vidange

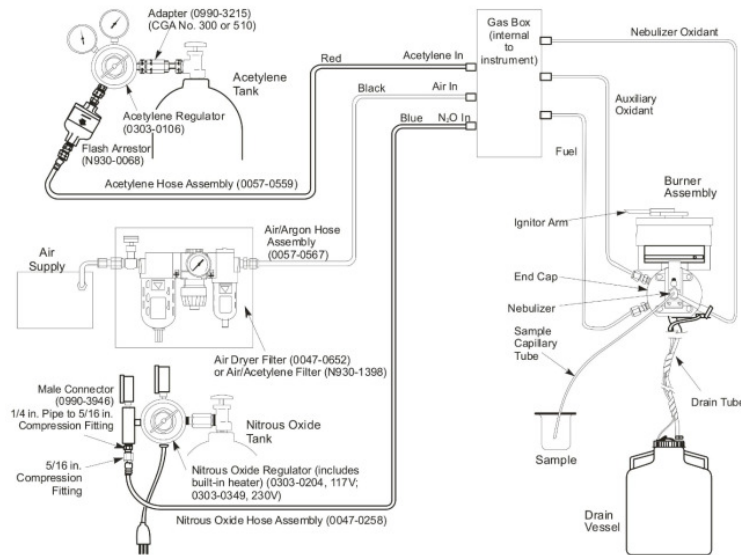


Figure 7 : Le système de brûleur, PinAAcle\_900T .

Les combustibles sont surtout l'acétylène, parfois le propane ou l'hydrogène. C'est l'acétylène qui fournit les flammes les plus chaudes. La flamme la plus couramment utilisée est donc la flamme air-acétylène (2 500 °C). Suivant le rapport air/acétylène, on aura une flamme pauvre (en acétylène), stœchiométrique, ou riche.

Optique

• **Monochromateur**

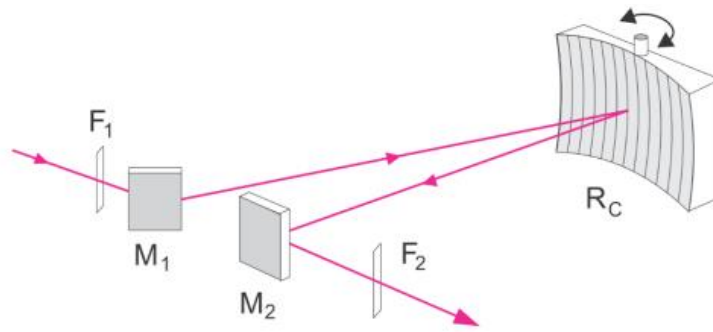
Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

Le monochromateur est constitué de trois éléments essentiels :

- une fente d'entrée chargée de définir un pinceau de lumière polychromatique ;
- un système dispersif de la lumière ;
- une fente de sortie chargée de sélectionner la longueur d'onde et de définir la bande passante

Afin d'éviter des pertes de lumière, les constructeurs préfèrent employer des miroirs concaves pour focaliser ou rendre parallèles des faisceaux lumineux.

Le système de dispersion de la lumière dans le **spectromètre PinAAcle\_900T** est assuré par un **réseau de diffraction** qui consiste en une série de traits périodiques et parallèles sur une surface plate. Ces traits imposent une variation périodique, en amplitude et phase, à une onde incidente. La rotation du réseau, monté sur un plateau tournant commandé par un moteur pas-à-pas, assure la sélection de la longueur d'onde par défilement du spectre devant la fente de sortie.



**Figure 8:** Monochromateur à réseau concave .

### • Détecteurs

Le détecteur est situé à la sortie du monochromateur. Son rôle est de mesurer les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances.

Le détecteur, quel qu'il soit, ne peut mesurer qu'une intensité lumineuse. Il faut donc convertir ce signal en absorbance et, en plus, corriger cette absorbance des absorptions non spécifiques (ANS). Cela implique que le détecteur doit enregistrer un grand nombre de signaux en un temps très court et que l'électronique située en aval du détecteur doit traiter ces signaux très rapidement. Les développements technologiques importants, notamment au niveau des constantes de temps, ont apporté des améliorations considérables en ce qui concerne la qualité des résultats.

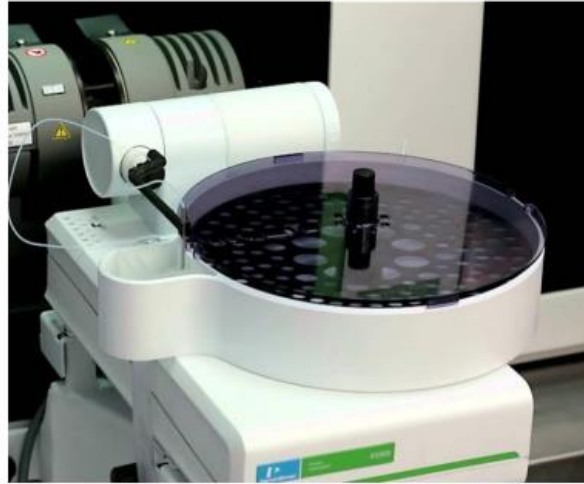
### Automatisation

#### • Passeurs automatiques d'échantillons

En SAA, l'automatisation intervient essentiellement au niveau de l'introduction de l'échantillon dans l'atomiseur.

Cette automatisation n'influe pas sur la qualité de la mesure mais facilite la tâche de l'analyste. Les passeurs automatiques d'échantillons sont capables de prélever les solutions mais également d'effectuer les rinçages intermédiaires, les dilutions éventuelles, les additions de solutions stocks (ajouts dosés) ainsi que des réétalonnages.





