REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Modélisation et optimisation de l'adsorption de composants pharmaceutiques

Présenté par :

BELHADJ Hannan

Proposé et Dirigé par :

Dr. SARRAI Abdelaziz

2024/2025

Remerciements

Nous louons Allah, Le Tout-Puissant, pour Son soutien et Sa guidance tout au long de l'élaboration de ce modeste travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadrant, Monsieur **Sarrai Abdelaziz**, pour son accompagnement constant, sa disponibilité et la richesse de ses conseils, qui ont grandement contribué à la réalisation de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent également à l'ensemble des enseignants du département de Génie des Procédés, pour la qualité de leur enseignement et leur engagement tout au long de notre formation.

Nous remercions enfin, tout particulièrement, les membres du jury qui ont bien voulu évaluer notre travail.

DEDICACES

À la mémoire de mon cher père, que Dieu ait son âme Tu restes à jamais une source d'inspiration et de force.

À ma chère mère, pour son amour inconditionnel, ses sacrifices silencieux et son soutien sans faille.

À mes frères et sœurs, pour leur affection, leur patience et leur présence réconfortante.

À mes amis et à tous ceux que j’aime, pour leur encouragement, leurs mots bienveillants et leur foi en moi.

Je vous dédie ce travail avec tout mon amour, ma reconnaissance et mon respect

SOMMAIRE

Introduction générale ……..…...1

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction… 3

I.1 La pollution de l'eau 3

I.1.1 Définition de la pollution de l'eau.....3

I.1.2 Types de pollution de l'eau 4

I.1.2.1 Pollution chimique..... 4

I.1.2.2 Pollution microbiologique…….....4

I.1.2.3 Pollution physique…….....4

I.1.3 les principale sorce de la pollution de l'eau…….....4

I.1.3.1 Les phénomènes naturels……..…….....4

I.1.3.2 Pollution d'origine domestique ……..…...4

I.1.3. 3 Pollution urbaine……...5

I.1.3.4 Pollution d'origine agricole……....5

I.1.3 .5 Pollution industrielle …….....6

I.1.4 les consequence de la pollution de l'eau…….....6

I.1.4.1 Dégradation des écosystèmes aquatiques……...6

I.1.4.2 Risques pour la santé humaine……..…...…...7

I.1.4. 3 Conséquences économiques……...……...7

I.2 Les colorants…….....7

I.2.1 Définition de colorant……..……..…..7

I.2.2 Classification des colorants…….……....8

I.2.2.1 Classification chimique ……..…...……...8

I.2.2.2 Classification tinctoriale…….....10

I.2.3 Méthyl orange 10

I.2.3.1 Toxicité du méthyl orange……..……...11

I.3 Les méthodes des traitememt des eaux 12
I.3.1 Traitememt chimique…….....12
I.3.2 Traitememt physique…….....12
I.3.3 Traitememt biologique……..…13
I.3.4 Traitememt par adsorption……..…..13
I.3.4.1 Les avantages de l'adsorption par rapport aux autres méthodes……....14
I.4 Phénomène d'adsorption……..15
I.4.1 Généralités sur l'adsorption 15
I.4.2 Définition et principe de l'adsorption……...15
I.4.3 Les types d'adsorption…….....16
I.4.3.1 Adsorption physique…….....…...16
I.4.3.2 Adsorption chimique…….....17
I.4.4 Les facteurs influençant l'adsorption……..……..…....19
I .4.4.1 Surface spécifique……....19
I .4.4.2 Température…….....19
I.4.4.3 Le pH……...19
I.4.4.4 La concentration…….....20
I.4.4.5 La vitesse d'adsorption…….....20
I.4.4.6 La nature de l'adsorbant…….....20
I.4.4.7 La nature de l'adsorbat……...…....20
I.4.4.8 La densité……..20
I.4.5 Les application de l' adsorption…….....20
I.4.6 les type de adsorbant…….....22
I.5 Cinétique d'adsorption……..23
I.6 Les modèles cinétiques d'adsorption…….24
I.6.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)……...24
I.6.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre…….....24
I.7 Description du mécanisme d'adsorption…….....25
I.8. Isothermes d'adsorption……26
I.8.1 Classification des isothermes d'adsorption 27
I.8.2 Modèles des isothermes d'adsorption…….…..29

I.8.2.1Modèle de Langmuir……..29
I.8.2.2 Modèle de Freundlich……...30
I.9 Le marc de café comme adsorbant naturel……....32
I.9.1 Définition de marc de café……...32
I.9.2 Les compositions et les proprietes du marc de café……..….33
I.9.2 .1 Propriétés physiques du marc de café ……....33
I.9.2 .2 Les compositions chimiques du marc de café…….....33
I.9.3 Domaines d'utilisations du marc de café…….....35
I.9.4 Les Activation chimique et physique du marc de café……..….36
I.10 Conclusion……..….37

Chapitre II : Matériels et les méthodes

II.1 Introduction.....39

II.2. Matériel et méthode…….39

II.2.1 Réactifs et produits utilisés……...39

II.2.2 Petit matériel…….39

II.2.3 Verrerie de laboratoire……...39

II.2.4 Appareillage……...40

II.3 La spectroscopie UV- visible…….....42

II.3.1 Loi de Beer-Lambert……...42

II.4 La spectroscopie infrarouge (IR)…….....43

II.5 L'adsorbats et l'adsorbant …….…….....44

II.5.1 L'adsorbats……..44

II.5.2 Adsorbant……...45

II.6 Procède de fabrication du charbon actif…….....45

II.6.1 Carbonisation……..46

II.6.2 Activation …….....47

II.6.2.1 L'activation chimique…….47

II.7 Préparation de solution mère le méthyl orange……...…..49

II.8 Effets de certain paramètre sur l'adsorption des colorants……...50

II.9 La condition optimale déterminée par les valeurs testées en laboratoire……...…..52

II.10 L'expérience du cycle du carbone actif……..52

II.11 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption……...…..53

II.12 Détermination de Ph pzc……....55

II.13 Optimisation des paramètres de l'adsorption…….55

II.13.1 Calcul de la quantité adsorbée…….55

II.13.2 Calcul Le rendement d'élimination de MO…… 56
II.14 Etalonnage de solution MO……56
II.15 Modélisation et optimisation…….57

Chapitre III : Résultats et discussion

III Introduction…..58
III.1 Traitement de méthyl orange par adsorption……..58
III.1.1 Courbe d'étalonnage ……58
III.1.2 Caractérisation de l'adsorbant……..59
III.1.3 Méthode des Surfaces de Réponses (MSR)……..61
III.1.3.1 Analyse des résidus……....65
III.1.3.2 Surface de réponse et courbe de niveau……67
III.1.3.3 .a Effet combiné du pH et de la concentration initiale d'adsorbant……67
III.1.3.3.b Effet combiné du pH et de la concentration initiale de polluant (MO)……..68
III.1.3.3.c Effet combiné de la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale de MO……...69
III.1.3.4 Condition optimale de l'adsorption de MO……...70
III.1.4 Etude thermodynamique……...71
III.1.5 Etudes cinétiques et mécanismes d'adsorption…….72
III.1.5.1 Modèle du pseudo-premier ordre de Lagergreen (1er ordre)……..73
III.1.5.2 Modèle du pseudo-second ordre: modèle de Ho et Mckay……74
III.1.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire (modèle de Wiber et Moris)……..75
III.1.6 Isothermes d'adsorption…….77
III.1.6.1 Isotherme de Langmuir…….. 78
III.1.6.2 Isotherme de Freundlich…….79
III.2 Conclusion……81

NOMENCLATURE

C_e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)
C_0	Concentration initiale du soluté adsorbat ($mg.L^{-1}$)
$\Delta G°$	Variation de l'énergie libre ($kJ.mol^{-1}$)
$\Delta H°$	Variation de l'enthalpie ($kJ.mol^{-1}$)
$\Delta S°$	Variation de l'entropie ($kJ.mol^{-1}$)
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
k_{diff}	Constante de vitesse de diffusion
k_f	Constante de Freundlich
K	Constante de vitesse (min^{-1})
K_D	Constante de distribution
m	Masse de l'adsorbant (g)
MSR	Méthode des Surfaces de Réponses
P	Population
q_e	Quantité du polluant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en ($mg.g^{-1}$)
q_{max}	Quantité d'adsorption maximale ($mg.g^{-1}$)
q_{abs}	Quantité absorbé
q_t	capacité d'adsorption au temps
R	Constante des gaz parfaits ($8.314\ J.mol^{-1}K^{-1}$)
R_L	Facteur de séparation
R^2	Coefficient de corrélation

t	Temps (min)
T	Température (K);
MO	méthyle d'orange
UV	Ultra-Violet
V	Volume de la solution (L)
Xi	variable indépendante codifiée
Y	Taux d'adsorption
Z	Epaisseur de la couche limite

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 :la pollution de l'eau industriel……..... 3

Figure I.2 : La dégradation des milieux aquatiques par les activité

……...7

Figure I.3 : Structure de colorant azoïque ……....8

Figure I.4 :Structure de colorant triphénylméthane …….....9

Figure I.5 : Structure de base des colorants nitrés et nitrosés…….9

Figure I. 6: Méthyl orange en poudre…….....11

Figure I. 7: La structure de méthyle orange……..11

Figure I.8 : Principe du phénomène de l'adsorption……..... 16

Figure I.9: Schéma de l'adsorption physique…….....17

Figure I.10: Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique……..... 18

Figure I.11: Mécanisme d'adsorption d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux……..... 26

Figure I.12: Allures des isothermes d'adsorption selon Giles
….....28

Figure I.13: Modèle d'adsorption en monocouche……..…….... 31

Figure I.14: Modèle d'adsorption en multicouches.....32

Figure I.15 : le marc de café..……. …32

Figure I.16 : Stucture des acides chlorogéniques (CGA)… ……34

Figure I.17 : Schéma des domaines d'utilisations du marc de café……35

Chapitre II

FigureII.1 : Spectrophotomètre UV-VISIBLE…..……..... 42

FigureII.2 : La spectroscopie infrarouge (IR)…… …….. 44

Figure II. 3 :Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange et sa structure chimique……..... 44

FigureII.4: séchage le marc de café ……..…….…...45

Figur II.5 : Le four de carbonisation…….…. 46

FigurII.7 : l'activation chimique de marc de café…….....48

FigurII.8 : filtration de marc de café activé……... 49

Figur II.9 : le charbon active préparer par le marc de café…….…... 49

FigureII.10 : solution mére de MO……..... 50

FigureII.11: un solution de NaOH et HCl pour stabliser le ph.. ……..….. 51

FigureII.12 : Contrôle de la température……... 54

FigureII.13 : filtration de MO a différentes températures…… 54

FigureII.14 : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible ……....57

Chapitre III

Figure III. 1 Courbe d'étalonnage de MO…… 59

Figure III.2 Les spectres infrarouges de marc de café…….. 59

Figure III. 3 Comparaison entre les prédictions du modèle et les réponses expérimentales……. ……..65

Figure III. 4 Diagramme des résidus……..... 65

Figure III. 5 Diagramme de Pareto…….……... 66

Figure III. 6 Illustration de l'effet interaction du pH et de la dose d'adsorbant sur le taux l'adsorption de la MO……..... 68

Figure III. 7 Illustration de l'effet interaction du pH et de la concentration initial sur le taux l'adsorption de MO……... 69

Figure III. 8 Illustration de l'effet interaction de la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale de MO…….. …..70

Figure III.10 ln KD en fonction de 1/T utilisé pour la détermination des paramètres Thérmodynamiques…….……. 71

Figure III.11 la quantité d'adsorption on fonction de temp……..….. 73

Figure III.12 ln (qe-qt) en fonction de t……..… 74

Figure III.13 t/qt en fonction de t …….75

Figure III.14 qt en fonction de 1/t……..... 75

Figure III. 15 Isotherme d'adsorption de MO sur le marc e café
…….....77

Figure III. 16 Isotherme de Langmuir linéarisé pour l'adsorption de MO par le marc de café
……78

Figure III. 17 Isotherme de Freundlich linéarisé pour l'adsorption de MO sur le marc de café
…….79

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ……18
Tableau I.2 : Formes linéaires du modèle de Langmuir…….30
Tableau I.3 : Les principaux composés du marc de café ……..33

Chapitre II

Tableau II.1 : Matériels utilisés……..40
Tableau II.2 : rassemble tous les expériences fait dans laboratoire ……..51

Chapitre III

Tableau III. 1 : Gamme expérimentale et les niveaux de variables indépendants pour la dégradation de la MO…….62
Tableau III. 2 : Plan d'expérience de l'adsorption de MO par le marc de café …….64
Tableau III. 3 :.Les résultats observés et prédits pour adsorbé le MO …… .64
Tableau III. 4 :Paramètres thermodynamiques……...71

Résumé

Ce travail vise à valoriser le marc de café comme adsorbant naturel pour l'élimination du méthyl orange des eaux usées. Des analyses FTIR et la détermination du pHpzc ont permis de caractériser la surface de l'adsorbant.

L'optimisation du procédé a été réalisée via un plan Box-Behnken avec le logiciel Moode 6, aboutissant à des conditions optimales : 0,73 g d'adsorbant, pH = 3 et 20 mg/L de colorant. La concentration de l'adsorbant s'est révélée être le facteur le plus influent.

Les résultats indiquent une chimisorption exothermique sur une surface hétérogène, avec une adsorption multicouche suivant le modèle de Freundlich.

Le marc de café s'est ainsi montré efficace, économique et écologique pour le traitement des effluents colorés.

Mots clé : marc de café ; orange de méthyle ; Adsorption;Mood6 ; Box-Behnken.

ABSTRACT

This work aims to valorize spent coffee grounds as a natural adsorbent for removing methyl orange from wastewater. FTIR analysis and pHpzc determination were used to characterize the adsorbent's surface.

Process optimization was carried out using a Box-Behnken design with Moode 6 software, resulting in optimal conditions: 0.73 g of adsorbent, pH = 3, and 20 mg/L of dye. The adsorbent dose was found to be the most influential factor.

The results revealed an exothermic chemisorption on a heterogeneous surface, with multilayer adsorption following the Freundlich model.

Spent coffee grounds proved to be an effective, economical, and eco-friendly solution for treating dye-containing effluents.

Keywords: coffee grounds; methyl orange; adsorption; Mood6;Box-Behnken

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تثمين تفل القهوة المستهلك كمادة ماصة طبيعية لإزالة صبغة البرتقال الميثيلي من مياه الصرف الصناعي.تم استخدام تحليل FTIR ,لتوصيف سطح المادة الماصة وتحديد نقطة الشحنة الصفرية 5.5= (pHpzc) .

تم إجراء تحسين لعملية الإزالة باستخدام تصميم بوكس-بنكن و برنامج moode 6 مما ادى الى التوصل الى الظروف المثلى :0.73 غرام من الممتز pH=3 وتركيز الصبغة 20ملغ /لتر وقد تبين ان تأثير الممتز هوا العامل الاكثر تأثير.

تشير النتائج إلى حدوث امتزاز كيميائي طارد للحرارة على سطح غير متجانس، مع امتزاز متعدد الطبقات يتبع نموذج فراندليش .

وبالتالي، أثبت تفل القهوة فعاليته وكفاءته الاقتصادية والبيئية في معالجة المياه الملوثة بالأصباغ .

كلمات المفاتيح:تفل القهوة،البرتقال الميثيلي ،الامتصاص، فراندليش .

Introduction générale

L'eau est une ressource vitale, au cœur des enjeux sanitaires, économiques et environnementaux actuels. Toutefois, la croissance démographique, l'industrialisation massive et les activités anthropiques ont considérablement détérioré la qualité des ressources hydriques, rendant le traitement des eaux usées indispensable.

Dans ce cadre, le génie chimique offre des solutions innovantes et durables pour répondre à ces défis, notamment à travers le développement de procédés de traitement efficaces. Parmi ces procédés, l'adsorption se distingue par sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité pour éliminer une large gamme de polluants, et son faible coût, surtout lorsqu'elle est couplée à l'utilisation de matériaux adsorbants issus de déchets organiques. **[1]**

Dans une optique de valorisation des déchets et de développement durable, notre travail s'intéresse à l'utilisation du marc de café comme matériau adsorbant pour le traitement des eaux polluées. Ce sous-produit organique, largement disponible, représente une alternative écologique et économique aux adsorbants classiques.

Afin d'optimiser les performances de ce procédé, nous avons recours à une méthode rigoureuse de planification expérimentale, à savoir le plan d'expériences. Cette approche permet de mieux comprendre l'influence des différents paramètres opératoires (pH, concentration, temps de contact, etc.) et d'identifier les conditions optimales de fonctionnement.

L'adsorption est une méthode physique de traitement des eaux qui repose sur la capacité de certains matériaux solides (appelés adsorbants) à fixer des substances dissoutes (appelées adsorbats) à leur surface.(par exemple issu du traitement de marc de café , un déchet végétale très abondant en Algérie) **[2]**.

Ce travail s'organise principalement autour de trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une vue d'ensemble sur l'eau, aux enjeux liés à sa pollution, ainsi qu'à la présentation des principales méthodes employées pour le traitement des eaux usées.

Le deuxième chapitre présente le choix du polluant modèle et du matériau précurseur, la méthode d'activation de l'adsorbant, les modes opératoires adoptés, les techniques de caractérisation utilisées, les réactifs employés, les protocoles expérimentaux appliqués, ainsi que la méthodologie du plan d'expérience.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du traitement du Méthyle Orange par adsorption sur du marc de café déshydraté. Une étude d'optimisation a été réalisée à l'aide d'un plan de Box-Behnken**[3]**. Des analyses thermodynamiques, cinétiques ainsi que l'établissement des isothermes d'adsorption ont également été menés afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption.

Référence bibliographique

[1] Mariana, M., Mahidin, M., Mulana, F., & Aman, F. (2018). Utilization of Activated Carbon Prepared from Aceh Coffee Grounds as Bio-sorbent for Treatment of Fertilizer Industrial Waste Water. Materials Science and Engineering, 358.

[2] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters, 17(1), 145–155. https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9

[3] Montgomery, D. C. (2017). Design and Analysis of Experiments (9th Edition). Wiley.

CHAPITRE I :

Étude bibliographique

I INTRODUCTION

I.1 La pollution de l'eau

L'eau est une ressource essentielle à la vie sur Terre. Cependant, avec l'industrialisation, l'urbanisation et l'agriculture intensive, la pollution de l'eau est devenue un problème environnemental majeur. Cette contamination est causée par les déchets industriels, les produits chimiques agricoles, les eaux usées domestiques et d'autres substances nocives qui se retrouvent dans les rivières, les lacs et les océans. La pollution de l'eau a des conséquences graves sur la santé humaine, la biodiversité et l'équilibre des écosystèmes aquatiques. Il est donc crucial d'adopter des mesures pour préserver cette ressource précieuse et assurer un avenir durable pour les générations futures.

I.1.1 Définition de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son

utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Donc on dit qu'une eau est polluée, lorsque sa composition ou son état est directement ou indirectement modifié par l'action de l'homme. La pollution de l'eau a pour origines principales : l'activité humaine, les industries,l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [1].



Figure I.1 :la pollution de l'eau industriel[2].

I.1.2 Types de pollution de l'eau

I.1.2 .1 Pollution chimique

Cette forme de pollution est due à la présence de substances chimiques dans l'eau, notamment

Nitrates et phosphates : Provenant des engrais agricoles, ils peuvent entraîner l'eutrophisation, un phénomène qui cause la prolifération d'algues nuisibles .

Métaux lourds : Comme le mercure, le plomb et le cadmium, souvent issus d'activités industrielles ou agricoles [5].

Produits phytosanitaires : Pesticides et herbicides utilisés en agriculture qui contaminent les eaux de surface et souterraines [3].

I.1.2 .2 Pollution microbiologique

Elle résulte de la présence de micro-organismes pathogènes dans l'eau, souvent liés à des rejets d'eaux usées non traitées. Cette pollution peut causer des maladies hydriques chez les humains et les animaux [4].

I.1.2 .3 Pollution physique

Ce type inclut la présence de particules solides dans l'eau, telles que : Sédiments :

Sable, limon et argile entraînés par les pluies.

Matières flottantes : Débris plastiques ou autres déchets visibles à la surface [5].

I.1.3 les principale sorce de la pollution de l'eau

En raison du cycle de l'eau, les écosystèmes aquatiques peuvent être contaminés par des pollutions accidentelles ou chroniques. Selon l'origine des substances polluantes, on peut distinguer :

I.1.3. 1 Les phénomènes naturels :

Certains phénomènes naturels peuvent également être à l'origine de la pollution des eaux. Ils sont liés aux éruptions volcaniques (sulfures, acides, poussières), aux épanchements sous-marins d'hydrocarbures, au contact avec des filons ou des gisements d'éléments toxiques (mercure, arsenic, éléments radioactifs) et à la présence de sources thermo-minérales [6].

I.1.3.2 Pollution d'origine domestique :

Les rejets directs des eaux usées « domestique » dans le milieu naturel perturbent l'équilibre aquatique en transformant les rivières en égouts à ciel ouvert. Cette pollution peut aller jusqu'à la disparition de toute vie. [7]

. Elle est caractérisée par :

- La présence des germes fécaux.

- Des sels minéraux (azote, potassium et phosphore).

- Les détergents.

- Des forts teneurs en matière organique.[8]

I.1.3. 3 Pollution urbaine :

En milieu urbain les sources de pollution sont facilement identifiable.[9]. ce sont essentiellement les eaux pluviales, les résidus de traitement de la pollution

domestique, ainsi que les résidus de traitement des ordures managers. Elle est

caractérisée par :

- Une teneur importante de matières minérales en suspension (sables, gravier, poussières).

- La présence de nombreux détritus solide.

- Des fortes concentrations en toxiques et hydrocarbures provenant essentielles de lessivage des parkings, résidus d'échappement des véhicules, résidus de corrosion des équipements métalliques. [6]

I.1.3. 4 Pollution d'origine agricole :

L'agriculture et l'aquaculture sont les deux secteurs qui contribuent le plus à la

pollution des eaux. Elles sont responsables des rejets de nombreux polluants dans les eaux de surfaces et souterraines. Ces contaminants comprenant à la fois des sédiments provenant de l'érosion de terres agricoles, des rejets de la matière organique (des boues), d'engrais chimiques (nitrates et phosphates), des pesticides, des bactéries proviennent des fumiers et purins d'élevage et des métaux. [10], [9], [6]

Ces produits sont rarement rejetés directement dans les eaux de surfaces, mais leurs épandages en excès pour des raisons agriculture intensive entrainent leur lessivage par les eaux de pluie et une pollution diffuse des cours d'eau et des eaux souterraines. [11], [12]

I.1.3 .5 Pollution industrielle :

Un grand nombre d'opérations industrielles et manufacturières diverses rejets des agents polluants directement ou indirectement dans les sources d'eau environnements. [13]

Ces polluants sont caractérisés par une grande diversité, suivant l'utilisation de

l'eau dans le processus de refroidissement, lavage, extraction, mise en solution…etc., et l'activité des usines (chimie de traitement de surface, agro- alimentaire…etc.).

