

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Génie des Procédés
Laboratoire d'Analyse Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)

THÈSE

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat en Troisième Cycle

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présentée par

MAKHLOUF Mohammed Rabeh

Intitulée

**Bio-adsorbants : Elaboration, caractérisation et applications pour le
traitement des eaux usées**

Soutenue le : 07/07/2025

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

BENHAMIDA Aida	Professeure	Univ. 8 Mai 1945 de Guelma	Présidente
BENDJABALLAH Malek	MCA	Univ. 8 Mai 1945 de Guelma	Encadreur
BENHAMZA Mohammed El Hocine	Professeur	Univ. Mai 1945 de Guelma	Co-encadreur
BOUAKKAZ Samia	Professeure	Univ. 8 Mai 1945 de Guelma	Examinatrice
ARRIS Sihem	Professeure	Univ. Constantine 3	Examinatrice
CHOUCHANE Sabiha	Professeure	Univ. Badji Mokhtar Annaba	Examinatrice

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

Avant toute chose, je rends grâce à *Allah* le Tout-Puissant, le Clément et le Miséricordieux, qui m'a accordé la patience, la force, la santé et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, **Dr. BENDJABALLAH Malek**, pour sa disponibilité, son encadrement rigoureux, sa confiance et ses conseils précieux tout au long de ces années de recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer ce travail de thèse, ainsi que pour la qualité de leurs remarques, à la fois pertinentes et enrichissantes.

Je remercie tout particulièrement Madame la Professeure **BENHAMIDA Aida**, de l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, pour avoir présidé ce jury avec bienveillance.

Je souhaite également témoigner toute ma reconnaissance à mon Co-encadreur Monsieur le Professeur **BENHAMZA Mohammed El Hocine**, pour son accompagnement rigoureux, ses conseils précieux et son soutien constant tout au long de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également à Madame la Professeure **BOUAKKAZ Samia** (Université 8 Mai 1945 de Guelma), Madame la Professeure **ARRIS Sihem** (Université Constantine 3), et Madame la Professeure **CHOUCHANE Sabiha** (Université Badji Mokhtar Annaba), pour l'attention qu'elles ont portée à ce travail, ainsi que pour la richesse de leurs observations et suggestions.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe du laboratoire « **Laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux** » pour leur soutien technique, leur accueil chaleureux et les échanges scientifiques stimulants.

Je n'oublie pas mes collègues doctorants et amis, avec qui j'ai partagé des moments précieux, tant sur le plan scientifique qu'humain.

Enfin, je remercie profondément ma famille, en particulier **mes parents**, pour leur amour, leurs prières, leur patience et leur soutien inconditionnel, sans lesquels je n'aurais jamais pu accomplir ce parcours.

MAKHOLOUF MOHAMMED RABEH

Résumé

Cette étude vise à synthétiser un nouveau bio-adsorbant à partir de la double valorisation de déchets agricoles et marins (noyaux de dattes et carapaces de crevettes), dans le but de purifier l'eau contaminée par le cadmium. Le bio-composite est élaboré en combinant les propriétés du chitosane, du charbon actif et des nanoparticules d'oxyde de zinc (CS-AC/ZnO). Le rapport massique optimal de AC/ZnO à CS est trouvé 1/2 (m/m) pour une efficacité maximale d'élimination.

Le nouvel adsorbant et ses précurseurs ont été caractérisés par différentes techniques (FTIR, DRX, MEB-EDS, et BET). Les résultats de caractérisation révèlent que les adsorbants possèdent une surface poreuse et rugueuse, et confirment la présence de groupes fonctionnels susceptibles de capter les ions Cd^{2+} . Les billes synthétisées présentent une structure mésoporeuse, avec une surface spécifique de 20,54 m^2/g , et une efficacité d'élimination atteignant 82 %, supérieure à celle des autres adsorbants testés.

Des études d'adsorption en batch ont été menées pour évaluer l'effet des paramètres opératoires, ainsi que la cinétique, les isothermes et la thermodynamique du processus. Les conditions optimales ont été déterminées, et les adsorbants ont été classés selon leur capacité d'adsorption comme suit : CS-AC/ZnO > CS > AC > AC/ZnO > ZnO. L'adsorption des ions Cd^{2+} par les précurseurs suit le modèle cinétique du pseudo-premier ordre (PFO) et est bien décrite par le modèle de Langmuir.