**Figure 9:** Passeurs automatiques PinAAcle\_900T .

## AVANTAGES ET INCONVENIANTS DE LA METHODE

Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire, facilité de préparation des solutions étalons et faible coût de l'instrumentation.

Cependant, elle présente une certaine limite : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux.

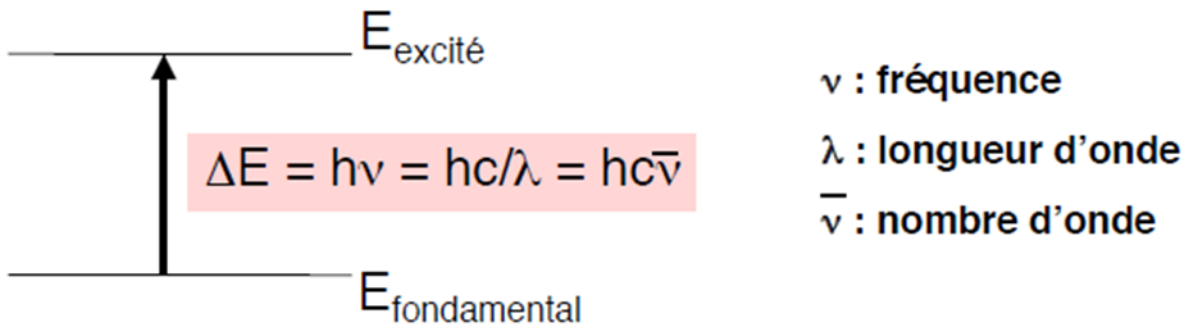
## DOMAINE D'APPLICATION

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (en très faibles quantité : quelque ppm) contenus dans une solution. Elle est en outre la technique la plus utilisée actuellement, elle s'adapte bien à toute les matrices biologiques et environnementales. La SAA couvre un vaste éventail d'applications : l'analyse des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, engrais et sédiments, des liquides biologiques.

# Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

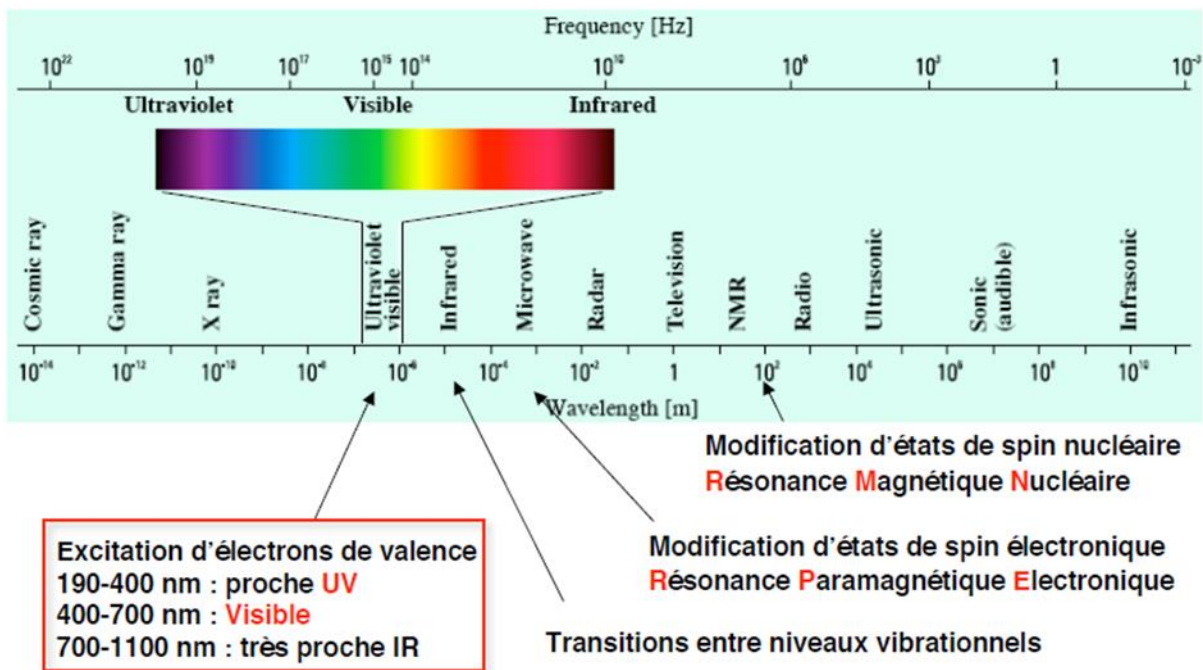
**Spectrophométrie** : Etude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

Une molécule absorbera une radiation de fréquence  $\nu$  s'il existe des transitions nécessitant une énergie :  $\Delta E = h\nu$  ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Joules, constante de Planck).

