

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Chimie industrielle
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en : Sciences et génie de l'environnement
Spécialité : Ingénierie et gestion de l'eau

**Etude de la rétention des métaux lourds par
adsorption sur des charbons actifs préparés à
partir des résidus agricoles**

Présentée par :

Amina SOUDANI

Soutenue publiquement le : 02/07/2024

Devant le jury composé de :

Pr. Fadel AMMAR	Professeur	Président	Université de Biskra
Pr. Leila YOUCEF	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Pr. Laura BULGARIU	Professeur	Co-Rapporteur	Université de Iasi, Roumanie
Pr. Fateh SEKIOU	Professeur	Examineur	Université de Oum El Bouaghi
Dr. Kaltoum ADAIKA	MCA	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

Je ne peux que remercier **Allah** Tout-Puissant et le louer abondamment pour m'avoir permis d'accomplir cette thèse.

Avant tout, je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à ma chère directrice de thèse Mme. **Leila Youcef**, professeur à l'Université de Biskra. Plus qu'une simple encadrante, elle a été une véritable mère, une sœur et une amie tout au long de ce parcours. Sa présence a eu un impact majeur sur mon expérience de recherche, la rendant à la fois plus facile et plus agréable. Ses efforts et son soutien indéfectibles ont contribué de manière significative à la réalisation de ce travail, et les mots me manquent pour exprimer l'immense gratitude que je ressens envers elle.

Je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse Mme. **Laura Bulgariu**, professeur à l'Université de Roumanie, pour ses remarquables qualités scientifiques et humaines. Son expertise et ses conseils avisés ont été d'une grande valeur pour moi, et je lui suis reconnaissante pour son soutien constant.

Je remercie **Pr. Saadia Guergazi**, directrice du laboratoire de recherche **LARHYSS**, d'avoir accepté de réaliser les essais expérimentaux au niveau du laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements aux honorables membres du jury qui ont accepté d'examiner la thèse avec attention et rigueur: **Mr. Fadel Ammar**, professeur à l'Université de Biskra qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider le jury du présent travail de thèse ; **Mr. Fateh Sekiou**, professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi et **Mme. Kaltoum Adaika**, Maître de conférence-A à l'Université de Biskra qui nous ont fait l'honneur d'accepter d'examiner à leur tour ce travail de thèse.

Je suis également reconnaissante envers **Mme. Saliha Bacha**, **Mme. Nayli Radia** et **Mme. Hayet Benmachiche**, pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires pédagogiques, et pour avoir facilité mon accès aux matériels nécessaires à mes recherches.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude au **Pr. Abdelkrim Merzougui**, vice-doyen de la faculté des Sciences et de la Technologie de l'université de Biskra, pour les facilités qu'il m'a accordées, ainsi qu'à **Mr. Abdelkader Khattab** pour son dévouement et sa disponibilité. Je remercie également tous les membres du département de chimie industrielle, enseignants et personnel, pour leur soutien.

Je tiens à remercier particulièrement **Dr. Amane Sahli**, **Dr. Nafissa Soudani**, **Dr. Khawla Toumi**, **Dr. Soufiane Youcef** et **Dr. Nageshvar Patal**, pour leurs efforts et leur soutien scientifique et moral.

Un grand merci également à l'entreprise publique de gestion des centres d'enfouissement technique de la wilaya de Batna, ainsi qu'à tous les membres de l'équipe de CRAPC de Biskra (el-Hadjeb), sans lesquels ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Enfin, je remercie ma famille, mes amis et mes collègues pour leur soutien constant tout au long de ce parcours. C'est grâce à vous tous que j'ai pu réaliser ce travail.

Avec mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, À tous ceux qui illuminent mon chemin,

De leurs précieux enseignements,

De leur soutien indéfectible,

De leur amour inconditionnel.

À ceux qui ont fait confiance et qui font toujours confiance en moi,

Je vous offre ma gratitude infinie.

Votre confiance a nourri mon ambition,

Et votre encouragement m'a permis de persévérer.

C'est grâce à vous que j'ai atteint ce but,

Je souhaite que cette modeste contribution,

Soit le témoignage de mon affection et de mon profond respect,

Qu'elle vous inspire à réaliser vos propres rêves,

Et à éclairer le monde avec votre flamme.

Toute ma reconnaissance à vous.

Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces	iii
Sommaire	iv
Liste des abréviations et acronymes	x
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xix
Liste des figures et tableaux d'annexe	xxi
Résumé	xxiii
Introduction générale	1

Partie 1. Partie bibliographique

Chapitre I : Métaux lourds : Caractéristiques, Risques et Normes

I. 1. Introduction	5
I. 2. Les métaux lourds.....	5
I. 2.1. Classification des métaux lourds	6
I. 2.2. Sources de la contamination par les métaux lourds.....	7
I. 2.2.1. Source Naturelle	7
I. 2.2.2. Activités Anthropiques.....	8
I. 3. Risques liés aux métaux lourds	9
I. 3.1. Le Cadmium	10
I. 3.2. Le Cuivre	11
I. 3.3. Le Zinc.....	12
I. 4. Normes et réglementation visant les métaux lourds dans les eaux potables et les effluents liquides	12
I. 5. Conclusion	15

Chapitre II : Théorie et modélisation de l'adsorption des métaux lourds

II. 1.	Introduction.....	16
II. 2.	Définition et caractéristiques de l'adsorption	16
II. 2.1.	Classification de l'adsorption.....	17
II. 2.1.1.	Adsorption physique	17
II. 2.1.2.	Adsorption chimique	17
II. 2.2.	Adsorbat et adsorbant.....	18
II. 2.2.1.	Étapes de l'adsorption	19
II. 2.3.	Paramètres influençant sur l'adsorption.....	19
II. 3.	La cinétique d'adsorption.....	21
II. 3.1.	Modèles cinétiques d'adsorption	21
II. 3.1.1.	Modèle pseudo-premier-ordre	21
II. 3.1.2.	Modèle pseudo-second ordre	22
II. 3.1.3.	Modèle Elovich	22
II. 3.1.4.	Modèle Ordre fractionnel d'Avrami	23
II. 3.1.5.	Modèle Weber-Morris (diffusion intra-particulaire).....	24
II. 4.	Isothermes d'adsorption.....	25
II. 4.1.	Modèles des isothermes d'adsorption dans le système individuel.....	25
II. 4.1.1.	Isotherme de Langmuir	25
II. 4.1.2.	Isotherme de Freundlich	26
II. 4.1.3.	L'isotherme de Sips	26
II. 4.1.4.	Isotherme de Redlich-Peterson	27
II. 4.2.	Modèles des isothermes d'adsorption en systèmes complexes.....	27
II. 5.	Thermodynamique d'adsorption	29
II. 6.	Conclusion	31

Chapitre III : Utilisation des résidus agricoles comme adsorbants des métaux lourds

III. 1. Introduction.....	32
III. 2. Les résidus agricoles	32
III. 2.1. Caractéristiques des résidus agricoles.....	32
III. 2.2. Potentialité des résidus agricoles dans l'adsorption des métaux lourds.....	33
III. 3. Utilisation des résidus agricoles comme charbons actifs.....	33
III. 3.1. Préparation des charbons actifs.....	34
III. 3.1.1. Activation physique.....	34
III. 3.1.2. Activation chimique	35
III. 3.1.3. Activation physico-chimique	35
III. 4. Utilisation des résidus agricoles comme biochars	36
III. 4.1. Préparation des biochar par pyrolyse	36
III. 5. Applications des résidus agricoles pour l'élimination des métaux lourds.....	37
III. 5.1. Chêne-liège (Quercus)	37
III. 5.1.1. Production du chêne liège	39
III. 5.1.2. Synthèse de l'utilisation des chênes lièges pour l'élimination des métaux lourds.....	40
III. 5.2. Les palmiers dattiers	41
III. 5.2.1. La production des palmiers dattiers	44
III. 5.2.2. Les fibres des palmiers dattiers	45
III. 5.2.3. Synthèse de l'utilisation des fibres des palmiers dattiers pour l'élimination des métaux lourds.....	46
III. 6. Conclusion	48

Partie II. Expérimentations et Analyse

Chapitre I : Matériels et Méthodes

I. 1. Introduction.....	49
I. 2. Préparation des solutions synthétiques	49
I. 3. Solution utilisée pour l'application des essais d'adsorption des métaux lourds	50
I. 4. Matières premières utilisées pour la préparation des adsorbants.....	50

I. 5.	Description de la méthode de préparation des biochars.....	51
I. 6.	Description de la méthode des charbons actifs	52
I. 7.	Méthodes de caractérisation des adsorbants préparés.....	53
I. 7.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	53
I. 7.2.	La diffraction des rayons X (DRX).....	54
I. 7.3.	Caractérisation MEB-EDX	55
I. 7.4.	Analyse texturale.....	55
I. 7.5.	pH point zéro charge (pH _{PZC}).....	56
I. 8.	Méthodes analytiques.....	56
I. 8.1.	Mesure de concentration des ions des métaux lourds	56
I. 8.2.	Mesure du pH et de la température des solutions	58
I. 8.3.	Analyse des échantillons prélevés du lixiviat de décharge publique	59
I. 9.	Description des essais d'adsorption en solutions synthétiques.....	60
I. 9.1.	Essais d'adsorption en systèmes individuels	60
I. 9.1.1.	Etude de l'effet du temps de contact (la cinétique d'adsorption)	60
I. 9.1.2.	Effet de la dose de l'adsorbant	60
I. 9.1.3.	Effet du pH initial	61
I. 9.1.4.	Effet de teneur initiale de l'ion métallique et de la température du milieu.....	61
I. 9.1.5.	Régénération des adsorbants (Adsorption / Désorption)	61
I. 9.2.	Essais d'adsorption en systèmes compétitifs	62
I. 9.2.1.	Systèmes binaires	62
I. 9.2.2.	Système multi-compétitif	63
I. 10.	Description des essais de traitement du lixiviat	63
I. 11.	Conclusion.....	64

Chapitre II : Caractérisation des adsorbants préparés

II. 1.	Introduction	65
II. 2.	Groupes fonctionnels de surface	65
II. 3.	Analyse du spectre DRX	66
II. 4.	Analyse morphologique de surface	67
II. 5.	Propriétés texturales	69
II. 6.	Analyse de la charge de surface des adsorbants préparés	72
II. 7.	Conclusion.....	73

Chapitre III : Etude de l'efficacité de l'adsorption des métaux lourds en solutions synthétiques

III. 1. Introduction	74
III. 2. Etude de la cinétique d'adsorption des métaux lourds.....	74
III. 3. L'effet de pH sur l'adsorption des métaux lourds	79
III. 4. Mécanisme d'adsorption des métaux lourds	82
III. 5. Effet de la dose de l'adsorbant	83
III. 6. Isothermes de l'adsorption	84
III. 6.1. Isothermes d'adsorption en systèmes individuels	84
III. 6.2. Isothermes d'adsorption dans les systèmes compétitifs.....	90
III. 6.3. Isothermes d'adsorption en systèmes binaires.....	90
III. 6.2.1 Système multi-compétitif (ternaires).....	94
III. 7. L'étude thermodynamique	97
III. 8. Régénération et réutilisation.....	100
III. 9. Conclusion	102

Chapitre IV : Application pour l'élimination des métaux lourds dans un lixiviat de décharge publique stabilisée

IV. 1. Introduction	104
IV. 2. Définition du lixiviat de décharge publique	105
IV. 3. Aperçu sur la position de l'adsorption dans la chaîne de traitement des lixiviats de décharge	106
IV. 4. Application de l'adsorption à un lixiviat de décharge stabilisée.....	107
IV. 4.1. Échantillonnage du lixiviat de la décharge.....	107
IV. 4.2. Caractéristiques chimiques du lixiviat de décharge	108
IV. 4.3. Effet du temps de contact sur l'adsorption des métaux lourds.....	109
IV. 4.4. Évaluation des caractéristiques chimiques du lixiviat à l'équilibre d'adsorption	117
IV. 4.5. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'élimination des métaux lourds	120
IV. 4.6. Thermodynamique d'adsorption des métaux lourds	121
IV. 5. Conclusion	125

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexe

Liste de productions scientifiques

Abréviation	Signification
LARHYSS	Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface
Cu	Cuivre
Cd	Cadmium
Zn	Zinc
CuSO₄. 5H₂O	Sulfate de cuivre pentahydraté
ZnSO₄. 7H₂O	sulfate de zinc heptahydraté
CdCl₂	Chlorure de cadmium
H₃PO₄	acide phosphorique
OFS	Coquilles de fruits de chêne (Oak Fruit Shells).
OFSBC	Biochar des coquilles de fruits de chêne (Oak fruit shells biochar).
OFSAC	Charbon actif des coquilles de fruits de chêne (Oak Fruit Shells Activated Carbon).
DPF	Fibres du palmier dattier (Date Palm Fiber)
DPFBC	Biochar des fibres du palmier dattier (Date Palm Fiber Biochar)
DPFAC	Charbon actif des fibres du palmier dattier (Date Palm Fiber Activated Carbon)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
DRX	Diffraction des rayons X.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.
BET	Brunauer-Emmett-Teller .
pH_{PZC}	pH au point zero charge de l'adsorbant.
JORA	Journal Officiel de la République Algérienne.
PFO	Modèle du Pseudo-premier –ordre (Pseudo-first-order model).
PSO	Modèle du Pseudo-Second-Ordre (Pseudo-second-order).
q_t	Capacité d'adsorption obtenue au temps t de l'expérience (mg/g)
C_e	Concentration de l'ion métallique dans la solution traitée à l'équilibre (mg/L).
q_e	Capacité d'adsorption obtenue au temps d'équilibre de l'expérience (mg/g)

Liste des Abréviations et Acronymes

$q_{e, cal}$	Capacité d'adsorption obtenue après application du modèle cinétique (mg/g).
$q_{e, exp}$	Capacité d'adsorption à l'équilibre déterminée à partir de l'expérience (mg/g).
q_{e1}	Capacité d'adsorption à l'équilibre obtenue après ajustement du modèle du pseudo-premier ordre (mg/g).
q_{e2}	Capacité d'adsorption à l'équilibre obtenue après ajustement du modèle du pseudo-second ordre (mg/g).
K_{Av}	Constante d'Avrami ($\text{min}^{-n_{Av}}$).
n_{Av}	Constante d'Avrami Exposant (sans dimension).
Q_{max}	Capacité maximale d'adsorption de Langmuir (mg/g).
K_L	Constante de l'isotherme de Langmuir (L/mg).
K_F	Constante de l'isotherme de Freundlich $((\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n})$.
q_s	Capacité maximale d'adsorption de l'isotherme de Sips.
$q_{e, i}$	Capacité d'adsorption à l'équilibre de l'élément i (mg/g).
RP	Redlich-Peterson.
χ^2	Chi-carrée.
R^2	Coefficient de détermination.
T	Température.
ΔG°	Variation de l'énergie de Gibbs (J/mol)
ΔH°	Variation de l'Enthalpie (J/mol)
ΔS°	Variation de l'entropie (J/Kmol)
C_{aq}	Concentration de l'ion métallique en solution aqueuse après désorption (mg/g).
C_C	Concentration du métal retenu sur l'adsorbant avant le cycle de désorption (mg/g).
i	Élément i dans le système compétitif.
j	Élément j dans le système compétitif.
(Cd-Cu/Cu-Cd)	Système binaire (Concentration initiale du cadmium variable - cuivre constante / cuivre variable - cadmium constante)
(Cd-Zn/Zn-Cd)	Système binaire (Concentration initiale du cadmium variable - zinc constante / zinc variable - cadmium constante)
(Cu-Zn/Zn-Cu)	Système binaire (Concentration initiale du cuivre variable - zinc constante / zinc variable - cuivre constante)

Liste des Abréviations et Acronymes

(Cd-Cu-Zn)	Systeme compétitive (les concentrations initiales sont toutes variables et équimolaires)
COT	Centre d'Enfouissement Technique
N-NH₃	Azote ammoniacal
P	Phosphore
DCO	Demande chimique en oxygène (mgO ₂ /L)
DBO₅	Demande biologique en oxygène mesurée au 5ème jour (mgO ₂ /L)

Partie I : Bibliographique

Figure I-1	Classification des métaux selon l'acidité de Lewis	7
Figure I-2	Sources des pollutions par les métaux lourds dans l'environnement.	9
Figure I-3	Effets de toxicité liés aux métaux lourds sur la santé humaine.	10
Figure II-1	Les adsorbants naturels et synthétiques les plus courants pour le processus d'adsorption.	18
Figure II-2	Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein de l'adsorbant.	19
Figure III-1	Présentation schématique de la structure des pores et des groupes fonctionnels de surface du charbon actif.	34
Figure III-2	Les différents types de pyrolyse pour la production de biochar.	37
Figure III-3	Caractéristiques botaniques du chêne liège.	38
Figure III-4	Répartition du chêne-liège (A: <i>Quercus suber L.</i> et B: <i>Quercus ilex L.</i>) dans le bassin méditerranéen.	39
Figure III-5	Caractéristiques botaniques des palmes dattier	43
Figure III-6	Répartition des palmiers dattiers dans le monde	44
Figure III-7	(A) Tronc de palmier recouvert des fibres ; (B) Les fibres endommagée s'est séparée du tronc (C) des résidus des palmiers dattiers (fibre).	45

Partie II : Expérimentations et Analyse

Figure I-1	Réactifs et solutions mères utilisés au laboratoire pour les essais d'adsorption.	49
Figure I-2	Cartes des localités de prélèvement des biomasses utilisées pour la préparation des adsorbants.	51
Figure I-3	Étapes de la préparation des biochars (OFSBC et DPFBC) au laboratoire LARHYSS, université de Biskra	52

Liste des figures

Figure I-4	Étapes de l'activation chimique des DPF et OFC au laboratoire LARHYSS, université de Biskra	53
Figure I-5	Appareils utilisés pour la détermination des spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) des adsorbants préparés	54
Figure I-6	Appareil de diffraction des rayons X (DRX) utilisé pour la caractérisation des adsorbants au laboratoire de LPCMA – Université de Biskra.	54
Figure I-7	Appareillage MEB-EDX utilisé pour la caractérisation des adsorbants	55
Figure I-8	(a) Spectrophotomètre pour la mesure des ions zinc (b) Montage avec électrode combinée spécifique (dosage des ions cuivre et cadmium), (c) Spectromètre d'absorption atomique (dosage des ions cuivre, cadmium, et zinc). (d) Exemple des courbes d'étalonnages obtenus lors de la détermination de la concentration des ions zinc, cadmium et cuivre.	58
Figure I-9	pH-mètre utilisé pour la mesure du pH des solutions	59
Figure I-10	Méthode adoptée pour tous les essais d'adsorption en laboratoire.	60
Figure I-11	Étude de l'influence de la température sur l'adsorption en laboratoire.	61
Figure II-1	Analyse des spectres FTIR des adsorbants préparés.	65
Figure II-2	Diagrammes de diffraction des rayons X des adsorbants préparés.	67
Figure II-3	Image MEB obtenues pour les adsorbants préparés.	68
Figure II-4	Isothermes N ₂ adsorption-désorption des bochars (OFSBC et DPFBC) préparés.	70
Figure II-5	Isothermes N ₂ adsorption-désorption des charbons actifs (OFSAC et DPFAC) préparés.	70
Figure II-6	Distribution de la taille des pores de chaque adsorbant préparé.	72
Figure II-7	pH point zéro charge (pH pZC) des adsorbants préparés	73

Liste des figures

- Figure III-1** Données expérimentales et (a) ajustement non linéaire des modèles PFO, PSO, Elovich, Avrami et (b) ajustement linéaire des modèles Weber-Morris pour l'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur OFSBC, DPFBC (dose d'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 10$ mg/L, $pH_0 = 5,5$; $T = 20$ °C). 75
- Figure III-2** Données expérimentales et (a) ajustement non linéaire des modèles PFO, PSO, Elovich, Avrami et (b) ajustement linéaire des modèles Weber-Morris pour l'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur OFSAC, DPFAC (dose d'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 10$ mg/L, $pH_0 = 5,5$; $T = 20$ °C). 76
- Figure III-3** Relation entre l'efficacité d'élimination des métaux lourds du temps d'équilibre et la surface externe de l'adsorbant préparé. 77
- Figure III.4** Evolution du rendement d'élimination de chaque ion métallique sur chaque adsorbant en fonction du pH initial de la solution. 80
- Figure III.5** (b) Les espèces existantes en solutions de cuivre (10 mg/L), cadmium (10 mg/L) et zinc (10 mg/L) en fonction du pH à 20 °C. (b) pH_{pzc} de DPFAC et DPFBC ; (c) pH_{pzc} de OFSAC et OFSBC 81
- Figure III.6** Diagramme résumant les mécanismes possibles d'adsorption des ions cuivre, cadmium et zinc sur les adsorbants préparés 83
- Figure III.7** Effet du dosage de l'adsorbant sur l'efficacité d'élimination du cuivre, du cadmium et du zinc sur la capacité d'adsorption en utilisant séparément OFSBC, OFSAC, DPFBC, DPFAC ($[Cu^{2+}] = [Cd^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10$ mg/L, $pH_0 = 5,5$, Temps de contact OFSAC et DPFAC=1h, Temps de contact OFSBC = 4 h, Temps de contact DPFBC = 3 h). 84
- Figure III.8** Application des modèles non linéaires (Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich Peterson) aux données expérimentales (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $pH_0 = 5,5$; $T = 20$ °C, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, Temps de contact OFSAC et DPFAC=1h, Temps de contact OFSBC = 4 h, Temps de contact DPFBC = 3 h). 85

Liste des figures

- Figure III.9** Comparaison entre les capacités d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour chaque ions métallique sur chaque adsorbant préparé (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 20$ °C, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L). 86
- Figure III.10** Ajustement de modèles d'isothermes non linéaires aux données expérimentales dans des systèmes individuels et binaires (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, temps de contact = 4 h, $pH_0 = 5.5$; $T^\circ = 20^\circ C$). Dans les systèmes individuels : $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L. Dans les systèmes binaires : Cu-Cd, Cu-Zn, Cd-Cu, Cd-Zn, Zn-Cu, et Zn-Cd, pour chaque ion métallique (de 1 mg/L to 100 mg/L), la teneur initiale de l'autre ion métallique était de 10 mg/L. 92
- Figure III.11** Ajustement des modèle non linéaires de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme étendue de Langmuir aux points expérimentaux pour chaque ion métallique dans les systèmes individuels et ternaires sur l'OFSBC (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 4 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 20$ °C). 95
- Figure III.12** Comparaison entre les capacités maximales d'adsorption de l'isotherme de Langmuir obtenues dans les systèmes individuelles, binaire et multi-compétitifs. 97
- Figure III-17** Efficacité des tests d'adsorption et de désorption pour le cuivre, le cadmium et le zinc sur OFSBC et OFSAC (Adsorption: [ion métallique]₀ = 10 mg/L ; [adsorbant]₀ = 4g/L, temps de contact = 4h pour OFSBC, temps de contact= 1h pour OFSAC. Désorption - utilisation de la solution de HNO₃: temps de contact = 3 h). 101
- Figure III-18** Efficacité des tests d'adsorption et de désorption pour le cuivre, le cadmium et le zinc sur DPFBC et DPFAC (Adsorption : [ion métallique]₀ = 10 mg/L ; [adsorbant]₀ = 4g/L, temps de contact = 3h pour DPFBC, temps de contact = 1 h pour DPFAC. Désorption - utilisation de la solution de HNO₃: temps de contact = 3 h). 102
- Figure IV-1** Résumé des essais concernant l'application pour l'élimination des métaux lourds dans un lixiviat de décharge stabilisé. 104

Liste des figures

Figure IV-2	Composition du lixiviat de décharge publique et effet d'un lixiviat non contrôlé sur l'environnement.	105
Figure IV-3	Technologies appliquées pour le traitement des lixiviat.	106
Figure IV-4	Vue générale du site de collecte des lixiviats d'un centre d'enfouissement technique (Oued Chaâba, Batna, Algérie)	106
Figure IV-5	Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur (a) (OFSBC) et (b) (DPFB) (c) Efficacité de rétention de chaque ion métallique et teneur résiduelle au temps d'équilibre d'adsorption des métaux lourds sur chaque biochar (dose de biochar = 4 g/L, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L).	111
Figure IV-6	Résultats de l'analyse des spectres EDX de l'OFSBC et du DPFB avant et après adsorption. (Test d'adsorption : dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFB) = 4 h, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L)	114
Figure IV-7	Analyse des spectres de rayons X de l'OFSBC et du DPFB avant et après adsorption. (Test d'adsorption : dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFB) = 4 h, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L).	116
Figure IV.8	Analyse des spectres de rayons X de l'OFSBC et du DPFB avant et après adsorption. (Test d'adsorption : dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFB) = 4 h, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L)	117
Figure IV-9	Comparaison de l'efficacité d'élimination des paramètres de pollution du lixiviat des décharges stabilisées par adsorption sur l'OFSBC et le DPFB (dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFB) = 4 h, COD = 2800 mgO ₂ /L, BOD ₅ = 192 mgO ₂ /L, N-NH ₃ = 610 mg/L ; P= 40 mg/L, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L)	119

Liste des figures

- Figure IV-10** Comparaison de l'évolution (a) de l'efficacité d'élimination (b) de la teneur résiduelle de chaque ion métallique en fonction de la dose de biochar. (Temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFBC) = 4 h, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L). 121
- Figure IV-11** (a) Efficacité d'élimination de chaque ion métallique en fonction de la température, Courbes de Van't Hoff ($\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$) pour l'adsorption des ions Cu, Cd et Zn sur (b) DPFBC et (c) OFSBC dans le lixiviat. (Dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFBC) = 4 h, Cu^{2+} = 0.97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L 123

Partie I : Bibliographique

Tableau I.1	Les normes et les réglementation des concentration des métaux lourds	14
Tableau II.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	17
Tableau II.2	Équations et paramètres des modèles d'isothermes dans les systèmes complexes.	28

Partie II : Expérimentations et Analyse

Tableau II.1	Bandes et pics des spectres FTIR des adsorbants préparés	66
Tableau II-2	Résultats de l'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy EDX-spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) des adsorbants préparés	68
Tableau II-3	Paramètres texturaux des adsorbants préparés	71
Tableau III-3	Comparaison de la capacité d'adsorption de Cu, Cd et Zn sur l'OFSBC sur les adsorbants préparés à base de résidus de chêne avec la capacité d'adsorption présentés dans le cadre de recherches similaires.	88
Tableau III-4	Comparaison de la capacité d'adsorption de Cu, Cd et Zn sur l'OFSBC sur les adsorbants préparés à base de résidus de palmier dattier avec la capacité d'adsorption présentés dans le cadre de recherches similaires.	89
Tableau III-5	Paramètres estimés des modèles non linéaires de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich dans des systèmes simples et compétitifs (à 20 °C).	93
Tableau III-6	Paramètres estimés des modèles hybrides non linéaires des isothermes de Freundlich et de Langmuir dans des systèmes simples et compétitifs (à 20 °C).	94

Liste des Tableaux

Tableau III-7	Paramètres estimés du modèle non linéaire non linéaires de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme étendue de Langmuir dans les systèmes individuels et multi-compétitifs (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 4 h, pH0 = 5,5; $T^\circ = 20$ °C).	96
Tableau III-8	Comparaison des capacités maximales d'adsorption de Langmuir obtenues à différentes températures pour le cuivre, le cadmium et le zinc sur des adsorbants à base de résidus agricoles. Cas de la présente étude et de la recherche similaire.	98
Tableau III-9	Comparaison entre les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur différents adsorbants dérivés de résidus agricoles. Cas des recherches similaires à la présente étude.	99
Tableau IV-1	Caractéristiques des lixiviats bruts de décharge prélevés dans les bassins de séchage du Centre d'enfouissement technique d'Oued Chaâba, Batna, Algérie.	109
Tableau IV-2	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur l'OFSBC et le DPFCB (dose de biochar= 4 g/L, temps de contact : 2 minutes à 6 heures, $Cu^{2+} = 0,97$ mg/L, $Cd^{2+} = 0,84$ mg/L, $Zn^{2+} = 9,6$ mg/L).	112
Tableau IV-3	Comparaison entre l'efficacité d'élimination des métaux lourds des lixiviats de décharge par adsorption sur différents adsorbants carbonés.	113
Tableau IV-4	Évaluation des caractéristiques du lixiviat avant et après traitement	119
Tableau IV-5	Paramètres de la thermodynamique de l'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur chaque adsorbant testé dans le lixiviat (dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFCB) = 4 h, $Cu^{2+} = 0,97$ mg/L, $Cd^{2+} = 0,84$ mg/L, $Zn^{2+} = 9,6$ mg/L)	124

Figures d'annexe

- Figure III-1A** Ajustement du modèle non linéaire de l'isotherme de Langmuir aux points expérimentaux du cuivre (a), cadmium (b) et zinc (c) sur OFSBC à différentes températures, (d) Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 4 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 293-323K$).
- Figure III-2A** Ajustement du modèle non linéaire de l'isotherme de Langmuir aux points expérimentaux du cuivre (a), cadmium (b) et zinc (c) sur OFSAC à différentes températures, (d) Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 1 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 293-323K$).
- Figure III-3A** Ajustement du modèle non linéaire de l'isotherme de Langmuir aux points expérimentaux du cuivre (a), cadmium (b) et zinc (c) sur OFSBC à différentes températures, (d) Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 3 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 293-323K$).
- Figure III-4A** Ajustement du modèle non linéaire de l'isotherme de Langmuir aux points expérimentaux du cuivre (a), cadmium (b) et zinc (c) sur DPFACC à différentes températures, (d) Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 1 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 293-323K$).

Tableaux d'annexe

- Tableau III-1A** Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption de Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur chaque adsorbant (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Cd}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = 10$ mg/L, $\text{pH}_0 = 5,5$; $T^\circ = 20^\circ\text{C}$).
- Tableau III-2A** Paramètres estimés des modèles isothermes pour les systèmes testés. (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Cd}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, $\text{pH}_0 = 5,5$; $T^\circ = 20^\circ\text{C}$).
- Tableau III-3A** Paramètres de la thermodynamique d'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur l'OFSAC et l'OFSBC ($[\text{adsorbant}] = 4$ g/L), $[\text{ion métallique}]_0 = 1$ à 100 mg/L, temps de contact ; OFSAC= 1h, OFSBC = 4h).
- Tableau III-4A** Paramètres de la thermodynamique d'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur le DPFAC et le DPFBC ($[\text{adsorbant}] = 4$ g/L), $[\text{ion métallique}]_0 = 1$ à 100 mg/L, temps de contact ; OFSAC= 1h, OFSBC = 4h, DPFBC= 3h, DPFAC= 1h).

Résumé

Dans la présente étude, le potentiel de biochars et de charbons actifs dérivés de différents résidus agricoles a été étudié pour l'élimination des métaux lourds (Cu, Zn et Cd) en solutions synthétiques et dans un lixiviat de décharge contrôlée du centre d'enfouissement technique situé à Oued Chaâba, Batna, Algérie. Les coquilles de fruits de chêne (OFS) et les fibres de tronc du palmier dattier (DPF) ont été pyrolysées pour produire des biochars (OFSBC et DPFBC) à différentes températures (700 °C et 400 °C, respectivement). Les charbons actifs (OFSAC et DPFAC) ont été préparés à partir de ces résidus par activation chimique avec de l'acide phosphorique. Tous les adsorbants présentaient des surfaces spécifiques élevées, des structures de pores bien développées et des groupes fonctionnels de surface variés. Concernant les propriétés d'adsorption, l'équilibre d'adsorption pour tous les adsorbants a été atteint en quelques heures (1 à 4 h). Le modèle d'ordre fractionnaire d'Avrami décrit le mieux le processus de la cinétique d'adsorption. Le pH initial de la solution a une influence significative sur l'efficacité de l'élimination des polluants. Les modèles isothermes (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Sips) ont montré un ajustement adéquat aux points expérimentaux dans les solutions synthétiques, prouvant que le transfert de chaque ion métallique sur la surface des adsorbants préparés était favorable. Dans les systèmes binaires et ternaires, l'adsorption de ces ions sur les adsorbants s'est avérée être de nature compétitive. L'étude thermodynamique réalisée entre 20°C et 50°C a confirmé que l'adsorption de ces métaux était spontanée et endothermique, et qu'elle pouvait impliquer une physisorption renforcée par une chimisorption. L'étude appliquée au lixiviat de décharge a montré que l'efficacité d'élimination de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} était respectivement de 97,01%, 94,40% et 80,59% en utilisant le DPFBC et de 90,10%, 88,33% et 76,16% en utilisant l'OFSBC. Séparément, le DPFBC a montré la meilleure performance que l'OFSBC en ce qui concerne l'amélioration de la qualité du lixiviat. La demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO_5), l'azote ammoniacal (N-NH_3) et le phosphore (P) ont subi une diminution avec des efficacités de 53,57%, 29,17%, 36,07% et 37,5%, respectivement. En conséquence, les adsorbants préparés, en particulier les biochars dérivés de coquilles de fruits de chêne et de fibres de tronc du palmier dattier, peuvent ouvrir un horizon pour la valorisation de ces déchets dans le domaine de traitement des eaux.

Mots clés : Résidus agricoles, biochar, charbon actif, adsorption, métaux lourds, lixiviat de décharge.

Abstract

In the present study, the potential of biochars and activated carbons derived from different agricultural residues was investigated for the removal of heavy metals (Cu, Zn and Cd) from synthetic solutions and in controlled landfill leachate from the Oued Chaâba landfill site, Batna, Algeria. The Oak fruit shells (OFS) and the date palm trunk fibres (DPF) were pyrolyzed to provide biochars (OFSBC and DPFBC) at different temperatures (700 °C and 400 °C, respectively). Activated carbons (OFSAC and DPFAC) were prepared from such residues through chemical activation with phosphoric acid. All adsorbents exhibited high specific surface areas, well-developed pore structures, and various surface functional groups. Regarding the adsorption properties, adsorption equilibrium for all adsorbents was achieved within a few hours (1 to 4 h). The Avrami fractional order model best described the kinetic adsorption process. The initial pH of the solution has a significant influence on the efficiency of pollutant removal. The isotherm models (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Sips) showed an adequate fit to the experimental points in synthetic solutions, proving that the transfer of each metal ion onto the prepared adsorbents surface was favorable. In binary and ternary systems the adsorption of these ions onto the adsorbents was found to be competitive in nature. Thermodynamic study performed between 20°C and 50°C confirmed that the adsorption of these metals was spontaneous and endothermic in nature, and may involve physisorption enhanced by chemisorption. Application study on landfill leachate showed that the removal efficiency of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} , were 97.01 %, 94.40 %, 80.59 % with DPFBC and 90.10 %, 88.33 %, 76.16 % using OFSBC, respectively. Separately, the DPFBC showed the best performance than of OFSBC regarding the improvement of leachate quality. Chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD_5), ammoniacal nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$) and phosphorus (P) were respectively reduced with efficiencies of 53.57%, 29.17%, 36.07% and 37.5%.

Consequently, prepared adsorbents, in particular biochars derived from oak fruit shells and date palm trunk fibres, may open up new possibilities for the recovery of this waste in the field of water treatment.

Key words: Agricultural residues, biochar, activated carbon, adsorption, heavy metals, landfill leachate.

ملخص

في الدراسة الحالية، تم دراسة إمكانات الفحوم الحيوية والفحوم المنشطة المشتقة من مخلفات زراعية مختلفة لإزالة المعادن الثقيلة (Cd و Zn، Cu) من المحاليل المحضرة بالماء المقطر و السائل الراشح من مدافن النفايات الخاضعة للرقابة بمركز الردم التقني الكائن بوادي الشعبة ولاية باتنة، الجزائر. تم حرق قشور ثمار البلوط (OFS) وألياف جذع نخيل التمر (DPF) للحصول على الفحوم الحيوية (OFSBC و DPFBC) عند درجات حرارة مختلفة (700 درجة مئوية و 400 درجة مئوية على التوالي). كما تم تحضير الفحوم المنشطة (OFSAC و DPFAC) من هذه المخلفات من خلال التنشيط الكيميائي بحمض الفوسفوريك. أظهرت جميع المواد المازة مساحات سطحية محددة عالية، وهياكل مسام متطورة، ومجموعات وظيفية سطحية متنوعة. فيما يتعلق بخصائص الامتزاز، تم التوصل إلى توازن الامتزاز لجميع المواد المازة في غضون ساعات قليلة (من ساعة إلى 4 ساعات). نموذج الترتيب الجزئي Avrami أظهر أفضل وصف لحركية الامتزاز. الأس الهيدروجيني الأولي للمحلول له تأثير كبير على كفاءة إزالة الملوثات. أظهرت النماذج المتوازنة (Langmuir، Freundlich، Redlich-Peterson، Sips) تناسبًا ملائمًا للنقاط التجريبية في المحاليل المحضرة من الماء المقطر، ما يثبت أن انتقال كل أيون معدني على سطح المواد المازة المحضرة كان موفقًا. وفي الأنظمة الثنائية والثلاثية تبين أن امتزاز هذه الأيونات على الممتزازات كان ذو طبيعة تنافسية. الدراسة الديناميكية الحرارية التي أجريت بين 20 درجة مئوية و 50 درجة مئوية أكدت أن امتزاز هذه المعادن كان تلقائيًا و ماصًا للحرارة بطبيعته، وقد ينطوي على الامتزاز الفيزيائي معززا بالامتزاز الكيميائي. أظهرت الدراسة التطبيقية على السائل الراشح من مدافن النفايات أن كفاءة إزالة كل من Cu^{2+} ، Zn^{2+} ، و Cd^{2+} كانت 97.01%، 94.40%، و 80.59% باستخدام DPFBC، و 88.33%، 76.16% باستخدام OFSBC، على التوالي. وبشكل منفصل، كانت فعالية DPFBC أفضل من فعالية OFSBC في تحسين جودة المادة المرتشحة. وقد تم تخفيض الطلب الكيميائي للأكسجين (COD)، والطلب البيولوجي للأكسجين (BOD_5)، ونيتروجين الأمونيا (NH_3-N) والفوسفور (P) بكفاءة بلغت 53.57%، 29.17%، و 36.07% و 37.5%، على التوالي.

وبالتالي، فإن المواد المازة المحضرة، وخاصة الفحوم الحيوية المشتقة من قشور ثمار البلوط وألياف جذع النخيل، يمكن أن تفتح أفقًا لتتضمن هذه البقايا الزراعية في مجال معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: المخلفات الزراعية، الفحم الحيوي، الفحم المنشط، الامتزاز، المعادن الثقيلة، السائل الراشح من مدافن النفايات.

Introduction

Générale

La mondialisation et l'industrialisation peuvent potentiellement endommager la qualité de l'environnement et sa richesse intrinsèque, y compris la biodiversité (Ouakouak et Youcef., 2016 ; Bumajdad et Hasila., 2023). La pollution de l'eau est le problème environnemental le plus grave, car elle constitue une menace sérieuse pour la santé humaine et l'environnement (Salih., 2018 ; Singh et al., 2023). Parmi les polluants, on cite les métaux lourds qui peuvent provenir de diverses sources, naturelles ou anthropique, notamment des eaux usées industrielles, du ruissellement agricole et des eaux d'égout (Benalia et al., 2022; Singh et al., 2022) .

Les métaux lourds sont persistants dans l'environnement et peuvent s'accumuler chez les humains, les plantes et les animaux (Erabee et al., 2018; Zand et Abyaneh., 2020). Même si l'homme a besoin de quantités infimes de certains métaux lourds, tels que le cuivre et le zinc, les métaux lourds sont dangereux lorsqu'ils sont présents en grandes quantités. Ils peuvent pénétrer dans l'organisme par de multiples voies, notamment l'ingestion, l'inhalation et l'absorption cutanée (Somasani., 2012). Lorsque le corps humain est exposé à des concentrations excessives de métaux lourds, ceux-ci peuvent avoir des effets très néfastes sur la santé, notamment des dommages aux reins, au foie, au cerveau et au système nerveux. Ils peuvent également être cancérigènes (El Zayat et Smith., 2009).

Les réglementations et les normes environnementales jouent un rôle essentiel dans le contrôle de la pollution par les métaux lourds. Toutefois, ces réglementations doivent être adaptées aux besoins et aux réalités spécifiques de chaque pays ou région (Zamora-Ledezma et al., 2021).

Différentes technologies de séparation ont été développées pour éliminer ces métaux lourds toxiques des eaux polluées, comme la coagulation-floculation, la précipitation, le processus membranaire, l'échange d'ions et l'adsorption (Niazi et al., 2018 ; Benalia et al., 2021). Bien que les méthodes conventionnelles perdent de leur efficacité et que leurs processus présentent des limites, telles qu'une demande énergétique élevée et des exigences chimiques supplémentaires (Sun et al., 2020), l'adsorption est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces (Takdastan et al., 2019) en raison de sa simplicité, de sa flexibilité dans la conception, de ses performances élevées, de ses faibles besoins énergétiques, de ses coûts d'exploitation réduits, de sa sélectivité et de la disponibilité de différents adsorbants à faible coût (Adibmehr et Faghihian, 2018 ; Niazi et al., 2018; Pelalak et al., 2021). En outre, le processus d'adsorption étant réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par un processus de désorption spécifique (Fu et Wang., 2011).

La recherche sur ces adsorbants à faible coût fixant les métaux s'est intensifiée car ils offrent une solution prometteuse au coût élevé des adsorbants conventionnels. Les matériaux disponibles localement en grandes quantités, tels que les résidus agricoles, peuvent être utilisés comme

Introduction Générale

adsorbants peu coûteux (Pehlivan et Kahraman., 2011). Les résidus agricoles sont considérés comme des adsorbants rentables et des biomatériaux respectueux de l'environnement (Dowiejuah et al., 2017 ; Adibmehr et Faghihian, 2018 ; Esfandiar et al., 2022). Cependant, l'utilisation de résidus agricoles permet d'éviter l'élimination des déchets dans l'environnement (Zhao et al., 2020).

Par conséquent, les biochars et charbons actifs dérivés de résidus agricoles ont généré des investissements considérables comme adsorbants dans le traitement des eaux contaminées. Ces matériaux sont considérés comme écologiquement durables et rentables et offrent une alternative convaincante aux adsorbants commerciaux coûteux (Wang et Wang, 2019 ; Wang et al., 2023). L'activation chimique à l'aide d'acide phosphorique (H_3PO_4) pour améliorer les propriétés physicochimiques de la biomasse est largement répandue (Peng et al., 2017 ; Choi et al., 2021 ; Wang et al., 2023). En outre, H_3PO_4 est écologique car il est non polluant, facile à récupérer et peut être recyclé dans le processus (Reddy et al., 2012 ; Peng et al., 2021 ; Dechapanya et Khamwichit, 2023 ; Alhawtali et al., 2024). Les matériaux lignocellulosiques imprégnés d'acide phosphorique puis carbonisés présentent une surface élevée et des pores réguliers (Girgis et al., 2012 ; Alharbi et al., 2022). Les adsorbants activés par l'acide phosphorique peuvent être recyclés et présentent une faible toxicité (Choi et al., 2021). L'utilisation de charbons activés par l'acide phosphorique ont présenté une grande capacité à adsorber les ions de métaux lourds présents dans l'eau (Puziy et al., 2004 ; Dechapanya et Khamwichit, 2023 ; Alhawtali et al., 2024 ; Bouhamed et al., 2012 ; Vunain et al., 2017).

Les chênes lièges et les palmiers dattiers sont largement répandus en Algérie, générant d'abondants résidus (Bouguedoura et al., 2015 ; Boumediene et al., 2022). De nombreuses études ont démontré que les déchets de chêne représentent une capacité prometteuse d'adsorption de différents contaminants, comme Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} (Argun et al., 2007 ; Mohan et al., 2014 ; Mireles et al., 2016 ; Takdastan et al., 2019 ; Pelalak et al., 2021). De même, les résidus de palmier dattier, ont été identifiées comme des adsorbants potentiels pour les métaux lourds (Shafiq et al., 2018).

À notre connaissance, à présent aucune étude n'a été publiée sur l'élimination à la fois des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} en solutions synthétiques (systèmes individuel ou compétitif) de même pour le traitement des lixiviats de décharge à l'aide d'adsorbants obtenus de coquilles de fruits de chêne et de fibres de tronc du palmier dattier. Ainsi l'objectif de ce travail de recherche a été de développer des biochars et des charbons actifs à base de coquilles de chêne de liège et des fibres du tronc du palmier dattier. Ces matériaux seront étudiés comme adsorbants et une étude comparatifs sera réalisée pour étudier leurs efficacité dans l'élimination des métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+}) en solutions synthétiques et dans un milieu complexe (Lixiviat de décharge publique).

Introduction Générale

La thèse sera présentée en deux parties complémentaires. La première partie est une synthèse bibliographique sur le sujet présenté qui sera présentée en trois chapitres.

- Le premier chapitre présente une analyse documentaire détaillée sur les métaux lourds présents dans différentes eaux usées ; dans ce chapitre on décrira en particulier les caractéristiques de ces contaminants et les risques qui en résultent.
- Le deuxième chapitre traitera la théorie de l'adsorption. On donnera ensuite un aperçu sur les modèles cinétiques et isothermes d'adsorption.
- Le troisième chapitre donnera un aperçu sur les adsorbants potentiels issus des résidus agricoles pour l'élimination des métaux lourds des eaux polluées. Un aperçu sera donné spécifiquement sur l'application des résidus du chêne liège et des fibres du palmier dattier.

La deuxième partie de la thèse exposera la méthodologie expérimentale suivie et les résultats obtenus. Cette partie sera présentée en quatre chapitres :

- On commencera par la description du matériel expérimental et des méthodes utilisées pour la préparation et la caractérisation des adsorbants et la réalisation des essais d'adsorption des métaux lourds en solutions synthétiques d'eau distillée et dans le lixiviat de décharge publique.
- Dans le deuxième chapitre une analyse des résultats de caractérisation des adsorbants préparés sera discutée. Les résultats concerneront ceux obtenus par utilisation des techniques analytiques telles que le pH point zéro charge, la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET), la microscopie électronique à balayage (MEB) en complément de la spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray), la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- Le troisième chapitre sera dédié à la présentation et la discussion des résultats des essais d'adsorption des ions des métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+}) en solutions synthétiques. Les résultats concerneront l'application de chaque adsorbant préparé pour la rétention de chaque élément métallique individuellement en étudiant l'effet de plusieurs paramètres réactionnels : la cinétique d'adsorption, l'effet du pH, l'effet de la dose de l'adsorbant, l'effet de la teneur initiale du polluant et l'étude isothermes d'adsorption et la thermodynamique. La régénération de l'adsorbant et la sélectivité des adsorbants pour les cations de métaux lourds étudiés ont été déterminées. Des résultats des essais d'équilibre seront décrits pour l'élimination du cuivre, du cadmium et du zinc en systèmes binaires et en systèmes multi-compétitifs (ternaires).
- Dans le quatrième chapitre, une application sur l'élimination des métaux lourds sera réalisée sur un lixiviat de décharge stabilisée à l'aide des biochars dérivés des deux résidus agricoles choisis. Les effets du temps de contact, du dosage de biochar et de la température du lixiviat sur le taux d'élimination des métaux lourds seront évalués. Le taux de réduction de la DCO, de la DBO₅, du

Introduction Générale

N-NH₃ et du P sera également examiné afin d'étudier leur potentiel d'adsorption afin de minimiser les paramètres de pollution du lixiviat pour répondre aux exigences de rejet des normes algériennes.

Enfin, une conclusion générale regroupera les conclusions retenues de la synthèse bibliographique et de l'application des adsorbants préparées en insistant sur leurs efficacités et les limites d'applications.

Partie
Bibliographique



CHAPITRE

***Métaux lourds :
Caractéristiques, Risques
et Normes***



I.1. Introduction

Les métaux lourds sont libérés dans l'environnement à partir de différentes sources naturelles et anthropiques, notamment de l'exploitation minière, des eaux usées industrielles, des eaux de ruissellement agricoles, des eaux pluviales et des eaux d'égout. Ils sont persistants dans l'environnement et peuvent s'accumuler chez l'homme, les plantes et les animaux, y compris à des cours d'eau (El Zayat et Smith., 2009). Même si l'homme a besoin de quantités infimes de certains métaux lourds, tels que le cuivre et le zinc, les métaux lourds sont dangereux lorsqu'ils sont présents en grandes quantités (Somasani., 2012 ; El Zayat et Smith., 2009). Les réglementations et les normes environnementales jouent un rôle primordial dans le contrôle de la pollution par les métaux lourds.

Le contenu de ce chapitre sera consacré à la présentation des caractéristiques chimiques et physiques des métaux lourds, y compris le cuivre, le zinc et le cadmium. Une idée sera présentée sur les sources de contamination de l'environnement par les métaux lourds. Une synthèse bibliographique sera faite spécifiquement sur les risques de contamination de l'environnement et les effets néfastes du cuivre, zinc et cadmium sur l'être humain.

I.2. Les métaux lourds

Les métaux lourds représentent un risque environnemental de plus en plus dangereux et difficile à gérer (Chen et al., 2016) à cause de la croissance rapide de la population et de la commercialisation, principalement dans les pays du tiers-monde. Un excès de métaux lourds dans les cultures a des effets nuisibles sur la qualité de vie de tout le monde (Xu et al., 2020). Ce sont des éléments de haute densité et de grande toxicité, même à faible concentration. Ils font partie des composants naturels de la croûte terrestre, bien que les activités humaines puissent les libérer aussi dans l'environnement et contaminer l'eau potable, l'air et les denrées alimentaires (El Zayat et Smith., 2009). Ils sont classés parmi les polluants non biodégradables qui restent dans notre environnement. (Pratap et al., 2020). Ils peuvent se présenter sous diverses formes, notamment des hydroxydes, des oxydes, des sulfures, des sulfates, des phosphates, des silicates et des composés organiques (Masindi et Muedi., 2018).

Quelques métaux lourds sont indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant, y compris l'homme, mais en faibles quantités. Ils permettent certains travaux métaboliques chez les plantes, les animaux et l'homme. (Ngaram., 2011 ;Ouro-Sama et al.,

2014). Lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux de surface, ces métaux peuvent s'accumuler dans les tissus vivants et remonter la chaîne alimentaire, pour finalement atteindre des niveaux dangereux. Les plus courants sont le plomb (Pb), le nickel (Ni), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), l'arsenic (As), le mercure (Hg), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu). Même si ces métaux lourds sont souvent présents à l'état de traces, ils peuvent néanmoins causer de graves problèmes de santé chez l'homme et les autres mammifères (Masindi et Muedi., 2018).

Les métaux peuvent également s'infiltrer dans les eaux souterraines et contaminer les puits d'eau potable (Wang et al., 2008). Ces substances toxiques peuvent avoir des effets néfastes sur la santé des humains et des animaux, et l'exposition peut se produire par inhalation, ingestion ou contact direct. Les métaux lourds peuvent être toxiques à des concentrations élevées et l'impact sur les individus exposés peut inclure des changements comportementaux, physiologiques et cognitifs (Chen et al., 2016).

Un grand nombre de métaux lourds peut être extrêmement toxique pour la santé humaine et d'autres organismes vivants lorsqu'ils sont présents dans l'environnement à des concentrations élevées. En plus de leur haute toxicité, quelques-uns de ces métaux peuvent sérieusement s'accumuler dans les organismes vivants et provoquer leur mort (Ngaram., 2011; Ouro-Sama et al., 2014).

I.2.1. Classification des métaux lourds

Les métaux lourds, classés comme acides de Lewis sur la base de leur charge positive nette, peuvent former des complexes stables de la sphère intérieure avec des électrons donneurs de bases de Lewis. Le principe HSAB de Pearson dans l'Année 1968 classe les éléments métalliques en classe A (cations durs), classe B (cations mous) et classe AB (cations limites) (Figure I-1) en fonction de leur affinité pour différents ligands. Les métaux de classe A ont une électronégativité supérieure à 1,45, tandis que les métaux de classe B ont une électronégativité inférieure à 1,88. La sorption des espèces métalliques sur les adsorbants dépend de leur acidité de Lewis (Chaudhry., 2013).

		Class A (cations durs)					Class AB (cations limites)					Class B (cations mous)						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H	2 He																	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	
Lanthanides *		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Actinides **		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Figure I-1: Classification des métaux selon l'acidité de Lewis

I.2.2. Sources de la contamination par les métaux lourds

Les métaux lourds sont les premiers contaminants de l'environnement et les plus importants (Tahir et al., 2019). Plusieurs métaux lourds peuvent être libérés dans l'environnement à travers des sources naturelles ou anthropiques (Figure I-2). Ils sont très solubles et persistants et leur accumulation est une préoccupation mondiale majeure (Alengebawy et al., 2021 ; Pelalak et al., 2021).

I.2.2.1. Source Naturelle

La dispersion naturelle de ces métaux dans l'environnement provient de différentes origines, telles que les éruptions volcaniques, les embruns, les incendies de forêt, l'altération des roches, les sources biogènes et les particules de sol transportées par le vent (Masindi et Muedi., 2018).

Ces phénomènes naturels d'altération peuvent entraîner la libération de ces métaux dans l'environnement, qui peuvent facilement s'infiltrer dans le sol, l'eau et les sédiments. La répartition des métaux lourds dans l'environnement dépend de la proximité des sources

d'émission et des caractéristiques du milieu évalué. Dans le sol, les métaux lourds peuvent se trouver dans différentes fractions, mobiles ou immobilisées, en fonction de leurs interactions avec les constituants du sol. La concentration de métaux lourds dans le sol, les cours d'eau et les sédiments fluviaux peut varier considérablement (Vareda et al., 2019).

1.2.2.2. Activités Anthropiques

Les sources majeures de pollution environnementale sont les activités anthropiques qui sont les principales sources de pollution par les métaux lourds. Les industries, les eaux usées, les processus miniers et métallurgiques et les eaux de ruissellement contribuent tous à la libération de métaux lourds dans différents compartiments de l'environnement (Masindi et Muedi., 2018 ; Tahir et al., 2019). De même, les pratiques agricoles, peuvent toutes libérer des métaux lourds dans l'environnement par le biais d'émissions dans l'air et dans l'eau (Zamora-Ledezma et al., 2021). Les changements dans l'utilisation des sols, tels que la déforestation et l'urbanisation et l'irrigation à long terme des cultures avec des eaux usées (Zhang et Wang., 2020). Ce facteur humain est la cause principale de ces dommages qui ont affecté et continuent d'affecter l'écosystème. A cela on ajoute les émissions atmosphériques des voitures et des usines et la contamination des sols par les déchets domestiques, architecturaux et industriels (Zaikov et al., 2017 ; Hejna et al., 2018). Les activités humaines contribuent plus que les sources naturelles à la pollution de l'environnement en raison de la fabrication quotidienne de biens destinés à répondre à la demande d'une population nombreuse (Masindi et Muedi, 2018).

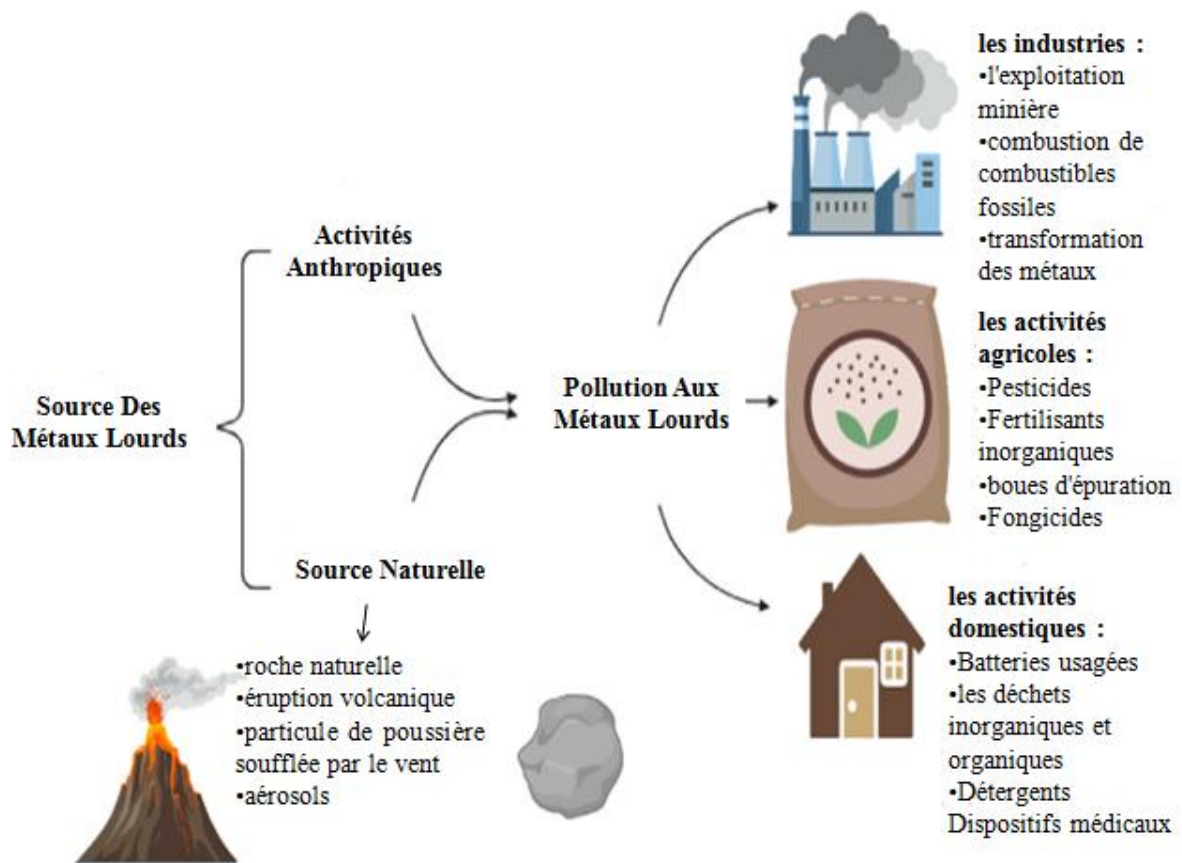


Figure I-2: Sources des pollutions par les métaux lourds dans l'environnement (Zamora-Ledezma et al., 2021).

I.3. Risques liés aux métaux lourds

Toutes les sources qui exposent l'homme à un contact direct ou indirect avec des métaux lourds sont émises dans l'environnement en des quantités et des concentrations élevées. Cela fait causer une grave menace sur la santé humaine et l'environnement (Wang et al., 2008).

La toxicité des métaux dans différents milieux environnementaux peut être affectée par leur toxicité conjointe, qui est liée à plusieurs processus causés par l'interaction avec son milieu. Cela pose le problème de la spéciation des métaux, de la fixation et du transport des substances toxiques. Les métaux toxiques, tels que le Cd, le Hg, le Pb, le Cu, le Zn, le Cr et le Ni, sont des substances persistantes dans l'environnement et peuvent être toxiques pour l'homme. Ils peuvent être absorbés par des voies respiratoires, par ingestion de nourriture ou par simple contact avec la peau. Les risques pour la santé posés par ces métaux dépendent d'un certain nombre de facteurs, notamment l'âge, le sexe, la sensibilité individuelle, la voie d'exposition et la durée d'exposition (Anyanwu et al., 2018).

Les métaux lourds peuvent également avoir un impact significatif sur les écosystèmes, en perturbant les processus enzymatiques, en altérant la diversité et la dynamique des populations, voire en entraînant des désordres physiques, chimiques et biologiques (Zamora-Ledezma et al., 2021).

L'exposition à des niveaux élevés de métaux lourds peut entraîner de graves conséquences sur la santé (Figure I-3), notamment des processus dégénératifs musculaires, physiques et neurologiques, ainsi que des dommages au système nerveux central, aux poumons, au foie, aux reins et à la composition du sang, des lésions organiques, des cancers et même le mort (Hejna et al., 2018 ; Zamora-Ledezma et al., 2021). Certains métaux sont particulièrement toxiques pour les fœtus, les nourrissons et les jeunes enfants et peuvent entraîner des difficultés d'apprentissage, des troubles de la mémoire et des problèmes de comportement (Hejna et al., 2018).