On peut retrouver dans l'eau qui est un bon solvant, tout les sous produits possible d'activité humaine :

- Matière organique et graisse (industrie agro-alimentaire, abattoir).

- Hydrocarbures (raffineries).

- Acides, bases, produits chimique divers (industries chimique et pharmaceutique).

- Eau chaude des centrales thermiques.

-Métiers radioactive (centrales nucléaires, centre de recherche hôpitaux).

- Métaux lourds (traitement de la surface, métallurgie). [9], [6].

Ils peuvent avoir un effet toxique sur les organismes vivants et nuire le pouvoir

d'autoépuration, de l'eau ou causer l'accumulation de certains éléments dans la chaine alimentaire (métaux, substances, radioactives) [9].

I.1.4 les consequence de la pollution de l'eau

I.1.4.1. Dégradation des écosystèmes aquatiques

La pollution de l'eau entraîne une diminution de la qualité des habitats aquatiques, affectant la vie animale et végétale. Des substances toxiques, telles

que les métaux lourds et les produits chimiques, perturbent les écosystèmes, entraînant la mort d'espèces et la perte de biodiversité [14], [15].

L'eutrophisation, causée par un excès de nutriments (nitrates et phosphates), provoque une prolifération d'algues nuisibles qui asphyxient les milieux aquatiques en consommant l'oxygène dissous [3].



Figure I.2 : La dégradation des milieux aquatiques par les activités estivales[17].

I.1.4.2 Risques pour la santé humaine

La contamination des ressources en eau par des polluants chimiques et microbiologiques pose des risques significatifs pour la santé publique. Les nitrates, par exemple, peuvent provoquer des maladies graves, notamment chez les nourrissons [16].

Les résidus de médicaments et d'autres contaminants s'accumulent dans les organismes vivants, entraînant des dysfonctionnements physiologiques et des pathologies chroniques [3] [14] .

I.1.4 .3 Conséquences Économiques

La pollution de l'eau engendre des coûts économiques élevés liés à la dépollution, à la perte de biodiversité et à la dégradation des services écosystémiques essentiels. Les communautés qui dépendent de la pêche ou du tourisme aquatique sont particulièrement touchées. [15] [14]

I.2 Les colorants

I.2.1 Définition de colorant

Les colorants sont des substances largement utilisées pour apporter de la couleur à divers produits, notamment dans les industries textiles, alimentaires, cosmétiques et artistiques. Ils se divisent principalement en deux grandes catégories : naturels (d'origine végétale, animale ou minérale) et synthétiques (issus de la chimie industrielle) [18]

I.2.2 Classification des colorants

I.2.2.1 Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

A.Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. [20]

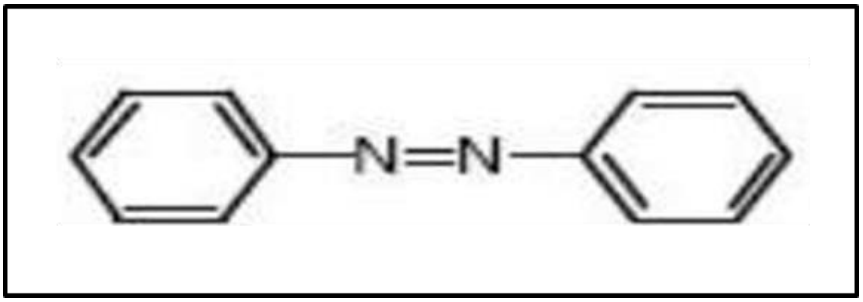


Figure I.3 : Structure de colorant azoïque.

B.Les colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques

colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur : biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille. [19]

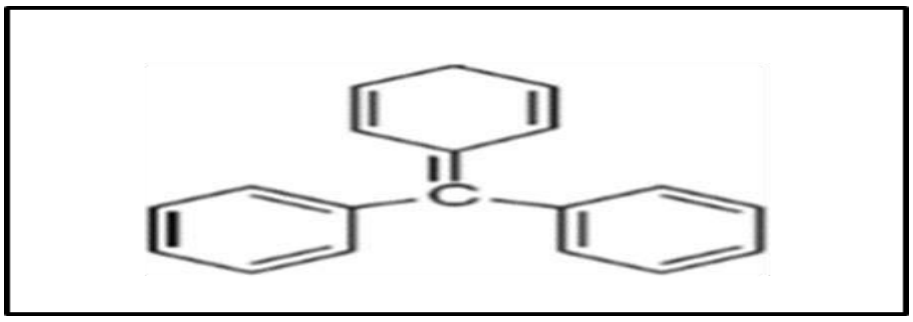


Figure I.4 :Structure de colorant triphénylméthane

C.Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO2) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [22]

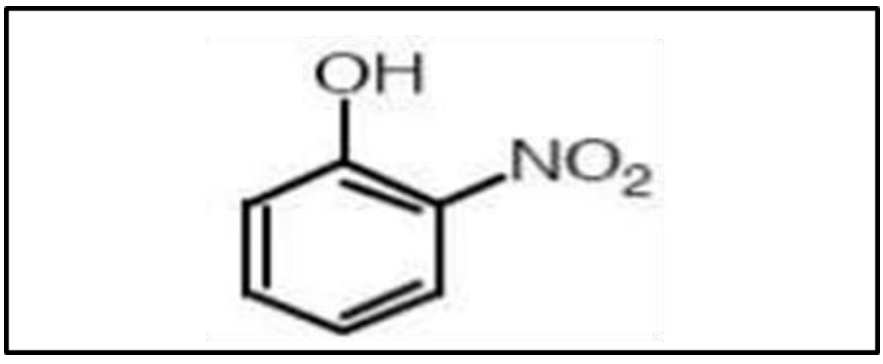


Figure I.5 : Structure de base des colorants nitrés et nitrosés

I.2.2.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles et sur la nature de fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes[21].

A.Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide telles que les fibres synthétiques acryliques. La plupart des colorants basiques sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques[21].

B.Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides. Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides[21].

I.2.3 Méthyl orange

Le colorant étudié dans ce travail est l'hélianthine, également appelée Méthyl Orange (MO), Orange III ou orange méthyl. C'est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer les milieux acides (devenir rose) ou basiques (devenir jaune - orange) (Figure I.6).

Par conséquent, il est utilisé pour la détermination acido-basique. Le méthylorange (MO), l'un des acides aminés bien connus, a été largement utilisé dans les industries et laboratoires du papier, de l'imprimerie, du textile et de la pharmacie. Les colorants anioniques méthyl orange appartiennent au groupe des colorants azoïques. Le groupe de colorant azoïque contient de l'azote dans la

molécule et il existe un groupe azoïque (N = N) sur le MO, qui est extrêmement faible. La biodégradabilité en fait un axe de la science environnementale [23].



Figure I. 6: Méthyl orange en poudre.

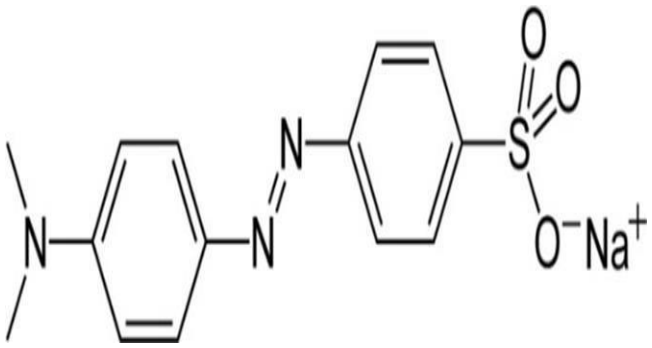


Figure I. 7: La structure de méthyle orange.

I.2.3.1 Toxicité du méthyl orange

- Un contact prolongé ou répété avec ce produit peut irriter la peau
- Nocif en cas peut causer une irritation gastro-intestinale accompagnée de nausées, de vomissements et de diarrhée.
- Peut irriter les voies respiratoires en cas d'inhalation
- Les éclaboussures de produit dans les yeux peuvent provoquer une irritation et causer des dommages réversibles. [24]

I.3 Les méthodes des traitement des eaux

I.3.1 Traitememt chimique

Le traitement chimique des eaux industrielles repose principalement sur deux techniques : la coagulation et la floculation. Ces méthodes permettent d'agglomérer les particules en suspension, formant des flocs qui peuvent ensuite être séparés de l'eau par décantation ou filtration. Voici les étapes clés du processus :

Neutralisation du pH : Ajustement du pH pour optimiser l'efficacité des traitements Chimique.
Coagulation : Ajout de produits coagulants pour agglomérer les particules.
Floculation : Formation de flocs plus gros qui peuvent être facilement séparés.
Décantation ou filtration : Séparation physique des flocs de l'eau traitée [25], [26]

- **Techniques Utilisées :** Les techniques de traitement chimique incluent :

Flottaison : Utilisée pour éliminer les huiles et graisses.
Précipitation : Pour retirer des métaux lourds et autres contaminants solubles.
Oxydation avancée : Pour décomposer les polluants organiques complexes [27]
Filtration par membranes : Pour traiter les eaux contenant des particules fines et des colloïdes [28].

I.3.2 Traitememt physique

Les traitements physiques se concentrent sur la séparation des polluants de l'eau sans recourir à des réactions chimiques. Voici les principales méthodes :

- **Filtrage :** Utilisation de filtres pour éliminer les particules solides en suspension.

- **Décantation :** Processus où les solides se déposent au fond d'un réservoir en raison de la gravité, permettant ainsi de clarifier l'eau.
- **Flottaison :** Technique qui utilise des bulles d'air pour faire remonter les particules flottantes à la surface, où elles peuvent être éliminées.
- **Coagulation-Floculation :** Ajout de produits chimiques pour regrouper les particules fines en flocs plus gros qui peuvent être facilement séparés.
- **Électrocoagulation :** Utilisation d'un courant électrique pour provoquer la coagulation des polluants.
- **Neutralisation** : Ajustement du pH des eaux usées pour respecter les normes requises, souvent par l'ajout d'acides ou de bases [27].

I.3.3 Traitememt biologique

l existe principalement deux types de traitements biologiques :

Aérobies : Ces procédés nécessitent la présence d'oxygène. Ils incluent des méthodes comme les boues activées, le MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor), et le lagunage.
Anaérobies : Ces procédés se déroulent en l'absence d'oxygène et sont souvent utilisés pour traiter des eaux riches en matières organiques [29], [31].
Fonctionnement : Le traitement biologique fonctionne par la décomposition des déchets organiques par des micro-organismes. L'eau usée est mélangée avec des boues activées, qui contiennent ces micro- organismes. Lors de ce processus, les polluants sont transformés en biomasse et en gaz, qui peuvent ensuite être séparés de l'eau traitée [30].

Le processus typique comprend plusieurs étapes :

- **Prétraitement :** Élimination des solides grossiers et des huiles.
- **Traitement biologique :** Les micro-organismes décomposent les polluants.
- **Décantation :** Séparation de l'eau épurée et des boues [31].
- **Traitement des boues :** Les boues peuvent être recyclées ou incinérées [28], [29].

I.3.4 Traitememt par adsorption

L'adsorption est un processus physique par lequel des molécules ou des ions se fixent à la surface d'un solide, formant une couche d'adsorbats. Ce phénomène est largement utilisé dans le traitement des eaux et des gaz, notamment pour éliminer les polluants organiques et inorganiques.

L'adsorption est utilisée dans divers domaines :

Traitement des eaux usées: Elle permet d'éliminer les matières organiques non

dégradables et les polluants [32].

Industrie chimique : L'adsorption est largement utilisée dans les industries pour la séparation et la purification des gaz (comme l'oxygène, l'azote et l'hydrogène) et des liquides. Ce processus est essentiel dans le traitement de l'air pour éliminer divers polluants tels que les pesticides et les composés organiques volatils (COV)[38].

I.3.4.1 Les avantages de l'adsorption par rapport aux autres méthodes

1.Efficacité élevée:

L'adsorption est particulièrement efficace pour éliminer divers polluants, y compris les contaminants organiques et inorganiques, même à des concentrations très faibles. Elle permet d'atteindre des niveaux de pureté élevés, notamment dans le traitement des eaux potables et des effluents industriels [39].

2.Flexibilité d'application:

Cette méthode peut être utilisée dans une variété de contextes, allant du traitement de l'air à la purification des liquides. Elle est adaptée aux débits faibles et aux concentrations fluctuantes, ce qui la rend utile dans des situations où d'autres techniques peuvent échouer. [37].

3.Régénération:

Les adsorbants peuvent être régénérés après saturation, permettant leur réutilisation et réduisant ainsi les coûts opérationnels à long terme. Cela contribue également à la durabilité environnementale en minimisant les déchets [33].

Applications variées:

L'adsorption est utilisée dans divers secteurs industriels, y compris la production de gaz industriels, le traitement des eaux usées, et même dans la catalyse hétérogène où elle joue un rôle clé dans les réactions chimiques [33].

.

I.4 Phénomène d'adsorption

I.4.1 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [35].

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide.

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico- chimiques de l'adsorbât. Il est spontané et provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types distincts d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [39].

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des

mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle

elle se trouve concentrée à l'interphase [33].

I.4.2 définition et principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface où des atomes, ions ou molécules (appelés adsorbats) se fixent sur une surface solide (appelée adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.

Ce phénomène est dû à des forces résiduelles à la surface des solides, similaires à la tension superficielle des liquides, qui attirent et fixent les particules mobiles (gaz ou solutés). L'adsorption se produit spontanément, est exothermique et entraîne une diminution de l'énergie libre du système [43].

L'étude des équilibres d'adsorption permet de déterminer le degré maximal de séparation possible dans des conditions thermodynamiques données. La

cinétique d'adsorption, qui dépend de la vitesse de diffusion des constituants du mélange dans l'adsorbant et le fluide, détermine la rapidité avec laquelle l'état d'équilibre est attein



Figure I.8 : Principe du phénomène de l'adsorption [42]

I.4.3 les types d'adsorption

Les types d'adsorption sont classés en deux familles selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant :

I.4.3.1 Adsorption physique (Physisorption) [40]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces deVan der Waals (figure I.9).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

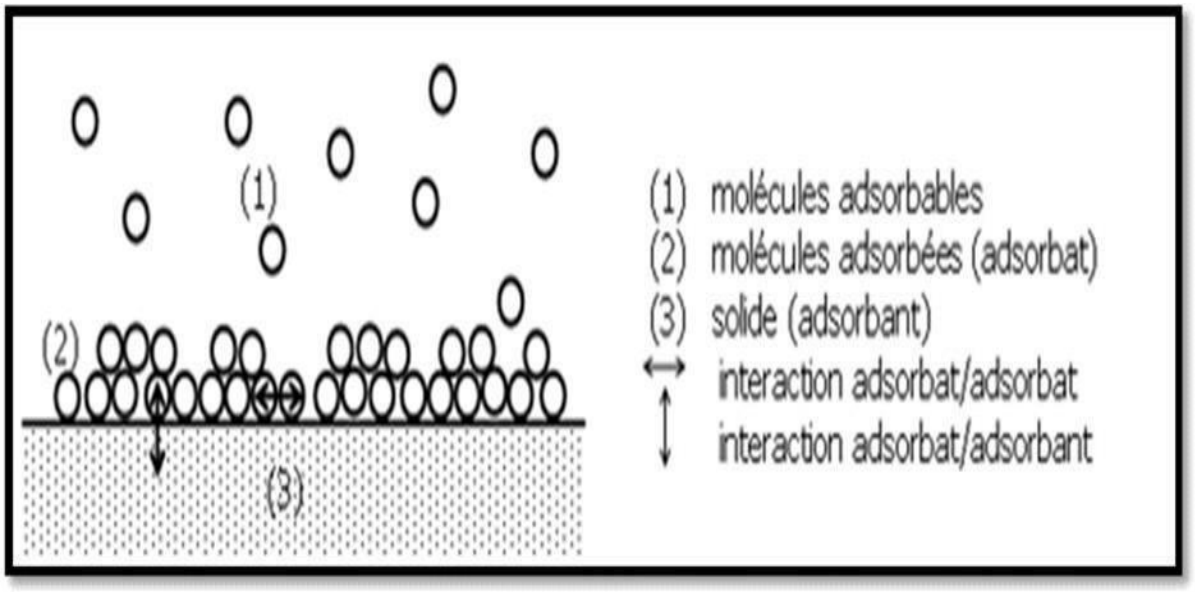


Figure I.9: Schéma de l'adsorption physique [40]

I.4.3.2 Adsorption chimique (chimisorption) [33] :

Ce type met en jeu des énergies de liaison

importantes, comme les liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant La chimisorption s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées et est souvent irréversible.

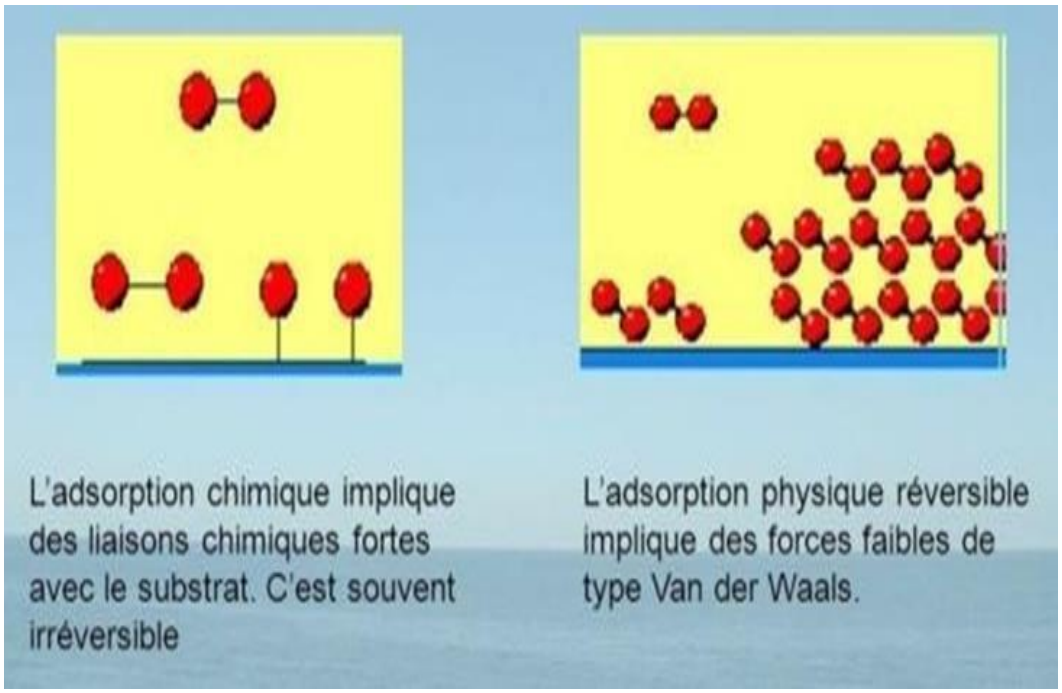


Figure I.10: Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique [34].

Tableau I.1 : les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processue	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat

Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées

I.4.4 Les facteurs influençant l'adsorption

Ils peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer **:**

I .4.4.1. Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [43].

I .4.4.2 Température :

La température joue un rôle significatif dans l'adsorption. En général, une baisse de la température favorise l'adsorption exothermique, tandis qu'une élévation de la température peut entraîner une désorption, surtout dans le cas de la physisorption [33].

I.4.4.3 Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [42].

I.4.4.4 La concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich [42].

I.4.4.5 La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse.
C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [42].

I.4.4.6 La nature de l'adsorbant

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse [42].

I.4.4.7 La nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumique plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. [42].

I.4.4.8 La densité

La densité relative des particules par rapport à celle de la solution peut influencer le taux d'adsorption [42].

I.4.5 Les application de l' adsorption

- **Séparation et purification des gaz et des liquides:** L'adsorption physique est utilisée pour séparer les gaz et purifier les gaz et les liquides. Les charbons actifs adsorbent bien les composés organiques et sont utilisés dans la purification des gaz et des liquides, notamment dans les raffineries, la pétrochimie et l'industrie alimentaire. Les zéolithes peuvent séparer les gaz peu condensables. [34].

- **Procédés de séparation:** L'adsorption est un processus cyclique comprenant l'adsorption d'un gaz par un solide ou un liquide à une pression et une température données, suivie de sa désorption1. La désorption peut être effectuée par modulation de pression ou de température [33].

- **Traitement de l'eau:** L'adsorption est utilisée dans le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour éliminer les goûts et les odeurs résiduels. Elle sert aussi à la décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir du sucre blanc et à l'élimination des polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires [34]. Le charbon actif est couramment utilisé pour éliminer de nombreux contaminants organiques dans le traitement des eaux

- **Autres applications:** La catalyse hétérogène, la chromatographie d'adsorption, la mesure de la surface spécifique des solides poreux et des poudres, la stabilisation des colloïdes, l'adhésion et le stockage de chaleur (via l'adsorption par zéolithes). L'adsorption peut être utilisée dans des machines thermiques, le piégeage ou le stockage de gaz. [43].

- **Stockage du gaz naturel:** L'adsorption est utilisée pour stocker le gaz naturel pour les véhicules, en utilisant un adsorbeur contenant un adsorbant à forte capacité d'adsorption de méthane, tel que le charbon actif. [43].

I.4.6 les type de adsorbant

1.Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus employé en industrie [44].

Il est principalement obtenu à partir des matériaux carbonés (bois, coques, résidus pétroliers, ...). Il est constitué de particules de carbone traitées chimiquement ou

physiquement dans le but d'augmenter leur porosité et par conséquent, accroître leur potentiel d'adsorption [45]

Il a été démontré que le charbon actif est un matériau non sélectif qui souvent adsorbe physiquement les contaminants, principalement, par des forces de van der Waals [46]

2.Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates, cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO4 et AlO4. Les zéolithes se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire [47] Les zéolithes ont généralement des structures ioniques car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na+), le potassium (K+), le calcium (Ca2+), le lithium (Li+), …. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe les

hydrocarbures, [48]

3.Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)4, en phase aqueuse, en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique)[49]. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique: les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles. Leur surface spécifique peut être de 600 à 800 m2/g. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel [50]

4.Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium, Al(OH)3, qui forme un produit de composition Al2O3, 0,5H2O possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements AlOH et, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène [51]

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

Ces adsorbants ont une surface spécifique de 300 m2/g [52] et sont couramment utilisés pour le séchage [50] Les alumines activées présentent l'inconvénient d'avoir une faible surface spécifique et donc, une capacité d'adsorption limitée.

