

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université Ain Temouchent Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Génie Mécanique



Projet de Fin d'Etudes

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Science et Technologie

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Génie Des Procèdes Des Matériaux

Thème

**Étude d'adsorption de la caféine par le charbon actif
Et noyau d'olive**

Présenté Par:

Berrichi Meriem

Devant le jury composé de :

Pr. Beatriz Miguel Hernandez	Rectrice UPCT (Carthagène. Espagne)
Pr. Driss Nehari	Professeur UAT.B.B (Ain Témouchent) Encadrant
Dr. Maria José Roca	Docteur UPCT (Carthagène .Espagne) Co-cadreur
Dr. Mansour Meriem	M C B UAT.B.B (Ain Témouchent) Examinatrice
Dr. Merabten Meriem	M C A UAT.B.B (Ain Témouchent) Présidente

Année

Universitaire

2022/2023



Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné la force, la patience ainsi que le courage afin de parvenir à achever ce travail.

*Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers mes professeurs, **Beatriz Miguel** (co-encadreur) **Maria José** et **Gerardo Leon**, pour leur précieux soutien et leur conseils tout au long de mon expérience **Erasmu+**.*

*Mr **Driss Nehari**, qui a accepté d'être mon directeur de mémoire, de m'avoir dirigée avec fermeté et gentillesse tout le long du travail; avec ses suggestions pertinentes et ses encouragements, qui m'ont été d'une grande utilité, dieu le garde.*

*Dr **Merabten Meriem**, de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire. Hommages respectueux.*

*Dr **Mansour Meriem**, pour l'honneur qui m'a fait en acceptant d'être membre de jury. Sincères remerciements.*

*Dr **Chaker Hanane**, je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour votre guidance, votre expertise et votre soutien tout au long de la rédaction de mon mémoire de fin d'études. Votre engagement envers mon projet et vos précieux conseils ont joué un rôle essentiel dans sa réussite.*

J'adresse également mes sincères reconnaissances à tous les enseignants du département des Génies Mécaniques qui ont participé à ma formation durant ce cursus.

En guise de reconnaissances, je remercie toutes les personnes qui, par leurs conseils, leur collaboration ou leur soutien moral et leur amitié ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

En fin, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui m'ont soutenue physiquement ou moralement, qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicaces

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la santé

Je dédie ce modeste travail avant tout à mes chères parents,

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point vous remercier comme il se doit votre affection me couvre, votre bienveillance me guide et votre présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles, Vous avez toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mon cher mari

Mon chéri, mon confident avec qui j'ai partagé les bons et mauvais moments, je te remercie pour ton aide et ton soutien durant la réalisation de ce travail, je te souhaite une vie pleine de joie et de succès et un avenir glorieux.

A mes chères et adorables sœurs Fatiha et Assia

A mes chers frères Youcef, Abdelkader

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Puisse Dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.

A ma belle-famille,

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et de mon affection la plus sincère.

A ma meilleure Amie Yamina Chahed

A toutes personnes qui m'aiment et que j'aime, Je vous remercie du fond du cœur!

BERRICHI Meriem



Résumé

La pollution des eaux par la caféine est un problème préoccupant qui nécessite des méthodes de traitement efficaces. Cette étude se concentre sur l'adsorption de la caféine par le charbon actif et le noyau d'olive. La revue bibliographique met en évidence les sources de contamination, les effets néfastes et les méthodes de traitement existantes, en mettant en avant l'adsorption comme méthode prometteuse. La méthodologie expérimentale décrit la préparation des échantillons, les conditions et les techniques utilisées pour évaluer l'efficacité de l'adsorption. Les résultats et la discussion montrent que le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption de la caféine, confirmant son efficacité comme agent de purification de l'eau. Le noyau d'olive présente également une certaine capacité d'adsorption, bien que moins performante que le charbon actif. Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles avancées dans le domaine du traitement des eaux contaminées, contribuant ainsi à la préservation de la qualité de l'eau et à la protection de l'environnement.

ملخص:

تلوث المياه بالكافيين هو مشكلة مقلقة تتطلب وجود طرق علاج فعالة. تركز هذه الدراسة على امتزاز الكافيين باستخدام الفحم النشط ونواة الزيتون. تسلط المراجعة البيبليوغرافية الضوء على مصادر التلوث والآثار الضارة والطرق العلاجية الموجودة، مع التركيز على الامتزاز كطريقة واعدة. تصف المنهجية التجريبية إعداد العينات والظروف والتقنيات المستخدمة لتقييم فعالية الامتزاز. تظهر النتائج والمناقشة أن الفحم النشط يتمتع بقدرة قوية على امتزاز الكافيين، مما يؤكد فعاليته كعامل لتنقية المياه. نواة الزيتون تظهر أيضاً قدرة محدودة على الامتزاز، على الرغم من أنها أقل أداءً من الفحم النشط. تساهم هذه النتائج في تطوير تقنيات معالجة المياه الملوثة بالكافيين بشكل أكبر، مما يساهم في الحفاظ على جودة المياه والحفاظ على البيئة.

Abstract:

Water pollution caused by caffeine is a concerning issue that requires effective treatment methods. This study focuses on the adsorption of caffeine by activated carbon and olive stone. The literature review highlights the sources of contamination, adverse effects, and existing treatment methods, emphasizing adsorption as a promising approach. The experimental methodology describes the sample preparation, conditions, and techniques used to evaluate the adsorption efficiency.

The results and discussion demonstrate that activated carbon exhibits a strong capacity for caffeine adsorption, confirming its effectiveness as a water purification agent. Olive stone also shows some adsorption capacity, although less efficient than activated carbon. These findings pave the way for further advancements in the field of contaminated water treatment, contributing to the preservation of water quality and environmental protection.

Liste des tableaux

<i>Tableau II.1</i> Les produits utilisés ainsi que leurs caractéristiques.....	18
<i>Tableau II.2</i> Les matériaux utilisés ainsi que leurs codes et concentration.....	19
<i>Tableau III.1</i> Le taux de différentes concentrations de la caféine par charbon actif.....	31
<i>Tableau III.2</i> L'évaluation d'adsorption de la caféine par le charbon actif selon les modèles d'adsorption.....	36
<i>Tableau III.3</i> Le taux de différents concentrations de caféine par le noyau d'olive	38
<i>Tableau III.4</i> L'évaluation d'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon les modes d'adsorption.....	43
<i>Tableau III.5</i> Constantes de Langmuir et Freundlich et coefficients de corrélation.....	44

Liste des figures

Figure I.1 La pollution des eaux	4
Figure I.2 La pollution des eaux par la caféine	5
Figure I.3 La formule chimique de la caféine	6
Figure I.4 Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	8
Figure I.5 Déplacement du soluté lors de son adsorption	10
Figure I.6 Le charbon actif	13
Figure I.7 Charbon actif en poudre	14
Figure I.8 Charbon actif granulé	14
Figure I.9 Composition d'olive	15
Figure II.1 Les matériaux utilisés charbon actif, noyau d'olive	18
Figure II.2 Préparation et mesure des matériaux utilisés	21
Figure II.3 Incubation des échantillons	21
Figure II.4 Prélèvement des échantillons après dispersion	22
Figure II.5 La Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)	23
Figure II.6 Principe de fonctionnement d'une chaîne HPLC	23
Figure II.7 Modèle d'une monocouche de Langmuir	27
Figure II.8 Allure d'une isotherme de Langmuir	28
Figure II.9 Allure d'une isotherme de Freundlich	29
Figure III.1 L'adsorption de la caféine à différentes concentrations par le charbon actif à 20, 40, 60, 80 ppm	32
Figure III.2 L'évaluation de l'adsorption de la caféine par charbon actif selon l'isotherme de pseudo-premier ordre	33
Figure III.3 L'évaluation de l'adsorption de la caféine par charbon actif selon l'isotherme de pseudo-deuxième ordre	34
Figure III.4 L'évaluation de l'adsorption de la caféine par charbon actif selon l'isotherme d'Elovich	35
Figure III.5 L'évaluation de l'adsorption de la caféine par charbon actif selon l'isotherme d'Intraparticule	36
Figure III.6 L'évaluation de l'adsorption de la caféine par le charbon actif selon l'isotherme de Langmuir (a) et Freundlich (b)	37

Figure III.7 L'adsorption de la caféine à différentes concentration par le noyau d'olive à 20,40,60,80ppm.....	39
Figure III.8 l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon Isotherme de pseudo premier ordre	39
Figure III.9 l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon de Isotherme pseudo-deuxièmeordre.....	40
Figure III.10 l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon Isotherme d'Elovich.....	41
Figure III.11 l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon Isotherme intraparticule	42
Figure III.12 l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon Isotherme de (a) Langmuir et de (b) freundlich.....	43

Liste des abréviations

CA: Activated Carbon

CAP: Powdered Activated Carbon

CAG: Granular Activated Carbon

HA: Olive Pits

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

DAD: Diode Array Detector

C18: Reverse Phase Liquid Chromatography

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Liste des tableaux

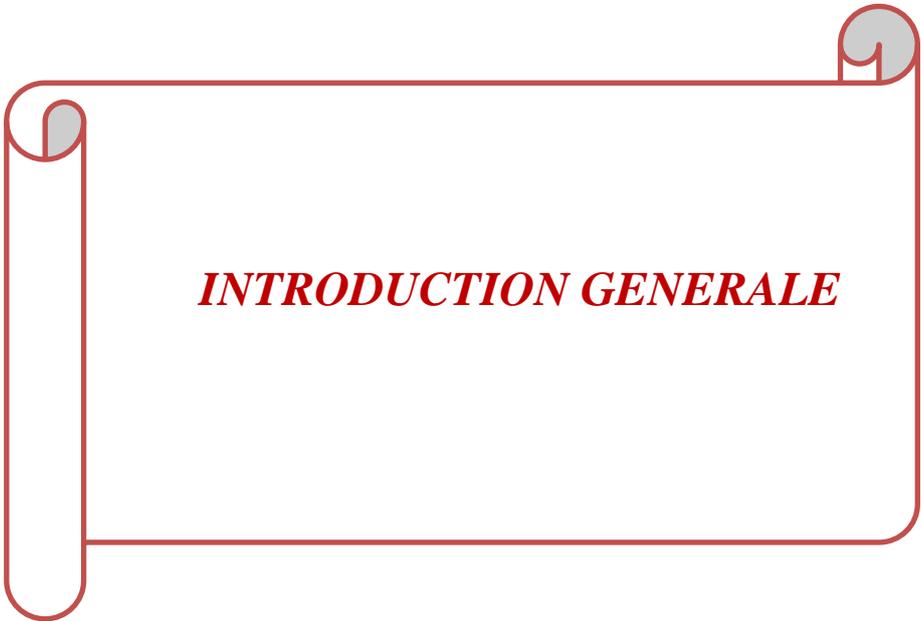
Liste des figures

Liste des abréviations

Table des matières

<i>Introduction Générale</i>	1
<i>Chapitre I Etude bibliographique</i>	4
I.1 Pollution des eaux	4
I.2 Pollution des eaux par la caféine	4
I.2.1 Définition de la caféine	5
I.3 Traitements des eaux usées	6
I.3.1 La coagulation et la floculation	7
I.3.2 La filtration.....	7
I.3.3 L'ozonation	7
I.3.4 L'ultrafiltration et l'osmose inverse	7
I.3.5 L'adsorption	7
I.4 Traitement des eaux par adsorption	10
I.4.1 Les différents paramètres influençant l'adsorption	11
I.5 Les matériaux Etudiés	12
I.5.1 Charbon actif	12
I.5.2 Noyau d'olive	15
<i>Chapitre II Matériel et méthode</i>	18
II.1 Les produits utilisés	18
II.1.1 Matériaux	18

II.2	Le mode opératoire.....	20
II.2.1	Préparation les échantillons.....	20
II.2.2	Mélange des échantillons avec la caféine	21
II.3	Technique d'analyse HPLC	22
II.3.1	Définition de la Chromatographie Liquide à Haute Performance HPLC	22
II.3.2	Principe de la chromatographie liquide à haute performance	23
II.3.3	Les éléments essentiels de HPLC	24
II.3.4	Data système.....	26
II.3.5	La séparation des composés en HPLC	26
II.3.6	L'avantage de HPLC	27
II.4	Les modèles d'adsorption	27
II.4.1	Modèle isotherme de Langmuir.....	27
II.4.2	Isotherme Freundlich	28
	<i>Chapitre III Résultats et discussion.....</i>	31
III.1	Charbon actif.....	31
III.1.1	Les résultats d'adsorption de la caféine par le charbon actif	31
III.2	Noyau d'olive.....	38
III.2.1	Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)	39
III.2.2	Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.....	39
III.2.3	Le modèle Elovich.....	40
III.2.4	Le modèle Intraparticule	41
III.2.5	Le modèle de Langmuir et freundlich.....	42
	<i>Conclusion Générale.....</i>	47
	<i>Les Références Bibliographiques</i>	49



INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

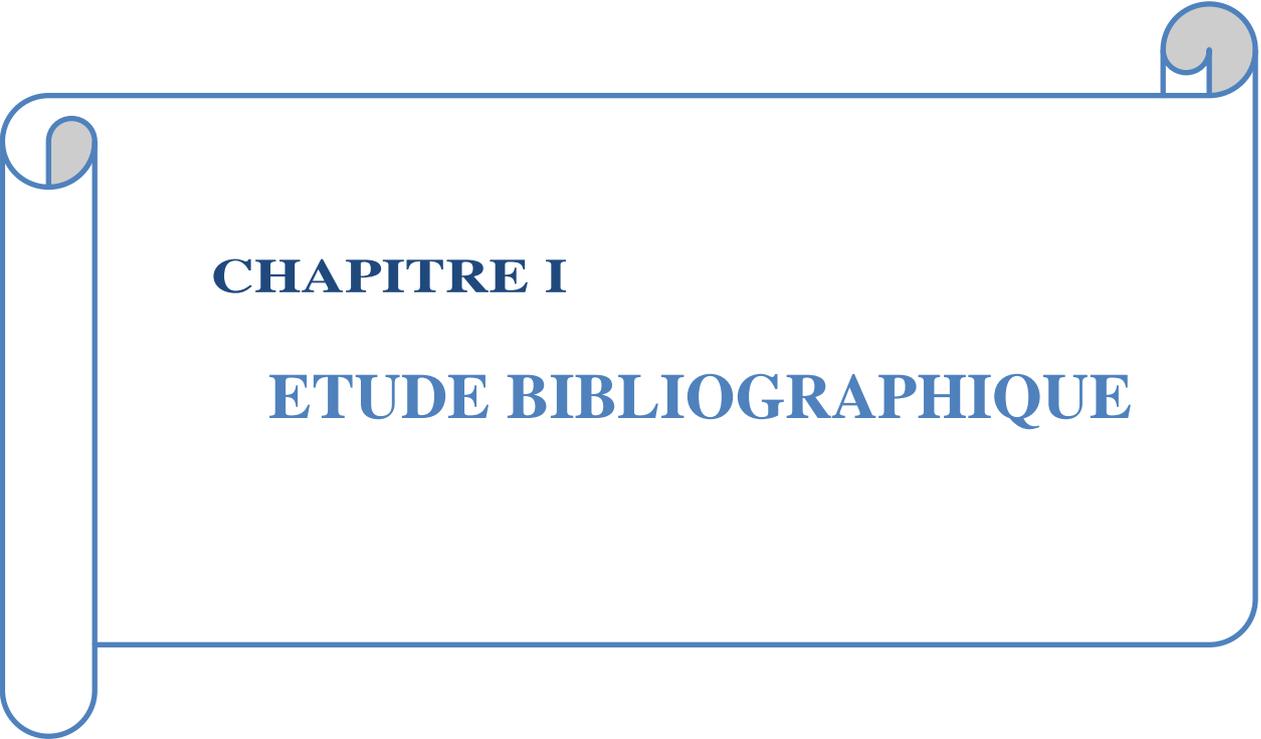
La pollution des eaux est un problème environnemental majeur qui nécessite une attention croissante de la part de la société et des chercheurs. L'eau, ressource vitale pour l'humain et l'écosystème, est souvent contaminée par divers polluants provenant de sources industrielles, agricoles et domestiques. Parmi ces polluants, la caféine est un composé largement répandu et préoccupant en raison de sa présence fréquente dans les eaux usées. La caféine, un stimulant communément consommé dans le café, le thé et d'autres boissons, est rejetée dans les eaux usées par diverses activités humaines. Afin de préserver la qualité de l'eau et de minimiser les risques pour la santé publique et l'environnement, il est essentiel de développer des méthodes de traitement efficaces pour éliminer la caféine des eaux contaminées.