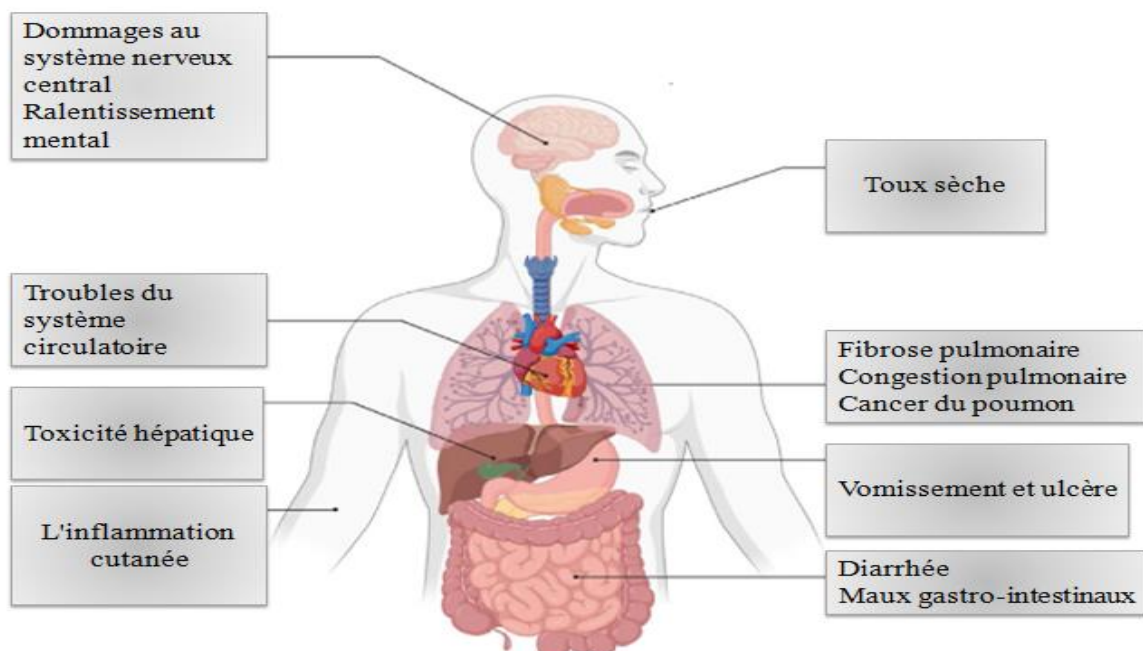


Figure I-3: Effets de toxicité liés aux métaux lourds sur la santé humaine (Zamora-Ledezma et al., 2021).

I.3.1. Le Cadmium

Au cours de l'histoire, le cadmium est un métal lourd non indispensable dérivé de l'affinage des minerais de zinc, de plomb et de cuivre. On le trouve dans l'environnement en faibles concentrations, par contre il peut s'accumuler dans le sol et dans l'eau (Ahmed et al., 2021). Ce métal est toxique et classé comme cancérigène par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) (Sall et al., 2020).

Cette substance se trouve dans des gisements naturels sous forme de minerais contenant d'autres éléments ; il est principalement utilisé pour la galvanoplastie, les pigments de peinture, les plastiques, les batteries argent-cadmium et les opérations de revêtement. Le cadmium est également utilisé dans les batteries nickel-cadmium, les batteries solaires et les pigments (Nazih et al., 2009).

La toxicité du cadmium pour l'homme peut provenir de la respiration d'air contaminé, de l'ingestion d'aliments ainsi que de la consommation d'eaux contaminées, et de l'absorption cutanée par la peau et le sous-sol contaminés. Les expositions au cadmium peuvent entraîner divers problèmes de santé, notamment des lésions rénales, des troubles du métabolisme du calcium, un développement anormal de la colonne vertébrale et des cancers (Ahmed et al., 2021).

I.3.2. Le Cuivre

Le cuivre est un micronutriment essentiel et un métal lourd modérément soluble et biodisponible dans l'environnement. Il est nécessaire à un large éventail de processus métaboliques, mais à des niveaux élevés, le cuivre peut devenir toxique. Il est donc important de bien connaître les niveaux de cuivre dans les environnements existants et sa biodisponibilité ; le cuivre se présente sous différentes formes (ionique, complexée, précipitée) et sa biodisponibilité dépend de facteurs environnementaux (Flemming et Trevors., 1989).

Ce métal est utilisé dans diverses industries, notamment les machines, la construction, les transports et les armes militaires. Il est également utilisé dans les produits dentaires, les dispositifs intra-utérins et les cosmétiques. Il existe dans la nature sous forme de minerais de cuivre, de minéraux oxydés ou sulfurés, de conducteurs électriques et thermiques, d'alliages comprenant le cuivre (cuivre-zinc), le bronze (cuivre-étain) et le nickel-argent (cuivre-nickel-zinc), sans oublier la pollution industrielle, la transformation agricole et la corrosion des canalisations de distribution (Ngaram., 2011 ; Fu et Wang, 2011 ; Sall et al., 2020).

L'exposition du cuivre n'est pas néfaste, mais l'exposition à des concentrations élevées de ce métal est préjudiciable. La toxicité chronique du cuivre affecte principalement le foie, mais elle peut également endommager le cerveau, les reins et d'autres organes. Les caractéristiques de la toxicité du cuivre sont la faiblesse, la léthargie, l'anorexie, l'érosion de la muqueuse gastro-intestinale, la nécrose hépatocellulaire et la nécrose tubulaire aiguë. Plusieurs pathologies, telles que la cirrhose biliaire primitive et la maladie de Wilson,

prédisposent les patients à des concentrations accrues de contaminants (Flemming et Trevors., 1989).

I.3.3. Le Zinc

Le zinc fait partie au nombre des oligo-éléments essentiels au fonctionnement de l'organisme humain. Il est important pour les réactions physiologiques des tissus vivants et régule plusieurs processus biochimiques (Oyaro et al., 2007 ; Fu et Wang, 2011).

Le manque de zinc est un problème beaucoup plus courant que la toxicité du zinc. Ce problème peut être lié à la mauvaise alimentation, à la malabsorption ou à l'augmentation des pertes (diarrhée, vomissements, etc.). Toute une série de caractéristiques peut découler d'une insuffisance en zinc, notamment un retard de croissance, un retard de maturation sexuelle, une altération de la fonction immunitaire et une plus grande vulnérabilité aux infections (Leonard et Gerber., 1989).

La toxicité du zinc est rare, mais elle peut résulter d'une consommation excessive de suppléments de zinc ou de l'inhalation de fumées de zinc en milieu professionnel. La toxicité du zinc se manifeste par des nausées, des vomissements, des diarrhées, des crampes abdominales et des maux de tête. Dans les cas graves, la toxicité du zinc peut entraîner des problèmes neurologiques (Leonard et Gerber., 1989 ; Nriagu., 2007).

On le trouve à l'état naturel sous forme de sulfure (mélange) et dans les minerais de plomb, auxquels le cadmium est également associé. Parmi les utilisations industrielles, on peut citer les industries du zinc et du caoutchouc, l'imprimerie, les batteries, les colorants, les engrais, les produits pharmaceutiques (Ngaram., 2011 ; Fu et Wang, 2011 ; Sall et al., 2020).

I.4. Normes et réglementation visant les métaux lourds dans les eaux potables et les effluents liquides

Il existe plusieurs réglementations et normes environnementales qui définissent les limites maximales autorisées pour les métaux lourds. Ces normes varient en fonction des facteurs liés aux caractéristiques physiques de la zone touchée, aux propriétés du polluant et à la disponibilité des infrastructures et des ressources (Zamora-Ledezma et al., 2021).

On observe une tendance croissante à une réglementation plus stricte de la pollution par les métaux lourds dans différents milieux (Tableau I-1). Dans certains pays, il est courant d'utiliser des normes étrangères comme cadre de référence juridique. Alors que L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a proposé des valeurs indicatives pour plusieurs métaux lourds

(Tableau I-1), et de nombreux pays ont adopté ces valeurs dans leur législation (Vareda et al., 2019; Zamora-Ledezma et al., 2021).

Afin de limiter les effets néfastes des métaux lourds sur la santé de l'être humain, il serait primordial que leurs teneurs dans les eaux de consommations soit conforme aux normes. A titre d'exemple, selon le journal officiel de la république algérienne (JORA, 2014); la concentration limite en cuivre, en cadmium et en zinc ne doit pas dépasser 2 mg/L, 0,003 mg/L, et 5 mg/L, respectivement en eau de consommation (Tableau I-1)

Les installations industrielles produisant des eaux usées industrielles liquides doivent être conçues, construites et exploitées avec des systèmes de traitement appropriés afin de garantir la conformité aux valeurs limites de rejet et de minimiser la pollution. Les installations de traitement doivent être conçues, exploitées et entretenues de manière à minimiser les émissions polluantes

La république algérienne a même fixé les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Selon (JORA, 2006), les valeurs limites d'effluents liquides industriels en métaux lourds sont représentées dans le Tableau I-1.

Selon JORA (2006) pour des industries spécifiques :

- La valeur limite du cuivre a été fixée comme suit : 0,7 mg/L pour l'industrie mécanique ; 1,5 mg/L pour l'industrie de transformation des métaux et 0,1 mg/L pour l'industrie minière non métallique (verre, ciment, plâtre et chaux).
- La valeur limite du cadmium a été fixée comme suit : 0,5 mg/L pour l'industrie mécanique et 0,07 mg/L pour l'industrie minière non métallique (céramique, verre, ciment, plâtre et chaux).
- La valeur limite pour le zinc a été fixée comme suit : 2,5 mg/L pour l'industrie mécanique ; 1,5 mg/L pour l'industrie de transformation des métaux et 2 mg/L pour l'industrie minière non métallique (verre, ciment, plâtre et chaux).

Tableau I-1: Les normes et les reglementation des concentration des métaux lourds

Métaux lourds	Concentration standard pour les métaux lourds dans le sol et l'eau des rivières (Vareda et al, 2019)			Niveau Maximal des concentrations de métaux lourds dans l'eau potable et leur Toxicité			Niveau de concentration maximal recommandé pour les métaux lourds dans l'eau d'irrigation selon FAO (Pescod, 1992)	Niveau limite de rejets des effluents liquides industriels en Algérie (JORA, 2006)
	Croûte terrestre supérieure (mg/kg)	Sol de surface (mg/kg)	Eau de rivière (µg/L)	(JORA, 2014)	(WHO, 2017)	Cité dans Vareda et al, (2019)		
				µg/L	µg/L	Toxicité (mg/kg) Dose hebdomadaire tolérable provisoire pour l'homme	µg/L	mg/L
<i>Cuivre</i>	14	14	0,23-2,59	2000	2000	0,5 quotidiennement	200	0,5-1
<i>Cadmium</i>	0,1	0,41	0,0006-0,61	3	3	0,025 (mensuelle)	10	0,2-0,25
<i>Zinc</i>	52	62	0,27 – 27	5000	-	1 quotidiennement	2000	3-5
Arsenic	1,8	4,7	0,13-2,71	10	10	Retiré (0,0021 quotidiennement)	100	-
Chrome	35	42	0,29-11,46	50	50	-	100	0,5-0,75
Plomb	15	25	0,007-308	10	10	Retiré (0,025)	5000	0,5-0,75
Mercure	0,07	0,07	-	6	6	0,04	-	0,01-0,05
Nickel	19	18	0,35-5,06	70	7	-	200	0,5-0,75

I.5. Conclusion

Du contenu exposé dans ce chapitre il en ressort que les métaux lourds sont présents dans notre environnement par le biais de plusieurs sources soit naturelles ou anthropiques.

Le cuivre, le cadmium et le zinc ont des sources naturelles différentes et leurs occurrences dans la nature sont très faibles, les sources anthropiques (agriculture, activités domestiques et industrielles) restent la principale source de toxicité des métaux lourds, comme les industries minières, la métallurgie, la fabrication de produits chimiques, les industries sidérurgiques, les circuits d'impression, les industries de galvanoplastie, les peintures, les engrais, etc. Les niveaux croissants de la pollution causée par les métaux lourds dans l'environnement et leurs risques sur la santé imposent l'élaboration des politiques, des réglementations, des meilleures pratiques et des procédures intégrées pour surveiller et contrôler toute pollution par les métaux lourds sur le plan mondial. On accorde de plus en plus d'importance à la réduction de l'exposition de l'homme aux métaux lourds. Ainsi que le développement de méthodes efficaces et abordables pour l'élimination des métaux lourds.

CHAPITRE

***Théorie et modélisation
de l'adsorption***

Two vertical gray bars are positioned on the right side of the page, one to the left of the other, extending from the top of the text area down towards the bottom.

II.1. Introduction

Bien que les méthodes conventionnelles deviennent moins efficaces et que leurs procédés présentent des limites, telles qu'une demande énergétique élevée et des exigences chimiques supplémentaires (Sun et al., 2020), la technique d'adsorption a montré de grandes possibilités pour l'élimination d'une large gamme de polluants y compris les métaux lourds dans les eaux polluées. L'adsorption est flexible au niveau de la conception et de l'exploitation du système et permet d'obtenir des effluents traités de haute qualité (Fu et Wang., 2011).

Ainsi, l'objectif de ce chapitre est d'exposer des généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus. Une idée sera donnée sur la modélisation de la cinétique d'adsorption des isothermes d'adsorption. On donnera également un aperçu sur la modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas d'un milieu complexe qui contient un ensemble de polluants pouvant avoir un effet sur l'un et l'autre pendant l'adsorption. Un intérêt sera également donné à la présentation du calcul des paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

II.2. Définition et caractéristiques de l'adsorption

En 1881, Heinrich Kayser a inventé le terme d'adsorption. Cette expression désigne un processus d'élimination des substances dites "adsorbat" qui se trouvent dans une phase gazeuse, liquide ou solide dissoute, à travers un matériau solide appelé "adsorbant" (Salih., 2018; Wang et al., 2008). Le processus est régi par des forces d'attraction entre les molécules de l'adsorbant et de l'adsorbat. L'efficacité d'élimination des substances dépend de la sélectivité et de l'affinité de l'adsorbant pour les molécules d'adsorbat (Ruthven., 2006 ; Wang et al., 2008 ; Salih., 2018).

Dans l'adsorption en phase aqueuse, l'adsorbat diffuse à l'intérieur des pores de l'adsorbant et se fixe à la surface. Pour concevoir un processus d'adsorption efficace, il est important d'optimiser le rapport adsorbant-adsorbat et la capacité d'adsorption des contaminants ciblés (Chowdhury., 2013).

En raison de sa capacité d'élimination élevée, de sa consommation d'énergie et de ses exigences techniques relativement faibles, et de sa pollution secondaire minimale, l'adsorption est une technologie de séparation et de purification prometteuse. Il faut que les adsorbants aient une grande surface spécifique, une grande résistance mécanique, une bonne stabilité thermique, une morphologie réglable et qu'ils soient respectueux de l'environnement. Ces

propriétés se traduisent par des performances élevées, caractérisées par une capacité et une efficacité d'adsorption importantes, une sélectivité, un faible coût et la possibilité de réutilisation (Zamora-Ledezma et al., 2021).

II.2.1. Classification de l'adsorption

Les deux types d'adsorption sont l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Chacune se distingue par la nature des forces qui retiennent les molécules d'adsorbat à la surface de l'adsorbant (Ruthven., 2006).

II.2.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique implique de faibles forces de Van der Waals entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle est réversible et son énergie d'activation est presque nulle ou négligeable. L'adsorption physique est un processus rapide et exothermique, ce qui signifie qu'elle dégage de la chaleur (Chowdhury., 2013; Salih., 2018).

II.2.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un type d'adsorption qui implique la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il s'agit d'un processus très spécifique qui se produit à des températures élevées et nécessite une énergie d'activation importante. La chimisorption se caractérise par l'interaction entre l'adsorbat et des groupes fonctionnels spécifiques attachés à la surface de l'adsorbant. Elle peut être exothermique ou endothermique, en fonction de l'ampleur des changements d'énergie au cours du processus d'adsorption (Chowdhury., 2013; Salih., 2018).

Tableau II-1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Chowdhury., 2013).

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Vitesse d'adsorption	Contrôlée par la diffusion	Contrôlée par la réaction chimique de surface
Effet de la température	Presque aucun effet	Effet positif
Changement d'enthalpie (kcal/mol)	<10	>20
Type d'interaction	Réversible	Irréversible
Couverture de surface	Complète	Incomplète
Ratio d'adsorption/masse	Grand	Petit
Spécificité	Faible	Élevée
Énergie d'activation	Petite	Grande

II.2.2. Adsorbant et adsorbant

On appelle ‘adsorbats’ les éléments présents dans les phases ioniques à l'intérieur de la solution et qui sont adsorbés par l'adsorbant (Figure II-1). Généralement, le taux de rétention de l'adsorbant à la surface de l'adsorbant est proportionnel à la concentration du soluté. Plus la concentration du soluté est élevée, plus l'adsorbant est absorbé sur la surface de l'adsorbant (Chowdhury., 2013).

Alors qu'un adsorbant est un matériau solide qui capte à sa surface des éléments solubles (adsorbats). Ces solides possèdent des sites actifs qui fournissent les forces de liaison nécessaires pour que l'adsorption se produise. Les adsorbants peuvent être catégorisés en deux types principaux (Salih., 2018) :

- ✓ **Les adsorbants naturels :** se trouvent à l'état naturel et sont peu coûteux avec une grande abondance. Ils peuvent être facilement modifiés pour augmenter leurs capacités d'adsorption. Telles que les zéolithes, les minéraux argileux, le charbon de source naturelle, les boues rouges, les sédiments, le sol et les minerais
- ✓ **Les adsorbants synthétiques :** sont préparés à partir des matières premières telles que les déchets ménagers, les déchets industriels, les déchets agricoles, les boues d'épuration et les matériaux polymères. Ils peuvent être conçus pour avoir des propriétés et des capacités d'adsorption spécifiques, ce qui les rend adaptés à une large gamme d'applications.

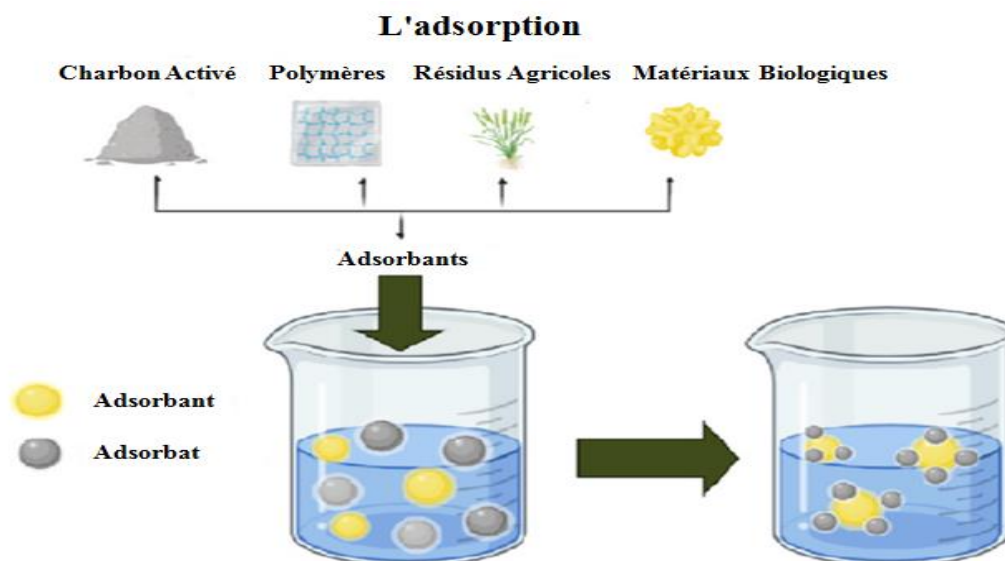


Figure II-1 : Les adsorbants naturels et synthétiques les plus courants pour le processus d'adsorption (Zamora-Ledezma et al., 2021).

II.2.2.1. Étapes de l'adsorption

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption (Greanga, 2004) représenté sur la Figure II-2, fait intervenir les étapes suivantes :

1. Diffusion externe : le Transfert de masse externe qui correspond au transfert du soluté (Molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de L'adsorbant.
3. Diffusion de surface : La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre, soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent.
4. Adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant.

La vitesse globale d'adsorption d'un composé est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide et /ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur de particule (Weeber et Van Vliet,1980).

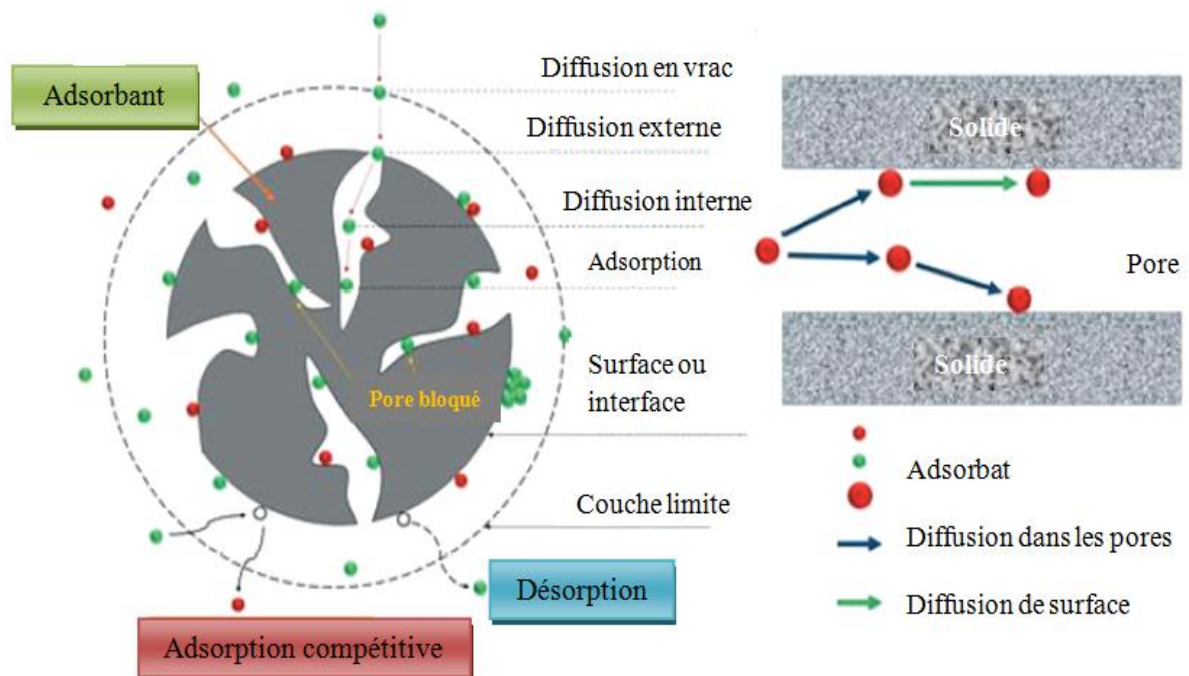


Figure II-2 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein de l'adsorbant (Qili et al, 2021).

II.2.3. Paramètres influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant dépend de nombreux facteurs parmi lesquels on cite :

- ✓ **Le pH initial** du milieu d'adsorption est liés aux mécanismes d'adsorption ; la nature de la interaction physico-chimique des espèces en solution ; les sites adsorbants (Chiban et al., 2012).
- ✓ **Le temps de contact** de l'adsorbant et de l'adsorbant a une grande importance dans les expériences d'adsorption (Chiban et al., 2012).
- ✓ **La température** affecte la capacité de l'adsorption. Lorsque la capacité d'adsorption augmente avec température, le processus a été revendiqué comme endothermique, et vice versa. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température en raison de la caractère exothermique de la simple réaction d'adsorption (Chiban et al., 2012).
- ✓ **La concentration initiale** fournit une force motrice importante pour surmonter les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuse et solide. L'adsorbant a un nombre limité de sites actifs qui se saturent au-delà d'une certaine concentration (Wang, 2012).

- ✓ **Surface spécifique de l'adsorbant**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle constitue une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux exprimée en (m^2/g). Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant. La surface microporeuse, représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore W_0 , et à la largeur du pore L (Bansal et al, 1988).

- ✓ **Porosité de l'adsorbant**

La porosité d'un adsorbant est déterminée par sa porosité totale et les fractions dues aux macropores (supérieur à 50 nm), aux mésopores (entre 50 et 2 nm) et aux micropores (ou nanopores) avec un rayon inférieur à 2 nm (Sun et Meunier, 2003).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption. De plus, l'adsorption dans les micropores

est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores (les micropores représentent jusqu'à 95% de la surface total du charbon). Par contre, l'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores (Cardot, 1999).

II.3. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (Guignard, 1992).

Les modèles cinétiques sont essentiels pour les études d'adsorption, car ils permettent de comprendre la vitesse et le mécanisme du processus, ce qui est crucial pour optimiser son efficacité (Wang et al., 2015).

La prédiction de la cinétique du processus d'adsorption est nécessaire pour étudier le fonctionnement des systèmes utilisés et de déterminer l'étape limitant la progression d'une réaction impliquant le processus. La nature de ce processus dépend des propriétés physico-chimiques de la matière absorbante et des conditions du système (Matouq et al., 2015).

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés pour expliquer l'adsorption des ions métalliques, parmi lesquels on trouve les modèles non linéaires (le modèle cinétique du pseudo-premier ordre ; le pseudo-second ordre ; Elovich et Avrami...) et le modèle linéaire de Weber Morris (Intraparticulaire diffusion).

II.3.1. Modèles cinétiques d'adsorption

II.3.1.1. *Modèle pseudo-premier-ordre*

Le modèle du pseudo-premier-ordre (PFO), également connu sous le nom d'équation de Lagergren, est un modèle cinétique simple qui peut être utilisé pour étudier le taux d'interaction adsorptive. Il a été proposé pour la première fois par Lagergren en 1898 (Ho et al., 2002).

Ce modèle décrit la vitesse d'adsorption comme étant proportionnelle au nombre de sites inoccupés sur l'adsorbant. Le modèle ne fonctionne bien que dans la phase initiale du processus d'adsorption, lorsque le nombre de sites inoccupés est élevé (Ali et al., 2016).

L'équation du pseudo-premier-ordre est écrite à l'aide de l'équation de Lagergren (Lagergren, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Dans lequel :

- ✓ q_e est la quantité d'ions métalliques adsorbés à l'équilibre (mg/g)
- ✓ q_t est la quantité d'ions métalliques adsorbés au temps t (min)
- ✓ k_1 est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (L/min)

II.3.1.2. Modèle pseudo-second- ordre

Le modèle du pseudo-second-ordre (PSO) a été initialement proposé par [Blanchard et al. en 1984](#) pour décrire la cinétique d'adsorption des métaux lourds contenus dans l'eau par les zéolithes naturelles ([Issaoui et al., 2021](#)).

Le modèle cinétique du pseudo-second-ordre (PSO) est l'un des modèles les plus couramment utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption de divers adsorbats sur des adsorbants. Il repose sur l'hypothèse que l'étape limitant la vitesse est la chimisorption de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Le modèle PSO est largement utilisé dans la conception de systèmes d'adsorption, car il permet de prédire le taux d'adsorption pour un système donné. Ceci est important pour déterminer le temps de séjour de l'adsorbant et les dimensions du réacteur ([Ali et al., 2016](#) ; [Febrianto et al., 2009](#)).

L'équation du pseudo-second ordre est donnée par la formule suivante ([Blanchard et al., 1984](#)):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

Dans lequel :

- ✓ q_t est la quantité d'adsorbat adsorbé au temps t (mg/g)
- ✓ k_2 est la constante de vitesse du pseudo-second ordre (g/mg/min)
- ✓ q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

II.3.1.3. Modèle Elovich

L'équation d'Elovich repose sur l'hypothèse que le taux d'adsorption est proportionnel à la quantité de surface disponible et qu'il diminue de manière exponentielle avec la quantité de matière adsorbée. L'équation d'Elovich peut être utilisée pour décrire la cinétique de second ordre de la chimisorption ([McLintock, 1967](#)) en supposant que la surface solide réelle est énergétiquement hétérogène. L'équation est la suivante:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln (1 + (\alpha \times \beta \times t)) \quad (3)$$

Dans laquelle :

- ✓ q_t est la quantité de matière adsorbée au temps t (mg/g)
- ✓ α est le taux d'adsorption initial (mg/g min)
- ✓ β est un paramètre lié à l'énergie d'activation et à la couverture de la surface pour la chimisorption (mg/g).

II.3.1.4. *Modèle Ordre fractionnel d'Avrami*

L'équation d'Avrami a été développée par Melvin Avrami en 1939-1941 et est également connue sous le nom de modèle de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) (Oladoja., 2016).

Ce modèle mathématique décrit la cinétique du changement de phase, c'est-à-dire la manière dont un matériau passe d'une phase à une autre. Cette équation est un outil largement utilisé en science des matériaux et en ingénierie pour comprendre et décrire la cinétique des changements de phase dans une variété de matériaux, y compris la cristallisation, la solidification, la précipitation et les transformations polymorphes (Lima et al., 2016 ; Rojas et al., 2019; Hu et al., 2021).

On a également utilisé l'équation d'Avrami pour modéliser l'adsorption, mais son applicabilité est discutable car l'adsorption n'implique pas de changement de phase. Cette équation peut toutefois fournir un bon ajustement de l'absorption d'ions métalliques sur des adsorbants solides, ce qui suggère qu'elle peut être utile pour modéliser la cinétique de l'adsorption dans certains cas (Issaoui et al., 2021).

L'équation d'Avrami s'écrit comme suit (Lopes et al., 2003; Hu et al., 2021):

$$q_t = q_e(1 + e^{-k_{Av}t^{n_{Av}}}) \quad (4)$$

Dans laquelle :

- ✓ q_t est la fraction du matériau qui s'est transformé à l'instant t (mg/g)
- ✓ k_{Av} est le coefficient d'Avrami, qui est fonction du taux de nucléation et du taux de croissance ($\text{min}^{-n_{Av}}$)
- ✓ n_{AV} (non dimensionnel) est l'exposant d'Avrami, qui dépend de la dimensionnalité de la croissance.

L'équation d'Avrami peut être utilisée pour ajuster les données expérimentales afin de déterminer les valeurs de k_{AV} , et n_{AV} . Ces valeurs peuvent ensuite être utilisées pour prédire la cinétique du changement de phase dans différentes conditions.

II.3.1.5. Modèle Weber-Morris (diffusion intra-particulaire)

La diffusion de l'interface solide/liquide vers l'intérieur des particules solides joue un rôle important dans la détermination du taux global d'adsorption des ions métalliques. Au cours d'un processus d'adsorption solide/liquide, le transport de l'adsorbat de la phase de solution en vrac vers les sites actifs internes et son transfert peuvent être contrôlés par un transfert de masse externe dans la phase liquide (diffusion de la couche limite), un transfert de masse à travers les pores (diffusion de masse intraparticulaire), ou les deux (Febrianto et al., 2009).

Weber et Morris (1963) ont remarqué que dans de nombreux cas du phénomène d'adsorption, l'absorption du soluté varie presque proportionnellement avec $t^{\frac{1}{2}}$ plutôt qu'avec le temps de contact t , selon l'équation suivante :

$$q_t = K_{int}t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

Dans laquelle:

- ✓ q_t : est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant au temps t
- ✓ K_{int} : est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/(g. min))
- ✓ t : est le temps de contact (min)
- ✓ C : est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Weber-Morris pour la diffusion intraparticulaire. Elle peut être utilisée pour déterminer si la diffusion intraparticulaire est une étape limitant la vitesse du processus d'adsorption. Si le tracé de q_t en fonction de $t^{\frac{1}{2}}$ est une ligne droite passant par l'origine, la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitant la vitesse. Toutefois, si le tracé ne passe pas par l'origine, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitant la vitesse, et d'autres facteurs, peuvent également intervenir (Ali et al., 2016 ; Deng et Shi, 2015). Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (Kumar et al., 2010).

II.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption fournissent des informations essentielles pour optimiser le processus d'adsorption et évaluer ses performances dans les systèmes. Elles révèlent les caractéristiques de l'adsorbant, la dynamique de la désorption et la capacité maximale d'adsorption. Ces informations peuvent être utilisées pour concevoir et exploiter des systèmes efficaces. Les isothermes d'adsorption sont utiles pour gérer de multiples contaminants, parfois partiellement adsorbés (Priya et al., 2022).

II.4.1. Modèles des isothermes d'adsorption dans le système individuel

II.4.1.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique qui décrit l'adsorption d'une seule couche d'un adsorbat sur une surface d'un adsorbant homogène. Il suppose que l'adsorption se produit sur des sites homogènes spécifiques, dont chacun ne peut accueillir qu'une molécule d'adsorbat, et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées (Ho et al., 2002; Gopalakrishnan et al., 2015).

Ce modèle théorique d'adsorption monocouche est appliqué avec succès à une grande variété de données expérimentales. Il s'agit d'un outil précieux pour comprendre et prévoir l'adsorption de polluants sur divers adsorbants (Sulaymon et al., 2012).

La formule de l'isotherme de Langmuir est la suivante Langmuir (1916) :

$$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Dans lequel :

- ✓ q_e est la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
- ✓ q_m est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)
- ✓ K_L est le coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg)
- ✓ C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat dans la solution (mg/L)

Le coefficient d'adsorption de Langmuir, K_L , est une mesure de l'affinité de l'adsorbat pour la surface de l'adsorbant. Il s'agit également d'une mesure de l'énergie d'adsorption. Plus la valeur de K_L est élevée, plus l'affinité de l'adsorbat pour la surface de l'adsorbant est forte et plus l'énergie d'adsorption est élevée (Febrianto et al., 2009; Gopalakrishnan et al., 2015).

II.4.1.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique qui décrit l'adsorption d'un soluté d'une solution liquide sur une surface solide. Il repose sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est hétérogène et que la quantité de soluté adsorbé est proportionnelle à la concentration du soluté en solution élevée (Ho et al., 2002; Sulaymon et al., 2012).

La formule de l'isotherme de Freundlich est la suivante (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Dans laquelle :

- ✓ q_e : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre,
- ✓ C_e : est la concentration d'adsorbat (mg/L) en solution à l'équilibre,
- ✓ K_F : ((mg/g)/(mg/L)^{1/n}) est la constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption
- ✓ n : (sans dimension) est le facteur d'hétérogénéité.

Selon la théorie de Freundlich, l'isotherme d'adsorption devient linéaire lorsque $n = 1$, favorable lorsque $1/n < 1$ et défavorable lorsque $1/n > 1$ (Tran et al., 2017).

II.4.1.3. L'isotherme de Sips

L'isotherme de Sips est un modèle empirique à trois paramètres qui combine les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich (Sulaymon et al., 2012).

Lorsque les concentrations d'adsorbat sont faibles, l'isotherme de Sips se réduit à l'isotherme de Freundlich, tandis que si les concentrations d'adsorbat sont élevées, il prédit une capacité d'adsorption monocouche, similaire à l'isotherme de Langmuir. Cette caractéristique fait de l'isotherme de Sips un modèle adaptable pour prédire l'adsorption dans les systèmes hétérogènes et pour surmonter les limites de l'isotherme de Freundlich à des concentrations élevées d'adsorbat, où l'équation de Sips est (Sips, 1948):

$$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}} \quad (8)$$

Dans laquelle :

- ✓ K_s (L /mg)^{1/ns} est la constante d'équilibre de Sips.

- ✓ q_s (mg/g) capacité maximale d'adsorption de Sips
- ✓ n_s représente l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant

L'hétérogénéité du système est caractérisée par le paramètre Sips (n_s). Des valeurs plus faibles de n_s indiquent un système plus hétérogène (Febrianto et al., 2009).

II.4.1.4. Isotherme de Redlich-Peterson

L'isotherme de Redlich-Peterson (R-P) est un modèle hybride qui combine les caractéristiques des isothermes de Freundlich et de Langmuir et qui peut être appliqué à des systèmes hétérogènes ou homogènes sur une large gamme de concentrations d'adsorbant (Issaoui et al., 2021).

L'isotherme de Redlich-Peterson est un modèle plus souple et plus précis que les isothermes de Langmuir ou de Freundlich pour décrire l'adsorption de polluants sur des sorbants. Elle est particulièrement utile pour modéliser l'adsorption à des concentrations élevées (Ho et al., 2002; Febrianto et al., 2009).

La formule est donnée par la forme suivante (Redlich et Peterson, 1959):

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1+a_{RP}C_e^\beta} \quad (9)$$

Dans laquelle :

- ✓ K_{RP} (L/g) et a_{RP} (mg/L)^{-β} sont les constant de l'isotherme de Redlich-Peterson.
- ✓ β est l'exposant sans dimension de Redlich-Peterson qui doit être compris entre 0 et 1. Par contre, si la valeur β se situe en dehors de la plage de 0 et 1, les données ne sont pas correctement expliquées par l'équation Redliche-Peterson. L'équation de Redlich-Peterson se réduit à l'isotherme de Langmuir lorsque $\beta = 1$, et se transforme en isotherme de Freundlich lorsque K_{RP} et $a_{RP} \gg 1$ et $\beta = 1$ (Tran et al., 2017).

II.4.2. Modèles des isothermes d'adsorption en systèmes complexes

En réalité, les eaux résiduaires contiennent souvent des ions de plusieurs polluants, ce qui nécessite une compréhension de leurs interactions au sein de la solution. Plus précisément, l'influence de la concentration d'un ion sur l'absorption des autres doit être étudiée.

Ceci peut être réalisé en étudiant les isothermes d'équilibres multi-composants de ces systèmes. Lors des recherches récentes (Girish, 2017 ; Hilbrandt et al., 2019 ; Morales-

Barrera et al., 2020), divers modèles mathématiques ont été utilisés pour prédire les données de l'isotherme d'équilibre binaire pour divers systèmes d'ions. Les paramètres du modèle ont été extraits des isothermes monocomposant obtenus expérimentalement, offrant ainsi une approche basée sur les données pour comprendre le comportement multi-composant (Al-Asheh et al., 2000 ; Girish, 2017).

Tableau II-2 : Équations et paramètres des modèles d'isothermes dans les systèmes complexes.

Equation	Description des paramètres de l'équation	Référence
<p>Langmuir étendu :</p> $q_{e,i} = \frac{Q_{\max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N (K_{L,j} C_{e,j})}$	<p>$q_{e,i}$ (mg/g) et $Q_{\max,i}$ (mg/g) sont la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité d'adsorption maximale, respectivement pour l'élément i. $C_{e,i}$ (mg/L), $C_{e,j}$ (mg/L), $K_{L,i}$ (L/mg), $K_{L,j}$ (L/mg) représentent la concentration à l'équilibre, la constante de Langmuir pour l'élément i et j, respectivement. N est le nombre d'éléments considérés dans le système complexe.</p>	Girish (2017)
<p>Freundlich étendu :</p> $q_{e,1} = \frac{K_{F,1} C_{e,1}^{\left(\frac{1}{n1}\right)+n11}}{C_{e,1}^{n11} + K_{F,12} C_{e,2}^{n12}}$ $q_{e,2} = \frac{K_{F,2} C_{e,2}^{\left(\frac{1}{n2}\right)+n22}}{C_{e,2}^{n22} + K_{F,21} C_{e,1}^{n21}}$	<p>$q_{e,1}$ et $q_{e,2}$ (mg/g) sont la capacité d'adsorption à l'équilibre pour le premier et le second composant, $C_{e,1}$ et $C_{e,2}$ (mg/L) la concentration du premier et du second composant dans la solution traitée à l'équilibre. $K_{F,1}$ and $K_{F,2}$ ((mg/g)/(mg/L))^{1/n}, l'intensité d'adsorption $n1$ et $n2$ sont les constantes de Freundlich obtenues en ajustant les données expérimentales dans un système individuel. Les constantes $n11$, $n12$, $K_{F,12}$ et $n22$, $n21$, $K_{F,21}$ seront obtenues après ajustement des équations de Freundlich étendues.</p>	Fritz et Schluender (1974)
<p>Redlich-Peterson Modifié:</p> $q_{e,i} = \frac{K_{RP,i} \left(\frac{C_{e,i}}{\eta_{RP,i}}\right)}{1 + \sum_{j=1}^N a_{RP,j} \left(\frac{C_{e,j}}{\eta_{RP,j}}\right)^{\beta_j}}$	<p>$C_{e,i}$ et $C_{e,j}$ (mg/L) la concentration du composant i et j dans la solution traitée à l'équilibre. $K_{RP,i}$ (L/g), $a_{RP,j}$ (mg/L)^{-β_j} et $β_j$ sont les paramètres de l'isotherme à composant individuelle, $η_{RP,i}$ et $η_{RP,j}$ sont les facteurs d'interaction obtenus pour les éléments i et j après ajustement de l'équation de Redlich-Peterson modifiée. N est le nombre d'éléments considérés dans le système complexe.</p>	Srivastava et al. (2008) Hilbrandt et al. (2019)
<p>Sips étendu :</p> $q_{e,i} = \frac{q_{s,i} K_{s,i} C_{e,i}^{1/n_{s,i}}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{s,j} C_{e,j}^{1/n_{s,j}}}$	<p>$q_{e,i}$ (mg/g) est la capacité d'adsorption à l'équilibre, $C_{e,i}$ et $C_{e,j}$ (mg/L) la concentration des composants i et j dans le système binaire à l'équilibre. $q_{s,i}$ (mg/g), la constante d'équilibre ($K_{s,i}$ (L /mg), $K_{s,j}$ (L /mg)), le facteur d'interaction ($n_{s,i}$ and $n_{s,j}$) sont estimés pour les éléments i et j après ajustement de l'équation de Sips étendu. N est le nombre d'éléments considérés dans le système complexe.</p>	Ahmed et Hameed (2019) Morales-Barrera et al. (2020)

II.5. Thermodynamique d'adsorption

La thermodynamique de l'adsorption est un outil puissant pour comprendre et concevoir les processus d'adsorption. On utilise les paramètres de la thermodynamique de l'adsorption (variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG° , variation de l'enthalpie standard ΔH° et variation de l'entropie standard ΔS°) pour caractériser la favorabilité, la spontanéité, l'endothermie, l'exothermie, la nature (physisorption ou chimisorption) et le contrôle de l'enthalpie ou de l'entropie dans les processus d'adsorption. (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017):

Les paramètres thermodynamiques, à savoir ΔG° , ΔH° , et ΔS° sont calculés selon les équations (11) - (12) (Milonjic', 2007; Tran *et al.*, 2017) :

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_C \quad (10)$$

Où R (8,314 J/mol × K) est la constante universelle des gaz, T (en Kelvin (K)) est la température absolue et K_C (sans dimension) est la constante d'équilibre.

ΔG° (J/mol) peut être calculé en fonction de ΔH° et ΔS° comme suit (Eq. 11):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

En remplaçant ΔG° de l'Eq. 10 dans l'Eq. 11, on obtient l'équation de Van't Hoff exprimée dans l'Eq. 12:

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

ΔG° (J/mol) est calculé à partir de l'Eq. 10. Après avoir tracé $\ln K_C$ en fonction de $1/T$ (Eq. 12), La pente ($\frac{-\Delta H^\circ}{R}$) et l'interception ($\frac{\Delta S^\circ}{R}$) de la courbe ($\ln K_C$ en fonction de $1/T$) seront utilisées pour calculer l'entropie (ΔS° (J/Kmol)) et l'enthalpie (ΔH° (J/mol)).

Pour l'application de l'équation de Van't Hoff, plusieurs facteurs doivent être pris en considération (Tran *et al.*, 2017):

- ✓ Les températures utilisées pour le calcul des paramètres thermodynamiques doivent être exprimées en Kelvin (K) et non en degrés Celsius (°C).
- ✓ Le coefficient de détermination (R^2) de la courbe de l'équation de Van't Hoff doit être proche de 1.
- ✓ La constante d'équilibre (K_C) doit être sans dimension.

- ✓ Déterminer l'approche la plus appropriée pour la dérivation de la constante K_C .

Les dérivation, les plus utilisées dans la littérature, de la constante d'équilibre K_C sont soit à partir des isothermes d'adsorption (Exemple: Langmuir) ou à partir du coefficient de distribution K_d et on aura dans ce dernier cas $K_C = K_d$:

- ✓ **Dérivation de la constante d'équilibre à partir de la constante de Langmuir (K_L)**

En utilisant la constante K_L ((L/mg)) de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Langmuir, 1916), K_C peut être calculé comme indiqué par Milonjic (2007; 2009) et Tran et al. (2017) comme suit (Eq. 13):

$$K_C = 10^6 \times K_L \quad (13)$$

Le facteur 10^6 est la densité de l'eau (la densité de l'eau pure étant de 1,0 g/mL) et le terme $10^6 \times K_L$ est sans dimension. 10^6 : (1 L = 10^6 mg, en considérant la densité de la solution est ≈ 1 g/mL).

- ✓ **Dérivation de la constante d'équilibre à partir du coefficient de distribution (K_d)**

Le coefficient de distribution (K_d) peut être défini comme suit (Biggar and Cheung, 1973):

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

Selon l'Eq. (14), K_d sera donné en L/g, K_d pourrait être converti en sans dimension en multipliant par un facteur de 10^3 (Canzano et al. 2012).

Dans ce cas pour l'application de l'Eq.10 : $\Delta G^\circ = -RT \ln K_C$ au lieu d'utiliser K_C on utilise le coefficient de distribution (K_d) et on aura :

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_d \quad (15)$$

II.6. Conclusion

La compréhension de la théorie et de la modélisation de l'adsorption a considérablement progressé au cours des dernières années pour arriver à un développement de processus d'adsorption plus efficaces et plus efficients.

Il en ressort du contenu exposé dans ce chapitre que l'adsorption est un phénomène de surface et il peut être physique ou chimique. Différents paramètres concernant l'adsorbant, le polluant et le milieu peuvent avoir un effet sur l'efficacité du traitement. Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption, différents modèles cinétiques et isothermes d'adsorption ont été développés. L'étude de la thermodynamique d'adsorption est une étape essentielle dans la prédiction des mécanismes d'adsorption. Ceci en se basant sur les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , et ΔS°).

En effet, il faut ajouter que l'adsorption est une technologie qui constitue une approche durable et respectueuse de l'environnement qui offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes de traitement conventionnelles. Cela a conduit au développement des adsorbants plus efficaces et plus efficients. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser la conception et le fonctionnement des systèmes d'adsorption en vue d'applications à grande échelle.

CHAPITRE



*Utilisation des résidus
agricoles comme
adsorbants des métaux
lourds*

III.1. Introduction

En raison de leur forte affinité pour les ions métalliques lourds, les charbons actifs sont largement utilisés comme adsorbants dans les processus d'adsorption (Younesi et al., 2012). La forte demande de charbon actif commercial et son coût relativement élevé ont conduit à des recherches sur la production d'adsorbants alternatifs moins coûteux. Ceux-ci doivent être efficaces, abondants localement, peu coûteux et ne nécessiter qu'un minimum de traitement (Wang et al., 2008 ; Pehlivan et Kahraman., 2011).

Dans ce chapitre, sera exposé un état de connaissance sur les résidus agricoles et les techniques de leur utilisation pour la préparation de charbons actifs ou de biochars. Une idée sera donnée sur la production des chênes lièges et du palmier dattiers dans le monde et en Algérie. Une synthèse bibliographique sera présentée sur l'utilisation des résidus de ces arbres pour la production d'adsorbants efficaces pour l'élimination des métaux lourds des eaux polluées.

III.2. Les résidus agricoles

La production annuelle moyenne des résidus agricoles s'élève à 500 millions de tonnes, ce qui constitue un problème environnemental majeur. Un moyen prometteur de réduire ces déchets et les coûts associés est de les utiliser comme matière première pour le processus d'adsorption. L'utilisation des déchets agricoles pour produire des adsorbants à faible coût suscite un intérêt croissant (Shakoor et al., 2020 ; Melliti et al., 2021)

III.2.1. Caractéristiques des résidus agricoles

Les résidus agricoles sont abondants, peu coûteux et respectueux de l'environnement, ce qui en fait des précurseurs idéaux pour la production d'adsorbants économiques destinés à l'élimination des métaux lourds. Ces adsorbants nécessitent peu de traitement et peuvent être éliminés après une régénération, ce qui en fait une solution durable et rentable pour le traitement des eaux polluées (Kadirvelu et al., 2001 ; Younesi et al., 2012 ; Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Poolprasert et Chorchong ., 2020).

Les abondants dérivés des résidus agricoles sont des matériaux poreux et légers, à base de groupes fonctionnels carboxyliques et hydroxyles, ce qui favorise l'adsorption des métaux lourds (Chowdhury., 2013; Adibmehr et Faghihian., 2018). Ces groupes fonctionnels peuvent se lier aux ions de métaux lourds, ce qui en fait une option viable pour l'assainissement des

métaux lourds. Les adsorbants de résidus agricoles peuvent être utilisés sous leur forme naturelle ou après modification physique ou chimique. Les processus de modification peuvent être utilisés pour augmenter la surface de l'adsorbant, améliorer sa capacité d'adsorption (Aliyah., 2012).

III.2.2. Potentialité des résidus agricoles dans l'adsorption des métaux lourds

Les résidus agricoles peuvent potentiellement être utilisés comme adsorbants pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées industrielles et domestiques. Ces résidus peuvent être transformés en charbon actif par un simple traitement physique ou chimique afin d'augmenter leur surface, ce qui améliore considérablement leur performance de sorption. Ces résidus peuvent être également transformés en charbons actifs ou en biochars (Tan et al., 2015 ; Wang et Wang., 2019 ; Amalina et al., 2022). Les résidus agricoles représentent une ressource potentielle et viable dans la lutte contre les métaux lourds provenant des eaux usées. De plus, on peut facilement les convertir en adsorbants activés avec une performance de sorption améliorée (Chowdhury., 2013; Bonilla-Petriciolet et al., 2017 ; Joseph., 2021).

III.3. Utilisation des résidus agricoles comme charbons actifs

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus utilisés pour l'élimination des composés organiques et inorganiques de l'air et de l'eau (Timur., et al., 2010 ; Adibmehr et Faghihian., 2018). De nombreux résidus agricoles ont été envisagés pour la préparation de charbon actif, car ils constituent une alternative prometteuse au charbon actif commercial pour l'élimination des métaux lourds (Timur et al., 2010 ; Fu et Wang., 2011). Les charbons actifs sont des adsorbants efficaces pour les polluants environnementaux en raison de leurs bonnes performances en matière d'adsorption liée à son grande surface, de leur capacité élevée, de leur structure microporeuse et de la nature chimique de leur surface (Zheng et al., 2019).

Il s'agit d'un solide amorphe composé de microcristallines avec un réseau de graphite, et il est non polaire. Grâce à sa structure poreuse bien développée (grands volumes de mésopores et de micropores) et à une surface spécifique élevée, ainsi qu'à différents groupes fonctionnels de surface (notamment carboxyle, carbonyle, phénol, quinone, lactone et autres) liés aux bords des couches de graphite (Saif et al., 2015 ; Abdulrazak et al., 2017 ; Burakov et al., 2018). Il existe des charbons actifs sous forme de granulés (CAG) et de poudre (CAP), chacun ayant ses propres avantages et inconvénients. Le CAG a une surface externe plus

petite et une vitesse de diffusion plus lente que le CAP, mais il est plus facile à manipuler . Les CAP ont une taille de particules plus petite et peuvent être éliminés après le traitement, mais ils peuvent être difficiles à séparer du fluide traité (Ugwu et Agunwamba., 2020).

III.3.1.Préparation des charbons actifs

La capacité d'adsorption du charbon actif est déterminée par le processus d'activation, qui vise à améliorer la porosité. Les processus d'activation peuvent être classés en méthodes physiques, chimiques et physico-chimiques, qui impliquent toutes des réactions avec la structure du carbone (Ugwu et Agunwamba., 2020). Les propriétés des charbons activés dépendent des matières premières et des méthodes d'activation utilisées (Timur et al., 2010). Il est produit en activant des matériaux carbonés, tels que le charbon de bois, avec diverses substances à des températures élevées. La capacité d'adsorption du charbon actif pour un adsorbat spécifique dépend de ses propriétés physico-chimiques, telles que la surface effective, le volume des pores, la distribution de la taille des pores et les groupes fonctionnels de surface. Les micropores et les mésopores (Figure III-1) sont particulièrement importants pour l'adsorption, car ils peuvent piéger et retenir une large gamme d'adsorbats provenant des phases gazeuse et liquide (Pehlivan et Kahraman., 2011 ; Chowdhury., 2013).

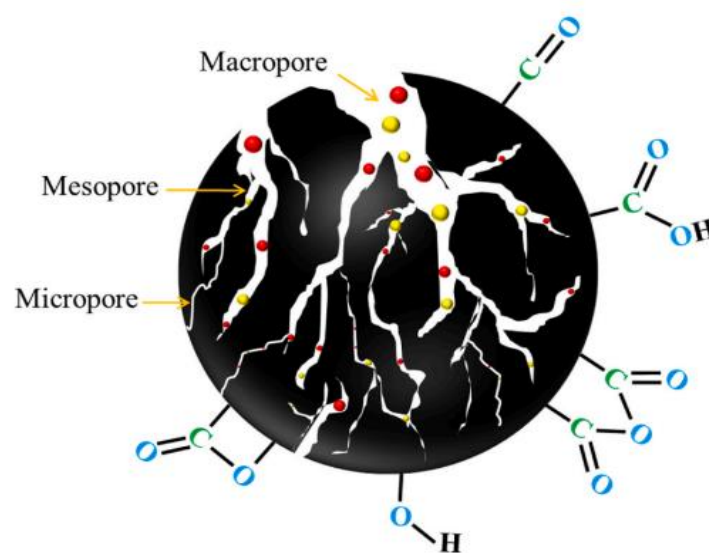


Figure III-1 : Présentation schématique de la structure des pores et des groupes fonctionnels de surface du charbon actif (Sultana et al, 2022).

III.3.1.1. Activation physique

L'activation physique, également connue sous le nom d'activation thermique, est une méthode de production de charbon actif qui consiste à carboniser une matière première et à

l'activer à haute température dans une atmosphère de dioxyde de carbone ou de vapeur. Avant d'être utilisé comme adsorbant, le matériau doit être traité physiquement pour éliminer l'humidité, ce qui peut se faire par séchage naturel au soleil, séchage en chambre ou séchage au four à une température spécifique. Les matériaux séchés sont généralement broyés pour obtenir la taille granulaire souhaitée avant d'être utilisés comme adsorbant. Les matières séchées peuvent également être utilisées directement comme adsorbant ou transformées en adsorbant carboné par pyrolyse (Timur et al., 2010; Aliyah., 2012; Ugwu et Agunwamba., 2020).

III.3.1.2. Activation chimique

L'activation chimique est une méthode de production de charbon actif qui consiste à imprégner un précurseur carboné d'un agent d'activation chimique, puis à le carboniser. L'agent activant déshydrate le précurseur et crée des pores dans le charbon actif obtenu (Timur et al., 2010; Chowdhury., 2013). Le choix de l'agent modificateur et des conditions de traitement dépend du résultat souhaité (Aliyah., 2012).

L'activation chimique produit des charbons activés avec des surfaces et des volumes de pores plus importants que l'activation physique, ce qui permet d'obtenir des rendements en carbone plus élevés et une élimination plus efficace des métaux lourds (Chowdhury., 2013). Il a été démontré que le charbon actif traité chimiquement élimine les ions de métaux lourds plus efficacement que le charbon actif non modifié (Meez et al., 2021). L'activation chimique produit des charbons activés avec des rendements en carbone plus élevés que l'activation physique ; elle nécessite un lavage supplémentaire pour éliminer les résidus chimiques, ce qui peut être long et coûteux (Ugwu et Agunwamba., 2020).

III.3.1.3. Activation physico-chimique

L'activation physico-chimique qui combine les étapes d'activation physique et chimique est une méthode pour produire des charbons activés de haute qualité. Le précurseur est d'abord carbonisé, puis traité avec un agent d'activation chimique et carbonisé pour une autre fois. Cette combinaison de méthodes d'activation permet de produire du charbon actif présentant des propriétés de surface spécifiques, telles qu'une surface élevée et une distribution étroite de la taille des pores (Chowdhury., 2013; Ugwu et Agunwamba., 2020).

III.4. Utilisation des résidus agricoles comme biochars

Le biochar est un matériau riche en carbone obtenu par la pyrolyse des déchets de biomasse avec des conditions limitées d'oxygène. Il s'agit d'un matériau poreux avec une structure aromatique développée et une surface contenant des groupements fonctionnels (Tan et al., 2015). Ces différentes propriétés physiques et chimiques varient en fonction de la matière première et de la technologie de pyrolyse (Zeng et al., 2018).

La structure poreuse (une surface spécifique élevée, un grand volume des pores, et un grand diamètre des pores), l'aromaticité de biochar et la fonctionnalité de surface de biochar élevée permettent de l'utiliser comme un excellent adsorbant carboné dérivé de la biomasse pour les contaminants organiques et minéraux (Zeng et al., 2018).

Les biochars peuvent être obtenus par plusieurs techniques (la gazéification, la carbonisation hydrothermale, la torréfaction et la pyrolyse). La gazéification est une technique courante pour produire du gaz de synthèse à partir de différentes ressources de combustibles solides. Elle se fait par l'intermédiaire d'agents de gazéification (air, oxygène, vapeur, etc.) qui oxydent partiellement la matière première. La gazéification nécessite une température élevée (généralement supérieure à 700 °C) et une petite quantité d'oxygène et de vapeur (Wang et Wang, 2019). La gazéification est un processus de conversion thermochimique efficace pour transformer la biomasse en combustible énergétique tout en produisant du biochar comme sous-produit (Gabhane et al., 2020).

La carbonisation hydrothermale (HTC) est un processus de conversion thermochimique visant à utiliser la biomasse humide ou la biomasse à forte teneur en humidité pour produire de la biomasse carbonisée (appelée hydrochar). Le mélange de biomasse humide est chauffé à des températures comprises entre 220 et 240 °C dans un réacteur à haute pression (2-10 MPa) pendant plusieurs heures (Gul et al., 2021).

La torréfaction est un procédé de traitement thermochimique qui s'effectue sous pression atmosphérique, à une température de fonctionnement comprise entre 200 et 300°C sous un apport limité ou nul d'O₂ (Amalina et al., 2022), avec une faible vitesse de chauffage (<50°C min⁻¹) et un long temps de séjour allant jusqu'à 1 h.

III.4.1. Préparation des biochars par pyrolyse

La pyrolyse est un processus de dégradation thermique au cours duquel la biomasse est chauffée dans des conditions anaérobies ou avec un apport limité d'oxygène pour produire divers produits gazeux et aqueux ainsi que des résidus de charbon (biochar). La biomasse

agricole est composée de lignine, de cellulose, d'hémicelluloses et de silice. En général, le point de pyrolyse de la cellulose est de 350 °C, tandis que la lignine fond au-dessus de 350 °C. Ainsi, la plage de température efficace pour la pyrolyse s'étend de 300 à 700 °C. En fonction des paramètres du processus, tels que la température, la vitesse de chauffage et le temps de séjour, il est divisé en plusieurs modes (Figure III-2), la pyrolyse lente, rapide, flash, et la pyrolyse par micro-ondes (Gabhane et al., 2020).

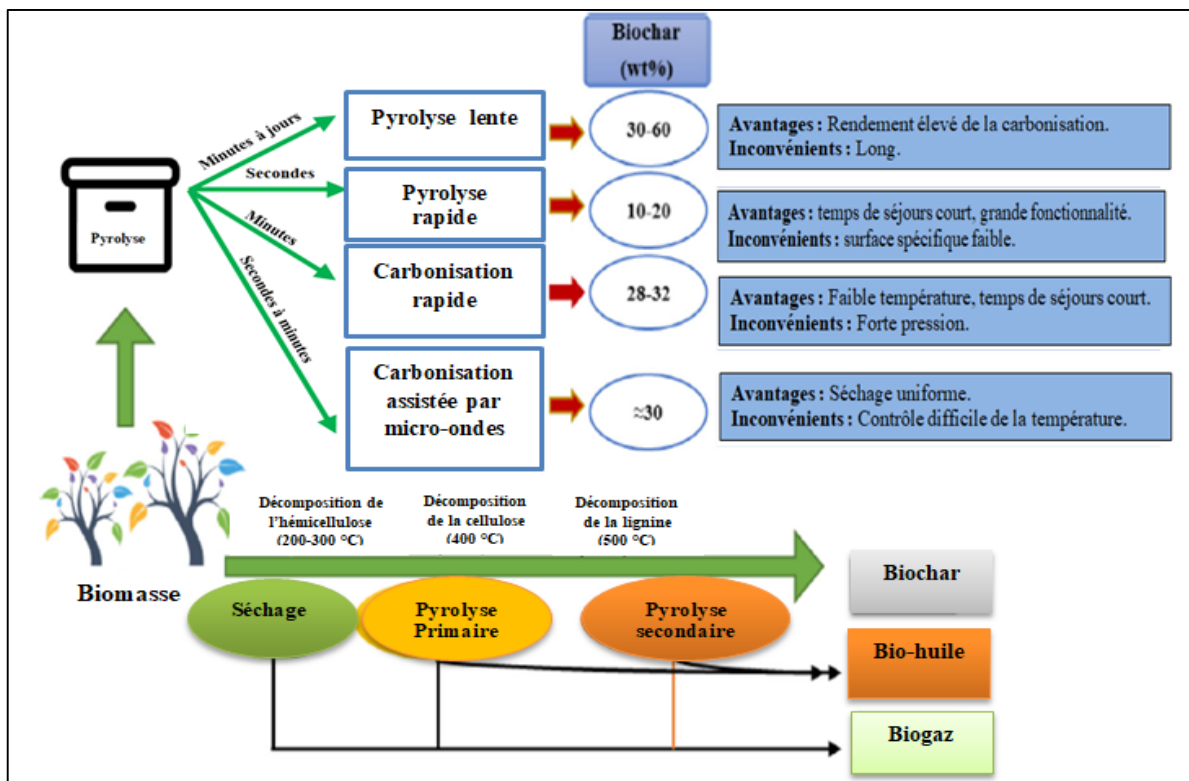


Figure III-2 : Les différents types de pyrolyse pour la production de biochar (Amalina et al, 2022).