En ce qui concerne le composite CS-AC/ZnO, l'adsorption du Cd^{2+} est spontanée et endothermique. De plus, les expériences ont démontré une élimination préférentielle des ions Cd^{2+} même en présence d'ions interférents tels que Na^+ , K^+ et Mg^{2+} . Une modélisation non linéaire a été appliquée pour ajuster les isothermes et les modèles cinétiques. Les isothermes de Freundlich et de Redlich–Peterson, ainsi que le modèle cinétique du pseudo-second ordre, ont offert les meilleurs ajustements aux données expérimentales.

La capacité d'adsorption maximale déterminée par le modèle de Langmuir est de 18,63 mg g^{-1} . Il est également remarquable que l'adsorbant ait conservé des performances élevées durant cinq cycles de régénération, avec une efficacité passant légèrement de 83,76 % à 80,18 %.

Mots-clés : Bio-adsorbent, Bio-composites, Billes de Chitosane–Charbon Actif/ZnO, Cadmium, Respectueux de l'environnement, Rentabilité.

Abstract

This study aims to synthesize a new bio-adsorbent through the dual valorization of agricultural and marine waste (date pits and shrimp shells), with the goal of purifying water contaminated by cadmium. The bio-composite is developed by combining the properties of chitosan, activated carbon, and zinc oxide nanoparticles (CS-AC/ZnO). The optimal mass ratio of AC/ZnO to CS was found to be 1:2 (w/w) for maximum removal efficiency.

The new adsorbent and its precursors were characterized using various techniques (FTIR, XRD, SEM-EDS, and BET). Characterization results revealed that the adsorbents possess a porous and rough surface and confirmed the presence of functional groups capable of capturing Cd^{2+} ions. The synthesized beads exhibit a mesoporous structure with a specific surface area of $20.54 \text{ m}^2/\text{g}$ and a removal efficiency of up to 82%, which is higher than that of the other tested adsorbents.

Batch adsorption studies were conducted to evaluate the effects of operational parameters, as well as the kinetics, isotherms, and thermodynamics of the process. Optimal conditions were determined, and the adsorbents were ranked in terms of their adsorption capacities as follows: $\text{CS-AC/ZnO} > \text{CS} > \text{AC} > \text{AC/ZnO} > \text{ZnO}$. Cd^{2+} ion adsorption by the precursors follows the pseudo-first-order (PFO) kinetic model and is well described by the Langmuir isotherm model.

Regarding the CS-AC/ZnO composite, Cd^{2+} adsorption was found to be spontaneous and endothermic. Furthermore, the experiments demonstrated preferential removal of Cd^{2+} even in the presence of interfering ions such as Na^+ , K^+ , and Mg^{2+} . Non-linear modeling was applied to fit the isotherms and kinetic models. The Freundlich and Redlich–Peterson isotherms, as well as the pseudo-second-order kinetic model, provided the best fit to the experimental data.

The maximum adsorption capacity determined by the Langmuir model was 18.63 mg/g . Notably, the adsorbent maintained high performance over five regeneration cycles, with only a slight decrease in efficiency from 83.76% to 80.18%.

Keywords: Biosorption, Bio-composites, Chitosan–Activated Carbon/ZnO Beads, Cadmium, Environmentally Friendly, Cost-Effectiveness.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير مادة حيوية ماصة جديدة من خلال الاستغلال المزدوج للنفايات الزراعية والبحرية (نوى التمر وقشور الروبيان)، بهدف تنقية المياه الملوثة بعنصر الكاديوم. تم تطوير المركب الحيوي عن طريق دمج خصائص الكيتوسان، الفحم النشط، وجزيئات أكسيد الزنك النانوية. وقد تمَّ تحديد النسبة الكتلية المثلى بين أكسيد الزنك مع الفحم والكيتوسان على أنها واحد إلى اثنين، وذلك للحصول على أعلى كفاءة إزالة.

تم توصيف المادة الماصة الجديدة وسوابقها باستخدام تقنيات مختلفة مثل مطياف الأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح المزود بتحليل العناصر، وتحليل السطح النوعي. كشفت النتائج أن المواد الماصة تمتلك سطحاً مسامياً وخشناً، كما أكدت وجود مجموعات كيميائية وظيفية قادرة على احتجاز أيونات الكاديوم. أظهرت الكريات المحضرة بنية مسامية متوسطة، مع مساحة سطحية قدرها عشرون فاصلة أربعة وخمسون متر مربع لكل غرام، وكفاءة إزالة وصلت إلى اثنين وثمانين بالمئة، وهي أعلى من المواد الأخرى المختبرة.