5.Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques, qui sont des matériaux macroporeux, sont employés pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou bien la fabrication des médicaments. Les principaux adsorbants de ce type sont à de base de polystyrène, d'esters polyacryliques ou de résines phénoliques [50]

I.5 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes).
Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes[53]

1-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.

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

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

I.6 Les modèles cinétiques d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

I.6.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante

$d_q / d_t = K_1.(q_e - q_t)$ (I.1)

Où :

K_1: La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min- : q_t :la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e: la capacité d'adsorption à l'équilibre. L'intégration de l'équation donne : Ln (q_e-q_t) =

Lnq_e -K_1t (I.2)

I.6.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$d_{qt} / d_t = K_2.(q_e - q_t)$ (I.3)

K_2: la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g. $mol^{-1}. min^{-1}$)
q_t: la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation donne $q=q_{e2}K_2t/1+q_eK_2t$ (I.4)

I.7 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figureI.11. Représente un matériau (Adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

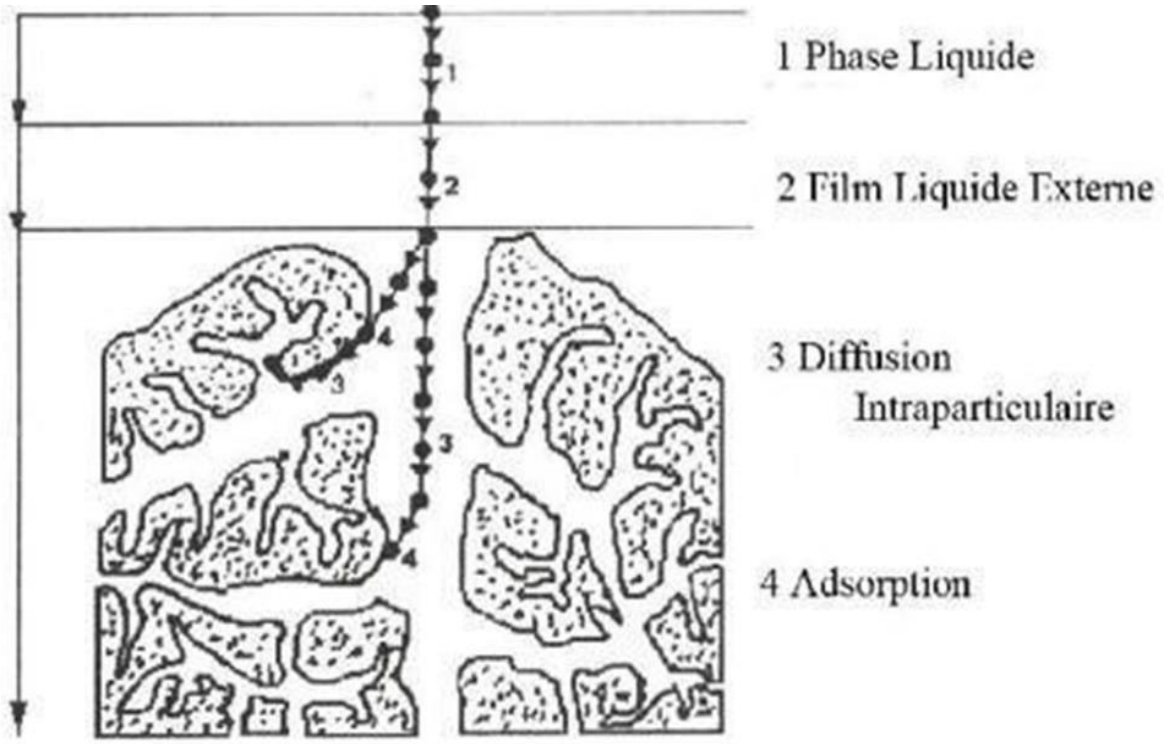


Figure I.11: Mécanisme d'adsorption d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [54].

I.8. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant qe ou X/m et la concentration de soluté en solution Ce. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [55].

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} = \frac{X}{m} \quad \textbf{(I.5)}$$

Où : C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L) C_e :

concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

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

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); X = (C_0-C_e).V m : masse

d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [55]

I.8.1 Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [56]. La figure (I.12) présente cette classification.

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

- **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 [57]

- **Classe C** : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle Signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. [57]

- **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 [57].

- **Classe S :** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les uns contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [57].

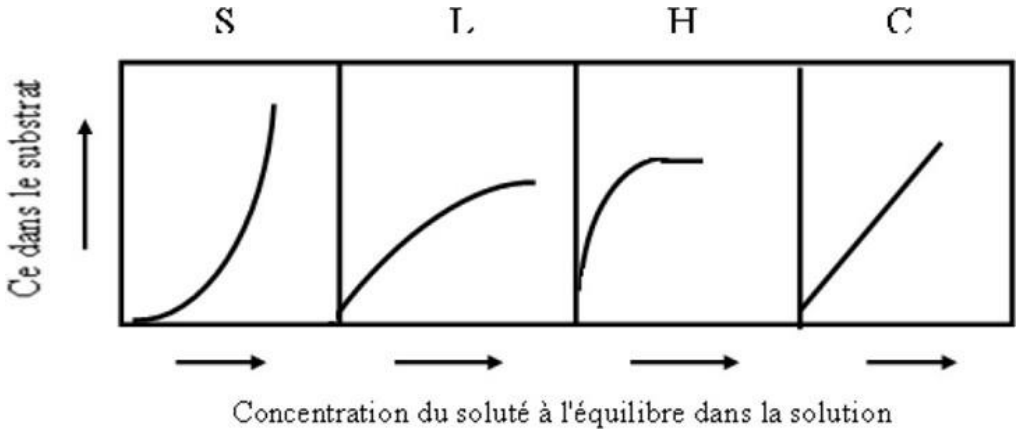


Figure I.12: Allures des isothermes d'adsorption selon Giles [58]

I.8.2 Modèles des isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin, Elovich, BET etc.…Ces modèles, notamment celui de Freundlich, s'ils prennent en compte implicitement l'hétérogénéité énergétique de la surface, ne permettent pas de l'étudier ni de connaitre la nature des sites de fixation des différentes molécules [61]

I.8.2.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques. Ainsi, le Langmuir représente la distribution à l'équilibre des ions métalliques entre les phases solide et liquide.

Le modèle suppose des énergies uniformes d'adsorption sur la surface et aucune transmigration d'adsorbat dans le plan de la surface. Sur la base de ces hypothèses

Langmuir a représenté l'équation donnée comme suit [59] [60]

$$q_e = \frac{\mathrm{qm} k_L Ce}{1 + K_L Ce} \qquad \text{(II.6)}$$

Ce : Est la concentration d'adsorbat à l'équilibre (mmol.l-1) ;

q*e* : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g-1) ;

qm : Capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (mmol.g-1), pour former une monocouche complète sur la surface.

K_L : Est la constante de Langmuir liée à la capacité d'adsorption (mmol.l-1), ce qui peut être corrélé avec la variation de la surface appropriée et de la porosité de l'adsorbant qui implique qu'une grande surface spécifique et un grand volume de pores conduisent à une capacité d'adsorption plus élevée.

L'équation de Langmuir peut être transformée en cinq formes linéaires [59]elles sont représentées dans le tableau (I.2).

Tableau I.2 : Formes linéaires du modèle de Langmuir.

	Equation non Linéaire	Equation Linéaire	Tracé
Langmuir I	$q_e = \frac{\mathrm{qm} K_L Ce}{1 + K_L + \mathrm{Ce}}$	1/qe = (1/ KL qmax) 1/Ce +1/qmax	1/qe vs 1/Ce
Langmuir II		Ce/qe = 1/ KL qmax + (1/ qmax)Ce	Ce/qe vs Ce
Langmuir III		qe = qmax – (1/ KL) qe /Ce	qe vs qe/Ce
Langmuir IV		qe /Ce = KL qmax – KL qe	qe /Ce vs qe
Langmuir V		1/ Ce = (KL qmax) 1/qe– KL	1/Ce vs 1/qe

I.8.2.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [62].

Elle se présente sous la forme:

$$Q = k_f C_e \ \ 1/\ n_f \qquad \text{(I.7)}$$

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$k_f$et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [63]:

$$\text{Ln } Q = \text{Ln } k_f + 1/\ n_f \text{Ln } C_e \qquad \text{(I.8)}$$

En traçant Ln Q en fonction de Ln Ce, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine Ln k_f .

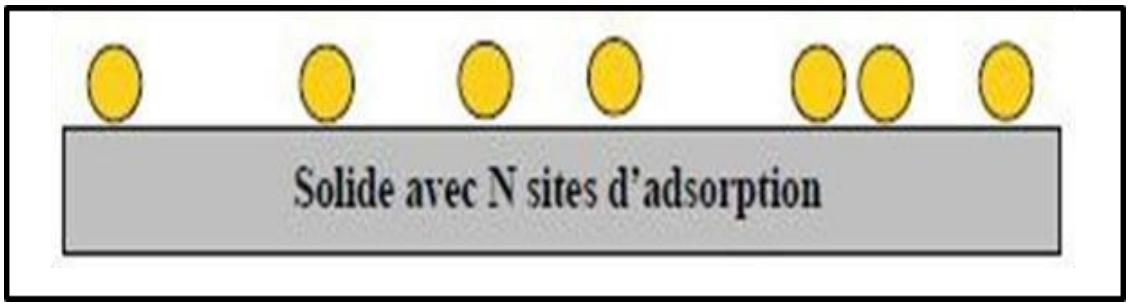


Figure I.13: Modèle d'adsorption en monocouche [64]

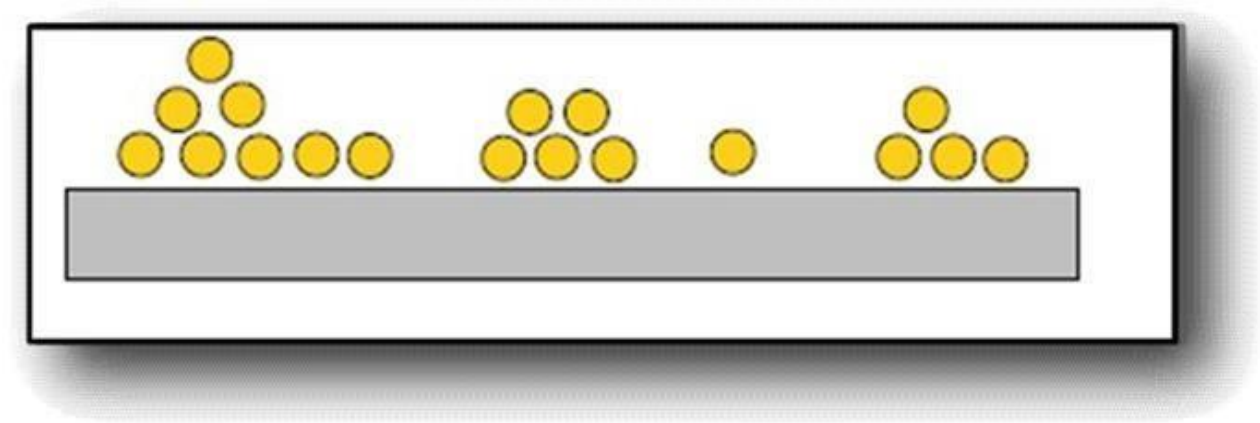


Figure I.14: : Modèle d'adsorption en multicouches [64]

I.9 Le marc de café comme adsorbant naturel

I.9.1 Définition de marc de café

Le marc de café est le résidu qui reste après l'infusion du café. Il se compose des grains de café utilisés, qui ont perdu leur saveur et leur arôme caractéristiques
[65] . Ce résidu est souvent considéré comme un déchet mais peut être réutilisé de manière créative, notamment en jardinage où il sert d'engrais ou de répulsif en raison de sa richesse en azote [66]. Historiquement, le marc de café a également été utilisé dans certaines pratiques divinatoires pour prédire l'avenir.



Figure I.15 : le marc de café [67].

I.9.2 Les compositions et les proprietes du marc de café

Le marc de café est un résidu riche en divers composés chimiques, offrant une variété de propriétés utiles dans plusieurs domaines. Voici une vue d'ensemble de sa composition et ses propriétés :

I.9.2 .1 Propriétés physiques du marc de café [68].

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

I.9.2 .2 Les compositions chimiques du marc de café

Le carbone est l'élément majoritaire du marc de café. Le tableau I.3 présente la 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.

Tableau I.3 : Les principaux composés du marc de café [69]

Elément	Quantités
Glucides	45,3
Lipids	9.3-16.2
Protéines	14
Mineraux	6800 mg/kg de mateire sèche
Polyphénols	13-18 mg acide gallique éq

Les glucides sont les éléments les plus abondants dans le marc de café. Plus précisément,le marc de café contient 46,8 % de mannose, 30,4 % de galactose, 19 % de glucose et 3,8 % d'arabinose. Ces données varient d'une étude à l'autre, cela pouvant être dû à la variété des grains de café utilisés. Dans le marc de café expresso, le galactomannane est le plus abondant et représente 50 % des glucides[70] , [71].

les lipides les données varient principalement entre 9,3 % et 16,2 %, parfois aux alentours de 20 %. De plus, cet ordre de grandeur ne varie pas significativement entre l'arabica et le robusta. Aussi, les lipides du marc de café sont composés de 84,4 % de triglycérides.[72]

Protéines : Le marc de café contient entre 6,7 % et 14 % de protéines, avec une présence significative d'acides aminés essentiels.[72]

Minéraux : Il est riche en minéraux tels que le potassium, le magnésium, le calcium et le phosphore [73]

Polyphénols : Le marc de café contient des polyphénols, notamment des flavonoïdes et de l'acide chlorogénique. [74]

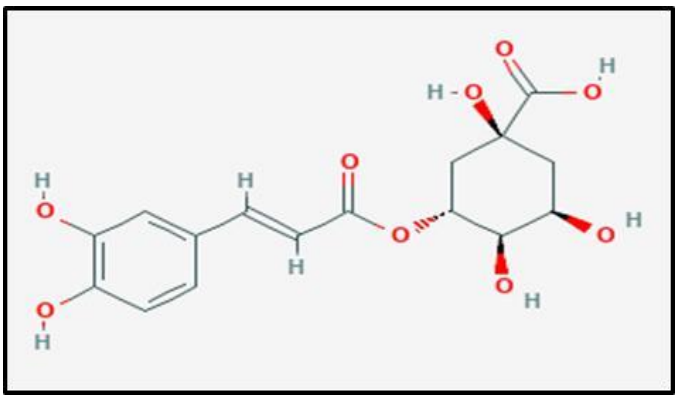


Figure I.16 : Stucture des acides chlorogéniques (CGA).

I.9.3. Domaines d'utilisations du marc de café

Le marc de café, souvent considéré comme un déchet, offre une multitude d'utilisations diversifiées et écologiques. Voici quelques domaines où il peut être valorisé :

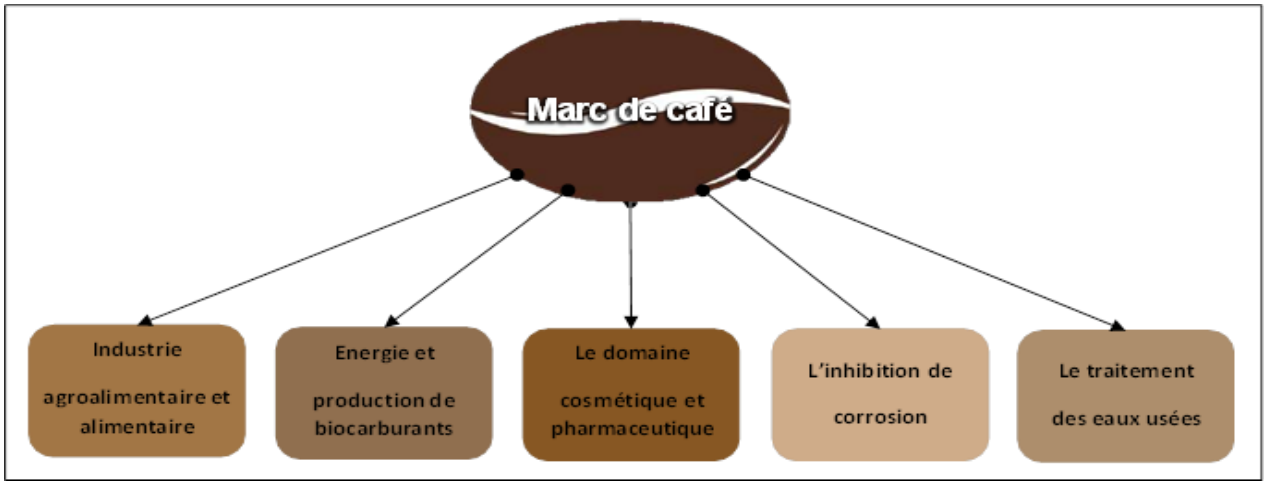


Figure I.17 : Schéma des domaines d'utilisations du marc de café.

- **Agroalimentaire et Alimentaire**

Ingrédient culinaire : Le marc de café peut être utilisé pour enrichir les plats, notamment en ajoutant une touche unique aux desserts ou en servant de rub pour les viandes grillées[75] .

Engrais naturel : Il est riche en azote, phosphore et potassium, ce qui en fait un excellent fertilisant pour les plantes. [75]

- **Pharmacie et Cosmétique**

Antioxydants et composés phénoliques : Le marc de café est une source naturelle d'antioxydants, utilisés dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique pour leurs propriétés bénéfiques.

Produits cosmétiques : Ses propriétés exfoliantes et énergisantes font du marc de café un ingrédient prisé pour les soins de la peau. [75]

- **Traitement de l'Eau**

Adsorbant : Le marc de café peut être utilisé pour éliminer les colorants et les métaux lourds présents dans l'eau, agissant comme un adsorbant naturel. . [77]

- **Énergie et Production de Biocarburants**

Biocarburants : Le marc de café peut être transformé en biocarburants, contribuant ainsi à une production énergétique plus verte.

Huiles extraites : Ces huiles peuvent être utilisées comme compléments à d'autres biocarburants. [75]

- **Inhibition de Corrosion**

Huile inhibitrice : Le marc de café peut être utilisé pour produire une huile inhibitrice de corrosion, ce qui est utile dans diverses applications industrielles. [76]

I.9.4 Les Activation chimique et physique du marc de café

- **Activation chimique du marc de café**

L'activation chimique du marc de café consiste à modifier sa structure pour améliorer ses propriétés, notamment sa porosité et sa capacité d'adsorption. Voici les étapes et applications principales :

Traitement chimique : Le marc de café peut être traité avec des agents comme le chlorure de zinc ou l'acide nitrique. Ces substances activent le carbone contenu dans le marc, augmentant ainsi sa surface spécifique et sa porosité. Ce processus transforme le marc en un matériau spongieux capable d'absorber des polluants comme le bentazone, un herbicide toxique pour l'environnement [78]

Applications :

Filtration de l'eau : Grâce à son activation, le marc peut éliminer jusqu'à 70 % de certains polluants chimiques présents dans l'eau [78]

Production de charbon actif : Le carbone activé issu du marc est utilisé pour fabriquer des matériaux adsorbants dans les industries environnementales ou pharmaceutiques[79]

- **Activation physique du marc de café**

L'activation physique repose sur des modifications structurelles sans ajout de produits chimiques. Elle peut inclure :

Séchage et traitement thermique : Le marc est chauffé à haute température pour réduire son humidité (qui peut atteindre 55-80 %) et augmenter sa stabilité. Ce traitement améliore également ses propriétés mécaniques et réduit la croissance microbienne[79]

Modification de la porosité : La porosité naturelle du marc (environ 0,63) peut être augmentée par des procédés physiques tels que la réduction de la cristallinité de sa matrice lignocellulosique (cellulose et lignine). Cela améliore ses performances dans des applications comme la filtration ou l'enrichissement des sols [80].

I.10 Conclusion :

L'utilisation du marc de café comme adsorbant dans le traitement des eaux usées présente une solution à la fois économique, écologique et efficace. Grâce à sa structure poreuse et sa richesse en composés organiques, il démontre une capacité d'adsorption élevée pour divers polluants, notamment les métaux lourds, les colorants et les composés organiques.

En plus de réduire les coûts liés à l'utilisation d'adsorbants conventionnels comme le charbon actif, le recyclage du marc de café permet de valoriser un déchet organique abondant, contribuant ainsi à une gestion plus durable des ressources. Son application dans le traitement des eaux usées s'inscrit donc dans une démarche d'économie circulaire, limitant l'empreinte environnementale des industries et des collectivités.

Toutefois, malgré son potentiel prometteur, certaines limites doivent être surmontées, notamment l'optimisation des conditions d'adsorption et l'étude de

sa régénération après usage. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer son efficacité et favoriser son adoption à grande échelle.

le marc de café représente une alternative écologique et durable aux adsorbants traditionnels et pourrait jouer un rôle clé dans les technologies de traitement des eaux usées à l'avenir.

Références Bibliographique

[1] Pollution de l'eau (Dictionnaire Environnement et Développement Durable), (https://www.dictionnaire-environnement.com/pollution_de_eau_ID1033.html).

[2] Dorothée, L., Eaux usées industrielles : L'AEE appelle à une meilleure connaissance de l'effet cocktail, *Journal de santé environnement*, (2019).

[3] Davoisne, N., *La pollution de la ressource en eau : d'où vient-elle et comment la réduire ?*, 02 mai 2019.

[4] La pollution de l'eau, (https://fr.oceancampus.eu/cours/7Mcla-pollution-de-leau).

[5] Marcel, M., *Les types de pollutions de l'eau*, 1974, pp. 183–193.

[6] Genin, B., Cauvin, C., Menarod, Educagris F., *Cours d'eau et indice biologique. Pollution. Méthodes IBGN*, Édition Educagris, 2003.

[7] Boudraa, W., Bengati, S., Djamaa, F., *Contribution à l'étude de la qualité bactériologique et physico-chimique de l'eau des plages de la ville d'Annaba*, 2011, pp. 6, 70, 76.

[8] Faurie, C., Ceferra, Deveaux, J., Etmedort, P., *Écologie : approche scientifique et pratique*, 4e édition, 1998.

[9] Herbet, S., Lecar, B., *Suivi de la qualité des rivières et des petits cours d'eau*, Ministère de l'Environnement, Québec, Rapport n° QE.123.24, 2000.

[10] Tuffery, C., *Incidence écologique de pollution*, Éditions Pesson, 1980.

[11] Castany, G., *Hydrogéologie : principes et méthodes*, Édition DUNOD, 1982.

[12] Hilliard, C., Reedyk, Arap S., *Les meilleures pratiques de la gestion agricole*, 2000.

[13] Kan, E., Strelffe, T., *La qualité de l'eau, son comptage*, Compagne Suisse de Réassurance, Zurich, 2002.