Dans la première partie de ce travail, une étude bibliographique approfondie a été réalisée pour examiner la problématique de la pollution des eaux par la caféine. Cette section met en évidence les sources de contamination, les effets néfastes potentiels sur l'environnement et la santé, ainsi que les différentes méthodes de traitement des eaux contaminées. Une attention particulière est accordée à l'adsorption, qui est une méthode prometteuse et largement utilisée pour éliminer les contaminants organiques des eaux.

La deuxième partie du travail se concentre sur la méthodologie et les matériaux utilisés dans cette étude. Elle décrit en détail la méthode expérimentale mise en œuvre pour éliminer la caféine de l'eau à l'aide de deux matériaux adsorbants : le noyau d'olive et le charbon actif. Les étapes de préparation des échantillons, les conditions expérimentales et les techniques analytiques utilisées sont présentées en détail. Cette partie permet de comprendre les procédures expérimentales mises en place pour évaluer l'efficacité de l'adsorption de la caféine par ces deux matériaux.

Enfin, la troisième partie du travail présente les résultats obtenus et propose une discussion approfondie des observations. Les données expérimentales, telles que les cinétiques d'adsorption, les isothermes d'adsorption et les facteurs influençant l'efficacité de l'adsorption, sont présentées et analysées. Cette partie permet d'évaluer l'efficacité comparative du noyau d'olive et du charbon actif dans l'élimination de la caféine de l'eau. Les

avantages, les limites et les perspectives d'amélioration de chaque matériau sont discutés, en mettant en évidence les résultats les plus significatifs.



CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: *Etude bibliographique*

1.1 Pollution des eaux :

La pollution par les eaux usées est une menace croissante pour les humains et la vie marine c'est la principale cause de pollution côtière dans le monde. Environ 80% des eaux usées mondiales, y compris les déchets humains, sont rejetées sans traitement dans l'environnement, libérant une gamme de polluants nocifs dans l'océan, nuisant directement aux personnes et aux récifs coralliens. Des études montrent que la gestion inexistante ou inadéquate des eaux usées est une cause fréquente de pollution par les eaux usées à proximité des récifs coralliens dans le monde. De plus, l'eau contaminée peut contenir des agents pathogènes et des produits chimiques nocifs, qui peuvent constituer un danger pour la santé humaine. La prévention et l'atténuation de la pollution de l'eau sont des défis majeurs qui doivent être relevés pour assurer la santé des écosystèmes aquatiques et protéger les ressources en eau pour les générations futures.⁽¹⁾



Figure I.1:La pollution des eaux

1.2 Pollution des eaux par la caféine :

La pollution de l'eau par la caféine est un phénomène préoccupant et mérite plus d'attention. La présence de caféine résiduelle dans les sources d'eau douce soulève des préoccupations environnementales et sanitaires. Les déchets provenant de la consommation de café, de thé, de boissons énergisantes et de médicaments contenant de la caféine finissent souvent dans les égouts et les plans d'eau. Ce type de pollution affecte négativement les écosystèmes aquatiques. La caféine peut perturber le cycle de reproduction des organismes

aquatiques, provoquant des changements de comportement et altérant la croissance des plantes aquatiques. De plus, la caféine peut persister dans l'eau pendant de longues périodes, s'accumulant ainsi dans les écosystèmes au fil du temps. La présence de caféine dans l'eau peut avoir des effets néfastes sur la flore et la faune aquatiques. Certains organismes aquatiques comme les poissons, les crustacés et les algues sont sensibles à la caféine et peuvent provoquer des perturbations physiologiques.⁽²⁾ Elle peut affecter le système nerveux, la reproduction, la croissance et le comportement. De plus, la caféine peut agir comme un perturbateur endocrinien et affecter les hormones des organismes aquatiques. Cela peut entraîner des changements dans le développement et le fonctionnement des espèces, perturbant l'équilibre des écosystèmes aquatiques. La caféine peut également contribuer à la formation d'eaux souterraines contaminées. Le traitement des eaux usées dans une usine de traitement des eaux usées peut éliminer une partie de la caféine, mais une partie reste et s'écoule dans les eaux souterraines, ce qui peut affecter la qualité de l'eau potable.⁽³⁾



Figure I.2: La pollution des eaux par la caféine⁽³⁾

I.2.1 Définition de la caféine :

La caféine est une substance naturelle appartenant à la famille des stimulants. Elle est présente dans certaines plantes, notamment le café, le thé, le cacao et le guarana. La caféine est également utilisée comme ingrédient dans de nombreuses boissons énergisantes et certains médicaments. La caféine, également connue sous le nom de 1,3,7-triméthylxanthine, est un composé organique de la famille des xanthines. Sur le plan chimique, elle est classée comme une méthylxanthine, un groupe de composés apparentés qui comprennent également la théobromine et la théophylline. La formule chimique de la caféine est $C_8H_{10}N_4O_2$. Elle se

présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche et est soluble dans l'eau. La caféine est un alcaloïde, ce qui signifie qu'elle contient un groupe amine basique. ⁽⁴⁾

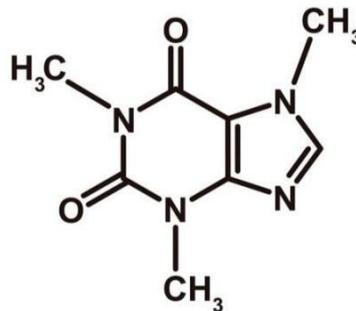


Figure I.3: La formule chimique de la caféine.

1.3 Traitements des eaux usées :

Les eaux usées contiennent de nombreux composants et des quantités excessives peuvent avoir des effets néfastes sur les personnes et l'environnement. Ceux-ci comprennent les matières solides, les matières organiques, certains nutriments comme l'azote et le phosphore, certains agents pathogènes et divers toxiques. Le but du traitement des eaux usées est d'éliminer ou de récupérer certains de ces composants afin de protéger la santé publique et l'environnement, et de réutiliser ou de rejeter les eaux usées traitées dans l'environnement⁽⁵⁾. Le prétraitement est destiné à éliminer les solides grossiers, le sable, le gravier et d'autres solides denses, tandis que le prétraitement est destiné à éliminer les autres matières sédimentaires et en suspension des eaux usées. Le traitement secondaire des eaux usées vise à éliminer les contaminants restants après le traitement primaire. Cela comprend généralement des processus biologiques et physiques pour éliminer les substances organiques et inorganiques dissoutes dans l'eau. L'objectif du traitement tertiaire est d'éliminer une fraction supplémentaire d'agents pathogènes ou de solides en suspension dans l'air par filtration et/ou désinfection. Le traitement avancé vise à éliminer des fractions supplémentaires de MES, de substances colloïdales ou solubles par filtration sur membrane.⁽⁶⁾

Il existe plusieurs autres processus de dépollution utilisés pour purifier les eaux contaminées. Voici quelques-uns de ces processus :

I.3.1 La coagulation et la floculation

Dans ces procédés, des produits chimiques sont utilisés pour faciliter l'agglomération des particules et des contaminants présents dans l'eau, ce qui entraîne la formation de floccs. Ces floccs peuvent ensuite être éliminés facilement par décantation ou filtration. ⁽⁷⁾

I.3.2 La filtration

La filtration est une méthode largement employée pour éliminer les particules en suspension, les matières organiques et certains contaminants chimiques de l'eau. Elle peut être effectuée au moyen de divers types de filtres, tels que des filtres à sable, des filtres à membrane et des filtres à charbon actif. ⁽⁸⁾

I.3.3 L'ozonation

L'ozonation est un processus qui utilise de l'ozone, un oxydant puissant, pour décomposer et éliminer les contaminants présents dans l'eau. L'ozone peut détruire les composés organiques, les bactéries et les virus, et éliminer les goûts et les odeurs indésirables. C'est un traitement efficace pour améliorer la qualité de l'eau en éliminant divers polluants et en assurant une désinfection adéquate.

I.3.4 L'ultrafiltration et l'osmose inverse

Les procédés de séparation membranaire font appel à des membranes semi-perméables afin d'éliminer les particules, les sels, les bactéries et les virus présents dans l'eau. L'osmose inverse est particulièrement efficace pour éliminer les sels et les contaminants dissous, produisant ainsi de l'eau pure. Ces méthodes de dépollution sont utilisées en fonction du type de contaminant présent dans l'eau et des objectifs de purification spécifiques. Elles contribuent à réduire la pollution de l'eau et à garantir la disponibilité d'une eau propre et saine pour divers usages, tels que la consommation humaine, l'agriculture et l'industrie. ⁽⁹⁾

I.3.5 L'adsorption

Une des technologies les plus utilisées le traitement de l'eau. Les eaux usées industrielles sont des eaux adsorbées. Son principe est basé sur les propriétés des solides. Fixe certains contaminants, tels que les colorants textiles, à la surface. A ne pas confondre l'adsorption avec l'absorption. C'est un phénomène de surface dans lequel des molécules sont générées. Des gaz ou des liquides s'accablent sur la surface solide de l'adsorbant. ⁽¹⁰⁾

Plusieurs définitions sont données pour expliquer ce phénomène :

- L'adsorption est un phénomène d'interface qui se produit entre un soluté et un adsorbant.
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: liquide/solide ou gaz/solide, on parlera donc du couple adsorbât/adsorbant.
- L'adsorption est un phénomène physique qui permet la séparation des substances d'une phase à une autre. Ce processus implique le transfert des composés gazeux ou liquides vers une phase différente.⁽¹¹⁾

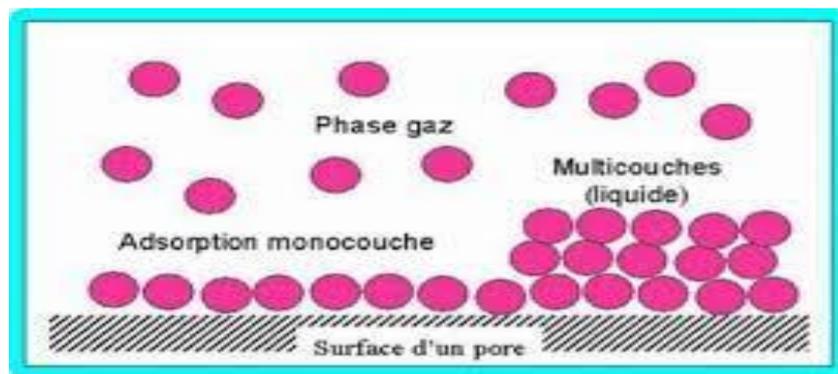


Figure I.4: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre les ions molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat.

I.3.5.1 Type d'adsorption :

Il existe deux types d'adsorption en fonction des interactions entre l'adsorbant (la substance adsorbée) et l'adsorbant (la surface solide) ou des forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide : la physisorption et la chimisorption.⁽¹²⁾

I.3.5.1.1 Physisorption :

Dans ce type d'adsorption, les forces qui maintiennent l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant sont similaires aux forces de Van-der-Waals. Quelques caractéristiques importantes de la physisorption sont les suivantes :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption qui est généralement proche de la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.

- La réversibilité relativement facile, ce qui signifie que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées.
- Une absence de spécificité dans les interactions, ce qui signifie que la physisorption n'est pas sélective et n'implique pas de réactions chimiques spécifiques.

La physisorption est souvent régie par des interactions non spécifiques et faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui permet une adsorption et une désorption relativement rapides et réversibles⁽¹³⁾.

I.3.5.1.2 Chimisorption :

Dans ce type d'adsorption, les forces de liaison de nature chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat sont nettement plus fortes que les forces de Van-der-Waals. Voici quelques caractéristiques importantes de la chimisorption :

- Il faut du temps pour atteindre l'équilibre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- La quantité de matière adsorbée augmente avec la température.
- Une chaleur est dégagée pendant l'adsorption, comparable aux chaleurs de réaction (d'environ 40 à 100 kJ/mol), soit environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La chimisorption est généralement irréversible, ce qui signifie que les molécules adsorbées ne sont pas facilement désorbées.
- Il y a une spécificité marquée, ce qui signifie que certains adsorbats se fixent sélectivement sur certains types d'adsorbants.
- Dans certaines conditions, l'adsorption chimique peut se superposer à l'adsorption physique.⁽¹²⁾

I.3.5.2 Mécanisme d'adsorption :

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât (molécule qui s'adsorbe) vers une phase solide (l'adsorbant) avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant peut être décomposé en quatre étapes selon la figure I.5.