أُجريت تجارب امتزاز بطريقة الدفعات لدراسة تأثير العوامل التشغيلية، بالإضافة إلى دراسة الحركية، الإيزوثرمات، والديناميكا الحرارية للعملية. تم تحديد الشروط المثلى، وتم تصنيف المواد الماصة حسب قدرتها على الامتزاز كما يلي: الكيتوسان المدعم بالفحم وأكسيد الزنك، يليه الكيتوسان، ثم الفحم، يليه خليط الفحم وأكسيد الزنك، وأخيراً أكسيد الزنك فقط. وأظهر امتزاز أيونات الكاديوم على السوابق توافقاً مع نموذج الحركية من الرتبة الأولى، ووصف جيداً بواسطة نموذج لانغموير.

أما بالنسبة للمركب الحيوي المكوّن من الكيتوسان والفحم وأكسيد الزنك، فقد وُجد أن عملية الامتزاز تلقائية وممتصة للحرارة. كما أظهرت التجارب قدرة عالية على إزالة الكاديوم حتى بوجود أيونات متداخلة مثل الصوديوم، والبوتاسيوم، والمغنيسيوم. وقد تم استخدام نمذجة غير خطية لضبط الإيزوثرمات والنماذج الحركية، حيث كانت إيزوثرمات فريندلخ وردلش-بيترسون، بالإضافة إلى نموذج الحركية من الرتبة الثانية، هي الأفضل توافقاً مع البيانات التجريبية.

بلغت السعة القصوى للامتزاز حسب نموذج لانغموير ثمانية عشر فاصلة ثلاثة وستون مليغرام لكل غرام. ومن الجدير بالذكر أن المادة الماصة حافظت على أداء عالٍ خلال خمس دورات من التجديد، مع انخفاض طفيف في الكفاءة من ثلاثة وثمانين فاصلة ستة وسبعين بالمئة إلى ثمانين فاصلة ثمانية عشر بالمئة.

لكلمات المفتاحية : الامتزاز الحيوي، المركبات الحيوية، كريات الكيتوسان/الفحم النشط/أكسيد الزنك، الكاديوم، صديقة للبيئة وفعالة من حيث التكلفة

TABLE DE MATIERES

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	iv
Liste des abréviations.....	vi
Liste des symboles.....	vii

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I
REVUES BIBLIOGRAPHIQUES

I.	Introduction.....	7
II.	Métaux lourds.....	7
II.1	Notions et définitions.....	7
II.2	Pollution par métaux lourds.....	8
II.2.1	Sources de pollutions.....	8
II.2.2	Toxicité des métaux lourds.....	9
II.2.3	Introduction des métaux lourds dans les masses d'eau.....	10
III.	Norme et législation.....	11
IV.	Le cadmium.....	12
IV.1	Toxicité du cadmium.....	12
V.	Procédés d'élimination des métaux lourds.....	13
VI.	L'adsorption	16
VI.1	Notion d'adsorption.....	16
VI.2	Mécanismes 'adsorption.....	16
VI.2.1	Adsorption physique	16
VI.2.2	Adsorption chimique ou adsorption activée.....	17
VI.2.3	Étapes d'adsorption	18
VI.3	Les conditions et les paramètres influençant sur l'adsorption.....	18
VI.4	Facteurs liés à l'adsorbant.....	19
VI.4.1	Nature de l'adsorbant.....	19
VI.4.2	La polarité de l'adsorbant.....	19
VI.4.3	Surface spécifique de l'adsorbant.....	20
VI.4.4	Porosité.....	20
VI.5	Facteur liée à l'adsorbat.....	20
VI.5.1	Taille moléculaire.....	20
VI.5.2	Nature chimique.....	20
VI.5.3	Solubilité de l'adsorbat.....	20
VI.5.4	Concentration de l'adsorbat.....	21
VI.6	Facteurs liés aux conditions opératoires	21
VI.6.1	pH de la solution.....	21
VI.6.2	Température.....	21
VII.	Classification des adsorbants.....	21
VIII.	Cinétique d'adsorption.....	23
VIII.1	Modèle de Lagergren du pseudo-premier ordre.....	23
VIII.2	Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre (Blanchard).....	24