III.5. Applications des résidus agricoles pour l'élimination des métaux lourds

III.5.1. Chêne-liège (Quercus)

La forêt de chêne-liège (Quercus) (Figure III-3) fait partie intégrante de l'écosystème et elle est reconnue pour sa haute valeur écologique, socio-économique et esthétique. Ce sont proviennent de la région méditerranéenne. Ils vivent dans différents milieux, notamment dans les collines rocheuses et les forêts méditerranéennes humides. Les chêne liège sont une source importante de nourriture et d'abri pour de nombreuses espèces sauvages, et contribuent

également à la régulation climatique et à la prévention de l'érosion. Le chêne liège est une espèce végétale capable de produire de manière durable et de haute qualité, ce qui est vital pour le maintien de la préservation de la flore et de la faune (Un et al., 2015 ; Abassi et al., 2021 ; Al-Ma'abreh et al., 2023). Les chênes lièges sont largement distribués et peuvent être récoltés tous les 9 à 12 ans, à la fin du printemps ou au début de l'été. Les glands matures sont récoltés entre octobre et mars. Elle est un matériau remarquable qui est léger, imperméable, imputrescible, flexible, chimiquement stable et naturellement ignifuge. Après l'utilisation des fruits du chêne-liège les résidus (Feuilles, Couronne, Coquilles) sont généralement incinérés (Timur et al., 2010; Durrant et al., 2016).

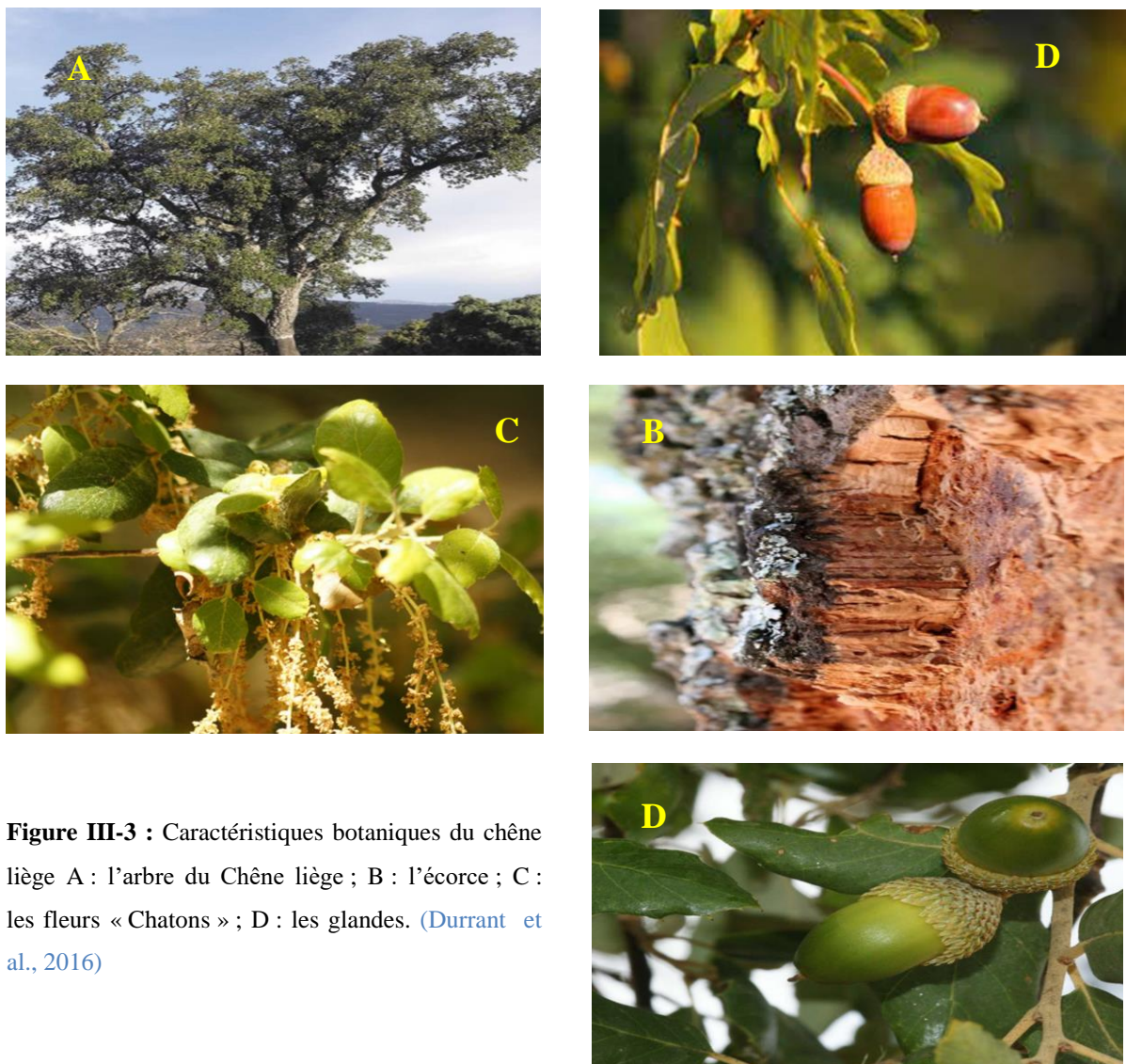


Figure III-3 : Caractéristiques botaniques du chêne liège A : l'arbre du Chêne liège ; B : l'écorce ; C : les fleurs « Chatons » ; D : les glands. (Durrant et al., 2016)

III.5.1.1. Production du chêne liège

Les forêts de chênes lièges couvrent environ 2,2 millions d'hectares dans le monde, la grande majorité étant située dans les pays méditerranéens dont un valeur socio-économique et écologique est très importante (Durrant et al., 2016 ; Costa et al., 2018).

Quant à celles de *Quercus suber* L., elles couvrent près de 1,5 million d'hectares en Europe et 700 000 hectares en Afrique du Nord. Au cours du XXe siècle, des arbres de cette espèce ont également été exportés vers d'autres pays en dehors de la région méditerranéenne (Figure III-3), que ce soit pour la production ou l'entretien du liège ou pour l'ornementation (Durrant et al., 2016). La majorité des forêts de chêne liège en Algérie ont plus de 100 ans (Bouزيد et al., 2022). Alor que, Les forêts de *Quercus ilex* L. couvrent 500 000 hectares en Algérie, soit 11 % de la superficie forestière totale du pays. Ces forêts sont réparties le long de la côte algérienne et sont à l'origine de la troisième production de liège du pays, après le Portugal et l'Espagne (Boumediene al., 2022).

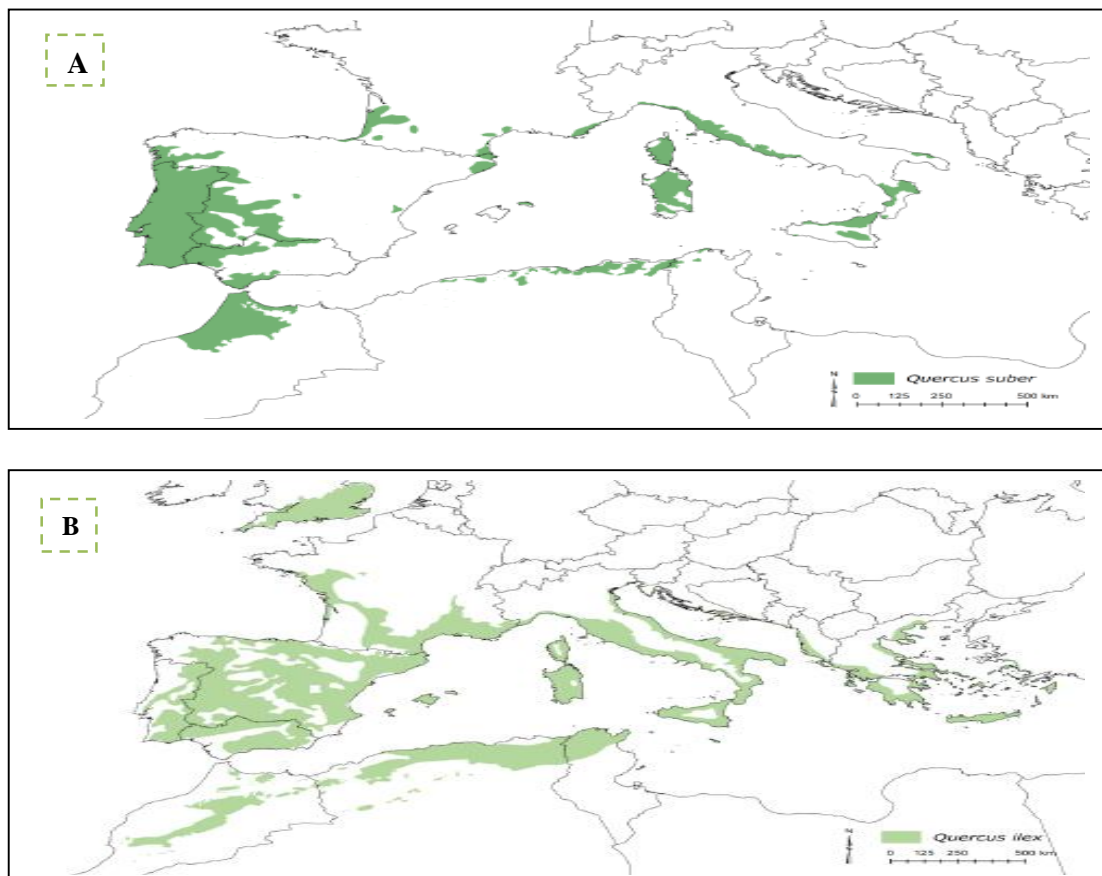


Figure III-4 : Répartition du chêne-liège (A : *Quercus suber* L. et B : *Quercus ilex* L.) dans le bassin méditerranéen (Duque., 2018).

III.5.1.2. Synthèse de l'utilisation des résidus des chênes lièges pour l'élimination des métaux lourds

Les chênes lièges sont abondants dans de nombreuses régions du monde et constituent une source d'énergie précieuse dont le gaspillage est fréquent. Plusieurs parties peuvent être valorisées de différentes manières ; en effet, les coques de leurs fruits peuvent être utilisées comme adsorbants à faible coût et leur utilité en tant que charbon actif pour l'élimination des polluants, en particulier des métaux lourds. Ces résidus sont disponibles librement, ce qui pourrait contribuer à réduire le coût de remédiations des métaux lourds et, par ailleurs, permettre de valoriser ces résidus (Kuppusamy et al., 2016; Niazi et al., 2018 ; Boumediene et al., 2022).

Une étude réalisée par Shafiee et al. (2019) a examiné l'utilisation d'un composite magnétique de poudre de chêne/ Fe_3O_4 (OP/ Fe_3O_4) pour l'adsorption d'ions de plomb, de cobalt Co(II) et de nickel Ni(II) à partir de solutions aqueuses. Le composite OP/ Fe_3O_4 a été synthétisé en mélangeant de la poudre de chêne avec des nanoparticules de Fe_3O_4 , puis en séchant et en calcinant le mélange. La capacité d'adsorption maximale du composite OP/ Fe_3O_4 pour les ions plomb, cobalt et nickel était de 54,94 mg/g, 53,19 mg/g et 51,81 mg/g, respectivement.

Une autre étude de Niazi et al. (2018) a étudié l'utilisation du charbon actif de coquilles de chêne châtaignier pour l'élimination des ions Cr(VI) des solutions aqueuses. Le charbon actif a été préparé par activation chimique de coquilles de chêne châtaignier avec H_3PO_4 . La capacité d'adsorption maximale du charbon actif pour les ions Cr(VI) était de 33 mg/g. Cette valeur est supérieure à celle de nombreux autres adsorbants qui ont été rapportés dans la littérature pour l'élimination du Cr(VI).

Kumar et al. (2017) ont étudié l'utilisation de sciure de bois de chêne-liège traité au HCl pour l'élimination des ions nickel Ni(II) des solutions aqueuses. L'adsorption maximale des ions nickel a été obtenue à 82% à pH 8.

Kuppusamy et al. (2016) ont étudié l'efficacité de l'écorce de gland de chêne liège pour l'élimination du chrome hexavalent Cr(VI) des solutions aqueuses. La capacité d'adsorption maximale du chêne-liège pour les ions Cr (VI) était de 47,39 mg/g. Le chêne liège s'est également avéré efficace pour éliminer le Cr(VI) des échantillons d'eau réels.

Mohan et al. (2014) ont étudié l'utilisation du biochar magnétique de bois de chêne-liège (MOWBC) et du biochar magnétique d'écorce de chêne (MOBBC) pour l'élimination des ions de cadmium Cd(II) et de plomb Pb(II) de l'eau. Le MOWBC et le MOBBC se sont

avérés être des adsorbants efficaces pour les ions de cadmium et de plomb, le MOWBC étant l'adsorbant le plus efficace.

[Pehlivan et Kahraman \(2011\)](#) a étudié l'adsorption des ions Cr(VI) sur du charbon de bois de chêne liège et le charbon actif de bois de chêne-liège. La capacité d'adsorption maximale du charbon de bois et de charbon actif de bois pour les ions Cr(VI) était de 30,10 mg/g et 46,17 mg/g, respectivement.

[Timur et al. \(2010\)](#) a préparé des charbons actifs à partir des chênes lièges en pulpe par activation chimique à l'aide de H₃PO₄ et de ZnCl₂. Les charbons actifs ont ensuite été testés pour leur capacité d'adsorption du chrome Cr(VI). Les résultats ont montré que les charbons actifs issus de la pulpe de tasses de chêne avaient une capacité d'adsorption notable pour les trois polluants.

[Argun et al. \(2007\)](#) a étudié l'adsorption d'ions métalliques lourds (cuivre, nickel et chrome) de solutions aqueuses en utilisant du chêne (*Quercus coccifera*) dont le bois a été modifié au moyen d'un traitement à l'acide chlorhydrique. Les efficacités maximales d'élimination étaient de 93% pour Cu(II) à pH 4, 82% pour Ni(II) à pH 8, et 84% pour Cr(VI) à pH 3.

III.5.2. Les palmiers dattiers

Les palmiers dattiers (*Phoenix dactylifera* L.) ([Figure III-5](#)), membres de la famille des *Arecaceae*, sont les plus anciennes plantes cultivées, avant tout en pays du Moyen-Orient et de l'Afrique du Nord. La dénomination de l'espèce *dactylifera* signifie "doigt portant", ce qui fait référence aux fruits en grappes produits par cette plante. Les Phéniciens ont transmis et cultivé le palmier-dattier dans la région méditerranéenne, ce qui lui a valu le nom de "Phoenix" dans la Grèce antique ([Sarraf et al., 2021](#) ; [Echegaray et al., 2020](#) ; [Al-Alawi et al., 2017](#)). Avec une histoire qui remonte à plus de 7000 ans, le palmier-dattier est l'une des plus anciennes espèces d'arbres cultivés au monde ([Sarraf et al., 2021](#)). Elle est très variée, plus de 5000 cultivars ayant été répertoriés dans le monde entier ([Al-Oqla et al., 2014](#)). La croissance des palmiers-dattiers est relativement rapide et ils sont capables de produire des fruits pendant plus de 100 ans ([Ahmad et al., 2012](#)). Les fruits du palmier dattier sont très nutritifs et peuvent être consommés frais, séchés ou transformés en divers produits. Les feuilles et les troncs du palmier dattier sont également utilisés de diverses manières ([Gantait et al., 2018](#)).

Les palmiers-dattiers (*Phoenix dactylifera* L.) sont des plantes très adaptables et peuvent prospérer dans diverses conditions, notamment sur des sols sablonneux, dans des zones où le niveau de la nappe phréatique est élevé et dans des environnements salins. Les

principales adaptations sont des racines profondes, des cuticules cireuses épaisses et la capacité de fermer les stomates pendant la journée. Les palmiers-dattiers sont plus performants dans des conditions de sol et d'eau de haute qualité (Al-Oqla et al., 2014). Ils sont un facteur primordial dans la vie économique et sociale dans les régions désertiques et semi-désertiques du monde. Ils sont un aliment de base important et une source de revenus dans de nombreux pays, en particulier en Afrique du Nord et au Middle Eastern. Les palmiers dattiers font partie intégrante du système agricole de ces régions et contribuent à améliorer la sécurité alimentaire et le statut socio-économique (Gantait et al., 2018; AlFaris et al., 2021).

Le palmier-dattier est plus qu'un simple produit fruitier dans les pays du Moyen-orient et de l'Afrique du Nord. Il représente un signe religieux et culturel (Sarraf et al., 2021; Gantait et al., 2018). Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est un arbre très respecté ; Selon une expression populaire, le palmier-dattier a les pieds dans l'eau et la tête dans le feu (Chao et Krueger., 2007), surnommé " Arbre Sacré ", " Arbre de Vie " et " Pain du Désert ". Il constitue une source précieuse de nourriture, de revenus et de matières premières pour les habitants de nombreuses régions arides et semi-arides du monde. En raison de ses nombreux avantages, le palmier-dattier est très apprécié dans le monde entier (Echegaray et al., 2020; Al-Oqla et al., 2014; Sarraf et al., 2021; Ghnimi et al., 2017).



Figure III-5 : Caractéristiques botaniques des palmes dattier A : les arbres des palmes; B : tronc avec les fibres ; C : les fleurs; D : les dattes. (Ghori et al., 2018).

III.5.2.1. La production des palmiers dattiers

Les palmiers dattiers sont très appréciés et largement cultivés (>120 millions d'arbres) dans le monde entier (Figure III-6), surtout dans les pays arabes (>2/3 des arbres), en raison du soutien du gouvernement, de l'acceptation sociale et des opinions positives. Les palmiers dattiers sont une culture arboricole majeure (>1,3 million d'hectares ; >8,4 millions de tonnes), jouant un rôle crucial dans l'économie agricole de nombreux pays (Al-Oqla et al., 2014; Rekis et Laiadi., 2020; Alaa et al., 2020).

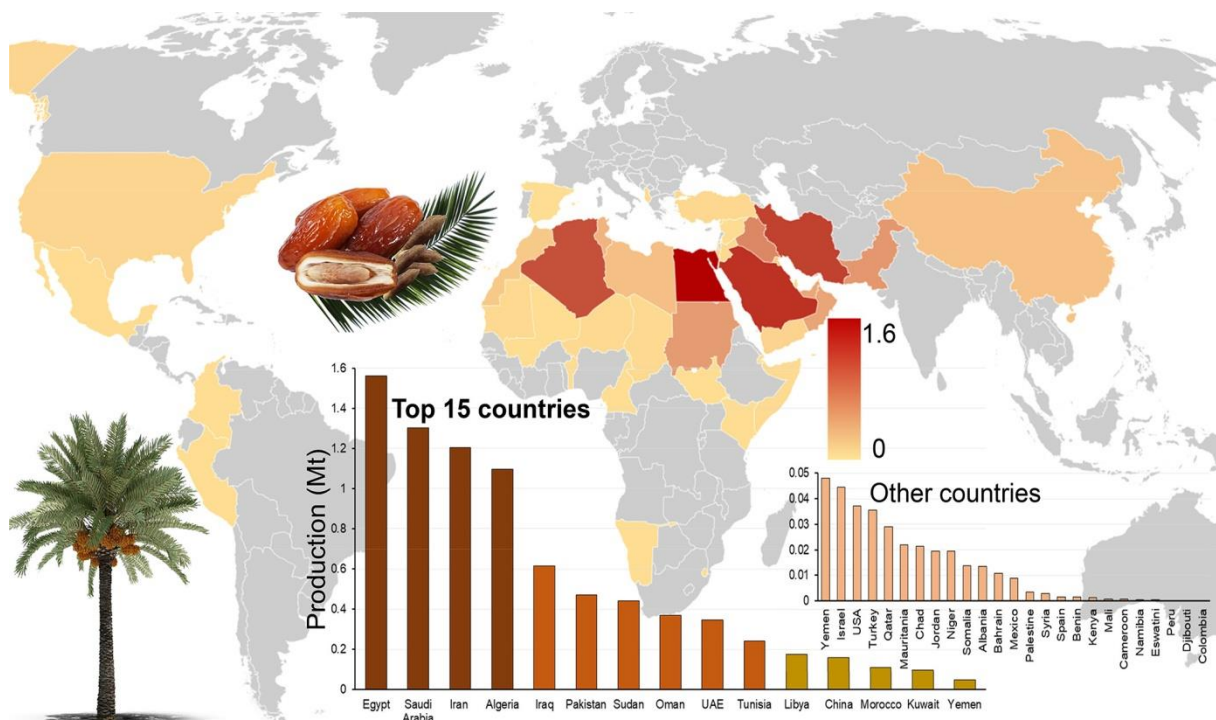


Figure III-6 : Répartition des palmiers dattiers dans le monde (Alotaibi et al., 2023).

En Algérie, la culture du palmier dattier a une longue et riche histoire. Le nombre de palmiers dattiers dans le pays a augmenté de manière significative dans les années 1990 et 2000, pour atteindre 18 millions en 2021. Cette croissance est due à un certain nombre de facteurs, notamment le soutien du gouvernement, l'amélioration des techniques de culture et l'introduction de nouvelles variétés. L'Algérie est aujourd'hui l'un des premiers pays producteurs de palmiers dattiers au monde, avec une production annuelle à hauteur de 620 000 tonnes. L'industrie du palmier-dattier est un élément important de l'économie algérienne, fournissant des emplois et contribuant à la sécurité alimentaire (Bouguedoura et al., 2015 ; Khirani et al., 2020 ; Rekis et Laiadi., 2020 ; Makhloufi et al., 2023).

III.5.2.2. Les fibres des palmiers dattiers

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est une source précieuse de matière fibreuse connue sous le nom de fibre de palmier dattier (DPF) (Figure III-7). Chaque fibre DPF est une accumulation de fibres multicellulaires de 2 à 5 μ . La matière fibreuse est obtenue principalement à partir du tronc du palmier dattier. En général, environ 10 à 20 nouvelles feuilles sont produites chaque année pour un seul palmier. Les feuilles sont sous-tendues par une gaine cylindrique constituée d'une masse réticulée de matière fibreuse résistante. Ces gaines forment ensemble une enveloppe protectrice étroite qui protège le bourgeon terminal (Al-Oqla et al., 2014 ; Ghori et al., 2018). Au cours de la culture des palmiers-dattiers, des quantités importantes de résidus agricoles sont produites, notamment des rachis, des feuilles et des noyaux. Chaque palmier-dattier produit environ 20 kg de feuilles et de fibres sèches par an, en plus des noyaux qui représentent environ 10 % du poids des fruits de la datte. Ces résidus s'accumulent chaque année dans les terres agricoles, ce qui pose un problème d'élimination (Al-Oqla et al., 2014).



Figure III-7: (A) Tronc de palmier recouvert des fibres ; (B) Les fibres endommagée s'est séparée du tronc (C) des résidus des palmiers dattiers (fibre) (Source : photo original par Amina Soudani (Auteur de cette thèse))

Ces résidus sont généralement brûlés, ce qui pose des problèmes environnementaux et sanitaires. L'augmentation de la culture des palmiers dattiers a augmenté les quantités des résidus. La manipulation et le traitement des résidus de palmiers dattiers peuvent être difficiles, et les méthodes de destruction que sont l'incinération et le compostage ne sont pas toujours efficaces. Par conséquent, de grandes quantités des résidus de palmiers dattiers restent inexploitées, augmentant la charge mondiale de déchets solides ligno-cellulosiques (Jonoobi et al., 2019; Tahir et al., 2020).

III.5.2.3. Synthèse de l'utilisation des fibres des palmiers dattiers pour l'élimination des métaux lourds

Les fibres de palmier dattier sont des adsorbants prometteurs, peu coûteux et respectueux de l'environnement, pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux polluées. Toutes les études analysées montrent que les fibres de palmiers sont des bio-adsorbants efficaces pour l'élimination des métaux lourds. Cependant, les efficacités d'élimination rapportées varient quelque peu. Cela est probablement dû à un certain nombre de facteurs, tels que le type de métal lourd à éliminer, la concentration initiale du métal, le pH de la solution et la méthode de préparation de l'adsorbant.

Dans une étude réalisée par Basheer et al. (2021), ont synthétisé du charbon actif en poudre nanostructuré à partir de fibres de palmier dattier et l'ont utilisé pour éliminer les ions d'aluminium d'une solution aqueuse. L'étude a révélé que le charbon actif en poudre nanostructuré dérivé de la fibre de palmier dattier était efficace pour éliminer les ions d'aluminium, avec une efficacité d'élimination maximale de 99,5 %.

Les résultats de l'étude d'Amin et al. (2019) ont montré que le biochar dérivé de la biomasse de déchets de palmiers dattiers permet d'éliminer les ions de plomb et de cuivre d'une solution aqueuse. L'étude a montré que le biochar dérivé de la biomasse des déchets de palmier dattier était efficace pour éliminer les ions de plomb et de cuivre, avec des efficacités d'élimination maximales de 98,9% pour le plomb et de 41% pour le cuivre.

Lors d'une étude menée par Alhogbi et al. (2019), des fibres de déchets de palmier ont été utilisées pour éliminer les ions de plomb d'une solution aqueuse. L'étude a fait apparaître que les fibres de déchets de palmier étaient efficaces pour éliminer les ions de plomb, avec une efficacité d'élimination maximale de 86,99%.

Amin et al. (2017) ont étudié le comportement d'adsorption du cuivre, du plomb et de l'arsenic dans une solution aqueuse en utilisant le DPF et la peau d'orange. L'étude a révélé que le DPF était plus efficace que la peau d'orange pour éliminer les trois métaux lourds.

L'efficacité d'élimination du cuivre, du plomb et de l'arsenic a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale du métal.

Selon [Rahman et al. \(2017\)](#), le DPF peut être utilisé comme un adsorbant potentiel à faible coût pour l'élimination du chrome hexavalent Cr(VI) d'une solution aqueuse. L'étude a trouvé que le DPF a une capacité d'adsorption maximale de 62,5 mg/g pour le Cr(VI).

[Amin et al. \(2016\)](#) ont étudié l'utilisation des fibres du tronc du palmier dattier (DPT), lavés et séchés, pour l'élimination des ions cuivre d'une solution aqueuse. L'étude a révélé que la fibre DPT est un adsorbant efficace pour les ions cuivre, avec une capacité d'adsorption maximale de 25,4 mg/g.

Pour sa part, [Alghamdi \(2016\)](#) a étudié l'utilisation du DPF et de la moelle de coco pour l'élimination des ions de plomb des eaux usées dans une installation de filtration sur colonne de laboratoire. L'étude a montré que le DPF était plus efficace que la moelle de coco pour éliminer les ions de plomb, avec une efficacité d'élimination maximale de 99,9 %.

[Hossini et al. \(2016\)](#) ont optimisé les conditions pour la biosorption du chrome(VI) à partir d'une solution aqueuse en utilisant des fibres de palmier dattier traitées à l'acide. L'étude a démontré que l'élimination maximale du chrome(VI) était de 95 % dans les conditions optimales de pH initial de 3,3, de concentration initiale de chrome(VI) de 50 mg/L et de dosage de biosorbant de 10 g/L.

Une étude faite par [Al-Ghamdi et al. \(2013\)](#), des DPTF bruts ont été utilisés pour adsorber des ions de cadmium à partir de solutions aqueuses. La capacité d'adsorption maximale est de 51,1 mg/g. La capacité d'adsorption augmente avec la diminution de la taille des particules et l'augmentation du pH.

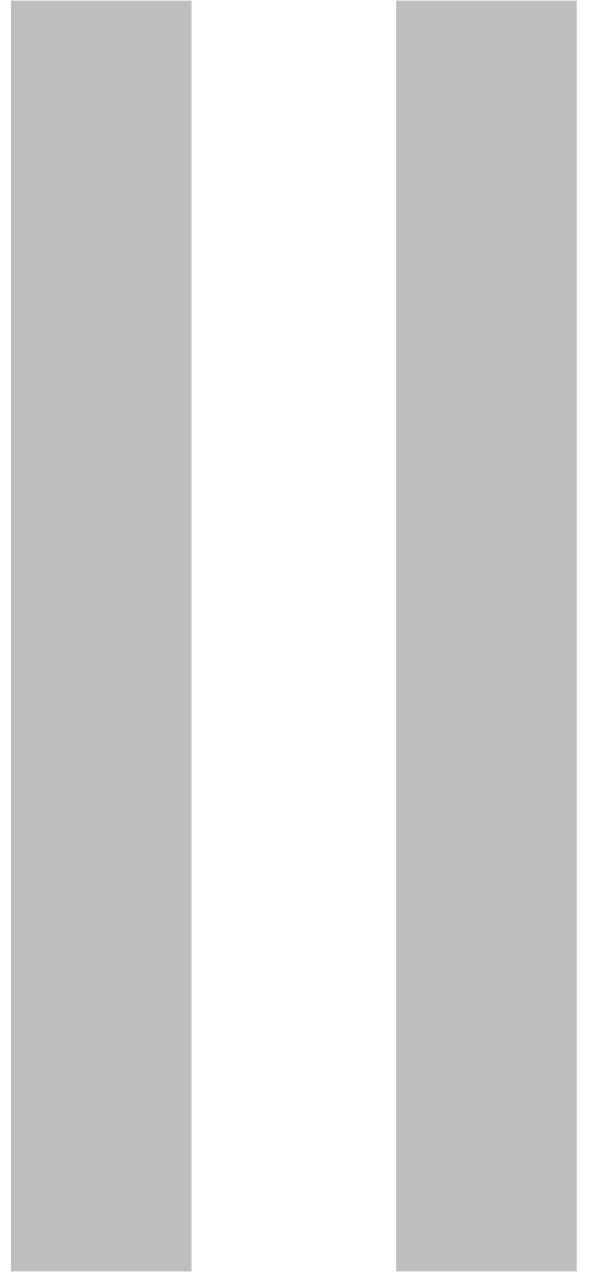
Par ailleurs, [Mahapatra et al. \(2013\)](#) ont préparé des fibres nanocomposites mixtes d'oxyde de fer et d'alumine par électrofilage et ont évalué leurs performances en tant qu'adsorbants d'ions de métaux lourds. Les fibres nanocomposites ont permis d'éliminer efficacement les ions cuivre, plomb, nickel et mercure d'une solution aqueuse. Les capacités d'adsorption maximales étaient de 4,98 mg/g pour le cuivre, 32,36 mg/g pour le nickel, 23,75 mg/g pour le plomb et 63,69 mg/g pour le mercure.

[Ideriah et al. \(2012\)](#) la biomasse de fibres de palmier dattier a été utilisée pour éliminer le Plomb, le Cuivre, le Nickel et le Chrome d'une solution aqueuse. Celle-ci s'est avérée efficace pour éliminer les quatre métaux lourds, avec des pourcentages d'élimination de 73 % pour le plomb, 78 % pour le chrome, 82 % pour le cuivre et 87 % pour le nickel.

III.6. Conclusion

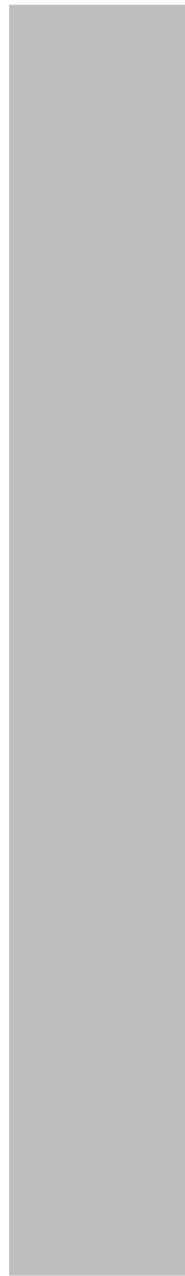
Du contenu de ce chapitre il en ressort que les résidus agricoles, tels que les résidus des chênes et les fibres de palmier dattier sont largement disponibles dans le monde et plus spécifiquement en Algérie. La préparation d'adsorbant (biochar ou de charbon actif) à base de résidus de ces arbres en fait une alternative prometteuse aux adsorbants classiques. Ces adsorbants sont composées d'une variété de groupes fonctionnels qui peuvent interagir avec les métaux lourds, notamment les groupes hydroxyles, carboxyles et amines. Ces interactions conduisent à la formation de liaisons fortes entre les métaux lourds et les adsorbants, ce qui se traduit par des capacités d'adsorption élevées. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser le processus d'adsorption et évaluer les performances des résidus agricoles dans les applications réelles de traitement des eaux polluées. Toutefois, les résultats d'études récentes suggèrent que ces matériaux pourraient constituer un moyen rentable et respectueux de l'environnement d'éliminer les métaux lourds des eaux polluées.

Expérimentations et analyse



CHAPITRE

Matériels et Méthodes



I.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va décrire la méthodologie suivie lors de la réalisation des essais expérimentaux et dont les résultats seront présentés dans les chapitres suivants. On décrira le protocole suivi pour préparer les biochars et charbons actifs à base des coquilles de fruits des chênes lièges et des fibres du tronc du palmier dattier. Ces matériaux seront utilisés comme adsorbants potentiels des métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+}) dans des solutions synthétiques de même que dans une solution réellement polluée étant un lixiviat de décharge publique, prélevé dans les bassins de séchage du centre d'enfouissement technique (CET) situé à Batna.

Dans ce chapitre on va aborder également les facteurs qui sont susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, que ce soit, la cinétique d'adsorption, le dosage de l'adsorbant, le pH initial des solutions, la concentration initiale de l'ion métallique et la température du milieu. Une idée sera détaillée sur les conditions fixées pour l'étude de l'adsorption des métaux lourds en systèmes individuels et compétitifs.

I.2. Préparation des solutions synthétiques

De l'eau distillée a été utilisée pour la préparation des solutions synthétiques. Des solutions mères à 1000 mg/L de Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} ont été préparées à l'aide de réactifs de qualité analytique, à savoir $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,0\%$), CdCl_2 (99 %) et $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,0 - 103,0 %), respectivement (Figure I-1). Ces solutions ont été utilisées pour préparer les dilutions requises pour les essais d'adsorption ou pour la préparation des solutions étalon utilisées pour le traçage de la courbe d'étalonnage pour l'ion métallique correspondant.



Figure I-1: Réactifs et solutions mères utilisés au laboratoire pour les essais d'adsorption

I.3. Solution utilisée pour l'application des essais d'adsorption des métaux lourds

Un échantillon de lixiviat de décharge publique a été prélevé dans les bassins de séchage du centre d'enfouissement technique (CET) situé à Oued Chaâba, Batna, Algérie. Pour cet échantillon, les valeurs des paramètres analysés (DCO, DBO₅, NH₃-N, P, Cu²⁺, Cd²⁺, et Zn²⁺) ont dépassé les limites recommandées en Algérie pour les effluents industriels indiquées dans le journal officiel (JORA, 2006). Par conséquent, le lixiviat nécessite un traitement poussé pour protéger l'environnement. Spécifiquement les teneurs des métaux lourds ciblés sont comme suit :

- ✓ [Cu²⁺] = 0,97 mg/L > norme (0,5 mg/L)
- ✓ [Cd²⁺] = 0,84 mg/L > norme (0,2 mg/L)
- ✓ [Zn²⁺] = 9,6 mg/L > norme (3 mg/L)

I.4. Matières premières utilisées pour la préparation des adsorbants

Les coquilles de fruits de chêne liège (OFS) et les fibres de palmier dattier (DPF) proviennent de glands de chêne-liège tombés naturellement et de fibres de tronc de palmier dattier, respectivement. Les OFS ont été collectés en Novembre, coïncidant avec la saison de maturation, dans la commune de Thniat El Abed, Batna, située dans le Sud-Est de l'Algérie (Figure I-2). Les DPF ont été collectés en Octobre pendant le processus de nettoyage des palmiers dattiers dans la commune de Sidi Okba, Biskra, située également dans le Sud-Est de l'Algérie (Figure I-2).

Ces matériaux (OFS et DPF) collectés ont servi de précurseurs pour la production de biochars et charbons actifs. Avant la préparation des adsorbants, l'OFS et le DPF ont été méticuleusement nettoyés afin d'éliminer toute impureté adhérente. Les matériaux ont ensuite été séchés au soleil. Pour garantir une propreté totale, les matériaux ont ensuite été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée. Enfin, les matériaux ont été découpés en petits morceaux et séchés au four à 110°C pendant 20 minutes pour le DPF et pendant 2 heures pour l'OFS.

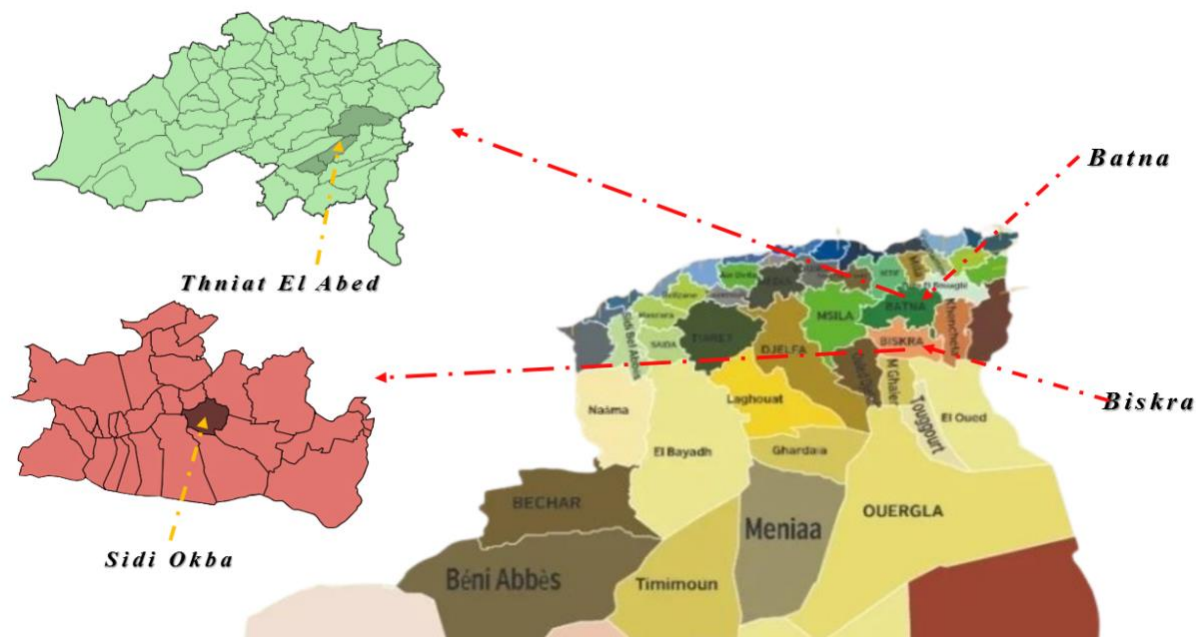


Figure I-2 : Cartes des localités de prélèvement des biomasses utilisées pour la préparation des adsorbants

I.5. Description de la méthode de préparation des biochars

Les échantillons de coques de fruits de chêne (OFS) et de fibres de palmier dattier (DPF) lavés et séché comme indiqué dans le paragraphe précédent ont ensuite été chacun pyrolysés dans des creusets fermés pendant 2 heures dans un four à moufle dans des conditions limitées en oxygène, en augmentant la température d'environ 10°C par minute. La température de calcination a été fixée à 700°C pour l'OFS, comme indiqué dans la Figure I-3. Compte tenu de la perte de poids importante après la calcination, le DPF a été calciné à seulement 400°C.

Les échantillons carbonisés ont été ensuite trempés dans une solution de HCl 1M pendant 20 minutes pour éliminer les fines particules d'incinération et les sels solubles (Soudani et al., 2023), puis lavés à fond avec de l'eau distillée. Ensuite, les échantillons ont été séchés au four à 110°C pendant 24 heures, puis délicatement broyés à l'aide d'un mortier et tamisés pour obtenir une taille de particule spécifique (entre 0,1 et 0,25 mm). Les biochars obtenus ont été nommés OFSBC (biochar de coques de fruits de chêne) et DPFBC (biochar de fibres de palmier dattier).

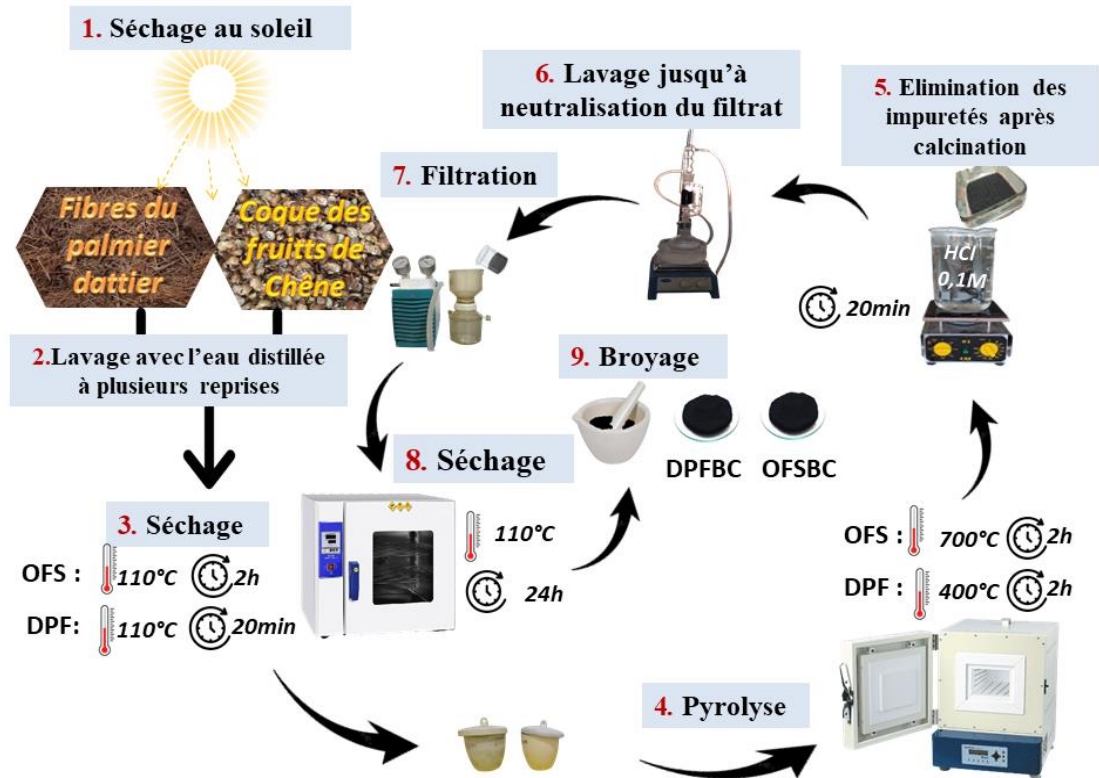


Figure I-3 : Étapes de la préparation des biochars (OFSBC et DPFBC) au laboratoire LARHYSS, université de Biskra

I.6. Description de la méthode de préparation des charbons actifs

Pour produire des charbons actifs à partir de coquilles de fruits de chêne (OFS) et de fibres de palmier dattier (DPF), 60 g des matières premières traitées ont été mélangés à une solution de H_3PO_4 à 50 % (p/p) et laissés en imprégnation pendant 24 heures (Girgis et El-Hendawy, 2002). Dans le ballon d'évaporation rotatif, la température de la réaction a ensuite été réglée à 105-110 °C pendant 2 heures à l'aide d'un régulateur de température avec une agitation de 60 (tr/min) pour faciliter la pénétration de l'acide dans les particules d'OFS et de DPF. Après filtration, la pyrolyse a ensuite été effectuée à 700 °C pour l'OFS et à 400 °C pour le DPF, pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, les matériaux obtenus ont été soigneusement lavés avec plusieurs cercles d'eau chaude distillée dans un extracteur Soxhlet jusqu'à neutralité, puis placé dans un bain ultrasonique à 25 kHz pendant 30 minutes. L'échantillon a ensuite été séché à 110 °C pendant une nuit, délicatement broyé dans un mortier et tamisé pour obtenir une taille de particule spécifique (entre 0,1 et 0,25

mm). Les charbons actifs obtenus ont été nommés OFSAC (charbon actif à base de coques de fruits de chêne) et DPFAC (charbon actif à base de fibres de palmier dattier) (Figure I-4).

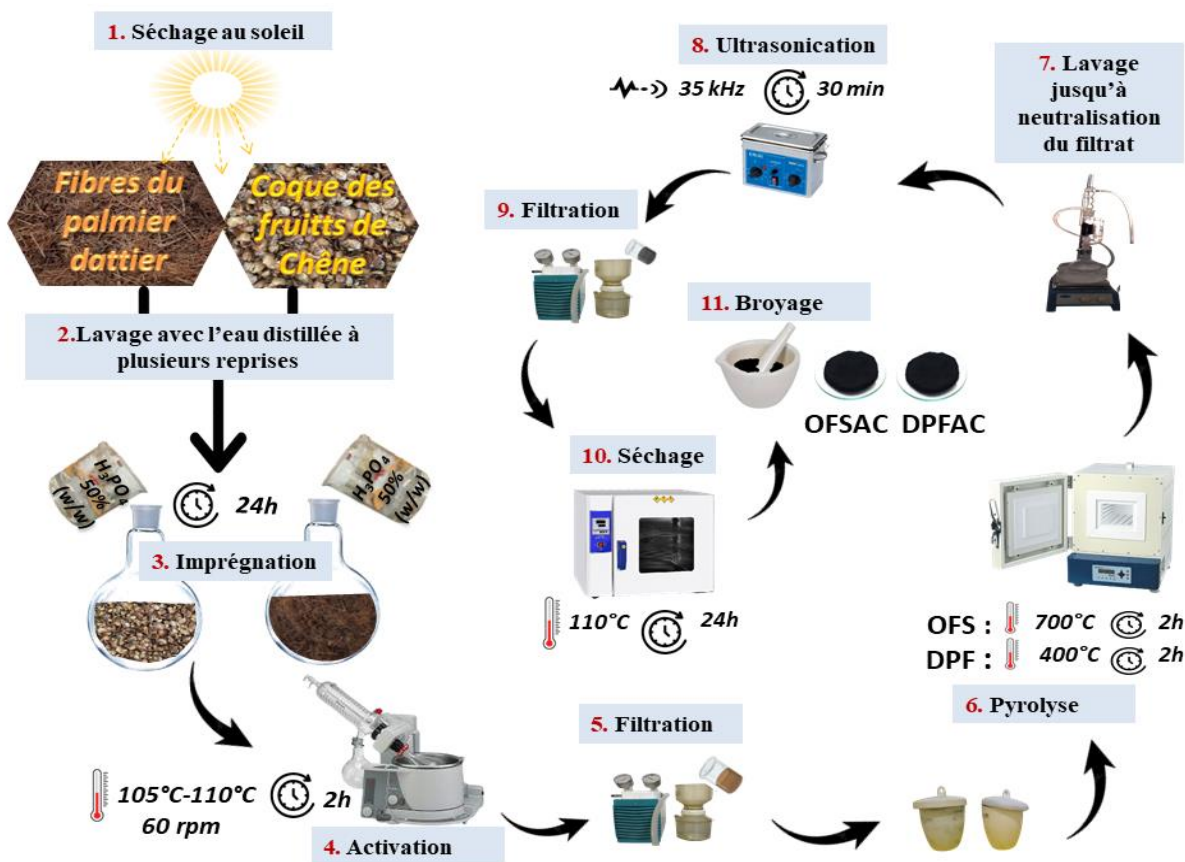


Figure I-4 : Étapes de l'activation chimique des DPF et OFC au laboratoire LARHYSS, université de Biskra

I.7. Méthodes de caractérisation des adsorbants préparés

I.7.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

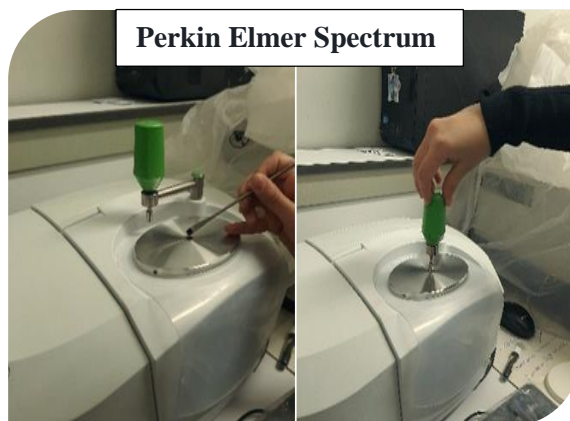
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour caractériser les groupes fonctionnels de surface de nos adsorbants avant l'adsorption des ions métalliques dans la gamme des nombres d'ondes de 400-4000 cm^{-1} . Selon la disponibilité de l'appareil de mesures, deux appareils ont été utilisés (Figure I-5) :

- ✓ Le Spectromètre infrarouge AGILENT Cary 630, au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques CRAPC-Biskra
- ✓ Le Perkin Elmer Spectrum Two, au niveau du Laboratoire de physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels (LPPNM) à l'université de Biskra.



AGILENT Cary

CRAPC - Biskra



Perkin Elmer Spectrum

Laboratoire de recherche LPPNM –Univ-Biskra

Figure I-5: Appareils utilisés pour la détermination des spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) des adsorbants préparés

I.7.2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier les phases des adsorbants, qui ont été réduits en poudre ($<15 \mu\text{m}$) et fermement pressés dans le porte-échantillon avant l'analyse. Le diffractomètre à rayons X Rigaku Mini Flex 600 (Figure I-6) a été utilisé au niveau du laboratoire de Physique des couches minces et applications (LPCMA) à l'université de Biskra. Les données ont été collectées dans la gamme de balayage de 2θ entre 8° et 90° .



Figure I-6: Appareil de diffraction des rayons X (DRX) utilisé pour la caractérisation des adsorbants au laboratoire de LPCMA –Université de Biskra

I.7.3. Caractérisation MEB-EDX

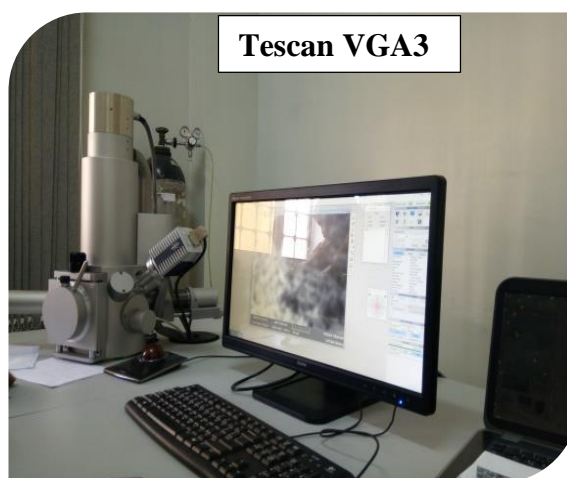
Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour visualiser la morphologie de la surface des adsorbants préparés à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Après avoir obtenu l'image MEB de l'échantillon de l'adsorbant, on a utilisé le même appareil pour avoir conjointement le spectre EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy). Selon la disponibilité de l'appareil de mesure, deux appareils ont été utilisés (Figure I-7) :

- ✓ Le ESEM Thermo Fisher Prisma EX, au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques CRAPC-Biskra
- ✓ Le Tescan VGA3, au niveau du laboratoire de Physique des couches minces et applications (LPCMA) à l'université de Biskra. Pour l'analyse au MEB, chaque échantillon a été monté sur un support en aluminium à l'aide d'un ruban adhésif double face en carbone, puis recouvert d'or sous flux d'argon pendant environ 2 à 3 minutes. L'échantillon revêtu a ensuite été placé dans une chambre à échantillon sous vide et imagé à l'aide du détecteur d'électrons secondaires.



ESEM Thermo Fisher Prisma EX

CRAPC - Biskra



Tescan VGA3

Laboratoire de recherche LPPNM –Univ-Biskra

Figure I-7: Appareillage MEB-EDX utilisé pour la caractérisation des adsorbants

I.7.4. Analyse texturale

Les paramètres texturaux des adsorbants préparés, la surface spécifique, le volume total des pores et la distribution de la taille des pores ont été déterminés à l'aide de l'instrument Micromeritics ASAP 2010 V5.00 au niveau du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND)-Alger). Comme la méthode la plus courante pour caractériser les matériaux,

le modèle BET (Brunauer-Emmet et Teller) utilise l'adsorption d'azote au point d'ébullition de l'azote liquide (77,3 K). Cette adsorption physique d'un gaz sur toute la surface exposée du carbone avec le remplissage de ses pores, la surface spécifique est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression, au point d'ébullition de l'azote liquide et à la pression atmosphérique normale.

I.7.5. pH point zéro charge (pH_{pzc})

Le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) est le pH auquel la surface d'un adsorbant présente une charge nette nulle. Il s'agit d'un paramètre essentiel dans les processus d'adsorption, car il peut affecter la capacité d'adsorption et la sélectivité de l'adsorbant. Le pH_{pzc} d'un adsorbant peut être déterminé par la méthode de la dérive du pH, qui consiste à mesurer le pH final d'une série de solutions contenant l'adsorbant et différentes valeurs initiales de pH. Pour mesurer le pH_{pzc} de la surface d'un adsorbant, une série de solutions avec différentes valeurs de pH est préparée à l'aide d'une solution saline, 50 ml de NaCl 0,01 M (Prahas et al., 2008). Le pH de la solution saline est ajusté en fonction du pH de la surface de l'adsorbant. Le pH de la solution est ajusté à l'aide de HCl ou de NaOH, pour obtenir des valeurs de pH allant de 2 à 12 avant d'ajouter 0,2 g de l'adsorbant. Les solutions ont été mises en agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après la stabilisation de la lecture du pH-mètre, le pH final de chaque solution a été mesuré. Les valeurs finales de pH des différentes solutions sont ensuite tracées en fonction des valeurs initiales de pH. Le pH_{pzc} est déterminé comme étant le point d'intersection de la courbe et de la droite ; le pH_{pzc} est le point où les valeurs initiales et finales du pH sont identiques. Le pH_{pzc} d'un adsorbant peut être utilisé pour prédire son comportement d'adsorption dans différentes conditions.

I.8. Méthodes analytiques

I.8.1. Mesure de concentration des ions des métaux lourds

Les concentrations d'ions de métaux lourds dans les échantillons d'eau ont été déterminées dans la plupart des cas à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique PERKIN ELMER A700 (Figure I-8c).

Dans le cas de non disponibilité de cet appareil, on a eu recours à l'utilisation des électrodes spécifiques pour le dosage des ions cuivre et cadmium (Figure I-8b), et à la méthode colorimétrique par utilisation d'un spectrophotomètre UV/Vis pour le dosage des ions zinc (Figure I-8a) :

1. La teneur des ions cuivre et cadmium ont été mesurés à l'aide d'une électrode combinée spécifique reliée à un multi paramètre (CONSORT P800) :

- ✓ On a utilisé une électrode combinée spécifique (CONSORT, ISE 25B) pour le dosage des ions Cu^{2+} .
- ✓ On a utilisé une électrode combinée spécifique (CONSORT, ISE 22B) pour le dosage des ions Cd^{2+} .

Pour la mesure de la concentration de chaque élément, une solution d'ajustement spécifique de la force ionique (ISA25 pour le cuivre et ISA 22 pour le cadmium) a été ajoutée à toutes les solutions et les étalons pour maintenir une force ionique constante. Pour mesurer la teneur de cuivre dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons. Ensuite une courbe d'étalonnage (Figure I-8d) sera tracée en utilisant une échelle semi logarithmique représentant le potentiel mesuré (mV) en fonction de la concentration de l'élément.

2. La concentration des ions zinc a été déterminée après mesure de l'absorbance des ions zinc par utilisation du spectrophotomètre UV-visible (Optizen 2120 UV) à une longueur d'onde $\lambda = 650 \text{ nm}$. Avant la mesure, les étalon et les échantillons ont été acidifiés avec de l'acide chlorhydrique ($d=1,19$) puis traités avec une solution de chlorure d'ammonium à 10 %, une solution de sulfite de sodium à 10 % et une solution de ferrocyanure de potassium à 0,5 % pour former un complexe coloré avec les ions zinc (Rodier et al., 2009). La courbe d'étalonnage (Figure I-8d) a été tracée en utilisant l'absorbance des étalons en fonction de leurs concentrations connues. La concentration inconnue du zinc dans les échantillons a été déterminée en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage en remplaçant la valeur de 'y' par l'absorbance lue sur le spectrophotomètre.

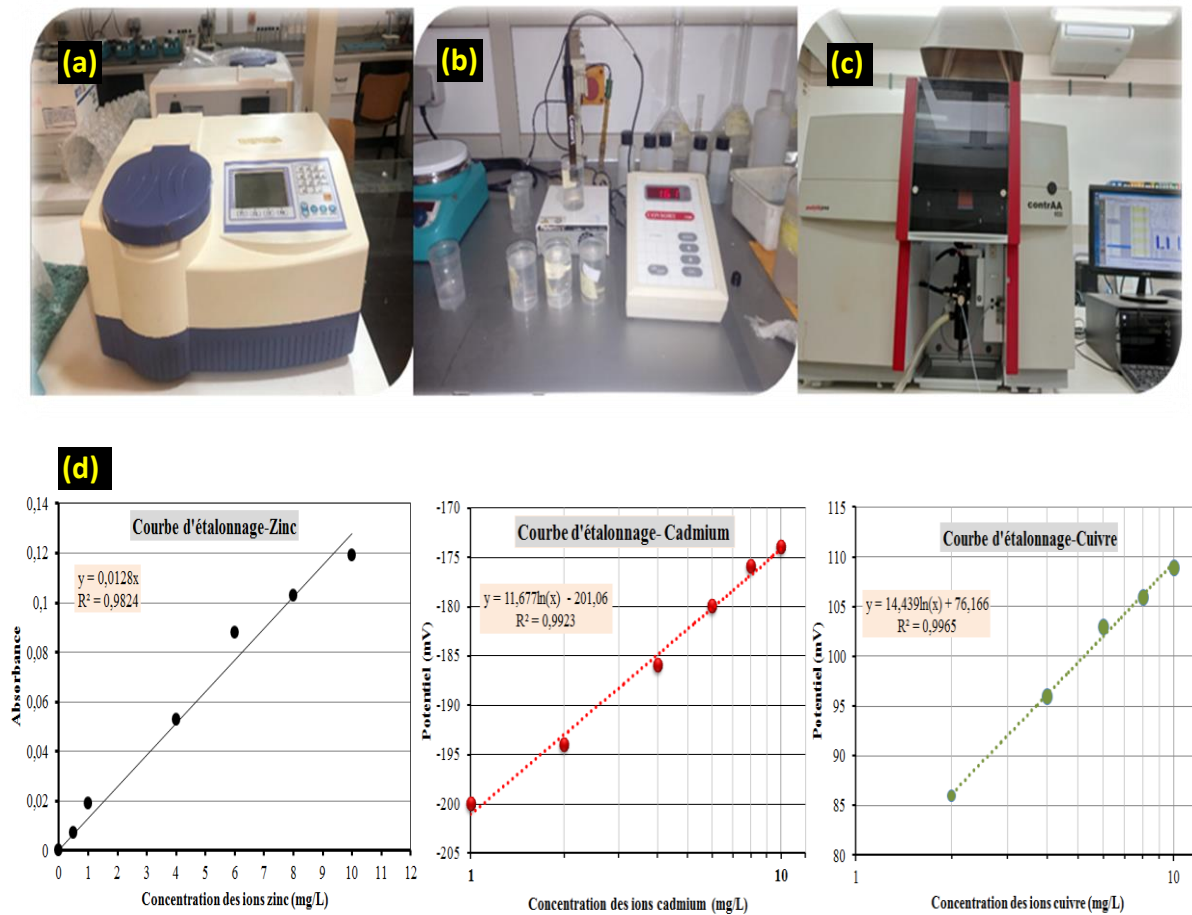


Figure I-8 : (a) Spectrophotomètre pour la mesure des ions zinc (b) Montage avec électrode combinée spécifique (dosage des ions cuivre et cadmium), (c) Spectromètre d'absorption atomique (dosage des ions cuivre, cadmium, et zinc). (d) Exemple des courbes d'étalonnages obtenus lors de la détermination de la concentration des ions zinc (par spectrophotométrie), cadmium et cuivre (par électrode spécifique).