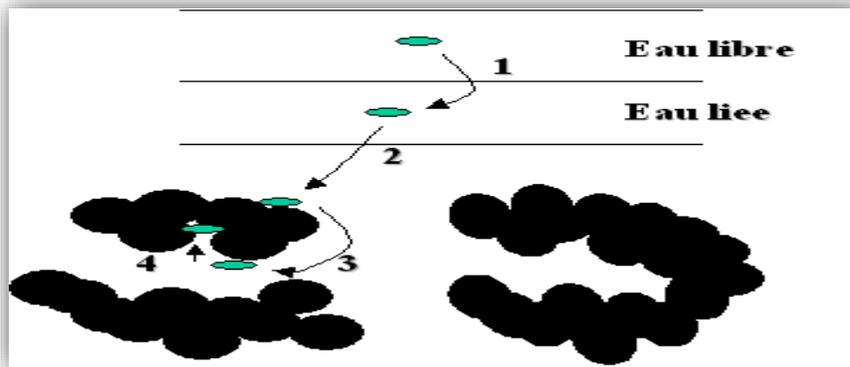


Figure I.5: Déplacement du soluté lors de son adsorption ⁽¹³⁾

Les étapes de déplacement de soluté sont :

- **Etape 1** : transfert de la particule (très rapide).
- **Etape 2** : déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact de l'adsorbant (rapide).
- **Etape 3** : diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (lente).
- **Etape 4** : adsorption dans un micropore (très rapide).⁽¹³⁾

1.4 Traitement des eaux par adsorption

Le traitement des eaux par adsorption est une méthode efficace pour éliminer les contaminants présents dans l'eau en les capturant sur des surfaces solides. L'adsorption est un processus chimique dans lequel les molécules indésirables se fixent sur des matériaux adsorbants tels que le charbon actif. Lorsque l'eau passe à travers un lit de charbon actif, les contaminants se lient aux sites d'adsorption présents à sa surface. Le charbon actif possède une structure poreuse offrant une grande surface spécifique pour une adsorption maximale. Cela permet de retenir une large gamme de polluants tels que les composés organiques, les produits chimiques toxiques, les métaux lourds et les composés odorants.

Le processus de traitement par adsorption est généralement réalisé à l'aide de filtres ou de colonnes remplies de charbon actif. L'eau passe à travers le lit de charbon actif, où les contaminants sont adsorbés, tandis que l'eau traitée traverse le lit et est collectée pour une utilisation ultérieure. Le charbon actif utilisé dans le traitement des eaux peut être régénéré périodiquement pour prolonger sa durée de vie. La régénération peut être réalisée en lavant le

charbon actif avec des solutions spéciales qui libèrent les contaminants adsorbés, le rendant ainsi de nouveau disponible pour l'adsorption.

Le traitement des eaux par adsorption est largement utilisé dans les usines de traitement des eaux pour éliminer les polluants et améliorer la qualité de l'eau potable. Il est également utilisé dans les processus industriels pour purifier les eaux de processus et réduire l'impact environnemental des rejets. Le traitement des eaux par adsorption est une méthode efficace et polyvalente pour éliminer les contaminants de l'eau, offrant ainsi une solution fiable pour améliorer la qualité de l'eau et préserver la santé publique et l'environnement.⁽¹⁴⁾

I.4.1 Les différents paramètres influençant l'adsorption :

L'adsorption est un processus complexe influencé par divers paramètres. Voici quelques paramètres clés qui peuvent affecter l'efficacité et l'efficacité de l'adsorption :

I.4.1.1 Nature des adsorbants :

Les propriétés physico-chimiques du matériau adsorbant, telles que sa surface spécifique, sa porosité, sa charge électrique et sa capacité d'adsorption, jouent un rôle crucial dans le processus d'adsorption. Ces caractéristiques influencent la capacité du matériau à retenir les substances adsorbées et à interagir avec elles.⁽¹⁵⁾

I.4.1.2 Nature des adsorbats :

Effectivement, les caractéristiques des substances à adsorber jouent un rôle essentiel dans leur capacité à être adsorbées. Des facteurs tels que la taille des molécules, leur solubilité dans le milieu, leur polarité, leur concentration et leur affinité pour le matériau adsorbant peuvent influencer leur propension à se lier aux sites d'adsorption sur la surface solide. Ces caractéristiques déterminent l'efficacité et la sélectivité de l'adsorption d'une substance particulière sur un matériau adsorbant donné.⁽¹⁶⁾

I.4.1.3 pH de la solution :

Le pH de la solution peut influencer la charge électrique du matériau adsorbant ainsi que celle des adsorbats, ce qui peut avoir une incidence sur l'efficacité de l'adsorption. Certains matériaux adsorbants peuvent présenter une meilleure performance dans des conditions acides, tandis que d'autres peuvent être plus efficaces dans des environnements basiques. Ainsi, le pH de la solution est un paramètre à prendre en compte pour optimiser les performances de l'adsorption et la sélectivité du processus.⁽¹⁷⁾

I.4.1.4 *Température :*

La température peut influencer la cinétique de l'adsorption, la stabilité des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que la capacité d'adsorption. Des températures élevées peuvent également permettre la désorption des substances adsorbées.⁽¹⁸⁾

I.4.1.5 *Concentration initiale de l'adsorbant :*

La concentration initiale de l'adsorbant dans la solution aura un impact sur le taux d'adsorption. En général, une concentration plus élevée peut conduire à une adsorption plus importante, mais il peut exister une limite à partir de laquelle la capacité d'adsorption atteint un plateau.⁽¹⁹⁾

I.4.1.6 *Temps de contact :*

La durée pendant laquelle l'adsorbant et l'adsorbant sont en contact les uns avec les autres est important. Un temps de contact plus long peut permettre une adsorption plus complète, mais il peut également y avoir un point de saturation au-delà duquel aucune augmentation significative de l'adsorption n'est observée.⁽²⁰⁾

I.4.1.7 *Interférences :*

La présence d'autres substances dans la solution peut avoir un effet sur l'adsorption. Certains composés peuvent compétitionner avec l'adsorbant pour les sites d'adsorption, réduisant ainsi son efficacité. Il est important de prendre en compte ces paramètres lors de la conception et de l'optimisation des processus d'adsorption pour garantir une adsorption efficace et reproductible des substances ciblées.

1.5 Les matériaux Etudiés

I.5.1 *Charbon actif :*

Le charbon actif (CA) a une longue histoire mais continue de se développer, notamment en raison de la demande croissante d'eau de haute qualité. En 2002, leur consommation mondiale est estimée à 750 000 tonnes par an et augmente de 4 % par an pour atteindre environ 840 000 tonnes en 2005.⁽²¹⁾

Le charbon actif est un matériau poreux constitué principalement de carbone, obtenu par activation thermique ou chimique du charbon. Il possède une structure poreuse très développée qui lui confère une grande surface spécifique, ce qui lui permet d'adsorber efficacement diverses substances. Le charbon actif est largement utilisé dans le domaine de la

purification de l'eau, de l'élimination des polluants gazeux, de la filtration de l'air, de la décoloration des liquides et de nombreuses autres applications de dépollution et de purification.



Figure I.6: Le charbon actif

I.5.1.1 *Différentes formes de charbon actif :*

Selon leurs applications les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

I.5.1.1.1 Charbon actif en poudre:

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion: la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.



Figure I.7: Charbon actif en poudre

I.5.1.1.2 Charbon actif granulé :

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.



Figure I.8: Charbon actif granulé

I.5.1.2 Composition de charbon actif :

La composition chimique du charbon actif dépend de la nature de la matière première. Il peut contenir; leCarbone,l'hydrogène,l'oxygène,l'azote, le phosphore. Le charbon actif est en terme général est utilisé pour décrire une famille de sorbants carbonés avec des formes spécifiques et forte cristallinité. Le carbone est disposé sous forme de particules quasi-graphitiques. Il est un adsorbant à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à sa surface, mais les moins bien liées sont les molécules les plus courtes, c'est-à-dire les molécules de moins de 3 atomes de carbone.

I.5.2 Noyau d'olive :

I.5.2.1 Définition de noyau d'olive :

Le noyau d'olive est la partie centrale et dure de l'olive. Il est généralement de forme ovale et mesure environ 1 à 2 centimètres de long. Le noyau d'olive est constitué de plusieurs couches concentriques. La couche externe, appelée l'épicarpe, est mince et protège le noyau. Sous l'épicarpe se trouve une couche plus épaisse et ligneuse appelée le mésocarpe, qui entoure le noyau. Enfin, à l'intérieur du mésocarpe se trouve la coque dure qui enveloppe le noyau lui-même.

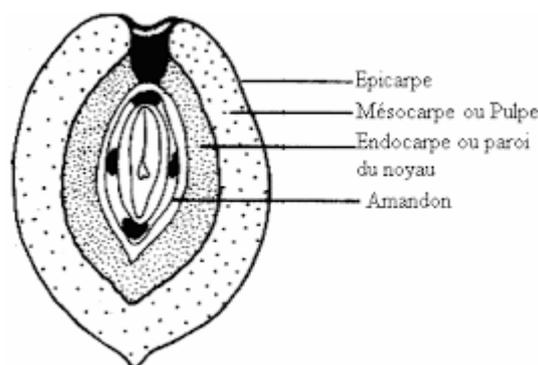


Figure I.9: Composition d'olive.

I.5.2.2 Les propriétés de noyau d'olive :

Voici quelques-unes des propriétés d'adsorption du noyau d'olive :

I.5.2.2.1 Structure poreuse:

Le noyau d'olive possède une structure poreuse qui lui confère une grande surface spécifique. Ces pores peuvent piéger et retenir diverses substances à leur surface.

I.5.2.2.2 Adsorption des composés organiques :

Le noyau d'olive a été étudié pour son potentiel d'adsorption de composés organiques, tels que les colorants, les métaux lourds et les polluants. Les pores du noyau d'olive peuvent adsorber ces substances, réduisant ainsi leur présence dans l'environnement.

I.5.2.2.3 Capacité d'adsorption :

Le noyau d'olive peut présenter une capacité d'adsorption significative, bien qu'elle puisse varier en fonction de la taille des particules, de la surface spécifique et des conditions expérimentales.

I.5.2.2.4 Source renouvelable :

Le noyau d'olive est un sous-produit de l'industrie oléicole, ce qui en fait une source renouvelable pour les applications d'adsorption. Son utilisation peut contribuer à la valorisation des déchets agricoles.

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey rollers at the top and bottom corners. The text is centered within the scroll.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODE

Chapitre II: *Matériel et méthode*

Ce chapitre présente la partie expérimentale de l'étude portant sur l'adsorption de la caféine par du charbon actif et des noyaux d'olive. Les méthodes et les matériaux utilisés pour réaliser les expériences sont décrits en détail, mettant en évidence les paramètres clés tels que les concentrations de caféine, et les techniques analytiques employées.

II.1 Les produits utilisés :

Le Tableau II.1 récapitule les produits utilisés au cours de ce travail ainsi que leurs caractéristiques.

Tableau II.1: Les produits utilisés ainsi que leurs caractéristiques

Produit	Pureté	Caractéristiques
Caféine	98%	M=100g
charbon actif	≥99%	M=100g

II.1.1 Matériaux :

On va présenter les matériaux utilisés dans cette expérience pour éliminer la caféine de l'eau, à savoir le charbon active et le noyau d'olive. Ces matériaux ont été sélectionnés en fonction de leurs propriétés adsorbants et de leur potentiel à éliminer la caféine de manière efficace. Sachez que ces matériaux sont commercialisés.



Figure II.1: Les matériaux utilisés charbon actif, noyau d'olive

Le Tableau II.2.Récapitule les matériaux utilisés et leurs codes. Dans ce travail on fait varier la concentration de la caféine à savoir 20,40,60,80 ppm.

Tableau II.2: Les matériaux utilisés ainsi que leurs codes et concentration

Nom des matériaux	Code des matériaux	Concentration de caféine (ppm)	Concentration des matériaux (mg/L)
Charbon actif	CA0	20	CA0=50,48 CA1=51,03 CA2=50,16 CA3=50,12
	CA1	40	CA0=49,40 CA1=49,94 CA2=50,35 CA3=51,44
	CA2	60	CA0=50,2 CA1=50,1 CA2=50,1 CA3=51,2
	CA3	80	CA0=50,3 CA1=50,1 CA2=50,1 CA3=51,4
Noyau d'olive	HA0	20	HA0=51,44 HA1=51,75 HA2=50,75 HA3=51,80
	HA1	40	HA0=50,17 HA1=50,04 HA2=49,5 HA3=50,83

	HA2	60	HA0=50,7 HA1=51,7 HA2=50,3 HA3=51,6
	HA3	80	HA0=50,9 HA1=51,1 HA2=51,8 HA3=48

II.2 Le mode opératoire

Le charbon actif utilisé dans notre travail est commercialisé (voir tableau III.1). Tandis-que le noyau d'olive est préparé selon le protocole suivant :

- **Méthode de préparation du noyau d'olive :**

Ce matériau a été préparé au laboratoire de poleytechnique de Carthagene en Espagne par l'équipe *Gerardo Leon et al*⁽²³⁾

Les noyaux d'olives concassés ont été lavés à l'eau et séchés à 60 °C dans un four avant d'être soumises au processus d'activation. Le traitement thermique a été réalisé en chauffant les échantillons à 300 °C dans un four à moufle fermé afin d'augmenter la surface spécifique. Le matériau sorbant a ensuite été traité avec de l'acide chlorhydrique 1 M à température ambiante (25 ± 2 °C) pendant 8 heures pour éliminer les composants solubles des pierres d'olives (tanins, résines, sucres réducteurs et agents colorants), accroître leur surface active et générer des groupes fonctionnels à base d'oxygène tels que des lactones. Enfin, les pierres d'olives activées thermiquement et par traitement acide ont été filtrées, abondamment lavées à l'eau ultra-pure, séchées à 100 °C pendant 24 heures et stockées dans un dessiccateur.

II.2.1 Préparation les échantillons :

On a commencé par la préparation d'une solution de la caféine en diluant 20 ± 2 mg/L de la caféine dans 1L d'eau distillée pour l'obtention d'une solution de caféine à concentration précise. Ensuite on a prélevé 50 ± 2 ppm de chaque échantillon de caféine préparé.



Figure II.2: Préparation et mesure des matériaux utilisés.

II.2.2 Mélange des échantillons avec la caféine :

Dans des tubes appropriés, on a ajouté chaque matériau à différentes concentrations la solution de caféine préparée. Après On a assuré d'avoir des tubes individuels pour chaque échantillon. Ensuite on a Mélangé les échantillons et la solution de caféine de manière homogène.

On a commencé par placer les tubes contenant les échantillons mélangés dans un appareil de mélange (agitateur) sous le nom(*Fisherbrand*) pour permettre une interaction entre les matériaux et la caféine. Ensuite on a réglé l'appareil pour mélanger les échantillons pour les intervalles suivants: 15 minutes, 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 8 heures et 24 heures.



Figure II.3: Incubation des échantillons

- Après chaque période de dispersion, on a retiré les tubes de l'appareil de mélange.
- Ensuite on a utilisé la micropipette de 1000 μ l pour prélever et filtrer une petite quantité d'échantillon de chaque tube et transférer dans des flacons appropriés en verre pour l'analyse ultérieure.