[14] *5 conséquences de la pollution de l'eau*, (https://weeplow.com/blogs/news/5-consequences-de-la-pollution-de-leau).

[15] *L'impact du rejet des eaux usées sur les systèmes d'eau douce*, (https://petwatersolutions.com/fr/impact-des-menaces-liees-aux-rejets-deaux-usees-sur-les-systemes-deau-douce/).

[16] *Les impacts de la pollution de l'eau*, (https://www.eaufrance.fr/les-impacts-de-la-pollution-de-leau).

[17] Fédération de pêche du Gard, *La dégradation des milieux aquatiques par les activités estivales*, (https://www.pechegard.com/la-degradation-des-milieux-aquatiques-par-les-activites-estivales/).

[18] Ben Mansour, H., *Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires ?*, 21 août 2009.

[19] Lamri Naidja, M., *Élimination du colorant Orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2010, pp. 9–32.

[20] Halima Chenini, *Étude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique "Orange G" en milieu aqueux homogène et hétérogène*, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, pp. 5–8.

Références Bibliographique

[21] Shore, J., *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties*, Society of Dyers and Colourists, 2002.

[22] Nait Merzoug, N., *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques*, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia, Souk-Ahras, 2013–2014.

[23] Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., Mittal, J., Kurup, L., *Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials*, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, pp. 229–240.

[24] Agouillal, F., Moghrani, H., Nassrallah, N., Maachi, R., *Wastewater treatment using extraction industries wastes: Methyl Orange removal by bio-sorbent*, *Journal of Materials, Processes and Environment*, 3(1), 2015.

[25] *Le traitement physico-chimique pour le prétraitement de l'eau*, (https://www.1h2o3.com/apprendre/traitement-physico-chimique/).

[26] *Traitement de l'eau et traitement des eaux usées*, (http://traitement-eau.ventsys.net/).

[27] *Traitement des eaux usées industrielles*, (https://condorchem.com/fr/traitement-des-eaux-residuaires-industrielles/).

[28] *Traitement de l'eau industrielle*, (https://fr.pureaqua.com/traitement-de-leau-industrielle/).

[29] *Le traitement biologique : une étape nécessaire dans la filtration des eaux usées*, (https://www.1h2o3.com/apprendre/traitement-biologique/).

[30] *Traitement biologique des eaux usées : aérobie et anaérobie*, (https://fr.hach.com/industries/wastewater/biological-treatment).

[31] *Le traitement biologique des eaux usées industrielles : défis et opportunités pour les entreprises*, (https://learnandconnect.pollutec.com/traitement-biologique-des-eaux-usees-industrielles/).

[32] *Traitement des eaux usées par technique d'adsorption*, (https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/bitstream/123456789/14099/1/Mr.O.Douinat.pdf).

[33] *Adsorption – Aspects théoriques*, (https://www.techniques-ingenieur.fr/.../adsorption-j2730/adsorption-et-adsorbants-j2730v2niv10001.html).

[34] Moreau, S., *L'adsorption et l'environnement*, CultureSciences-Chimie, 01/12/2003. (https://culturesciences.chimie.ens.fr/.../l-adsorption-et-l-environnement).

[**35**] El Azzouzi. (1999). *Préparation des composites bentonite–dérivés de P4VP : application à la rétention des colorants textiles*.

[36] Crini, G., Badot, P.-M., Morin-Crini, N. (2009). *Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives*. Technologies de l'eau, RE 126, pp. 1–13.

[37] Daoud, T. (2007). *Biosorption simultanée du plomb et du fer sur une biomasse morte "La Streptomyces Rimosus"*, École nationale polytechnique -ENP-, Alger.

[38] Wuithier, P. (1972). *Raffinage et génie chimique*, Édition Technip, Paris.

[39] Boumediene, H. (2022). *Étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un bioadsorbant à base d'un déchet de bois*, Mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis.

Références Bibliographique

[40] Koller, E. (2005). *Aide-mémoire Génie chimique*, 2e édition, DUNOD, pp. 364–366.

[41] Errais, E. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles : Étude de l'adsorption de colorants anioniques*, Université de Strasbourg.

[42] Karimi, S. B. H. (2012). *Indian Journal of Science and Technology*, 5 mars 2012.

[43] Francis, M. (2022). *Adsorption – Procédés et applications*, 01 déc. 2022.

[44] Cagnon, B. (2002). *Élaboration de charbons actifs à texture contrôlée pour la purification par PSA de mélanges gazeux*, Thèse de doctorat, Université de Perpignan - Via Domitia.

[45] Bansal, R. C., Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*, 1ère édition, CRC Taylor and Francis, pp. 243–297.

[46] Freeman, H. (1989). *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, 2e édition, McGraw-Hill, New York, pp. 623–638.

[47] Do, D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London.

[48] Coulson, J., Richardson, J. (1979). *Chemical Engineering*, 2e édition, Vol. 3, pp. 10–42.

[49] Sun, L. M., Meunier, F. (2003). *Adsorption, Aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur, pp. 1–16.

[50] Coulson, J., Richardson, J. (1979). *Chemical Engineering*, 2e édition, Vol. 3, pp. 10–42.

[51] Sedira, N. (2008). *Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia, Souk Ahras, pp. 40–46.

[52] Barrer, R. (1978). *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London–New York, pp. 141–148.

[53] Lauwerys, R. (1990). *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 3e édition, Masson, Paris.

[54] Barka, N. (2008). *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté*, Thèse de doctorat, Université d'Agadir.

[55] Desjardins, R. (1990). *Le traitement des eaux*, 2e édition revue et améliorée, École Polytechnique de Montréal.

[56] Debbaz, A. (2016). *Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir d'un déchet agricole*, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla.

[57] Bouziane, N. (2007). *Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre*, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.

[58] Boualla, N., Benziane, A. (2011). *Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la Sebkha d'Oran*, Afrique Science, 07(2), pp. 56–73.

[59] Bekkouche, S. (2012). *Étude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du phénol sur TiO_2 P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons*, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine.

Références Bibliographique

[60] Destriau, M., Dorthe, G., Ben-Aïm, R.-I. (1981). *Cinétique et dynamique chimiques*, Éditions Technip, ISBN 978-2710803799.

[61] Dahia, M. (2018). *Adsorption and Waste Water Treatment*, Algerian Journal of Natural Products, Université de Béjaia.

[62] Stumm, W., Morgan, J. J. (1981). *Aquatic Chemistry*, 2e édition, Wiley-Interscience.

[63] Caillère, S., Henin, S., Rautureau, M. (1982). *Minéralogie des argiles : classification et nomenclature (Tome 2)*, Masson, pp. 9, 107, 114.

[64] *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 2, São Paulo, avril 2009.

[65] Le marc de café. [En ligne] Disponible sur : https://lesjoyeuxrecycleurs.com/lexique/marc-de-cafe

[66] Marc de café. [En ligne] Disponible sur : https://www.lalanguefrancaise.com/dictionnaire/definition/marc-de-cafe

[67] Miguel, D. (2016). *Tout ce qu'on peut faire avec du marc de café*, 20 mai 2016.

[68] Cruz, R. et al. (2015). *Revalorization of spent coffee residues by a direct agronomic approach*, Food Research International, 73, pp. 190–196.

[69] Limousy, L. et al. (2013). *Emissions from biomass boiler fired with spent coffee grounds pellets*, Fuel Processing Technology.

[70] Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., Mussatto, S. I. (2010). *Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin*, Food and Bioprocess Technol., 7, pp. 3493–3503.

[71] Kondamudi, N., Mohapatra, S. K., Misra, M. (2008). *Espresso Coffee Residues: A Valuable Source of Unextracted Compounds*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, pp. 11757–11760.

[72] Vega, R. C. et al. (2015). *Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects*, Food Science and Technology, 45, pp. 24–36.

[73] Comment utiliser le marc de café ? [En ligne] Disponible sur : https://www.sweeek.fr/blog/comment-utiliser-le-marc-de-cafe-dans-le-potager

[74] Mussatto, S. I., Teixeira, J. A., Martins, S., Machado, E. M. (2011). *Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues*, Food and Bioprocess Technology, 4(15), p. 661.

[75] Les multiples usages du marc de café pour les professionnels. [En ligne] Disponible sur : https://www.cafe-ou-cafe.com/blog/les-multiples-usages-du-marc-de-cafe-pour-les-professionnels

[76] D'Silva, A. (2013). *Spent Coffee Grounds as a Versatile Adsorbent for Wastewater Treatment: A Review*, Journal of Environmental Management, 123, pp. 61–72.

[77] Stylianou, M., Savva, P., Fatta-Kassinos, D. (2018). *Use of Spent Coffee Grounds in Adsorption Processes for Wastewater Treatment*, Desalination and Water Treatment, 102, pp. 191–202.

[78] Moussavi, G., Mahmoudi, M. (2009). *Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles*, Journal of Hazardous Materials, 168(1), pp. 806–812.

Références Bibliographique

[79] Chatterjee, S., Chatterjee, T. (2007). *Adsorptive removal of a dye by a waste biomass: An application of response surface methodology*, Biochemical Engineering Journal, 36(3), pp. 179–188.

[80] Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2012). *A review of recent development and challenges of activated carbon for renewable energy applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, pp. 3503–3515.

CHAPITRE II : Les Matériels et les méthodes

II.1 Introduction

Ce chapitre est réalisé au laboratoire de génie des procédés dans le centre de recherche à l'université Yahia Farés de Médéa . Nous exposons les produits et les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, pour étudier les l'influence différents paramètres sur le processus d'adsorption colorant méthyl orange sur le charbon actif .

II.2. Matériel et méthode

II.2.1. Réactifs et produits utilisés

- Colorant utilisé : méthyl orange
- le marc de café
- L'eau distille
- Charbon actif
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Acide chlorhydrique (HCl)
- Chlorure de sodium(NaCl)
- Acide sulfurique(H_2SO_4)

II.2.2. Petit matériel

- Papier filtre (d= 0,45 μm)
- barreau magnétique
- thermomètre
- Chronomètre.

II.2.3. Verrerie de laboratoire

- Fioles jaugées (100, 1000 ml)
- Entonnoirs
- Béchers (50, 250ml)
- Cristallisoirs
- Cuves en verre pour le spectrophotomètre.

- Pipettes (15, 20, 25 ml)
- Eprouvettes (50, 100, 500 ml)
- spatule

II.2.4. Appareillage

Le Tableau II.1 rassemble tous les matériels utilisés pendant notre travail expérimental.

Tableau II.1 : Matériels utilisés.

Matériel	**Image**
Balance analytique	
pH mètre	
Etuve	

Agitateur à plaque chauffante	
FTIR Spectrophotomètre infrarouge (SHIMADZU)	
Pompe sous vide	
La spectroscopie UV- visible	

II.3 La spectroscopie UV- visible

Le spectrophotomètre est un instrument utilisé pour effectuer des mesures quantitatives, notamment l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution. Cette mesure repose sur la quantité de lumière absorbée par l'échantillon lorsqu'un faisceau lumineux le traverse. Les transitions électroniques mesurées s'effectuent dans le domaine du visible (400 à 800 nm) et de l'ultraviolet (200 à 400 nm).

Un spectrophotomètre est constitué de trois modules principaux : la source lumineuse, le système dispersif (souvent un monochromateur) — qui ensemble forment la partie optique — et le module de détection. Ces éléments sont intégrés dans un même boîtier. Un compartiment destiné à accueillir l'échantillon est placé sur le trajet optique, généralement avant ou après le système dispersif.



FigureII.1 : Spectrophotomètre UV-VISIBLE.

II.3.1 Loi de Beer-Lambert

ans certaines conditions, l'absorption de la lumière par une solution dépend de la concentration du composé dissous ainsi que des caractéristiques du milieu qu'elle traverse

L'absorbance A d'une solution est influencée par plusieurs facteurs :

- La longueur d'onde λ
- L'épaisseur ℓ de la couche de solution traversée (également appelée trajet optique),
- La nature chimique de l'espèce absorbante,
- La concentration C de cette espèce en solution,
- Le type de solvant utilisé.

Lorsque la concentration de la solution est faible et que la longueur d'onde λ est fixée, l'absorbance A est proportionnelle à l'épaisseur ℓ de la solution et à la concentration C de l'espèce absorbante. Cette relation est exprimée par l'équation suivante :

A=Log I_0/ I

On peut écrire :

A = ε. ℓ.C

Avec :

A: Absorbance (sans unité)

I : Intensité du faisceau émergent

I_0 : Intensité du faisceau incident

ℓ : l'épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm).

C : Concentration molaire de l'espèce chimique colorée (mol.l−1)

ε : Coefficient d'extinction molaire (ou d'adsorption moléculaire) dans les conditions de

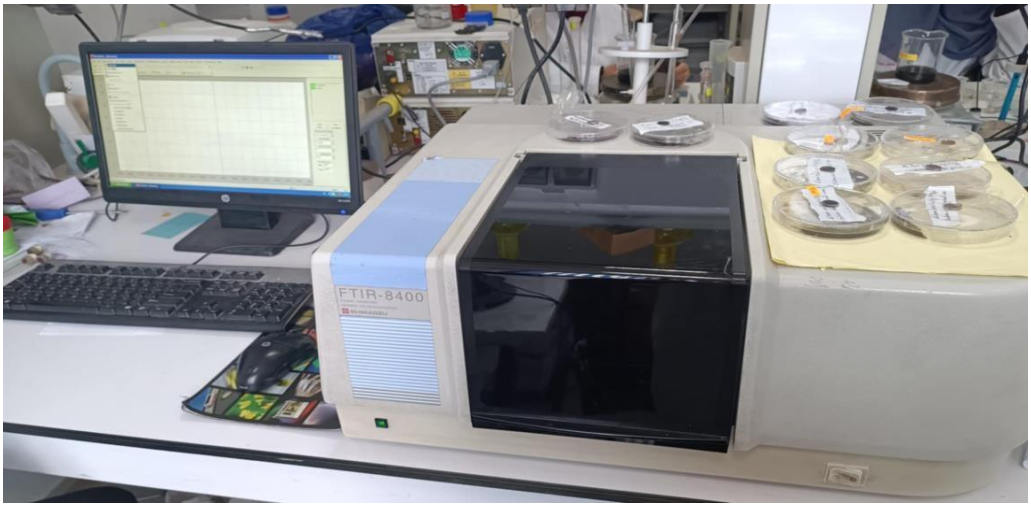
l'expérience (cm−1.l. mol−1).

II.4 La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule, en étudiant comment elle absorbe la lumière dans la région infrarouge du spectre électromagnétique.

Principe

Lorsqu'une molécule est exposée à un rayonnement infrarouge, certaines de ses liaisons chimiques vibrent (étirement, flexion…). Chaque type de liaison absorbe l'énergie IR à une fréquence spécifique. En mesurant cette absorption, on obtient un spectre IR, qui est une sorte de "carte d'identité" moléculaire.



FigureII.2 : La spectroscopie infrarouge (IR)

II.5L'adsorbats et l'adsorbant

II.5.1 L'adsorbats

Le méthylorange (MO), colorant étudié dans ce travail, fait partie de la famille des colorants acides ou anioniques. Aussi connu sous le nom d'Hélianthine, il possède la formule chimique $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. Il se présente sous forme de poudre cristalline de teinte jaune orangé. Ce composé est largement utilisé en chimie comme indicateur de pH, car il change de couleur selon la nature du milieu : il vire au rose-rouge en milieu acide et au jaune orangé en milieu basique.

Nom commercial Nom chimique	Méthylorange Orange de Méthyle	Aspect et structure chimique
Famille	Colorants azoïques	
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	
Solubilité dans l'eau ($g.L^{-1}$) à 19,85 °C	5,20	
Point de fusion	> 300°C	
pH	-	
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	327,33	
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	1,28	

Figure II. 3 :Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange et sa structure chimique

II.5.2Adsorbant

L'adsorbant utilisé est charbon actif.

II.6 Procède de fabrication du charbon actif

Les procédés industriels de production de charbon actif (CA) comportent généralement deux étapes principales : la carbonisation et l'activation.

Dans notre étude, nous avons utilisé le marc de café de médéa

- Mode opératoire :

- Une quantité de marc de café placée dans une étuve à une température de 110°C pendant 24 heures



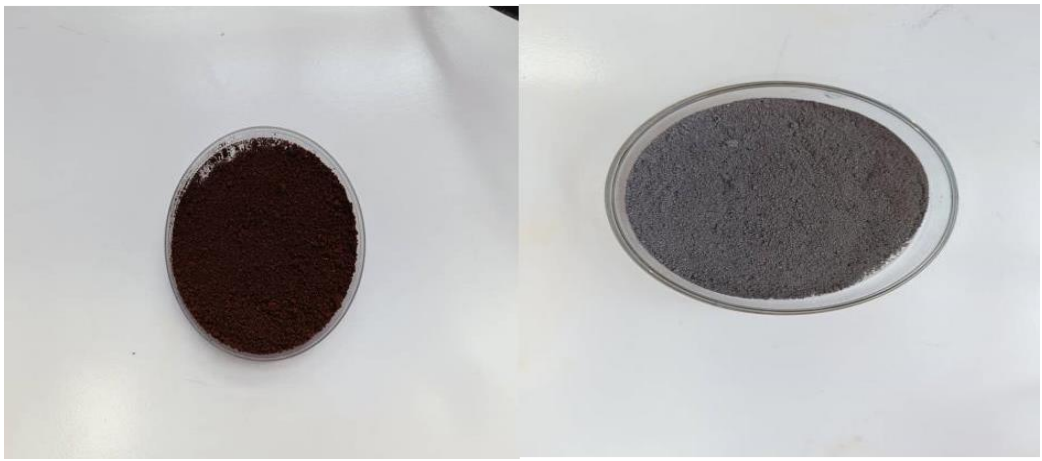
FigureII.4: séchage le marc de café

II.6.1 Carbonisation :

Nous avons mis le marc de café dans le four à 500°C pendant 2 heures charbon actif, nous le retirons pour le laisser refroidir ensuit nous la metton dans un flacon afin d'éviter l'humidité



Figure II.5 : Le four de carbonisation



FigurII.6 : le marc de café avant et après la carbonisation

II.6.2 Activation :

L'activation permet d'optimiser le développement de la surface spécifique ainsi que la structuration des pores. Elle s'effectue à l'aide d'agents oxydants, de nature chimique.

II.6.2.1 L'activation chimique :

Procédure de préparation du charbon actif à partir de marc de café brûlé :

- Préparation de la solution acide : Une solution d'acide sulfurique à 10 % est préparée en ajustant le volume final à 100 mL à l'aide d'eau distillée.

- Activation chimique : Le marc de café préalablement brûlé est introduit dans un bécher de 500 mL.

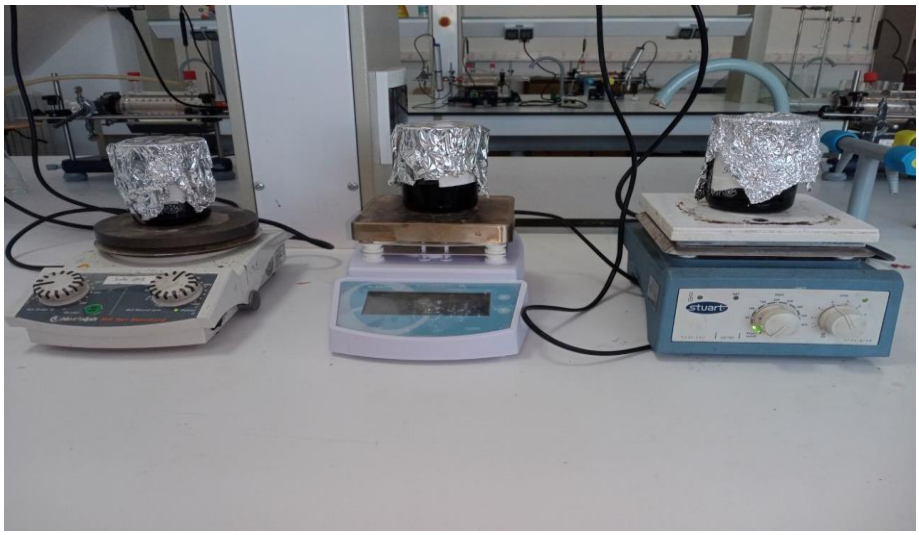
- La solution d'acide sulfurique est ensuite ajoutée au marc de café dans le bécher, puis le mélange est homogénéisé à l'aide d'une spatule.

- Le bécher est placé sur un agitateur magnétique et agité pendant 24 heures à température ambiante afin d'assurer une bonne imprégnation.

- Filtration et lavage : Le mélange est filtré afin d'éliminer l'excès d'acide sulfurique. Le résidu solide est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH d'environ 5,5.

- Séchage : Le matériau est transféré dans un récipient en verre, puis placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 110 °C pour assurer un séchage complet.

- Stockage : Le charbon actif obtenu est conservé dans un flacon hermétique afin de le protéger de l'humidité.