I.8.2. Mesure du pH et de la température des solutions

Un pH-mètre (WTW Inolab modèle pH 7310P) a été utilisé pour mesurer le pH des échantillons. Le pH-mètre a été étalonné avec des solutions tampons standard de pH 7,0 et 4,0 avant chaque expérience (Figure I-9). L'électrode a été rincée à l'eau avant utilisation. Un thermomètre de laboratoire standard a été utilisé pour mesurer la température.



Figure I-9 : pH-mètre utilisé pour la mesure du pH des solutions

I.8.3. Analyse des échantillons prélevés du lixiviat de décharge publique

Les échantillons du lixiviat stabilisé brut et traités ont été soumis à des méthodes standard pour la détermination des paramètres de qualité. La conductivité des échantillons prélevés a été mesurée à l'aide d'un conductimètre Biobloc scientifique LF 315. Les niveaux d'oxygène dissous ont été déterminés à l'aide d'un compteur d'oxygène dissous portable Hanna:HI9146. La demande chimique en oxygène (DCO) a été quantifiée selon la méthode décrite dans [Rodier et al. \(2009\)](#) à l'aide d'un bloc chauffant pour DCO (WTW-CR-2200).

La demande biologique en oxygène (DBO_5) des échantillons a été déterminée à l'aide d'un appareil OXITOP-DBO conformément aux instructions du catalogue de l'instrument. Un spectrophotomètre multi-paramètres de type HI 83200-02 a été utilisé pour déterminer les concentrations de P et de $N-NH_3$, après application du programme et des réactifs appropriés. Les concentrations de métaux lourds dans les échantillons ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique PERKIN ELMER A700.

I.9. Description des essais d'adsorption en solutions synthétiques

I.9.1. Essais d'adsorption en systèmes individuels

I.9.1.1. Etude de l'effet du temps de contact (la cinétique d'adsorption)

Des expériences cinétiques ont été menées pour déterminer le temps d'équilibre requis pour les expériences d'adsorption suivantes et afin d'avoir une idée sur les mécanismes d'adsorption dominants. Pour le traitement de 50 mL de la solution de chaque ion métallique (Cu^{2+} , Cd^{2+} , ou Zn^{2+}) à 10 mg/L, on a introduit 4,0 g/L de biochar (OFSBC ou DPFBC) ou de charbon actif (OFSAC ou DPFAC). 13 échantillons pour chaque ion métallique ont été préparés et mis en contact avec l'adsorbant ajouté à des intervalles de temps entre 2 min et 6 heures. On a commencé par 2 minutes pour le premier bécher jusqu'à 6 heures pour le dernier bécher à un pH initial de 5,5 et à une température constante (20°C). Les échantillons collectés ont été filtrés sous vide à l'aide d'une membrane à pores de 0,45 μm afin de mesurer la concentration résiduelle de l'ion métallique.

Toutes les expériences à venir ont été menées au moment de l'équilibre déterminé à partir des expériences cinétiques selon le processus d'adsorption de chaque métal ionique et pour chaque adsorbant utilisé.

I.9.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant

Pour chaque ion métallique (Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+}), l'effet de la dose de l'adsorbant a été testé en utilisant chaque adsorbant préparé (OFSBC, DPFBC, OFSAC, et DPFAC) individuellement. On a fait varier la dose de l'adsorbant de 1 g/L, 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L et 10 g/L, tout en maintenant une concentration initiale constante (10 mg/L) de l'ion métallique et une température constante (20°C) au pH initial de 5,5. Après le temps d'équilibre fixé selon l'essai cinétique, les échantillons prélevés ont été filtrés sous vide (Figure I-10).



Figure I-10 : Méthode adoptée pour tous les essais d'adsorption en laboratoire : (A) les échantillons sous agitation, (B) Système de filtration sous vide, (C) les échantillons filtrés

1.9.1.2. Effet du pH initial

Le pH de la solution joue un rôle essentiel dans le processus d'adsorption. Il détermine directement la charge de surface des solides et du soluté. Pour évaluer l'effet du pH de la solution sur le processus d'adsorption, des expériences d'adsorption ont été réalisées avec différents pH initiaux allant de 2 à 12. La valeur du pH initial de la solution de l'ion métallique (10 mg/L) a été ajustée au pH désiré à l'aide des solutions de NaOH ou de HCl 0,1 M. 4 g/L de l'adsorbant a été ajouté. La solution a été agitée à température et temps fixes, puis filtrée sous vide.

1.9.1.3. Effet de teneur initiale de l'ion métallique et de la température du milieu

L'effet de la variation de la teneur initial de chaque ion métallique sur l'efficacité de son adsorption sur chaque adsorbant préparé (OFSBC, DPFBC, OFSBC, et DPFBC) a été étudié en traitant des solutions contenant 1 mg/L, 4 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 80 mg/L et 100 mg/L de chaque élément par agitation avec 4 g/L d'adsorbant à 20, 30, 40 et 50 °C au temps d'équilibre correspondant (tel que déterminé lors des tests cinétiques) (Figure I-11). Après refroidissement à température ambiante, les échantillons collectés ont été filtrés sous vide pour une analyse éventuelle de la teneur résiduelle de l'ion métallique.



Figure I-31 : Étude de l'influence de la température sur l'adsorption des ions métalliques en laboratoire

1.9.1.4. Régénération des adsorbants (Adsorption / Désorption)

La réutilisabilité des biochars (OFSBC, DPFBC) a été évaluée en utilisant 5 cycles (adsorption/désorption). 4 g/L d'adsorbants ont été ajoutés à des solutions de métaux de 10 mg/L (Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+}) et agités à température ambiante (20 °C). Une fois l'équilibre d'adsorption a été atteint, on a mesuré la teneur résiduelle de l'ion métallique dans le filtrat.

L'adsorbant séparé a été introduit dans 50 mL de solution de HNO₃ 0,1 M (Humelnicu et al., 2015; Bulgariu et Bulgariu., 2018, Chen et al., 2022). Après avoir atteint l'équilibre de désorption (3 heures), l'adsorbant a été séparé et le filtrat a été analysé pour mesurer le taux de libération des ions métalliques. L'adsorbant a été ensuite rincé deux fois dans de l'eau distillée pendant 20 minutes et séchés à température ambiante avant d'être réutilisés pour le cycle suivant. L'efficacité de la désorption est calculée comme indiqué dans l'Eq. 16 (Bouazza et al., 2018):

$$\text{Efficacité de désorption (\%)} = \frac{C_{aq}}{C_c} 100 \quad (16)$$

Dans laquelle :

C_{aq} est la concentration de l'ion métallique dans la solution aqueuse filtrée après désorption et C_c est la concentration de l'ion métallique retenu sur l'adsorbant avant le cycle de désorption ($C_c = C_0 - C_{aq}$). Dans le cas de cette étude, $C_0 = [\text{ion métallique}]_0 = 10 \text{ mg/L}$.

I.9.2. Essais d'adsorption en systèmes compétitifs

I.9.2.1. Systèmes binaires

La sélectivité du biochar préparé (OFSBC) (4 g/L) pour Cu²⁺, Cd²⁺, et Zn²⁺ a été étudiée dans des systèmes binaires (Cd-Cu/Cu-Cd), (Cd-Zn / Zn-Cd) et (Cu-Zn/Zn-Cu) en utilisant différentes concentrations initiales pour le premier ion métallique : allant de 1 mg/L, 4 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 80 mg/L et 100 mg/L, mélangé avec 10 mg/L du second ion métallique. Le second élément est considéré comme élément compétitif (Figure I-12). Le temps d'équilibre considéré a été fixé au temps d'équilibre obtenu lors des essais en système individuel (4 heures). Ce temps correspond au premier ion métallique et selon l'adsorbant utilisé.



Figure I-12: Préparation des essais d'adsorption en systèmes compétitifs

I.9.2.2. Système multi-compétitif (ternaires)

L'équilibre dans le système multi-compétitif ou système ternaire a été étudié avec des solutions contenant à la fois les trois ions métalliques (Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+}) à des concentrations initiales identiques pour chacun. La concentration de chaque ion métallique dans chaque système a été variée en même temps que les autres ions de 1 mg/L à 100 mg/L. Des combinaisons de ces ions métalliques (Cu-Cd-Zn) ont été étudiées dans les conditions expérimentales des expériences des systèmes individuels : 4 g/L de l'adsorbant (OFSBC) ont été mis en agitation dans la solution. Le temps d'agitation a été fixé à 4 heures.

I.10. Description des essais de traitement du lixiviat

L'OFSBC et le DPFBC ont été utilisés afin d'atteindre une adsorption efficace des métaux lourds (cuivre, cadmium et zinc) dans le lixiviat de décharge stabilisée et améliorer sa qualité grâce à une série de tests à l'échelle du laboratoire :

- ✓ L'effet du temps de contact sur la rétention de chaque ion métallique a été testé dans la gamme de temps variant entre 2 minutes et 6 heures et en présence de 4 g/L de l'adsorbant. Différents modèles de cinétique d'adsorption ont été appliqués. Le taux de réduction de la DCO, de la DBO_5 , du N-NH_3 et du P a également été discuté afin d'étudier leur potentiel d'adsorption pour minimiser les paramètres de pollution du lixiviat afin de répondre aux normes algériennes pour les rejets liquides industriels.
- ✓ L'effet de la dose de l'adsorption sur la rétention des ions métallique a été étudié pour une gamme de dose de l'adsorbant allant de 1 à 10 g/L.
- ✓ L'effet de la température du lixiviat sur le taux d'élimination des métaux lourds a été évalué en présence de 4 g/L d'adsorbant à 20, 30, 40 et 50 °C et au temps d'équilibre correspondant (4 heures en utilisant le DPFBC et 2 heures en utilisant l'OFSBC).

I.11. Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les méthodologies mises en œuvre au niveau du laboratoire pour réaliser ce travail de recherche. Des détails ont été donnés sur la préparation et les techniques de caractérisation des biochars et de charbons actifs à base de coquilles de fruits de chêne liège et des fibres du tronc de palmier dattier. On a décrit en détail la préparation des solutions synthétiques des métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}). On a donné également une idée sur le lieu de prélèvement et le taux de pollution par ces métaux lourds dans la solution utilisée pour l'application du procédé d'adsorption. Cette solution est un lixiviat de décharge publique du COT de Batna.

Des précisions exhaustives ont été données sur les étapes de réalisation des essais concernant l'étude des paramètres influençant l'adsorption des métaux lourds sur les adsorbants testés dans des solutions synthétiques ou dans le lixiviat.

CHAPITRE

***Caractérisation des
adsorbants préparés***

Two vertical gray bars are positioned on the right side of the page, partially overlapping the text area. They are identical in height and width, and are spaced apart.

II.1. Introduction

La caractérisation des adsorbants est cruciale pour comprendre leurs propriétés et mécanismes d'adsorption. Dans ce chapitre, nous présentons une caractérisation complète des adsorbants synthétisés OFSBC, OFSAC, DPFBC et DPFAC. Les techniques de caractérisation utilisées comprennent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM) avec spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), l'analyse Brunauer-Emmett-Teller (BET) et la détermination du pH au point zéro charge (pHpzc).

II.2. Groupes fonctionnels de surface

Les spectres FTIR obtenus pour les adsorbants (OFSAC, DPFAC, DPFBC et OFSBC) sont présentés dans la Figure II-1. Les pics caractéristiques correspondants sont identifiés et regroupés dans le Tableau II-1. De nombreuses études (Un et al., 2015; Xu et al., 2014; Puziy et al., 2007; Yakout et Sharaf El-Deen, 2016) attribuent la bande à 1000-1200 cm^{-1} aux caractéristiques du phosphore et des composés phosphocarbonés dans le charbon actif traité avec H_3PO_4 comme OFSAC et DPFAC. Selon ces auteurs, les pics dans cette région peuvent également être attribués au mode d'étirement des liaisons hydrogène P=O, aux vibrations d'étirement O-C dans les liaisons P-O-C (aromatiques) et à P=OOH.

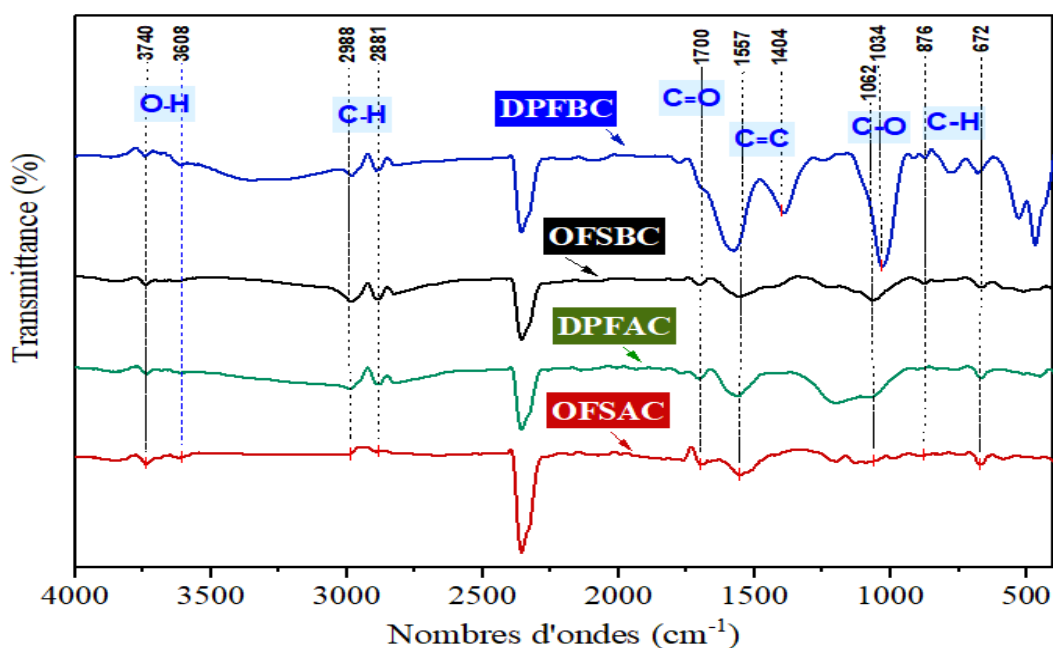


Figure II-1 : Analyse des spectres FTIR des adsorbants préparés.

Tableau II-1 : Bandes et pics des spectres FTIR des adsorbants préparés

Longueur d'onde	Assignment	Référence
3740-3550 cm ⁻¹	-OH stretching vibration in alcohol or phenol and adsorbed water	Nandiyanto et al., 2019; Wang et al., 2020
2988-2850 cm ⁻¹	C–H stretching of aliphatic groups	Un et al., 2015; Nourmoradi et al., 2018, yakout and El-Deen al., 2016
1750-1600 cm ⁻¹	C=O band in carboxyl or anhydride groups	Niazi et al., 2018, Nourmoradi et al., 2018
1600-1400 cm ⁻¹	Aromatic C=C ring stretching indication of benzene-like rings	Niazi et al., 2018, Nourmoradi et al., 2018 ; Mohammed et al., 2018
1000-1200 cm ⁻¹	C-O stretching in acids, alcohols, phenols, ethers and esters	Puziy et al 2007., Un et al. , 2015
1000-500 cm ⁻¹	Mode de déformation hors plan des C-H pour les noyaux aromatiques des alcènes	Yakout et El-Deen., 2016

II.3. Analyse du spectre DRX

La structure cristalline de l'OFSBC, de l'OFSAC, du DPFBC et du DPFAC a été étudiée à l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X (XRD). Les spectres DRX des quatre échantillons présentaient deux pics larges centrés autour de 23° et 43° (Figure II-2). Ces pics sont cohérents avec les résultats rapportés dans des études antérieures sur les charbons actifs dérivés de la biomasse lignocellulosique (Zbair et al., 2018 ; Turk Sekulic et al., 2019 ; Youcef et al., 2022) et indiquent une structure désordonnée contenant une part importante de carbone amorphe avec une large distribution de la taille des pores.

Il est important de noter que la nature large des pics à 23° et 43° suggère la présence de certaines phases cristallines au sein du matériau principalement amorphe.

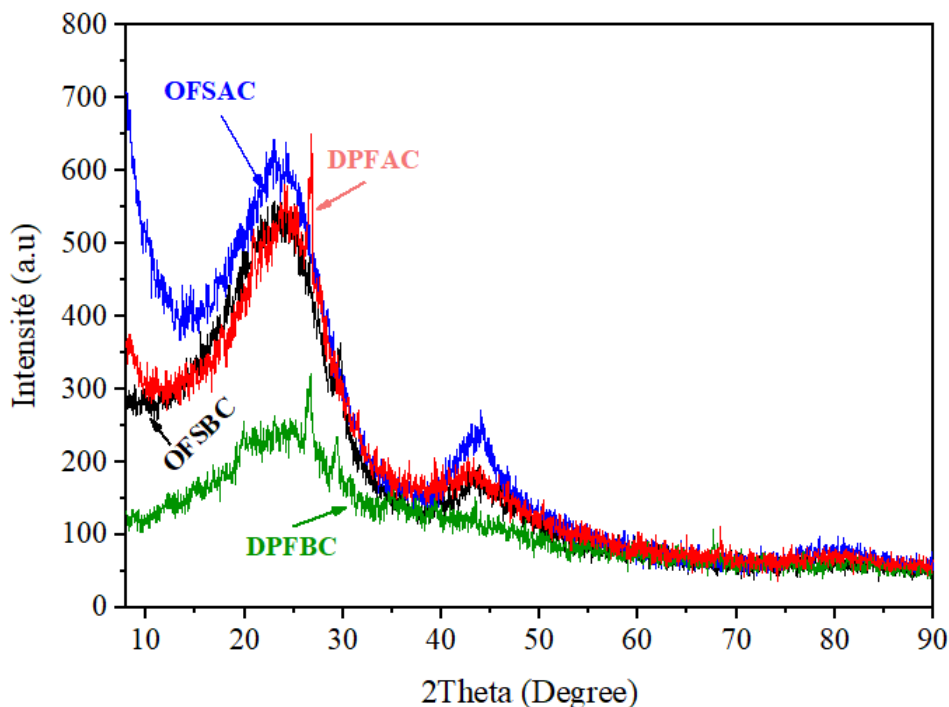


Figure II-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des adsorbants préparés

II.4. Analyse morphologique de surface

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie de la surface des biochars (OFSBC et DPFBC) et des charbons actifs (OFSAC et DPFAC). Les images MEB font apparaître que l'échantillon présente un grand nombre de pores clairement visibles, idéal pour la capture des polluants dans ses pores (Figure II-3). La distribution de la taille des pores semble homogène dans toute la structure du biochar. La surface externe des charbons actifs (OFSAC et DPFAC) est fortement poreuse et présente des cavités de forme uniforme et de tailles variées (Figure II-3). Ces cavités proviennent principalement de l'évaporation de H_3PO_4 au cours de la carbonisation, ce qui indique une grande surface en raison de la porosité étendue. L'analyse MEB a confirmé le développement de pores bien définis sur la surface du charbon actif, suggérant l'efficacité de H_3PO_4 en tant qu'agent d'activation (Amin et al., 2017 ; Melliti et al., 2021).

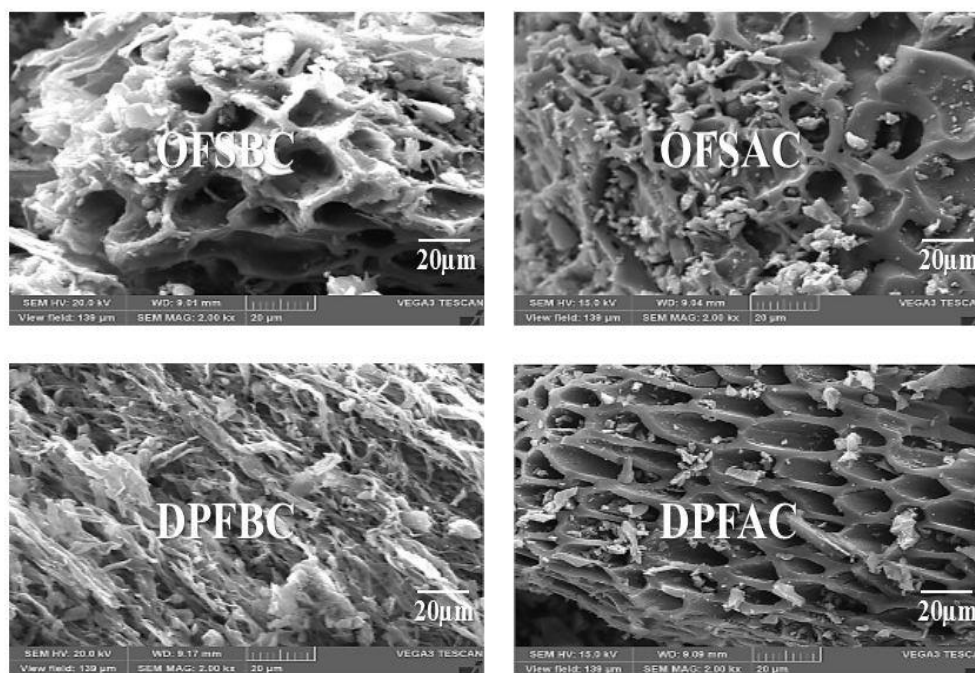


Figure II-3 : Image MEB obtenues pour les adsorbants préparés

La spectroscopie EDX a été utilisée pour déterminer la composition en éléments de l'adsorbant, comme le montre le [Tableau II-2](#). L'analyse des résultats de l'EDX est présentée dans le [Tableau II-2](#). On peut remarquer que les adsorbants préparés présentent un taux élevé en C et en O présenté en Atom %. Selon [Mohan et al. \(2007\)](#) et [Gupta et al. \(2020\)](#), il a été constaté que les biochars ayant une teneur élevée en O et des sites acides présentent une capacité d'échange cationique plus élevée.

Tableau II-2 : Résultats de l'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy EDX-spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) des adsorbants préparés.

Elements	OFSBC (Atom%)	OFSAC (Atom %)	DPFBC (Atom%)	DPFAC (Atom%)
C	91,03	87,01	61,70	82,80
O	7,95	12,23	34,57	16,28
P	0,00	0,57	0,00	0,59
Ca	0,71	0,10	2,95	0,10
K	0,23	0,05	0,37	0,11
Cl	0,05	0,02	0,05	0,04
S	0,03	0,00	0,02	0,01
Mg	0,00	0,02	0,33	0,07

II.5. Propriétés texturales

Les Figure II-4 et Figure II-5 et le Tableau II-3 montrent les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des matériaux préparés : OFSBC, OFSAC, DPFBC et DPFAC. L'analyse texturale a révélé que les charbons actifs (OFSAC, $S_{\text{BET}} = 1390 \text{ m}^2/\text{g}$; DPFAC, $S_{\text{BET}} = 834,79 \text{ m}^2/\text{g}$) (Figure II-5) possèdent une surface spécifique significativement plus élevée et une structure poreuse plus développée comparée aux biochars (OFSBC, $S_{\text{BET}} = 520 \text{ m}^2/\text{g}$; DPFBC, $S_{\text{BET}} = 470,46 \text{ m}^2/\text{g}$). La taille moyenne des pores a été déterminée comme étant de 17,96 Å pour OFSAC, 14,05 Å pour OFSBC, 14,28 Å pour DPFBC, et 17,48 Å pour DPFAC (Figure II-5).

Les isothermes d'adsorption de N₂ à de faibles pressions relatives (Figure II-4) indiquent que l'OFSBC et le DPFBC, étant simplement des matériaux carbonisés, présentent de faibles volumes de micropores ($V_{\text{Total}} = 0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $0,110 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivement). En revanche, OFSAC et DPFAC, grâce à l'activation chimique, possèdent des volumes de micropores environ 1,5 fois plus importants ($V_{\text{Total}} = 0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivement). L'augmentation de la microporosité dans l'OFSAC et le DPFAC peut être attribuée à l'utilisation d'ondes ultrasoniques pendant l'activation chimique. Comme l'ont indiqué Suganya et Senthil-Kumar (2017) et Hassan et al. (2021), l'irradiation ultrasonique intensifie les réactions chimiques, favorisant la décomposition des molécules d'eau en radicaux hydrogène et hydroxyle. En outre, elle facilite la formation et l'effondrement rapide de nombreuses microbulles en quelques microsecondes à l'interface liquide-solide, augmentant ainsi la porosité du charbon actif obtenu. En outre, l'incorporation d'acide phosphorique (H₃PO₄) est censée induire des transformations physiques et chimiques dans la structure de la biomasse (Girgis et El-Hendawy, 2002).

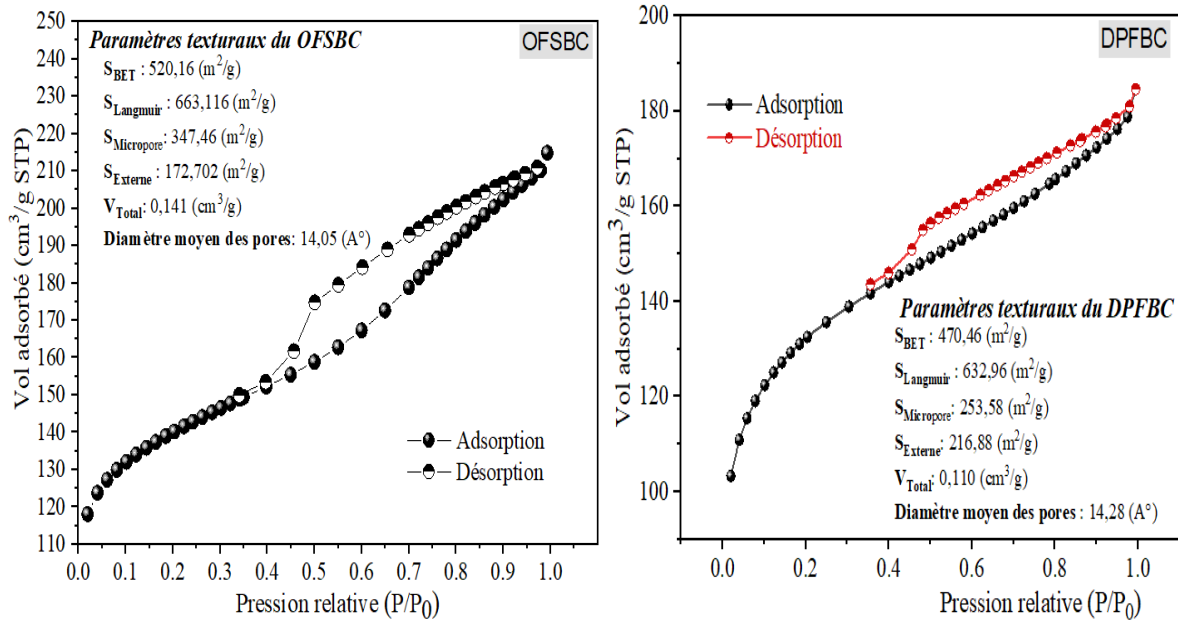


Figure II-4 : Isothermes N₂ adsorption-désorption des bochars (OFSBC et DPFBC) préparés

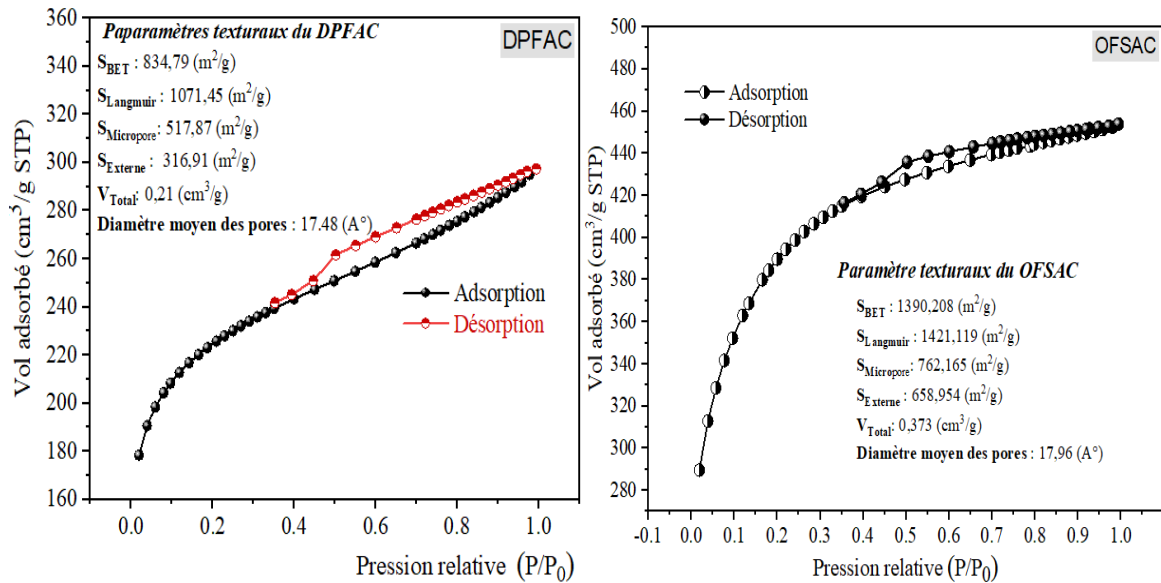


Figure II-5 : Isothermes N₂ adsorption-désorption des charbons actifs (OFSAC et DPFAC) préparés

Tableau II-3 : Paramètres texturaux des adsorbants préparés

Parameters	OFSBC	OFSAC	DPFBC	DPFAC
Surface BET (m ² /g)	520,16	1390,208	470,456	834,792
Surface de Langmuir (m ² /g)	663,12	1421,119	632,964	1071,451
Surface des Micropores (m ² /g)	347,46	792,1646	253,580	517,872
Surface externe (m ² /g)	172,70	658,954	216,875	316,920
Volume totale des micropores (cm ³ /g)	0,141	0,373	0,110	0,21
Diamètre moyen des pores (Å°)	14,05	17,96	14,279	17,48

En outre, la courbe du volume cumulatif des pores en fonction du diamètre moyen des pores obtenue pour tous les adsorbants préparés (Figure II-6) montre que la distribution de la taille des pores se situe principalement au-delà de 1,78 pour l'OFSAC et DPFAC ; de 1,80 nm pour le DPFBC et autour de 6,44 nm pour l'OFSBC. Un diamètre qui est situé dans le gamme de classification d'un matériau contenant un mélange de micropores (< 2 nm) et de mésopores (2 à 50 nm).

Ainsi, dans le cas de cette étude, l'adsorption des ions de métaux lourds comme Cu²⁺, Cd²⁺, et Zn²⁺ (avec un rayon hydraté entre 0,416 et 0,430 nm) peut se produire principalement dans les mésopores (Mohan et al., 2014) de chaque adsorbant.

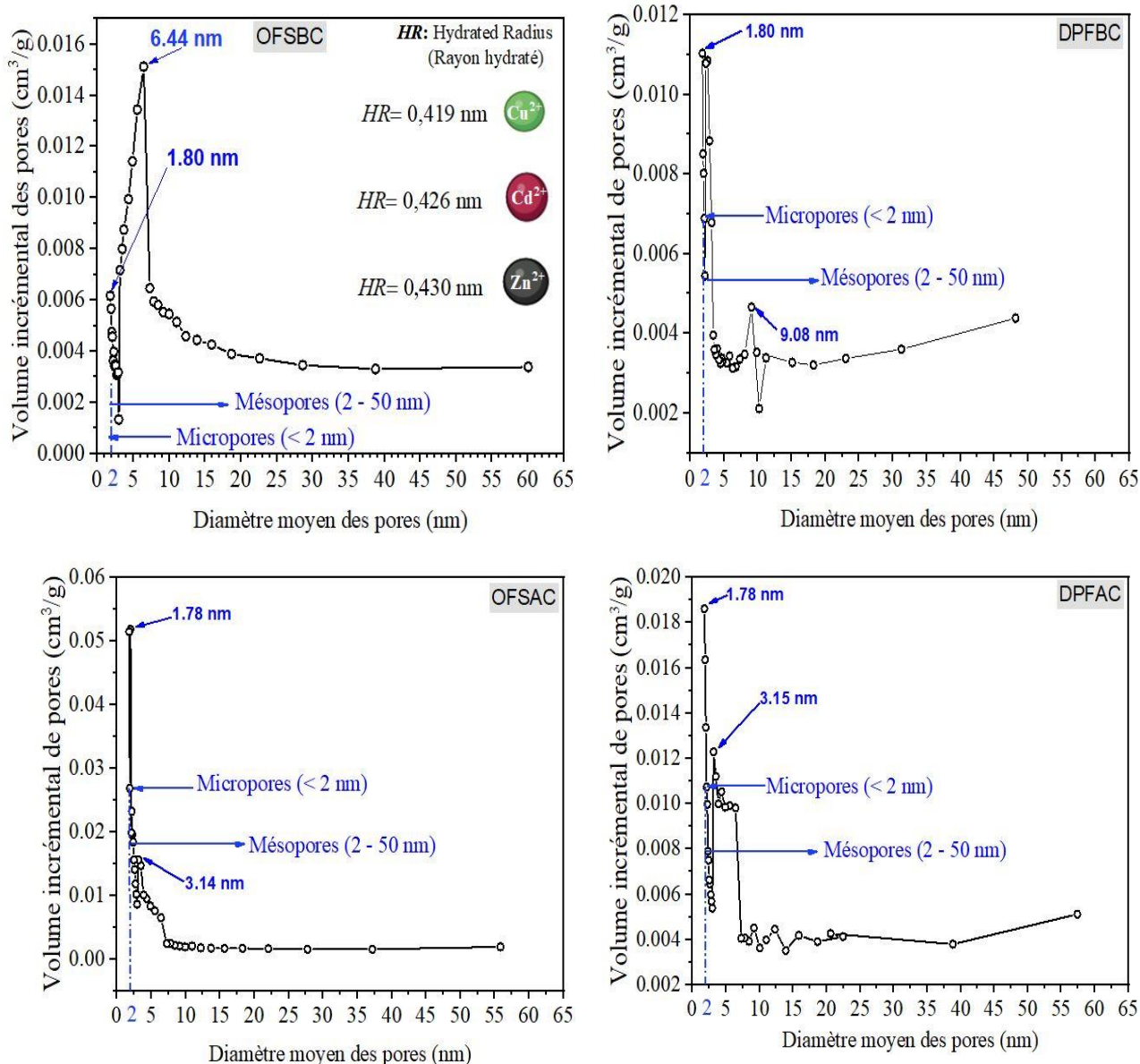


Figure II-6 : Distribution de la taille des pores de chaque adsorbant préparé.

II.6. Analyse de la charge de surface des adsorbants préparés

Le point zéro charge (pHpzc) des adsorbants a été déterminé dans la plage de pH de 1 à 12 et s'est avéré être : 4,7 pour OFSAC ; 5,54 pour OFSBC (Figure II-7a) et 4,47 pour DPFAC et 5,37 pour DPFBC (Figure II-7b). La charge de surface de l'adsorbant dépend du pH de la solution ; lorsque le pH est inférieur à pH_{pzc}, la surface de l'adsorbant se charge positivement en raison de l'abaissement des sites chargés négativement par la protonation des groupes hydroxyles (OH) de la surface. À l'inverse, lorsque le pH de la solution est supérieur à pH_{pzc}, le nombre de sites chargés négativement à la surface du carbone augmente du fait de

la déprotonation de l'ion hydroxyle. Cette charge négative attire électrostatiquement les cations métalliques de la solution (Zbair et al., 2018 ; Kavand et al., 2020).

- $pH < pH_{pZC}$, l'adsorption des ions métalliques chargés négativement sera favorisée.
- $pH > pH_{pZC}$, l'adsorption des ions métalliques chargés positivement sera favorisée.
- $pH \geq 7$: apparition d'hydroxydes métalliques cationiques et formation de précipités.

Sur la base de ces considérations, un pH initial de 5,5 a été choisi pour toutes les expériences d'adsorption.

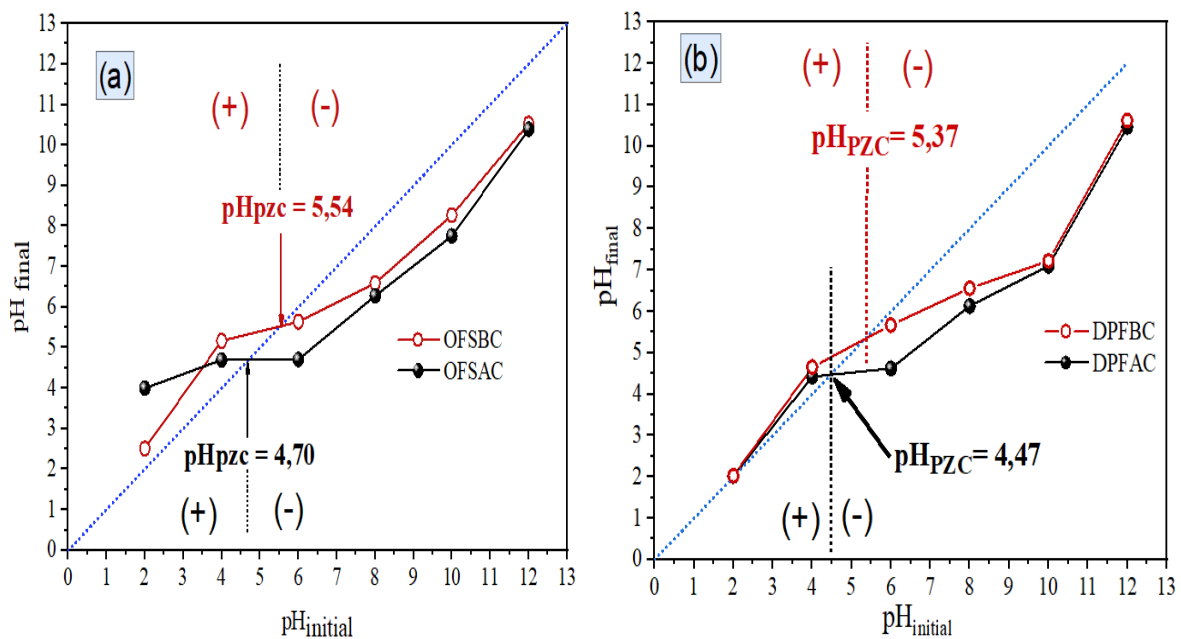



Figure II-7 : pH point zéro charge (pH_{pZC}) des adsorbants préparés

II.7. Conclusion

La caractérisation détaillée des adsorbants synthétisés a révélé leur potentiel prometteur pour les applications d'adsorption des polluants comme les métaux lourds. La surface élevée, la structure poreuse bien développée et la présence de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène suggèrent que ces adsorbants peuvent interagir efficacement avec divers groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant. Les valeurs du pH du point de zéro charge (pH_{pZC}) indiquent les caractéristiques de charge de surface des adsorbants, qui peuvent influencer leur comportement d'adsorption dans différentes conditions de pH. La caractérisation globale va permettre de fournir des informations précieuses sur les mécanismes d'adsorption et les applications potentielles de ces adsorbants.

CHAPITRE



***Etude de l'efficacité de
l'adsorption des métaux
lourds en solutions
synthétiques***

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter et discuter les résultats de l'étude réalisée sur l'efficacité des adsorbants (biochars et charbons actifs) préparés à base des coquilles des fruits de chêne liège ainsi que des fibres du tronc du dattier pour l'élimination des ions de métaux lourds Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+} en discontinue en solutions synthétiques d'eau distillée.

L'efficacité de l'adsorption des adsorbants préparés a été étudiée en testant de nombreux paramètres réactionnels (temps de contact, le pH initial de la solution, concentration initiale de chaque ion métallique dans le système individuel (pour les quatre adsorbants) et dans les systèmes compétitifs (pour l'OFSBC), le dosage d'adsorbant et la thermodynamique d'adsorption). Des modèles cinétiques ont été appliqués aux résultats expérimentaux ainsi que des modèles d'isothermes d'adsorption dans des systèmes individuels et compétitifs (binaires et ternaires). Des tests adsorption-désorption ont été effectués pour évaluer l'efficacité de réutilisation de l'OFSBC et l'OFSAC.

III.2. Etude de la cinétique d'adsorption des métaux lourds

Le suivi de la cinétique d'adsorption de chaque ion métallique (10 mg/L) sur chaque adsorbant préparé (4 g/L) a été réalisé dans l'intervalle de temps allant de 2 min à 6 heures d'agitation. On a ajusté les données expérimentales avec des modèles non linéaires : pseudo-premier ordre (PFO) (Lagergren, 1898), pseudo-second ordre (PSO) (Blanchard et al., 1984), Elovich (McLintock, 1967), et cinétique d'ordre fractionné d'Avrami (Lopes et al., 2003; Hu et al., 2021). On a aussi utilisé le modèle linéaire de diffusion intraparticulaire de Weber-Morris (Weber et Morris, 1963). Les équations représentant chaque modèle et les paramètres utilisés sont présentés en détail dans le chapitre III de la partie bibliographique.

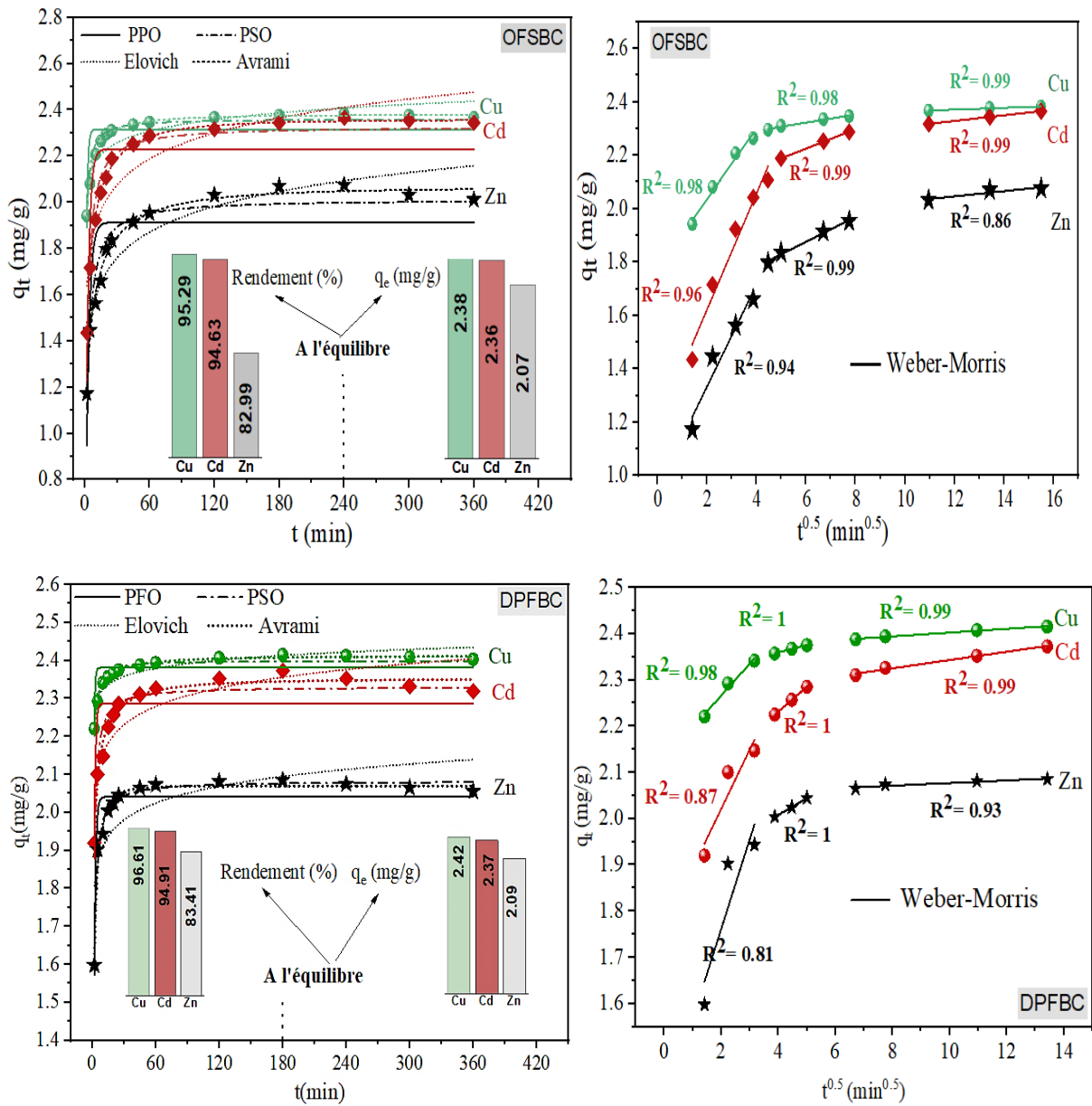


Figure III-1: Données expérimentales et (a) ajustement non linéaire des modèles PFO, PSO, Elovich, Avrami et (b) ajustement linéaire des modèles Weber-Morris pour l'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur OFSBC, DPFBC (dose d'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 10$ mg/L, pH0 initial = 5,5 ; T = 293 K).

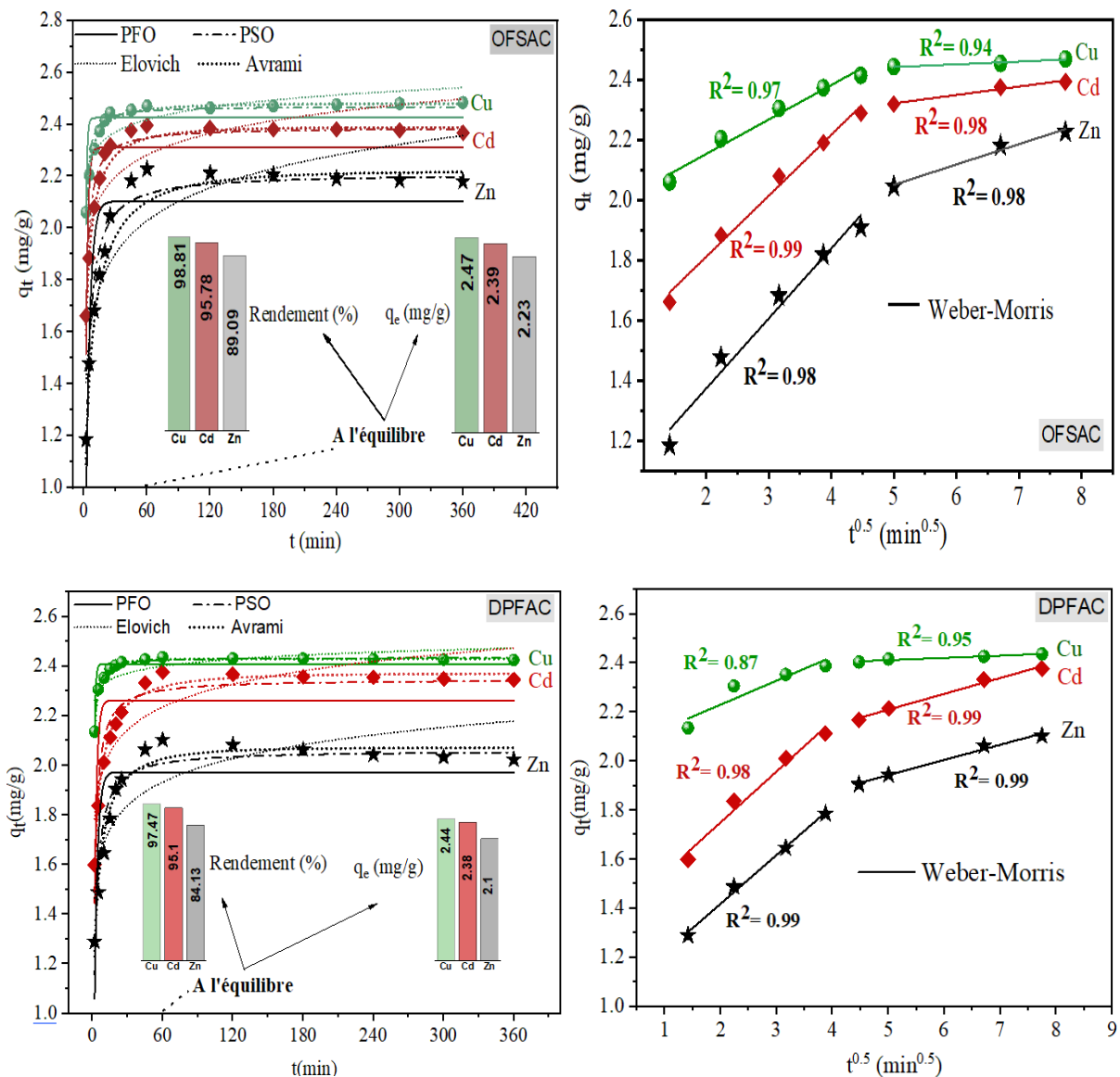


Figure III-2 : Données expérimentales et (a) ajustement non linéaire des modèles PFO, PSO, Elovich, Avrami et (b) ajustement linéaire du modèle Weber-Morris pour l'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur OFSAC, DPFAC (dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 10$ mg/L, $pH_0 = 5,5$; $T = 20^\circ C$).

Les résultats présentés dans la Figure III-1 et la Figure III-2 ont permis de faire les observations suivantes :

- La capacité d'adsorption de chaque adsorbant vis-à-vis de chaque ion métallique augmente avec l'augmentation du temps d'agitation jusqu'au temps d'équilibre. Au-delà de ce temps la capacité d'adsorption Zn diminue légèrement.
- Le temps d'équilibre est de 3h pour DPFBC et 4 h pour l'OFSBC et est plus court pour les charbons actifs (DPFAC et OFSAC), étant 1 h. Les temps d'équilibre étaient inversement proportionnels à la surface externe des adsorbants. L'OFSAC et le DPFAC, dont la surface est plus grande (659 m²/g et 317 m²/g, respectivement), ont atteint

l'équilibre en 1 heure. Le DPFBC et l'OFSBC, avec des surfaces plus faibles (217 m²/g et 173 m²/g, respectivement), ont nécessité 3 et 4 heures, respectivement.

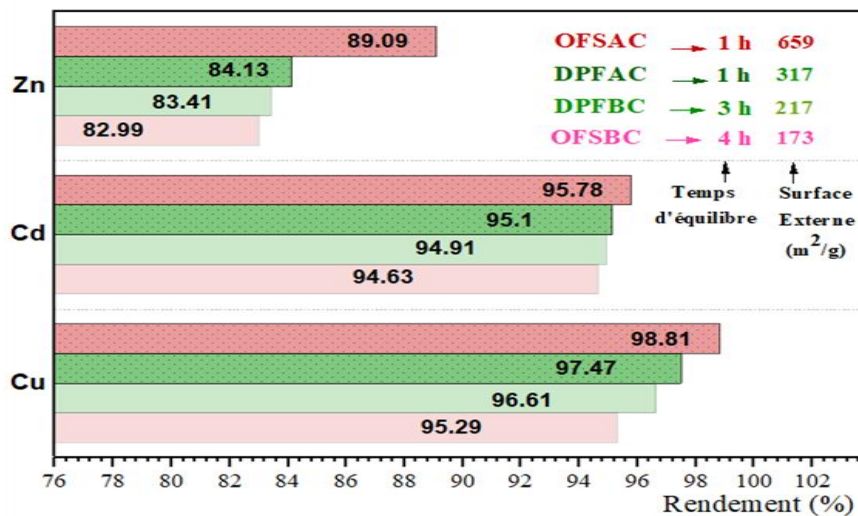


Figure III-3: Relation entre l'efficacité d'élimination des métaux lourds du temps d'équilibre et la surface externe de l'adsorbant préparé.

- Pour les quatre adsorbants, l'efficacité du traitement obéit à l'ordre suivant: Cu > Cd > Zn.

Selon Najam et Andrabi (2016), cette différence, est due aux variations de la capacité d'échange d'ions avec les groupes fonctionnels de l'adsorbant. En effet, dans plusieurs études (Mohan & Singh, 2002 ; Dai et al., 2017 ; Loganathan et al., 2018 ; Wang et al., 2020 ; Zhao et al., 2020), ils ont souligné l'influence des propriétés spécifiques des métaux sur leur adsorption.

Dans le cas présent, la tendance observée peut s'expliquer par l'électronégativité plus élevée du Cu (1,90), son rayon ionique hydraté plus petit (4,19 Å) et son potentiel d'ionisation plus faible (7,73) par rapport au Cd (1,69, 4,26 Å, 8,99) et au Zn (1,65, 4,30 Å, 9,39).

- Pour chaque ion métallique, l'efficacité d'utilisation des adsorbants suit l'ordre :

OFSAC > DPFAC > DPFBC > OFSBC et les rendements obtenus en utilisant le biochar sont très proches à ceux obtenus par utilisant du charbon actif à base de la même matière première. Ce qui mène à dire que si on fait le choix d'un adsorbant plus économique de point de vue préparation et qui permet d'aboutir à une efficacité d'adsorption satisfaisante des ions métalliques on aurait choisis de produire et d'utiliser le biochar (DPFBC ou OFSBC).

D'autre part, les courbes illustrées par la Figure III-1 et la Figure III-2 montrent que chacun des modèles cinétiques appliqués (PFO, PSO, Elovich, et Avrami) ont été parfaitement ajustés aux données expérimentales. Sur la base des paramètres statistiques obtenus (Tableau III-1A (en Annexe)), le modèle d'ordre fractionnaire d'Avrami a présenté la

meilleure performance suivi globalement par celui du PSO par rapport aux autres modèles pour l'ensemble des systèmes d'adsorption. Les valeurs de R^2 du modèle plus approches (1) et les valeurs de (χ^2) plus proches de (0) confirment cette conclusion. Ce qui suggère qu'il s'agit de la représentation la plus appropriée de la cinétique d'adsorption pour ces ions métalliques. Ce modèle empirique intègre la possibilité de multiples mécanismes d'adsorption (Rojas et al., 2019 ; Hu et al., 2021).

La performance supérieure du modèle d'Avrami et le modèle PSO indique que la chimisorption joue un rôle dominant dans le processus d'adsorption. Cela correspond aux conclusions de Takdastan et al. (2019) et de Zheng et al. (2021).

Les capacités d'adsorption calculées (q_e) ont été comparées aux valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$) obtenues à l'équilibre afin d'évaluer plus précisément la pertinence des modèles. Comme le montre le Tableau III-1A (en Annexe), les résultats suivent une tendance régulière:

$$\begin{array}{l}
 \text{OFSAC} \left\{ \begin{array}{l}
 Cu^{2+}: q_{e,exp}(2,470) \approx q_e(\text{Avrami})(2,481) > q_e 2 (\text{PSO})(2,425) > q_e 1 (\text{PFO})(2,425) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \\
 Cd^{2+}: q_{e,exp}(2,394) \approx q_e(\text{Avrami})(2,389) > q_e 2 (\text{PSO})(2,388) > q_e 1 (\text{PFO})(2,310) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \\
 Zn^{2+}: q_{e,exp}(2,227) \approx q_e(\text{Avrami})(2,220) > q_e 2 (\text{PSO})(2,11) > q_e 1 (\text{PFO})(2,103) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{DPFAC} \left\{ \begin{array}{l}
 Cu^{2+}: q_{e,exp}(2,437) \approx q_e(\text{Avrami})(2,431) > q_e 2 (\text{PSO})(2,435) > q_e 1 (\text{PFO})(2,408) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \\
 Cd^{2+}: q_{e,exp}(2,378) \approx q_e(\text{Avrami})(2,372) > q_e 2 (\text{PSO})(2,348) > q_e 1 (\text{PFO})(2,262) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \\
 Zn^{2+}: q_{e,exp}(2,103) \approx q_e(\text{Avrami})(2,072) > q_e 2 (\text{PSO})(2,061) > q_e 1 (\text{PFO})(1,973) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{DPFBC} \left\{ \begin{array}{l}
 Cu^{2+}: q_{e,exp}(2,415) \approx q_e(\text{Avrami})(2,413) > q_e 2 (\text{PSO})(2,400) > q_e 1 (\text{PFO})(2,381) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \\
 Cd^{2+}: q_{e,exp}(2,373) \approx q_e(\text{Avrami})(2,352) > q_e 2 (\text{PSO})(2,331) > q_e 1 (\text{PFO})(2,286) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \\
 Zn^{2+}: q_{e,exp}(2,085) \approx q_e(\text{Avrami})(2,070) < q_e 2 (\text{PSO})(2,083) > q_e 1 (\text{PFO})(2,041) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{OFSBC} \left\{ \begin{array}{l}
 Cu^{2+}: q_{e,exp}(2,382) \approx q_e(\text{Avrami})(2,379) > q_e 2 (\text{PSO})(2,362) > q_e 1 (\text{PFO})(2,315) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \\
 Cd^{2+}: q_{e,exp}(2,366) \approx q_e(\text{Avrami})(2,357) > q_e 2 (\text{PSO})(2,330) > q_e 1 (\text{PFO})(2,230) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \\
 Zn^{2+}: q_{e,exp}(2,075) \approx q_e(\text{Avrami})(2,064) > q_e 2 (\text{PSO})(2,014) > q_e 1 (\text{PFO})(1,913) \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

En effet, le modèle d'Avrami présente systématiquement les valeurs de q_e les plus proches des données expérimentales, ce qui démontre sa capacité supérieure à prédire la capacité d'adsorption.

Conformément à la description d'Ouasfi et al. (2019) et Hu et al. (2021), la demi-vie ($t_{0,5}$) d'un processus d'adsorption représente le temps nécessaire pour atteindre 50 % de la capacité d'adsorption totale. Dans cette étude, $t_{0,5}$ a été calculé en suivant les étapes suivantes:

- Obtenir les paramètres d'Avrami : K_{Av} et n_{Av} ont été déterminés en ajustant les courbes d'adsorption.
- Substitution des paramètres dans l'équation : Les paramètres obtenus ont ensuite été substitués dans l'équation du modèle d'Avrami, en fixant $q_t/q_e = 0,5$ et en résolvant pour $t = t_{0,5}$.
- Calculer $t_{0,5}$ à l'aide de l'équation 17 : Enfin, l'équation 17 a été utilisée pour calculer $t_{0,5}$.

$$t_{0,5} = \left(\frac{\ln 2}{K_{Av}} \right)^{1/n_{Av}} \quad (17)$$

Les demi-vies calculées sont présentées dans le [Tableau III-1A \(en Annexe\)](#) et suivent l'ordre suivant : $Cu^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+}$. Ceci indique que le Cu^{2+} atteint l'équilibre le plus rapidement, suivi par le Cd^{2+} et le Zn^{2+} , respectivement.

Les figures de diffusion intraparticulaire pour les biochars (OFSBC, DPFB), ont révélé trois sections linéaires distinctes et en deux sections linéaires pour les charbons actifs (OFSAC et DPFAC) ([Figure III-1](#) et [Figure III-2](#)). En particulier, aucune des lignes initiales n'a croisé l'origine. Cette observation suggère que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul mécanisme de contrôle et que d'autres processus contribuent à la cinétique d'adsorption globale ([Martins et al., 2015](#) ; [Cruz-Lopes et al., 2022](#)). La présence de divers groupes fonctionnels de surface sur les adsorbants facilite l'interaction initiale avec les ions métalliques ([Enaime et al., 2020](#) ; [Pelalak et al., 2022](#)). Cependant, lorsque ces groupes sont occupés, l'importance de la diffusion intraparticulaire diminue.

Les valeurs obtenues de la constante de diffusion intraparticulaire (k_{int}) peuvent être classées dans l'ordre suivant sur la base du [Tableau III-1A \(en Annexe\)](#) :

Pour les biochars : $k_{int,1} > k_{int,2} > k_{int,3}$

Pour les charbons actifs : $k_{int,1} > k_{int,2}$

Les pentes considérablement plus fortes des parties linéaires initiales des tracés par rapport aux sections suivantes suggèrent que le transfert des ions métalliques de la solution vers les surfaces extérieures de l'adsorbant ($k_{int,1}$) se produit rapidement au début du processus d'adsorption. Inversement, les pentes plus faibles observées dans les régions linéaires ultérieures indiquent une diminution progressive du taux de diffusion intraparticulaire des ions métalliques à mesure que l'on s'approche de l'équilibre.