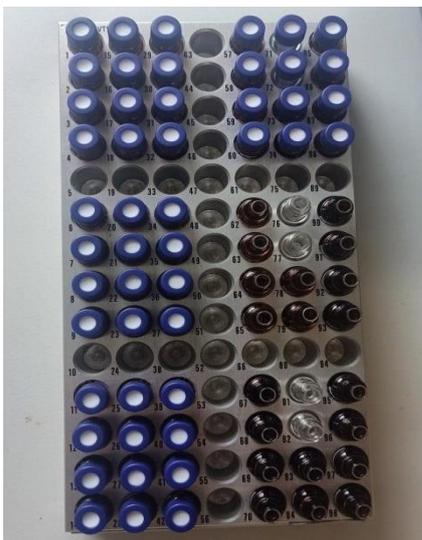


Figure II.4: Prélèvement des échantillons après dispersion

II.3 Technique d'analyse HPLC :

II.3.1 Définition de la Chromatographie Liquide à Haute Performance HPLC :

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique d'analyse puissante et polyvalente largement utilisée en chimie analytique pour séparer, identifier et quantifier les composés présents dans un échantillon. Elle repose sur le principe de la séparation des composés selon leurs interactions différentes avec une phase stationnaire spécifique et une phase mobile.



Figure II.5: La Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

II.3.2 Principe de la chromatographie liquide à haute performance :

Le principe de l'HPLC est de séparer les composés d'un échantillon en utilisant des différences d'interactions entre les phases mobile et la phase stationnaire. Elle est influencée par les forces de transfert provoquées par les phases stationnaire et mobile. Continuer, De par la nature de la molécule, celle-ci interagit plus ou moins avec la phase stationnaire à l'intérieur du tube appelée colonne de chromatographie. La phase mobile est pompée à travers le système par des pompes à haute pression chromatographie. Un mélange à analyser est injecté et transporté à travers le système chromatographie. Les composés en solution sont répartis entre eux selon leur affinité, phase mobile et phase stationnaire. En sortie de colonne, grâce à un détecteur adapté Différents solutés sont représentés par des pics. Un ensemble de pics enregistrés est appelé Chromatogramme⁽²⁴⁾. Le mécanisme de la séparation chromatographique s'explique par la différence Distribution moléculaire d'un composé dans un mélange entre deux phases non miscibles: Mobile et autre fixe. Ce principe se traduit par le schéma suivant:

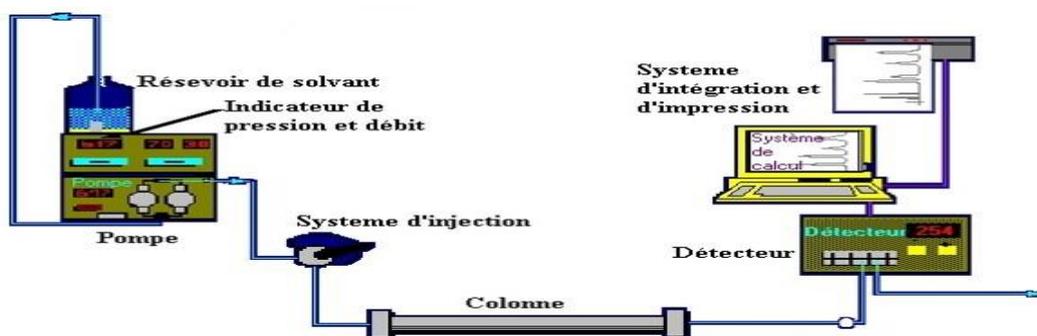


Figure II.6: Principe de fonctionnement d'une chaîne HPLC.

II.3.3 Les éléments essentiels de HPLC :

Un système HPLC typique est composé de plusieurs éléments essentiels. Tout d'abord :

II.3.3.1 *Le réservoir de la phase mobile :*

Le réservoir de la phase mobile est généralement un récipient en verre ou en acier inoxydable, souvent appelé réservoir de solvant ou réservoir de l'éluant. Il est conçu pour contenir la phase mobile, qui peut être un solvant pur ou un mélange de solvants. Le choix de la phase mobile dépend de la nature de l'échantillon à analyser et des conditions de séparation souhaitées. ⁽²⁵⁾

II.3.3.2 *La pompe :*

Elle doit fournir la phase mobile à un débit constant à une certaine pression pour atteindre la colonne. Elle permet de travailler soit :

- En mode isocratique, c'est à dire avec 100% d'un même éluant tout au long de l'analyse.
- En mode gradient, c'est à dire avec une variation des constituants du mélange d'éluant.

Les pompes actuelles ont un débit variable de quelques μL à plusieurs mL/min . La pression à imposer dépend des facteurs suivants⁽²⁶⁾:

- Débit de la phase mobile
- Viscosité du modificateur organique
- Taille des grains de la phase stationnaire
- Géométrie de la colonne

II.3.3.3 *L'injecteur :*

L'injection de l'échantillon se fait de deux manières :

- **Manuelle:** Une vanne multivoies est fixée à l'extrémité de l'injecteur phase mobile immédiatement avant la colonne. L'échantillon à analyser est une micro seringue dans un petit volume tubulaire appelé boucle. Un exemple est quelque chose comme Il est inséré avec le flux de la phase mobile.

- **Automatique:**L'injection est automatique et un seul injecteur est utilisé. Une vanne de boucle d'échantillonnage à volume fixe qui permet l'introduction de cette boucle extraire des échantillons sans modifier la pression dans la colonne⁽²⁷⁾.

II.3.3.4 *La colonne :*

La colonne est l'élément majeur de la chaîne HPLC. Le choix d'une colonne HPLC est lié aux paramètres suivants :

- Type de la phase stationnaire
- Longueur
- Diamètre des particules (dp)
- Débit de la phase mobile supportable⁽²⁸⁾

II.3.3.5 *Le détecteur :*

Un détecteur est relié à la sortie de la colonne. Le matériau dissout sort de la colonne. La chromatographie est réalisée dans des solutions très diluées de la phase éluant. Un détecteur est nécessaire car la composition diffère pour chaque analyse permet une surveillance continue des séparations et la mesure des concentrations de soluté. Il existe différents types de détecteurs :

- Détecteur UV-visible
- Réfractomètre
- Détecteur à fluorescence
- Détecteur à barrette de diodes (DAD)

II.3.3.6 *L'enregistreur :*

L'enregistreur reçoit un signal électrique proportionnel à la concentration de l'analyte. Passé le détecteur. Ce signal est traité, amplifié et utilisé pour le suivi du signal Chromatogramme. Pour utiliser les pics, on suppose généralement que les rapports suivants sont pris en compte : Le rapport signal sur bruit doit être d'au moins trois.

Le bruit se traduit par des oscillations plus ou moins marquées autour de la ligne de base, ce bruit de fond aléatoire provient de diverses causes :

- La variation de température
- De la pression
- L'instabilité électronique

II.3.4 Data système :**II.3.4.1 Acquisition des données :**

Le système de données reçoit les signaux provenant des détecteurs de l'instrument HPLC, tels que les détecteurs UV/Vis, les détecteurs à fluorescence, etc. Il convertit ces signaux en données numériques et les enregistre pour chaque composant séparé.

II.3.4.2 Traitement des données :

Le système de données effectue différentes opérations de traitement sur les données brutes, telles que la soustraction de bruit, la correction de ligne de base, la détection de pics, la quantification, etc. Il permet également d'effectuer des calculs mathématiques ou statistiques sur les données si nécessaires.

II.3.4.3 Visualisation des données :

Le système de données permet de visualiser les résultats de la séparation chromatographique sous forme de chromatogrammes, de spectres et de tableaux de données. Il offre des outils graphiques pour l'analyse visuelle des résultats.

II.3.4.4 Stockage et gestion des données :

Le système de données enregistre les données chromatographiques de manière organisée et les stocke dans une base de données. Il permet de rechercher, trier, récupérer et archiver les données chromatographiques pour référence.

II.3.5 La séparation des composés en HPLC :

La séparation des composés en HPLC peut se faire selon différents modes :

II.3.5.1 Chromatographie en phase inverse (C18):

C'est le mode le plus couramment utilisé en HPLC. La phase stationnaire est une chaîne carbonée greffée sur la surface de la colonne, tandis que la phase mobile est un solvant polaire mélangé à un solvant organique.

II.3.5.2 Chromatographie en phase normale :

Dans ce mode, la phase stationnaire est polaire et la phase mobile est un solvant non polaire. Il est utilisé pour séparer des composés polaires qui ne peuvent pas être séparés efficacement en phase inverse.

II.3.5.3 Chromatographie d'échange d'ions :

Ce mode est utilisé pour séparer et analyser des composés chargés en fonction de leurs interactions avec des résines échangeuses d'ions.

II.3.6 L'avantage de HPLC :

La HPLC offre de nombreux avantages dans l'analyse chimique. Elle permet une séparation précise des composés chimiques, même complexes, avec une grande sensibilité et sélectivité. Les résultats obtenus sont reproductibles et fiables, assurant une mesure précise. De plus, la HPLC est polyvalente, avec la possibilité d'utiliser différentes phases stationnaires et solvants.

II.4 Les modèles d'adsorption :

Nous présentons dans cette partie du mémoire deux types d'isothermes les plus fréquemment utilisées pour expliquer les phénomènes d'adsorption liquide sur une surface solide.

II.4.1 Modèle isotherme de Langmuir :

Lorsque l'adsorption se produit sur les sites d'adsorption monocouche sont énergétiquement équivalentes et ne peuvent contenir qu'une seule molécule à chaque site, Un modèle est qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. L'isotherme la plus célèbre, l'isotherme de Langmuir.⁽²⁹⁾

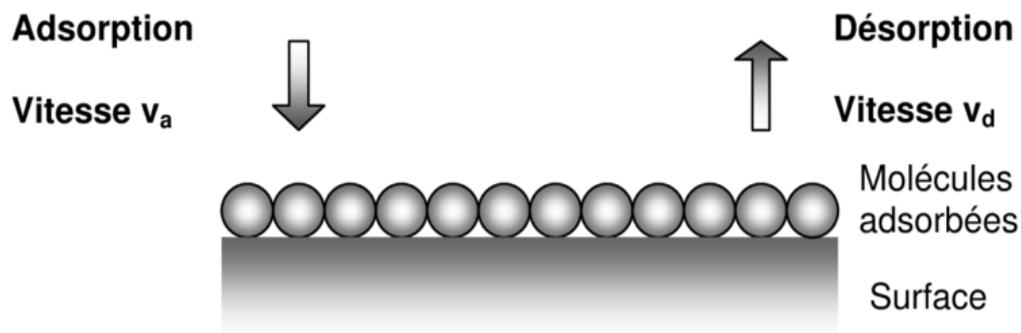


Figure II.7: Modèle d'une monocouche de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

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

Où:

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

q_m : Quantité maximale adsorbable pour la première couche d'adsorbant (mg/g).

K_L : Constante de Langmuir (l/mg).

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

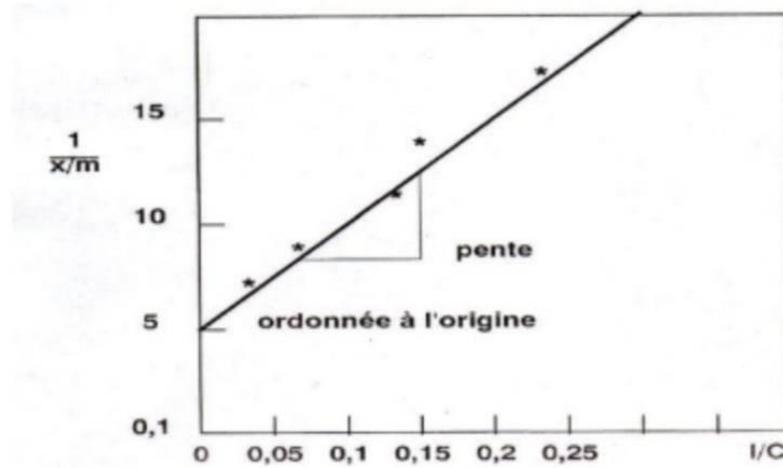


Figure II.8: Allure d'une isotherme de Langmuir

II.4.2 Isotherme Freundlich :

Le modèle de Freundlich est le plus utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. L'équation de l'isotherme de Freundlich s'écrit comme suit:⁽³⁰⁾

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \text{ (eq.II.2)}$$

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

K_F : Capacité d'adsorption ;

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

n : intensité d'adsorption

La forme linéaire de modèle de Freundlich donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad \text{(eq II.2.1)}$$

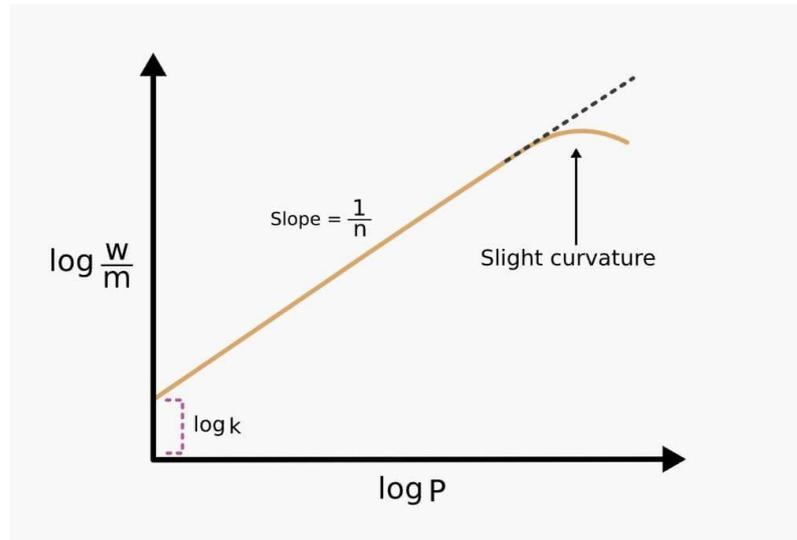


Figure II.9: Allure d'une isotherme de Freundlich

A decorative border resembling a scroll, with a blue outline and grey circular accents at the corners, framing the chapter title.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III: *Résultats et discussion*

Dans ce chapitre une étude comparative entre les performances catalytiques de deux matériaux à savoir; le charbon actif et noyau d'olive dans la dégradation de la caféine a différentes concentrations a été effectuée.

Plusieurs paramètres ont été mis en évidence dans cette partie, en l'occurrence la concentration des matériaux et la concentration en polluant. Une étude de modélisation sur de la cinétique d'adsorption par le catalyseur le plus optimal de chaque série de matériaux étudiés a été faite.

III.1 Charbon actif:

III.1.1 Les résultats d'adsorption de la caféine par le charbon actif :

Le tableau III.1 et la figure III.1 montrent les taux de conversion des résultats d'analyses obtenus par HPLC pour le catalyseur à concentration la plus optimale (CA3) du charbon actif ainsi que la quantité adsorbée de la caféine à différentes concentrations.