FigureII.7 : l'activation chimique de marc de café

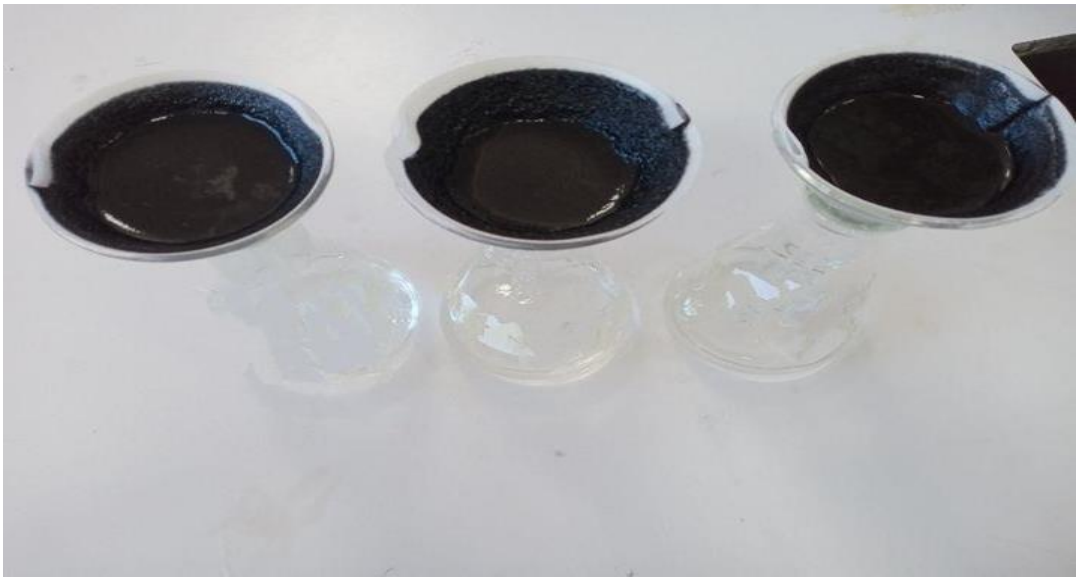


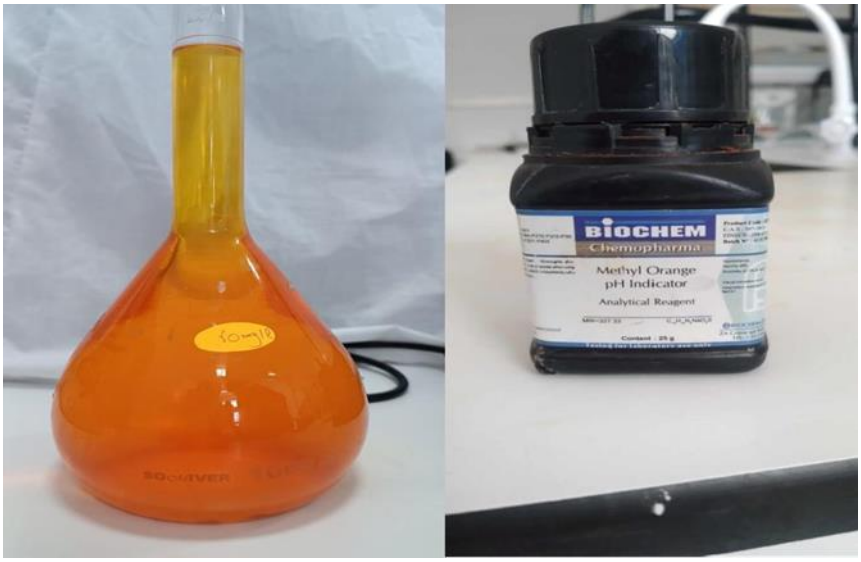
Figure II.8 : filtration de marc de café activé



Figure II.9 : le charbon active préparer par le marc de café

II.7 Préparation de solution mère le méthyl orange :

A l'aide d'une balance analytique et spatule, on met 50mg de MO dans une fiole jaugée (1000mL) et on ajoute l'eau distillée jusqu'à trait de jauge avec l'agitation.



FigureII.10 : solution mére de MO

Détermination de λ max de l'orange méthyl

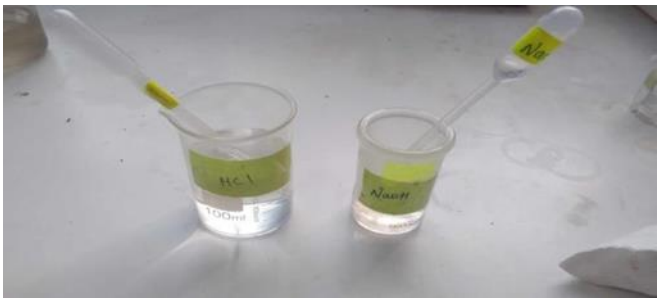
pour obtenir la valeur maximale de la longueur d'onde Nous avons rempli la cuve avec la solution mère et nous mettons dans le spectrophotomètre UV- visible

- Scanner toute la gamme UV entre 400 et 800 nm
- Détecter le pic maximal, ensuite lisez la valeur de λmax .

II.8 Effets de certain paramètre sur l'adsorption des colorants Masse du charbon actif, Concentration initiale du colorant, pH

Afin d'étudier l'effet de ces facteurs sur l'adsorption, nous avons réalisé 15 expériences.

- Dans chaque expérience, une solution de 100 mL de l'orange de méthyle est préparée avec des concentrations différentes (10, 15, 20 mg/L).
  Cette solution est ensuite placée dans un bécher posé sur un agitateur magnétique. Nous ajustons les valeurs du pH (3, 5,5 ,8) dans chaque expérience à l'aide de solutions de NaOH et de HCl.



FigureII.11: un solution de NaOH et HCl pour stabliser le ph

- Nous pesons, à l'aide d'une balance électronique, des quantités différentes de charbon actif (0,1 ; 0,55 ; 1 g).
- Chaque échantillon est placé sur le mélangeur, puis l'intégralité de la solution y est transférée. Le mélange est ensuite agité pendant une heure.
- Chaque solution est ensuite filtrée.
- La longueur d'onde maximale (λmax) est déterminée, puis chaque solution est analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible afin de mesurer l'absorbance A avant et après l'adsorption, et de calculer le rendement de chaque expérience**.**

Tableau II.2 : rassemble tous les experiences fait dans laboratoire

Expérience	Adsorbant(g)	PH	Polluant(mg/l)
1	0.1	3	15
2	1	3	15
3	0.1	8	15
4	1	8	15
5	0.1	5.5	10
6	1	5.5	10
7	0.55	5.5	20
8	0.55	5.5	20
9	0.55	3	10
10	0.55	8	10
11	0.55	3	20
12	0.55	8	20
13	0.55	5.5	15

14	0.55	5.5	15
15	0.55	5.5	15

II.9Les condition optimales déterminées par les valeurs testées en laboratoire

Etape1

Verifier la validité de plan d'expérience et la proximité des poit optimaux**.**

adsorbant	pH	polluant	Taux d'adsorption
0.73	8	10	104.941
0.73	3	20	102.406

Etape2

Protocole experimantal pour tracer les isotherme d'adsorption

- Prépare 6béchers de 200ml contenant chacun une solution du polluant aux de concentration suivant:
  C_0 = 5, 10, 15,20,25,30mg/l
- Ajout 0.73g de charbon actif dans chaque bécher
- Ajouste le pH à 3
- Place les bechers sur un ajitateur magnetique ajite pendant 1heures et température 25°C
- Filtre chaque solution et recupére pour analyse
- Mesure la concentration résiduelles C_i dans chaque solution par spectrophotométrie UV et calcule l'isothérme.

II.1O L'expérience du cycle du carbone actif

- Préparer 100 mL d'une solution de MO de 20 mg/l .
- Peser 1 g de marc de café sec
- Ajouter le marc dans la solution et agiter pendant1h.
- Filtre la solution et mesure l'adsorption.
- récupérer le marc et rincer à l'eau distillée.
- sécher, puis chauffer à 110°C pendant une 24h.
- activation de marc de café par l'acide dsulfurique à 10 % pendant 2h

- rincer à l'eau distillée jusqu'à pH=5.5 et sécher à 110°C pendant une 24h.
- Répéter l'étape d'adsorption avec une nouvelle solutionde MO de 20mg/l.

- Comparer l'efficacité par rapport à la première utilisation.

II.11 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption

Pour étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption, suivez les étapes suivantes :

- **Préparation de la solution :**

Préparez une solution aqueuse contenant le polluant à une concentration initiale de 20 mg/L.

- **Pesée de l'adsorbant :**

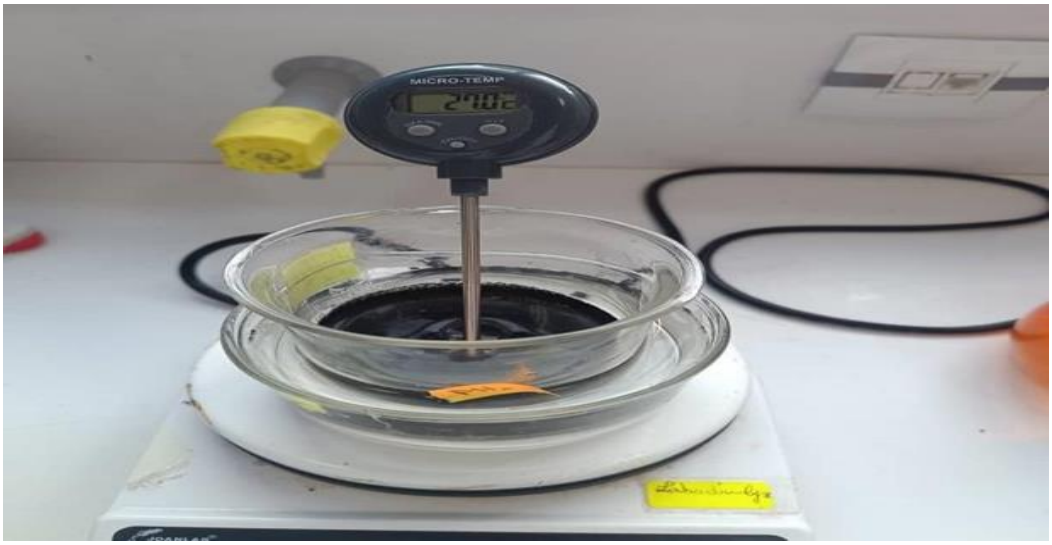
Pesez exactement 0,73 g de l'adsorbant que vous allez utiliser .

- **Mise en contact** :

Dans bécher introduisez 100 ml de solution de MO de concentration 20mg/l et ajoutez à 0,73 g d'adsorbant.

- **Contrôle de la température :**

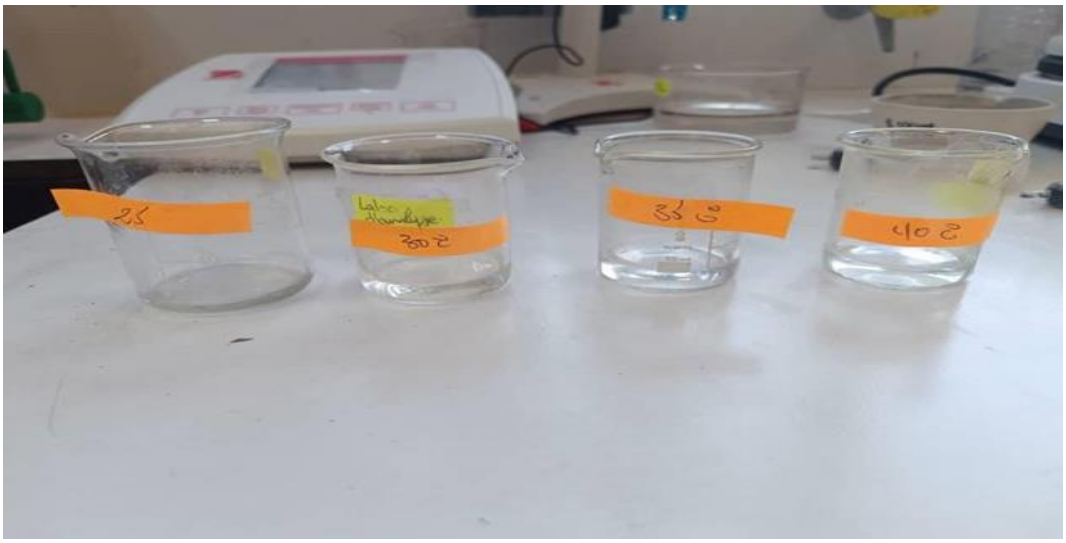
On place le bécher au-dessus d'un bain-marie tout en agitant à l'aide d'un agitateur. Un thermomètre est introduit dans la solution. Des échantillons sont prélevés à différentes températures : 25 °C, 30 °C, 35 °C, 37°C, 40 °C et 45 °C de chaque températures



FigureII.12 : Contrôle de la température

- **Filtration :**

Après agitation, filtrez les solutions de chaque températures pour séparer l'adsorbant.



FigureII.13 : filtration de MO a différentes températures

- **Analyse :**

Analysez la concentration résiduelle du polluant dans chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre.

II.12 Détermination de Ph pzc

- Préparer 50 mL d'une solution de NaCl 0,01 M dans chaque bécher ou tube prévu pour l'expérience.
- Ajuster soigneusement le pH initial de chaque solution à différentes valeurs cibles (2, 4,6,8,10) en ajoutant goutte à goutte de la solution de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M.
- Mesurer le pH après chaque ajout à l'aide d'un pH-mètre calibré, jusqu'à atteindre la valeur souhaitée.

- Peser une quantité constante de marc de café activé (0.73g) et l'introduire dans chaque bécher contenant la solution à pH ajusté.
- Couvrir les béchers avec du papier aluminium ou du parafilm pour limiter le contact avec l'air ambiant et le dioxyde de carbone (CO_2).
- Placer les béchers sur un agitateur magnétique ou un rouleau et agiter les solutions pendant 24 heures à température ambiante (environ 25 °C).
- Après 24 heures d'agitation, mesurer le pH final de chaque solution à l'aide du pH-mètre.

II.13 Optimisation des paramètres de l'adsorption

II.13.1 Calcul de la quantité adsorbée

La quantité du colorant adsorbé (q) est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C0 - Ct)V}{m}$$

$\boldsymbol{q}$: Quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g)

$\boldsymbol{C0}$: Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l)

V : volume de la solution (l)

m : masse de l'adsorbant (g).

II.13.2 Calcul Le rendement d'élimination de MO

Le rendement d'élimination du méthyle orange, noté R et exprimé en pourcentage (%), il est défini par :

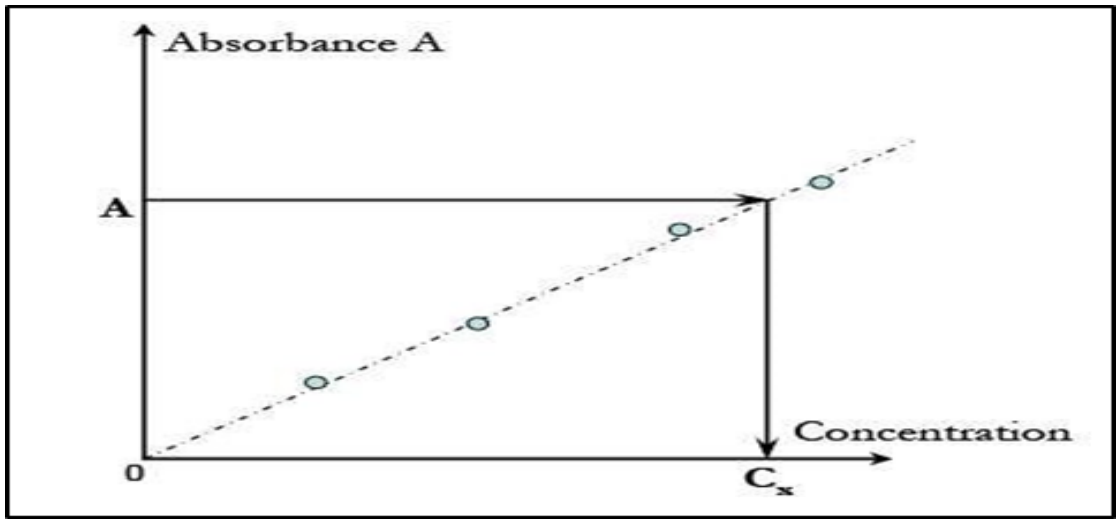
$$R = \frac{(C0 - Ct)}{C0} 100$$

C0 : La concentration initiale de MO à t=0 (mg/g)

Ct : La concentration en colorant à l'instant t (mg/g)

II.14 Etalonnage de solution MO

Pour le colorant étudié, une solution mère de concentration connue 50mg/l a été préparée. À partir de cette solution, une série de solutions de concentrations bien déterminées a été obten e par dilutions successives (10mg/l ,15mg/l ,20mg/l, 25mg/l ,30mg/l) . Il est essentiel de s'assurer que les concentrations u des échantillons analysés restent suffisamment faibles pour que la loi de Beer-Lambert soit applicable de manière fiable. Les différentes solutions sont ensuite analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible mesures obtenues permettent de tracer une droite d'étalonnage, représentant l'absorbance en fonction de la concentration à une longueur d'onde spécifique (λ max), conformément à la relation A = f(C) à partir des solutions de concentration connue du colorant à doser.



FigureII.14 : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible.

II.15 Modélisation et optimisation

L'optimisation des conditions opératoires est essentielle pour améliorer la rentabilité d'un procédé. À cette fin, l'utilisation d'un **plan d'expériences** constitue une approche statistique efficace. Il permet, avec un nombre réduit d'essais, de modéliser un processus expérimental à l'aide d'un modèle mathématique, tout en identifiant les interactions possibles entre les paramètres influents.

Cette méthode offre plusieurs avantages :

- une meilleure compréhension du fonctionnement du système étudié,
- l'évaluation des erreurs expérimentales et d'ajustement du modèle,
- la capacité à prédire des résultats dans le domaine expérimental.

Un plan d'expériences repose généralement sur deux types de variables :

- **Les facteurs** : variables contrôlables ayant une influence sur le système. Chaque facteur varie entre deux niveaux (bas : -1, et haut : +1).
- **Les réponses** : grandeurs mesurées pour évaluer les effets des facteurs. Le choix des réponses doit être pertinent et adapté aux objectifs de l'étude.

En somme, le plan d'expériences permet d'extraire un maximum d'informations avec un minimum de ressources, rendant ainsi l'optimisation à la fois précise et économique.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III. Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation. L'étude porte sur le traitement du Méthyl Orange contenu dans une solution aqueuse par le procédé d'adsorption.

Dans une première étape, l'adsorption du Méthyl Orange sur le marc de café est examinée. L'adsorbant préparé est caractérisé à l'aide des techniques FTIR et de la détermination du pH au point de charge nulle (pHpzc).

Afin d'évaluer l'efficacité de cet adsorbant, une étude préliminaire est menée, suivie d'une optimisation des conditions opératoires à l'aide d'un plan d'expériences. Par la suite, une étude thermodynamique, une étude cinétique (permettant de déterminer le mécanisme d'adsorption), ainsi qu'une analyse des isothermes d'adsorption sont réalisées afin de mieux comprendre le phénomène de traitement du colorant.

III.1 Traitement de méthyl orange par adsorption

III.1.1 Courbe d'étalonnage

En se basant sur les résultats précédents, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour le MO, dans le but de déterminer le domaine de concentration dans lequel la loi de Beer-Lambert est respectée. L'étalonnage a été réalisé à partir de solutions de différentes concentrations, préparées par dilution d'une solution mère de concentration 1 g/L.

La courbe d'étalonnage expérimentale est représentée sur la figure (III.1). Elle permet de vérifier la validité de la méthode de dosage choisie. Il s'agit d'une droite passant par l'origine ce qui indique que la relation entre l'absorbance et la concentration suit bien la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentration étudié, compris entre 0 et 30 mg/L

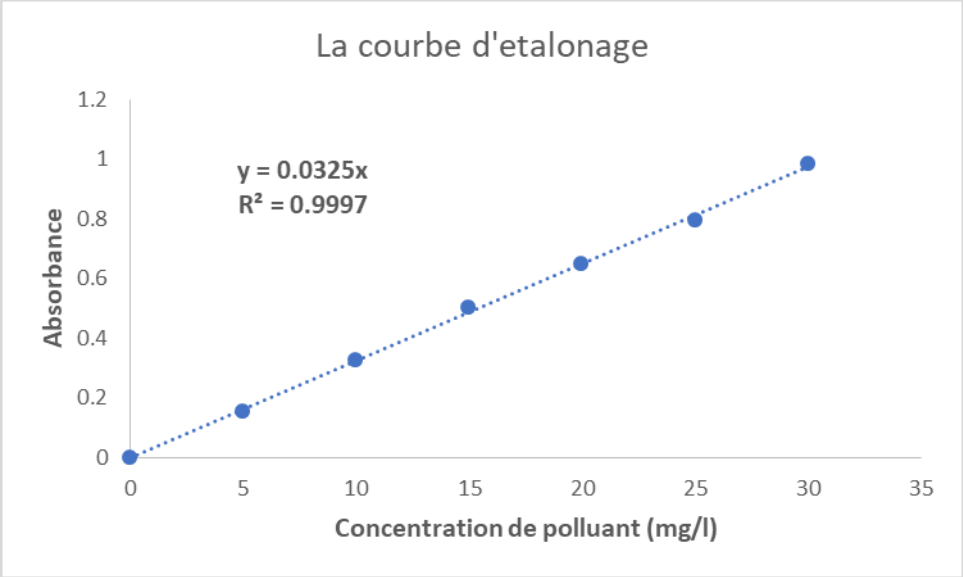


Figure III. 1 Courbe d'étalonnage de MO

III.1.2 Caractérisation de l'adsorbant

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier du marc de café en état brut et en état traité par l'acide sulfurique ont été obtenus et ont été montrés sur la Figure III.2.

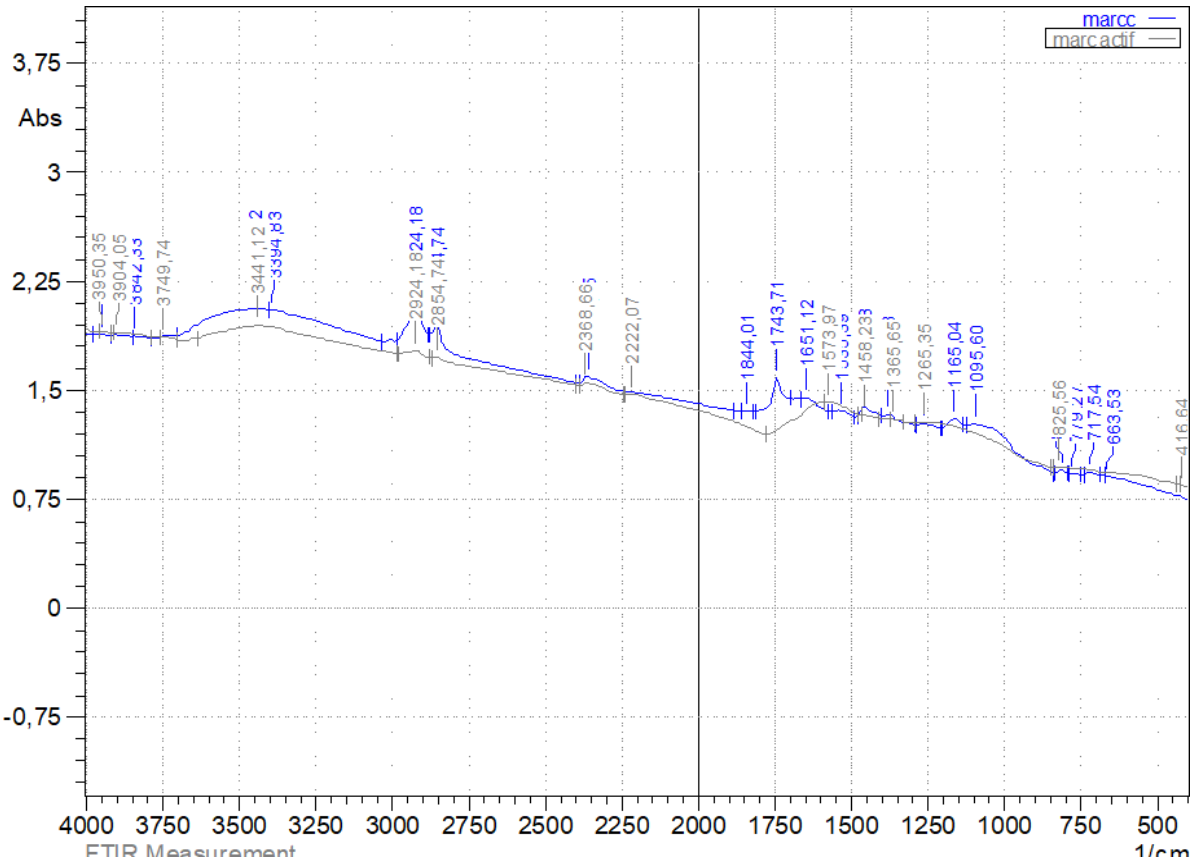


Figure III.2 Les spectres infrarouges de marc de café

❖ **Spectre FTIR du Marc de Café (brut et activé)**

1. 3286 cm^{-1} : Bande large due aux vibrations de liaisons O–H, indiquant la présence de groupes hydroxyles (alcools, phénols, eau adsorbée).