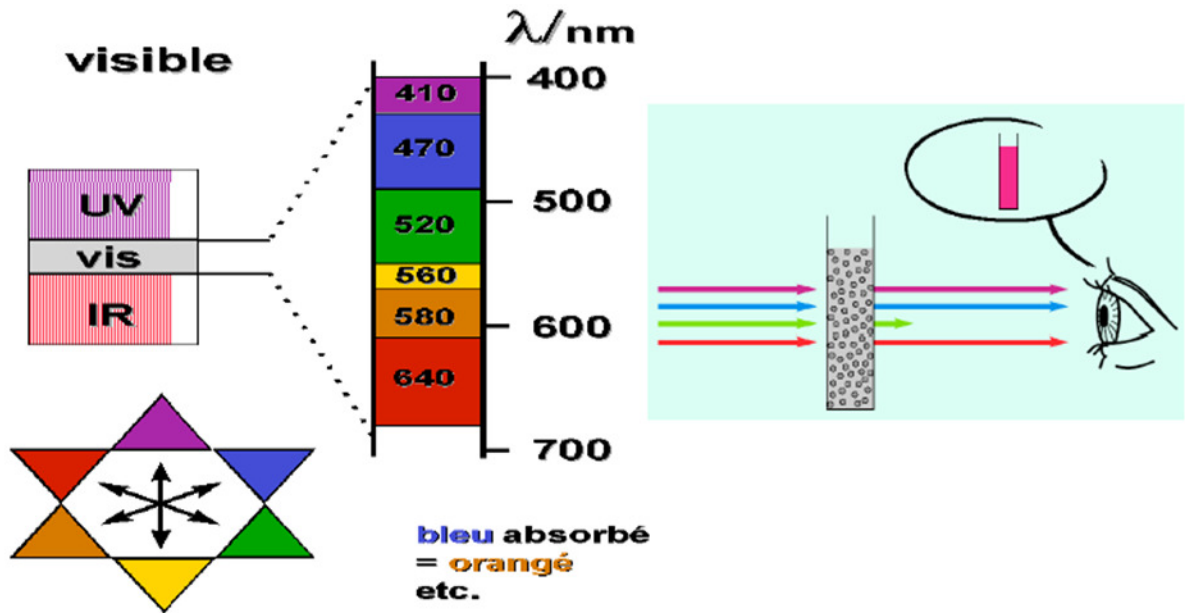


Absorption d'un rayonnement dans le domaine de l'UV-Visible : excitation d'électrons de valence.

## Le spectre électromagnétique

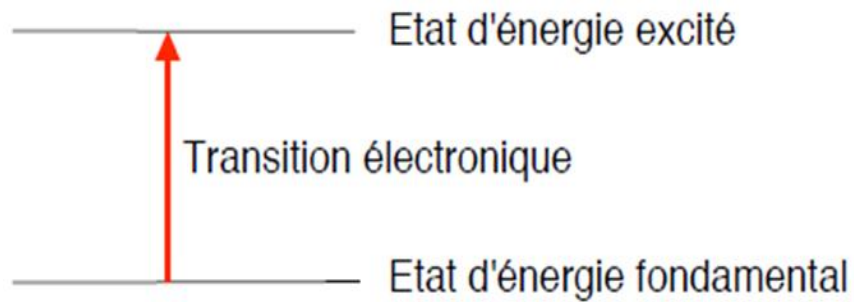


**Figure 10:** Bande spectre électromagnétique.



❖ Absorption moléculaire, spectre de bandes

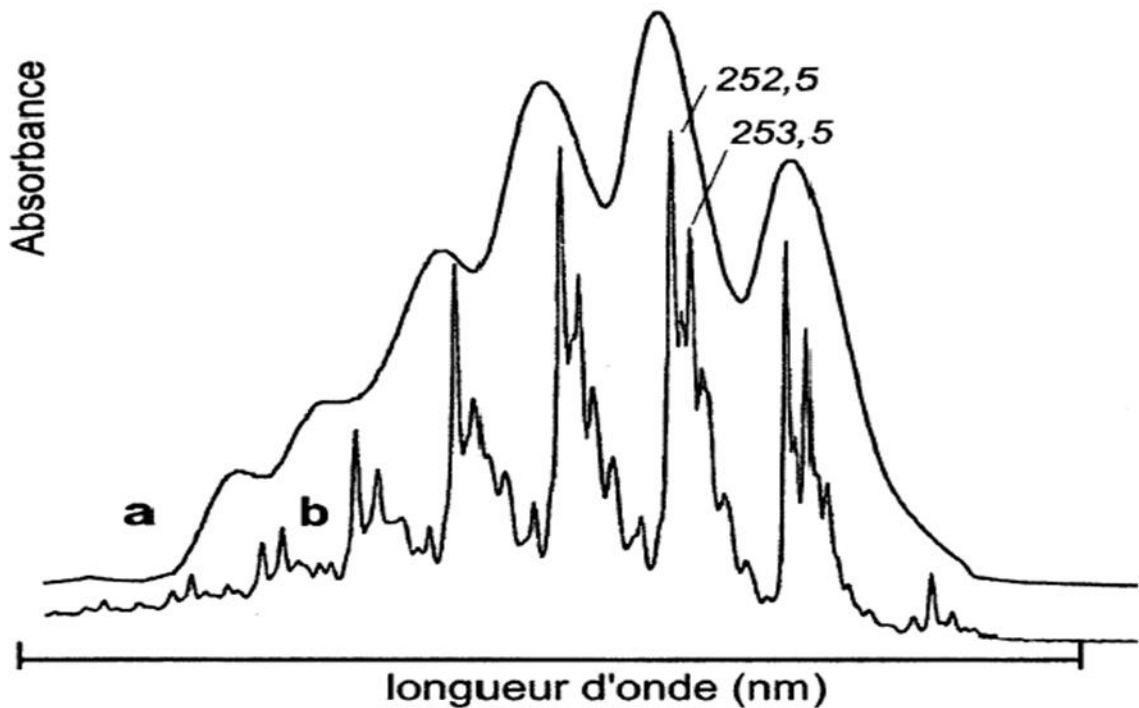
- ✓ dans un atome : l'absorption du rayonnement donne naissance à une seule raie spectrale.