Tableau III.1: Le taux de différentes concentrations de la caféine par charbon actif

<i>Les matériaux</i>	<i>Concentrations de la caféine (ppm)</i>	<i>Le rendement %</i>	<i>q_{exp} (mg/g)</i>
CA3	20	50,65	14,15
CA3	40	80,13	31,70
CA3	60	32,90	19,26
CA3	80	19,08	15,14

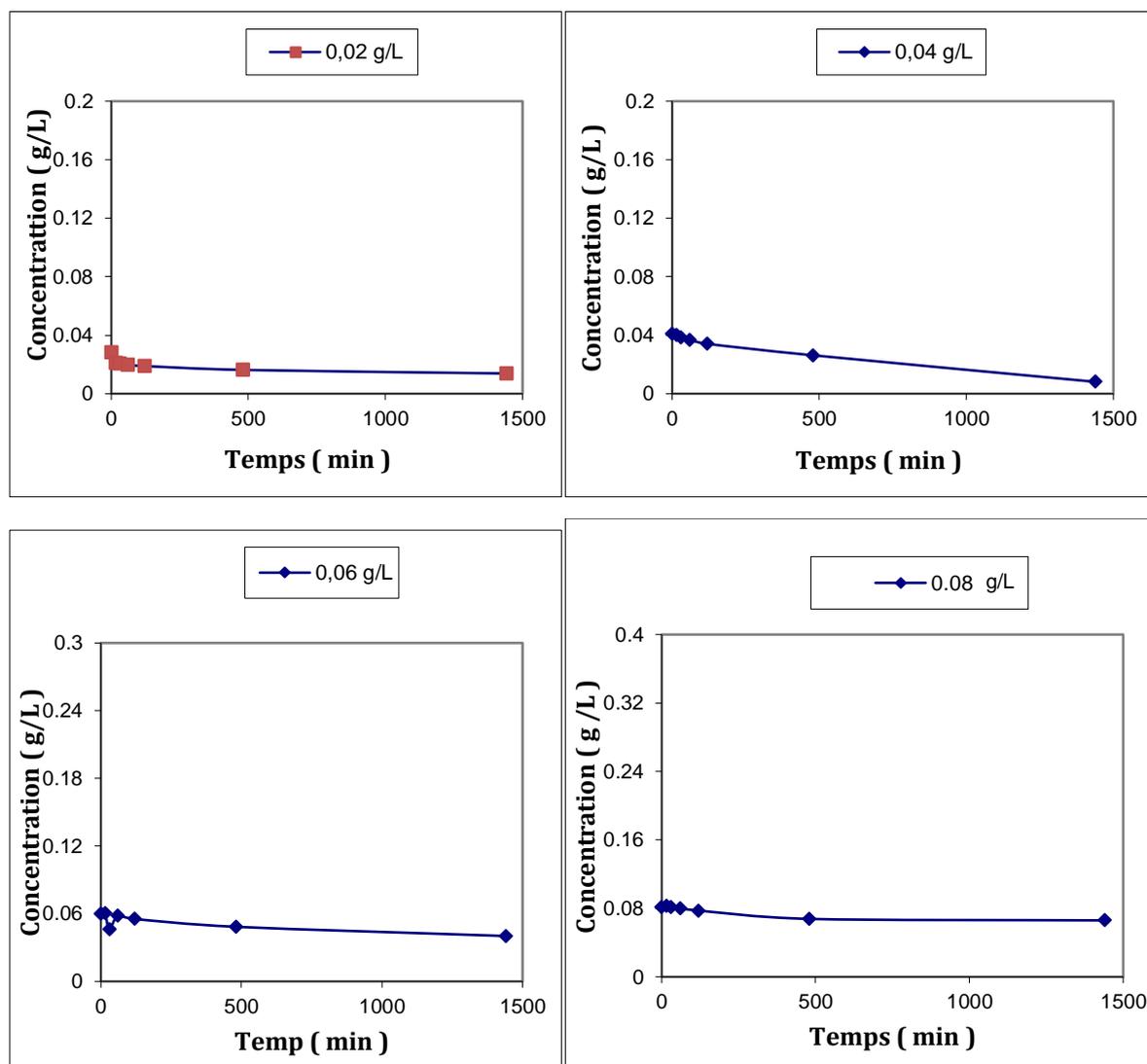


Figure III.1: L'adsorption de la caféine à différentes concentration par le charbon actif à 20,40,60,80ppm

Toutes les courbes de la cinétique de dégradation de la caféine montrent une adsorption à différentes concentrations d'adsorbat. Le taux de dégradation de la caféine est de l'ordre de 50,65% pour une concentration d'adsorbat de 20ppm Tandis que, à une concentration plus élevée et maximale de la caféine qui est de l'ordre de 80 ppm on obtient à taux de conversion de .19,08%. Cette diminution de l'adsorption peut être justifiée par la capacité d'adsorption du catalyseur et ses propriétés physico-chimiques.⁽³¹⁾

III.1.1.1 *Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren):*

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{ps1} \cdot t \quad (\text{eq III.1})$$

Nous traçons pour chaque concentration étudiée $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, pour déterminer les constantes K1 et la capacité q_e d'adsorption selon ce modèle.

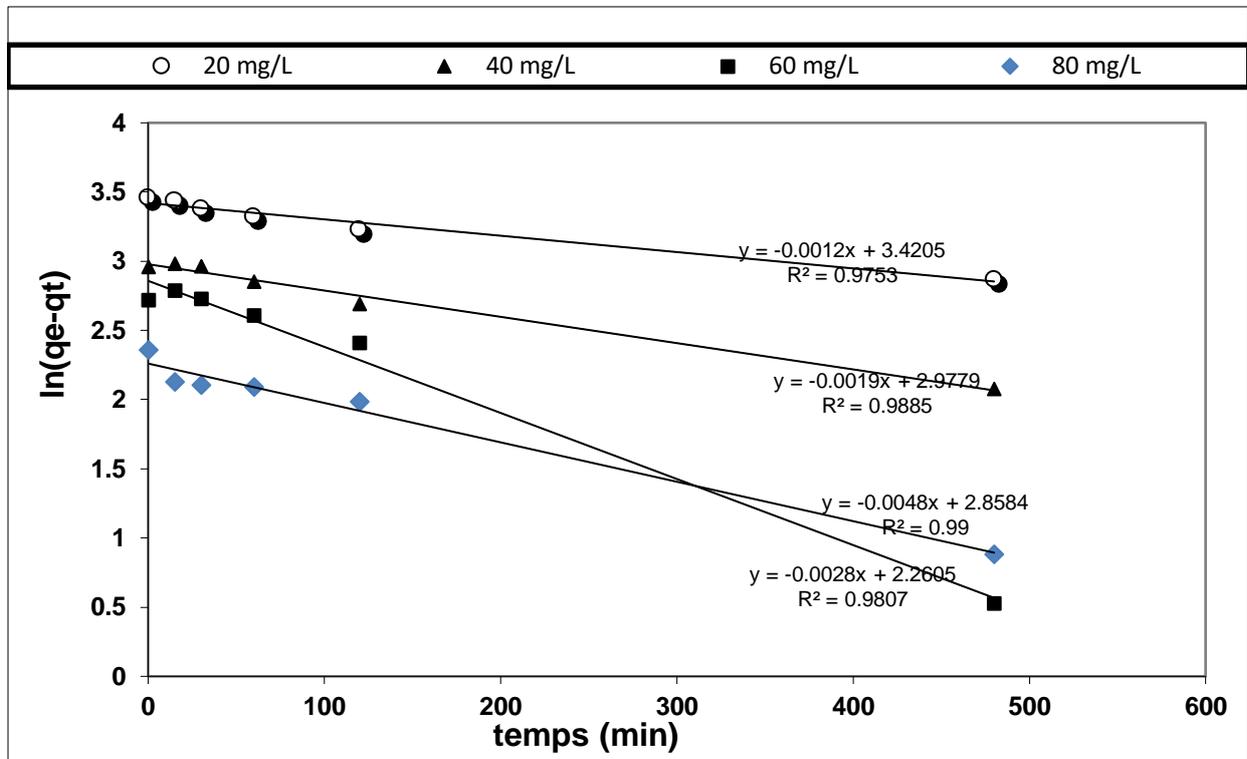


Figure III.2: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par charbon actif selon l'isotherme de pseudo-premier ordre

D'après le tableau III.1 et la figure III.2, on observe que les coefficients de corrélation (R^2) sont élevés allant de 0,98 à 0,99 pour toutes les concentrations de caféine étudiées, indiquant que la corrélation est extrêmement forte et une bonne adéquation entre les données expérimentales et le modèle du pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse de réaction (k_1) obtenues dans notre étude étaient comprises entre -0,001 et -0,004 pour toutes les concentrations étudiées. Ces valeurs négatives de k_1 indiquent que l'adsorption de la caféine se déroule à un rythme relativement lent. Cela peut être dû à des interactions faibles entre la caféine et les matériaux adsorbants, ainsi qu'à une surface spécifique limitée et des conditions expérimentales qui nécessitent plus de temps pour que l'adsorption atteigne son maximum.⁽³²⁾

III.1.1.2 Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre:

Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre est représenté par l'équation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{ps2} \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (eq III.2)$$

De la même manière, nous traçons les droites de la concentration en fonction du temps pour déterminer les constantes cinétiques K_2 et q_e selon ce modèle pour chaque concentration initiale.

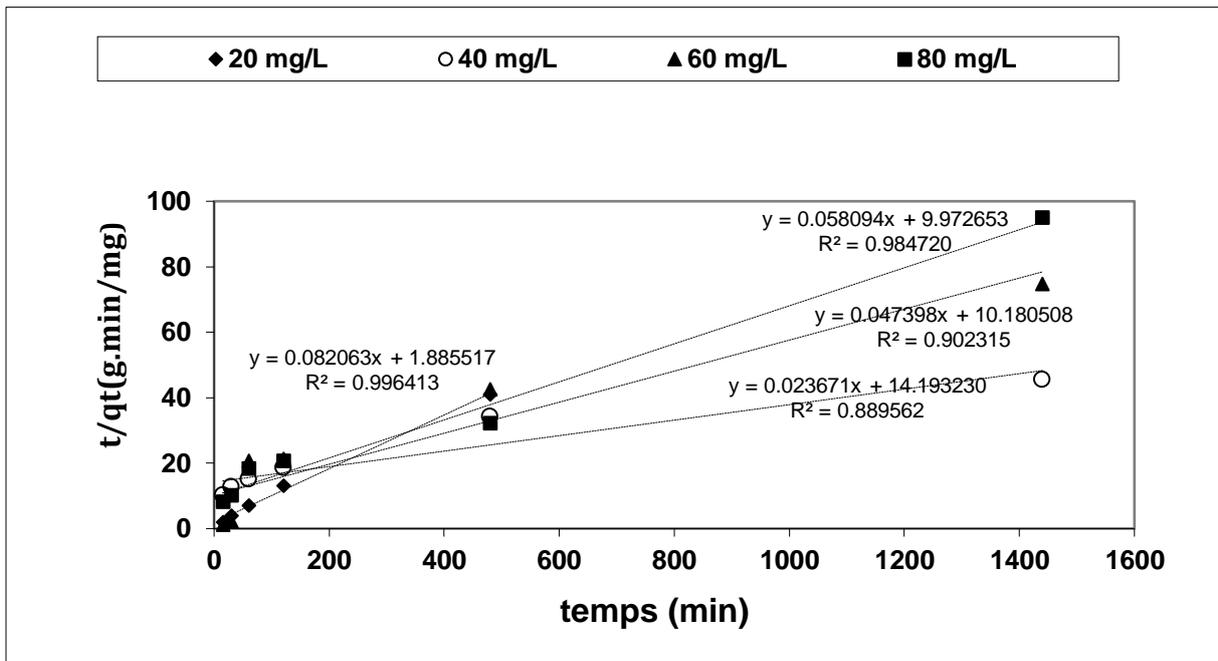


Figure III.3: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par charbon actif selon l'isotherme de Pseudo-deuxième ordre

Les coefficients de corrélation obtenus dans ce modèle varient de 0,89 à 0,99, indiquant une bonne adéquation entre les données expérimentales et le modèle pseudo-deuxième-ordre. Les valeurs des constantes de réaction (k) dans le modèle du pseudo deuxième ordre se situent entre 0,082 et 0,096. Ces valeurs positives suggèrent que l'adsorption de la caféine par le charbon actif est un processus relativement rapide en le comparant avec le modèle du pseudo-premier-ordre.⁽³³⁾

III.1.1.3 Le modèle Elovich:

Le modèle d'Elovich est représenté par l'équation suivante :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(KE * qmE) - \frac{q_e}{qmE} \quad (eq III.3)$$

KE : (L/mg) constant d'équilibre d'Elovich

q_mE (mg/g): capacité maximale d'adsorption (mg/g).

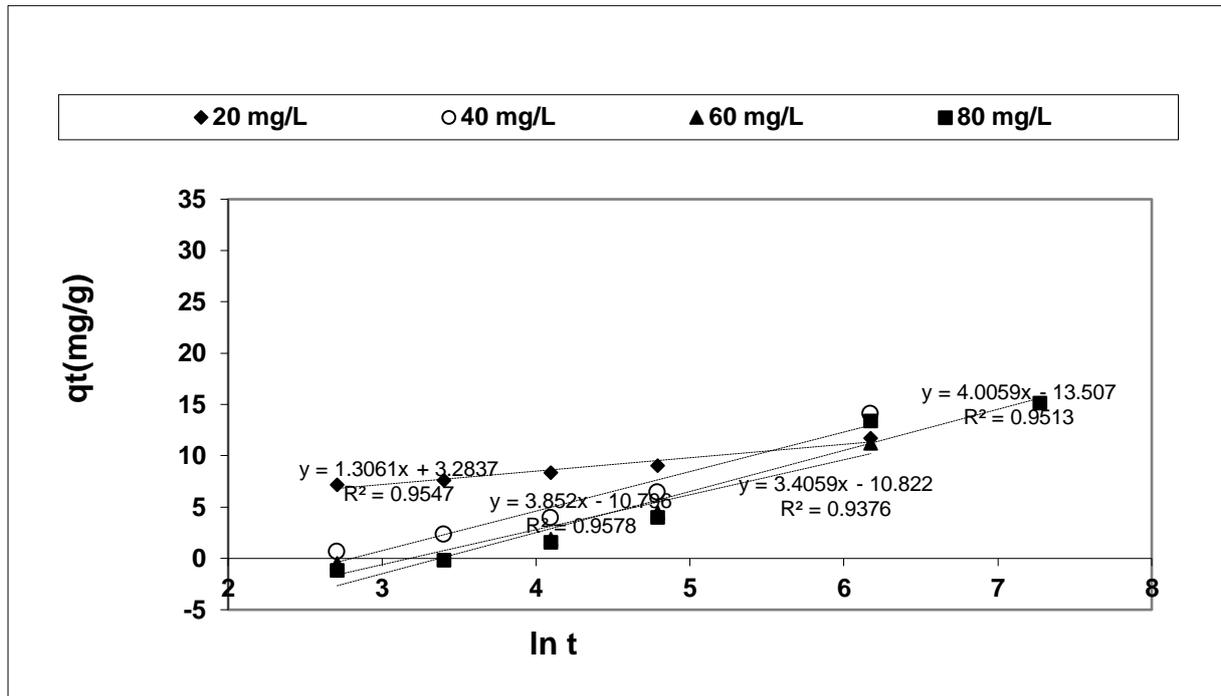


Figure III.4: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par charbon actif selon l'isotherme d'Elovich