2. 2920 cm^{-1} : Vibration d'élongation C–H des groupements aliphatiques (chaînes carbonées, lipides).

3. 1700–1730 cm^{-1} : Bande caractéristique des vibrations C=O (groupes carbonyles), typiques des acides carboxyliques, esters ou aldéhydes.

4. 1600–1650 cm^{-1} : Vibration C=C (noyaux aromatiques) ou C=O conjugué — présente dans la matière organique complexe.

5. 1200–1000 cm^{-1} : Bande intense liée aux vibrations C–O (alcools, esters, acides carboxyliques).

6. < 900 cm^{-1} : Bandes d'empreinte caractéristiques de l'aromatique et des déformations hors plan (fingerprint zone).

❖ **Différences entre le brut et l'activé** :

Après activation, certaines bandes peuvent diminuer, disparaître ou se déplacer, indiquant des modifications chimiques (par ex. : élimination de certaines impuretés, apparition de nouveaux sites actifs).

L'activation au H_2SO_4 augmente généralement la surface spécifique et introduit plus de groupes acides (comme –COOH, –OH).

III.1.3 Méthode des Surfaces de Réponses (MSR)

combine des techniques statistiques et mathématiques dans le but d'optimiser les conditions expérimentales tout en minimisant le nombre d'essais nécessaires pour obtenir des résultats fiables [2]. Elle permet d'analyser l'influence individuelle de plusieurs facteurs sur une réponse donnée, de comparer leur importance relative dans un processus, ainsi que d'évaluer les effets d'interaction entre deux ou plusieurs variables [1].

Dans le cadre de cette étude, un Plan Composite Centré (PCC) impliquant quatre variables indépendantes a été mis en œuvre afin d'examiner l'effet du pH, de la concentration initiale de l'adsorbant, et de la concentration initiale de la matière organique (MO) sur le taux d'adsorption de la MO, qui constitue la variable réponse.

Un total de quinze expériences a été réalisé pour estimer les coefficients d'un modèle de régression polynomiale du second degré, prenant en compte trois variables à trois niveaux. Le modèle mathématique utilisé est donc un modèle quadratique avec interactions de second ordre, et peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + a_{33} x_3^2$$

Ou Y se réfère à la réponse prédite (Taux d'adsorption), Xi est la variable indépendante codifiée, b0 est le terme d'interception, bi détermine l'influence de la variable i dans la réponse (terme linéaire), bii est un paramètre qui détermine la forme de la courbe (effet quadratique) et bij correspond à l'effet de l'interaction entre les variables i et j.

Le taux d'adsorption de la méthyle d'orange (Y%) est calculé comme suit:

$$Y(\%) = \frac{(C0 - Cf)}{C0} . 100 \qquad \text{III.1}$$

La quantité de MO adsorbée à l'équilibre qe (mg.g-1) est calculée comme suit

$$qe = \frac{(CO - Ce)}{m} \qquad \text{III.2}$$

Les concentrations initiale (C_0), finale (Cf) et à l'équilibre (Ce) de la méthyle d'range (polluant) ont été respectivement notées.

L'analyse statistique des données a été effectuée à l'aide du logiciel MODDE, qui a permis de déterminer les coefficients du modèle de régression polynomiale du second ordre.

Les résultats ont été soumis à une analyse de variance (ANOVA), où les effets ont été ,considérés comme significatifs lorsque la valeur de p était inférieure à 0,05. Ce test a également permis de vérifier la validité et la pertinence du modèle proposé.

L'optimisation des trois paramètres expérimentaux s'est appuyée sur des résultats préliminaires obtenus par une méthode à facteur unique.

La plage expérimentale ainsi que les niveaux étudiés pour chaque variable indépendante sont présentés dans le Tableau III.1.

Tableau III. 1 Gamme expérimentale et les niveaux de variables indépendants pour la dégradation de la MO

Variable indépendante	gamme expérimentale et les niveaux		
	-1	0	1
Concentration de l'adsorbant (X_1, g.L-1)	0.1	0.55	1
pH (X_2)	3	5.5	8
Concentration de polluant (X_3, mg.L-1)	10	15	20

Suite à l'ajustement, on a obtenu la solution suivante

$$y\% = 94{,}88+28.5938\ X_1-5{,}72499X_2-8{,}43125X_3\ -23{,}3438X_1^2 - 2{,}44874X_2^2\ -5{,}58374X_3^2 + 5{,}64499\ X_2X_1 + 9{,}2425X_1X_3 - 4{,}225X_2X_3 \quad \text{III.3}$$

Les coefficients au degré 1 du modèle de régression obtenus, confirme que la valeur du pH X_2=5,72499, de la concentration de l'adsorbant X_1=28,5938 de la concentration de polluant X_3= 8,43125.

Les valeurs positives et négatives indiquent respectivemente augmentation ou une diminution de la réponse [3]. L'équation (III. 4) indique que:

- La concentration de l'adsorbant est le facteur le plus influant, la valeur positive de son coefficient indique que la quantité de polluant adsorbée par le marc de café est favorable à des concentrations élevées d'adsorbant.

- La Concentration de polluant est le second paramètre le plus influant (X_3=8,43125), la valeur positive de son coefficient indique que la réaction est favorable avec la concentration de polluant.

-Le pH est le paramètre le moins influant comme le (X_2=5,72499) dans cette réaction. Les

coefficients au degré 2 du modèle de régression obtenus, confirme que la

Valeur de la concentration de l'adsorbant X_1^2 =23,3438, Concentration de l'adsorbant avec la concentration de polluant X_1X_3=9,2425, la concentration de l'adsorbant avec le pH=5,6449, la concentration de polluant X_3^2=5,58374, la concentration de polluant avec le pH X_2X_3=4,225

Les valeurs positives et négatives indiquent respectivemente augmentation ou une diminution de la réponse. L'équation (III. 4) indique que:

- La concentration de l'adsorbant de degré2 est le facteur le plus influant, la valeur positive de son coefficient indique que la quantité de polluant adsorbée par le marc de café est favorable à des concentrations élevées d'adsorbant.

- Concentration de l'adsorbant fois la concentration de polluant est le second paramètre le plus influant (X_1X_3)=9,2425, la valeur positive de son coefficient indique que la réaction est favorable avec la concentration de polluant et la concentration de l'adsorbant.

- La concentration de polluant est le second facteur le plus influant (X_3^2)=5,58374 la valeur positive de son coefficient indique que la réaction est favorable avec la concentration de polluant de degré 2.

-La concentration de polluant fois le pH est le paramètre le moins influant comme le (X_2X_3)=4,225 dans cette réaction.

Les résultats de taux d'adsorption de MO sont représentés dans le Tableau III. 2.

Tableau III. 2 Plan d'expérience de l'adsorption de MO par le marc de café

Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	ADSORBANT	pH	POLLUANT	Taux d'adsorption
1	N1	5	Incl	0.1	3	15	**60.81**
2	N2	10	Incl	1	3	15	**100**
3	N3	4	Incl	0.1	8	15	**36.68**
4	N4	8	Incl	1	8	15	**98.45**
5	N5	3	Incl	0.1	5.5	10	**53.95**
6	N6	14	Incl	1	5.5	10	**99.36**
7	N7	7	Incl	0.1	5.5	20	**14.06**
8	N8	9	Incl	1	5.5	20	**96.44**
9	N9	2	Incl	0.55	3	10	**98.71**
10	N10	13	Incl	0.55	8	10	**97.1**
11	N11	11	Incl	0.55	3	20	**94.84**
12	N12	15	Incl	0.55	8	20	**76.33**
13	N13	1	Incl	0.55	5.5	15	**94.69**
14	N14	12	Incl	0.55	5.5	15	**94.9**
15	N15	6	Incl	0.55	5.5	15	**95.05**

Tableau III. 3.Les résultats observés et prédits pour adsorbé le MO

Taux	Observed	Predicted	Obs - Pred	Conf. int()
1	60.81	56.7612	4.04876	11.5753
2	100	102.659	-2.65876	11.5753
3	36.68	34.0212	2.65875	11.5753
4	98.45	102.499	-4.04873	11.5753
5	53.95	55.0325	-1.0825	11.5753
6	99.36	93.735	5.62501	11.5753
7	14.06	19.685	-5.62499	11.5753
8	96.44	95.3575	1.0825	11.5753
9	98.71	101.676	-2.96626	11.5753
10	97.1	98.6763	-1.57626	11.5753
11	94.84	93.2637	1.57625	11.5753
12	76.33	73.3637	2.96626	11.5753
13	94.69	94.88	-0.189987	7.71688
14	94.9	94.88	0.0200119	7.71688
15	95.05	94.88	0.170013	7.71688
N = 15	Q2 =	0.788	Cond. no. =	4.2385

DF = 5	R2 =	0.987	Y-miss =	0
	R2 Adj. =	0.963	RSD =	5.1996
			Conf. lev. =	0.95

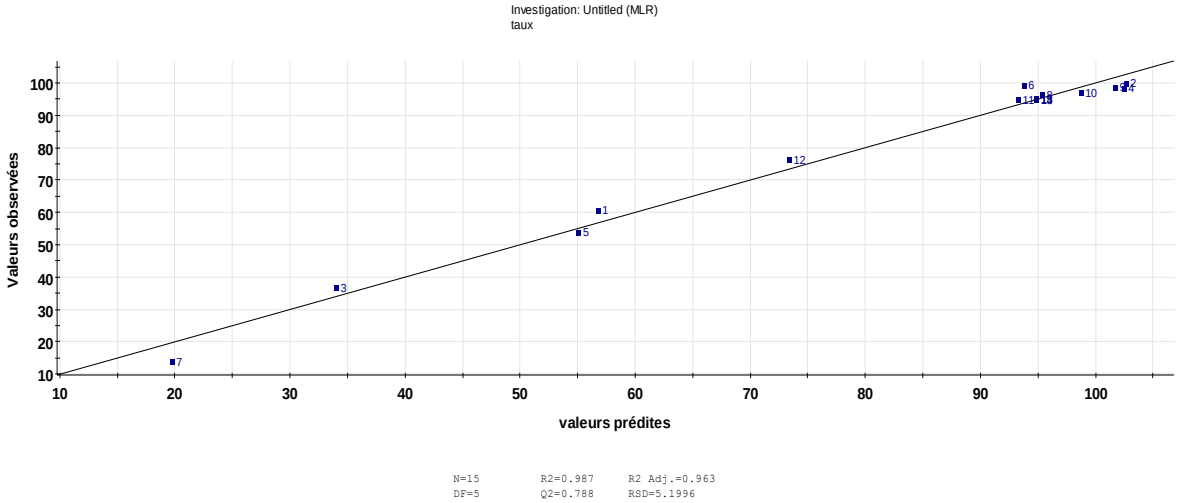


Figure III. 3 Comparaison entre les prédictions du modèle et les réponses expérimentales.

On observe une bonne corrélation entre les valeurs calculées et les valeurs prédites, les points se situant majoritairement à proximité de la première bissectrice. Cela indique que le modèle parvient à reproduire fidèlement les données expérimentales.

III.1.3.1Analyse des résidus

Afin de valider l'adéquation du modèle du second degré, le diagramme des résidus présenté en Figure III.4 a été analysé. Les résidus observés sont de faible amplitude, compris entre -8et +8, et leur répartition semble aléatoire. Aucun schéma particulier ni tendance systématique ne se dégage entre les valeurs prédites et les résidus, ce qui soutient la pertinence du modèle.

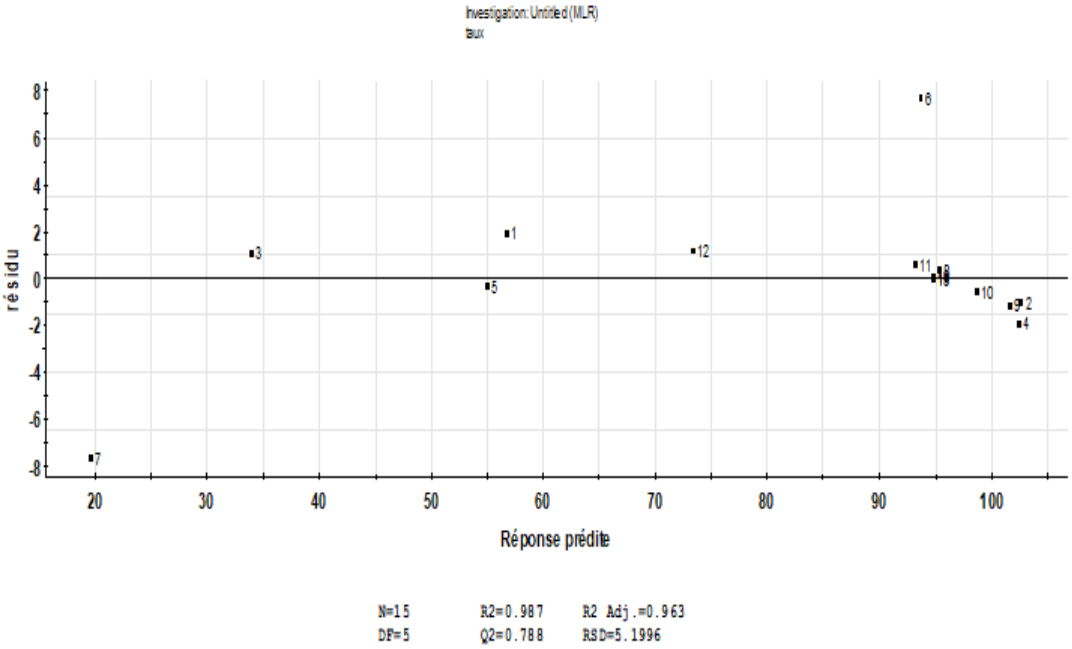


Figure III. 4 Diagramme des résidus

La Figure III.5 présente le diagramme de Pareto des effets standardisés au seuil de signification de P = 0,05. Ce diagramme permet d'identifier, par ordre décroissant d'influence, les facteurs les plus significatifs du modèle.

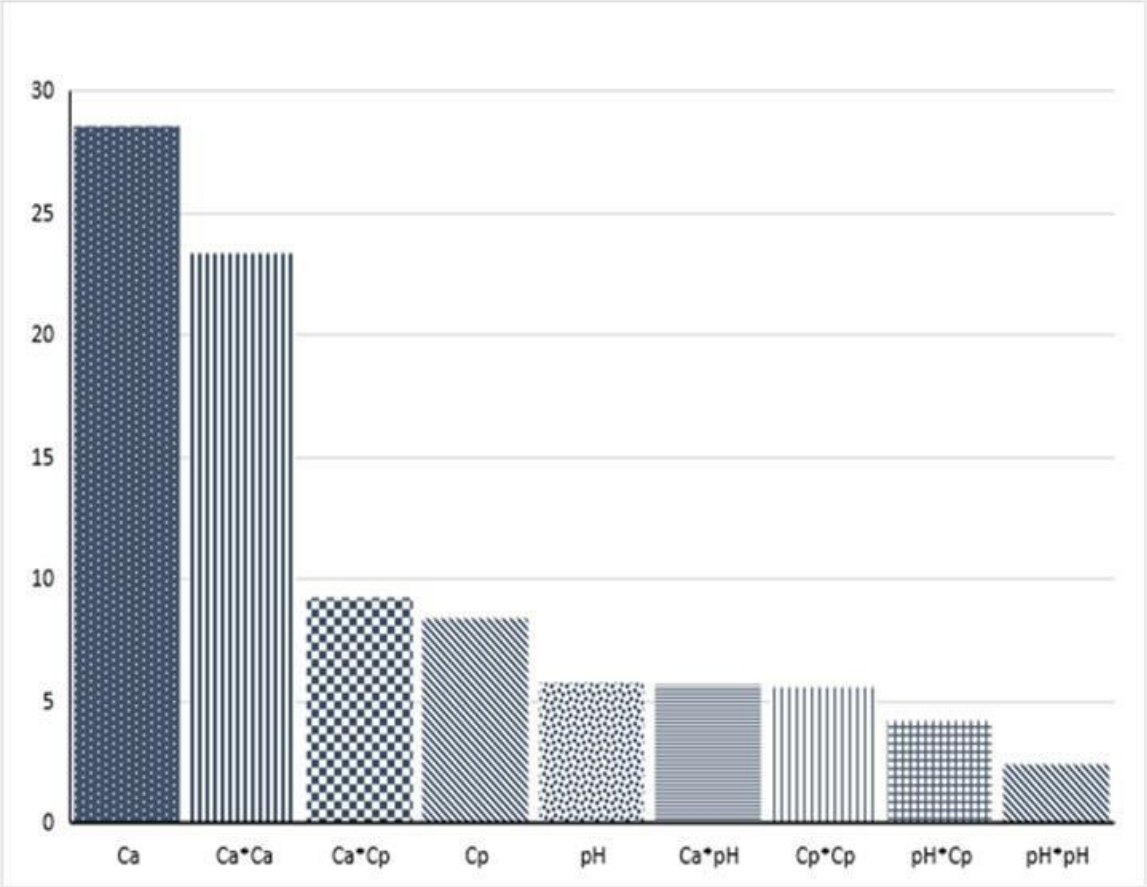


Figure III. 5 Diagramme de Pareto

III.1.3.1 Surface de réponse et courbe de niveau

Le logiciel MODDE a été utilisé pour générer des surfaces de réponse en 3D ainsi que des courbes de niveau en 2D. Ces représentations graphiques illustrent l'équation de régression et permettent d'optimiser les conditions de la réaction. Cette méthode constitue l'un des moyens les plus efficaces pour identifier les conditions optimales d'un système réactionnel [4]. Pour chaque graphique, deux variables de réponse sont représentées tandis que les autres paramètres sont maintenus à leur valeur centrale [5,6].

III.1.3.3 a Effet combiné du pH et de la concentration initiale d'adsorbant

Le graphique représente une carte de contours illustrant l'effet combiné du pH et de la dose d'adsorbant sur le taux d'élimination (ou taux d'adsorption) d'un polluant donné.

Les couleurs indiquent l'intensité du taux :

Le rouge représente les taux les plus élevés (jusqu'à 101.5), Le bleu

représente les taux les plus faibles (jusqu'à 41.5).

1.Effet du pH :

On observe que le pH a une influence significative sur le taux d'élimination :

Le taux d'élimination augmente avec le pH jusqu'à atteindre une valeur optimale

autour de pH 5,5 à 6.

Au-delà de cette valeur (pH > 6,5), le taux diminue progressivement.

À des pH acides très bas (< 4), l'efficacité d'adsorption est également réduite.

Cela peut s'expliquer par la modification de la charge de surface de l'adsorbant et du polluant en fonction du pH, influençant les interactions électrostatiques.

2.Effet de la dose d'adsorbant :

La dose d'adsorbant (axe vertical) varie de 0,1 à 1,0. On constate que : Plus la

dose d'adsorbant augmente, plus le taux d'élimination s'améliore .

À partir d'une dose de 0,7, les taux dépassent 100 %, ce qui indique une adsorption quasi-totale dans certaines conditions.

Cette tendance est logique, car une quantité plus importante d'adsorbant offre plus de sites actifs pour fixer le polluant.

3.Interaction pH – adsorbant :

Le meilleur rendement d'élimination (>100 %) est obtenu avec : Un pH autour de 5,5
Une dose d'adsorbant de 0,7 à 1,0
À l'inverse, les conditions les moins efficaces sont : Faible dose d'adsorbant (< 0,3)
pH très bas (< 4) ou très élevé (> 7)
donc l'efficacité du procédé d'adsorption dépend fortement des conditions expérimentales, notamment :
Le pH optimal se situe autour de 5,5 – 6
La dose d'adsorbant optimale est supérieure à 0,7

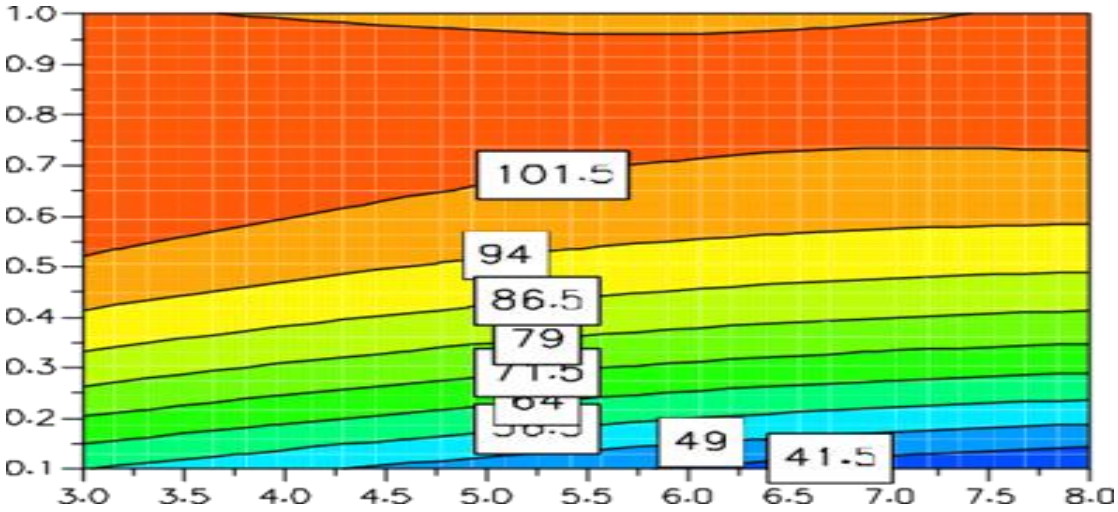


Figure III. 6 Illustration de l'effet interaction du pH et de la dose d'adsorbant sur le taux l'adsorption de la MO

III.1.3.3.b Effet combiné du pH et de la concentration initiale de polluant (MO)

Ce graphique est une carte de contours représentant la variation d'un taux (probablement un rendement, une efficacité ou une réponse chimique) en fonction de deux paramètres :

L'axe des abscisses (x) représente le pH du milieu, allant de 3 à 8.

L'axe des ordonnées (y) représente la concentration du polluant, allant de 10 à 20.

Les valeurs numériques affichées sur la carte correspondent au taux mesuré.