- ✓ dans une molécule : les différents états électroniques ont des domaines énergétiques larges, dus aux niveaux vibrationnels et rotationnels :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$$

Exemple : spectre du benzène a) en solution, b) à l'état de vapeur (structure fine).



Le spectre UV-Visible est le tracé de A (absorbance) en fonction de  $\lambda$  (en nm).

Bande d'absorption caractérisée par : sa position  $\lambda_{\max}$  (nm) et son intensité  $\epsilon_{\max}$  ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) ou coefficient d'absorption molaire.

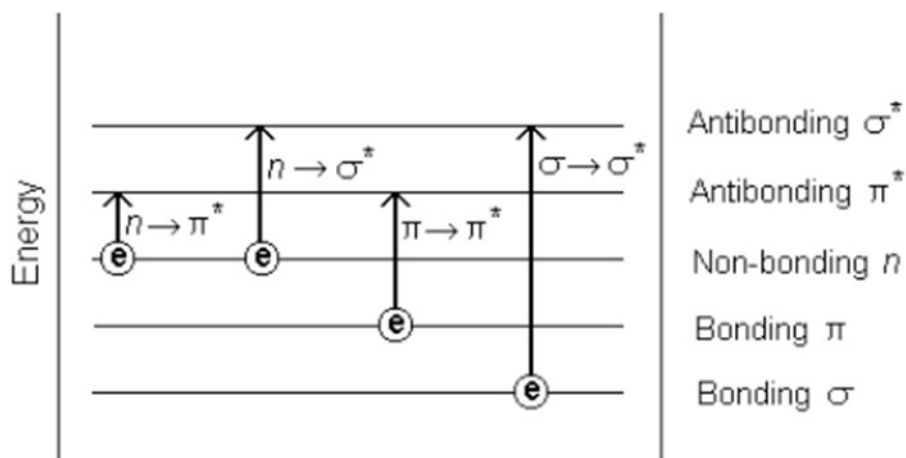
### Intérêts de la spectroscopie UV-Visible :

- ✓ large domaine d'applications (Chimie minérale, organique, biochimie), 90% des analyses médicales.
- ✓ analyses quantitatives (loi de Beer-Lambert).
- ✓ grande sensibilité : limite de détection  $\approx 10^{-5}$  M.
- ✓ précision : 1 - 5% erreur.
- ✓ simplicité, rapidité.

### Les différents types de transitions :

#### Dans les composés organiques :

- ✓ transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  :  $\lambda_{\max} < 150$  nm (UV lointain) .
- ✓ transitions  $n \rightarrow \sigma^*$  :  $150 \text{ nm} < \lambda_{\max} < 250$  nm, intensité moyenne ( $50 < \epsilon < 2000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) .
- ✓ transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  :  $\lambda_{\max} > 190$  nm ( $> 400$  nm pour systèmes très conjugués), forte intensité ; ( $1000 < \epsilon < 10000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) .
- ✓ transitions  $n \rightarrow \pi^*$  :  $\lambda_{\max} > 190$  nm, faible intensité ( $10 < \epsilon < 100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



### Dans les espèces inorganiques :

Transitions électroniques entre orbitales d  $\lambda_{\max}$  et  $\epsilon$  dépendent de :

- ✓ la nature du métal .
- ✓ son degré d'oxydation .
- ✓ son environnement (géométrie, champ de ligand).

### Dans les complexes de transfert de charge :

Transition électronique d'un donneur vers un accepteur

Ex : Fe(III)-Thio cyanate

Forte intensité :  $\epsilon > 10000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

Appareillage :