III.3. Effet du pH sur l'adsorption des métaux lourds

L'effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques est un facteur critique dans toute étude d'adsorption. Cette influence est due à deux aspects essentiels : la compétition avec les ions hydrogène et la spéciation des ions métalliques et des groupes fonctionnels de la surface de l'adsorbant en fonction du pH. Pour évaluer cet effet, des expériences ont été menées sur une large gamme de pH (2-12). Une augmentation progressive de l'adsorption a été observée avec l'augmentation du pH pour tous les ions métalliques étudiés (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) sur chaque adsorbant (OFSBC, OFSAC, DPFBC, DPFAC) (Figure III-4). Cette tendance peut être attribuée à plusieurs facteurs :

À un pH faible, les ions H^+ entrent en compétition avec les ions métalliques pour les sites de fixation en raison de leur concentration élevée et de leur petite taille. En outre, les ions métalliques existent principalement sous forme de cations libres à faible pH, ce qui entrave davantage leur interaction avec la surface de l'adsorbant. La protonation des groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant à faible pH crée une répulsion électrostatique, ce qui réduit encore l'adsorption des ions métalliques. Ces effets combinés conduisent à l'adsorption la plus faible à des pH acides.

À mesure que le pH augmente, la concurrence des ions H^+ diminue et la surface devient progressivement déprotonée. Cela favorise l'attraction électrostatique entre les ions métalliques chargés positivement et la surface de l'adsorbant chargée négativement, ce qui entraîne une augmentation de l'adsorption observée à des valeurs de pH plus élevées.

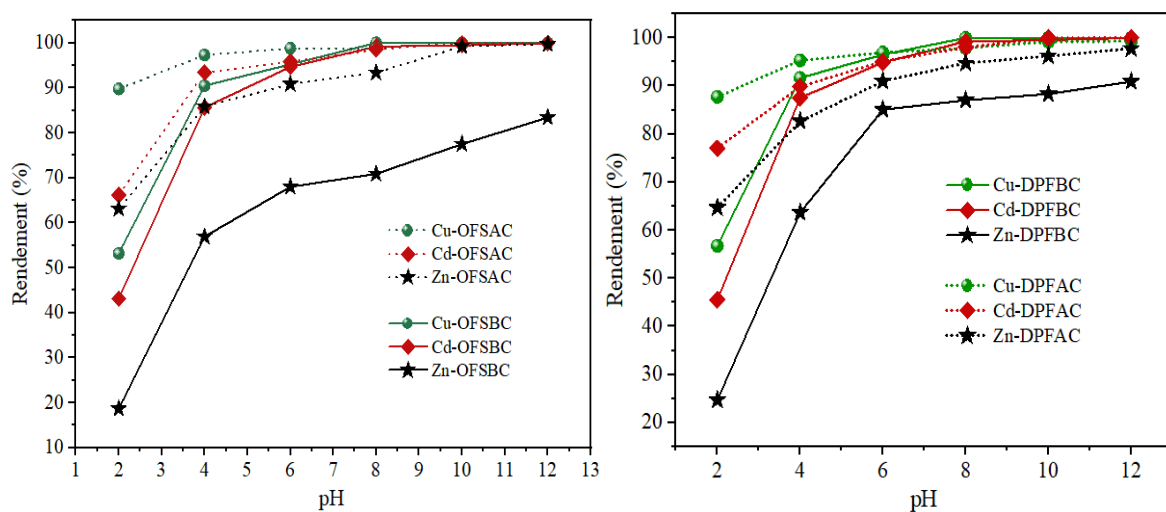


Figure III-4: Evolution du rendement d'élimination de chaque ion métallique sur chaque adsorbant en fonction du pH initial de la solution.

Toutefois, un pH trop élevé peut également être préjudiciable. À un pH élevé comme montre dans la Figure III-5, les ions hydroxyles (OH^-) peuvent entrer en compétition avec les ions métalliques pour les sites de fixation et favoriser la précipitation des hydroxydes métalliques (Figure III-5), ce qui entraîne une diminution de l'adsorption observée aux valeurs de pH les plus élevées (pH 7-12). D'autre part le rendement d'élimination reste élevé car les ions métalliques ont été éliminés par précipitation en solution. Pour éviter la précipitation des métaux en solution et les retenir à la surface de l'adsorbant, il faut optimiser le pH de l'adsorption. Pour le faire, un pH de 5,5 a été choisi pour la suite des études. Cette valeur est légèrement supérieure au pH point zéro charge (pH_{PZC}) de chaque adsorbant (5,54 pour OFSBC, 5,37 pour DPFBC, 4,7 pour OFSAC, et 4,47 pour DPFAC) (Figure III-5 (b et c)), ce qui garantit que la surface reste chargée négativement et facilite l'adsorption des ions métalliques.

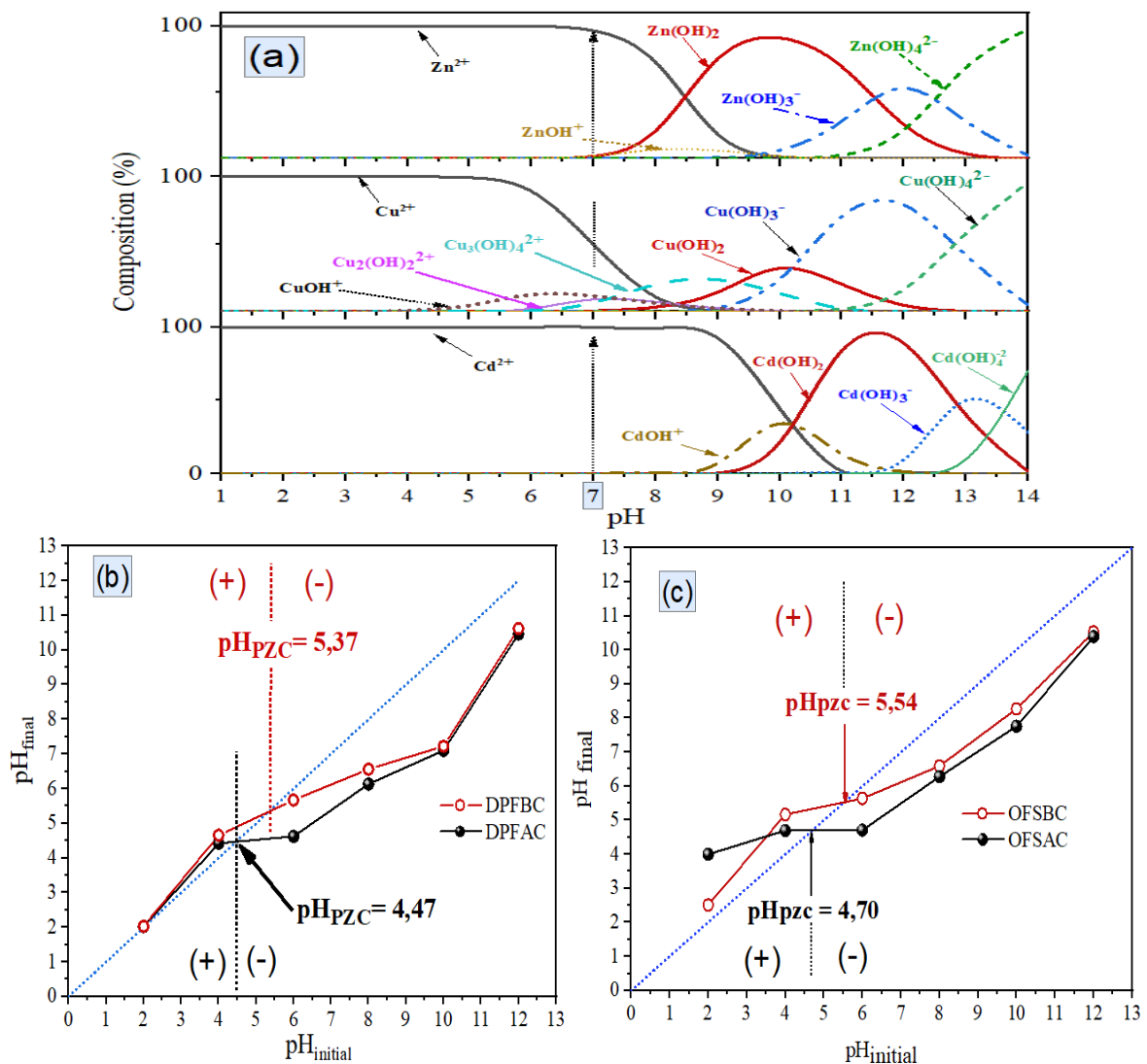


Figure III-5: (b) Les espèces existantes en solutions de cuivre (10 mg/L), cadmium (10 mg/L) et zinc (10 mg/L) en fonction du pH à 20 °C. (b) pH_{PZC} de DPFAC et DPFBC; (c) pH_{PZC} de OFSAC et OFSBC

III.4. Mécanisme d'adsorption des métaux lourds

Sur la base de recherches antérieures (Enaime et al., 2020 ; Pelalak et al., 2021 ; Soudani et al., 2022 ; Youcef et al., 2022), divers groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant sont connus pour contribuer à la coordination des ions métalliques en solution. L'analyse des spectres FTIR des échantillons d'adsorbants (Figure III-6) confirme l'hypothèse selon laquelle des liaisons métal- π peuvent se former avec des ligands aromatiques C=O ou C=C à la surface de l'adsorbant. En outre, les ions cuivre, cadmium et zinc peuvent interagir avec les groupes hydroxyles (R-OH) et carboxyles (R-COOH) alcooliques ou phénoliques, formant potentiellement des complexes.

Les caractéristiques texturales des adsorbants préparées jouent également un rôle dans le processus d'adsorption. Comme l'ont rapporté Loganathan et al. (2018) et Youcef et al. (2022), les faibles rayons ioniques hydratés des métaux facilitent le mécanisme de remplissage des pores. En outre, l'électronégativité élevée de l'ion métallique, comme indiqué par Loganathan et al. (2018), Soudani et al. (2022) et Youcef et al. (2022), favorise la formation de liaisons chimiques de surface fortes, contribuant à l'efficacité élevée de l'adsorption observée à l'équilibre. On a noté précédemment que le pH de la solution et le point zéro charge (pH_{pzc}) de l'adsorbant ont un impact significatif sur ces mécanismes. Pour éviter la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans la solution, un milieu acide (environ pH 5,5) est recommandé pour le processus de traitement. La Figure III-6 illustre les mécanismes de rétention proposés pour les ions cuivre, cadmium et zinc sur les adsorbants. Cette figure résume les mécanismes proposés par divers groupes de recherche, notamment Tan et al. (2015), Fdez-Sanromán et al. (2020), et Fei et Hu (2022).

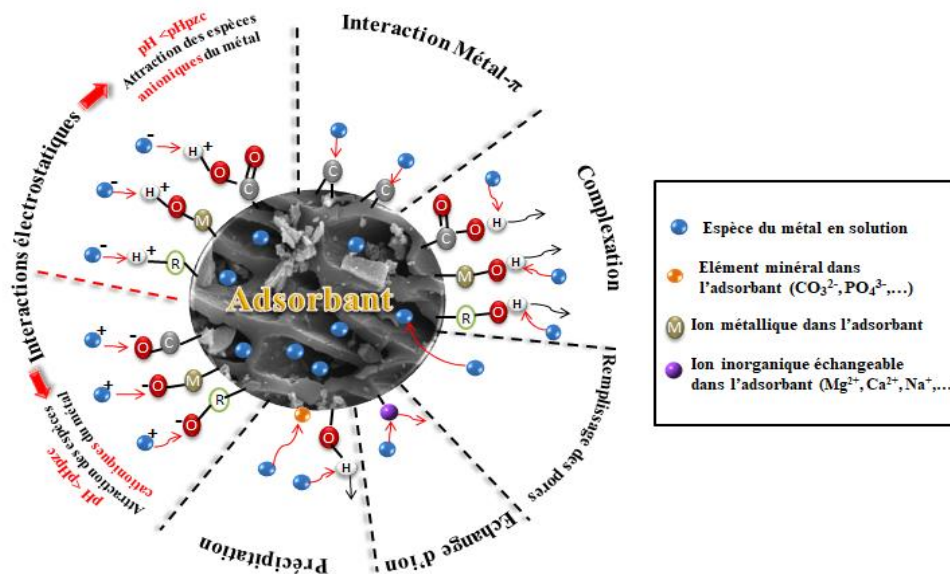


Figure III-6 : Diagramme résumant les mécanismes possibles d'adsorption des ions cuivre, cadmium et zinc sur les adsorbants préparés (L'illustration est un résumé des propositions décrites par Tan et al. (2015), Fdez-Sanromán et al. (2020) et Fei et Hu (2022)).

III.5. Effet de la dose de l'adsorbant

L'influence du dosage d'adsorbant sur l'efficacité d'adsorption et la quantité adsorbée (q_e) des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+} par les adsorbants OFSBC, OFSAC, DPFBC, et DPFAC est illustrée dans la Figure III-7. Comme observé, l'efficacité d'adsorption pour chaque ion métallique augmente progressivement avec l'augmentation du dosage d'adsorbant (1 g/L à 10 g/L), montrant une augmentation significative de cette efficacité à partir de la dose de 4 g/L. Cette observation s'aligne sur le principe établi selon lequel l'augmentation de la dose d'adsorbant conduit à une plus grande surface disponible, fournissant par conséquent plus de sites de liaison (groupes fonctionnels) pour l'adsorption des ions métalliques (Song et al., 2014; Slimani et al., 2017 ; Dai et al., 2017). Cela se traduit par une concentration plus élevée d'ions métalliques adsorbés sur la surface de l'adsorbant avec l'augmentation du dosage d'adsorbant dans la solution.

Cependant, les valeurs des capacité d'adsorption (q_e) montrent une tendance à la baisse, cette baisse devenant moins prononcée à partir d'un dosage d'adsorbant de 4 g/L. Ceci peut être attribué à la diminution progressive de la concentration d'ions métalliques adsorbés sur la surface de l'adsorbant. Ainsi, à la diminution progressive de la concentration d'ions métalliques à l'équilibre dans la solution au fur et à mesure que le dosage d'adsorbant augmente.

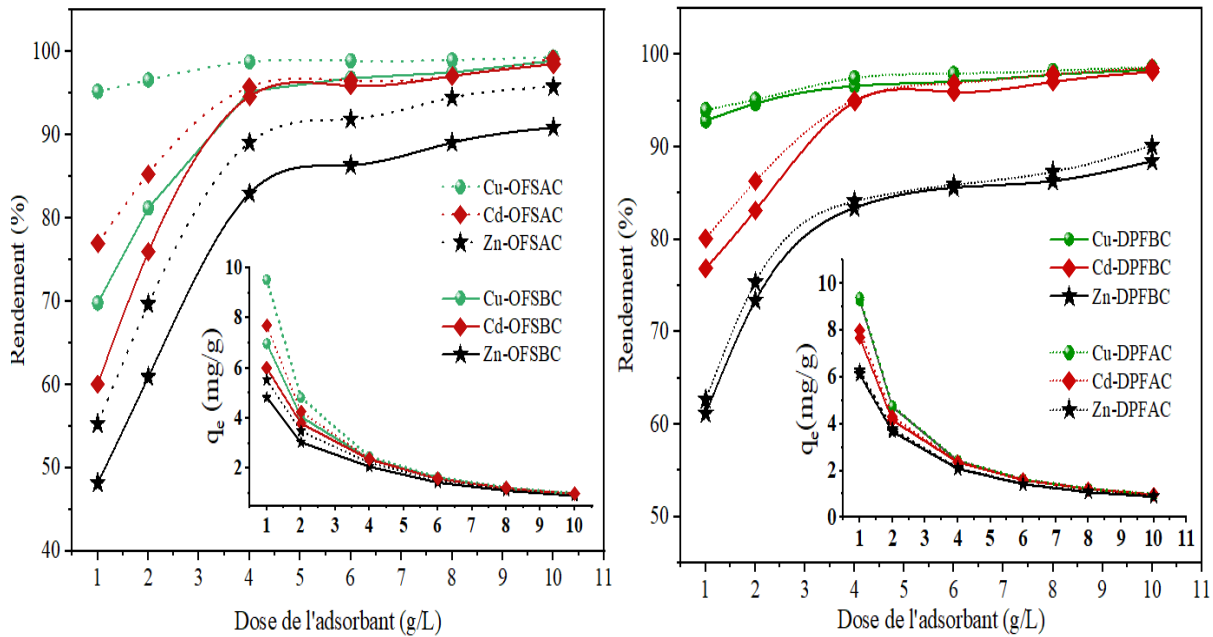


Figure III-7: Effet du dosage de l'adsorbant sur l'efficacité d'élimination du cuivre, du cadmium et du zinc sur la capacité d'adsorption en utilisant séparément OFSBC, OFSAC, DPFBC, DPFAC ($[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $pH_0 = 5,5$, Temps de contact OFSAC et DPFAC=1h, Temps de contact OFSBC = 4 h, Temps de contact DPFBC = 3 h)

III.6. Isothermes de l'adsorption

III.6.1. Isothermes d'adsorption en systèmes individuels

L'équilibre d'adsorption des ions cuivre (Cu^{2+}), cadmium (Cd^{2+}) et zinc (Zn^{2+}) sur chaque adsorbant (OFSBC, OFSAC, DPFBC, DPFAC) a été étudié en utilisant divers modèles isothermes (Cités dans le chapitre III de la partie bibliographique). Les modèles appliqués pour analyser les données d'équilibre sont : Langmuir (Langmuir, 1916), Freundlich (Freundlich, 1906), Sips (Sips, 1948) et Redlich-Peterson (Redlich-Peterson, 1959) (Figure III-8). Les paramètres correspondants après l'application de ces modèles aux résultats expérimentaux sont indiqués dans le Tableau III-2A (en Annexe).

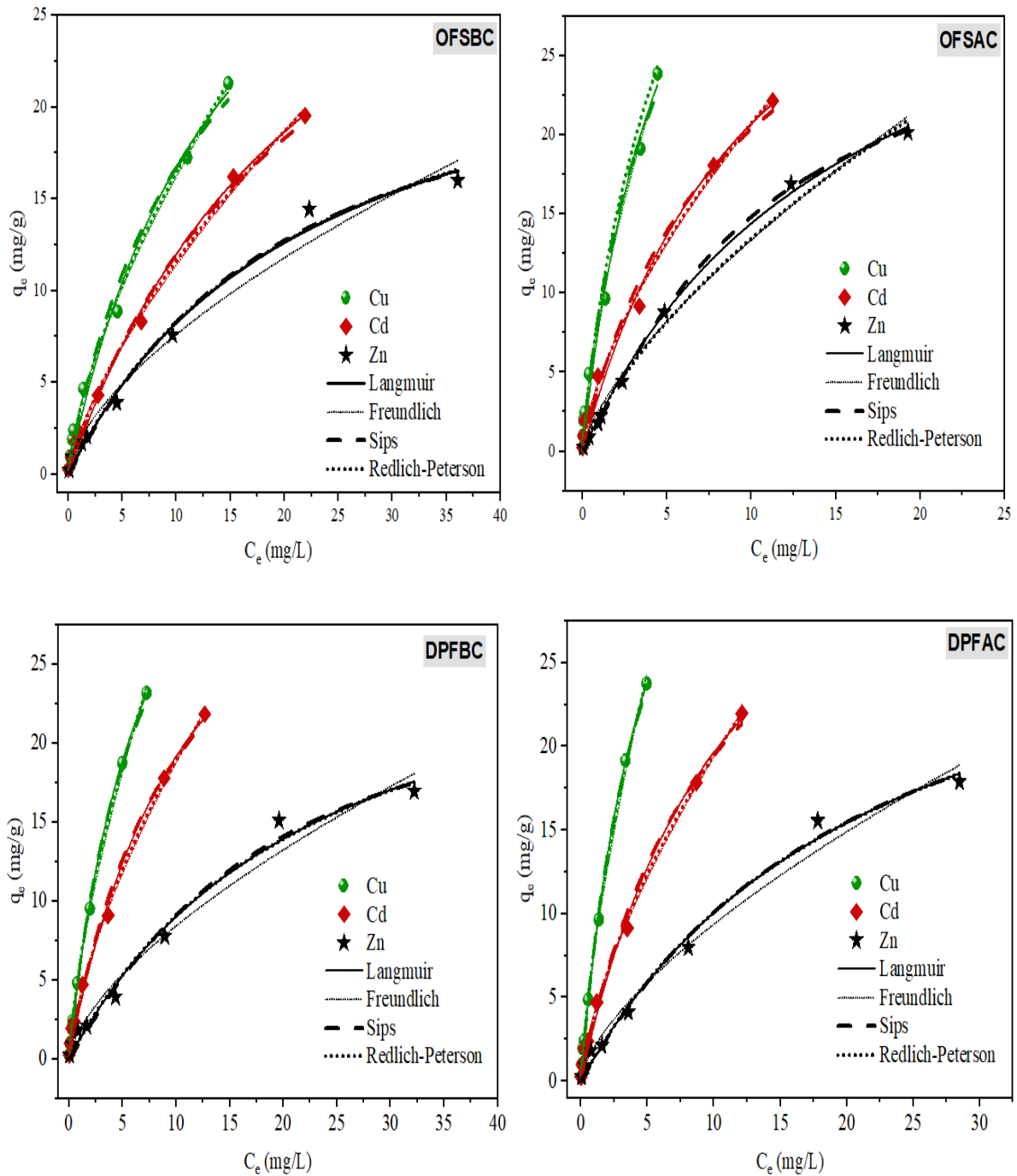


Figure III-8: Application des modèles non linéaires (Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-Peterson) aux données expérimentales (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, pH0 = 5,5; T°= 20 °C, [Cu²⁺]₀ = [Cd²⁺]₀ = [Zn²⁺]₀ = 1-100 mg/L, Temps de contact OFSAC et DPFAC=1h, Temps de contact OFSBC = 4 h, Temps de contact DPFBC = 3 h).

Selon les courbes présentées dans la [Figure III-8](#), il semble qu'il y'a un bon accord entre les modèles et les résultats expérimentaux. L'analyse statistique (coefficients de corrélation, R² (plus proche de 1) et χ^2 (plus proche de 0)) dans le [Tableau III-2A \(en Annexe\)](#) indique l'ordre d'ajustement suivant :

Freundlich > Redlich-Peterson > Sips > Langmuir.

Le calcul du paramètre sans dimension R_L permet de vérifier si l'adsorption est favorable ou non. Ce paramètre peut être calculé en introduisant la constante K_L obtenue en ajustant l'isotherme de Langmuir aux données expérimentales. R_L est calculé comme dans l'Eq. (18) :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (18)$$

Où : C_0 (mg/L) est la concentration initiale en ion métallique, K_L (L/mg) est la constante de Langmuir.

Les résultats du [Tableau III-2A \(en Annexe\)](#) montrent que pour des concentrations initiales de chaque ion métallique variant entre 1 et 100 mg/L, les valeurs calculées de R_L sont comprises entre 0 et 1, indiquant une adsorption favorable de chaque ion métallique sur chaque adsorbant testé. L'isotherme de Freundlich a également indiqué une adsorption favorable sur la base des valeurs de $1/n$ inférieures à 1, ce qui est conforme à la théorie. Selon [Freundlich \(1906\)](#), plus la valeur de la constante n est grande, plus l'affinité et l'hétérogénéité des sites adsorbants sont importantes. Les modèles de Redlich-Peterson et de Sips, qui combinent des aspects des modèles de Langmuir et de Freundlich, ont montré des valeurs R^2 satisfaisantes

Il est également clair que pour tous les adsorbants testés, les valeurs de R_L sont dans l'ordre suivant :

$$R_{LCu^{2+}} < R_{LCd^{2+}} < R_{LZn^{2+}}$$

Ce fait implique que l'adsorption est plus favorable pour Cu^{2+} que pour Cd^{2+} et Zn^{2+} .

Cette observation peut également être confirmée par les capacités maximales d'adsorption de Langmuir (Q_{max}), qui suivent le même ordre ([Figure III-9](#)). En plus, l'ordre de grandeur de Q_{max} confirme les résultats obtenus pendant les essais cinétiques d'adsorption. Il varie selon les adsorbants testés comme suit : $Q_{max} : OFSAC > DPFAC > DPFB > OFSBC$

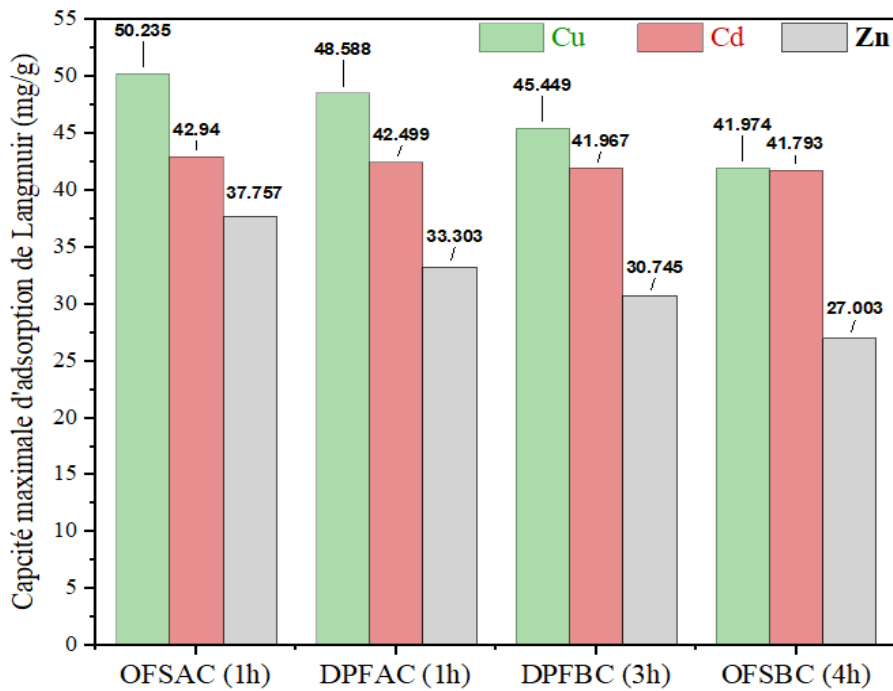


Figure III-9: Comparaison entre les capacités d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour chaque ions métallique sur chaque adsorbant préparé (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 20^\circ C$, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L).

En comparant avec les résultats obtenus par les études précédentes utilisant des déchets de chêne modifiés (Tableau III-3), Il est évident que le biochar et le charbon actif préparés dans cette étude (OFSBC et OFSAC) ont montré des valeurs élevées de capacité d'adsorption maximale de Langmuir et une surface spécifique développée ($520\text{ m}^2/\text{g}$ et $1390\text{ m}^2/\text{g}$).

D'autre part, en faisant une comparaison entre les résultats obtenus dans le cadre de nos travaux avec les adsorbants préparés à base de déchets de palmier dattier (Tableau III-4), il en résulte que le DPFAC et le DPFBC sont des adsorbants qui présentent une surface spécifique suffisamment développée. De plus, il présente une capacité d'adsorption de Langmuir satisfaisante pour la rétention des métaux lourds en solution, par rapport aux adsorbants cités dans le Tableau III-4.

Nous pouvons donc dire que les deux adsorbants préparés dans le cadre de notre étude possèdent une excellente performance pour éliminer les métaux lourds (Cu, Cd et Zn) des solutions aqueuses et qu'ils peuvent être utilisés comme adsorbants écologiques.

Tableau III-3: Comparaison de la capacité d'adsorption de Cu, Cd et Zn sur l'OFSBC sur les adsorbants préparés à base de résidus de chêne avec la capacité d'adsorption présentés dans le cadre de recherches similaires.

Adsorbant	Caractéristiques de l'adsorbant		Conditions de l'équilibre					Metal lourd	Langmuir Q_{max} (mg/g)	Réf
	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	pH	T (°C)	Te (h)	Dose de l'adsorbant (g/L)	C_0 (mg/L)			
- Sciure de chêne modifiée par HCl	n.d	n.d	4	20	4	40	0,1-100	Cu	3,22	Argun et al. (2007)
-Oak wood char (fast pyrolysis)	2,04	0,73	5	25	24	10	1-100	Cd	0,37	Mohan et al. (2007)
-Oak bark char (fast pyrolysis)	25,4	0,86	5	25	24	10	1-100	Cd	5,40	
- Ecorce de chêne magnétique char	8,8	0,81	5	25	48	10	1-100	Cd	7,40	Mohan et al. (2014)
- Charbon magnétique en bois de chêne	6,1	0,59	5	25	48	10	1-100	Cd	2,87	
- Biochar de chêne/pyrolyse à 400 °C	n.d	0,12	n.d	n.d	24	1:80 rapport solide/solution	0,1-100	Zn	0,021	Mireles et al. (2016)
- Déchets bruts de chêne	1,19	n.d	7	25	1	5	25-100	Cd	131,2	Takedastan et al. (2019)
- Déchets de chêne modifiés par NaOH	2,78	n.d	7	25	1	5	25-100	Cd	671,9	
- Cendre de bois de Chêne magnétique /Oxyde de graphène	85,8	0,395	6	25	1	1	5-70	Cd	43,66	Pelalak et al. (2021)
- Coquilles de fruits de chêne-biochar/pyrolysées à 700 °C	520	0,20	5,5	20	4	4	1-100	Cu	41,974	Présente étude
								Cd	41,793	
								Zn	27,003	
-Coquilles de fruits de chêne -Charbon actif/H ₃ PO ₄	1390	0,37	5,5	20	4	4	1-100	Cu	50,235	
								Cd	42,940	
								Zn	37,757	

S_{BET} : BET surface spécifique; V_T : volume total des pores ; T: Température; Te : temps d'équilibre; C_0 : teneur initiale de l'ion métallique; n.d: non disponible

Tableau III-4: Comparaison de la capacité d'adsorption de Cu, Cd et Zn sur l'OFSBC sur les adsorbants préparés à base de résidus de palmier dattier avec la capacité d'adsorption présentés dans le cadre de recherches similaires.

Adsorbant	S _{BET} (m ² /g)	Métal lourd	Q _{max} (mg/g)	Référence
Fibres de palmier dattier activées avec H ₃ PO ₄ (50 %)	834,79	Cu	48,59	Présente étude
		Cd	42,50	
		Zn	33,30	
Biochar de fibres du palmier dattier	470,47	Cu	45,45	Présente étude
		Cd	41,97	
		Zn	30,75	
Noyaux de dattes bruts (séchés à 80 °C pendant 2 h)	n.d	Cu	7,40	Hilal et al. (2012)
		Cd	6,02	
Noyaux de dattes activées à l'aide de H ₃ PO ₄ (85 %)	n.d	Cu	33,44	
		Cd	17,24	
Noyaux de dattes activées à l'aide de H ₃ PO ₄ (60 %)	826	Cu	31,25	Bouhamed et al. (2012)
Fibre de tronc de palmier dattier, lavée et séchée à 105°C	n.d	Cu	25,25	Amin et al., (2016)
Biochar de biomasse de résidus de palmier dattier - Température de pyrolyse de 800 °C	n.d	Cu	52,08	Amin et al (2019)
Noyaux de dattes activées à l'aide de NaOH	377,6	Cu	194,4	Aldawsari et al. (2017)
		Cd	212,1	
		Zn	111	
Fibre de palmier dattier séchée à 105°C pendant 7 h	n.d	Cu	7,69	Saravanan et al.(2022)
Fibres de palmier dattier activées avec ZnCl ₂	1603,50	Cu	25,05	Melliti et al. (2023)

S_{BET}: BET surface spécifique, Q_{max}: capacité maximale de Langmuir, n.d: non disponible.

III.6.2. Isothermes d'adsorption dans les systèmes compétitifs

L'adsorption compétitive, est un facteur clé dans les environnements complexes des eaux usées, et influence considérablement l'adsorption des métaux lourds par rapport aux systèmes à un seul métal (Park et al., 2016).

L'adsorption compétitive peu être évaluée en utilisant des systèmes compétitifs avec des minéraux synthétiques ou bien naturellement dans les eaux résiduaires est, car elles contiennent une multitude de composants susceptibles d'influencer le mécanisme d'adsorption. La présence d'un seul métal lourd est rare, plusieurs métaux sont présents, ce qui entraîne des effets interactifs dépendant de facteurs tels que le nombre de métaux, les concentrations initiales, et le type et la quantité de l'adsorbant (Ho et McKay, 1999 ; Wang et Li, 2009).

La compréhension de ces paramètres influençant l'adsorption est essentielle pour la création de systèmes efficaces de traitement des eaux résiduaires. Les modèles isothermes du système individuel ont été largement utilisés, mais ils ne parviennent souvent pas à saisir les complexités des systèmes binaires. Les interactions compétitives entre les ions métalliques pour les sites de liaison nécessitent l'utilisation d'équations isothermes modifiées qui tiennent compte de ces interactions complexes (Mahdi et al., 2019).

Dans cet objectif, et vue le nombre important des essais qui vont être réalisés on a limité l'étude de ce paramètre sur l'utilisation du biochar OFSBC.

Pour cette raison, des études des isothermes d'adsorption compétitives des ions métalliques (Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+}) ont été menées en systèmes binaires et en systèmes multi-compétitifs (ternaires).

III.6.3. Isothermes d'adsorption en systèmes binaires

Cette étude a permis d'examiner l'interaction de l'OFSBC en présence des diverses combinaisons de Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} au sein de l'eau synthétique. En vue de modéliser l'adsorption compétitive dans ces systèmes binaires (Cu-Cd, Cu-Zn, Cd-Cu, Cd-Zn, Zn-Cu et Zn-Cd), des modèles isothermes tels que Langmuir étendu, Freundlich étendu, Redlich-Peterson modifié et Sips étendu ont été utilisés (Figure III-10). Les équations de ces modèles ont été exposées dans le chapitre III de la partie bibliographique.

Selon les résultats présentés dans le Tableau III-5 et le Tableau III-6, on peut considérer que les modèles isothermes suggèrent une interaction antagoniste entre Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur la surface de l'OFSBC. Le modèle de Freundlich étendu a fourni la description la

plus adéquate, suivi par le modèle de Redlich-Peterson modifié, le modèle de Sips étendu et enfin le modèle de Langmuir étendu. On peut remarquer également que la capacité d'adsorption maximale (Q_{\max}) pour chaque ion métallique diminue en présence d'un autre ion métallique par rapport aux systèmes à un seul élément, ce qui confirme la concurrence entre les ions métalliques pour les sites de fixation sur le matériau adsorbant. Le modèle de Langmuir étendu a prédit les capacités maximales (Q_{\max} (mg/g)) pour Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} lorsque les modèles de Langmuir et de Sips étendu ont été raccordés aux points expérimentaux de la même manière que dans le cas du modèle de Langmuir :

- Cu (41,97) > Cu-Zn (41,72) > Cu-Cd (39,70) (mg/g)
- Cd (41,79) > Cd-Zn (40,92) > Cd-Cu (38,95) (mg/g)
- Zn (27,00) > Zn-Cd (24,61) > Zn-Cu (24,51) (mg/g)

Par ailleurs, les résultats suggèrent un ordre de sélectivité dans cette compétition. La présence de Cd^{2+} avait une influence plus forte sur l'adsorption de Zn^{2+} que sur celle de Cu^{2+} . Parallèlement, Cu^{2+} a influé de manière plus significative sur l'adsorption de Zn^{2+} que sur celle de Cd^{2+} . Finalement, Cu^{2+} a influencé davantage l'adsorption de Zn^{2+} et Cd^{2+} par rapport aux deux autres paires de métaux.

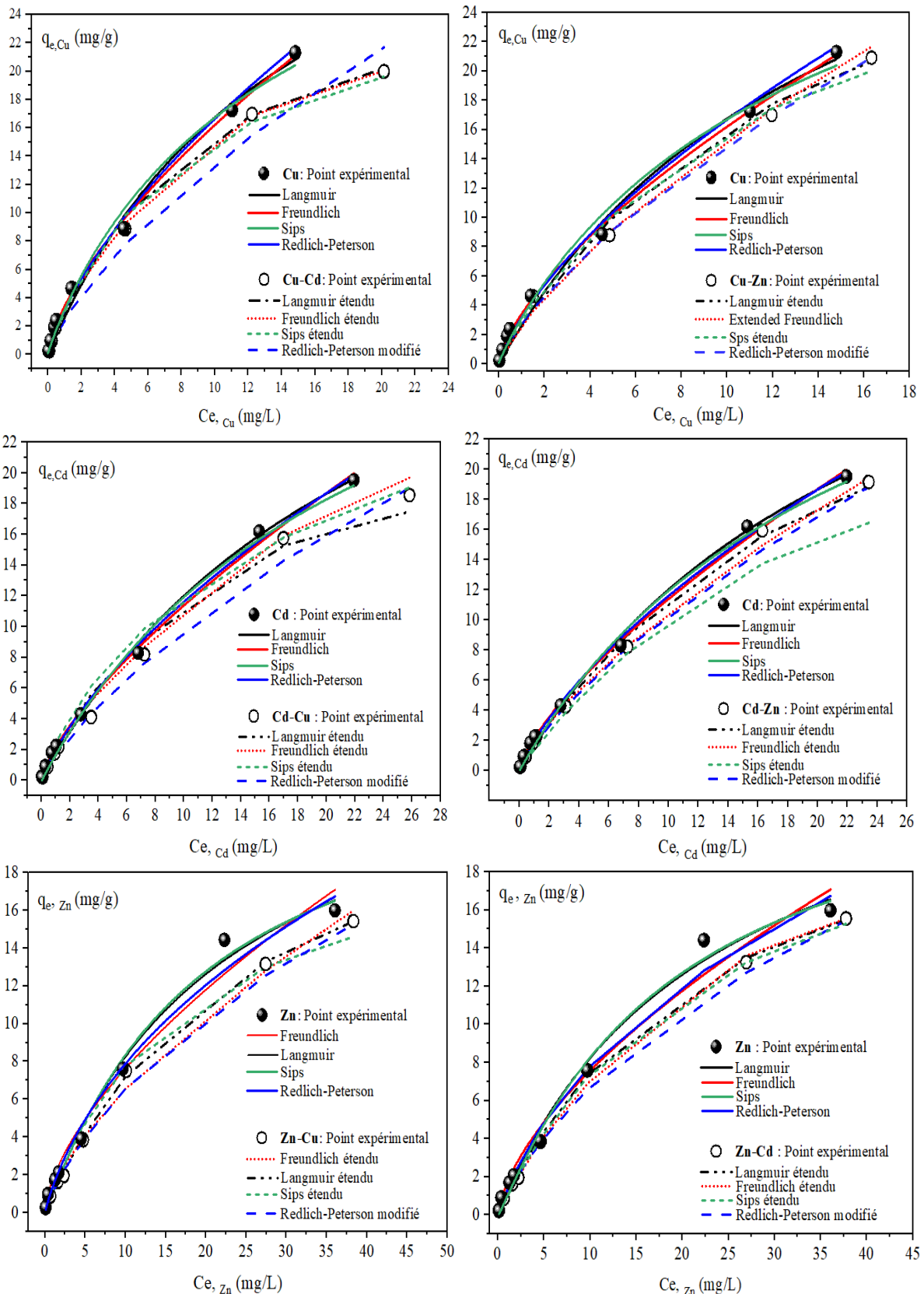


Figure III-10: Ajustement de modèles d'isothermes non linéaires aux données expérimentales dans des systèmes individuels et binaires (Dose de OFSBC = 4 g/L, temps de contact =4 h, $\text{pH}_0 = 5.5$; $T^\circ = 20^\circ\text{C}$). Dans les systèmes individuels : $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Cd}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L. Dans les systèmes binaires: Cu-Cd, Cu-Zn, Cd-Cu, Cd-Zn, Zn-Cu, et Zn-Cd, pour chaque ion métallique (de 1 mg/L à 100 mg/L), la teneur initiale de l'autre ion métallique était de 10 mg/L.

Tableau III-5: Paramètres estimés des modèles non linéaires de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich dans des systèmes individuels et binaires (à 20 °C)

Métal	Langmuir : $q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$, $R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L}$					Langmuir étendu: $q_{e,i} = \frac{Q_{max, i} K_{L, i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N (K_{L, j} C_{e,j})}$				
	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	χ^2	Q_{max} (mg/g)	K_{L1} (L/mg)	K_{L2} (L/mg)	R^2	χ^2
Cu	41,974	0,066	0,94-0,01	0,989	0,822					
Cu-Cd						39,703	1,975	18,713	0,997	0,360
Cu-Zn						41,716	1,466	8,786	0,990	0,884
Cd	41,793	0,046	0,96-0,20	0,996	0,269					
Cd-Cu						38,947	0,273	7,729	0,987	0,881
Cd-Zn						40,912	1,334	13,993	0,997	0,254
Zn	27,003	0,044	0,96-0,19	0,981	0,400					
Zn-Cu						24,508	0,049	0,541	0,993	0,290
Zn-Cd						24,611	0,046	0,137	0,997	0,152
	Freundlich : $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$					Freundlich étendu : $q_{e,1} = \frac{K_{F,1} C_{e,1}^{\frac{1}{n1}}}{C_{e,1}^{n1} + K_{F,12} C_{e,2}^{n12}}$				
	K_F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n	R^2	χ^2		$K_{F,12}$ (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n11	n12	R^2	χ^2
Cu	3,433	1,401	0,998	0,124						
Cu-Cd						0,006	0,490	7,703	0,999	0,111
Cu-Zn						0,251	0,750	0,345	0,991	0,752
Cd	2,203	1,484	0,997	0,159						
Cd-Cu						3,895	1,007	7,355	0,992	0,573
Cd-Zn						0,059	0,181	0,901	0,997	0,231
Zn	1,778	1,584	0,991	0,877						
Zn-Cu						0,339	0,303	0,005	0,999	0,128
Zn-Cd						1,035	2,418	11,102	0,999	0,150

Tableau III-6 : Paramètres estimés des modèles hybrides non linéaires des isothermes de Freundlich et de Langmuir dans des systèmes individuels et binaires (à 20 °C).

Métal	Redlich-Peterson : $q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^\beta}$					Redlich-Peterson modifié: $q_{e,i} = \frac{K_{RP,i} \left(\frac{C_{e,i}}{\eta_{RP,i}}\right)}{1 + \sum_{j=1}^N a_{RP,j} \left(\frac{C_{e,j}}{\eta_{RP,j}}\right)^{\beta_j}}$			
	K_{RP} (L/g)	a_{RP} (mg/L) ^β	β	R^2	χ^2	$\eta_{RP,1}$	$\eta_{RP,2}$	R^2	χ^2
Cu	6,779	1,143	0,429	0,995	0,444				
Cu-Cd						1,301	51,987	0,998	0,468
Cu-Zn						1,110	9,129	0,995	0,344
Cd	3,201	0,598	0,467	0,997	0,208				
Cd-Cu						1,006	4,549	0,991	0,519
Cd-Zn						1,079	6,684	0,995	0,333
Zn	1,845	0,312	0,618	0,996	0,350				
Zn-Cu						1,140	20,123	0,995	0,216
Zn-Cd						1,150	15,328	0,994	0,227

Métal	Sips : $q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}}$					Sips étendu : $q_{e,i} = \frac{q_{s,i} K_{s,i} C_{e,i}^{1/n_{s,i}}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{s,j} C_{e,j}^{1/n_{s,j}}}$						
	q_s (mg/g)	K_s (L/mg)	n_s	R^2	χ^2	$q_{s,i}$ (mg/g)	$K_{s,1}$ (L/mg)	$K_{s,2}$ (L/mg)	$n_{s,1}$	$n_{s,2}$	R^2	χ^2
Cu	41,255	0,081	1,084	0,990	0,857							
Cu-Cd						28,505	0,391	2,318	1,023	81,143	0,995	0,694
Cu-Zn						40,773	0,601	1,668	1,034	0,606	0,991	1,338
Cd	40,183	0,044	1,020	0,995	0,344							
Cd-Cu						28,1849	0,309	3,464	1,220	6,496	0,977	2,722
Cd-Zn						33,478	0,477	2,023	0,919	0,669	0,963	4,512
Zn	24,834	0,043	0,936	0,991	0,470							
Zn-Cu						21,094	0,292	4,239	0,998	123,758	0,993	0,534
Zn-Cd						24,460	0,206	3,877	0,980	111,85	0,999	0,121

III.6.3.1. Système multi-compétitif (ternaires)

On a examiné l'équilibre d'adsorption des ions Cu²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ en système ternaires sur l'OFSBC (4 g/L) afin de déterminer comment la présence de deux ions métalliques affecte la sorption de l'autre ion d'entre eux à des concentrations équimolaires (1 à 100 mg/L). L'équilibre a été analysé par la comparaison entre l'application de l'isotherme de Langmuir en systèmes individuel et de l'isotherme étendue de Langmuir en systèmes multi-compétitifs (Figure III-11).

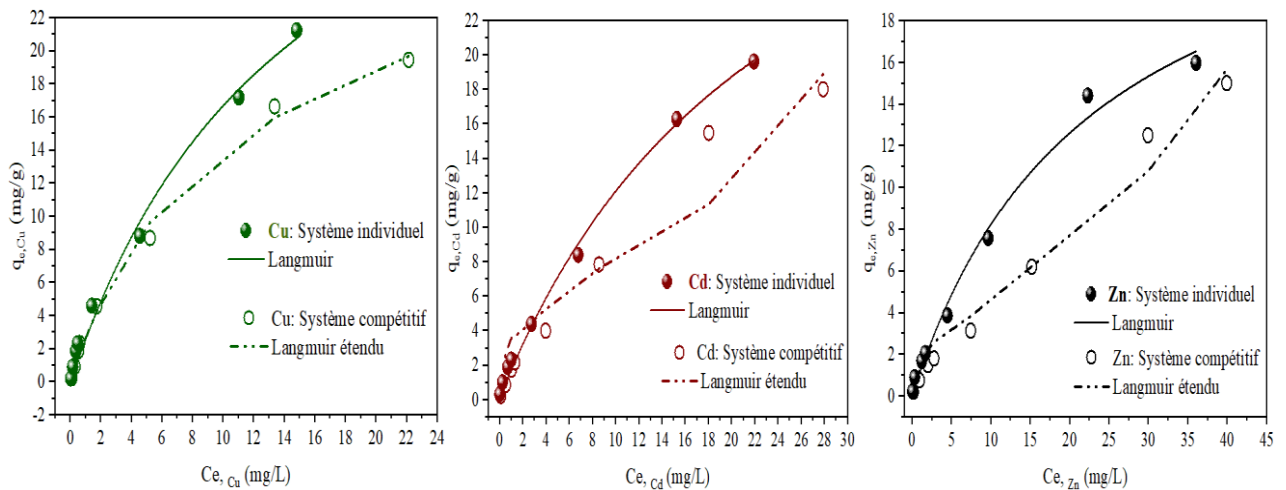


Figure III-11: Ajustement des modèle non linéaires de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme étendue de Langmuir aux points expérimentaux pour chaque ion métallique dans les systèmes individuels et ternaires sur l'OFSBC (Dose de OFSBC = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 4 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 20$ °C).

Selon les courbes présentées dans la Figure III-11, il en ressort que le modèle étendu de Langmuir s'adapte efficacement aux données de sorption ternaire (Cu-Cd-Zn) à l'équilibre, ce qui indique une représentation adéquate de l'équilibre d'adsorption pour Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} . L'élimination des ions Cu^{2+} a été plus efficace que celle des ions Cd^{2+} ou Zn^{2+} en présence de quantités comparables de l'un ou l'autre de ces ions. Sur la base des valeurs de Q_{max} obtenus (Tableau III-7), l'adsorbant testé a montré la plus forte affinité pour les ions Cu^{2+} ($Q_{max} = 38,32$ mg/g) et moins faible pour les ions Cd^{2+} ($Q_{max} = 21,11$ mg/g), et l'effet inhibiteur le plus important a été observé pour l'action combinée de Cu^{2+} et de Cd^{2+} sur l'adsorption de Zn^{2+} avec $Q_{max} = 12,96$ mg/g. L'efficacité de l'adsorption a été comme suit:

$$Q_{max} : Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$$

Le même ordre a été obtenu en systèmes individuels et en systèmes binaires (Figure III-12). Il est évident que les trois ions partagent partiellement les sites de liaison à la surface de l'OFSBC.

Cette observation est conforme à la prévision que l'effet inhibiteur de l'adsorption entre les métaux soit plus remarquable dans le système ternaire que dans le système binaire. Les résultats de la sorption binaire et ternaire peuvent être attribués aux propriétés physicochimiques des ions. Zn^{2+} et Cd^{2+} partagent, la même charge et une électronégativité très similaire. Ces propriétés similaires impliquent que les deux ions sont en concurrence avec les ions Cu^{2+} pour les sites actifs du biochar OFSBC.

Tableau III-7 : Paramètres estimés du modèle non linéaire non linéaire de l'isotherme de Langmuir et de l'isotherme étendue de Langmuir dans les systèmes individuels et multi-compétitifs (Dose de OFSBC = 4 g/L, [Cu²⁺]₀ = [Cd²⁺]₀ = [Zn²⁺]₀=1-100 mg/L, temps de contact = 4 h, pH₀ = 5,5; T°= 20 °C).

Metal	Langmuir : $q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$, $R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L}$					Langmuir étendu: $q_{e,i} = \frac{Q_{max, i} K_{L, i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N (K_{L, j} C_{e,j})}$					
	Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	R ²	χ ²	Q _{max} (mg/g)	K _{L1} (L/mg)	K _{L2} (L/mg)	K _{L3} (L/mg)	R ²	χ ²
Cu	41,974	0,066	0,94-0,01	0,989	0,822						
Cu-Cd-Zn						38,322	0,082	0,002	0,017	0,998	0,502
Cd	41,793	0,046	0,96-0,20	0,996	0,269						
Cd-Cu-Zn						21,113	0,380	0,816	1,461	0,849	7,200
Zn	27,003	0,044	0,96-0,19	0,981	0,400						
Zn-Cu-Cd						12,961	0,122	0,987	0,717	0,959	1,303

En outre, la comparaison des résultats présentées dans la Figure III-11 a révélé que les capacités maximales d'adsorption de Cu²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ dans les systèmes ternaires étaient inférieures à ceux observés pour chaque ion individuel (Cu, Cd, Zn) et dans les systèmes binaires. Cependant, la capacité d'adsorption globale pour les trois ions a été réduite d'environ 50 % par rapport à leurs capacités d'adsorption individuelles.

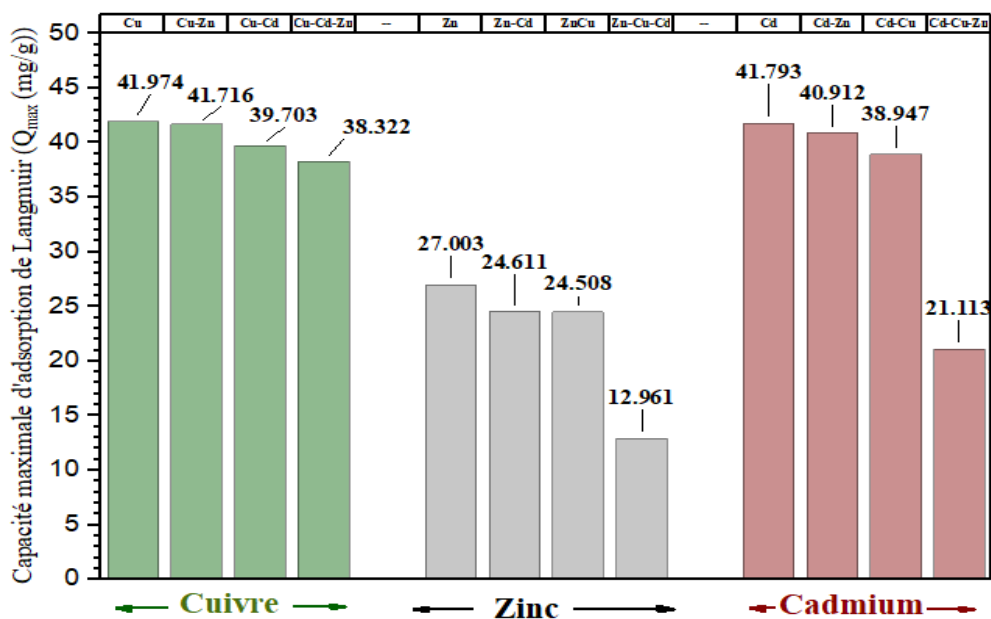


Figure III-12: Comparaison entre les capacités maximales d'adsorption de l'isotherme de Langmuir obtenues dans les systèmes individuelles, binaire et ternaires (Dose de OFSBC = 4 g/L, temps de contact = 4 h, pH₀ = 5,5; T°= 20 °C).

III.7. L'étude thermodynamique

L'étude de la thermodynamique joue un rôle crucial dans la prédiction des mécanismes d'adsorption (Tran et al., 2016). Les paramètres thermodynamiques clés, y compris l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°), le changement d'enthalpie standard (ΔH°) et le changement d'entropie (ΔS°), peuvent être calculés à l'aide des équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln(K_C) \quad (10)$$

où R est la constante universelle des gaz (8,314 J/ (mol K)), T est la température absolue (Kelvin), et K_C est la constante d'équilibre (sans dimension).

La constante d'équilibre (K_C) a été calculée à partir de la constante de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (K_L) à l'aide de l'équation suivante :

$$K_C = 10^6 K_L \quad (13)$$

La relation entre ΔG° , ΔH° et ΔS° est décrite par l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

ΔG° (J/mol) peut être calculé à l'aide de l'équation 4. En traçant $\ln(K_C)$ en fonction de $1/T$ (Figures III-1A, III-2A, III-3A et III-4A (en Annexe)), la pente de l'ajustement linéaire fournit la valeur de ΔH° (J/mol), et l'ordonnée à l'origine correspond à ΔS° (J/K mol).

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques, la première étape a consisté à établir la constante de l'isotherme de Langmuir (K_L) pour l'adsorption de Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur OFSBC, OFSAC, DPFBC et DPFAC à différentes températures. Il s'agissait de traiter des solutions contenant des concentrations d'ions métalliques allant de 1 mg/L à 100 mg/L avec 4 g/L d'adsorbant à 20, 30, 40 et 50 °C pendant les temps d'équilibre prédéterminés (obtenus à partir des tests cinétiques). Les résultats correspondants sont présentés par les Figures III-1A, III-2A, III-3A et III-4A (en Annexe). On a remarqué que les valeurs K_L et Q_{\max} obtenues à l'aide du modèle de Langmuir pour Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} ont augmenté avec l'augmentation de la température. Ceci suggère qu'une température plus élevée favorise l'adsorption de chaque ion métallique en augmentant sa mobilité vers la surface disponible de l'adsorbant. Des observations similaires (Tableau III-8) ont été rapportées par des études similaires (Song et al., 2013 ; Venkata Ramana et Min, 2015 ; Zhou et al., 2018 ; Takdastan et al., 2019).

Tableau III-8: Comparaison des capacités maximales d'adsorption de Langmuir obtenues à différentes températures pour le cuivre, le cadmium et le zinc sur des adsorbants à base de résidus agricoles. Cas de la présente étude et de la recherche similaire.

Résidu agricole utilisé pour la préparation de l'adsorbant	Ion	Langmuir Q_{max} (mg/g)				Référence
		15 °C	25 °C	35 °C		
<i>Tifa Latifolia L</i>	Cu ²⁺	32,258	34,483	35,714	Song et al., 2014	
	Zn ²⁺	26,316	28,571	31,250		
Fibre du palmier		25 °C	35 °C	45 °C	Zhou et al., 2018	
	Cu ²⁺	132,1	145,2	155,9		
	Cd ²⁺	79,9	81,6	84,7		
Coques de pois d'Angole (PPH)		20 °C	30 °C	40 °C	Venkata Ramana and Min, 2015	
	Cu ²⁺	17,85	19,63	20,83		
	Cd ²⁺	16,87	17,25	19,81		
Coquilles des fruits de chaîne (OFSAC)		20 °C	30 °C	40 °C	Présente étude	
	Cu ²⁺	50,24	51,91	52,12		
	Cd ²⁺	42,94	43,64	46,55		
	Zn ²⁺	37,76	38,10	41,69		
Coquilles des fruits de chaîne (OFSBC)		20 °C	30 °C	40 °C	Présente étude	
	Cu ²⁺	41,97	42,61	44,01		
	Cd ²⁺	41,79	42,36	43,69		
	Zn ²⁺	27,00	29,01	30,26		
Fibres du palmier dattier (DPFAC)		20 °C	30 °C	40 °C	Présente étude	
	Cu ²⁺	48,59	49,88	51,26		
	Cd ²⁺	42,50	43,44	44,76		
	Zn ²⁺	33,30	34,15	35,28		
Fibres du palmier dattier (DPFBC)		20 °C	30 °C	40 °C	Présente étude	
	Cu ²⁺	45,45	46,82	47,20		
	Cd ²⁺	41,97	42,81	43,75		
	Zn ²⁺	30,75	31,59	32,16		

Les données présentées dans le [Tableau III-3A \(en Annexe\)](#) révèlent que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) pour les ions Cu²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ devient de plus en plus négative avec l'augmentation de la température. Cela indique un processus d'adsorption plus favorable et spontané à des températures plus élevées ([Cantu et al., 2014](#) ; [Tran et al., 2016](#)). [Humelnicu et al. \(2015\)](#) attribuent cette tendance à une diminution de l'épaisseur de la couche limite, conduisant à un meilleur transfert de masse. Cela se traduit par conséquent par une augmentation du taux de diffusion des ions métalliques adsorbés le long de la couche externe et à l'intérieur des pores de l'adsorbant. Les valeurs positives du changement d'enthalpie (ΔH°) pour les trois ions métalliques suggèrent que le processus d'adsorption n'est pas uniquement guidé par la physisorption, mais pourrait impliquer des mécanismes supplémentaires tels que l'échange d'ions ou la chimisorption ([Cantu et al., 2014](#)). Les

changements d'entropie positifs (ΔS°) indiquent une augmentation du caractère aléatoire à l'interface entre l'adsorbant et le contaminant (Aslani et al., 2021). Ce phénomène est attribué à la désorption des molécules d'eau solvatant auparavant à la fois les ions métalliques hydratés et la surface de l'adsorbant (Tran et al., 2016 ; Futralan et al., 2019). En outre, les valeurs élevées d'entropie observées suggèrent que l'échange d'ions pourrait jouer un rôle, parallèlement à la physisorption, dans la liaison de chaque ion métallique à la surface de l'adsorbant (Futralan et al., 2019). Des résultats thermodynamiques comparables ont été rapportés pour l'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur divers matériaux carbonés poreux en solution. Une sélection de résultats de ces études est résumée dans le [Tableau III-9](#).

Tableau III-9: Comparaison entre les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur différents adsorbants dérivés de résidus agricoles. Cas des recherches similaires à la présente étude.

Résidu agricole utilisé pour la préparation de l'adsorbant	Ion	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol,K)	Référence
Sciure de chêne modifiée avec HCl	Cu^{2+}	20 °C	30 °C	40 °C	4,331	24	Argun et al. (2007)
		-2,840	-3,064	-3,330			
Biochar modifié de Fibre du palmier	Cd^{2+}	25 °C	35 °C	45 °C	19,9	68,9	Zhou et al. (2018)
		-0,61	-1,38	-1,98			
		Cu^{2+}	-2,53	-3,19			
Charbon actif des déchets de plantes de Leucaena	Cu^{2+}	25 °C	45 °C	65 °C	29,41	137,28	Abdel-Galil et al. (2015)
		-11,50	-14,30	-16,97			
Coquille de noix	Cu^{2+}	20 °C	30 °C	40 °C	5,546	26,31	Najam and Andrabi (2016)
		-2,178	-2,400	-2,707			
		Zn^{2+}	-0,069	-0,220			
Coquilles des fruits de chaîne (OFSAC)	Cu^{2+}	20 °C	30 °C	40 °C	27,719	195,812	Présente étude
		-29,636	-31,571	-33,721			
		Zn^{2+}	-26,882	-28,410			
	Cd^{2+}	-27,870	-30,140	-31,686	27,665	189,959	
Fibres du palmier dattier (DPFBC)	Cu^{2+}	20 °C	30 °C	40 °C	27,656	189,792	Présente étude
		-27,896	-30,124	-31,373			
		Zn^{2+}	-25,875	-27,102			
	Cd^{2+}	-27,622	-29,103	-30,837	20,167	162,913	

III.8. Régénération et réutilisation

La compétitivité économique d'un adsorbant à l'échelle industrielle nécessite qu'il présente une grande capacité de réutilisation et qu'il conserve un haut niveau d'efficacité après de multiples cycles de régénération. L'efficacité de la désorption des métaux lourds retenus par les adsorbants à l'aide de l'acide nitrique (HNO_3) a été prouvée par de nombreuses études telle que celle de [Humelnicu et al. \(2015\)](#), [Bulgariu et Bulgariu \(2018\)](#), et [Chen et al. \(2022\)](#). En se basant sur les résultats de ces travaux nous avons opté pour le test des essais de désorption par utilisation d'une solution de HNO_3 (0,1 M).