Les couleurs indiquent l'intensité du taux :

Le rouge représente les taux les plus élevés (jusqu'à 103.4),

Le bleu représente les taux les plus faibles (jusqu'à 76.4). Interprétation scientifique :

À faible pH (acide) et faible concentration de polluant, le taux est le plus élevé : par exemple, à pH 3 et concentration 12, le taux atteint 103.4.

Lorsque le pH augmente (milieu devient plus basique), le taux diminue progressivement. Lorsque la concentration du polluant augmente, le taux diminue également.

La zone optimale, où le taux est le plus élevé, se situe donc dans un environnement acide (pH entre 3 et 4) et avec une faible concentration de polluant (entre 10 et 13).

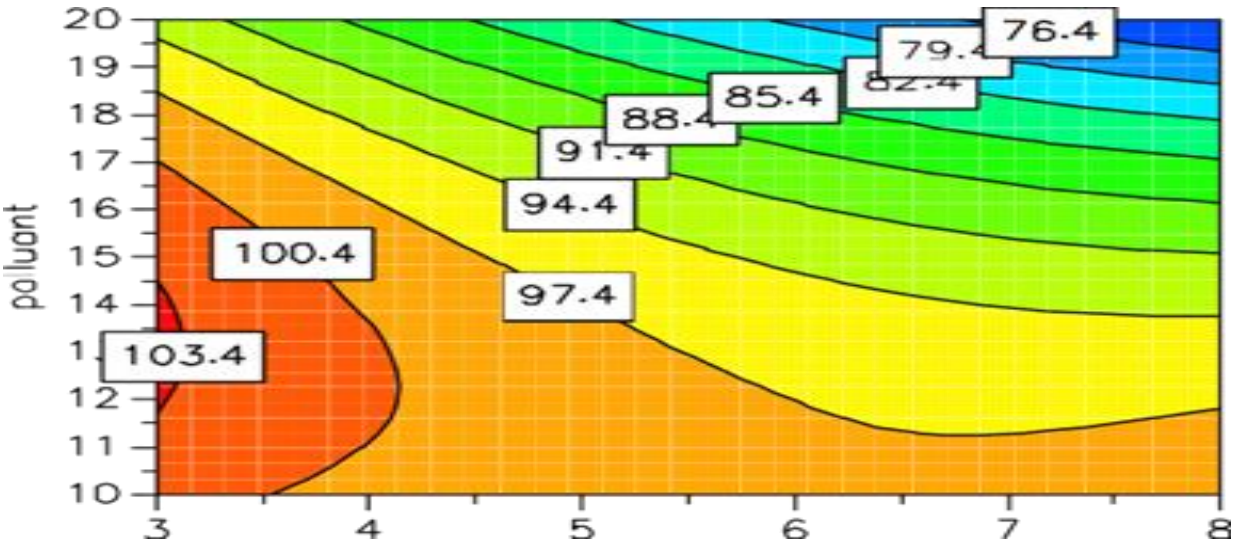


Figure III. 7 Illustration de l'effet interaction du pH et de la concentration initial sur le taux l'adsorption de MO

III.1.3.3.c Effet combiné de la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale de MO

Ce graphique représente l'effet combiné de deux variables(adsorbant et le polluant).

1. Relation entre l'adsorbant et le taux :

On observe que lorsque la quantité d'adsorbant augmente (axe X), le taux augmente également. L'adsorbant est la substance qui capte ou retient le polluant.

Une quantité plus élevée d'adsorbant signifie une plus grande surface disponible pour l'adsorption.

Cela favorise plus d'interactions entre les molécules du polluant et la surface de l'adsorbant. Résultat : une meilleure efficacité d'adsorption, donc un taux plus élevé.

2.Relation entre le polluant et le taux :

Le taux est plus élevé lorsque la concentration du polluant est modérée à faible (entre 12 et 15). Quand le niveau du polluant augmente au-delà (jusqu'à 20), le taux diminue.

À faible concentration, l'adsorbant peut facilement capter la totalité des polluants présents, ce qui maximise le taux.

À haute concentration de polluant, l'adsorbant devient saturé plus rapidement, donc une partie du polluant reste non adsorbée, ce qui fait baisser le taux.

3.Zone optimale d'efficacité :

La zone rouge foncé (taux = 103.7) montre les conditions optimales : Adsorbant élevé (~0.9–1.0) Polluant modéré (~12).

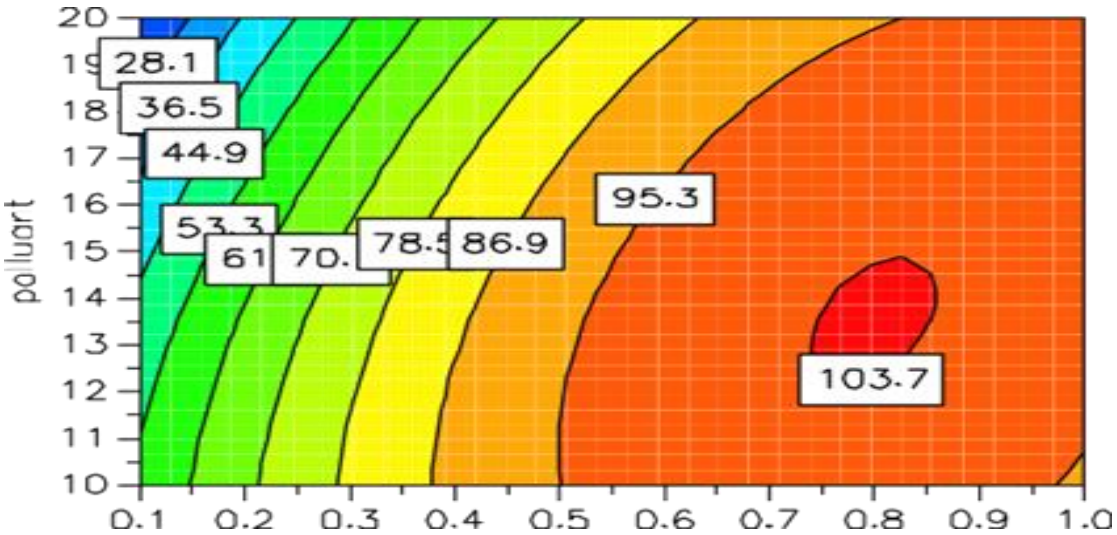


Figure III. 8 Illustration de l'effet interaction de la concentration de l'adsorbant et la concentration initiale de MO

III.1.3.4 Condition optimale de l'adsorption de MO

Afin de confirmer la pertinence du modèle de prédiction par rapport aux résultats expérimentaux, une expérience supplémentaire a été réalisée en utilisant les conditions optimales présentées dans le Tableau III.2. Les résultats figurant dans le Tableau III.3 montrent une bonne concordance entre les données prédictives et les observations expérimentales, ce qui confère une forte validité au modèle.

Tableau III. 4 Comparaison des valeurs optimales du résultat prédictif et du résultat expérimental

Paramètres	**Valeur optimale**	**taux adsorption(%)**	
		Valeur prédite	**valeur expérimentale**
Concentration de l'adsorbant (X_1, g.L-1)	0.73	98.51 (%)	100(%)
pH (X_2)	3		
Concentration de polluant (X_3, mg.L-1)	20		

III.1.4 Effet de la température

La température est une variable majeure dans le processus d'adsorption. Afin d'étudier l'effet de la température sur le taux d'adsorption de MO, la concentration initiale de MO, la dose d'adsorbant et le pH ont été fixés à 20 mg.L-1, 0.73g.L-1 et 3respectivement. Les résultats obtenus sont présentés en Figure III. 9. La température a été variée de 15 à 35.5 °C pour un temps de réaction fixé à 60 min.

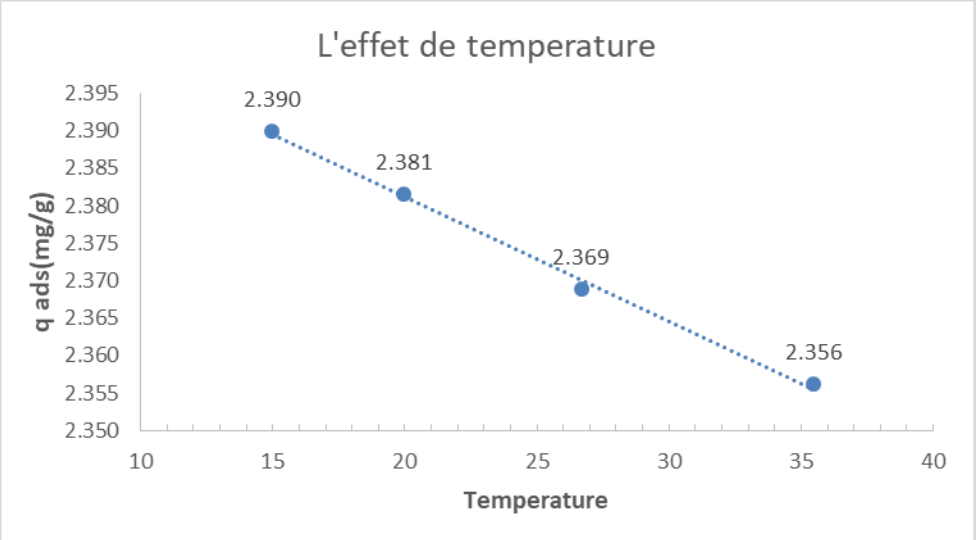


Figure III. 9 effet de la température sur l'adsorption de MO par marc de café

Interprétation :

1.La diminution de q_e avec T indique qu'au fur et à mesure que l'on chauffe, l'adsorption est moins importante.

2.Selon le principe de Le Châtelier, pour un processus exothermique, l'augmentation de température favorise la désorption.

3.C'est typique d'une adsorption ayant une composante physisorptive/exothermique, même si une chimisorption peut aussi être exothermique.

4. La variation est faible (2,390 → 2,356 mg/g), montrant que l'adsorption reste globalement relativement stable entre 15 et 35 °C, mais légèrement défavorisée à plus haute température.

II.1.5 Etude thermodynamique

La Figure III.10 montre la représentation linéaire l'équation de Van't Hoff. Les valeurs de ΔH◦ et ΔS◦ sont déduites à partir de la pente et de l'intersection de la droite. Elles sont égales respectivement à -56.556kJ·mole-1·K-1 et -0,175 kJ·mole-1.

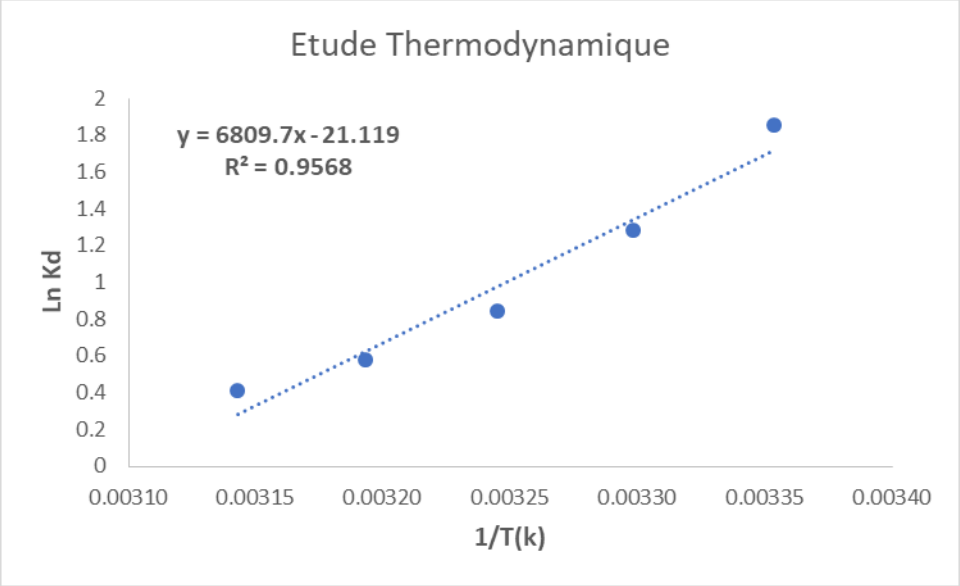


Figure III.10 ln KD en fonction de 1/T utilisé pour la détermination des paramètres thérmodynamiques

Les valeurs calculées de ΔG0 ont été présentées dans le Tableau III.5

Tableau III. 5 Paramètres thermodynamiques

$T(k)$	$k_D(log^{-1})$	$\Delta G^0(kJ.mole^{-1})$	$\Delta H^0(kJ.mole^{-1})$	$\Delta S^0(kJ.mole^{-1})$
288.15	9.709	-5.90	-56.61	-0.176
293.15	7.740	-5.02	-56.61	-0.176
299.85	5.922	-3.84	-56.61	-0.176
308.65	4.786	-2.29	-56.61	-0.176

Dans ce tableau, on présente l'évolution de plusieurs paramètres thermodynamiques en fonction de la température, dans le but de mieux comprendre la nature du processus étudié (probablement une adsorption ou une réaction chimique).

On remarque tout d'abord que la valeur du coefficient de distribution (KD) diminue progressivement lorsque la température augmente. Cela suggère que le processus devient moins favorable à haute température, ce qui est typique d'un phénomène exothermique — c'est-à-dire qui libère de la chaleur.

Cette hypothèse est confirmée par la valeur négative de l'enthalpie standard ΔH°, qui est de

-56,615 kJ/mol. Cela signifie que le système perd de l'énergie sous forme de chaleur lors du déroulement du processus.

En parallèle, on observe une augmentation des valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) avec la température. Même si les valeurs restent positives, leur augmentation montre que le processus devient de moins en moins spontané à mesure que la température s'élève.

Quant à l'entropie standard (ΔS°), elle est également négative (-0,175 kJ/mol·K), ce qui indique une diminution du désordre au sein du système. En d'autres termes, les produits du processus sont plus ordonnés que les réactifs.

III.1.6 Etudes cinétiques et mécanismes d'adsorption

La cinétique d'adsorption joue un rôle crucial dans le traitement des eaux usées, car elle permet de mieux comprendre le mécanisme de l'adsorption ainsi que de déterminer les constantes de vitesse associées au processus [7] .

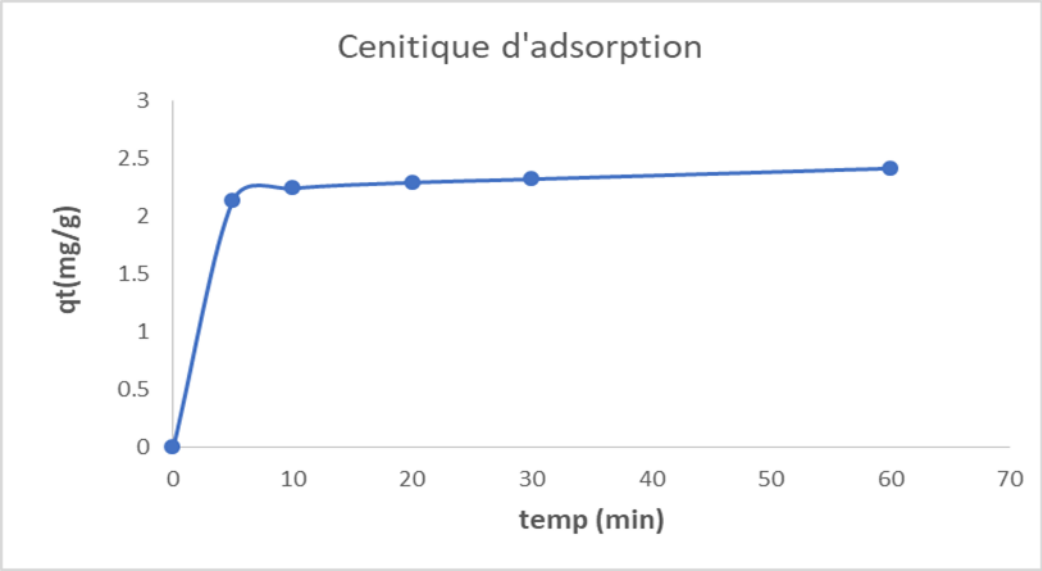


Figure III.11 la quantité d'adsorption on fonction de temp

Interprétation:

Cinétique d'adsorption expérimentale :

- Courbe très rapide au début, suivie d'un plateau dès ~20 min.
- Ce comportement est typique d'un processus rapide, probablement dominé par une adsorption de surface accessible.

III.1.6.1 Modèle du pseudo-premier ordre de Lagergreen (1er ordre)

Le premier modèle étudié est celui du pseudo-premier ordre. Les données cinétiques seront calculées afin d'évaluer l'applicabilité de ce modèle. Pour déterminer les valeurs de $k_1$et q_e on trace $\log(q_{e-}q_t)$ en fonction du temps la pente de cette droite correspond à $k_1$et son ordonnée à l'origine à log (q_{eq})

Les résultats obtenus à partir du modèle cinétique du pseudo-premier ordre présentent une forte divergence par rapport aux données expérimentales. De plus,On observe également que la capacité d'adsorption du marc de café augmente avec le temps. Toutefois, le coefficient de régression reste inférieur à 0,935, ce qui indique une mauvaise corrélation avec le modèle. Ces éléments permettent de conclure que la cinétique d'adsorption ne suit pas le modèle du pseudo-premier ordre.

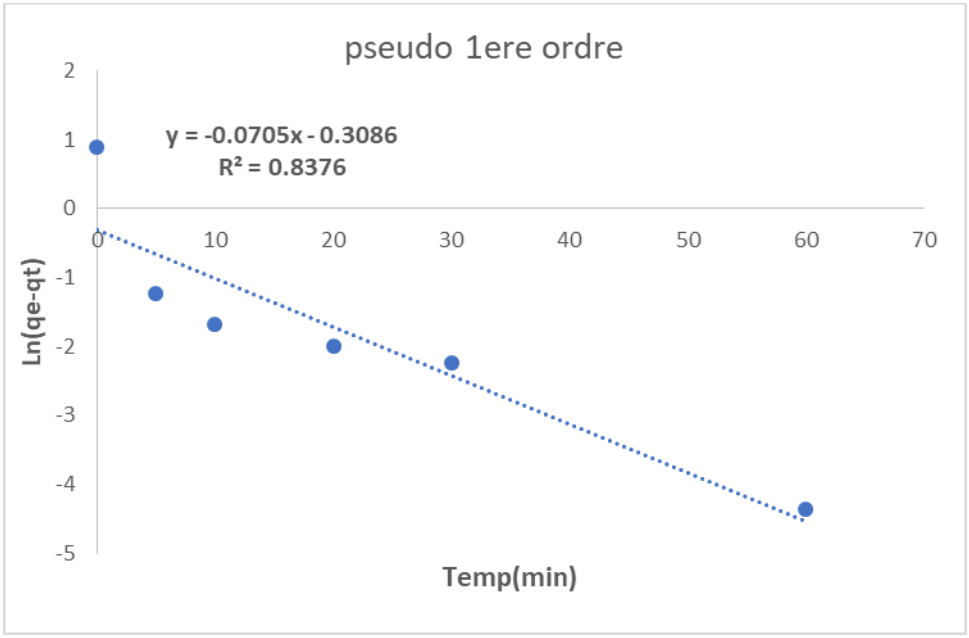


Figure III.12 ln (qe-qt) en fonction de t

Modèle du pseudo-premier ordre :

- Équation : ln (qe – qt) = −0.0705t – 0.3086
- R^2 = **0.8376** → relativement correct, mais pas très élevé.
- Les points ne suivent pas parfaitement la droite → déviation visible.

III.1.6.2 Modèle du pseudo-second ordre: modèle de Ho et Mckay

Le modèle de Ho et McKay suppose que la vitesse d'adsorption dépend du carré du nombre de sites non occupés. Il est basé sur l'hypothèse que le processus est contrôlé par une chimisorption (liaisons chimiques entre adsorbant et adsorbat).

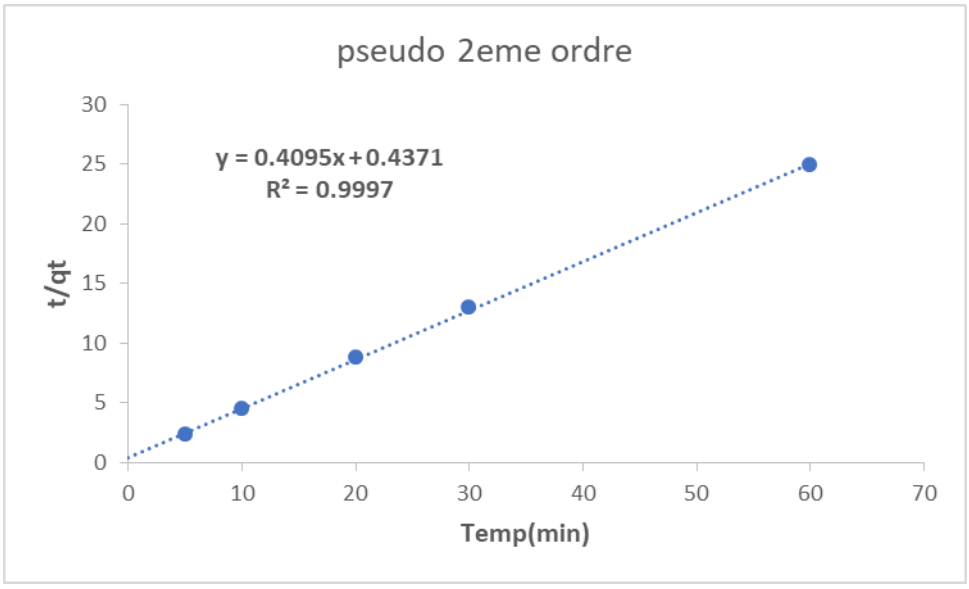


Figure III.13 t/qt en fonction de t

Modèle du pseudo-deuxième ordre :

- Équation : t/qt = 0.4095t + 0.4371
- R^2 = 0.9997 → excellente corrélation linéaire
- Très bon alignement des points : le modèle colle parfaitement aux données

II.1.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire (modèle de Wiber et Mori

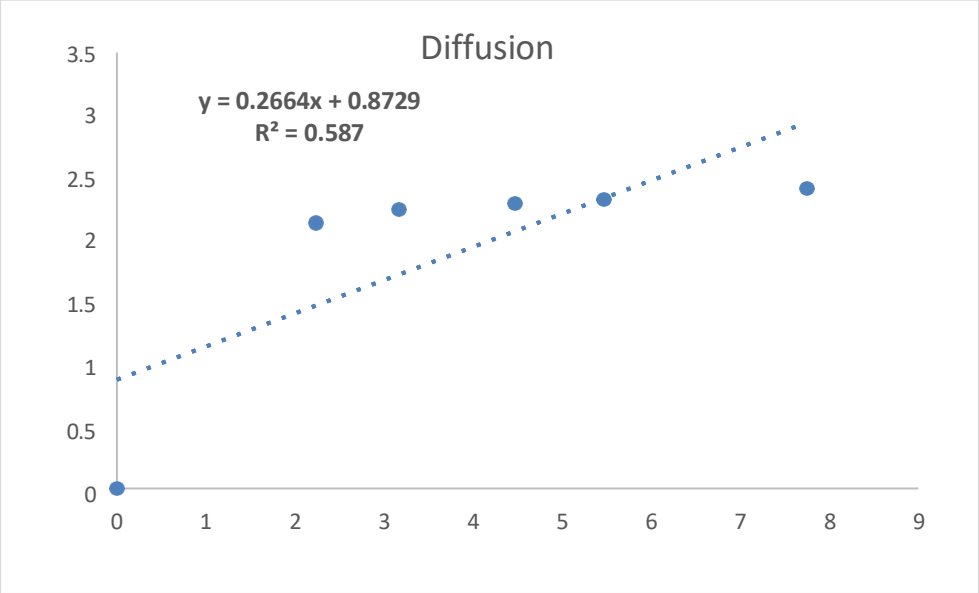


Figure III.14 qt en fonction de 1/t

Modèle de diffusion intra-particulaire (Weber-Morris) :

• Équation : $qt = 0.2664\sqrt{t} + 0.8729$
• $R^2 = 0.587$ → très faible corrélation
• La courbe ne passe pas par l'origine (ordonnée à l'origine ≠ 0)

Interprétation de système:

Modèle pseudo-2e ordre ($R^2 = 0.9997$)

→ Très bon ajustement → chimisorption probable
Il y a probablement formation de liaisons spécifiques entre les groupes fonctionnels de ton adsorbant(marc de café activé) et les molécules de Orange de Méthyle .
C'est le modèle qui décrit le mieux ton processus.