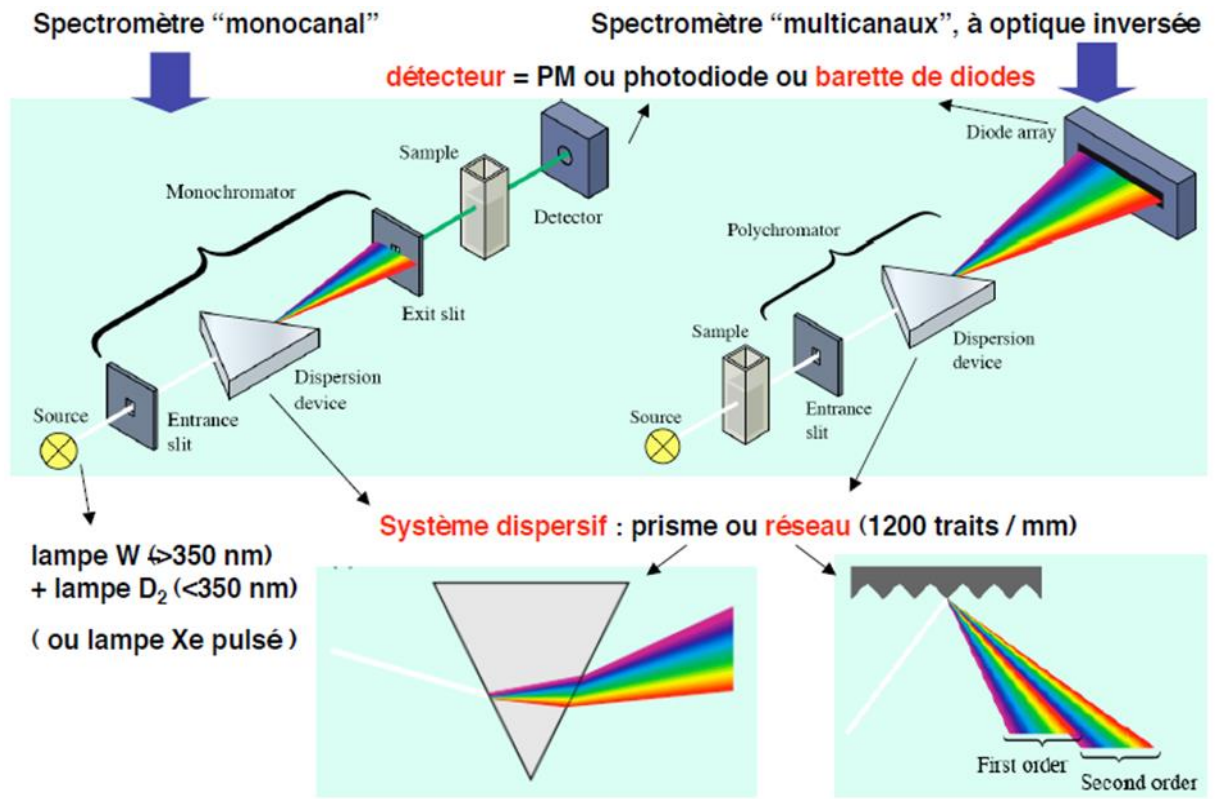


Figure 11: Appareillage d'UV-V.

Analyses quantitatives :

étapes de l'analyse quantitative :

Qu'il soit direct ou indirect, le dosage d'un composé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire ultra-violet ou visible doit s'effectuer dans une zone de concentration où la loi de Beer-Lambert est appliquée.

$$A = \epsilon \times l \times C$$

A : absorbance de la solution

$\epsilon$  : coefficient d'extinction moléculaire

l : largeur de la cuve

C : concentration du composé.

On utilise la solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration  $10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>.

A partir du spectre d'absorption de cette solution mère, on justifie la valeur de la longueur d'onde choisie est 664.5 nm pour les mesures.

REFERENCE

1. SEMMOUD, R., *Extraction du Cuivre (II) par coacervat.*





# CHAPITRE 3

## PROCEDURE EXPERIMENTALE

## Matériels méthode et produits

Pour la réalisation de ce travail, le matériel et les produits suivant on été utilisé :

PH mètre (JENWAY 3505)

Spectroscopie d'adsorption ultraviolet visible (6800 UV-V JENWAY)

Spectrophotomètre d'adsorption atomique (Perkin-Elmer PinAAcle 900T)

### Acide sulfurique

- Formule générale :  $H_2SO_4$
- Masse molaire : 98.079g/mol
- Point de fusion : 10,31 °C
- Point d'ébullition : 337°C
- Masse volumique : 1,8302g.cm<sup>-3</sup>

### Chromate de potassium

- Formule générale :  $K_2CrO_4$
- Masse molaire : 194.19g/mol
- Point de fusion : 965°C
- Point d'ébullition : 1000°C
- Masse volumique : 2.73g.cm<sup>-3</sup>

## 1. Préparation du marc de café

Le protocole utilisé pour la préparation comporte les étapes suivantes :

- a. Le marc de café « Robesta » brut (25gr) , utilisée comme précurseur, est lavée et filtré à l'eau distillée durant une semaine puis séchée à l'étuve à 90°C pendant 48 h avant de subir une activation .
- b. Après séchage, le précurseur est ensuite imprégné par l'agent chimique ( $H_2SO_4$ ) de concentration de 10 %, (en raison de 5 g de marc de café pour 100 mL de solution) pendant 2 heures à une température d'ébullition de 100°C à reflux .
- c. Après refroidissement, les échantillons sont lavés à l'eau distillée sous agitation jusqu'à ce que le pH de l'eau de rinçage soit compris entre 6,5 et 7. Ils sont enfin séchés à l'étuve à 110°C pendant 24 heures et conditionnés dans des bocaux en verre prêts à l'emploi .

Une caractéristique quantitative importante du MC qui traduit la perte en masse de la biomasse pendant l'élaboration.

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

## 2. Protocole expérimentale d'adsorption du chrome VI

### Préparation des solutions du chrome

Les solutions du chrome ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée.

Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé un volume important (1 litre) de solution mère de chromate de potassium à une concentration de  $10^{-4}$  M.

Les solutions de faibles concentrations ont été préparées par dilution à des concentrations de ( $2.10^{-5}$ ,  $4.10^{-5}$ ,  $6.10^{-5}$ ,  $8.10^{-5}$ ,  $10.10^{-5}$ )

### Choix de la longueur d'onde de travail

Pour choisir la longueur d'onde d'absorption maximale, les concentrations des solutions chromate de potassium ont été analysées sur un spectrophotomètre UV-visible (6800 UV/Vis JENWAY). Les résultats sont donnés dans la figure 1 et montrent que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 357.9$  nm.