L'application du modèle d'Elovich d'adsorption de la caféine a montré de bons résultats. Les coefficients de corrélation obtenus étaient élevés, variant de 0,93 à 0,95, indiquant une bonne adéquation entre les données expérimentales et le modèle. Les constantes B sont comprises entre 1,306 et 4,005 g/mg. Ces résultats confirment qu'on a obtenu une bonne adsorption de la caféine par le charbon actif.⁽³⁴⁾

III.1.1.4 Le modèle Intraparticulaire:

Le modèle intraparticulaire est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{lntp} \cdot t^{1/2} + C_i \quad (eq III.4)$$

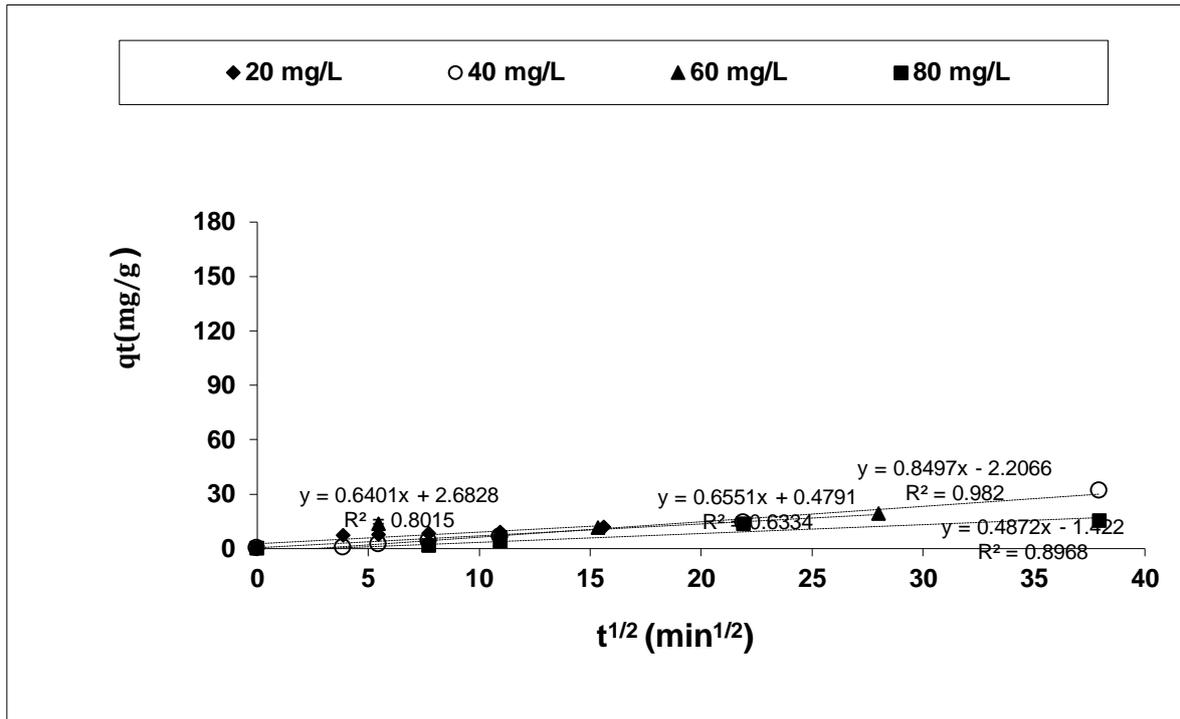


Figure III.5: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par charbon actif selon l'isotherme d'Intraparticule

Dans ce modèle certains coefficients de corrélation R^2 sont relativement faibles, ce qui peut indiquer une moins bonne adéquation entre les données et le modèle dans certains cas. Il est important de noter que plusieurs facteurs tels que la structure des matériaux adsorbants, les interactions entre la caféine et les sites actifs, ainsi que les conditions expérimentales qui peuvent influencer les résultats.

Les constantes k , qui représentent la capacité d'adsorption maximale, étaient également variables, avec des valeurs allant de 0,487 à 0,849 mg/g. Ces constantes reflètent la quantité maximale de caféine que les sites actifs des matériaux adsorbants peuvent retenir.⁽³⁵⁾

Tableau III.2: L'évaluation d'adsorption de la caféine par le charbon actif selon les modèles cinétiques

Expérimentale	Pseudo-Premier Ordre				Pseudo-Deuxieme Ordre			Elovich			Intraparticule		
	q _{esp} mg/g	k ₁ h ⁻¹	q _{theo1} mg/g	R ²	K ₂ g/mg.h	q _{theo2} mg/g	R ²	B g/mg	A mg/g.h	R ²	C mg/g	K _{1d} mg/g.h ^{1/4}	R ²
CA3,20ppm	14,15	-0,001	0,0012	0,975	0,082	0,083	0,996	1,306	1,298	0,954	0,640	0,593	0,801
CA3,40ppm	31,70	-0,001	0,0019	0,988	0,020	0,025	0,889	3,852	3,860	0,957	0,849	0,853	0,982
CA3,60ppm	19,267	-0,004	0,0048	0,99	0,051	0,048	0,90	3,405	3,329	0,937	0,665	0,510	0,633
CA3,80ppm	15,145	-0,002	0,0028	0,98	0,096	0,097	0,984	4,005	3,999	0,951	0,487	0,520	0,896

III.1.1.5 Modèle de Langmuir et Freundlich:

Les modèles cinétiques d'adsorption, tels que le pseudo-premier ordre et le pseudo-deuxième ordre, permettent d'analyser la vitesse et le mécanisme de l'adsorption au fil du temps. En revanche, les modèles d'isothermes d'adsorption, tels que Langmuir et Freundlich, se concentrent sur la relation entre les concentrations et les quantités adsorbées à l'équilibre. Ces deux approches complémentaires fournissent des informations précieuses sur l'équilibre de l'adsorption, en analysant la capacité d'adsorption et les interactions entre le soluté et la surface adsorbante.⁽³⁶⁾

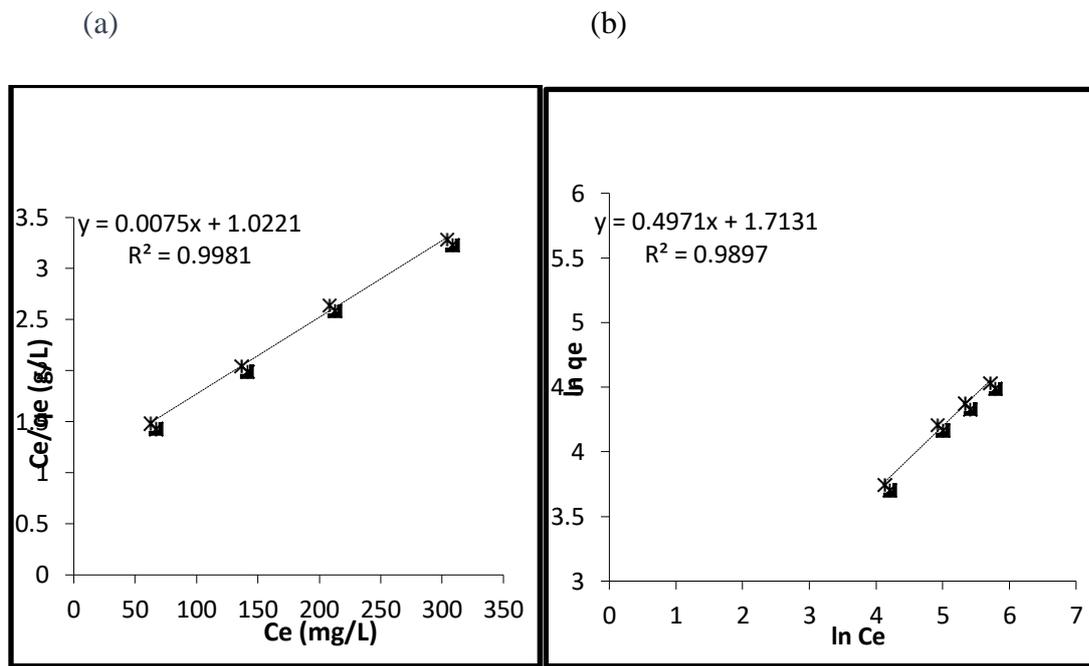


Figure III.6: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par le charbon actif selon l'isotherme de Langmuir (a) et Freundlich (b)

Dans le modèle de Langmuir, nous avons obtenu un R^2 de 0,99, ce qui suggère une excellente corrélation. Par ailleurs, le coefficient k , qui représente la constante d'équilibre est de l'ordre de 0,007, ce qui met en évidence l'affinité entre le charbon actif et la caféine.

En ce qui concerne le modèle de Freundlich, nous avons obtenu un R^2 de 0,98, indiquant une bonne corrélation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle. Le coefficient k_f , qui représente la constante d'adsorption est de 0,497, révélant l'intensité de l'adsorption.

III.2 Noyau d'olive:

Le tableau III.3 et la figure III.2.1 montrent les taux de conversion des résultats d'analyses obtenus par HPLC pour le catalyseur à concentration la plus optimale(AH2) du noyau d'olive ainsi que la quantité adsorbée de la caféine à différentes concentrations.

Tableau III.3:Le taux de différents concentrations de caféine par le noyau d'olive

Matériaux	Concentration de caféine (ppm)	Rendement %	qexp(mg/g)
AH2	20	27,34	6,981
AH2	40	-5,32	-2,130
AH2	60	37,45	21,974
AH2	80	-5,53	-4,413

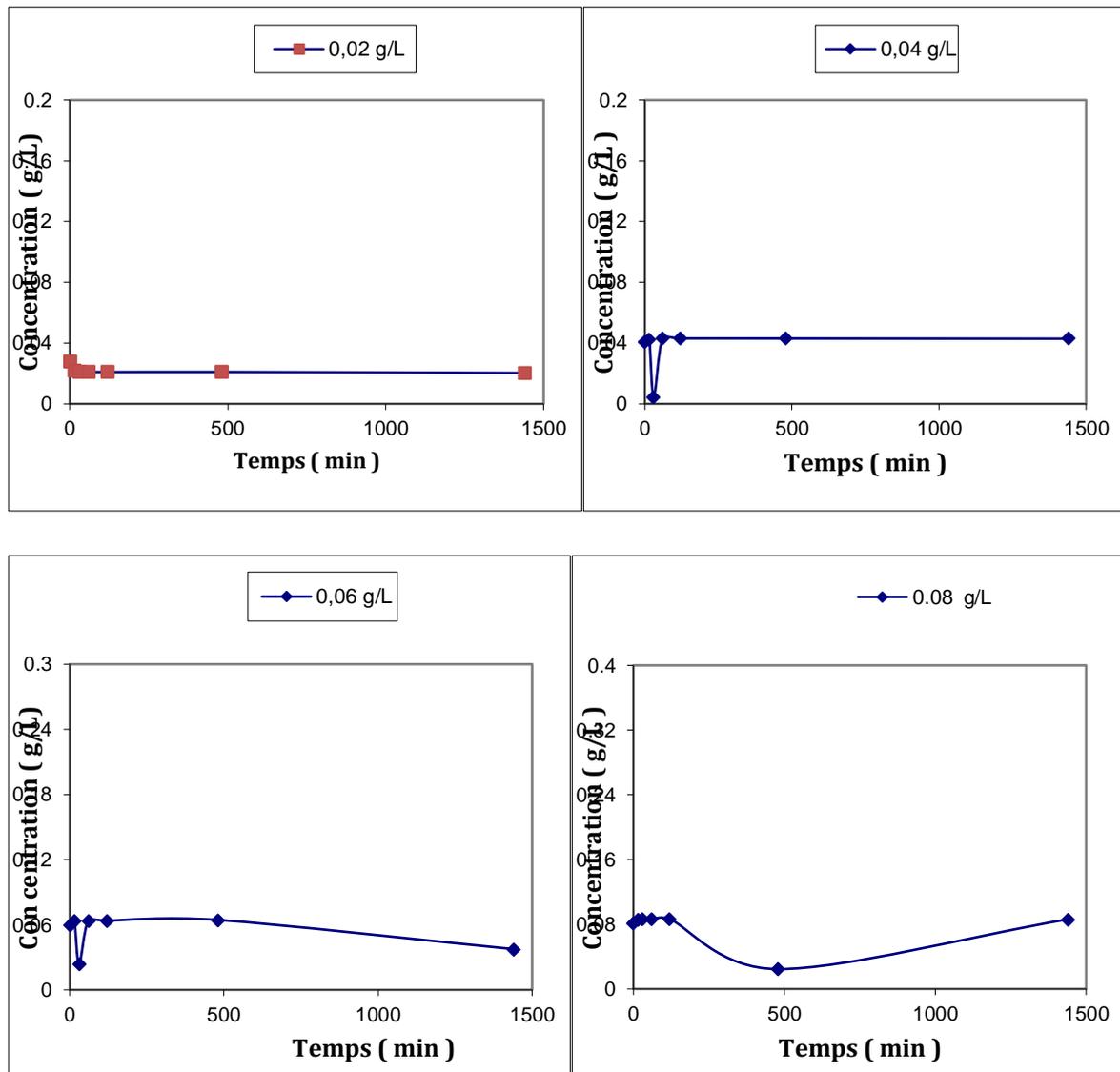


Figure III.7: L'adsorption de la caféine à différentes concentration par le noyau d'olive à 20,40,60,80ppm

III.2.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren):

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est représenté selon l'équation (eq III.1).