VIII.3	Modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris.....	24
IX.	Isothermes d'adsorption.....	24
IX.1	Classification des isothermes d'adsorption.....	24
IX.1.1	Isotherme d'un adsorbat en phase gazeuse	24
IX.1.2	Isothermes d'un adsorbat en phase liquide	26
IX.2	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	27
IX.2.1	Modèle de Langmuir	27
IX.2.2	Modèle de Freundlich :.....	28
IX.2.3	Modèle de Temkin :.....	29
IX.2.4	Modèle de Redlich-peterson :.....	29
IX.2.5	Modèle de Dubinin-Radushkevich :.....	30
X.	Etude thermodynamique d'adsorption.....	30
XI.	Biopolymères.....	31
XI.1	Classification des biopolymères.....	31
XI.2	Polysaccharides.....	32
XI.3	Chitine et Chitosane.....	32
XI.4	Chitine.....	33
XI.4.1	Source de la Chitine.....	33
XI.5	Chitosane.....	34
XI.6	Propriétés physico-chimiques du chitosane.....	35
XI.6.1	Poids moléculaire.....	35
XI.6.2	Viscosité.....	36
XI.6.3	Degré de désacétylation DD%.....	36
XI.6.4	Solubilité.....	36
XII.	Extraction de la Chitine et du Chitosane.....	37
XIII.	Domaines d'application du chitosane.....	38
XIV.	Charbon actif.....	39
XIV.1	Provenance du charbon actif.....	40
XIV.2	Méthodes de synthèse du charbon actif.....	40
XIV.3	Déchets des palmiers et leur disponibilités en Algérie	41
XV.	Oxyde de zinc.....	42
XV.1	Nanoparticules d'oxide de Zinc.....	42
XV.2	Caractéristiques des nanoparticules de ZnO.....	42
XV.2.1	Caractéristiques structurelles.....	42
XV.2.2	Caractéristiques morphologiques.....	43
XV.2.3	Caractéristiques optiques.....	43
XV.2.4	Caractéristiques électriques.....	43
XV.2.5	Caractéristiques catalytiques et antimicrobiennes	44
XV.3	Domaines d'application des Nanoparticules de ZnO.....	44
XVI.	Modification et formulation du chitosane	44
XVI.1	Modification chimique.....	45
XVI.1.1	Réticulation.....	45
XVI.1.2	Greffage.....	45
XVI.2	Modifications physiques.....	46
XVI.2.1	Formation des billes.....	46
XVI.2.2	Formation de films.....	46
XVI.2.3	Formation de composites.....	47
XVII.	Développement d'un adsorbant à base de chitosane modifié par du charbon actif.....	47
XVIII.	Applications des oxydes métalliques dans la modification du chitosane.....	49

XIX.	Conclusion.....	50
------	-----------------	----

CHAPITRE II
PRODUITS CHIMIQUES, PROTOCOLES ET TECHNIQUES

I	Introduction.....	61
II	Produits chimiques utilisés.....	61
III	Protocole d'extraction du chitosane.....	62
III.1	Prétraitement des carapaces de crevettes.....	62
III.2	Déminéralisation.....	63
III.3	Déprotéinisation.....	63
III.4	Décoloration.....	63
III.5	Désacétylation.....	63
IV	Protocole de la synthèse du charbon actif issu des noyaux des dattes.....	64
V	Synthèse du composite charbon actif/ nanoparticules d'oxyde de zinc (AC/ZnO).....	65
VI	Synthèse du nouveaux bio-adsorbant bille de chitosane mélangé avec du composite AC/ZnO.....	66
VII	Caractérisation des matériaux synthétisés.....	67
VII.1	Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IRTF).....	67
VII.2	Diffraction des rayons X.....	68
VII.3	Microscope électronique à balayage (MEB).....	69
VII.4	Caractérisation par BET.....	70
VIII	Protocole d'adsorption en batch.....	70
VIII.1	Effet de l'ajout du AC/ZnO au chitosane.....	71
VIII.2	Effet de pH de la solution.....	71
VIII.3	Effet de la masse d'adsorbant et la cinétique d'adsorption.....	72
VIII.4	Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamique de l'adsorption.....	72
VIII.5	Effet de la concentration initiale en cadmium et étude de l'isotherme d'adsorption.....	72
VIII.6	Effet de la présence des ions interférant.....	72
VIII.7	Étude de régénération des billes de CS-AC/ZnO.....	73
IX	Dosage de la concentration d'ions de cadmium dans l'eau.....	73
IX.1	Construction de la courbe d'étalonnage.....	74
X	Conclusion.....	75