Comme observé dans la [Figure III-13](#) et la [Figure III-14](#), l'efficacité de désorption de tous les ions métalliques pour les deux adsorbants testés (OFSBC et OFSAC) présente une légère baisse du premier cycle au cinquième cycle 5.

Les résultats du processus de régénération à l'aide de HNO_3 suggèrent un impact minimal sur l'intégrité structurelle des adsorbants. De toute évidence, les tests de désorption ([Figure III-13](#) et [Figure III-14](#)) révèlent une récupération élevée des ions métalliques sur cinq cycles, avec des pourcentages de désorption allant de 81,29 % à 99,59 % pour tous les biochars et les charbons actifs. Ces résultats soulignent le potentiel d'utilisation de ces adsorbants dans des cycles multiples d'adsorption-désorption, malgré une diminution notable de l'efficacité d'adsorption observée entre le cycle 1 et le cycle 5 :

- **OFSAC and OFSBC, respectivement** : Cuivre : 11,10% et 20,09 %, Cadmium : 10,99 % et 23,92 %, Zinc : 19,79 % et 16,07 %.
- **DPFAC and DPFBC, respectivement** : Cuivre : 11,29 % et 18,67 %, Cadmium : 11,34 % et 22,12 %, Zinc : 16,58 % et 16,40 %

Selon les résultats obtenus ([Figure III-13](#) et [Figure III-14](#)), on peut remarquer également que la diminution du rendement d'adsorption était plus prononcée pour Zn^{2+} et Cd^{2+} que pour Cu^{2+} . Cette observation peut être attribuée aux différences de caractéristiques de chaque ion métallique et à la structure de chaque adsorbant testé.

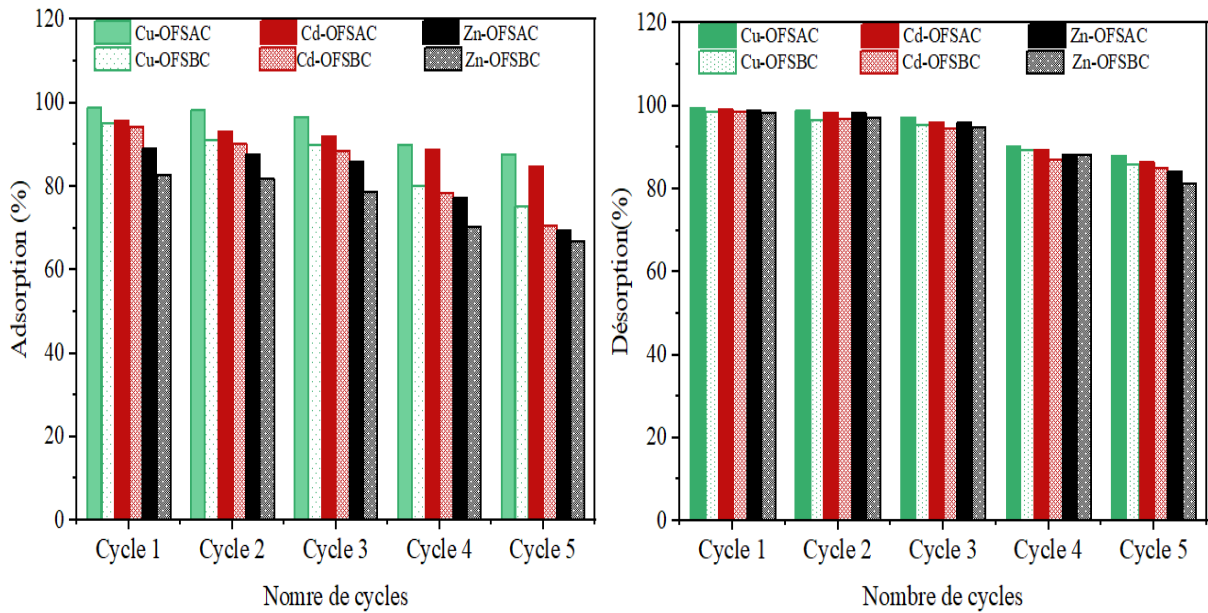


Figure III-13: Efficacité des tests d'adsorption et de désorption pour le cuivre, le cadmium et le zinc sur OFSBC et OFSAC (Adsorption : [ion métallique]₀ = 10 mg/L ; [adsorbant]₀ = 4g/L, temps de contact = 4h pour OFSBC, temps de contact= 1h pour OFSAC. Désorption -utilisation de la solution de HNO₃: temps de contact = 3 h).

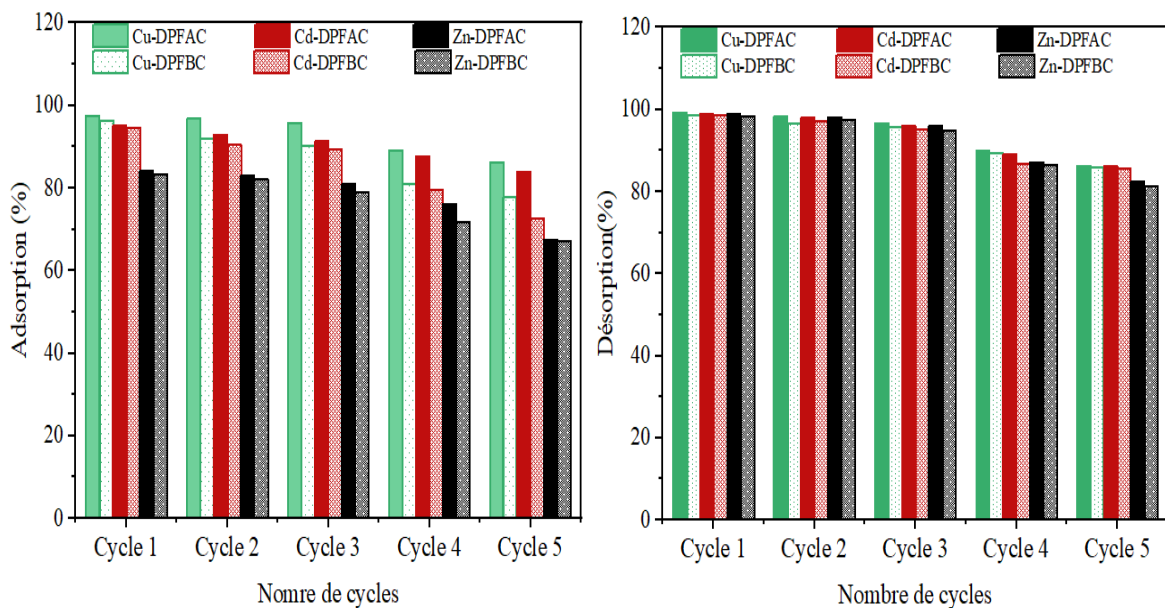


Figure III-14: Efficacité des tests d'adsorption et de désorption pour le cuivre, le cadmium et le zinc sur DPFBC et DPFAC (Adsorption : [ion métallique]₀ = 10 mg/L ; [adsorbant]₀ = 4g/L, temps de contact = 3h pour DPFBC, temps de contact = 1 h pour DPFAC. Désorption -utilisation de la solution de HNO₃: temps de contact = 3 h).

III.9. Conclusion

Les résultats des essais présentés dans cette partie de la thèse ont permis de démontrer le potentiel d'abondants à base de fibres de palmier dattier et des coquilles de fruits de chêne pour la rétention des ions Cu²⁺, du Zn²⁺ et du Cd²⁺ en solutions synthétiques d'eau distillée.

En systèmes individuelles, les études cinétiques ont révélé que tous les adsorbants atteignaient une efficacité maximale dans la rétention de chaque ion métallique.

Les résultats des tests d'adsorption ont montré que l'efficacité du processus d'adsorption pour les ions métalliques suit l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Et l'efficacité des adsorbants suit l'ordre OFSAC >DPFAC >DPFBC >OFSBC. Les études cinétiques ont montré que l'état d'équilibre était atteint en 4 h pour OFSBC, 3 h pour DPFBC et à un temps plus court étant 1 h pour les deux charbons actifs (OFSAC et DPFAC). Deux à trois étapes de diffusion intra-particulaire sont impliquées dans la cinétique d'adsorption de des ions métalliques.

Le pH de la solution a une influence considérable sur l'efficacité de l'élimination de chaque ion métallique du fait qu'il influe sur la charge de surface de l'adsorbant et sur les espèces présentes des ions métalliques en solution. L'augmentation du dosage de l'adsorbant de 1 à 10 g/L a permis d'améliorer l'efficacité du traitement.

Les données isothermes sont bien ajustées par le modèle de Freundlich que celui de Redlich-Peterson, Sips et Langmuir. Ce qui indique que l'adsorption de tous les ions métalliques se produit d'un manière hétérogène à la surface des particules adsorbantes. Dans les systèmes binaires (par utilisation de OFSBC), le modèle de Freundlich étendu, le modèle étendu de Langmuir, l'isotherme de Redlich-Peterson modifié et le modèle de Sips étendu ont décrit adéquatement les points expérimentaux à l'équilibre. L'application du modèle étendu de Langmuir en système ternaires a confirmé que les capacités maximales d'adsorption de Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} dans les systèmes ternaires étaient inférieurs à ceux observés pour chaque ion individuel (Cu, Cd, Zn) et dans les systèmes binaires.

L'analyse thermodynamique a montré que le processus d'adsorption était spontané ($\Delta G^\circ < 0$) et endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). Il a également été confirmé que l'adsorption de ces ions à la surface de l'adsorbant testé n'est pas exclusivement due à la physisorption, elle peut être complétée par l'échange d'ions ou la chimisorption.

Les essais adsorption-désorption en utilisant les adsorbants OFSBC et DPFBC ont été testée sur 5 cycles, et les résultats obtenus ont montré une légère diminution de la capacité de rétention du cycle 1 au cycle 5, pour tous les ions métalliques. Ces résultats suggèrent également que si on fait le choix d'un adsorbant plus économique de point de vue préparation et qui permet d'aboutir à une efficacité d'adsorption satisfaisante des ions métalliques on aurait choisis de produire et d'utiliser le biochar (DPFBC ou OFSBC).

CHAPITRE

***Application pour
l'élimination des métaux
lourds dans un lixiviat de
décharge publique***

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, l'adsorption des métaux lourds (cuivre, cadmium et zinc) dans le lixiviat de décharge stabilisée sur le biochar de coquilles de fruits de chêne (OFSBC) et le biochar de fibres de palmier dattier (DPFBC) a été étudiée à travers une série de tests à l'échelle du laboratoire. Le choix des deux adsorbants a été fait sur la base des résultats obtenus en solutions synthétiques en systèmes individuels. Il est évident que les deux biochars ont permis d'aboutir à des résultats comparables aux charbons actifs préparés. Il nous a semblé qu'il sera plus économique de choisir de tester les deux biochars pour un cas réel d'une solution polluée par les métaux lourds étant un lixiviat de décharges publiques. Les effets du temps de contact, du dosage de biochar et de la température du lixiviat sur le taux d'élimination des métaux lourds ont été évalués. Le taux de réduction de la DCO, de la DBO₅, du NH₃-N et du P a également été suivi (Figure IV-1) afin d'étudier l'efficacité des deux biochars préparés (OFSBC et DPFBC) pour minimiser les paramètres de pollution du lixiviat et d'atteindre les exigences de rejet des normes algériennes.

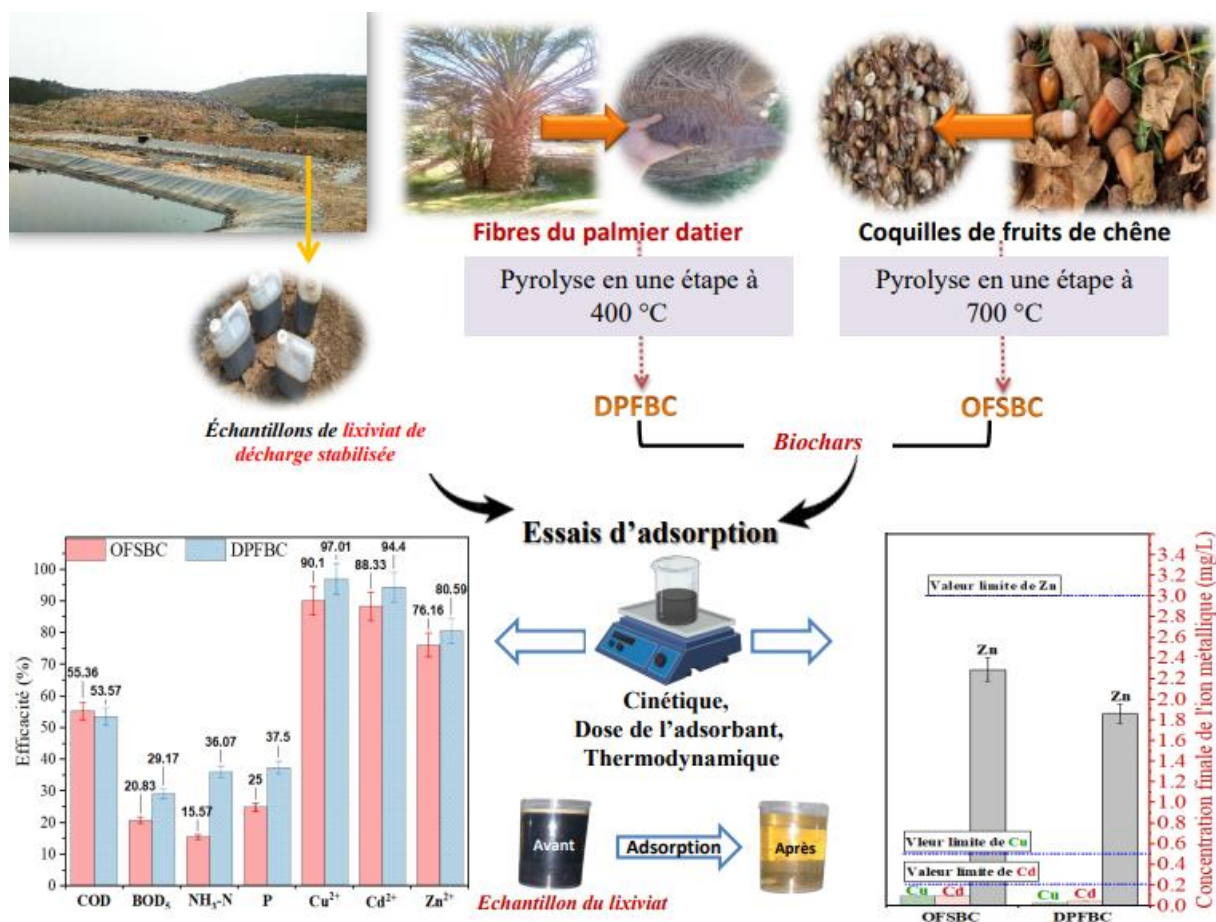


Figure IV-1 : Résumé des essais concernant l'application pour l'élimination des métaux lourds dans un lixiviat de décharge stabilisé

IV.2. Définition du lixiviat de décharge publique

Le lixiviat de décharge est un mélange complexe et imprévisible de contaminants dissous, résulte de l'interaction entre l'eau de pluie et les déchets en décomposition dans les décharges (Foo et Hameed, 2009 ; Papastavrou et al., 2009 ; Morawe et al., 1995). Les lixiviats de décharge est une menace environnementale puissante (Figure IV-2). Elles contiennent un cocktail varié de contaminants classés en quatre groupes principaux : matière organique dissoute, composés inorganiques tels que les métaux lourds comme le cadmium, le zinc et le cuivre (Mojiri et Branch, 2011). La composition du lixiviat de décharge varie considérablement en raison de facteurs tels que les conditions du site, le type de déchets et l'âge de la décharge (Kustura et al., 2023 ; Kwarciak-Kozłowska et al., 2019).

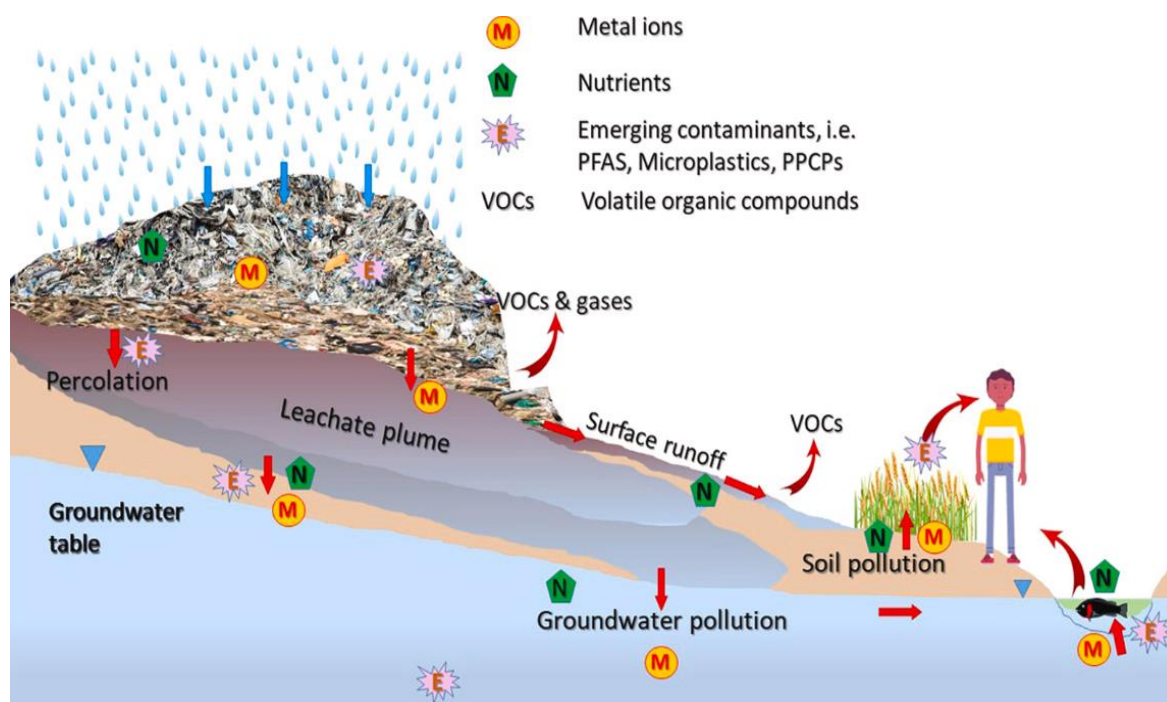


Figure IV-2 : Composition du lixiviat de décharge publique et effet d'un lixiviat non contrôlé sur l'environnement (Wijekoon et al., 2022)

L'une des stratégies de gestion efficaces des lixiviats de décharge consiste à l'élimination des métaux lourds (Figure IV-3), souvent introduits par les déchets contenant des métaux (Çeçen et Gürsoy, 2000). Alors que les polluants organiques et azotés sont facilement dégradés par des traitements physiques, chimiques et biologique, les métaux lourds persistants résistent à la décomposition microbienne et constituent une menace importante pour le sol et les eaux souterraines en raison de leur potentiel de bioaccumulation et de

mobilité (Xue et al., 2014). Si la lutte contre les divers contaminants présents dans les lixiviats de décharge nécessite une approche à multiples facettes, la mélodie idéale combine souvent des techniques physiques, chimiques et biologiques en fonction de la complexité et de l'âge des lixiviats (Çeçen et Gürsoy, 2000 ; Mojiri & Branch, 2011). Les méthodes de précipitation (Çeçen et Gürsoy, 2000) peuvent fonctionner pour les lixiviats précoces, tandis que les lixiviats matures peuvent nécessiter les combinaisons de l'adsorption (buabdou et al., 2021), de la coagulation (Papastavrou, C et al., 2009), et de l'oxydation (Kurniawan et al., 2006).

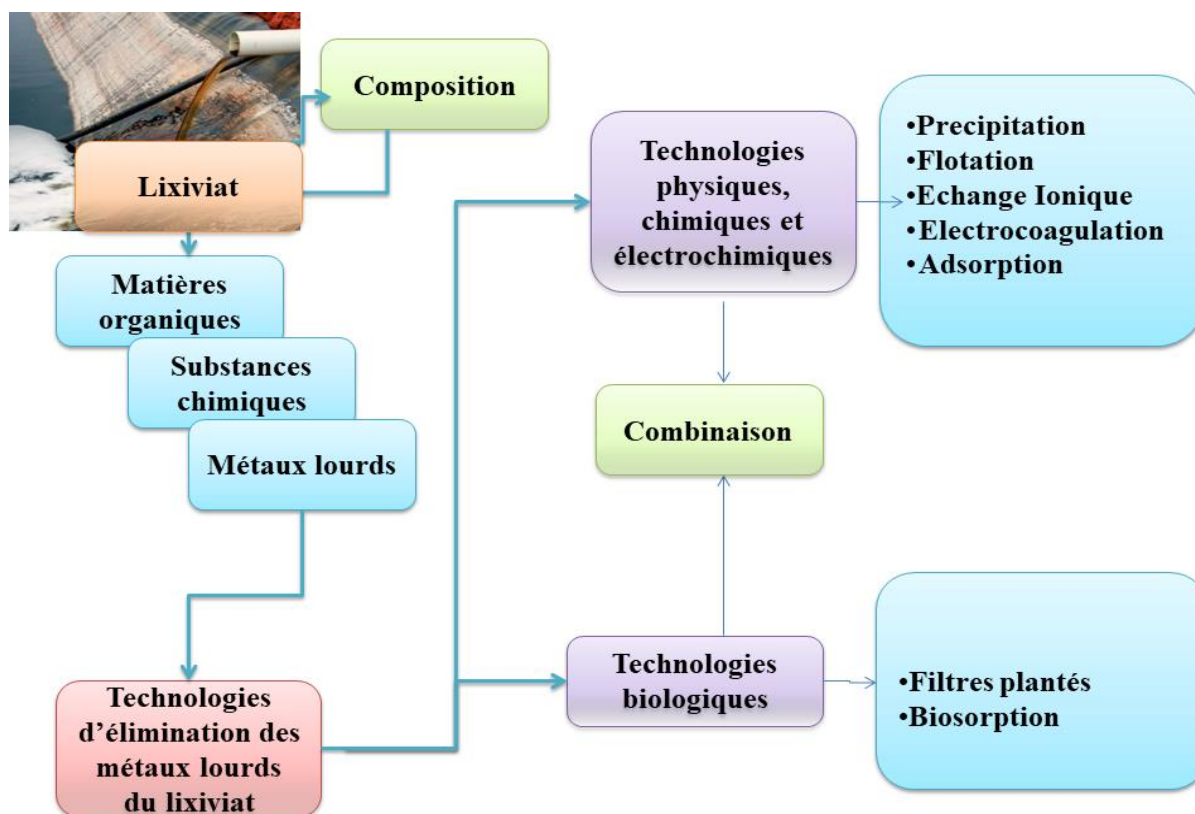


Figure IV-3: Technologies appliquées pour le traitement des lixiviat (chéma modifié à partir de Carvajal-Flórez et al. (2019))

IV.3. Aperçu sur la position de l'adsorption dans la chaîne de traitement des lixiviats de décharge

La nature complexe des lixiviats de décharge exige une approche de traitement en plusieurs étapes pour s'attaquer efficacement aux divers contaminants. Alors que le traitement biologique, la nitrification et l'ultrafiltration offrent une ligne de défense primaire robuste, les

matières organiques résiduelles non biodégradables et les halogènes organiques adsorbés nécessitent un traitement de finition supplémentaire (Morawe et al., 1995). C'est là que l'adsorption sur les matériaux carbonés (charbons actifs et biochars) brille, avec ses performances établies dans l'élimination des composés de poids moléculaire élevé et des métaux lourds des effluents stabilisés (Kwarciak-Kozłowska et al., 2019). L'adsorption à l'aide de charbons actifs commerciaux a été présentée comme un processus efficace dans le traitement des lixiviats de décharge (Chaouki et al., 2021 ; Kulikowska et al., 2019 ; Mishra et Kumar, 2023 ; Salas-Enríquez et al., 2019). Cependant, il s'agit de matériaux coûteux et le coût du recyclage est également élevé. Pour cette raison, de nombreux chercheurs se sont récemment concentrés sur la préparation d'adsorbants à partir de déchets agricoles localement abondants avec un faible coût d'acquisition, pour l'application du traitement des lixiviats de décharge, comme le bambou *Guadua amplexifolia* (Salas-Enríquez et al., 2019), les déchets de café (Chávez et al., 2023), les écales d'avoine (Ferraz et Yuan, 2020) et l'écorce de palmier (Chaouki et al., 2021).

IV.4. Application de l'adsorption à un lixiviat de décharge stabilisé

IV.4.1. Échantillonnage du lixiviat de la décharge

En mars 2022 (saison des pluies), des échantillons de lixiviat de décharge ont été prélevés dans les bassins de séchage du Centre d'enfouissement technique (CET) situé à Oued Chaâba, Batna, Algérie. Le CET couvre une superficie de 26 hectares et dessert les communes de Batna, recevant en moyenne 300 tonnes de déchets ménagers par jour. Le CET étant opérationnel depuis 2007, les lixiviats collectés peuvent être classés comme étant de type stabilisé, âgés d'environ 18 ans. Cette catégorisation est basée sur l'âge des lixiviats tel qu'établi par diverses études (Abbas et al., 2009 ; Foo et Hameed, 2009 ; Kwarciak-Kozłowska et al., 2019 ; Reshadi et al., 2020). L'âge des lixiviats est généralement classé comme jeune (<5 ans), intermédiaire (5-10 ans), stabilisé (10-20 ans) et vieux (>20 ans).

Le compactage des déchets dans la fosse de décharge génère des lixiviats qui s'écoulent par des canaux de drainage et s'accumulent dans un bassin de sédimentation avant d'être transférés dans une série de trois bassins de séchage (Figure IV-4). Dans le dernier (troisième) bassin de séchage, des échantillons de lixiviat ont été prélevés dans des récipients en plastique de 5 litres. Ces échantillons ont ensuite été transportés au laboratoire où ils ont été stockés à 4°C dans une chambre froide jusqu'à ce qu'une analyse plus approfondie et des tests d'adsorption puissent être effectués.

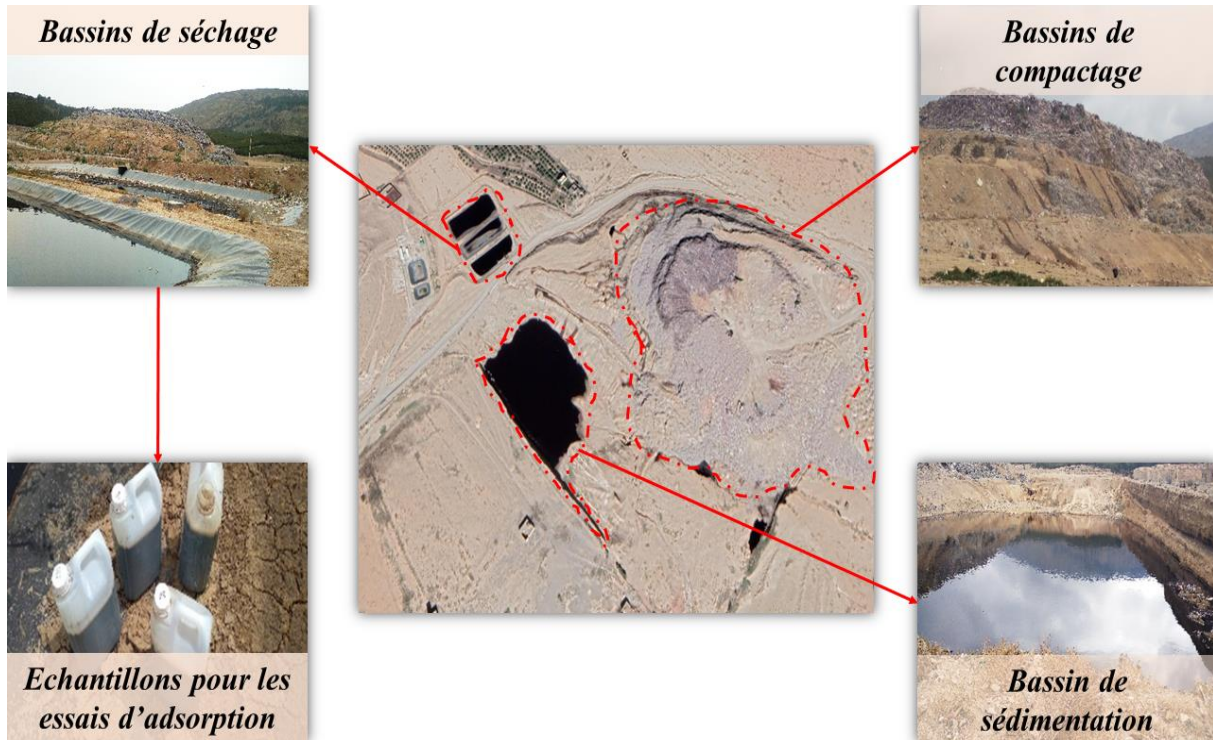


Figure IV-4 : Vue générale du site de collecte des lixiviats d'un centre d'enfouissement technique (Oued Chaâba, Batna, Algérie)

IV.4.2. Caractéristiques chimiques du lixiviat de décharge

Les échantillons de lixiviats stabilisés bruts et traités ont été soumis à des méthodes standard pour la détermination des paramètres de qualité.

Les caractéristiques chimiques des lixiviats de décharge sont spécifiques au site, reflétant la composition des déchets éliminés et les conditions environnementales de la région. Comme le montre le [tableau IV-1](#), l'âge du lixiviat est considéré comme stabilisé et la composition chimique est liée à la classification en fonction de l'âge et des charges de composition.

Tableau IV-1 : Caractéristiques des lixiviats bruts de décharge prélevés dans les bassins de séchage du Centre d'enfouissement technique d'Oued Chaâba, Batna, Algérie.

Paramètres	Lixiviat brut	Concentration maximale imposée en Algérie pour les effluents industriels (JORA, 2006)	Caractéristiques du lixiviat pendant la durée de vie de la décharge (Rechadi et al., 2020; Mojiri et al., 2021, Mishra and Kumar, 2023)
Age (year)	18	-	10-20
pH	8	6,5-8,5	>7,5
COD (mgO ₂ /L)	2800	120	1000-5000
BOD ₅ (mgO ₂ /L)	192	35	50-1000
BOD ₅ /COD	0,07	-	<0,1
MH ₃ -N (mg/L)	610	30	>400
P (mg/L)	40	10	-
Cu ²⁺ (mg/L)	0,97	0,5	-
Cd ²⁺ (mg/L)	0,84	0,2	-
Zn ²⁺ (mg/L)	9,6	3	5-50

IV.4.3. Effet du temps de contact sur l'adsorption des métaux lourds

Les modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et Avrami) ont été ajustés aux données expérimentales (Figure IV-5a et Figure IV-5b). Les paramètres correspondants sont indiqués dans le Tableau IV-2.

D'après les résultats du Tableau IV-2, on peut admettre que la cinétique d'adsorption est décrite par les modèles appliqués comme suit : Ordre fractionnaire d'Avrami > PSO > PFO.

Cette constatation est basée sur une comparaison entre les valeurs du coefficient de détermination (R^2) (qui doit être aussi proche que possible de 1) et la valeur du chi-carrée (χ^2) (qui doit être aussi proche que possible de 0). Outre cette comparaison, l'évaluation de l'application des modèles cinétiques est également basée sur la comparaison entre les valeurs

de la capacité d'adsorption calculées ($q_{e,cal}$) après ajustement de chaque modèle avec la valeur obtenue expérimentalement au moment de l'équilibre ($q_{e,exp}$) est également requise.

Il est évident que le q_e calculé par le modèle d'ordre fractionnaire d'Avrami est plus proche des valeurs de $q_{e,exp}$:

$$\begin{cases} \text{OFSBC} \left\{ \begin{array}{l} Cu^{2+}: q_e 1 \text{ (PFO)}(0,208) < q_e 2 \text{ (PSO)}(0,215) < q_e \text{(Avrami)}(0,216) \approx q_{e,exp}(0,218) \left(\frac{mg}{g}\right) \\ Cd^{2+}: q_e 1 \text{ (PFO)}(0,175) < q_e 2 \text{ (PSO)}(0,184) < q_e \text{(Avrami)}(0,189) \approx q_{e,exp}(0,186) \left(\frac{mg}{g}\right) \\ Zn^{2+}: q_e 1 \text{ (PFO)}(1,728) < q_e 2 \text{ (PSO)}(1,841) < q_e \text{(Avrami)}(1,872) \approx q_{e,exp}(1,828) \left(\frac{mg}{g}\right) \end{array} \right. \\ \\ \text{DPFBC} \left\{ \begin{array}{l} Cu^{2+}: q_e 1 \text{ (PFO)}(0,220) < q_e 2 \text{ (PSO)}(0,229) < q_e \text{(Avrami)}(0,237) \approx q_{e,exp}(2,382) \left(\frac{mg}{g}\right) \\ Cd^{2+}: q_e 1 \text{ (PFO)}(0,187) < q_e 2 \text{ (PSO)}(0,197) \approx q_e \text{(Avrami)}(0,197) \approx q_{e,exp}(0,198) \left(\frac{mg}{g}\right) \\ Zn^{2+}: q_e 1 \text{ (PFO)}(1,783) < q_e 2 \text{ (PSO)}(1,894) < q_e \text{(Avrami)}(1,925) \approx q_{e,exp}(1,934) \left(\frac{mg}{g}\right) \end{array} \right. \end{cases}$$

Par conséquent, le modèle d'ordre fractionnaire d'Avrami peut être considéré comme le modèle approprié décrivant l'adsorption cinétique des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur les deux biochars. Selon Rojas et al. (2019) et Hu et al. (2021), le modèle d'Avrami suppose que le processus d'adsorption se déroule selon plusieurs mécanismes. Dans le cas de cette étude, l'adéquation du modèle d'Avrami à l'application des résultats cinétiques suggère que l'adsorption des métaux lourds sur chaque biochar est un processus à cinétique multiple.

Comme le montre la Figure IV-5c, une comparaison est illustrée entre l'efficacité de rétention de chaque ion métallique et la teneur résiduelle au temps d'adsorption d'équilibre des métaux lourds correspondant à l'application de chaque biochar testé. Les temps de contact choisis sont de 2 h pour l'OFSBC, 4 h et 2h pour le DPFBC.

Il semble que même pour un temps de contact de 2 heures (temps inférieur au temps d'équilibre obtenu (4h)), le DPFBC est plus efficace que l'OFSBC. De plus, en utilisant les deux adsorbants, la teneur résiduelle des trois métaux est inférieure aux valeurs limites autorisés en Algérie pour les effluents industriels (JORA, 2006).

$$\text{OFSBC (2h): } Cu^{2+} (90,10\%) > Cd^{2+} (88,33 \%) > Zn^{2+} (76,16 \%)$$

$$\text{DPFBC (2h): } Cu^{2+} (96,28\%) > Cd^{2+} (92,54 \%) > Zn^{2+} (76,85 \%)$$

$$\text{DPFBC (4h): } Cu^{2+} (97,01\%) > Cd^{2+} (94,40\%) > Zn^{2+} (80,59\%)$$

De plus, en utilisant les deux adsorbants, la teneur résiduelle des trois métaux est inférieure aux niveaux maximaux (0,5 mg/L pour le cuivre, 0,2 mg/L pour le cadmium, et 3 mg/L pour le zinc) autorisés en Algérie pour les effluents industriels (JORA, 2006).

En comparaison avec des études récentes (Erabee et al., 2018 ; Mohammad-Pajooh et al., 2018 ; Salas-Enríquez et al., 2019), il apparaît clairement que les deux biochars (DPFBC et OFBC) sont des adsorbants efficaces par rapport aux charbons actifs pour l'élimination des

métaux lourds testés. Ceci compte tenu du fait que la surface spécifique est plus faible que celle des charbons actifs utilisés dans les études citées, et que l'efficacité d'élimination des métaux lourds est comparable ou supérieure à celle obtenue avec des charbons actifs.

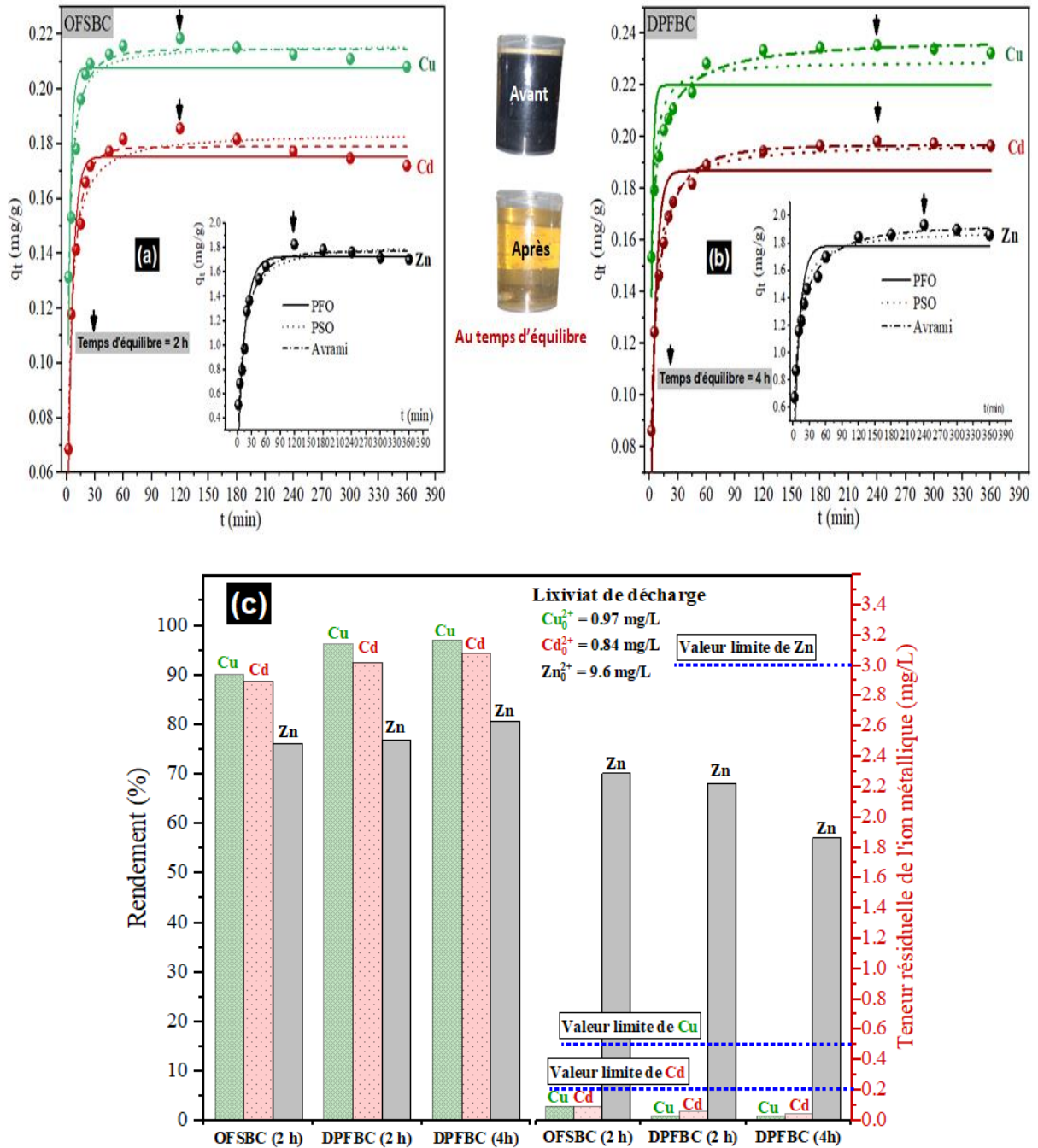


Figure IV-5 : Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur (a) (OFSBC) et (b) (DPFB) (c) Efficacité de rétention de chaque ion métallique et teneur résiduelle au temps d'équilibre d'adsorption des métaux lourds sur chaque biochar (dose de biochar = 4 g/L, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L).

Tableau IV-2 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur l'OFSBC et le DPFBC (dose de biochar= 4 g/L, temps de contact : 2 minutes à 6 heures, $\text{Cu}^{2+} = 0,97 \text{ mg/L}$, $\text{Cd}^{2+} = 0,84 \text{ mg/L}$, $\text{Zn}^{2+} = 9,6 \text{ mg/L}$)

		Pseudo-premier-order (PFO)					Pseudo-deuxième-order (PSO)			
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,1,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	χ^2	$q_{e,2,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2
OFSBC	Cu	0,218	0,208	0,361	0,771	$1,818.10^{-4}$	0,215	3,008	0,943	$4,569.10^{-5}$
	Cd	0,186	0,175	0,199	0,942	$6,971.10^{-5}$	0,184	1,860	0,969	$3,791.10^{-5}$
	Zn	1,828	1,728	0,066	0,933	0,016	1,841	0,057	0,953	0,011
DPFBC	Cu	0,235	0,220	0,495	0,609	$2,743.10^{-4}$	0,229	3,453	0,902	$6,891.10^{-5}$
	Cd	0,198	0,187	0,203	0,851	$1,875.10^{-4}$	0,197	1,679	0,988	$1,457.10^{-5}$
	Zn	1,934	1,783	0,096	0,834	0,031	1,894	0,084	0,955	0,008

Avrami

		q_e (mg/g)	K_{Av} ($\text{min}^{-n_{Av}}$)	n_{Av}	$t_{0,5} = \left(\frac{\text{Ln}2}{K_{Av}}\right)^{1/n_{Av}}$ (min)	R^2	χ^2
OFSBC	Cu	0,216	0,623	0,495	1,241	0,970	$2,579.10^{-5}$
	Cd	0,189	0,318	0,698	3,054	0,983	$2,292.10^{-5}$
	Zn	1,872	0,155	0,673	9,259	0,973	0,007
DPFBC	Cu	0,237	0,846	0,302	0,517	0,992	$5,914.10^{-6}$
	Cd	0,197	0,426	0,503	2,632	0,997	$4,354.10^{-6}$
	Zn	1,925	0,296	0,475	5,997	0,994	0,001

Tableau IV-3 Comparaison entre l'efficacité d'élimination des métaux lourds des lixiviats de décharge par adsorption sur différents adsorbants carbonés.

Type de l'adsorbant	S _{BET} (m ² /g)	Dose de l'adsorbant	Temps de contact (h)	Métal lourds	Teneur initiale (mg/L)	Efficacité (%)	Référence
Biochar des fibres du palmier dattier (DPFBC)	470,46	4 g/L	2	Cu	0,97	96,28	Présente étude
				Cd	0,84	92,54	
				Zn	9,6	76,85	
Biochar des coquilles de fruits de chêne (OFSBC)	520,16		2	Cu	0,97	90,09	
				Cd	0,84	88,83	
				Zn	9,6	76,15	
Charbon actif de <i>Guadua amplexifolia bamboo</i> traité à H ₃ PO ₄	1226,8	2 g/L	3	Cu	2	54	Salas-Enríquez et al., 2019
				Zn	1	62	
Charbon actif en grains CAG (d'EVERS GmbH)	644,5	10 g/L	8	Cu	0,0028	66	Mohammad-Pajooch et al., 2018
				Zn	0,03	25	
Charbon actif en grains de coquilles de noix de coco traitées au permanganate de potassium (AC-KMnO ₄)	1401,07	Ac-colone H : 30 cm D : 15 cm Epaisseur AC : 15 cm	2	Cu	1,5	100	Erabee et al., 2018
				Zn	3,5	86	

Selon les résultats présentés dans la [Figure IV-6](#), il a été montré que l'efficacité d'élimination du cuivre, du cadmium et du zinc par adsorption sur le DPFAC est légèrement supérieure à celle de l'OFSBC. Cela a été confirmé par l'analyse élémentaire par EDX montrée dans la [Figure IV-6](#), dans laquelle on peut remarquer que le % atomique de chaque élément est devenu appréciable après l'adsorption sur la surface DPFBC que sur la surface DPFBC.

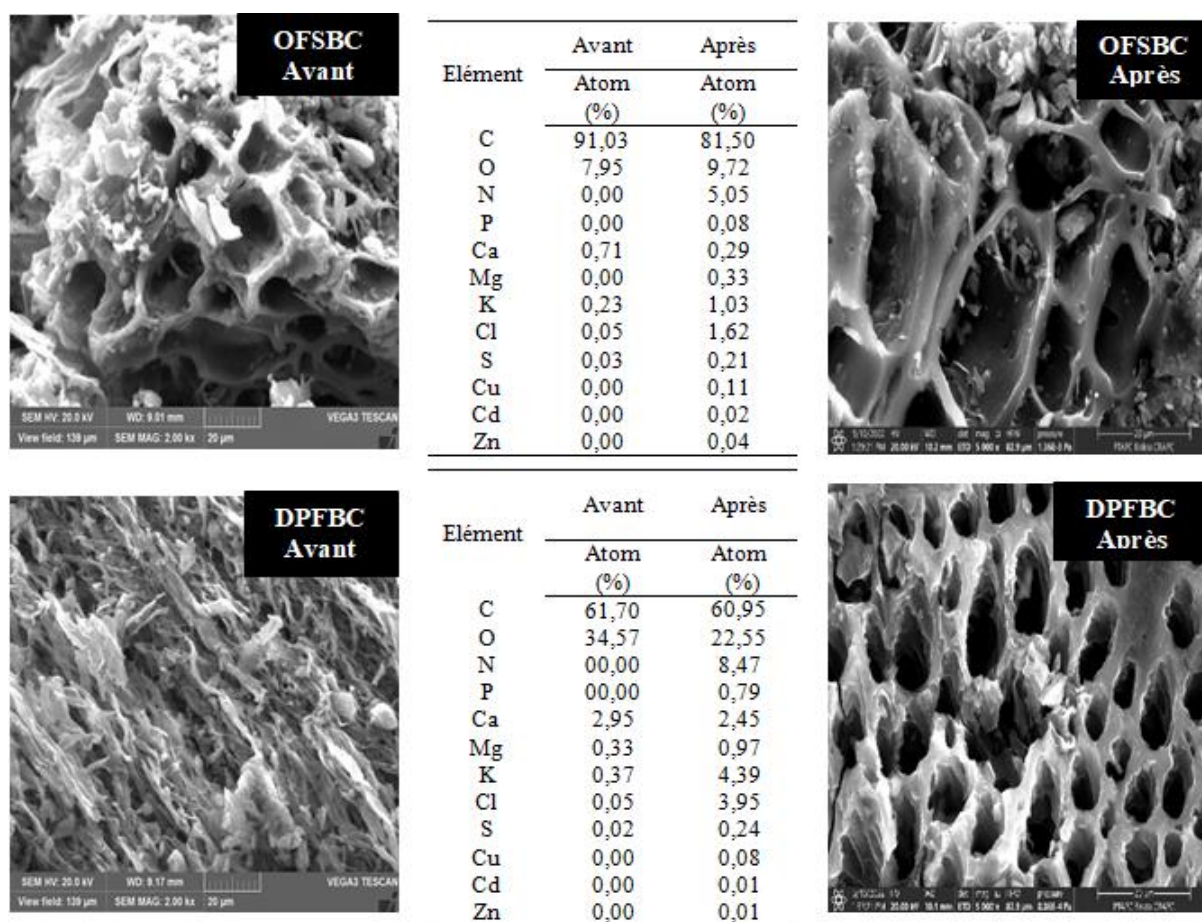


Figure IV-6 : Résultats de l'analyse des spectres EDX de l'OFSBC et du DPFBC avant et après adsorption. (Test d'adsorption : dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFBC) = 4 h, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L)

Afin de confirmer les résultats d'adsorption obtenus, l'interaction entre chaque adsorbant (OFSBC et DPFBC) et les constituants du lixiviat de décharge stabilisé a été étudiée par analyse FTIR des deux adsorbants avant et après adsorption (Figure IV-7). Cette analyse avait pour objectif d'identifier les groupes fonctionnels de surface qui sont responsables de l'élimination des polluants organiques du lixiviat prétraité.

Les résultats de tous les spectres FTIR (Figure IV-7) montrent clairement qu'ils sont caractérisés par des groupes fonctionnels largement similaires. La vibration d'étirement -OH de l'alcool ou du phénol et les vibrations de la molécule H_2O se situent autour de 3740 et 3608 cm^{-1} (Mohan et al., 2014 ; Adibmehr et Faghihian, 2018). Les étirements C-H des groupes aliphatiques sont présentés par les pics à environ 2900-2850 cm^{-1} (Pelalak et al., 2021). Entre 1750-1600 cm^{-1} , on remarque l'apparition du groupe fonctionnel C=O dans les acides

carboxyliques, les anhydrides, les cétones et les esters (Mohan et al., 2014 ; Niazi et al., 20017 ; Pelalak et al., 202 ; Adibmehr et Faghihian, 2018). L'étirement du cycle aromatique C=C des anneaux de type benzène a été observé à 1600-1550 cm^{-1} (Niazi et al., 2017 ; Serrano et al., 2023). L'étirement C-O dans les acides, les alcools, les phénols, les éthers et les esters est apparu entre 1000 et 1200 cm^{-1} (Puzy et al., 2007 ; Adibmehr et Faghihian, 2018). Les variations de pic entre 900-670 cm^{-1} correspondent à la courbure aromatique C-H hors du plan (Serrano et al., 2023).

Des études antérieures ont rapporté que l'échange d'ions et l'ion complexe carboxyle (R-COOH), et formant Cu- π , Cd- π , ou Zn- π liant avec des ligands aromatiques C=O ou C=C à la surface du carbone sont liés à l'adsorption d'ions tels que Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+} (Park et al., 2016; Enaime et al., 2020 ; Pérez et Espina, 2021 ; Youcef et al., 2022 ; Soudani et al., 2022 ; Serrano et al., 2023, Szymanska-Pulikowska et al., 2023). Ainsi, l'adsorption des ions des métaux sur le biochar à partir du lixiviat de décharge est associée à des liaisons de coordination métal M^{2+} -ligand. La réduction de l'intensité et le déplacement marqué des pics des groupes fonctionnels aromatiques (Figure IV-7) indiquent la formation d'une matrice avec une structure complexe entre les composés organiques et/ou les ions de métaux lourds sur la surface de l'adsorbant (Chaouki et al., 2021; Serrano et al., 2023).

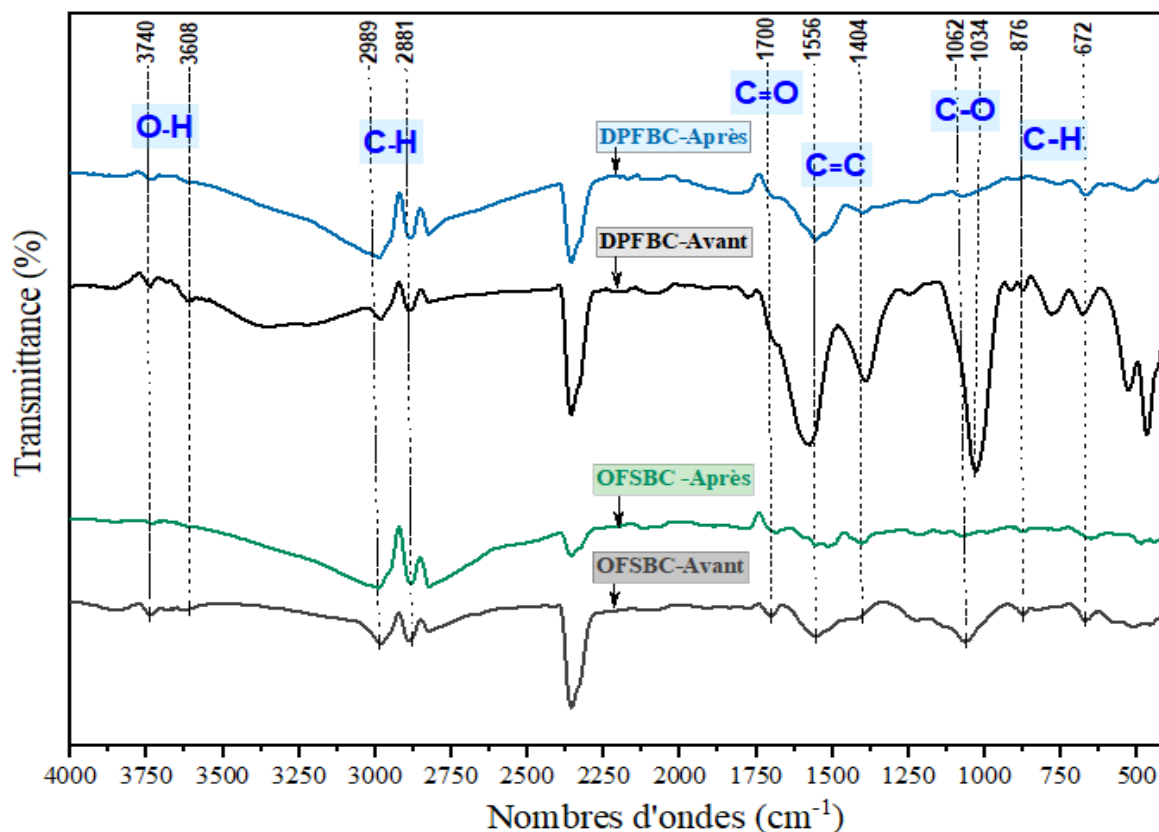


Figure IV-7 : Analyse des spectres de rayons X de l'OFSBC et du DPFBC avant et après adsorption. (Test d'adsorption : dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFBC) = 4 h, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L)

Après adsorption, le spectre des rayons X de chaque biochar a été analysé à l'aide de HighScore Plus (version 3.0d). Les résultats présentés dans la [Figure IV-8](#) montrent la présence de cuivre, de cadmium et de zinc dans différentes phases :

- Pour le cuivre : Spertinite ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), covellite (CuS), tenorite (CuO)
- Pour le cadmium : Cadmium hydroxide ($\text{Cd}(\text{OH})_2$)
- Pour le Zinc : Zincite (ZnO) ; Zinc hydroxide ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) ; Zinc sulfide (ZnS)

L'apparition de ces phases confirme la rétention des ions cuivre, cadmium et zinc sur chaque adsorbant. Il faut également noter que la présence de ces phases est justifiée par le pH final du lixiviat qui est de 7,22 après utilisation le DPFBC et de 7,89 après utilisation de l'OFSBC. Selon [Youcef et al., \(2022\)](#), un $\text{pH} > 7$ favorise la précipitation de ces espèces à la surface de l'adsorbant ou en solution.

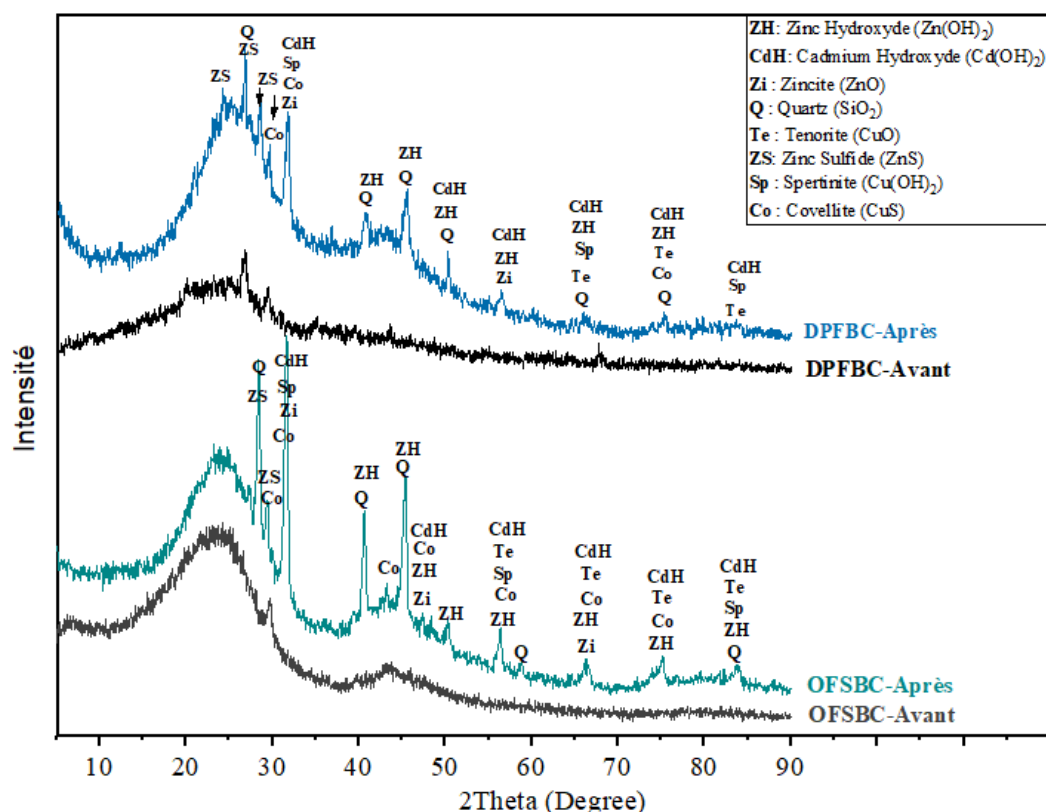


Figure IV-8 : Analyse des spectres de rayons X de l'OFSBC et du DPFBC avant et après adsorption. (Test d'adsorption : dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFCB) = 4 h, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L)

IV.4.4. Évaluation des caractéristiques chimiques du lixiviat à l'équilibre d'adsorption

En plus du suivi de la teneur résiduelle des trois éléments métalliques (Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}), d'autres paramètres de qualité ont été vérifiés après le traitement au temps d'équilibre pour chaque adsorbant. Les résultats sont présentés dans le [Tableau IV-4](#) et la [Figure IV-9](#). Les résultats obtenus pour chaque paramètre contrôlé sont conformes, dans l'ensemble, à ceux présentés dans la littérature.

La diminution des valeurs de DCO et de DBO_5 confirme que la capacité d'adsorption des deux biochars pour les polluants organiques du lixiviat a été améliorée. Le rapport DBO_5/DCO des lixiviats bruts et traités était d'environ 0,07 à 0,12 ([Tableau IV-4](#)), ce qui indique que la plupart des composés organiques présents dans les lixiviats de la décharge étaient faiblement biodégradables. Selon [Rodriguez et al. \(2004\)](#), pour les anciennes décharges, le rapport DBO_5/DCO du lixiviat est faible, en raison de la forte proportion de matières organiques réfractaires. Par conséquent, les procédés physico-chimiques pourraient être efficaces pour le traitement des lixiviats contenant ce type de matière.

L'efficacité d'élimination du DCO était de 55,36 % et 53,57 % et celle de la DBO₅ de 20,83 % et 29,17 % pour l'OFSBC et le DPFBC, respectivement (Figure IV-9). La faible performance d'élimination de la DCO a également été mentionnée dans la littérature. En utilisant un biochar provenant de boues anaérobies produites à 850 °C et 60 minutes, Celso Monteiro Zanona et al (2023), ont obtenu 32% d'efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) du lixiviat de la décharge située à Curitiba (Brésil). Kulikowska et al. (2018) ont utilisé Norit SX2, un CAP produit commercialement (surface spécifique de 900 m²/g) pour le traitement du lixiviat de décharge stabilisée dans le nord-est de la Pologne. L'équilibre a été obtenu en 30 minutes en atteignant 34,5% d'élimination de la DCO par adsorption sur 1 g/L de Norit SX2. Le charbon actif développé à partir de déchets de café traités avec HCl a été utilisé par Chávez et al (2023) pour le traitement du lixiviat de décharge au Chili. Ils ont observé que 36,1% de l'élimination de la DCO a été réalisée en utilisant 4 g/L de l'adsorbant. Selon Salas-Enríquez et al (2017), le traitement du lixiviat de décharge stabilisé de la région sud de Tamaulipas (Mexique) à l'aide de charbon actif (6g/L) fabriqué à partir de Guaduaamplexifolia a montré une élimination de la DCO de 90,5% après 9 h de temps de contact à 30°C. Des échantillons de coques d'avoine activés chimiquement avec de l'acide phosphorique et pyrolysés à 500°C ont éliminé 75 ± 5 % de la DCO du lixiviat en seulement 30 minutes (Ferrazand Yuan., 2020).