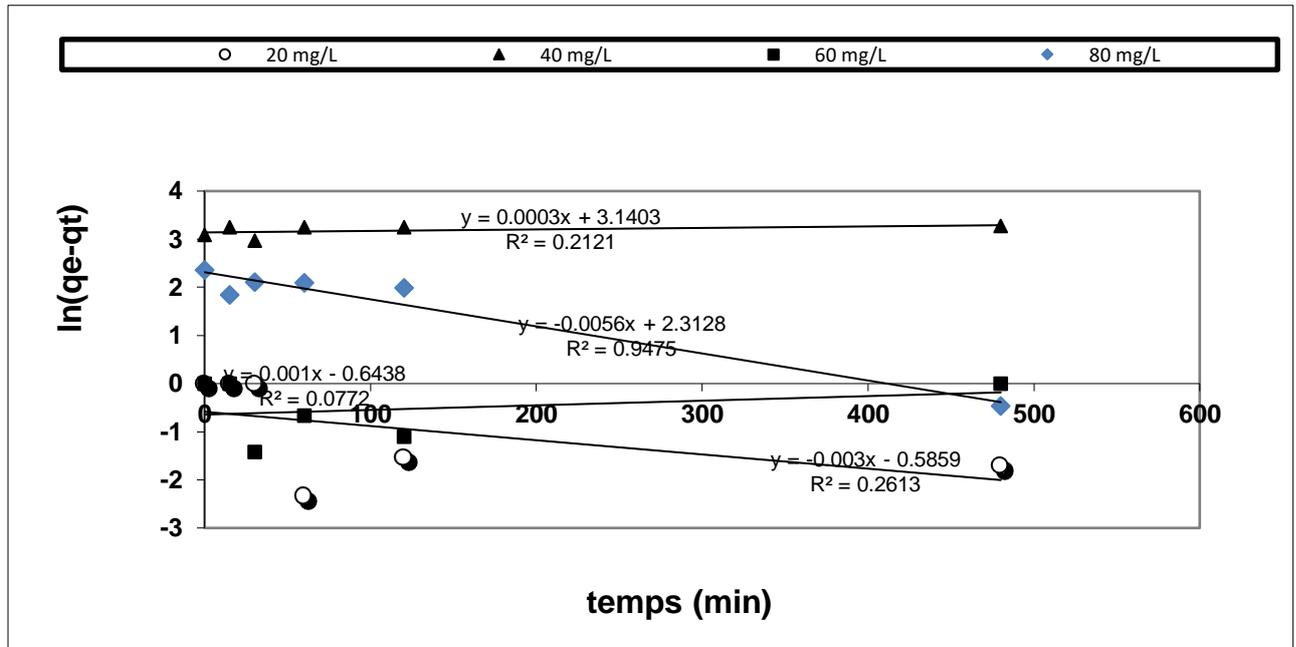


Figure III.8: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon Isotherme de pseudo premier ordre

La cinétique d'adsorption de la caféine par le noyau d'olive a été étudiée en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre. Les résultats obtenus ont montré des coefficients de corrélation (R^2) allant de 0,077 à 0,94 et des constantes de vitesse (k) allant de -0,005 à 0,001 pour différentes concentrations de caféine. Dans notre étude, nous avons obtenu des valeurs de R^2 relativement faibles pour toutes les concentrations de caféine étudiées sachant que le R^2 de 80ppm il est à 0,94. De plus, les constantes de vitesse (k) obtenues étaient généralement proches de zéro, ce qui indique une cinétique d'adsorption lente pour l'adsorption de la caféine par le noyau d'olive.⁽³⁷⁾

III.2.2 Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre:

Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre est représenté selon l'équation (eq III.2).

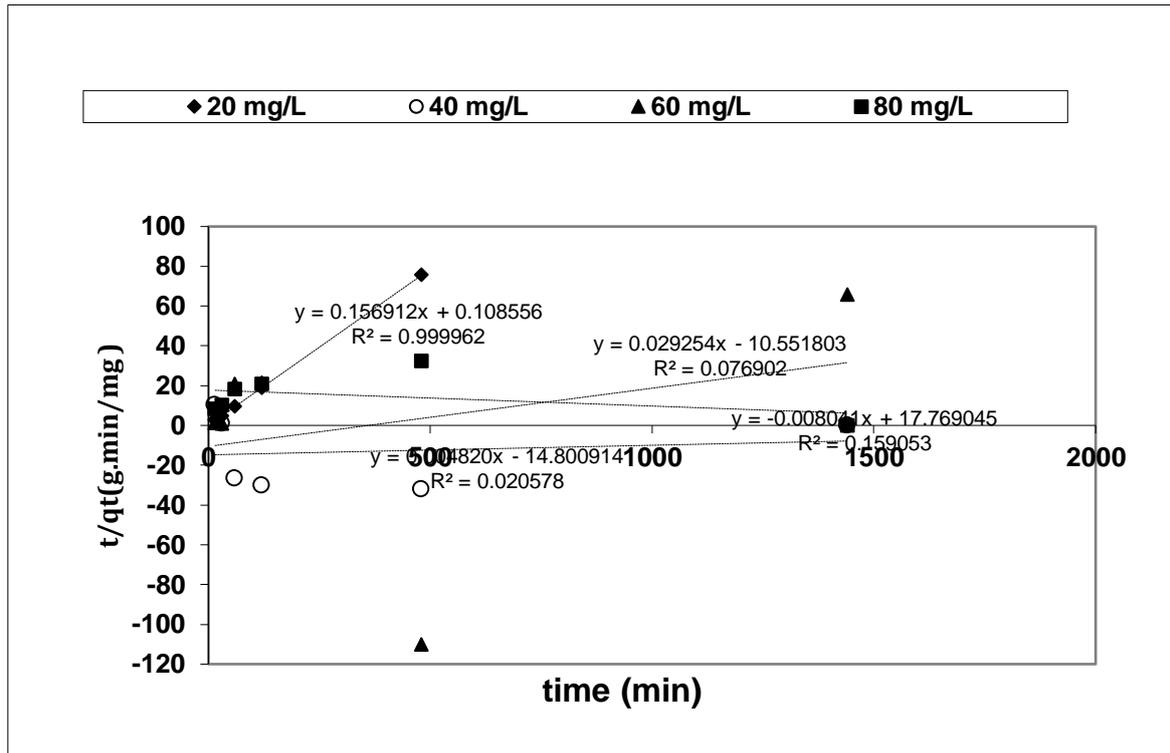


Figure III.9: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon de Isotherme pseudo-deuxième ordre

Les valeurs de R^2 plus élevées, notamment 0,99 pour la concentration de 20 ppm, indiquent une excellente corrélation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle. De plus, les constantes de vitesse (k) obtenues montrent que la cinétique d'adsorption de la caféine par le noyau d'olive varie en fonction de la concentration. Les valeurs positives de k (0,004 à 0,15) indiquent une adsorption relativement rapide de la caféine, tandis que la valeur négative de k (-0,008) suggère une désorption possible du noyau d'olive à une concentration plus élevée de caféine. L'analyse des valeurs de R^2 de 40 à 80ppm révèle une corrélation relativement faible entre les données expérimentales et les prédictions du modèle pour toutes les concentrations testées.⁽³⁸⁾

III.2.3 Le modèle Elovich:

Le modèle Elovich est représenté selon l'équation (eq III.3).

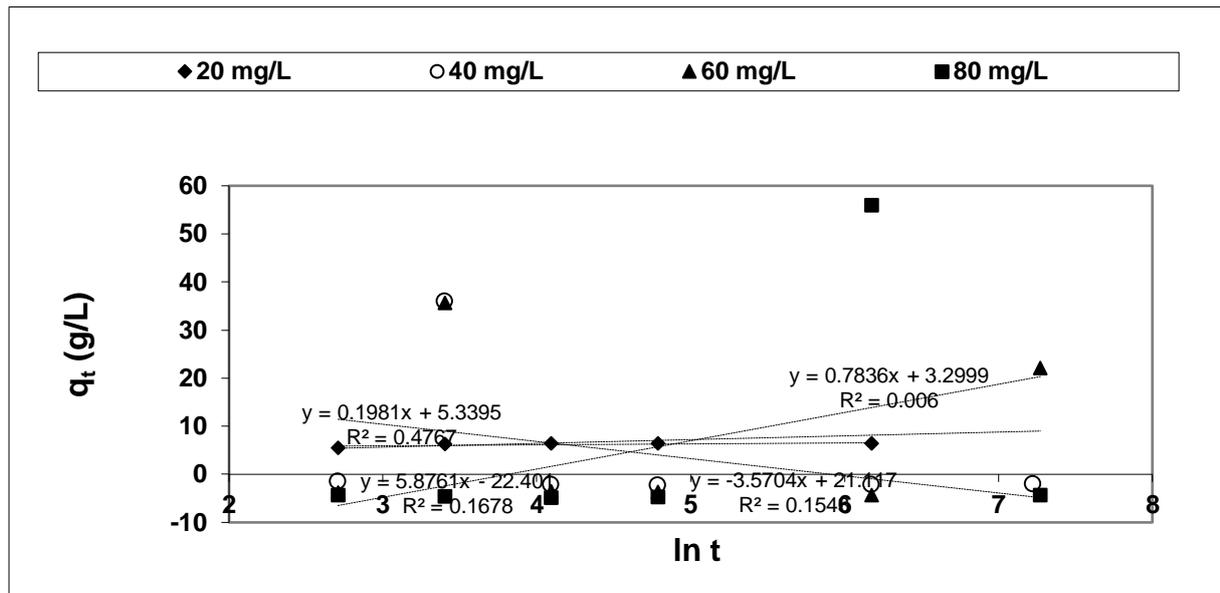


Figure III.10: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon Isotherme d'Elovich

Les résultats obtenus à partir du modèle d'Elovich pour l'adsorption de la caféine par le noyau d'olive montrent des valeurs de coefficient de corrélation (R^2) allant de 0,006 à 0,47 pour différentes concentrations de caféine. Les constantes de vitesse (k) varient de -3,570 à 5,87. L'analyse des valeurs de R^2 révèle une corrélation relativement faible entre les données expérimentales et les prédictions du modèle pour toutes les concentrations testées. Les valeurs élevées de k peuvent indiquer une adsorption plus rapide de la caféine par le noyau d'olive à des concentrations plus élevées, tandis que les valeurs négatives peuvent suggérer des phénomènes de désorption ou d'autres processus complexes.

III.2.4 Le modèle Intraparticule:

Le modèle intraparticule Est représenté selon l'équation (*eq III.4*).

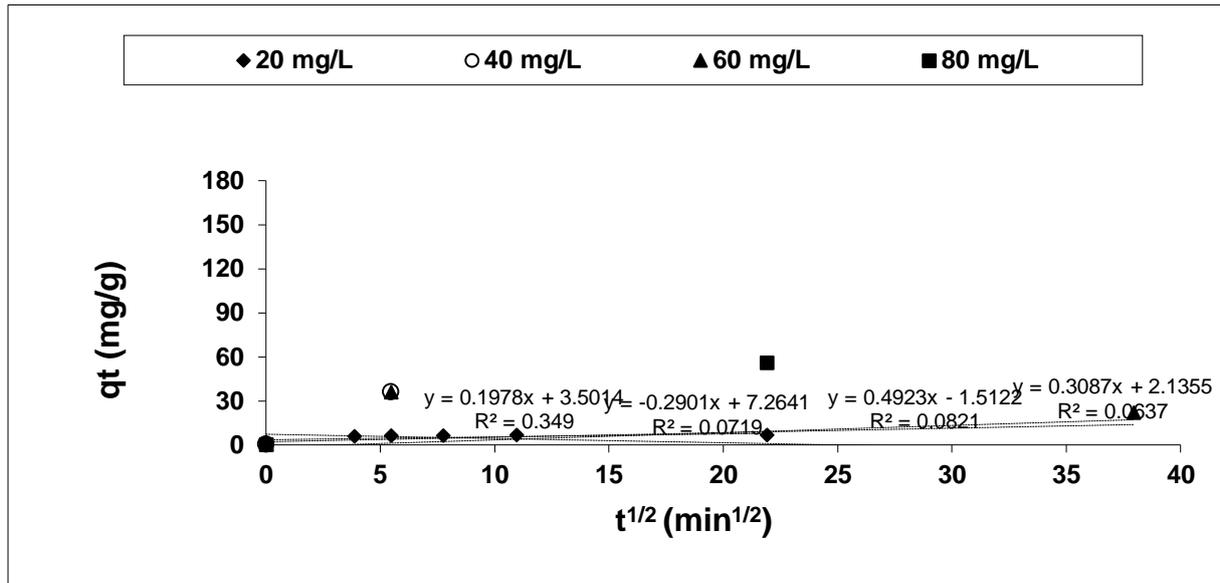


Figure III.11: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon Isotherme intraparticule

L'analyse des données d'adsorption de la caféine par le noyau d'olive en utilisant le modèle intraparticulaire a révélé des valeurs de coefficient de corrélation (R^2) allant de 0,063 à 0,34 pour différentes concentrations de caféine. Les constantes de vitesse (k) varient également, allant de -0,290 à 0,92. Les valeurs de R^2 obtenues indiquent une corrélation modérée à faible entre les données expérimentales et les prédictions du modèle intraparticulaire pour toutes les concentrations de caféine testées. Cela suggère que le modèle intraparticulaire peut ne pas être entièrement approprié pour décrire l'adsorption de la caféine par le noyau d'olive dans cette étude spécifique. Les valeurs de k plus élevées peuvent indiquer une adsorption plus rapide de la caféine par le noyau d'olive à des concentrations plus élevées, tandis que les valeurs négatives de k peuvent suggérer des phénomènes de désorption ou d'autres processus concurrents.⁽³⁹⁾

III.2.5 Le modèle de Langmuir et freundlish:

L'isotherme de Langmuir et freundlish est représentée selon l'équation (eq II.1).et(eq II.2)

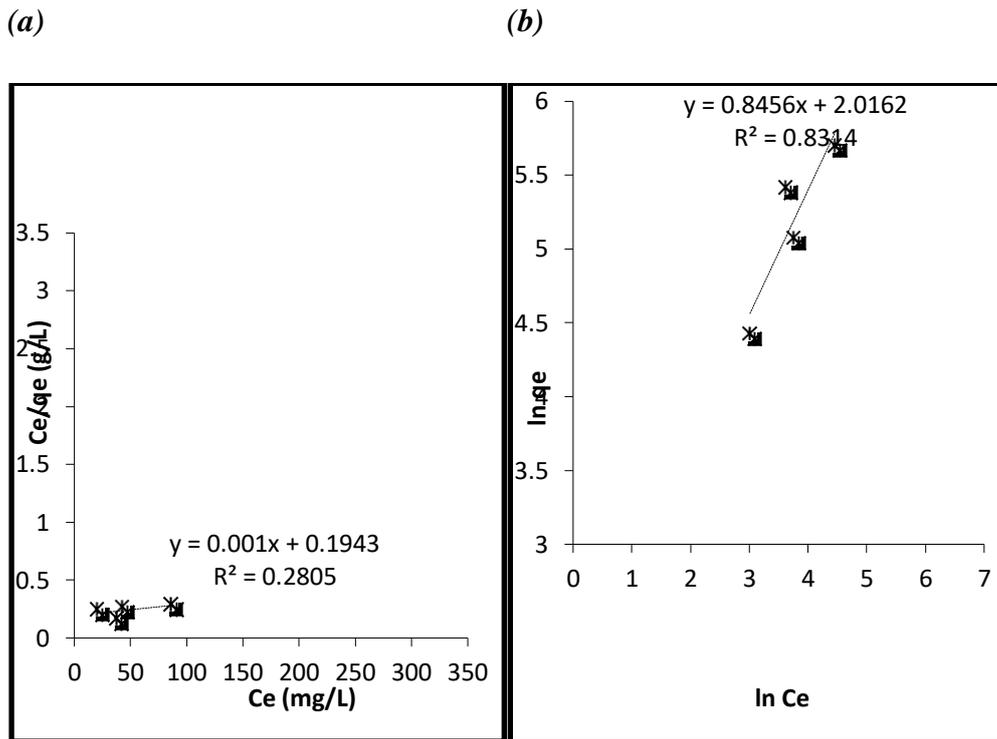


Figure III.12: l'évaluation de l'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon Isotherme de (a) Langmuir et de (b) freundlish

Dans le modèle de Langmuir, nous avons obtenu une constante d'adsorption (k) de 0,011 et un coefficient de corrélation (R²) de 0,28, indiquant une faible adéquation, En revanche, le modèle de Freundlich a montré une meilleure correspondance avec des valeurs de k de 0,84 et des R² de 0,83. Cela suggère que le modèle de Freundlich est plus adapté pour décrire l'adsorption de la caféine par le noyau d'olive.⁽⁴⁰⁾

Tableau III.4: L'évaluation d'adsorption de la caféine par noyau d'olive selon les modeles cinetiques

Expérimentale	Pseudo-premier ordre				Pseudo-deuxième ordre			Elovich			Intraparticule		
	q _{esp} mg/g	k ₁ h ⁻¹	q _{theo1} mg/g	R ²	K ₂ g/mg.h	q _{theo2} mg/g	R ²	B g/mg	A mg/g.h	R ²	Cmg/g	K _{1d} mg/g.h ^{1/2}	R ²
Matériaux													
HA2,20ppm	6,981	-0,003	0,120	0,261	0,159	0,160	0,999	0,198	0,054	0,476	0,197	0,0127	0,349
HA2,40ppm	-2,130	-0,000	0,314	0,212	0,004	0,197	0,020	-3,570	0,079	0,154	0,290	0,045	0,071
HA2,60ppm	21,974	-0,001	0,985	0,077	0,0292	0,148	0,076	0,783	0,012	0,006	0,308	0,001	0,063
HA2,80ppm	-4,413	-0,005	0,049	0,947	0,008	0,209	0,159	5,876	0,058	0,167	0,492	0,005	0,082

Tableau III.5: Constantes de Langmuir et Freundlich et coefficients de corrélation.