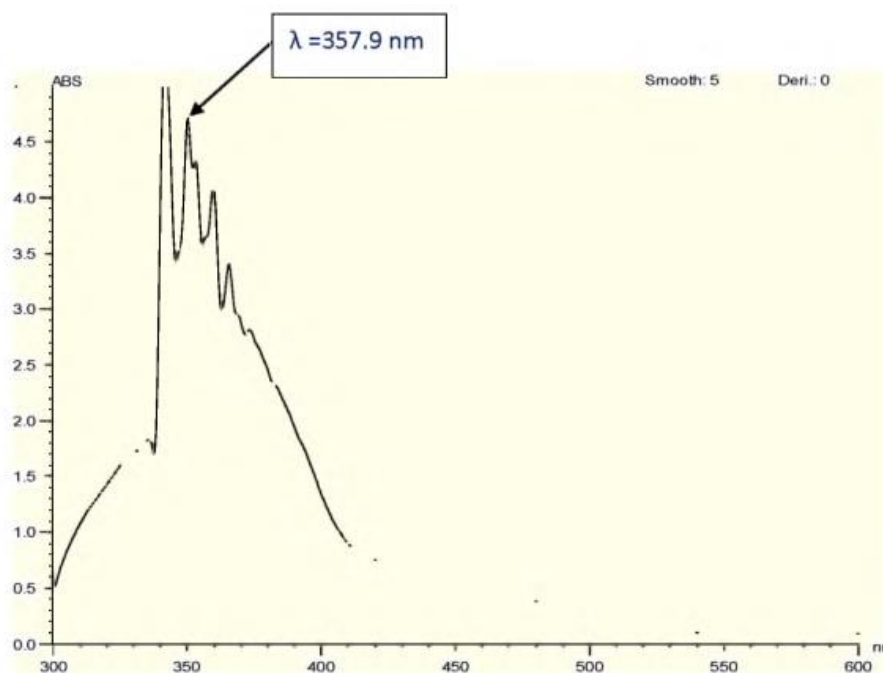


Figure 1: spectre d'adsorption du Cr VI ( $C=10^{-4}$ mol/l )

### Courbe d'étalonnage du chrome VI

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en chromate de potassium a été obtenue en employant les solutions de concentrations comprises entre  $2.10^{-5}$  et  $10.10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Les données expérimentales rapportées dans la figure 2 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2 = 0,9776$ ).

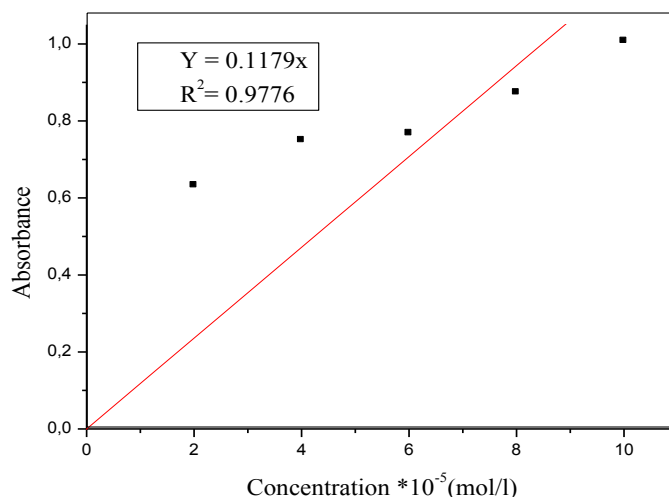


Figure 2 : Droite d'étalonnage du chrome VI

### Elimination du chrome

La solution de chrome traitée est celle de chromate de potassium ( $K_2CrO_4$ ). En effet, l'adsorption du chrome VI sur le marc de café est effectuée comme suit :

- une masse  $m$  du MC a été pesée à l'aide d'une balance de précision au 1/1000 et était mise dans un bécher de 100 ml ;
- un volume de 50 ml de la solution de chrome de concentration connue a été mis dans le bécher et le mélange était porté sous agitation magnétique pour un temps bien définie ;
- après l'agitation, le mélange a été filtré à travers un papier filtre et la concentration résiduelle en chrome était mesurée à l'aide du spectromètre d'absorption atomique **Perkin-Elmer PinAAcle 900T**.

La capacité d'adsorption du chrome est donnée par la relation suivante :

- $Q$  : la capacité d'adsorption du chrome ;
- $C_i$  : la concentration initiale de la solution de chrome en mg/L .
- $C_f$  : la concentration finale de la solution de chrome en mg/L .
- $V$  : le volume de la solution de chrome (50 ml) .
- $m$  : la masse du charbon actif en g.

$$Q = \frac{(C_i - C_f)V}{m}$$

Pour avoir la meilleure condition d'élimination du chrome, les paramètres suivants ont été variés : le temps de contact, et la masse du biosorbant

Ainsi, on peut aussi déterminer le rendement d'extraction du chrome grâce à la relation suivante :

$$r(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

### Protocole d'analyse par le spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer PinAAcle 900T

Source : lampe à cathode creuse au chrome en utilisant une largeur de fente spectrale de 1 nm.

Longueur d'onde : 357,9 nm.

Dispositif d'atomisation : flamme air-acétylène.

Micro-ordinateur équipé d'un logiciel pilotant le SAA, traitement de données et enregistrement.

- a. une solution à blanc est introduite dans le dispositif d'analyse, et la lecture de l'instrument est ajustée de façon qu'il indique une transmission maximale. (la valeur à blanc est déterminé en utilisant l'eau distillée pour régler le zéro de l'appareil).
- b. les solutions sont introduites dans le dispositif d'analyse avec le même nombre de réplifications pour chaque solution, de façon à obtenir une lecture stable.

Le Rinçage est important pour éviter la contamination et l'effet mémoire.

L'analyse des solutions dont les concentrations en élément à doser sont situées dans la partie linéaire de la courbe d'étalonnage.