Conformément aux résultats EDX présentés dans la Figure IV-9, l'Atome (%) de N et de P a augmenté dans les échantillons d'adsorbant après adsorption (OFSBC (5,05 %, 0,08 %), DPFBC (8,44 %, 0,74 %)) et cette augmentation est en accord avec l'efficacité d'élimination pour chaque adsorbant (Figure IV-9).

Concernant l'azote ammoniacal N-NH₃ (610 mg/L), les efficacités d'élimination sont faibles, atteignant des valeurs de l'ordre de 15,57 % et 36,07 % pour l'OFSBC et le DPFBC, respectivement. Dans le même contexte que cette étude, Aziz et al (2004) ont déclaré que plus de 40 % de N-NH₃ avec une concentration allant jusqu'à 1909 mg /L dans le lixiviat de déchets solides municipaux pouvait être éliminé de la solution avec un charbon actif commercial. En revanche, Erabee et al (2017) ont confirmé que les éliminations de N-NH₃ à l'aide de charbon actif (AC-KMnO₄) sont de 95 et 99 % à des intervalles de temps de contact de 60 et 120 minutes, respectivement.

Concernant les résultats d'élimination du phosphore (40 mg/L), il apparaît que l'utilisation de l'OFSBC a permis de retenir 25 % de ce nutriment, alors que son élimination a atteint 37,5 % lorsque le DPFBC a été utilisé (Figure IV-9). Ces résultats semblent être comparables à ceux obtenus par Uygur et Kargı (2004), le lixiviat traité a atteint 44,92 %

d'élimination du P-PO₄ après 21 heures de fonctionnement. Les niveaux de P-PO₄ ont chuté de 69 à 38 mg/L en utilisant du charbon actif en poudre (PAC, 1 g /L). Cependant, Faggiano et al (2023) ont obtenu une performance plus élevée (92%) en réduisant le phosphore total (TP) via l'adsorption sur biochar (de 8,2 mg/L à 0,68 mg/L).

Tableau IV-4 : Évaluation des caractéristiques du lixiviat avant et après traitement

Paramètres	Lixiviat brut	Après	Après	Niveau Maximum (JORA, 2006)
		adsorption sur OFSBC	adsorption sur DPFBC	
pH	8	7,73	7,69	6,5-8,5
COD (mgO ₂ /L)	2800	1250	1300	120
BOD ₅ (mgO ₂ /L)	192	152	136	35
BOD ₅ /COD	-	0,07	0,10	-
NH ₃ -N (mg/L)	610	515	390	30
P (mg/L)	40	30	25	10
Cu ²⁺ (mg/L)	0,97	0,096	0,029	0,5
Cd ²⁺ (mg/L)	0,84	0,098	0,047	0,2
Zn ²⁺ (mg/L)	9,6	2,289	1,863	3

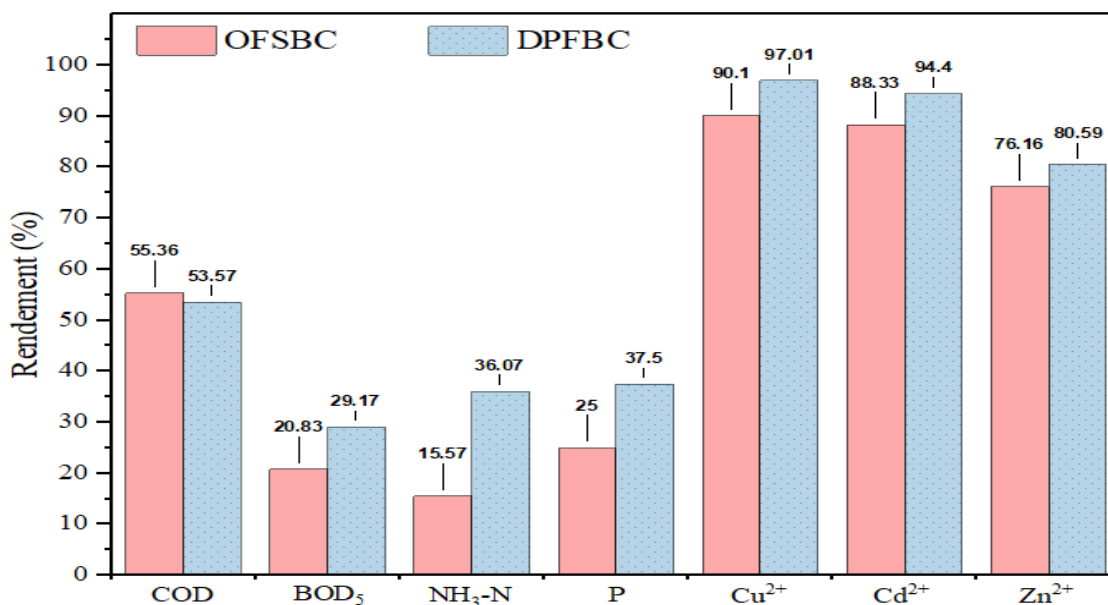


Figure IV-9 : Comparaison de l'efficacité d'élimination des paramètres de pollution du lixiviat des décharges stabilisées par adsorption sur l'OFSBC et le DPFAC (dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFBC) = 4 h, COD = 2800 mgO₂ /L, BOD₅ = 192 mgO₂/L, N-NH₃= 610 mg/L ; P = 40 mg/L, Cu²⁺ = 0,97 mg/L, Cd²⁺ = 0,84 mg/L, Zn²⁺= 9,6 mg/L)

Les résultats d'adsorption obtenus (Tableau IV-4 et figure IV-9) montrent que ce procédé permet d'obtenir des réductions plus importantes de la DCO, de la DBO₅, du NH₃-N et du P. Sur la base de ces résultats, le procédé peut présenter l'inconvénient de nécessiter une régénération et un remplacement périodique du biochar. Par conséquent, ce traitement peut être fortement recommandé comme traitement tertiaire du traitement biologique des lixiviats ou pour fournir un traitement de finition par l'élimination des métaux lourds et des composés organiques récalcitrants. Selon Kurniawan et al. (2006), une combinaison de traitements physico-chimiques et biologiques a démontré son efficacité pour le traitement des lixiviats stabilisés.

IV.4.5. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'élimination des métaux lourds

Les résultats de l'efficacité d'adsorption (%) et de la teneur résiduelle (mg/L) en Cu²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺, en fonction de la dose de chaque adsorbant testé, sont présentés dans la Figure IV-10. En augmentant le dosage de l'adsorbant de 1 à 10 g/L, on peut observer que l'efficacité de l'adsorption de chaque ion métallique augmente (Figure IV-10a), ce qui conduit à une diminution de la teneur résiduelle de chaque ion métallique. Ce résultat peut être justifié par le fait qu'en augmentant la dose d'adsorbant, plus de sites d'adsorption seront disponibles, en plus de cela, une plus grande disponibilité de groupes fonctionnels pour chaque adsorbant testé (Slimani et al., 2017).

À partir des résultats présentés dans la Figure IV-10b, on constate que les teneurs résiduelles obtenues pour Cu²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ sont globalement inférieures aux teneurs maximales imposées en Algérie pour les effluents industriels (JORA, 2006). Ce constat est le même pour tous les dosages des deux adsorbants (OFSBC et DPFBC). En pratique, cela nous amène à limiter le choix à une dose de 1 g/L d'adsorbant, ce qui serait suffisant pour un traitement efficace des métaux lourds dans ce lixiviat de décharge.

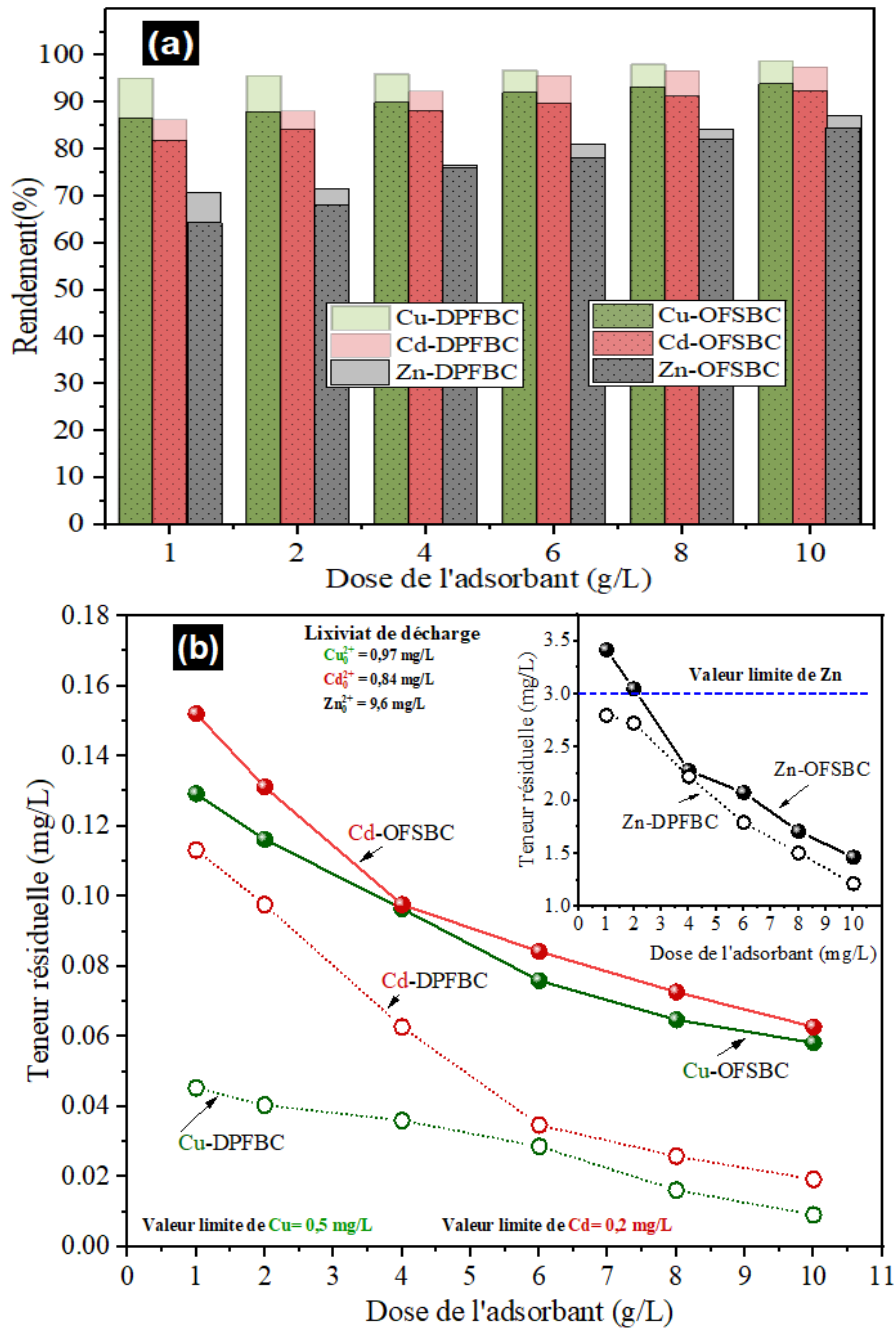


Figure IV-10 : Comparaison de l'évolution (a) de l'efficacité d'élimination (b) de la teneur résiduelle de chaque ion métallique en fonction de la dose de biochar. (Temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFBC) = 4 h, $Cu^{2+} = 0,97 \text{ mg/L}$, $Cd^{2+} = 0,84 \text{ mg/L}$, $Zn^{2+} = 9,6 \text{ mg/L}$).

IV.4.6. Thermodynamique d'adsorption des métaux lourds

L'évolution de l'efficacité d'élimination des ions cuivre, cadmium et zinc (Figure IV-11a) a montré que l'augmentation de la température du lixiviat améliorait légèrement l'efficacité du traitement par adsorption sur le DPFBC et l'OFSBC. Ceci implique que l'adsorption de chaque ion métallique est de nature endothermique. Selon [Abdulkareem et al.](#)

(2023), l'augmentation de la température suggère une amélioration de l'interaction entre les ions métalliques et l'adsorbant, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie cinétique et une élévation de la mobilité des ions métalliques pour une diffusion accrue à la surface de l'adsorbant.

Comme on l'a mentionné dans le chapitre II de la partie bibliographique les paramètres thermodynamiques, à savoir ΔG° (énergie libre standard de Gibbs) ΔH° (Variation de l'enthalpie standard) et ΔS° (Variation de l'entropie) calculés selon les équations(11) - (17):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_d \quad (15)$$

Où R (8,314 J/mol × K) est la constante universelle des gaz, T (en Kelvin (K)) est la température absolue et K_d (sans dimension) est la constante d'équilibre calculée comme suit :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

Selon l'Eq. (14), K_d sera donné en L/g, selon Canzano et al (2012) pour que K_d pourrait être converti en sans dimension on multiplie par un facteur de 10^3 .

ΔG° (J/mol) est calculé à partir de l'Eq. (15). La pente ($\frac{-\Delta H^\circ}{R}$) et l'interception ($\frac{\Delta S^\circ}{R}$) de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure IV-11) et l'Eq (17) ont été utilisées pour évaluer l'entropie (ΔS°) et l'entropie (ΔH°).

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (17)$$

Sur la base des résultats présentés dans le Tableau IV-5, les valeurs ΔG° obtenues sont négatives et augmentent en valeur absolue avec l'augmentation de la température, ce qui indique une adsorption favorable et plus spontanée avec l'augmentation de la température (Humelnicu et al.,2015). Humelnicu et al. (2015) ont attribué cette variation à la réduction de l'épaisseur de la couche limite entourant l'adsorbant, ce qui facilite rapidement le transfert du polluant à la surface de l'adsorbant.

Les valeurs d'enthalpie (ΔH°) sont positives, soutenant l'hypothèse que le processus d'adsorption est endothermique et que la liaison entre les ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+} sur les sites de l'adsorbant est forte avec l'augmentation de la température (Cantu et al., 2014 ; Zahaf et al., 2018). En outre, l'obtention de valeurs de $\Delta H^\circ > 0$ indique qu'il peut y avoir une physisorption en plus de la chimisorption à la surface de l'adsorbant (Cantu et al., 2014). Les valeurs d'entropie (ΔS°) sont positives, ce qui suggère un renforcement du caractère aléatoire à l'interface adsorbant/contaminant (Aslani et Amik, 2021).

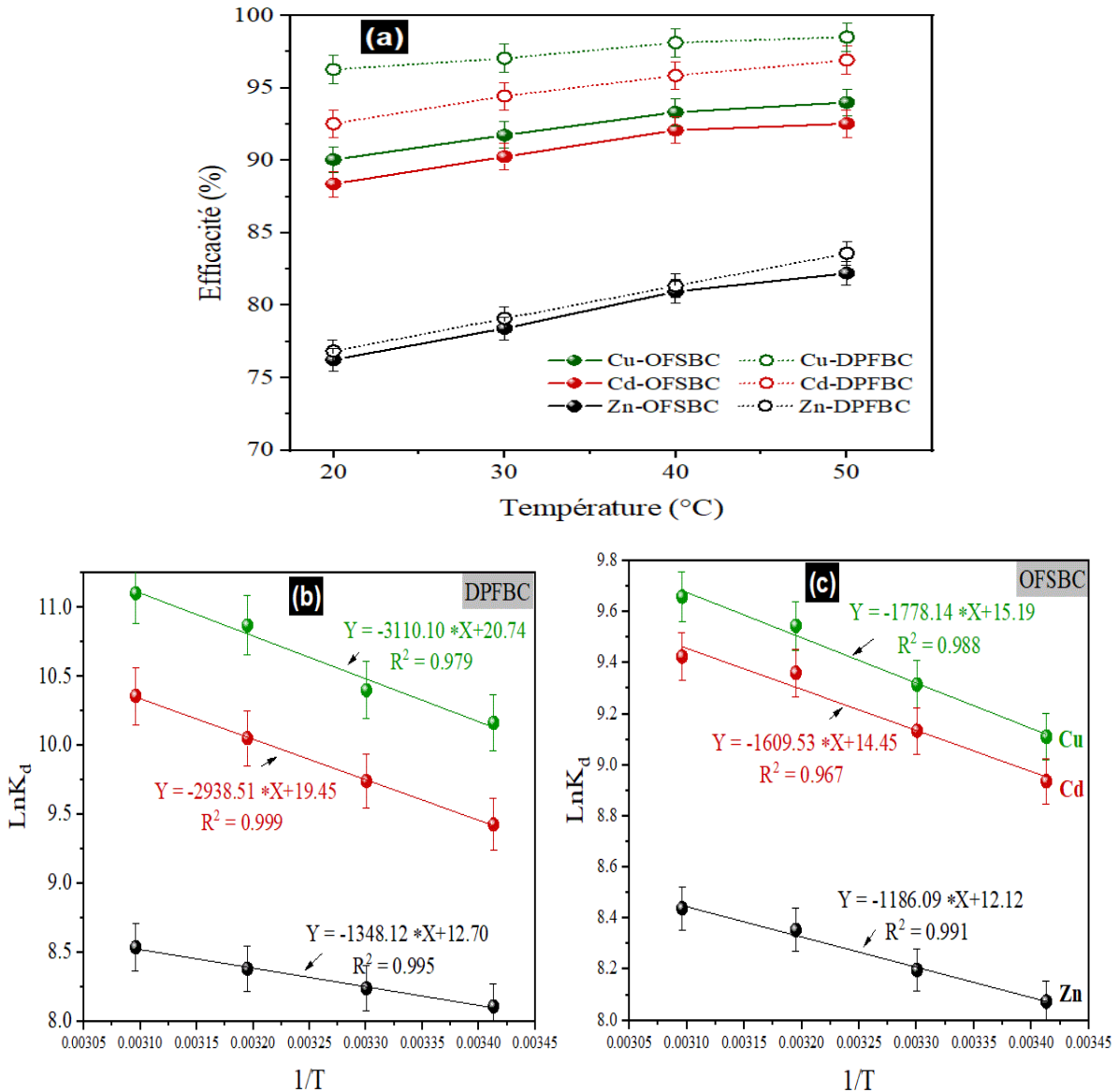


Figure IV-11 : (a) Efficacité d'élimination de chaque ion métallique en fonction de la température, Courbes de Van't Hoff ($\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$) pour l'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur (b) DPFBC et (c) OFSBC dans le lixiviat. (Dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFBC) = 4 h, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L

Tableau IV-5 : Paramètres de la thermodynamique de l'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur chaque adsorbant testé dans le lixiviat (dose de biochar = 4 g/L, temps de contact (OFSBC) = 2 h, temps de contact (DPFCB) = 4 h, Cu^{2+} = 0,97 mg/L, Cd^{2+} = 0,84 mg/L, Zn^{2+} = 9,6 mg/L)

Adsorbent	T (K)	Equation de Van'tHoff $\text{Ln}K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	$\Delta G^\circ = -RT \text{Ln}K_d$ (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/(K.mol))	
DPFCB	Cu	293	$y = -3110,10x + 20,74$ $R^2 = 0,979$	-24,76	25,86	172,47
		303		-26,20		
		313		-28,28		
		323		-29,81		
	Cd	293	$y = -2938,51x + 19,45$ $R^2 = 0,999$	-22,96	24,43	161,71
		303		-24,54		
		313		-26,16		
		323		-27,81		
	Zn	293	$y = -1348,12x + 12,70$ $R^2 = 0,995$	-19,75	11,21	105,59
		303		-20,75		
		313		-21,81		
		323		-22,92		
OFSBC	Cu	293	$y = -1778,14x + 15,19$ $R^2 = 0,988$	-22,20	14,78	126,29
		303		-23,47		
		313		-24,84		
		323		-25,94		
	Cd	293	$y = -1609,53x + 14,45$ $R^2 = 0,967$	-21,77	13,38	120,14
		303		-23,01		
		313		-24,36		
		323		-25,31		
	Zn	293	$y = -1186,09x + 12,12$ $R^2 = 0,9912$	-19,67	9,86	100,77
		303		-20,65		
		313		-21,74		
		323		-22,66		

IV.5. Conclusion

Les fibres de palmier dattier (DPF) et les coquilles de fruits de chêne (OFS), en tant que précurseurs pour la production de biochars pour le traitement des lixiviats de décharge. Ces biochars ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer les métaux lourds du lixiviat. Le lixiviat dépassait les limites réglementaires pour les métaux lourds (Cu^{2+} : 0,97 mg/L, Cd^{2+} : 0,84 mg/L, Zn^{2+} : 9,6 mg/L) et d'autres polluants (DCO : 2800 mgO₂/L, DBO₅ : 192 mgO₂/L, NH₃-N : 610 mg/L, P : 40 mg/L). Les études cinétiques d'adsorption ont révélé que le DPFBC atteignait une élimination maximale de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} en 4 heures, tandis que l'OFSBC nécessitait 2 heures. Le modèle d'Avrami décrit le mieux les données cinétiques, suggérant un processus d'adsorption en plusieurs étapes impliquant l'échange d'ions, la complexation, la liaison métal- π et la précipitation de surface. Ces mécanismes ont été corroborés par la spectroscopie de rayons X, l'IRTF et l'analyse MEB/EDX des biochars avant et après l'adsorption. L'augmentation du dosage de l'adsorbant de 1 à 10 g/L a permis de réduire efficacement les concentrations de métaux en dessous des niveaux maximaux admissibles fixés pour les effluents industriels algériens. L'analyse thermodynamique a indiqué que l'adsorption des métaux était spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). En outre, les deux biochars ont amélioré la qualité du lixiviat en réduisant la DCO, la DBO₅, le NH₃-N et le P. Cependant, le DPFBC a présenté des performances de traitement du lixiviat supérieures à celles de l'OFSBC.

Conclusion

Générale

L'objectif de ce travail a été de valoriser des résidus agricoles, fortement abondants en Algérie, dans la préparation des adsorbants (biochars et charbons actifs) pour les utiliser dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Zn^{2+}). Les résidus choisis ont été les coquilles de fruits de chêne liège et les fibres du tronc de palmier dattier. Dans ce contexte, la thèse a été présentée en deux parties.

La première partie a été une synthèse bibliographique qui a regroupé trois chapitres. De cette synthèse, il en ressort que :

- Les métaux lourds sont une menace majeure à la fois pour la santé humaine, la faune et la flore et les écosystèmes. Provenant principalement du secteur industriel, urbain et agricole. Ces polluants finissent avec le temps dans les sols et les eaux, occasionnant une toxicité importante sur les êtres vivants. Devant cette problématique, plusieurs, normes, réglementations et encore solutions intéressantes ont été mises en place aux fins de limiter ces substances nocives dans le sol et dans l'eau.
- La technique d'adsorption est particulièrement efficace visant à lutter contre la contamination par les métaux lourds, à savoir l'adsorption sur les charbons actifs ou les biochars. Ce procédé consiste à piéger les polluants sur la surface poreuse de l'adsorbant, et à les éliminer de l'eau. De nos jours, l'utilisation des résidus agricoles pour produire des adsorbants efficaces et à faible coût suscite un intérêt croissant.
- Les chênes lièges et les palmiers dattiers sont abondants dans de nombreuses régions du monde et en Algérie et constituent une source de résidus précieuse dont le gaspillage est fréquent. Plusieurs parties peuvent être valorisées de différentes manières. La préparation d'adsorbant (biochar ou de charbon actif) à base de résidus de ces arbres en fait une alternative prometteuse aux adsorbants classiques.

Dans la partie expérimentale de la thèse on a commencé par la présentation des détails sur le matériel utilisé et les étapes et conditions de préparation et de caractérisation des adsorbants. Ainsi que des détails sur la réalisation des essais d'adsorption. Les résultats présentés et discutés en trois chapitres ont été très intéressants. Il en résulte ce qui suit :

- Les fibres de palmier dattier (DPF) et les coquilles de fruits des chênes lièges (OFS) comme précurseurs pour la production de deux biochars et deux charbons actifs. Les biochars (OFSBC, DPFBC) ont été obtenus par pyrolyse de la biomasse à 700 °C et à 400 °C, respectivement. Les charbons actifs (OFSAC, DPFAC) ont été obtenus par traitement de la biomasse avec H₃PO₄ (50 %). Selon les techniques de caractérisations utilisées, il s'est avéré que L'OFSBC, DPFBC, OFSAC et DPFAC présentent des surfaces spécifiques élevées (520,16 m²/g et 470,46 m²/g, 1390,20 m²/g, et 834,79 m²/g, respectivement) et des structures développées.
- Différents tests ont été réalisés pour étudier les capacités d'adsorption de ces adsorbants et les facteurs influençant pour les ions Cu²⁺, Cd²⁺, et Zn²⁺ en systèmes individuels, en systèmes binaires et ternaires, dans des solutions synthétiques.
- En systèmes individuels, la cinétique d'adsorption des ions Cu²⁺, Cd²⁺, et Zn²⁺ sur l'adsorbant testé a atteint l'équilibre après (DPFAC = 1h), (OFSAC = 2h), (DPFBC = 3h) et (OFSBC = 4h) de temps de contact. Le pH initial de la solution influence l'efficacité d'adsorption des trois ions métalliques sur chaque adsorbant et plusieurs mécanismes seraient possiblement prédominants comme l'attraction électrostatique, les liaisons, métal- π , l'échange d'ions et la complexation. Le pH de la solution affecte la charge de surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation et la spéciation des groupes fonctionnels de surface ainsi que la spéciation en solution des ions. Les données d'isothermes ont été mieux ajustées, dans l'ensemble, par le modèle de Freundlich que les modèles isothermes appliqués, indiquant que l'adsorption de tous les ions métalliques se produit à la surface hétérogène des particules de l'adsorbant. Les paramètres thermodynamiques calculés avec l'augmentation de la température ont indiqué une adsorption favorable sur les adsorbants et plus spontanée avec l'augmentation de la température de la solution. Il a également été confirmé que l'adsorption de ces ions à la surface de l'adsorbant testé n'est pas due uniquement à la physisorption, elle peut être complétée par un échange d'ions ou une chimisorption. La régénération des biochars (DPFBC et OFSBC) a été testée sur 5 cycles d'adsorption/désorption, et les résultats obtenus ont montré une légère diminution de la capacité de rétention du cycle 1 au cycle 5, pour tous les ions métalliques.
- L'adsorption des métaux lourds était légèrement plus efficace sur charbons actifs que sur les biochars préparés. L'ordre d'efficacité d'adsorption était Cu²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺.

- Dans les systèmes binaires et multi-compétitifs (ternaires), l'effet inhibiteur d'un métal sur l'autre (ou les autres) affecte évidemment sur le rendement d'adsorption de ce métal. Le modèle étendu de Freundlich a décrit plus adéquatement les points expérimentaux à l'équilibre.
- Les deux biochars (DPFAC et OFSBC) ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer les métaux lourds du lixiviat stabilisé d'une décharge contrôlée au centre d'enfouissement technique de Batna (Algérie). Le lixiviat a été considéré comme stabilisé (âgé de 18 ans) les principaux résultats intéressants obtenus sont les suivants :
 - ❖ En plus des niveaux de métaux lourds dans ce lixiviat qui dépassent les normes (Cu^{2+} (0,97 mg/L), Cd^{2+} (0,84 mg/L), Zn^{2+} (9,6 mg/L)), d'autres paramètres de qualité ont été dépassés comme DCO (2800 mgO_2/L), DBO_5 (192 mgO_2/L), N-NH_3 (610 mg/L), et P (40 mg/L).
 - ❖ L'efficacité d'adsorption des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , et Cd^{2+} , a été élevée. De l'ordre de 97,01 %, 94,40 %, 80,59 % avec DPFBC et de 90,10 %, 88,33 %, 76,16 % en utilisant OFSBC, respectivement malgré la présence d'éléments inhibiteurs organiques et inorganiques. Les résultats de l'analyse du spectre des rayons X de l'OFSBC et du DPFBC avant adsorption et de ceux récupérés par filtration après les tests d'adsorption à l'équilibre d'adsorption, ont montré la présence de cuivre, de cadmium et de zinc dans différentes phases. L'apparition de ces phases après adsorption confirme la rétention des ions cuivre, cadmium et zinc sur chaque biochar.
 - ❖ Bien que l'utilisation des deux adsorbants préparés (DPFBC et OFSBC) ait amélioré la qualité du lixiviat, le DPFBC a montré la meilleure performance que l'OFSBC, avec des taux d'élimination de DCO, DBO_5 , $\text{NH}_3\text{-N}$, P de 53,57 %, 29,17%, 36,07 % et 37,50 %, respectivement. Ainsi, les résultats ont permis de mettre en évidence que l'adsorption sur DPFBC et OFSBC est efficace dans le traitement des lixiviats de décharge publique.

Tous ces résultats soulignent le potentiel des biochars (OFSBC, DPFBC) et des charbons actifs (OFSAC et DPFAC) en tant qu'adsorbants pour éliminer les ions métalliques des milieux aqueux et ouvrent une perspective de valorisation pour les coquilles de fruits de chêne et des fibres du palmier dattier.

Enfin, notre étude est une contribution à une série de travaux dans le domaine de traitement des eaux, plus durables et plus respectueuses de l'environnement. Néanmoins, d'autres recherches sont nécessaires pour optimiser les conditions d'adsorption, évaluer les performances des adsorbants préparés à grande échelle et développer des stratégies de régénération pour une utilisation durable.

Références

A

- Abassi, M., Refka Zouaoui, Chadlia Hachani, & Zoubair Béjaoui. (2021). Réponses adaptatives à un assèchement édaphique chez 3 provenances de chêne liège (*Quercus suber*). *Botany*, 99(11), 747–761. <https://doi.org/10.1139/cjb-2020-0214>
- Abbas, A. A., Jingsong, G., Ping, L. Z., Ya, P. Y. & Al-Rekabi, W. S. (2009). Review on Landfill Leachate Treatments. *American Journal of Applied Sciences*, 6(4), 672-684. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2009.672.684>
- Abdel-Galil EA, Rizk HE, Mostafa AZ (2015) Production and characterization of activated carbon from *Leucaena* plant wastes for removal of some toxic metal ions from waste solutions. *Desalin Water Treat* 57:17880–17891. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1102768>
- Abdulkareem, A. S., Hamzat, W. A., Tijani, J. O., Egbosiuba, T. C., Mustapha, S., Abubakre, O. K., Okafor, B. O., and Babayemi, A. K., 2023. Isotherm, kinetics, thermodynamics and mechanism of metal ions adsorption from electroplating wastewater using treated and functionalized carbon nanotubes. *J. Environ. Chem. Eng.*, 11(1), W 109180. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109180>
- Abdulrazak, S., Hussaini, K., & Sani, H. M. (2017). Evaluation of removal efficiency of heavy metals by low-cost activated carbon prepared from African palm fruit. *Applied water science*, 7, 3151-3155. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0460-x>
- Abuabdou, S. M., Yeoh Hsien Yew, Ahmad, W., Ng Choon Aun, & Bashir, M. J. K. (2021). Treatment of Tropical stabilized landfill leachate by Adsorption using Powdered Activated Carbon: Isothermal and Kinetic Studies. *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science*, 799(1), 012032–012032. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/799/1/012032>
- Adibmehr, M., & Faghihian, H. (2018). Magnetization and functionalization of activated carbon prepared by oak shell biowaste for removal of Pb²⁺ from aqueous solutions. *Chemical Engineering Communications*, 205(4), 519–532. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1404461>
- Ahmad, T., Danish, M., Rafatullah, M., Ghazali, A., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ibrahim, M. N. M. (2012). The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1464-1484. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0709-8>
- Ahmed, N., Shah, A. R., Danish, S., Fahad, S., Ali, M. A., Zarei, T., ... & Datta, R. (2021). Immobilization of Cd in soil by biochar and new emerging chemically produced carbon. *Journal of King Saud University-Science*, 33(5), 101472. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101472>
- Alaa, H., Waleed, K., Samir, M., Mohamed, T., Sobeah, H., & Salam, M. A. (2020). An intelligent approach for detecting palm trees diseases using image processing and machine learning. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 11(7). <https://doi.org/10.14569/ijacsa.2020.0110757>
- Al-Alawi, R. A., Al-Mashiqri, J. H., Al-Nadabi, J. S., Al-Shihi, B. I., & Baqi, Y. (2017). Date palm tree (*Phoenix dactylifera* L.): natural products and therapeutic options. *Frontiers in plant science*, 8, 845. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00845>

Liste des Références

- Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Omari, R., & Duvnjak, Z. (2000). Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*, 41(5), 659-665. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00497-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00497-X)
- Aldawsari A, Khan M A, Hameed BH, Alqadami AA, Siddiqui MR, Alothman ZA, Hadj Ahmed AYB (2017) Mercerized mesoporous date pit activated carbon-A novel adsorbent to sequester potentially toxic divalent heavy metals from water. *PLoS ONE* 12(9):e0184493. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0184493>
- Alengebawy, A., Abdelkhalek, S. T., Qureshi, S. R., & Wang, M. Q. (2021). Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications. *Toxics*, 9(3), 42. <https://doi.org/10.3390/toxics9030042>
- AlFaris, N. A., AlTamimi, J. Z., AlGhamdi, F. A., Albaridi, N. A., Alzaheb, R. A., Aljabryn, D. H., ... & AlMousa, L. A. (2021). Total phenolic content in ripe date fruits (*Phoenix dactylifera* L.): A systematic review and meta-analysis. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(6), 3566-3577. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.03.033>
- Alghamdi, A. A. (2016). An investigation on the use of date palm fibers and coir pith as adsorbents for Pb (II) ions from its aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57(26), 12216-12226. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1048743>
- Al-Ghamdi, A., Altaher, H., & Omar, W. (2013). Application of date palm trunk fibers as adsorbents for removal of Cd²⁺ ions from aqueous solutions. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 3(1), 47-54. <https://doi.org/10.2166/wrd.2013.031>
- Alharbi HA, Hameed BH, Alotaibi KD, Aloud SS, Al-Modaihsh AS (2022) Mesoporous Activated carbon from Leaf Sheath Date Palm Fibers by Microwave-Assisted Phosphoric Acid Activation for efficient Dye Adsorption. *ACS Omega* 7(50): 46079-46089. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03755>
- Alhawtali S, El-Harbawi M, El Blidi L, Alrashed MM, Alzobidi A, Yin C.-Y (2024) Date Palm Leaflet-Derived Carbon Microspheres Activated Using Phosphoric Acid for Efficient Lead (II) Adsorption. *C* 10(26). <https://doi.org/10.3390/c10010026>
- Alhogbi, B. G., Salam, M. A., & Ibrahim, O. (2019). Environmental remediation of toxic lead ions from aqueous solution using palm tree waste fibers biosorbent. *Desalination Water Treat*, 145, 179-188. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23507>
- Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., & Malash, G. F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317-332. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.015>
- Aliyah, N. A. (2012). Adsorption of lead using rice husk . Thesis submitted in fulfillment of the requirements for the award of the degree of Bachelor of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering Universiti Malaysia Pahang.
- Al-Ma'abreh, A. M., Edris, G., & Haddad, M. K. (2023). Sonicating for the Uptake of Paracetamol from Solution by Activated Carbon from Oak: Kinetics, Thermodynamics, and Isotherms. *Adsorption Science & Technology*, 2023. <https://doi.org/10.1155/2023/9922446>

Liste des Références

- Al-Oqla, F. M., Alothman, O. Y., Jawaid, M., Sapuan, S. M., & Es-Saheb, M. H. (2014). Processing and properties of date palm fibers and its composites. *Biomass and Bioenergy: processing and Properties*, 1-25. https://doi.org/10.1007/978-3-319-07641-6_1
- Alotaibi, K. D., Alharbi, H. A., Yaish, M. W., Ahmed, I., Alharbi, S. A., Alotaibi, F., & Kuzyakov, Y. (2023). Date palm cultivation: A review of soil and environmental conditions and future challenges. *Land Degradation & Development*, 34(9), 2431-2444. <https://doi.org/10.1002/ldr.4619>
- Amalina, F., A. S. Abd Razak, S. Krishnan, H. Sulaiman, A. Zularisam,, M. Nasrullah. (2022). Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications–A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*:100134. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100134>
- Amin M T, Alazba A A, Shafiq M (2019) Application of biochar derived from date palm biomass for removal of lead and copper ions in a batch reactor: kinetics and isotherm scrutiny. *Chem. Phys Lett*, 722:64-73. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.02.018>
- Amin MT, Alazba AA, Shafiq M (2016) Adsorption of copper (Cu²⁺) from aqueous solution using date palm trunk fibre: isotherms and kinetics. *Desalination. Water. Treat* 57(47):22454-22466. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1131635>
- Amin, M. T., Alazba, A. A., & Amin, M. N. (2017). Absorption Behaviours of Copper, Lead, and Arsenic in Aqueous Solution Using Date Palm Fibres and Orange Peel: Kinetics and Thermodynamics. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(2). <https://doi.org/10.15244/pjoes/66963>
- Anyanwu, B. O., Ezejiofor, A. N., Igweze, Z. N., & Orisakwe, O. E. (2018). Heavy metal mixture exposure and effects in developing nations: an update. *Toxics*, 6(4), 65. <https://doi.org/10.3390/toxics6040065>
- Arab J Sci Eng 47:5587–5599. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05525-7>
- Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., & Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of hazardous materials*, 141(1), 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.095>
- Aslani CK, Amik O(2021) Active Carbon/PAN composite adsorbent for uranium removal: Modeling adsorption isotherm data, thermodynamic and kinetic studies. *Appl Radiat Isot* 168:109474. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109474>
- Aziz H.A., Adlan M.N., Zahari M. S. M., Alias S., (2004) Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH₃) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone, *Waste Manage. Res.* 22 (5), 371–375. <https://doi.org/10.1177/0734242X04047661>
- B**
- Bansal R.C, Donnet J.B, Stoeckli F. (1988) *Active Carbon*, New York. <https://doi.org/10.1080/01932699008943255>
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>

Liste des Références

- Bartoli, M., Giorcelli, M., Jagdale, P., Rovere, M., & Tagliaferro, A. (2020). A review of non-soil biochar applications. *Materials*, 13(2), 261. <https://doi.org/10.3390/ma13020261>
- Basheer, A. O., Hanafiah, M. M., Alsaadi, M. A., Al-Douri, Y., & Al-Raad, A. A. (2021). Synthesis and optimization of high surface area mesoporous date palm fiber-based nanostructured powder activated carbon for aluminum removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32, 472-484. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.071>
- Benalia, M. C., Youcef, L., Bouaziz, M. G., Achour, S., & Menasra, H. (2021). Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Chemical Precipitation: Mechanisms and Sludge Characterization. *Arabian Journal for Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05525-7>
- Biggar J W, Cheung M W (1973) Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6 trichloropicolinic acid) on pinoche, ephrata, and palouse soils: a thermodynamic approach to the adsorption mechanism I. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 37(6), 863-868. <https://doi.org/10.2136/sssaj1973.03615995003700060022x>
- Blanchard G, Maunaye M, Martin G (1984) Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*. 18 1501-07. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (Eds.). (2017). Adsorption processes for water treatment and purification (Vol. 256). Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
- Bouazza D, Miloudi H, Adjdir M, Tayeb A, Boos A (2018) Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction. *Appl Clay Sci* 151118–123. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.026>
- Bouguedoura, N., Bennaceur, M., Babahani, S., & Benziouche, S. E. (2015). Date palm status and perspective in Algeria. *Date Palm Genetic Resources and Utilization: Volume 1: Africa and the Americas*, 125-168. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9694-1_4
- Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J (2012) Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J Taiwan Inst Chem* 43(5):741-749. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.02.011>
- Boumediene, F., Abdallah, O., Bensebia, B., & Slovák, V. (2022). Valorization of oak and casuarina fruit shells to reduce the rate of copper and methylene blue. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(8), 7141-7150. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03648-w>
- Bouzid, A., Bouzid, K., & Benabdeli, K. (2022). Contribution the Failure Mode Analysis and Criticality Evaluation Method to the Rehabilitation of Cork Oak (*Quercus suber*) Forests in Forest Massif of Tlemcen (Algeria). *Jurnal Manajemen Hutan Tropika*, 28(2), 191-191. <https://doi.org/10.7226/jtfm.28.2.191>
- Bulgariu L, Bulgariu D (2018) Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. *J Clean Prod* 197:875–885. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.261>

Liste des Références

- Bulut, Y. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of environmental sciences*, 19(2), 160-166. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60026-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60026-6)
- Bumajdad A, Hasila P (2023) Surface modification of date palm activated carbonaceous materials for heavy metal removal and CO₂ adsorption. *Arab. J. Chem* 16(1):104403. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104403>
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 702-712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
- C**
- Cantu Y, Remes A, Reyna A, Martinez D, Villarreal J, Ramos H, Trevino S, Tamez C, Martinez A, Eubanks T, Parsons JG (2014) Thermodynamics, Kinetics, and Activation energy Studies of the sorption of chromium(III) and chromium(VI) to a Mn₃O₄ nanomaterial. *Chem. Eng. J* 254: 374–383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.110>
- Canzano S, Iovino P., Salvestrino S., Capasso S. (2012) Comment on “Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design”. *Water. Res.*, 46(13), 4314-4315. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.040>
- Cardot. C. (1999) *Les traitements de l'eau*. Edition Ellipses. Paris.
- Carvajal-Flórez, E., and Cardona-Gallo, S.-A., 2019. Technologies applicable to the removal of heavy metals from landfill leachate. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26, 15725-15753. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04888-7>
- Çeçen, F., & Gürsoy, G. (2000). Characterization of landfill leachates and studies on heavy metal removal. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(5), 436-442. <https://doi.org/10.1039/B004729P>
- Celso Monteiro Zanona, V.R., Barquilha, C.E.R, Braga M.C.B. (2023). Removal of recalcitrant organic matter of landfill leachate by adsorption onto biochar from sewage sludge: A qualitative analysis. *Journal of Environmental Management*, 344, 118387. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118387>
- Chao, C. T., & Krueger, R. R. (2007). The date palm (*Phoenix dactylifera* L.): overview of biology, uses, and cultivation. *HortScience*, 42(5), 1077-1082. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.42.5.1077>
- Chaouki, Z.; Hadri, M.; Nawdali, M.; Benzina, M.; Zaitan H. (2021). Treatment of a landfill leachate from Casablanca city by a coagulation-flocculation and adsorption process using a palm bark powder (PBP). *Scientific African*, 12, e00721. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00721>
- Chávez, R. P. ; Pizarro, E.C.C. ; Galiano, Y. L. (2023). Landfill leachate treatment using activated carbon obtained from coffee waste. *Eng Sanit Ambient.* 24(4) ,833-842. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522019178655>

Liste des Références

- Chen W-S, Chen Y-C, Lee C-H (2022) Modified Activated Carbon for Copper Ion Removal from Aqueous Solution. *Processes* 10:150. <https://doi.org/10.3390/pr10010150>
- Chen, J. P., Wang, L. K., Wang, M. H. S., Hung, Y. T., & Shammass, N. K. (Eds.). (2016). *Remediation of heavy metals in the environment*. CRC press. <https://doi.org/10.1201/9781315374536>
- Chiban, M., Zerbet, M., Carja, G., & Sinan, F. (2012). Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4(5), 91-102. <https://doi.org/10.5897/jece11.013>
- Choi S S, Tae Ryeong Choi T R, Choi H-J (2021) Surface Modification of Phosphoric Acid-activated Carbon in Spent Coffee Grounds to Enhance Cu(II) Adsorption from Aqueous Solutions. *Appl. Chem. Eng* 32(5) : 589-598. <https://doi.org/10.14478/ace.2021.1074>
- Chowdhury, Z. Z. (2013). *Preparation, characterization and adsorption studies of heavy metals onto activated adsorbent materials derived from agricultural residues*. University of Malaya (Malaysia).
- Costa, D., Tavares, R. M., Baptista, P., & Lino-Neto, T. (2018). Diversity of fungal endophytic community in *Quercus suber* L. under different climate scenarios. <https://doi.org/10.19084/RCA.17063>
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145-155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Cruz-Lopes L, Macena M, Esteves B, Santos-Vieira I (2022) Lignocellulosic Materials Used as Biosorbents for the Capture of Nickel (II) in Aqueous Solution. *Appl Sci* 12:933. <https://doi.org/10.3390/app12020933>
- D**
- Dai Y, Zhang K, Li J, Jiang Y, Chen Y, Tanaka S (2017) Adsorption of copper and zinc onto carbon material in an aqueous solution oxidized by ammonium peroxydisulphate. *Sep Purif Technol* 186:255–263. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.060>
- Dechapanya W, Khamwicht A (2023) Biosorption of aqueous Pb(II) by H3PO4-activated biochar prepared from palm kernel shells (PKS). *Heliyon* 9(7) :e17250. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17250>
- Deng, L., Shi, Z. (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 637, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.022>
- Duque Lazo, J. (2018). Application of spatial analysis techniques to conservation and restoration of Mediterranean *Quercus* under future climate change scenarios. <http://hdl.handle.net/10396/17026>
- Durrant, T. H., De Rigo, D., & Caudullo, G. (2016). *Quercus suber* in Europe: distribution, habitat, usage and threats. *European Atlas of Forest Tree Species*, 164-165.

Liste des Références

Duwiejuah, A. B., Cobbina, S. J., & Bakobie, N. (2017). Review of eco-friendly biochar used in the removal of trace metals on aqueous phases. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 5(2), 27-40. <https://doi.org/10.12691/ijebb-5-2-1>

E

Echegaray, N., Pateiro, M., Gullon, B., Amarowicz, R., Misihairabgwi, J. M., & Lorenzo, J. M. (2020). Phoenix dactylifera products in human health—A review. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 238-250. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.09.017>

Egboseiuba TC, Abdulkareem AS, Kovo AS, Afolabi EA, Tijani JO, Auta M, Roos WD (2020) Ultrasonic enhanced adsorption of methylene blue onto the optimized surface area of activated carbon: Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics. *Chem Eng Res Des* 15:315-336. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.10.016>.

El Zayat, M. A. K., & Smith, E. (2009). Removal of heavy metals by using activated carbon produced from cotton stalks (Doctoral dissertation, American University in Cairo).

Enaime, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Lübken, M., 2020. Biochar for Wastewater Treatment—Conversion Technologies and Applications. *Appl. Sci.*, 10(10), 3492. <https://doi.org/10.3390/app10103492>

Erabee, I.K., Ahsan, A., Jose, B. Manniruzzaman M., Aziz A. Ng, A. W. M., Idrus, S., Daud N. N. (2017) Adsorptive Treatment of Landfill Leachate using Activated Carbon Modified with Three Different Methods. *KSCE J CivEng* 22, 1083–1095 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12205-017-1430-z>

Esfandiar N, Suri R, McKenzie ER(2022) Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents; Effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH. *J Hazard Mater* 423:126938. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126938>

F

Faggiano, A.; Motta, O.; Ricciardi, M.; Cerrato, F.; Garcia Junior, C.A.; Fiorentino, A.; Proto, A. (2023) Integrated Anaerobic–Aerobic Moving Bed Biofilm Reactor and Biochar Adsorption for the Efficient Removal of Organic Matter and Nutrients from Brazilian Landfill Leachate. *Sustainability*, 15, 13914. <https://doi.org/10.3390/su151813914>

Febrianto, J., Kosasih, A. N., Warso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>

Ferraz, F.M.; Yuan, Q. (2020). Performance of oat hulls activated carbon for COD and color removal from landfill leachate. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101040–<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101040>

Flemming, C. A., & Trevors, J. T. (1989). Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water, air, and soil pollution*, 44, 143-158. <https://doi.org/10.1007/BF00228784>

Foo K.Y.; Hameed B.H. (2009). An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.038>

Liste des Références

- Freundlich HMF (1906) Over the adsorption in solution. *J Phys Chem* 57:385–471
- Fritz, W., Schluender, E.-U. (1974). Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chem. Eng. Sci*, 29(5), 1279–1282. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(74\)80128-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(74)80128-4)
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Futalan CM, Kim J, Yee J-J (2019) Adsorptive treatment via simultaneous removal of copper, lead and zinc from soil washing wastewater using spent coffee grounds. *Water Sci Technol* 79:1029–1041. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.087>
- ### G
- Gabhane, J. W., V. P. Bhangre, P. D. Patil, S. T. Bankar, S. Kumar. (2020). Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review. *SN Applied Sciences* 2:1-21. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3121-5>
- Gantait, S., El-Dawayati, M. M., Panigrahi, J., Labrooy, C., & Verma, S. K. (2018). The retrospect and prospect of the applications of biotechnology in *Phoenix dactylifera* L. *Applied microbiology and biotechnology*, 102, 8229-8259. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9232-x>
- Ghnimi, S., Umer, S., Karim, A., & Kamal-Eldin, A. (2017). Date fruit (*Phoenix dactylifera* L.): An underutilized food seeking industrial valorization. *NFS journal*, 6, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.nfs.2016.12.001>
- Ghori, W., Saba, N., Jawaid, M., & Asim, M. (2018, June). A review on date palm (*Phoenix dactylifera*) fibers and its polymer composites. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 368, p. 012009). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/368/1/012009>
- Girgis BS, El-Hendawy ANA (2002) Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous Mesoporous Mater* 52(2):105-117. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(01\)00481-4](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(01)00481-4)
- Girish CR.(2017) Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review. *Int J Civ Eng Technol*, 8:80-86. <http://iaeme.com/Home/issue/IJCIET?Volume=8&Issue=10>
- Gopalakrishnan, A., Krishnan, R., Thangavel, S., Venugopal, G., & Kim, S. J. (2015). Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their adsorption kinetics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.06.005>
- Greanga M. (2004) Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable. Thèse docteur en Génie des procédés et de l'environnement, École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Énergétique et Procédés. Toulouse, France.
- Guignard D. (1992) L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.

Liste des Références

Gul, E., Alrawashdeh K.A.B., Masek O., Skreiberg, A. Corona, M. Zampilli, L. Wang, P. Samaras, Q. Yang, H. Zhou. (2021). Production and use of biochar from lignin and lignin-rich residues (such as digestate and olive stones) for wastewater treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158:105263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105263>

Gupta S, Sireesha S, Sreedhar I, Patel CM, Anitha KL (2020) Latest trends in heavy metal removal from wastewater by biochar based sorbents. *J. Water. Process. Eng* 38: 101561. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101561>

H

Hassan MR, Yakout SM, Abdeltawab AA, Aly MI (2021) Ultrasound facilitates and improves removal of triphenylmethane (crystal violet) dye from aqueous solution by activated charcoal: A kinetic study. *J. Saudi Chem. Soc* 25(6):10123. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101231>

Hejna, M., Gottardo, D., Baldi, A., Dell'Orto, V., Cheli, F., Zaninelli, M., & Rossi, L. (2018). Nutritional ecology of heavy metals. *Animal*, 12(10), 2156-2170.

Hilal NM, Ahmed IA, El-Sayed RE (2012) Activated and nonactivated date pits adsorbents for the removal of Copper (II) and Cadmium (II) from aqueous solutions. *ISRN Phys Chem* 2012: 985853. <https://doi.org/10.5402/2012/985853>

Hilbrandt I, Lehmann V, Zietzschmann F, Ruhl A S, Jekel M (2019) Quantification and isotherm modelling of competitive phosphate and silicate adsorption onto micro-sized granular ferric hydroxide. *RSC Advances*, 9(41), 23642–23651. <https://doi.org/10.1039/c9ra04865k>

Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34:451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

Ho, Y. S., Huang, C. T., & Huang, H. W. (2002). Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, 37(12), 1421-1430. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00036-5)

Hossini, H., Esmaili Taheri, H., Arab Markadeh, A., Rezaee, A., & Rastegar, S. O. (2016). Optimization of effective parameters in the biosorption of Cr (VI) using acid treated date palm fiber from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57(11), 4994-5003. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.995716>

Hu, Q., Pang, S., and Wang, D., 2021. In-depth insights into mathematical characteristics, selection criteria and common mistakes of adsorption kinetic models: A critical review. *Sep. Purif. Rev.*, 51(3), 281-299. <https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444>

Humelnicu, D., Ignat, M., and Doroftei, F., 2015. Agricultural by-products as low-cost sorbents for the removal of heavy metals from dilute wastewaters. *Environ. Monit. Assess.*, 187, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4454-1>

I

Ideriah, T. J. K., David, O. D., & Ogbonna, D. N. (2012). Removal of heavy metal ions in aqueous solutions using palm fruit fibre as adsorbent. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol*, 4(4), 82-90.

Liste des Références

Issaoui, H., Sallem, F., Lafaille, J., Grassl, B., & Charrier–El Bouhtoury, F. (2021). Biosorption of heavy metals from water onto phenolic foams based on tannins and lignin alkaline liquor. *International Journal of Environmental Research*, 15, 369-381. <https://doi.org/10.1007/s41742-021-00313-5>

J

Jeguirim, M., Belhachemi, M., Limousy, L., & Bennici, S. (2018). Adsorption/reduction of nitrogen dioxide on activated carbons: Textural properties versus surface chemistry – A review. *Chemical Engineering Journal*, 347, 493–504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.063>

Jonoobi, M., Shafie, M., Shirmohammadli, Y., Ashori, A., Hosseinabadi, H. Z., & Mekonnen, T. (2019). A review on date palm tree: Properties, characterization and its potential applications. *Journal of Renewable Materials*, 7(11), 1055-1075. <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.08188>

JORA. (2014). Journal officiel de la république Algérienne N°13, 7 Joumada El Aoula 1435 Correspondant au 09 Mars 2014, Annexe Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine. Imprimerie Officielle, Les vergers : Bir-Mourad Raïs, Alger, Algérie.

JORA. (2006). Official Journal of the Algerian Republic: Executive Order No. 06-141 of 19 April 2006. Section 1. article 3.

Joseph, L. (2021). Removal of Heavy Metals Using Novel Adsorbent Materials (Doctoral dissertation, University of South Carolina). <https://scholarcommons.sc.edu/etd/6275>

K

Kaakani, M. (2012). Heavy metal removal from wastewater using novel adsorbent (Doctoral dissertation).

Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., & Namasivayam, C. (2001). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource technology*, 76(1), 63-65. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00072-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00072-9)

Kavand M, Eslami P, Razeh L (2020) The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon: Optimization of the single and binary systems. *J Water Process Eng* 34:101151. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101151>

Khirani, S., Boutaj, H., El Modafar, C. H. E. R. K. A. O. U. I., & Khelil, A. O. E. (2020). Arbuscular mycorrhizal fungi associated with date palm in Ouargla region (Southeastern Algeria). *Plant Cell Biotechnol Mol Biol*, 21, 15-28. <https://ikpress.org/index.php/PCBMB/article/view/5492>

Khoo, K. S., Tan, X., Show, P. L., Pal, P., Juan, J. C., Ling, T. C., ... & Nguyen, T. H. P. (2020). Treatment for landfill leachate via physicochemical approaches: an overview. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 34(1), 1-24. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2019.1703>

Kulikowska, D., Zielińska, M. & Konopka, K. Treatment of stabilized landfill leachate in an integrated adsorption–fine-ultrafiltration system. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 423–430 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1685-z>

Liste des Références

- Kulkarni, S., & Kaware, J. (2014). Regeneration and recovery in adsorption-a review. *Int. J. Innov. Sci. Eng. Technol*, 1(8), 61-64.
- Kumar P., Sudha. S., Chand. S., Srivastava V. C. (2010). Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Sep. Sci.Techno*, 45: 1463–1470. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.485604>
- Kumar, A., Balouch, A., Pathan, A. A., Mahar, A. M., Abdullah, Jagirani, M. S., & Panah, P. (2017). Remediation techniques applied for aqueous system contaminated by toxic Chromium and Nickel ion. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 1(2), 143-153. <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1332860>
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Lee, Y. B., & Naidu, R. (2016). Oak (*Quercus robur*) acorn peel as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from aquatic ecosystems and industrial effluents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2760-z>
- Kurniawan T A., Lo W-H, Chan G.Y.S (2006). Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 80–100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.010>
- Kustura, J., Halilhodžić, B., Kurtanović, E., Čizmić, A., Kozlo, K., Teletović, A., ... & Harbinja, M. (2023). REMOVAL OF HEAVY METALS FROM LANDFILL LEACH WATER USING PYROPHYLLITE AS ADSORBENT. *Journal of Sustainable Technologies and Materials*, 3(4), 7-15.
- KwarciaK-Kozłowska A., Renata Włodarczyk R., KatarzynaWystalskaK. (2019). Biochar compared with activated granular carbon for landfill leachate treatment. *E3S Web of Conferences* 100, 00042. EKO-DOK 2019 42 42,. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910000042>
- L**
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc* 38(11):2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Lata, S., Singh, P. K., & Samadder, S. R. (2015). Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *International journal of environmental science and technology*, 12, 1461-1478. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0714-9>
- Leonard, A., & Gerber, G. B. (1989). Zinc toxicity: does it exist?. *Journal of the American College of Toxicology*, 8(7), 1285-1290. <https://doi.org/10.3109/10915818909009119>
- Li, M., Liu, J., Xu, Y., & Qian, G. (2016). Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review. *Environmental Reviews*, 24(3), 319-332. <https://doi.org/10.1139/er-2015-0080>

- Lima, E. C., Cestari, A. R., & Adebayo, M. A. (2016). Comments on the paper: a critical review of the applicability of Avrami fractional kinetic equation in adsorption-based water treatment studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(41), 19566-19571. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1095129>
- Loganathan P, Shim WG, Sountharajah DP, Kalaruban M, Nur T, Vigneswaran S (2018) Modelling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon. *Environ Sci Pollut Res* 25: 6664–16675. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1793-9>
- Lopes, E. C. N., dos Anjos, F. S. C., Vieira, E. F S., Cestari, A. R., 2003. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *J.Colloid Interface Sci.* 263(2), 542–547. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00326-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00326-6)
- Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., and Di Pinto, A. C., 2004. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, 54(7), 1005-1010. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.09.015>
- M**
- Mahapatra, A., Mishra, B. G., & Hota, G. (2013). Electrospun Fe₂O₃–Al₂O₃ nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of hazardous Materials*, 258, 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.045>
- Makhloufi, S., Makhloufi, A., & Chebloune, Y. (2023). Isolation of a new *Aspergillus iranicus* strain from the soil of southwestern Algeria exhibiting potential palm date-cellulose degrading activity. *South Asian Journal of Experimental Biology*, 13(2), 80-91. [https://doi.org/10.38150/sajeb.13\(2\).p80-91](https://doi.org/10.38150/sajeb.13(2).p80-91)
- Martins AC, Pezoti O, Cazetta AL, Bedin KC, Yamazaki DAS, Bandoch GFG, Asefa T, Visentainer JV, Almeida VC (2015) Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chem Eng J* 260:291–299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>
- Masindi, V., & Muedi, K. L. (2018). Environmental contamination by heavy metals. *Heavy metals*, 10, 115-132. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76082>
- Masset, S., Monteil-Rivera, F., Dupont, L., Dumonceau, J., & Aplincourt, M. (2000). Influence of humic acid on sorption of Co (II), Sr (II), and Se (IV) on goethite. *Agronomie*, 20(5), 525-535. <https://doi.org/10.1051/agro:2000147>
- Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiye, M., & Al Syouf, M. Q. (2015). The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 775-784. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.027>
- McLintock IS. (1967). The Elovich Equation in Chemisorption Kinetics. *Nature* 216:1204–1205. <https://doi.org/10.1038/2161204a0>

Liste des Références

- Meez, E., Rahdar, A., & Kyzas, G. Z. (2021). Sawdust for the removal of heavy metals from water: a review. *Molecules*, 26(14), 4318. <https://doi.org/10.3390/molecules26144318>
- Mellitì A, Yılmaz M, Sillanpää M, Hamrouni B, Vurm R (2023) Low-cost date palm fiber activated carbon for effective and fast heavy metal adsorption from water: Characterization, equilibrium, and kinetics studies. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp* 672:131775. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131775>
- Milonjić, S.K., 2009. Comments on “removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite”, by Shuibo, X., Chun, Z., Xinghuo, Z., Jing, Y., Xiaojian, Z., Jingsong, W. *J Environ Radioact.* 100, 921–922. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.06.014>
- Mishra R., Kumar S. (2023). Chapter 10, Application of carbon-based adsorbents for landfill leachate treatment in Landfill Leachate Management. Published by :Vinay Kumar Tyagi, C. S. P. Ojha. ISBN (electronic): 9781789063318, IWA Publishing. https://doi.org/10.2166/9781789063318_0213
- Mohammad-Pajoo, E., Turcios, A. E., Cuff, G., Weichgrebe, D., Rosenwinkel, K.-H., Vedenyapina, M., and Sharifullina, L., 2018. Removal of inert COD and trace metals from stabilized landfill leachate by granular activated carbon (GAC) adsorption. *J. Environ. Manag.*, 228, 189-196. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.020>
- Mohammed N.A., R.A. Abu-Zurayk, I. Hamadneh, A.H. Al-Dujaili, (2018). Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies, *Journal of Environmental Management*, 226, 377-385, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.033>.
- Mohan D, Singh KP (2002) Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Res* 36:2304–2318. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(01\)00447-x](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00447-x)
- Mohan, D., Kumar, H., Sarswat, A., Alexandre-Franco, M., Pittman, C. U (2014). Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. *Chem. Eng. J.* 236, 513–528. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.057>
- Mojiri A, Zhou J. L., Ratnaweera H, Ohashi A, Ozaki N, Kindaichi T, Asakura H (2021) Treatment of landfill leachate with different techniques: an overview. *Water Reuse* ; 11 (1): 66–96. <https://doi.org/10.2166/wrd.2020.079>
- Mojiri, A., and Branch, I. K. (2011). Review on membrane bioreactor, ion exchange and adsorption methods for landfill leachate treatment. *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, 5(12), 1365-1370. <https://doi.org/10.2166/wrd.2020.079>
- Morales-Barrera ., Flores-Ortiz, CM, Cristiani-Urbina E (2020) Single and Binary Equilibrium Studies for Ni²⁺ and Zn²⁺ Biosorption onto Lemna gibba from Aqueous Solutions. *Processes*, 8(9), 1089. <https://doi.org/10.3390/pr8091089>
- Morawe, B., Ramteke, D. S., & Vogelpohl, A. (1995). Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 34(3), 299-303. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(94\)04017-6](https://doi.org/10.1016/0255-2701(94)04017-6)

N

- Najam R, Andrabi SMA (2016) Removal of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by adsorption on walnut shell-Equilibrium and thermodynamic studies: treatment of effluents from electroplating industry. *Desalin Water Treat* 57:27363–27373. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1166350>
- Nandiyanto ABD, Oktiani R, Ragadhita R (2019) How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian J Sci Technol* 497. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>
- Nazih, S., Hung, Y.-T., Jiaping Paul Chen, & Wang, L. (2009). *Heavy Metals in the Environment*. Crc Press. <https://doi.org/10.1201/9781420073195>
- Ngaram, N. (2011). Contribution à l'étude analytique des polluants (en particulier de type métaux lourds) dans les eaux du fleuve Chari lors de sa traversée de la ville de N'Djamena (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I; Université de N'Djaména).
- Ngoh, F. E. (2006). *Heavy Metals Adsorption by Fiber Ash*. Master's Thesis in the International Master's Programme Applied Environmental Measurement Techniques, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Göteborg, Sweden
- Niazi L, Lashanizadegan A, Sharififard H (2018) Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. *J Clean Prod* 185 :554–561. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.026>
- Nourmoradi H, Moghadam KF, Jafari A, Kamarehie B (2018) Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from Quercus Brantii (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *J Environ Chem Eng* 6:6807–6815. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047>
- Nriagu, J. (2007). *Zinc toxicity in humans*. School of Public Health, University of Michigan, 1-7.