Expérimentale Matériels	modèle de Langmuir			modèle de freundlich		
	qmax(mg/g)	k (L.g-1)	R ²	n	Kf mg ^{1-1/n} .g ^{-1.L1}	R ²
CA3	142,857	0,007	0,998	2,012	0,497	0,989
HA2	90,909	0,011	0,280	1,190	0,845	0,831

Conclusion :

Dans le modèle de Langmuir, nous avons obtenu des résultats significatifs pour les deux matériaux.

- Pour le charbon actif, nous avons trouvé un R² de 0,998, indiquant une excellente corrélation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle. Le coefficient de constante d'adsorption (k) a été mesuré à 0,007, ce qui suggère une vitesse d'adsorption relativement rapide. De plus, la capacité d'adsorption maximale (qmax) a été déterminée à 142,857 mg/g, montrant la capacité élevée du charbon actif à adsorber la caféine.

- En revanche, pour le noyau d'olive, les résultats dans le modèle de Langmuir étaient moins favorables. Le R² obtenu était de 0,280, indiquant une moins bonne corrélation par rapport au charbon actif. La constante d'adsorption (k) était mesurée à 0,011 suggérant une vitesse d'adsorption plus lente par rapport au charbon actif. De plus, la capacité d'adsorption maximale (qmax) était déterminée à 90,909 mg/g, montrant une capacité d'adsorption inférieure par rapport au charbon actif.

En ce qui concerne le modèle de Freundlich,

- Le charbon actif a montré un R² de 0,989 indiquant une bonne correspondance entre les données expérimentales et les prédictions du modèle. Le coefficient de constante d'adsorption (k) était mesuré à 0,497 suggérant une adsorption plus favorable. De plus, le paramètre de non-linéarité (n) était estimé à 2,011, indiquant une adsorption favorisée par la surface du charbon actif.

- Pour le noyau d'olive, le modèle de Freundlich a donné un R^2 de 0,831, indiquant également une bonne corrélation avec les données expérimentales. Le coefficient de constante d'adsorption (k) était mesuré à 0,845, montrant une adsorption relativement favorable. Le paramètre de non-linéarité (n) était estimé à 1,190 suggérant une adsorption moins favorisée par rapport au charbon actif.

En résumé, les résultats montrent que le charbon actif présente une meilleure capacité d'adsorption de la caféine par rapport au noyau d'olive, selon les modèles de Langmuir et de Freundlich. Le charbon actif présente des valeurs de R^2 plus élevées, des constantes d'adsorption plus importantes (k) et des capacités d'adsorption maximales (q_{max}) supérieures. Cependant, le noyau d'olive peut également présenter une certaine capacité d'adsorption, bien que moins prononcée que celle du charbon actif. Ces résultats mettent en évidence l'importance du choix du matériau adsorbant dans le processus d'adsorption de la caféine



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le traitement des eaux usées joue un rôle essentiel dans la réduction de la pollution de l'eau et dans la protection de l'environnement. L'adsorption de la caféine par le charbon actif et le noyau d'olive offre des avantages potentiels en termes d'efficacité de traitement, de coût et de durabilité environnementale. Le charbon actif est un matériau poreux à grande surface spécifique, ce qui lui confère une excellente capacité d'adsorption des composés organiques. De plus, le noyau d'olive, un sous-produit de l'industrie de l'huile d'olive, présente également des propriétés adsorbantes intéressantes.

Dans cette étude le charbon actif a présenté une capacité d'adsorption élevée pour la caféine, ce qui confirme son efficacité en tant qu'agent de purification de l'eau. Les données expérimentales ont montré une bonne corrélation entre les concentrations initiales de caféine et les quantités adsorbées par le charbon actif. D'autre part, le noyau d'olive a également montré une certaine capacité d'adsorption pour la caféine, bien que ses performances aient été relativement inférieures à celles du charbon actif.

Les résultats obtenus contribueront à l'amélioration des techniques de traitement des eaux contaminées par la caféine et à la promotion de pratiques plus durables dans le domaine du traitement des eaux usées. Notre étude confirme l'efficacité de l'adsorption de la caféine par le charbon actif, qui peut être considéré comme un matériau prometteur pour le traitement de l'eau contaminée par la caféine. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les conditions d'adsorption et améliorer les performances du noyau d'olive en tant que matériau d'adsorption.

Les Références Bibliographiques

⁽¹⁾ **Labille, J. (2023, June)**. Pollution des eaux de baignade du littoral par les filtres UV issus des crèmes solaires. In *Dix ans de recherches de l'Observatoire Hommes-Milieux Littoral méditerranéen sur le Littoral marseillais*.

⁽²⁾ **Youcef, Leila Ouakouak, Abd El Kader Achour, Samia. (2011)**"Elimination de polluants minéraux et organiques des eaux par adsorption sur une bentonite sodique."

⁽³⁾ **Ghezir, Adel**. Etude de l'adsorption de la caféine par les résidus d'orange. 2015. Thèse de doctorat.

⁽³⁾ **Ghezir, Adel**. Etude de l'adsorption de la caféine par les résidus d'orange. 2015. Thèse de doctorat.

⁽⁴⁾ **Kellou, S., & Boudjada, F. (2009)**. Conformation moléculaire et calcul du potentiel intermoléculaire de la caféine (C₈H₁₀N₄O₂) (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1).

⁽⁵⁾ **Souchu, P., Treguier, C., Bizzozero, L., & Retho, M. (2023)**. Note sur la stratégie de gestion des rejets de stations de traitement des eaux usées: Exemple du Golfe du Morbihan.

⁽⁶⁾ **Comeau, Y., 2013**. Notes de cours CIV8220 : Épuration biologique des eaux usées (5e éd.). Presses internationales Polytechnique: Montréal, QC.

⁽⁷⁾ **Benalia, A., & Derbal, K. (2023)**. *Extraction et valorisation des produits actifs des plantes naturelles en tant que bio coagulants utiles dans l'amélioration de qualité des eaux* (Doctoral dissertation, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés pharmaceutiques).

⁽⁸⁾ **Occorsio, D., Ramella, G., & Themistoclakis, W. (2023)**. Image scaling by de la vallée-poussin filtered interpolation. *Journal of Mathematical Imaging and Vision*, 65(3), 513-541.

⁽⁹⁾ **Bouterraa, M., & Zamouche, R. (2023)**. *Dénitrification biologique des eaux* (Doctoral dissertation, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés pharmaceutiques).

⁽¹⁰⁾ **Lima, K. A., & Junior, L. A. (2023)**. Unveiling the CO₂ Adsorption Capabilities of Biphenylene Network Monolayers through DFT Calculations. *arXiv preprint arXiv:2305.12004*.

⁽¹¹⁾**Yahiaoui N (2012)**. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister en chimie, option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU, pp : 33-45

⁽¹²⁾**Lou, W., Li, J., Sun, W., Hu, Y., Wang, L., Neumann, R. F., ... & Zhang, Y. (2023)**. Screening Hoffman-type metal organic frameworks for efficient C₂H₂/CO₂ separation. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139296..

⁽¹³⁾**Chen, G., Qie, Z., Liu, Z., Pi, X., Alhassawi, H., Li, H., ... & Zhao, G. (2023)**. Physisorption of SO₂ by carbonaceous model adsorbents with tunable hierarchical pore configurations: Experiment and simulation. *Journal of the Energy Institute*, 101333.

⁽¹³⁾**Chen, G., Qie, Z., Liu, Z., Pi, X., Alhassawi, H., Li, H., ... & Zhao, G. (2023)**. Physisorption of SO₂ by carbonaceous model adsorbents with tunable hierarchical pore configurations: Experiment and simulation. *Journal of the Energy Institute*, 101333..

⁽¹⁴⁾**SOUFAL, F. Z. (2023)**. *Etude et caractérisation de l'adsorption d'un colorant par un géomatériau* (Doctoral dissertation)..

⁽¹⁵⁾**Berrached, R.** Etude comparative d'élimination de certains anions en milieu aqueux-Effet de la nature des matériaux adsorbants (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis).

⁽¹⁶⁾**Bekkari, K., & Djaborebbi, Z.** *Élimination des ions de Hg⁺² dans un milieu aqueux par charbon actif préparés à base des plantes des roseaux* (Doctoral dissertation, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA)..

⁽¹⁷⁾**Afolagboye, L. O., Owoyemi, O. O., & Akinola, O. O. (2023)**. Effect of pH condition and different solution on the slake durability of granitic rocks. *Geotechnical and Geological Engineering*, 41(2), 897-906.

⁽¹⁸⁾**Lipka-Bartosik, P., Perarnau-Llobet, M., & Brunner, N. (2023)**. Operational Definition of the Temperature of a Quantum State. *Physical Review Letters*, 130(4), 040401.

⁽¹⁹⁾**SOUFAL, F. Z. (2023)**. *Etude et caractérisation de l'adsorption d'un colorant par un géomatériau* (Doctoral dissertation).

⁽²⁰⁾**Wang, S., Wang, H., Wang, S., Fu, L., & Zhang, L. (2023)**. Novel magnetic covalent organic framework for the selective and effective removal of hazardous metal Pb (II) from solution: Synthesis and adsorption characteristics. *Separation and Purification Technology*, 307, 122783.

⁽²¹⁾**BaLeón, G., Saura, F., Hidalgo, A. M., & Miguel, B. (2021)**. Activated Olive Stones as a Low-Cost and Environmentally Friendly Adsorbent for Removing Cephalosporin C from Aqueous Solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(9), 4489. **nsal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F.**, Active Carbon, Marcel Dekker, New York, 1988.

⁽²³⁾**León, G., Saura, F., Hidalgo, A. M., & Miguel, B. (2021).** Activated Olive Stones as a Low-Cost and Environmentally Friendly Adsorbent for Removing Cephalosporin C from Aqueous Solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(9), 4489.

⁽²⁴⁾ **MANGA, A. M., & SUNGULA, J. K. (2023).** Détermination par la chromatographie liquide à haute performance (CLHP)-détecteur à barrettes de Diode DAD-Spectrométrie de masse (SM) de dix anthocyanes principaux des feuilles pourpres de *Canna indica* Linn (1753). *Afrique SCIENCE*, 22(1), 11-24.

⁽²⁵⁾ **OUCIF KHALED, M. T. (2023).** Techniques d'analyse.

⁽²⁶⁾ **Ouattara, M. N. (2023).** *Analyse des paramètres physico-chimiques des antituberculeux au Laboratoire National de la Santé (LNS)* (Doctoral dissertation, USTTB).

⁽²⁷⁾ **Ouattara, M. N. (2023).** *Analyse des paramètres physico-chimiques des antituberculeux au Laboratoire National de la Santé (LNS)* (Doctoral dissertation, USTTB).

⁽²⁸⁾ **Ouattara, M. N. (2023).** *Analyse des paramètres physico-chimiques des antituberculeux au Laboratoire National de la Santé (LNS)* (Doctoral dissertation, USTTB).

⁽²⁹⁾ **Tran, H. N., Bollinger, J. C., Lima, E. C., & Juang, R. S. (2023).** How to avoid mistakes in treating adsorption isotherm data (liquid and solid phases): Some comments about correctly using Radke-Prausnitz nonlinear model and Langmuir equilibrium constant. *Journal of Environmental Management*, 325, 116475.

⁽³⁰⁾ **Pereira, S. K., Kini, S., Prabhu, B., & Jeppu, G. P. (2023).** A simplified modeling procedure for adsorption at varying pH conditions using the modified Langmuir–Freundlich isotherm. *Applied Water Science*, 13(1), 29.

⁽³¹⁾ **BOUGDAH, N. (2007).** Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite.

⁽³²⁾ **BOUGDAH, N. (2007).** Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite.

⁽³³⁾ **Maiza, H. (2009).** *Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain* (Doctoral dissertation).

⁽³⁴⁾ **Rassaei, F. (2023).** Adsorption Kinetics and Isotherm Modeling of Lead in Calcareous Soils: Insights into Thermodynamics, Desorption, and Soil Properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1-18.

⁽³⁵⁾ **Barkat, D., & Laimech, I. (2022).** Etude Expérimentale de la Rétention d'un Colorant à Usage Pharmaceutique. Application «Rose Bengale»

⁽³⁶⁾ **Tran, H. N., Bollinger, J. C., Lima, E. C., & Juang, R. S. (2023).** How to avoid mistakes in treating adsorption isotherm data (liquid and solid phases): Some comments about correctly using Radke-Prausnitz nonlinear model and Langmuir equilibrium constant. *Journal of Environmental Management*, 325, 116475.

⁽³⁷⁾ **Rabeh, S. M. A. I. L. I.** Synthèse d'un charbon actif à partir des noyaux d'olive. Application à l'élimination du cuivre et du zinc en systèmes individuels et binaires.

⁽³⁸⁾ **Azouaou, N. (2012).** *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux végétaux* (Doctoral dissertation, Alger).

⁽³⁹⁾ **FARSI, C., & CHERIFI, H. (2023).** *Traitement des rejets pharmaceutiques Par couplage adsorption-biosorption* (Doctoral dissertation).

⁽⁴⁰⁾ **Pereira, S. K., Kini, S., Prabhu, B., & Jeppu, G. P. (2023).** A simplified modeling procedure for adsorption at varying pH conditions using the modified Langmuir–Freundlich isotherm. *Applied Water Science*, 13(1), 29.