C'est le modèle qui décrit le mieux ton processus.

- **Modèle pseudo-1er ordre (R^2 = 0.8376)**

→ Corrélation moyenne → non conforme à un simple processus physique

L'écart montre que la cinétique n'est pas dominée par des interactions faibles (van der Waals, diffusion simple).

- **Modèle de diffusion (R^2 = 0.587)**

→ Mauvais ajustement

→ Ne passe pas par l'origine : donc la diffusion **intra-particulaire** n'est pas le seul phénomène limitant.

Cela suggère la présence d'une résistance externe (film liquide) → diffusion externe partiellement limitante.

III.1.7 Isothermes d'adsorption

Figure III. 15 montres l'isotherme d'adsorption du méthyle orange sur le marc de café a été représentée par une équation quadratique avec un très bon coefficient de corrélation, ce qui montre un bon ajustement du modèle aux données expérimentales.

La forme de la courbe suggère un comportement de type Freundlich modifié, indiquant une adsorption progressive avec une possible hétérogénéité des sites actifs.

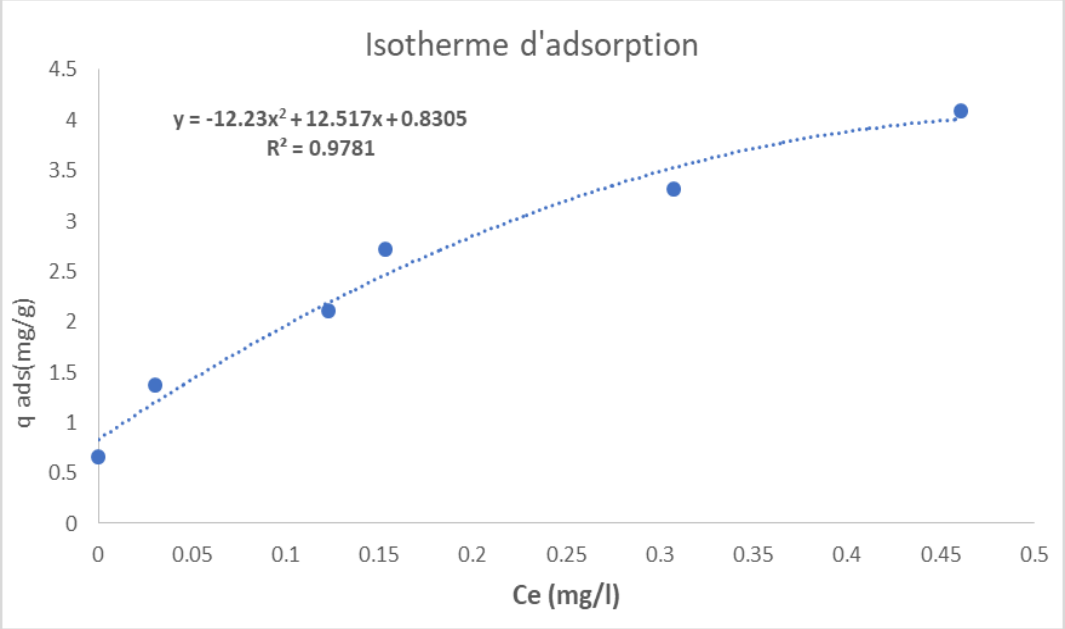


Figure III. 15 Isotherme d'adsorption de MO sur le marc de café

Interprétation :

Le graphique représente l'isotherme d'adsorption du méthyle orange sur du marc de café. On remarque que plus la concentration en solution augmente, plus la quantité adsorbée augmente également. Ce comportement est caractéristique d'un processus d'adsorption favorable.

La courbe présente une forme concave vers le bas : cela traduit une saturation progressive des sites d'adsorption. Autrement dit, l'adsorption est rapide au départ, puis ralentit à mesure que les sites disponibles se remplissent.

Le modèle quadratique ajusté reproduit très bien les données expérimentales, comme en témoigne la valeur élevée du coefficient de détermination (R^2). Cela confirme que le modèle est pertinent pour décrire ce phénomène.

III.1.5.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est donné par l'équation

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l q_{max}} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \qquad \textbf{III.5}$$

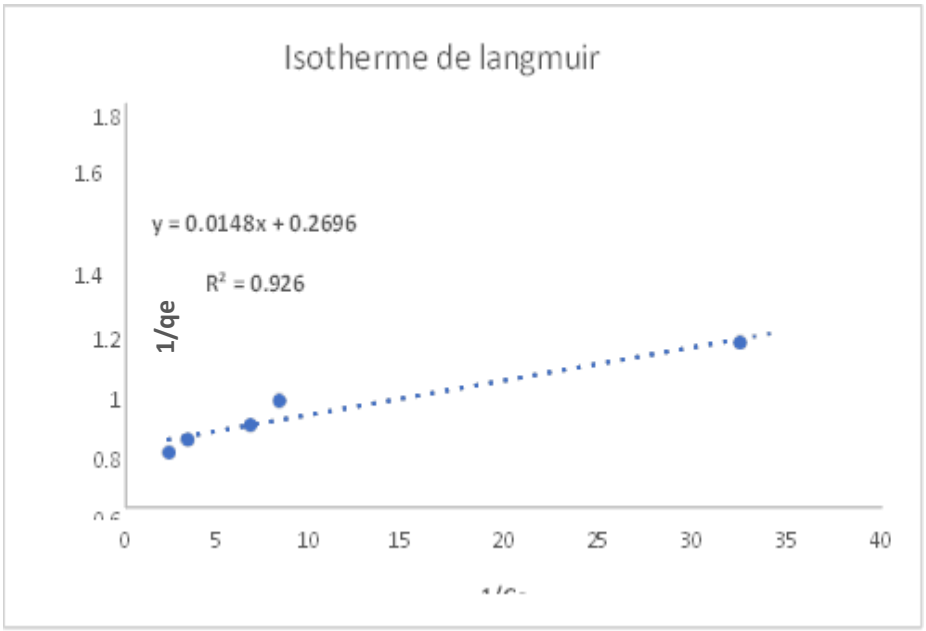


Figure III. 16 Isotherme de Langmuir linéarisé pour l'adsorption de MO par le marc de café

Coefficient de corrélation R2=0,926. Moins bon ajustement que Freundlich mais tout de même acceptable (92,6 %).

Signification physico-chimique :

1. **Surface homogène (monocouche)** : chaque site a la même énergie, pas d'interactions entre molécules adsorbées.
2. **Capacité monomoléculaire maximale** : $q_{max} = 3.71\ mg/g$ limite théorique de la quantité de colorant pouvant former une couche unique.
3. **Constante d'équilibre $K_L = 18{,}0$ L/mg** : indicateur de l'**affinité** entre l'adsorbant et l'adsorbat. Valeur élevée → forte affinité.

Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est donné par l'équation :

$$qe = \mathrm{k}f C_{eq}^{1/n} \qquad \textbf{III.6}$$

En linéarisant, on obtient :

$$\ln(qe) = \ln(\mathrm{kf}) + \frac{1}{n}\ln(\mathrm{C}_{\mathrm{eq}}) \qquad \textbf{III.7}$$

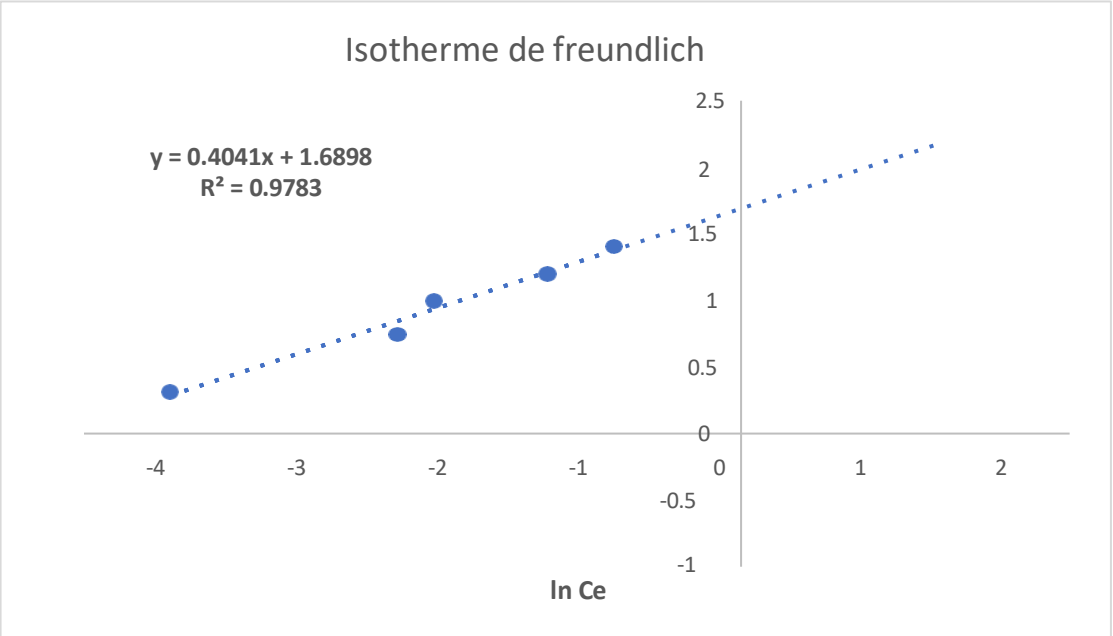


Figure III. 17 Isotherme de Freundlich linéarisé pour l'adsorption de MO sur le marc de café

Coefficient de corrélation $\boldsymbol{R^2 = 0.9783}$: excellent ajustement, indiquant que **97,83%** de la variabilité de qe est expliquée par ce modèle.

Signification physico-chimique :

1. **Surface hétérogène** : le modèle de Freundlich est adapté quand **les sites d'adsorption ont des énergies variées**.
2. **Adsorption multicouches** : il n'existe pas de plateau fixe, ce qui signifie que les molécules peuvent se superposer au-dessus de la première couche.
   Le charbon activé issu du marc de café possède donc une **distribution d'énergies de sites variée, confirmant la complexité poreuse (micro- et mésoporeuse).**

La capacité prédite par $K_F = 5.42$ (en unités adaptées) indique une **forte affinité** aux faibles concentrations en Orange de Méthyle.

Comparaison des deux modèles et choix du plus approprié

- ✓ Freundlich **(R^2 = 0,9783)** > **Langmuir (R^2 = 0,926) → Freundlich décrit mieux l'isotherme d'équilibre**.
- ✓ Mécanistiquement, cela confirme que la **surface est hétérogène**, que **plusieurs couches** peuvent se former, et que les **énergies de sites varient**.
- ✓ `Le modèle de Langmuir reste utile pour fournir une **borne supérieure** $\boldsymbol{q_{max}}$et une **constante d'affinité** $\boldsymbol{K_L}$, mais il est moins précis pour ton matériau **(marc de café activé)** qui n'est pas une surface strictement homogène.

Conclusion des isothermes :

- ✓ Le modèle de **Freundlich** est le plus pertinent pour décrire ton matériau (R^2 =0,9783).
- ✓ Tes paramètres $\boldsymbol{k_F}$ et $\boldsymbol{n}$ confirment une **surface hétérogène**, apte à l'adsorption multicouches.
- ✓ Le modèle de **Langmuir** reste utile pour une **borne maximale** $q_{max} = 3.71\ mg\ /g$
- ✓ Pour **optimiser**, il faut maintenir la température basse, ajuster la concentration initiale et la masse d'adsorbant, et améliorer l'activation du marc pour augmenter .

III.2 Conclusion :

- ➢ Mécanisme **dominant** : Chimisorption sur surface hétérogène, complété par une faible diffusion externe.
- ➢ Thermodynamique : Processus exothermique, spontané à 15–35 °C, mais moins efficace à haute température.
- ➢ Isotherme **d'équilibre** : Meilleur ajustement au modèle **Freundlich** (multicouches, hétérogénéité).
- ➢ Recommandations **d'optimisation** : contrôle de la température, agitation accrue, taille particulaire réduite, amélioration de l'activation.

Références Bibliographique

[1] A. Regti, M.R. Laamari, S.-E. Stiriba, M. El Haddad, Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species, **Microchem. J.** 130 (2017) 129–136. doi:10.1016/j.microc.2016.08.012.

[2] X.Y. Mei, R.H. Liu, F. Shen, H.J. Wu, Optimization of fermentation conditions for the production of ethanol from stalk juice of sweet sorghum by immobilized yeast using response surface methodology, **Energ Fuel.** 23 (2009) 487–491. doi:10.1021/ef800429u.

[3] A.M.M. Vargas, A.C. Martins, V.C. Almeida, Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology, **Chem. Eng. J.** 195–196 (2012) 173–179. doi:10.1016/j.cej.2012.04.090.

[4] J. Zhang Junwei, D. Fu Dafang, Y. Xu, C. Liu, Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO_2 as photocatalyst by response surface methodology, **J. Environ. Sci.** 22 (2010) 1281–1289. doi:10.1016/S1001-0742(09)60251-5.

[5] A.R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, A.A. Bazrafshan, R. Jannesar, Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe_3O_4 magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design methodology, **Ultrason. Sonochem.** 34 (2017) 294–304. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.05.047.

[6] L.R. Rad, M. Irani, F. Divsar, H. Pourahmad, M.S. Sayyafan, I. Haririan, Simultaneous degradation of phenol and paracetamol during photo-Fenton process: Design and optimization, **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** 47 (2015) 190–196. doi:10.1016/j.jtice.2014.10.014.

[7] X.-Q. Qiao, F.-C. Hu, F.-Y. Tian, D.-F. Hou, D.-S. Li, Equilibrium and kinetic studies on MB adsorption by ultrathin 2D MoS_2 nanosheets, **RSC Adv.** 6 (2016) 11631–11636

Conclusion générale

Conclusion générale

Face à la pression croissante exercée sur les ressources en eau et à la nécessité de limiter la pollution hydrique, le développement de méthodes de traitement efficaces, économiques et écologiques devient une priorité. Dans cette optique, le présent travail a exploré l'utilisation du **marc de café**, un déchet organique disponible en grande quantité, comme **adsorbant alternatif** pour l'élimination du **Méthyl Orange** dans les eaux usées.

L'approche méthodologique a reposé sur l'application d'un **plan d'expériences de type Box-Behnken**, permettant d'optimiser les conditions opératoires du procédé. Les conditions optimales identifiées sont les suivantes : **0,73 g d'adsorbant**, **pH = 3**, et **concentration en colorant = 20 mg/L**. L'analyse statistique a montré que la **concentration de l'adsorbant** constitue le **facteur le plus influent**, suivie de la **concentration du polluant**, puis du **pH**.

Les résultats expérimentaux ont permis de mieux comprendre les **mécanismes d'adsorption** impliqués. Le processus est dominé par une **chimisorption sur une surface hétérogène**, complétée par une légère **diffusion externe**. Sur le plan **thermodynamique**, l'adsorption est **spontanée** et **exothermique** dans la plage 15–35 °C, bien que son efficacité diminue à plus haute température. Les **isothermes d'équilibre** ont confirmé une meilleure corrélation avec le **modèle de Freundlich**, indiquant une adsorption en **multicouches sur une surface non homogène**.

Enfin, pour améliorer davantage les performances du procédé, il est recommandé de **contrôler la température**, **renforcer l'agitation**, **réduire la taille des particules**, et **optimiser les conditions d'activation** de l'adsorbant.

Les Annexes

Vérification des point optimal

Polluant	Ph.	masse	abs initial	abs a 60 min	Rendement
10	8	0.73	0.381	0.01	97.38%
20	3	0.73	0.673	0.005	99.26%

Plan d'expériences

No EXP	Polluant	ph.	masse d'adsorbat	abs initial	abs a 60 min	Rendement
1	20	5.5	0.1	0.562	0.483	**14.06%**
2	20	5.5	1	0.562	0.02	**96.44%**
3	20	3	0.55	0.562	0.029	**94.84%**
4	20	8	0.55	0.562	0.133	**76.33%**
5	15	8	0.1	0.45166667	0.286	**36.68%**
6	15	8	1	0.45166667	0.007	**98.45%**
7	15	3	0.1	0.45166667	0.177	**60.81%**
8	15	3	1	0.45166667	0	**100.00%**
9	15	5.5	0.55	0.45166667	0.024	**94.69%**
10	10	5.5	0.1	0.3105	0.143	**53.95%**
11	10	5.5	1	0.311	0.002	**99.36%**
12	10	3	0.55	0.311	0.004	**98.71%**
13	10	8	0.55	0.311	0.009	**97.10%**

Tracer la courbe d'étalonnage

Polluant	abs initial	abs a 60 min	Rendement
0	**0**		
5	0.155	0.000	100.00%
10	0.324	0.001	99.69%
15	0.503	0.004	99.20%
20	0.648	0.005	99.23%
25	0.795	0.010	98.74%
30	0.982	0.015	98.47%

Cinétique d'adsorption

	Temp	abs	Rendement
Polluant	0	0.575	0.00%
20 mg/l	5	0.069	88.00%
PH	10	0.044	92.35%
3	20	0.032	94.43%
masse	30	0.025	95.65%
0.73	60	0.003	99.48%

1ere ordre

Temp	ABS	Ci	Ce	q abs	qe	ln (qe-qt)
0	0.575	17.692	17.692	0	2.4109589	0.88002455
5	0.069	17.692	2.123	2.1327713	2.42360379	-1.23500793
10	0.044	17.692	1.354	2.2381454	2.42360379	-1.6849248
20	0.032	17.692	0.985	2.2887249	2.42360379	-2.00337853
30	0.025	17.692	0.769	2.3182297	2.42360379	-2.25023861
60	0.003	17.692	0.092	2.4109589	2.42360379	-4.37050215

2eme ordre

Temp	q abs	t/q ads
0	0	
5	2.13277134	2.34436759
10	2.23814542	4.46798493
20	2.28872497	8.73848987
30	2.31822972	12.9409091
60	2.4109589	24.8863636

diffusion

Temp	q abs	Racine de t
5	2.13277134	2
10	2.23814542	3
20	2.28872497	4
30	2.31822972	5
60	2.4109589	8

Effet de température

Polluant	PH	masse	abs initial
20 mg/l	3	0.575	0.572

Temperature	abs	Ci	Ce	qabs	rendement
15	0.008	17.692	0.246	2.390	98.61%
20	0.01	17.692	0.308	2.381	98.26%
26.7	0.013	17.692	0.400	2.369	97.74%
35.5	0.016	17.692	0.492	2.356	97.22%

Etude thermodynamique

T (c)	T(k)	1/T(k)	abs	Ci	ce	Kd	Ln Kd
15	288.15	0.00347	0.008	17.692	0.246	9.709	2.27304341
20	293.15	0.00341	0.01	17.692	0.308	7.740	2.04636629
26.7	299.85	0.00334	0.013	17.692	0.400	5.922	1.77867814
35.5	308.65	0.00324	0.016	17.692	0.492	4.786	1.5656864

$T(k)$	$k_D(log^{-1})$	$\Delta G^0(kJ.mole^{-1})$	$\Delta H^0(kJ.mole^{-1})$	$\Delta S^0(kJ.mole^{-1})$
288.15	9.709	-5.90	-56.61	-0.176
293.15	7.740	-5.02	-56.61	-0.176
299.85	5.922	-3.84	-56.61	-0.176
308.65	4.786	-2.29	-56.61	-0.176

Tracer les isothermes

Polluant	abs initial	abs a 60 min	Ci	Ce	q abs
5	0.155	0.000	4.76923077	0	0.65331928
10	0.324	0.001	9.96923077	0.03076923	1.36143309
15	0.503	0.004	15.4769231	0.12307692	2.1032666
20	0.648	0.005	19.9384615	0.15384615	2.71022129
25	0.795	0.010	24.4615385	0.30769231	3.30874605
30	0.982	0.015	30.2153846	0.46153846	4.07586934

Les isotherme de Freundlich

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} log C_e$$

q ads	Ce	ln qe	ln Ce
0.65331928		-0.42568932	
1.36143309	0.03076923	0.30853789	-3.48124009
2.1032666	0.12307692	0.74349166	-2.09494573
2.71022129	0.15384615	0.99703029	-1.87180218
3.30874605	0.30769231	1.19656928	-1.178655
4.07586934	0.46153846	1.40508406	-0.77318989

Les Paramètres de Freundlich

1/n	kf	R^2
0.4041	48.955332	0.9783

Les Isotherme de Langmuir

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l q_{max}} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$$

q ads	Ce	1/qe	1/Ce
0.65331928		1.53064516	
1.36143309	0.03076923	0.73452012	32.5
2.1032666	0.12307692	0.4754509	8.125
2.71022129	0.15384615	0.36897356	6.5
3.30874605	0.30769231	0.3022293	3.25
4.07586934	0.46153846	0.24534643	2.167

Les paramètres de Langmuir

q max	Kl	R^2
3.70919881	0.00399008	0.926

Détermination pH pzc

PH théoriques	PH pratique	PH 24h
2	2.1	2.2
4	4.07	4.8
6	6.01	5.19
8	8.13	6.64
10	9.99	8.19

Point de charge zéro (pHpzc) de marc de café