O

- Okoli, I. Z. (2014). Adsorption studies of heavy metals by low-cost adsorbents. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 18(3), 443-448.
- Oladoja, N. A. (2016). A critical review of the applicability of Avrami fractional kinetic equation in adsorption-based water treatment studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(34), 15813-15825. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1076355>
- Ouakouak, A., Youcef, L. (2016). Adsorption des ions Cu²⁺ sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique. *LARHYSS Journal* 27: 39-61.
- Ouasfi N, Zbair M, Bouzikri S, Anfar Z., Bensitel M, Ait Ahsaine H, Sebbar E, Khamliche L (2019) Selected pharmaceuticals removal using algae derived porous carbon: experimental, modeling and DFT theoretical insights. *RSC Advances*, 9(17), 9792–9808. <https://doi.org/10.1039/c9ra01086f>

Liste des Références

- Ouro-Sama, K., Solitoke, H. D., Gnandi, K., Afiademanyo, K. M. & Bowessidjaou, E. J. (2014). Évaluation et risques sanitaires de la bioaccumulation de métaux lourds chez des espèces halieutiques du système lagunaire togolais. *Vertigo*, 14(2). <https://doi.org/10.4000/vertigo.15093>
- Oyaro, N., Ogendi, J., Murago, E. N., & Gitonga, E. (2007). The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in nairobi, Kenya.
- P**
- Papastavrou, C., Mantzavinos, D., & Diamadopoulos, E. (2009). A comparative treatment of stabilized landfill leachate: Coagulation and activated carbon adsorption vs. electrochemical oxidation. *Environmental technology*, 30(14), 1547-1553. <https://doi.org/10.1080/09593330903252240>
- Park, J.-H., Ok, Y. S., Kim, S.-H., Cho, J.-S., Heo, J.-S., Delaune, R.D., Seo, D.-C., 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.093>
- Pehlivan, E., & Kahraman, H. (2011). Sorption equilibrium of Cr (VI) ions on oak wood charcoal (Carbo Ligni) and charcoal ash as low-cost adsorbents. *Fuel Processing Technology*, 92(1), 65-70. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.08.021>
- Pelalak R, Heidari Z, Khatami S M, Kurniawan TA, Marjani A, Shirazian S. (2021). Oak wood ash/GO/Fe₃O₄ adsorption efficiencies for cadmium and lead removal from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluation. *Arab. J. Chem* 14(3):102991. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.102991>
- Peng H, Gao P, Chu G, Pan B, Peng J, Xing B (2017) Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars. *Environ. Pollut* 229:846–853. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.004>
- Pérez, B. F., & Espina, J. A. (2021). Comparative Study on the Treatment of Leachate from a Mine Waste Dump with Two Agricultural Biowastes. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 9, 52-63. <https://doi.org/10.4236/gep.2021.99004>
- Pescod, M.B. (1992). *Wastewater Treatment and Use in Agriculture - FAO Irrigation and Drainage Paper 47*. Food And Agriculture Organization Of The United Nations, Rome
- Poblete, R., Cortes, E., Bakit, J., & Luna-Galiano, Y. (2019). Landfill leachate treatment using combined fish scales based activated carbon and solar advanced oxidation processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 123, 253-262. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.01.017>
- Poolprasert, P., & Chorchong, T. (2020). Preparation of Activated Carbon from Cassava Root for Cadmium Removal in Aqueous Solution Sample. *Journal of Renewable Energy and Smart Grid Technology*, 15(2), 26-38. <https://ph01.tci-thaijo.org/index.php/RAST/article/view/243208>
- Potelon J L, Zysman K. (1998). *Le guide des analyses de l'eau potable (La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France.*

Liste des Références

- Prahas D, Kartika Y, Indraswati N, Ismadji S (2008) Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem Eng J* 140:32–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>
- Pratap, A., Mani, F. S., & Prasad, S. (2020). Heavy metals contamination and risk assessment in sediments of Laucala Bay, Suva, Fiji. *Marine Pollution Bulletin*, 156, 111238. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111238>
- Priya, A. K., Yogeshwaran, V., Rajendran, S., Hoang, T. K., Soto-Moscoso, M., Ghfar, A. A., & Bathula, C. (2022). Investigation of mechanism of heavy metals (Cr⁶⁺, Pb²⁺ & Zn²⁺) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach. *Chemosphere*, 286, 131796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131796>
- Puziy AM, Poddubnaya OI, Martínez-Alonso A, Castro-Muñiz A, Suárez-García F, Tascón JMD (2007) Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon* 45:1941–1950. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.014>
- Q**
- Qili Hu, Shuyue Pang , Dan Wang (2021): In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review, Separation & Purification Reviews, <https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444>
- R**
- Rahman, M. W., Ali, M. Y., Saha, I., AlRaihan, M., Moniruzzaman, M., Alam, M. J., ... & Khan, M. M. R. (2017). Date palm fiber as a potential low-cost adsorbent to uptake chromium (VI) from industrial wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 88(1), 169-178. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21402>
- Reddy, K.S.K., Al Shoaibi, A., Srinivasakannan, C., 2012. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits. *New Carbon Mater* 27(5): 344-351. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60020-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60020-1)
- Redlich O, Peterson DL (1959) A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem*, 63:1024–1026
- Rekis, A., & Laiadi, Z. (2020). Interrelationships between some vegetative components and fruit quality of Algerian date palm. *J. Agricultural Science and Technology*, 12(1), 77-81.
- Reshadi, M. A. M., Bazargan, A.; McKay, G. (2020). A review of the application of adsorbents for landfill leachate treatment: Focus on magnetic adsorption. *Science of The Total Environment*, 731, 38863. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138863>
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O., Frades, J., & Carvalho, F. (2006). Adsorption of landfill leachates onto activated carbon: Equilibrium and kinetics. *Journal of hazardous materials*, 131(1-3), 170-178. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.022>
- Rodier, J.; Legube, B.; Merlet, N.; Brunet, R.: *L'analyse de l'eau*. 9^{ème} édition, Dunod, Paris, France (2009)
- Rodríguez, J., Castrillon, L., Maranon, E., Sastre, H., and Fernandez, E., 2004. Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. *Water Res.*, 38(14-15), 3297-3303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.032>

Liste des Références

- Rojas, J., Suarez, D., Moreno, A., Silva-Agredo, J., Torres-Palma, R.A., 2019. Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Modeling of Liquid Phase Adsorption of Crystal Violet Dye onto Shrimp-Waste in Its Raw, Pyrolyzed Material and Activated Charcoals. *Appl. Sci.* 9(24):5337. <https://doi.org/10.3390/app9245337>
- Ruthven, D. M. (2006). Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. In *Adsorption and Diffusion* (pp. 1-43). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- S**
- Saif, M. J., Zia, K. M., Ur-Rehman, F., Usman, M., Hussain, A. I., & Chatha, S. A. S. (2015). Removal of heavy metals by adsorption onto activated carbon derived from pine cones of *Pinus roxburghii*. *Water Environment Research*, 87(4), 291-297. <https://doi.org/10.2175/106143015X14212658613433>
- Salas-Enríquez, B. G., Torres-Huerta, A. M., Conde-Barajas, E., Domínguez-Crespo, M. A., Negrete-Rodríguez, M. L. X., Dorantes-Rosales, H. J., López-Oyama, A. B. (2017) Stabilized landfill leachate treatment using *Guaduaamplexifolia* bamboo as a source of activated carbon: kinetics study, *Environmental Technology*, 40:6, 768-783, <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1407828>
- Salih, A.M. (2018) The purification of industrial wastewater to remove heavy metals and investigation into the use of zeolite as a remediation tool. University of Wolverhampton. <http://hdl.handle.net/2436/621859>
- Saravanan AM, Al Hashmi RA, Jesil A, Achuthan M, Walke S, Al Rashdi S, Al Balushi N, Jahan S (2022) Experimental scrutinization on the treatment of synthetic wastewater using neem bark and date palm fiber as an adsorbent. *Rasayan J. Chem, Special Issue* 204-215. <http://doi.org/10.31788/RJC.2022.1558134>
- Sarraf, M., Jemni, M., Kahramanoğlu, I., Artés, F., Shahkoomahally, S., Namsi, A., ... & Rastogi, A. (2021). Commercial techniques for preserving date palm (*Phoenix dactylifera*) fruit quality and safety: A review. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(8), 4408-4420. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.04.035>
- Serrano, M.F., López, J.E. & Saldarriaga, J.F. Use of activated rice husk biochar for the removal of metals and microorganisms from treated leachates from landfills. *J Mater Cycles WasteManag* 25, 3414–3424 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01762-0>
- Shafiee, M., Foroutan, R., Fouladi, K., Ahmadlouydarab, M., Ramavandi, B., & Sahebi, S. (2019). Application of oak powder/Fe₃O₄ magnetic composite in toxic metals removal from aqueous solutions. *Advanced Powder Technology*, 30(3), 544-554. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.12.006>
- Shafiq, M., Alazba, A. A., and Amin, M. T., 2018. Removal of Heavy Metals from Wastewater using Date Palm as a Biosorbent: A Comparative Review. *Sains Malaysiana*, 47(1), 35-49. <http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2018-4701-05>
- Shakoor, M. B., Ali, S., Rizwan, M., Abbas, F., Bibi, I., Riaz, M., ... & Rinklebe, J. (2020). A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water. *International journal of phytoremediation*, 22(2), 111-126. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1647405>

Liste des Références

- Singh V, Singh N, Rai SN, Kumar A, Singh AK, Singh MP, Sahoo A, Shekhar S, Vamanu E, Mishra V (2023) Heavy Metal Contamination in the Aquatic Ecosystem: Toxicity and Its Remediation Using Eco-Friendly Approaches. *Toxics* 11, 147:1-15. <https://doi.org/10.3390/toxics11020147>
- Singh V, Singh N, Verma M, Kamal R, Tiwari R, Sanjay Chivate M, Rai SN, Kumar A, Singh A, Singh MP, Vamanu E, Mishra V (2022) Hexavalent-Chromium-Induced Oxidative Stress and the Protective Role of Antioxidants against Cellular Toxicity. *Antioxidants* 11(12), 2375:2-14. <https://doi.org/10.3390/antiox11122375>
- Sips RJ. (1948). The structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16:490–495. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>
- Slimani, R., El Ouahabi, I., Elmchaouri, A., Cagnon, B., El Antri, S., Lazar, S., 2017. Adsorption of copper (II) and zinc (II) onto calcined animal bone meal. Part I: Kinetic and thermodynamic parameters. *Chem. Data Collect.* 9-10, 184–196. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2017.06.006>
- Somasani, S. L. (2012). Removal of Heavy Metals from Drinking Water by Adsorption onto Limestone with a Focus on Copper and Aluminum Applications.
- Song J, Zhang R, Li K, Li B, Tang C (2014) Adsorption of Copper and Zinc on Activated Carbon Prepared from *Typha latifolia*L. *Clean (Weinh)* 43:79–85. <https://doi.org/10.1002/clen.201300533>
- Song, J., Li, M., Wang, C., Fan, Y., Li, Y., Wang, Y., ... & Wang, H. (2023). Enhanced treatment of landfill leachate by biochar-based aerobic denitrifying bacteria functional microbial materials: Preparation and performance. *Frontiers in Microbiology*, 14, 1139650. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1139650>
- Soudani, A., Youcef, L., Bulgariu, L., Youcef, S., Toumi, K., Soudani, N. 2022. Characterizing and modeling of oak fruit shells biochar as an adsorbent for the removal of Cu, Cd, and Zn in single and in competitive systems. *Chem. Eng. Res. Des.* 188, 972-987. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.009>
- Speight, J. G. (2018). Mechanisms of transformation. *Reaction Mechanisms in Environmental Engineering*, 337-384.
- Srivastava V C, Mall I D, Mishra I M (2008) Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 312(2-3), 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.04>
- Suganya S, Senthil Kumar P S (2018) Influence of ultrasonic waves on preparation of active carbon from coffee waste for the reclamation of effluents containing Cr(VI) ions. *J IndEngChem*, 60, 418–430. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.11.029>
- Sulaymon, A. H., Mohammed, T. J., & Al-Najar, J. (2012). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of heavy metals onto activated carbon. *Can. J. Chem. Eng. Technol*, 3(4), 86.
- Sultana M, Rownok M. H, Sabrin M, Rahaman H. Md, Alam S.M.Nur, (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption, *Cleaner Engineering and Technology*, 6, 100382, <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>.

Liste des Références

- Sun, Y., Iris, K. M., Tsang, D. C., Fan, J., Clark, J. H., Luo, G., ... & Graham, N. J. (2020). Tailored design of graphitic biochar for high-efficiency and chemical-free microwave-assisted removal of refractory organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125505. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125505>
- Sun. L.M., Meunier. F. (2003) Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2730–1, pp.1-16.
- Szymanska-Pulikowska A., Wdowczyk A., Wiercik P. (2023). Analysis of changes on substrates filling constructed wetland systems after landfill leachate treatment - FTIR study. *Journal of Cleaner Production*. 411, 137336. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137336>
- T**
- Tahir, A. H., Al-Obaidy, A. H. M., & Mohammed, F. H. (2020, February). Biochar from date palm waste, production, characteristics and use in the treatment of pollutants: A Review. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 737, No. 1, p. 012171). IOP Publishing.
- Takdastan, A., Samarbaf, S., Tahmasebi, Y., Alavi, N., & Babaei, A. A. (2019). Alkali modified oak waste residues as a cost-effective adsorbent for enhanced removal of cadmium from water: Isotherm, kinetic, thermodynamic and artificial neural network modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78, 352-363. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.05.034>
- Tan IAW, Chan JC, Hameed BH, Lim LLP (2016) Adsorption behavior of cadmium ions onto phosphoric acid-impregnated microwave-induced mesoporous activated carbon. *J Water Process Eng* 14:60–70. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.10.007>
- Tan, X., Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, Z. Yang. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125:70-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
- TIEN, M. (2017). Adsorption of heavy metals using different functionalized carbon microsphere adsorbents from xylose.
- Timur, S., Kantarli, I. C., Onenc, S., & Yanik, J. (2010). Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(1), 129-136. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.002>
- Tran HN, You S-J, Chao H-P, (2016) Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *J Environ Chem Eng* 4:2671–2682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
- Tran H.N., You S-J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao H-P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Turk Sekulic M, Boskovic N, Slavkovic A, Garunovic J, Kolakovic S, Pap S(2019) Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. *Process Saf Environ Prot* 125:50–63. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>

U

- Ugwu, E. I., & Agunwamba, J. C. (2020). A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater. *Environmental monitoring and assessment*, 192(4), 240. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-8162-0>
- Un, U. T., Ates, F., Erginel, N., Ozcan, O., & Oduncu, E. (2015). Adsorption of Disperse Orange 30 dye onto activated carbon derived from Holm Oak (*Quercus Ilex*) acorns: A 3k factorial design and analysis. *Journal of environmental management*, 155, 89-96. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.004>
- Uygun A., Kargı F. (2004). Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. , 71(1), 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.01.002>

V

- Vareda, J. P., Valente, A. J., & Durães, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of environmental management*, 246, 101-118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>
- Venkata Ramana DK, Min K, (2015) Activated carbon produced from pigeon peas hulls waste as a low-cost agro-waste adsorbent for Cu(II) and Cd(II) removal. *Desalination Water Treat* 57:6967–6980. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1013509>
- Vilardi, G., Di Palma, L., & Verdone, N. (2018). Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(3), 455-464. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.026>
- Vunain E, Kenneth D, Biswick T (2017) Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H3PO4 activation for removal of Cu (II) ions: equilibrium and kinetics studies. *Appl Water Sci* 7:4301–4319. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0573-x>

W

- Wang B, Lan J, Bo Ch, Gong B, Ou J (2023) Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review. *RSC Advances* 13(7): 4275–4302. <https://doi.org/10.1039/D2RA07911A>
- Wang S, Kwak J-H, Islam MS, Naeth MA, Gamal El-Din M, Chang SX (2020) Biochar surface complexation and Ni(II), Cu(II), and Cd(II) adsorption in aqueous solutions depend on feedstock type. *Sci Total Environ* 712:136538. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136538>
- Wang, J., and S. Wang. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production* 227:1002-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
- Wang, L. (2012). Application of activated carbon derived from ‘waste’bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of environmental management*, 102, 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.02.019>

Liste des Références

- Wang, L. K., Shamas, N. K., & Hung, Y. T. (Eds.). (2008). *Advances in hazardous industrial waste treatment*. CRC Press.
- Wang, P., Du, M., Zhu, H., Bao, S., Yang, T., & Zou, M. (2015). Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. *Journal of hazardous materials*, 286, 533-544. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.034>
- Wang, X. S., & Qin, Y. (2005). Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran. *Process Biochemistry*, 40(2), 677-680. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.043>
- Wang, Z. M., Woag, A., & Salamo, G. (2008). *Lecture notes in nanoscale science and technology*.
- Weber WJ, Morris JC (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng* 89:31–60 <https://doi.org/10.1061/jsedai.0000430>
- Weeber .w.J, Van vliet b.M. (1980). Fundamental concepts for application of activated carbon in water and waste water treatment, in activated adsorption of organics from the aqueous phase, Ed. by SUFFET I. Hand MAC GUIRE J.M, Ann. arbor Science, Michigan (USA), 1,15-41.
- Wijekoon P, Koliyabandara P A, Cooray A T., Lam S S, Athapattu B C.L., Vithanage M,(2022) Progress and prospects in mitigation of landfill leachate pollution: Risk, pollution potential, treatment and challenges, *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126627, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126627>.
- X**
- Xu, W., Xiang, P., Liu, X., & Ma, L. Q. (2020). Closely-related species of hyperaccumulating plants and their ability in accumulation of As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. *Chemosphere*, 251, 126334. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126334>
- Xue, Q., Li, J. S., Wang, P., Liu, L., & Li, Z. Z. (2014). Removal of heavy metals from landfill leachate using municipal solid waste incineration fly ash as adsorbent. *Clean–soil, air, water*, 42(11), 1626-1631. <https://doi.org/10.1002/clen.201300619>
- Y**
- Yakout SM, Sharaf El-Deen G (2016) Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arab J Chem* 9(Supplement2):S1155–S1162. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>
- Yong, R. N., Galvez-Cloutier, R., & Phadungchewit, Y. (1993). Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(5), 834-847. <https://doi.org/10.1139/t93-074>
- Youcef S, Guergazi S, Youcef L (2022) Adsorption modeling of Cu and Zn in single and combined systems onto activated carbon of olive stone. *Modeling. Earth. Sys. Environ* 8:3927–3940. <https://doi.org/10.1007/s40808-021-01335-w>
- Younesi, H., Sanati, A. M., & Ghorbani, F. (2012). The potential of date-palm leaf ash as low-cost adsorbent for the removal of Pb (II) ion from aqueous solution. *International Journal of Engineering*, 25(4), 269-278. <https://doi.org/10.5829/idosi.ije.2012.25.04b.03>

Z

- Zahaf, F., Marouf, R., Ouadjenia, F., and Schott, J., 2018. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) onto modified bentonite. *Desal. Water Treat.*, 131, 282-290. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.23060>
- Zaikov, G. E., Weisfeld, L. I., Lisitsyn, E. M., & Bekuzarova, S. A. (Eds.). (2017). *Heavy metals and other pollutants in the environment: biological aspects*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315366029>
- Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F., & Guerrero, V. H. (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101504. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>
- Zand, A. D., and Abyaneh, M. R., 2020. Adsorption of Lead, manganese, and copper onto biochar in landfill leachate: implication of non-linear regression analysis. *Sustain. Environ. Res.*, 30(1). <https://doi.org/10.1186/s42834-020-00061-9>
- Zbair M, Ainassaari K, Drif A, Ojala S, Bottlinger M, Pirilä M, Keiski RL, Bensitel M, Brahmi R (2017) Toward new benchmark adsorbent: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenol A removal. *Environ Sci Pollut Res* 25: 1869–1882. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0634-6>
- Zeng, Z.-w., X.-f. Tan, Y.-g. Liu, S.-r. Tian, G.-m. Zeng, L.-h. Jiang, S.-b. Liu, J. Li, N. Liu, Z.-h. Yin. (2018). Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures. *Frontiers in chemistry* 6:80. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00080>
- Zhang, H., Lu, K., Zhang, J., Ma, C., Wang, Z., & Tian, X. (2023). Removal and Adsorption Mechanisms of Phosphorus, Cd and Pb from Wastewater Conferred by Landfill Leachate Sludge-Derived Biochar. *Sustainability*, 15(13), 10045. <https://doi.org/10.3390/su151310045>
- Zhang, Q., & Wang, C. (2020). Natural and human factors affect the distribution of soil heavy metal pollution: a review. *Water, air, & soil pollution*, 231, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04728-2>
- Zhao S, Ta N, Wang X (2020) Absorption of Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions onto Biochars Derived from Apple Tree Branches. *Energies* 13: 3498. <https://doi.org/10.3390/en13133498>
- Zheng, W., Chen, S., Liu, H., Ma, Y., & Xu, W. (2019). Study of the modification mechanism of heavy metal ions adsorbed by biomass-activated carbon doped with a solid nitrogen source. *RSC advances*, 9(64), 37440-37449. <https://doi.org/10.1039/C9RA07191A>
- Zhou L, Zhou J, Zhou X, Guo J, Liu Y (2018) Highly efficient removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by carboxyl-modified multi-porous biochar. *Sep Sci Technol* 53:2860–2869. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1489417>

Annexe

mTableau III-1A: Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption de Cu²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ sur chaque adsorbant (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, [Cu²⁺]₀ = [Cd²⁺]₀ = [Zn²⁺]₀ = 10 mg/L, pH₀ = 5,5; T° = 20°C)

		Pseudo-Premier-Ordre (PFO): $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$					Pseudo-Second-Ordre (PSO): $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$				
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,1,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	χ^2	$q_{e,2,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2	
OFSBC	Cu	2,382	2,315	0,864	0,642	0,007	2,362	0,851	0,947	0,001	
	Cd	2,366	2,230	0,394	0,715	0,025	2,330	0,276	0,957	0,004	
	Zn	2,075	1,913	0,342	0,662	0,029	2,014	0,259	0,924	0,006	
OFSAC	Cu	2,470	2,425	0,906	0,643	0,007	2,470	0,893	0,945	0,001	
	Cd	2,394	2,310	0,531	0,701	0,017	2,388	0,405	0,951	0,003	
	Zn	2,227	2,103	0,266	0,745	0,031	2,211	0,199	0,946	0,007	
DPFBC	Cu	2,415	2,381	1,337	0,632	0,001	2,400	2,321	0,938	2,133×10 ⁻⁴	
	Cd	2,373	2,286	0,878	0,646	0,006	2,331	0,891	0,930	0,001	
	Zn	2,085	2,041	0,736	0,877	0,002	2,083	0,821	0,984	3,149×10 ⁻⁴	
DPFAC	Cu	2,437	2,408	1,074	0,822	0,001	2,435	1,456	0,992	5,836×10 ⁻⁵	
	Cd	2,378	2,262	0,508	0,666	0,021	2,348	0,371	0,937	0,004	
	Zn	2,103	1,973	0,385	0,665	0,024	2,061	0,311	0,916	0,006	
Elovich : $q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(1 + (\alpha \times \beta \times t))$					Avrami fractional-ordre : $q_t = q_e (1 - e^{-K_{Av} t^{n_{Av}}})$, $t_{0,5} = (\frac{\ln 2}{K_{Av}})^{1/n_{Av}}$						
		β (mg/g)	α (mg/g.min)	R^2	χ^2	q_e (mg/g)	K_{Av} (min ^{-n_{Av}})	n_{Av}	$t_{0,5}$ (min)	R^2	χ^2
OFSBC	Cu	13,816	8,437×10 ¹⁰	0,805	0,004	2,379	1,367	0,286	0,093	0,994	1,216×10 ⁻⁴
	Cd	6,206	2113,09	0,863	0,012	2,357	0,707	0,388	0,950	0,998	2,067×10 ⁻⁴
	Zn	6,242	314,675	0,898	0,009	2,064	0,642	0,340	1,252	0,989	0,001
OFSAC	Cu	14,533	2,084×10 ¹²	0,770	0,004	2,481	1,427	0,287	0,080	0,984	2,734×10 ⁻⁴
	Cd	8,299	0,336×10 ¹²	0,745	0,015	2,389	0,836	0,287	0,521	0,965	0,002
	Zn	5,459	0,196×10 ³	0,818	0,022	2,220	0,501	0,431	2,124	0,947	0,007
DPFBC	Cu	32,288	1,192×10 ³⁰	0,822	6,176×10 ⁻⁴	2,413	2,200	0,198	0,003	0,995	1,731×10 ⁻⁵
	Cd	14,309	1,704×10 ¹¹	0,795	0,004	2,352	1,398	0,275	0,078	0,981	3,878×10 ⁻⁴
	Zn	15,630	5,904×10 ¹¹	0,625	0,007	2,070	1,119	0,436	0,333	0,979	4,533×10 ⁻⁴
DPFAC	Cu	24,713	3,913×10 ²²	0,631	0,003	2,431	1,682	0,334	0,007	0,994	4,852×10 ⁻⁵
	Cd	7,538	45964,529	0,816	0,018	2,372	0,845	0,365	0,581	0,986	8,765×10 ⁻⁴
	Zn	7,278	2942,1231	0,770	0,017	2,072	0,672	0,424	1,076	0,965	0,003
Diffusion Intraparticule: $q_t = K_{int} \frac{1}{t^2} + C$											
		$K_{int,1}$ (mg/g.min ^{1/2})	C_1 (mg/g)	R^2	$K_{int,2}$ (mg/g.min ^{1/2})	C_2 (mg/g)	R^2	$K_{int,3}$ (mg/g.min ^{1/2})	C_3 (mg/g)	R^2	
OFSBC	Cu	0,132	1,770	0,981	0,015	2,231	0,983	0,003	2,331	0,993	
	Cd	0,218	1,184	0,964	0,036	2,007	0,999	0,011	2,201	0,999	
	Zn	0,191	0,950	0,941	0,047	1,595	0,990	0,010	1,929	0,862	
OFSAC	Cu	0,114	1,925	0,975	0,009	2,397	0,939	-	-	-	
	Cd	0,203	1,406	0,988	0,028	2,182	0,975	-	-	-	
	Zn	0,233	0,908	0,975	0,068	1,713	0,980	-	-	-	
DPFBC	Cu	0,069	2,128	0,979	0,016	2,296	0,998	0,004	2,361	0,990	
	Cd	0,128	1,765	0,874	0,054	2,017	1	0,009	2,254	0,990	
	Zn	0,194	1,373	0,811	0,036	1,864	0,999	0,003	2,049	0,927	
DPFAC	Cu	0,098	2,036	0,872	0,0092	2,366	0,949	-	-	-	
	Cd	0,207	1,337	0,977	0,064	1,888	0,986	-	-	-	
	Zn	0,198	1,023	0,995	0,062	1,633	0,987	-	-	-	

Annexe

Tableau III-2A : Paramètres estimés des modèles isothermes pour les systèmes testés. (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 20^\circ C$).

		Langmuir : $q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$, $R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L}$					Freundlich : $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$				
		Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	χ^2	R_L	K_F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n	R^2	χ^2	
OFSAC	Cu	50,235	0,192	0,984	1,498	0,84-0,05	8,603	1,498	0,995	0,461	
	Cd	42,940	0,093	0,987	1,086	0,91-0,10	4,577	1,529	0,996	0,366	
	Zn	37,757	0,062	0,998	0,119	0,94-0,14	2,656	1,425	0,988	0,815	
OFSBC	Cu	41,974	0,066	0,989	0,822	0,94-0,01	3,433	1,484	0,998	0,124	
	Cd	41,793	0,040	0,996	0,269	0,96-0,20	2,203	1,401	0,997	0,159	
	Zn	27,003	0,044	0,991	0,400	0,96-0,19	1,778	1,584	0,981	0,877	
DPFAC	Cu	48,588	0,193	0,998	0,179	0,84-0,05	7,739	1,399	0,998	0,207	
	Cd	42,499	0,086	0,993	0,558	0,92-0,10	4,078	1,478	0,999	0,071	
	Zn	33,303	0,043	0,992	0,457	0,96-0,19	2,006	1,494	0,985	0,813	
DPFBC	Cu	45,449	0,143	0,998	0,148	0,87-0,07	5,883	1,423	0,998	0,112	
	Cd	41,967	0,084	0,994	0,471	0,92-0,11	3,961	1,476	0,998	0,087	
	Zn	30,745	0,041	0,987	0,661	0,96-0,20	1,872	1,532	0,978	1,113	
		Sips : $q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/ns}}{1 + K_s C_e^{1/ns}}$					Redlich-Peterson : $q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$				
		q_s (mg/g)	K_s (L/mg)	n_s	R^2	χ^2	K_{RP} (L/g)	a_{RP} (mg/L) ^{-β}	β	R^2	χ^2
OFSAC	Cu	50,154	0,218	1,122	0,986	1,564	13,833	0,520	0,722	0,981	2,102
	Cd	41,758	0,112	1,078	0,988	1,198	16,153	2,643	0,410	0,992	0,578
	Zn	29,912	0,067	0,857	0,999	0,049	3,417	0,481	0,506	0,992	0,659
OFSBC	Cu	41,255	0,081	1,084	0,990	0,857	8,270	1,549	0,415	0,997	0,306
	Cd	40,183	0,04	0,936	0,995	0,344	3,330	0,653	0,457	0,997	0,206
	Zn	24,835	0,043	0,936	0,991	0,470	1,210	0,048	0,983	0,991	0,490
DPFAC	Cu	48,721	0,195	1,024	0,998	0,212	13,317	0,677	0,593	0,998	0,153
	Cd	42,162	0,097	1,067	0,994	0,596	7,389	0,905	0,491	0,998	0,235
	Zn	31,849	0,043	0,973	0,992	0,546	1,459	0,046	0,990	0,992	0,552
DPFBC	Cu	43,822	0,152	1,013	0,998	0,202	10,608	0,789	0,537	0,999	0,064
	Cd	39,611	0,098	1,025	0,994	0,567	5,990	0,624	0,541	0,997	0,238
	Zn	26,764	0,040	0,900	0,987	0,770	1,299	0,045	0,989	0,987	0,801

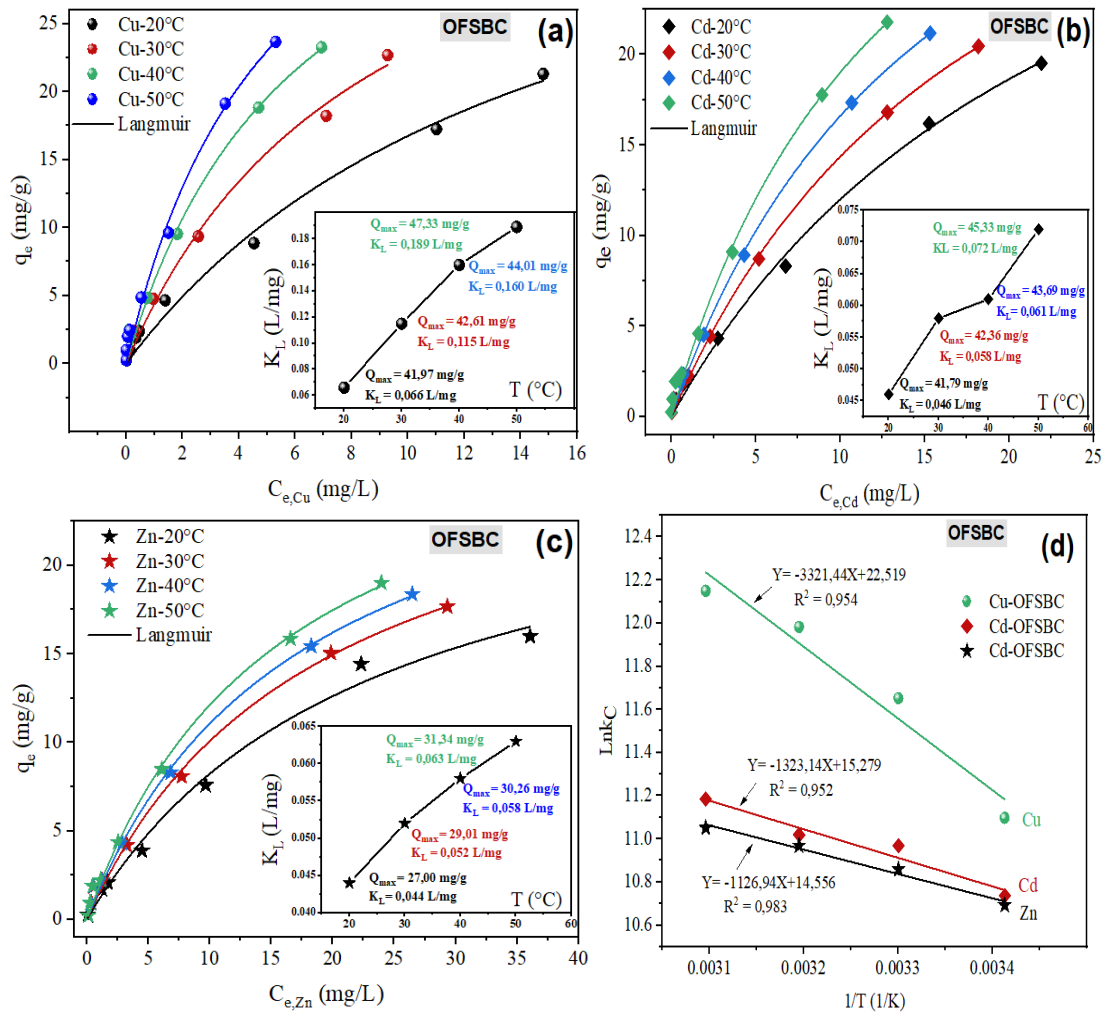


Figure III-1A: Ajustement du modèle non linéaire de l'isotherme de Langmuir aux points expérimentaux du cuivre (a), cadmium (b) et zinc (c) sur OFSBC à différentes températures, (d) Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 4 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 293-323K$).

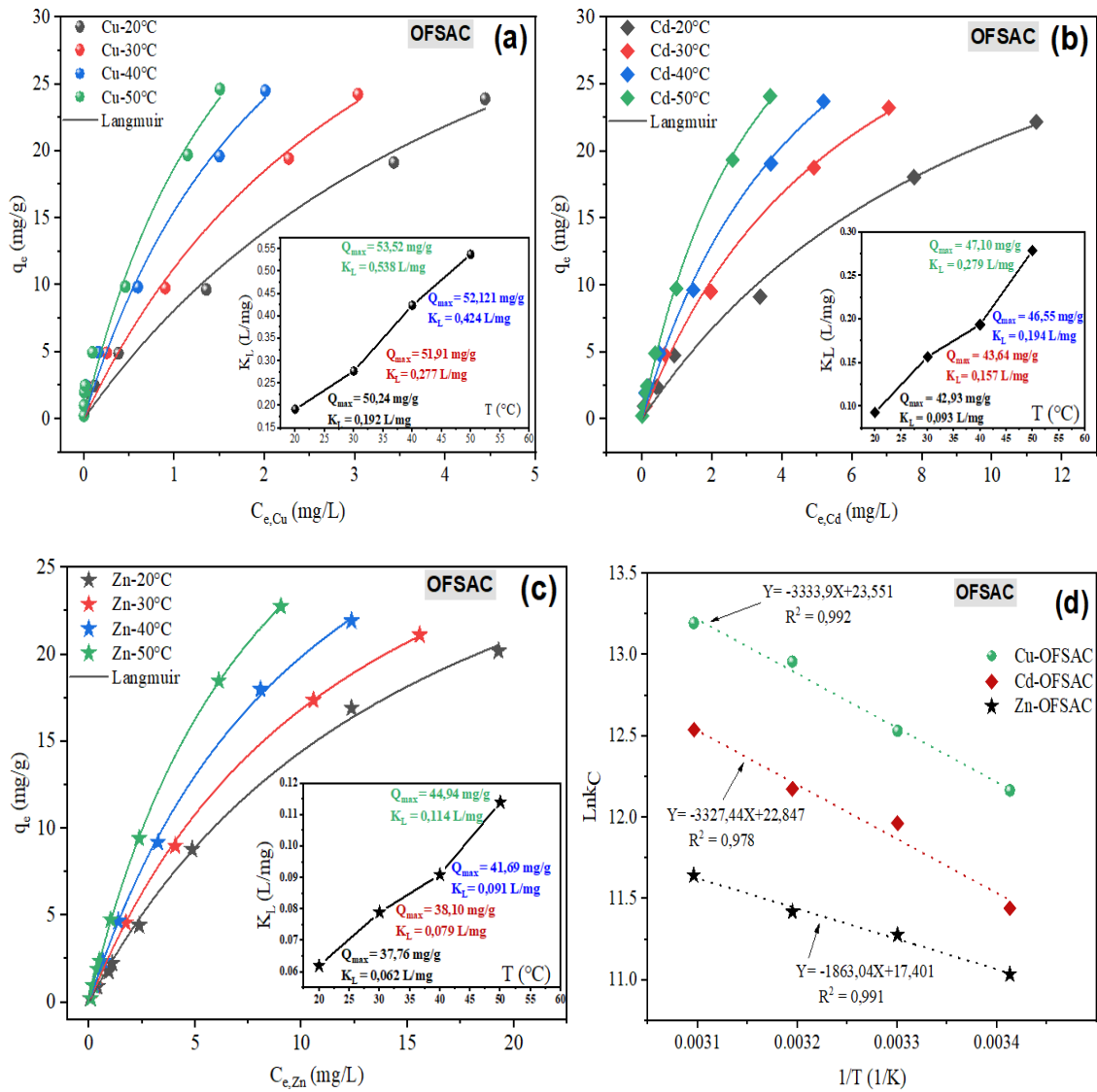


Figure III-2A: Ajustement du modèle non linéaire de l'isotherme de Langmuir aux points expérimentaux du cuivre (a), cadmium (b) et zinc (c) sur OFSAC à différentes températures, (d) Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 1 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 293-323$ K).

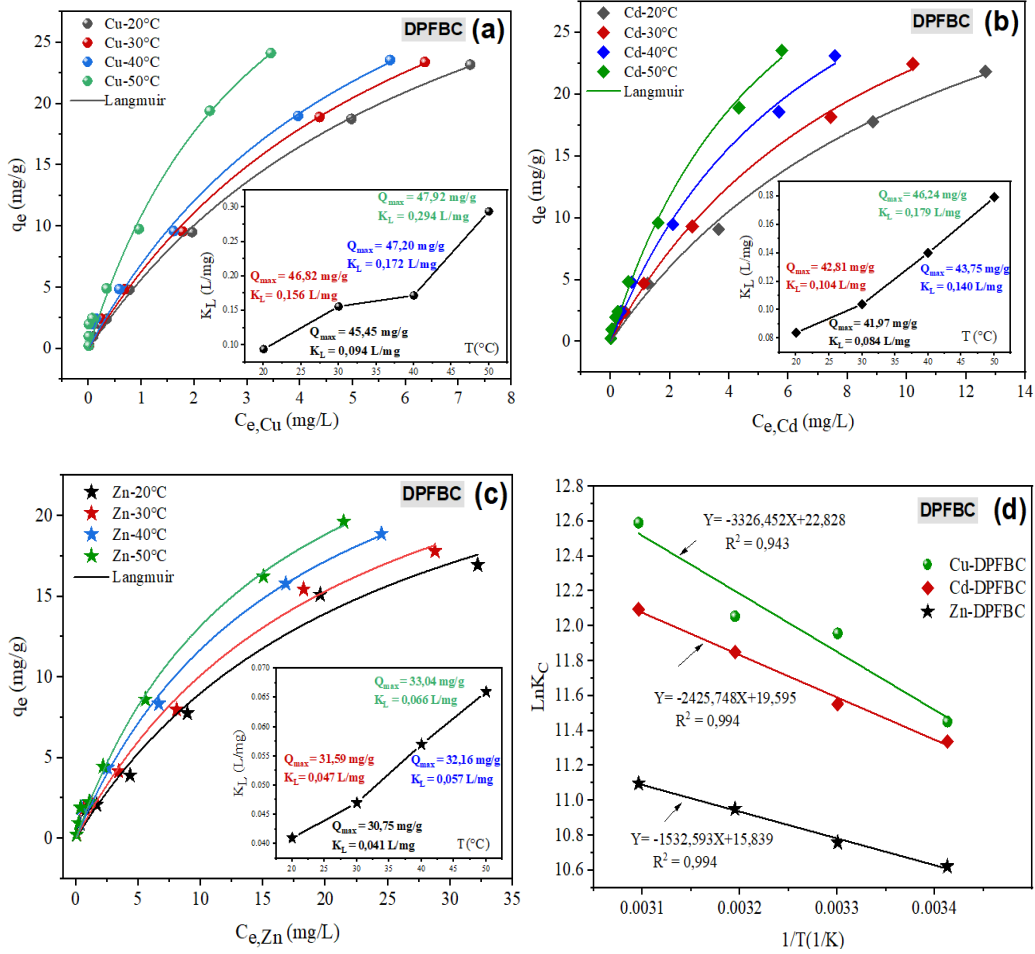


Figure III-3A: Ajustement du modèle non linéaire de l'isotherme de Langmuir aux points expérimentaux du cuivre (a), cadmium (b) et zinc (c) sur OFSBC à différentes températures, (d) Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 3 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 293-323$ K).

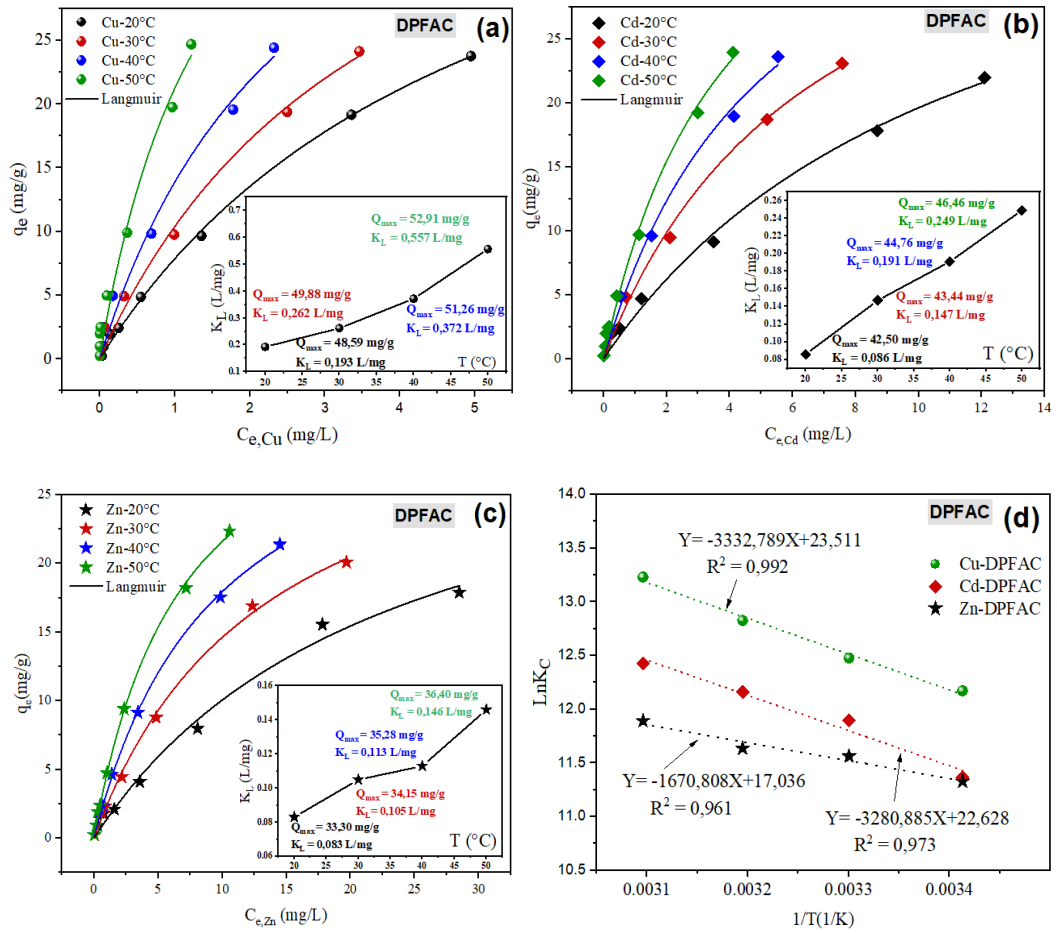


Figure III-4A: Ajustement du modèle non linéaire de l'isotherme de Langmuir aux points expérimentaux du cuivre (a), cadmium (b) et zinc (c) sur DPFACC à différentes températures, (d) Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Cd^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L, temps de contact = 1 h, $pH_0 = 5,5$; $T^\circ = 293-323K$).

Annexe

Tableau III-3A : Paramètres de la thermodynamique d'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur l'OFSAC et l'OFSBC ([adsorbant] = (4 g/L) , [ion métallique]₀ = 1 à 100 mg/L, temps de contact; OFSAC= 1h, OFSBC = 4h).

Adsorbant	Métal	T (K)	K _c	Equation de Van't Hoff	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/(K,mol))
OFSAC	Cu	293	192000	$y = -3333,9x + 23,551$ $R^2 = 0,992$	-29,636	27,719	195,812
		303	277000		-31,571		
		313	424000		-33,721		
		323	538000		-35,437		
	Cd	293	93000	$y = -3327,44x + 22,847$ $R^2 = 0,978$	-27,870	27,665	189,959
		303	157000		-30,140		
		313	194000		-31,686		
		323	279000		-33,674		
	Zn	293	62000	$y = -1863,04x + 17,401$ $R^2 = 0,991$	-26,882	15,490	144,679
		303	79000		-28,410		
		313	91000		-29,716		
		323	114000		-31,270		
OFSBC	Cu	293	66000	$Y = -3321,44X + 22,519$ $R^2 = 0,954$	-27,035	27,615	187,232
		303	115000		-29,356		
		313	160000		-31,184		
		323	189000		-32,628		
	Cd	293	46000	$Y = -1323,14X + 15,279$ $R^2 = 0,952$	-25,815	11,001	127,036
		303	58000		-27,308		
		313	61000		-28,675		
		323	72000		-30,036		
	Zn	293	44000	$Y = -1126,94X + 14,556$ $R^2 = 0,983$	-26,047	9,369	12,102
		303	52000		-27,405		
		313	58000		-28,544		
		323	63000		-29,678		

Tableau III-11A: Paramètres de la thermodynamique d'adsorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur le DPFAC et le DPFBC ([adsorbant] = (4 g/L) , [ion métallique]₀ = 1 à 100 mg/L, temps de contact; OFSAC= 1h, OFSBC = 4h, DPFBC= 3h, DPFAC= 1h).

Adsorbant	Métal	T (K)	K _c	Equation de Van't Hoff	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/(K.mol))
DPFAC	Cu	293	193000	Y= -3332,789X+23,511 R ² = 0,992	-29,649	27,709	195,470
		303	262000		-31,431		
		313	372000		-33,381		
		323	557000		-35,531		
	Cd	293	86000	Y= -3280,885X+22,628 R ² = 0,973	-27,679	27,277	188,129
		303	147000		-29,975		
		313	191000		-31,645		
		323	249000		-33,369		
	Zn	293	83000	Y= -1670,808X+17,036 R ² = 0,961	-27,593	13,891	141,637
		303	105000		-29,127		
		313	113000		-30,279		
		323	146000		-31,935		
DPFBC	Cu	293	94000	Y= -3326,452X+22,828 R ² = 0,943	-27,896	27,656	189,792
		303	156000		-30,124		
		313	172000		-31,373		
		323	294000		-33,815		
	Cd	293	84000	Y= -2425,748X+19,595 R ² = 0,994	-27,622	20,167	162,913
		303	104000		-29,103		
		313	140000		-30,837		
		323	179000		-32,482		
	Zn	293	41000	Y= -1532,593X+15,839 R ² = 0,994	-25,875	12,742	131,685
		303	47000		-27,102		
		313	57000		-28,498		
		323	66000		-29,803		

Production scientifique dans le cadre de la thèse


1. Publication Internationale :

1) Revue de catégorie (A) et indexée par SCOPUS

- **Soudani A.**, Youcef L., Bulgariu L., Youcef S., Toumi K., & Soudani N. (2022). Characterizing and modeling of oak fruit shells biochar as an adsorbent for the removal of Cu, Cd, and Zn in single and in competitive systems. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier 188, 972-987. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.009>.

CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN 188 (2022) 972–987

Available online at www.sciencedirect.com

 **Chemical Engineering Research and Design** 

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd

Characterizing and modeling of oak fruit shells biochar as an adsorbent for the removal of Cu, Cd, and Zn in single and in competitive systems 

Amina Soudani^{a,*}, Leila Youcef^{b,*}, Laura Bulgariu^c, Soufiane Youcef^b, Khaoula Toumi^d, Nafissa Soudani^e

^a Industrial Chemistry Department, Research Laboratory in Subterranean and Surface Hydraulics, Mohamed Khider University, Biskra, Algeria
^b Civil Engineering and Hydraulic Department, Research Laboratory in Subterranean and Surface Hydraulics, Mohamed Khider University, Biskra, Algeria
^c Department of Environmental Engineering and Management, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Technical University Gheorghe Asachi of Iasi, Romania
^d Higher School of Agriculture of Kef (ESAK), University of Jendouba, Tunisia
^e Department of Agricultural Sciences, Laboratory of Promotion of Innovation in Agriculture in Arid Regions (PIAAR), Mohamed Khider University, Biskra, Algeria

- Ciobanu A., **Soudani A.**, Youcef L., Bulgariu L. (2022). Optimization of Experimental Parameters for Co(II) Ions Biosorption onto Algae Biochars. The 10th **IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2022** Grigore T. Popa University of Medicine and Pharmacy, Iasi, Romania. pp. 1-4, doi: 10.1109/EHB55594.2022.9991498.

Conferences > 2022 E-Health and Bioengineer... 

Optimization of Experimental Parameters for Co(II) Ions Biosorption onto Algae Biochars

Publisher: **IEEE**

[Cite This](#)

[PDF](#)

Alina-Alexandra Ciobanu ; Amina Soudani ; Leila Youcef ; Laura Bulgariu [All Authors](#)

35

Full

Text Views



2) *Revue de catégorie (B) et indexée par SCOPUS*

- **Soudani A., Youcef L., Youcef S., Elbahi S., Toumi K., Guergazi Saadia., Sahli Amane., & Soudani N. (2024).** High Performance Activated Carbon Based on Date Palm Fibers for Cu²⁺ Removal in Water. **Chemistry Africa, Springer Nature.** DOI : 10.1007/s42250-024-00974-7.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status	Date Final Disposition Set	Final Disposition
Action Links	CHAF-D-23-01400	High performance activated carbon based on date palm fibers for Cu ²⁺ removal in water	06 Dec 2023	16 Apr 2024	Final Decision Accept	16 Apr 2024	Accept

2. *Communications Internationale :*

- **Soudani A., Youcef L., Elbahi S., Youcef S.** « Copper and zinc removal in single and competitive systems by adsorption on activated carbon of olive stones » 1st **International Conference on Hybrid Colloquium Water & Environment Sharing to Preserve (IER-CIEE' 2023)** on **07-09 June 2023 (Maghnia, Algeria)**.



- Youcef L., Soudani A., Youcef S. « Efficient use of activated carbons based on local agricultural residues to remove copper from water by adsorption » 1st **International Conference on Innovation Research in Materials and Nanotechnology (ICIRMN 2023)** on **29-30 November 2023 (Ghardaia, Algeria)**.



- Soudani A., Youcef L., Youcef S., and Bulgariu L. «Synthesis of biochars based on agricultural residues. Application in the adsorption of copper from aqueous solutions»1st **International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences (ICEANS 2022)** on **10-13 May 2022 (Konya,Turkey)**.



- **Soudani A., Youcef L., and Bulgariu L.** « Performance evaluation of a biochar produced from agricultural residue as an adsorbent for the removal of Pd and Cu in aqueous solutions » **1st International Seminar on Pollution, Health, Environment and Bio-monitoring (SIPSEB'21)** on **27-28 December 2022 (Skikda, Algeria)**.



- **Soudani A., Youcef L., and Bulgariu L.** « Valorisation des restes des glands de chêne sous forme de charbon actif en vue de l'élimination du zinc en solutions aqueuses » **1st International Colloque Maghrébin sur l'eau et l'Environnement dans les zones arides et Semi- Arides (CMEEZASA'2021)** on **22-23 March 2021 (Biskra, Algeria)**.



3. Communications Nationales

- **Soudani A., Youcef L., and Bulgariu L.** « Synthesis of activated carbon based on local agricultural residue to remove heavy metals from water by adsorption » **2nd National Study Day on Materials : Synthesis and Energy Applications on 03 December 2023 (Biskra, Algeria).**



- **Soudani A., Youcef L., Youcef S., and Bulgariu L.** « Synthesis of activated carbons based on oak fruit shells and olive stone: application to copper removal in aqueous solution » **1st National Virtual Conference on Chemical Process and Environmental Engineering (NVCCPEE'2021) on 15-16 December 2021 (Biskra, Algeria).**



- **Soudani A., and Youcef L** « Valorisation des restes des glands de chêne sous forme de charbon actif en vue de l'élimination du zinc en solutions aqueuses » **1st National Study Days on Separation Phenomena, Materials and Bio- Materials (JEPSMBM'2021) on 08-09 December 2021 (Biskra, Algeria).**



4. Projets de recherche

- Valorisation of agricultural residues for biochars and activated carbons production, and applications to water depollution (Adsorption and coagulation-flocculation); **Code: A17N01UN070120220001.**

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
 Direction Générale des Enseignements et de la Formation
 Direction de la Formation Doctorale
Sous-Direction de la Recherche-Formation
ETAT D'AGRÈMENT

N° : 26 / S.D.R.F / 2022
 Établissement : Université de Biskra
 Domaine : SCIENCES ET TECHNOLOGIES
 Filière: Hydraulique Session Ordinaire : 2022

Intitulé du projet	Chef du projet	Membres	Grade dans le projet / Grade actuel	Observations
Valorisation de résidus agricoles dans la production de biochars et de charbons actifs. Applications à la dépollution des eaux (Adsorption et coagulation-flocculation)	Mme. Youcef Leila Grade dans le projet / Grade actuel : PR / PR	- Mme. Guergazi Saadia - M. Youcef Soufiane - M. Temim Djamel - Mme. Soudani Amina - Mme. Ziad Sabrina - M. Amara Nail - Mme. Boudoumi Barkahoum - Mme. Kara Racha	PR / PR Doctorant / Doctorant MAA / MAA Doctorant / Doctorant Doctorant / Doctorant Doctorant / Doctorant Doctorant / Doctorant	- Projet agréé à partir du : 01/01/2022 - Durée du projet: 04 ans - Code de projet: A17N01UN070120220001

06/07/2022



5. Erasmus mobilité

- Erasmus mobility Erasmus scholarship for research activities, International credit mobility at the department of chemical engineering, University of Coimbra, Portugal.



EVALUATION OF THE STUDENT MOBILITY FOR TRAINEESHIPS

Student: Amina SOUDANI
Mobility period: September-December 2022
Home University: Biskra University
Host University: University of Coimbra
Name and email of the host university supervisor: Luisa Durães (luisa@ucp.ucp.pt); Rui Martins (rui@ucp.ucp.pt)

Please comment on the attitude, work commitment, performance and results (papers, articles, discoveries, reports, etc.) achieved by the Erasmus+ ICM.UC grantee under your supervision:

Amina is a hard-working researcher. In a first phase, a presentation was prepared with the main results already achieved by the researcher within the framework of her PhD studies. After a discussion with the researchers of the group, the materials to be further tested were selected and the experimental work was established. At the experimental level, Amina showed high independency and know-how. The experiments were performed firstly in a batch mode to establish the conditions for the continuous operation. Amina also showed high performance at the analytical level, in this case, the preparation of the samples and analysis of their metals content. We must say that the researcher was highly committed with the work proposed, easily adapted to a new research environment, thus the performance was outstanding. Based on the comments and remarks given above, please grade the grantee's global performance in a scale from 1 to 20 by putting a cross (X)

1-9 = poor	
10-13 = fair	
14-15 = good	
16-17 = very good	
18-20 = outstanding	X

Place and Date: Coimbra, January 11, 2023

Signature:

Please return the signed version by email to icm@ucp.pt

Erasmus+ KA202
 International Credit Mobility at University of Coimbra (ICM.UC)
 Contract nr. 2020-1-PT01-KA107-048807
 icm.uc.pt

Autorizado de
 forma digital por
 Luisa Maria
 Rocha
 Durães
 2023.01.11
 09:03:12.2

Autorizado por: Rui Carlos Carreira Martins
 N.º de Identificação: 12457014
 Data: 2023.01.11 13:20:08 +0000

CHAVE MÓVEL



Erasmus+ KA107
 International Credit Mobility at University of Coimbra (ICM.UC)
 Contract nr. 2020-1-PT01-KA107-077751

CONFIRMATION OF MOBILITY FOR STUDIES/ TRAINING

Participant name:	Amina Soudani
Home University, Country:	Université de Biskra, Algeria
Host University, Country:	University of Coimbra, Portugal
Start date:	12-09-2022
End date:	11-12-2022

Date: 12-12-2022

Name of the responsible person: Liliana Moreira

Position of the responsible person: Erasmus+ Institutional Coordinator

Signature and Stamp:



This certificate shall be handed in to the participant at the end of the mobility period or sent by email to the International Relations Unit of the University of Coimbra to icm@ucp.pt.