#### Effet de temps de contact

La variation de temps de contact a été réalisée dans les conditions suivantes :  $C_i = 10^{-4}$  mol/l,  $V = 50$  ml et  $m = 500$  mg. Le mélange étant en agitation, des prélèvements ont été effectués à intervalle de temps pour déterminer la concentration restante en chrome.

Le temps de contact maximum a été de 2 heures.

#### Effet de la masse

Pour l'augmentation de la surface de contact (variation de masse), le temps de contact a été de 2 h. Cependant, les masses considérées ont été de 100, 500 et 1000 mg de marc de café pour 50 ml de solution de chrome à  $10^{-4}$  mol/l.

#### Effet de la concentration initiale de la solution

Enfin, pour la variation de la concentration, les valeurs des paramètres ci dessus pour lesquels l'adsorption est meilleure ont été conservées ( $t = 2$  h, et  $m = 100$  mg ).

Cependant, la variation de concentration a été effectuée pour les valeurs suivantes :  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$ ,  $8 \cdot 10^{-5}$  ;  $10^{-4}$  en chrome dans la solution.

---

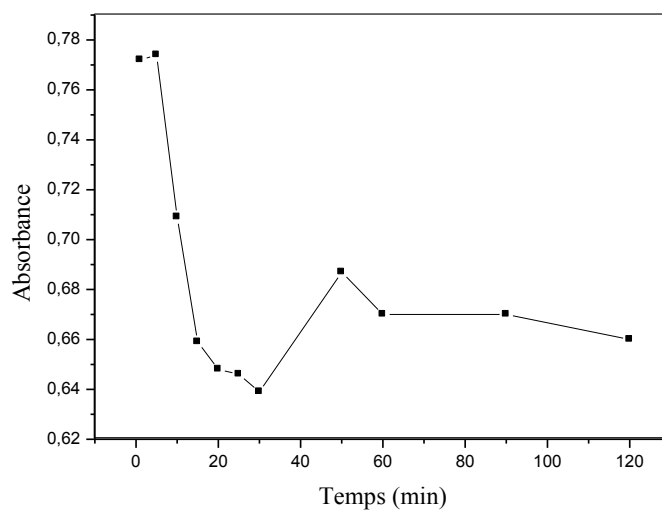
# CHAPITRE 4

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

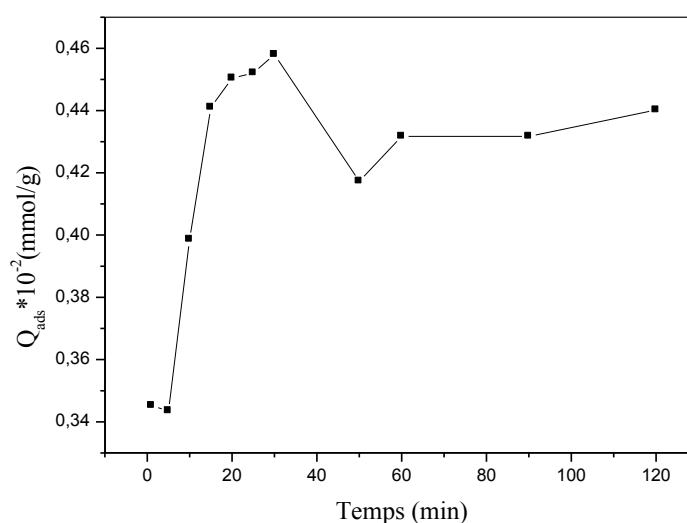
Dans ce chapitre seront abordés successivement les résultats obtenus et leurs commentaires relatifs.

### Influence du temps de contact

La cinétique (variation de temps de contact) montre que pour les 10 premières minutes, l'adsorption est rapide, qui devient relativement lente avec  $10^{-4}$  mol/l et une masse de 500mg suite a la saturation des sites responsables de l'adsorption (**figure 1**). La capacité d'adsorption enregistre une augmentation en fonction du temps de contacte et atteint un maximum au-delà de 30 minutes (**figure 2**). Le temps d'équilibre est allé à 2 h.



**Figure 1** : Variation de l'absorbance en fonction du temps de contact ( $C=10^{-4}$ ,  $m=500$ mg)



**Figure 2** : Capacité d'absorbance en fonction du temps de contact ( $C=10^{-4}$ ,  $m=500$ mg)

### Influence de la quantité de biomasse

Des masses de 100, 500 et 1000 mg de marc de café ont été séparément testées dans une solution de  $10^{-4}$  de Cr (VI). La **figure 3** montre que la capacité d'adsorption du chrome a diminué d'une façon significative dans la gamme pondérale examinée. En outre, on observe que le maximum de rétention est obtenu pour une masse de 100mg. Pour cette quantité, la capacité d'adsorption enregistre sa plus haute valeur. Pour les autres quantités, la capacité d'adsorption a augmenté de 0.345 à 0.44 mmol/g et de 0.294 à 0.373 mmol/g pour les masses respectives de 500 et 1000mg.

Les concentrations du chrome VI doivent être en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption. Au-delà d'une certaine masse, le taux de rétention diminue légèrement indiquant probablement la présence d'un autre type d'interaction entre le chrome VI et le marc de café. Il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant  $\leq 100$ mg et d'éviter un surdosage inefficace.

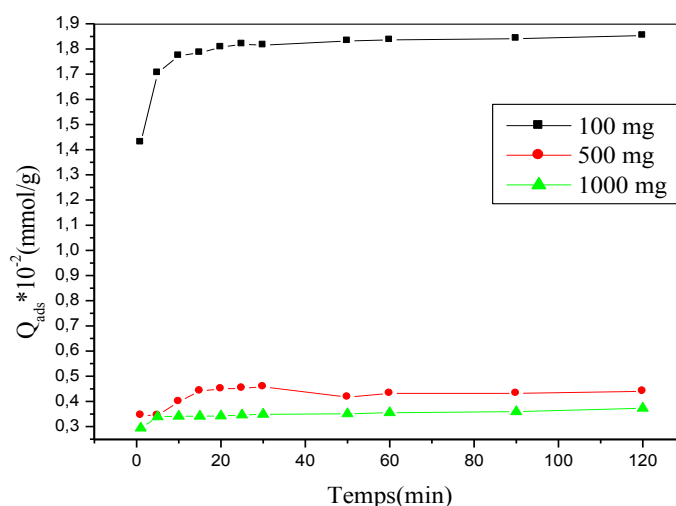


Figure 3 : Capacité d'adsorption en fonction de différente masse ( $C=10^{-4}$ )

### Influence de la concentration initial

L'influence de la concentration initiale de chrome (VI) sur la capacité d'adsorption a été étudiée pour des concentrations de  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $6 \cdot 10^{-5}$ ,  $8 \cdot 10^{-5}$  et  $10^{-4}$  mol de chrome par litre de solution. Les résultats, illustrés dans la **figure 4**, montrent une augmentation de la quantité de Cr (VI) adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. En effet, après un temps d'équilibre de 2 h, la capacité d'adsorption enregistre un accroissement de 0,01 à 1.84 mmol/g, respectivement pour des concentrations de  $2 \cdot 10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mol /L.



Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de chrome augmente, plus le nombre d'anions en solution augmente, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée (**figure 4**)

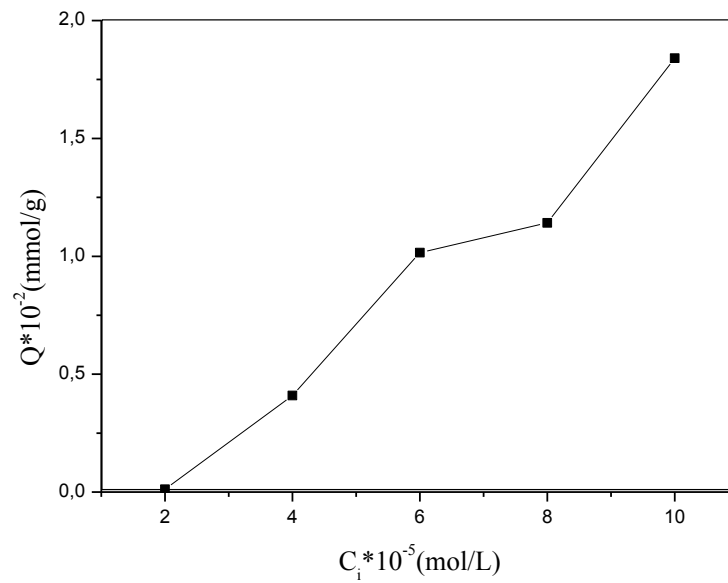


Figure 4: Capacité d'adsorption en fonction de différentes concentrations

---



**CONCLUSION  
GENERALE**

### *Conclusion général*

Dans le présent travail , nous avons étudié la capacité d'adsorption du chrome hexa valent par des déchets de marc de café très disponible en Algérie . Il a été démontré que la capacité d'adsorption à l'équilibre peut être optimisée en augmentant la concentration initiale de chrome, dans les intervalles expérimentés.

Par conséquent, compte tenu de l'ensemble des résultats fournis par cette étude, le marc de café pourraient être considérés comme un matériau assez prometteur pour être utilisé en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination du chrome (VI) présent dans les eaux.

En perspectives, nous envisageons un traitement des paramètres restant tel que l'effet du pH, la température, et Modélisation des isothermes d'adsorption.

## ملخص

تم استخدام نفايات القهوة كمتزاز بيولوجي جديد لإزالة الكروم سداسي التكافؤ من المحاليل المائية الملوثة صناعياً. أجريت التجارب على دفعات ، لكل من حركية وكمية الكتلة الحيوية وللتركيز الأولي لـ Cr VI. يبدو أن قدرة الامتصاص الحيوي قد تم تحسينها عن طريق زيادة التركيز الأولي. بالإضافة إلى ذلك ، كشف تحليل مطياف الامتزاز الذري أن عملية الامتزاز الحالية على القهوة المطحونة هي ظاهرة مواتية وتلقائية.

## Résumé

Les déchets de marc de café ont été valorisés en tant que nouvel adsorbant biologique pour l'élimination du chrome hexa valent des solutions aqueuses artificiellement contaminées. Les expériences ont été exécutées en lots aussi bien pour la cinétique et la quantité de biomasse que pour la concentration initiale de Cr(VI). La capacité de bio sorption semble être optimisée par une augmentation de la concentration initiale. De plus, l'analyse par spectrométrie d'adsorption atomique a révélé que le présent processus d'adsorption sur marc de café est un phénomène favorable, et spontané.

## Abstract

The coffee grounds waste was valorized as a new biological adsorbent for the removal of hexavalent chromium from artificially contaminated aqueous solutions. Experiments were carried out in batches for both kinetics and quantity of biomass and initial Cr(VI) concentration. The bio sorption capacity seems to be optimized. by increasing the initial concentration. Moreover, the analysis by atomic adsorption spectrometry revealed that the present process of adsorption on coffee grounds is a favourable and spontaneous phenomenon.