CHAPITRE III
CARACTERISATION DES ADSORBANTS ETUDIES

I.	Introduction.....	78
II.	Caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude.....	78
II.1	Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	78
II.2	Caractérisation par l'analyse de la diffraction des rayons X (DRX).....	80
II.3	Analyse par MEB-EDS.....	81
II.4	Caractérisation par BET	89
II.5	Détermination du pH du point de charge nulle des billes de CS-AC/ZnO.....	90
III.	Conclusion.....	91

CHAPITRE IV
ADSORPTION DU Cd^{2+} SUR LES BILLES DE CS, AC, ZnO, AC/ZnO

I.	Introduction.....	94
II.	Effet des différents paramètres opératoires influençant l'adsorption des ions Cd^{2+} sur les différents adsorbants précurseurs étudiés.....	94
II.1	Effet de variation du pH.....	94
II.2	Effet de la masse d'adsorbants.....	95
II.3	Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions Cd^{2+}	97
II.4	Effet de la concentration initiale du Cd^{2+}	99
III.	Etude cinétique de l'adsorption de Cd^{2+} sur les adsorbants précurseurs.....	101
IV.	Application des modèles des isothermes d'adsorption.....	104
V.	Conclusion.....	108

CHAPITRE V
ADSORPTION DU Cd^{2+} SUR LE NOUVEL ADSORBANT CS-AC/ZnO

I.	Introduction.....	111
II.	Optimisation de la composition des billes de CS-AC/ZnO.....	111
III.	Effet des différents paramètres opératoires influençant l'adsorption des ions Cd^{2+} sur le nouvel adsorbant CS-AC/ZnO.....	112
III.1	Effet de la variation de la masse de l'adsorbant.....	112

III.2	Effet de pH de la solution.....	113
III.3	Effet de la concentration des ions de Cd^{2+}	114
III.4	Effet de la température.....	115
III.5	Impact des ions interférents.....	116
IV.	Etude de la cinétique d'adsorption du Cd^{2+} sur les billes CS-AC/ZnO.....	117
V.	Étude d'isotherme d'adsorption du Cd^{2+} sur le nouvel adsorbant CS-AC/ZnO	120
VI.	Etude thermodynamique.....	122
VII.	Étude de régénération des billes de CS-AC/ZnO.....	123
VIII.	Analyse comparative.....	124
IX.	Conclusion.....	125
Conclusion générale.....		129

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I
REVUES BIBLIOGRAPHIQUES

Figure 1 : Positionnement des métaux lourds dans le tableau périodique.....	8
Figure 2 : la spéciation du cadmium dans un système aquatique.....	11
Figure 3 : Sources d'exposition au cadmium chez l'homme.....	13
Figure 4 : Disposition générale de l'adsorption sur un support poreux.....	16
Figure 5 : Les différentes phases impliquées dans le processus d'adsorption d'un adsorbant sur la surface d'un adsorbant.....	18
Figure 6 : Les propriétés et les paramètres d'un système ternaire adsorbant/adsorbant/solvant influençant l'adsorption.....	19
Figure 7 : Classification des adsorbants conventionnels et non-conventionnels selon Crini.....	23
Figure 8 : Classification des isothermes d'un adsorbant gazeux selon BDDT.....	25
Figure 9 : Les quatre classes principales des isothermes d'adsorption en phase liquide.....	27
Figure 10 : Obtention du chitosane à partir de la chitine via un traitement alcalin.....	33
Figure 11 : Structure chimique développée de la chitine.....	33
Figure 12 : Structure de (a) la chitine, (b) le chitosane.....	35
Figure 13 : Protocole d'extraction de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crevettes.....	37
Figure 14 : Différents composants de dattes.....	41
Figure 15 : La structure cristalline du ZnO de type Wurtzite.....	41

CHAPITRE II
PRODUITS CHIMIQUES, PROTOCOLES ET TECHNIQUES

Figure 1: L'espèce de crevette <i>Parapenaeus longirostris</i> utilisée pour l'extraction du chitosane.....	62
Figure 2: Les carapaces de crevettes après rinçage.....	62
Figure 3: Présentation du protocole la synthèse du chitosane à partir des carapaces de crevettes.....	64
Figure 4: a) Noyaux des dattes après lavage est séchage, b) Les noyaux après activation avec du H ₂ SO ₄ , C) Pyrolyse dans le four à moufle, d) Charbon actif après pyrolyse.....	65
Figure 5: Bain de sonication utilisé dans la synthèse du composite AC/ZnO.....	65
Figure 6: Les différentes étapes de synthèse du composite AC/ZnO.....	66
Figure 7: Photo numérique des billes de CS-AC/ZnO.....	66
Figure 8: Présentation du processus de la synthèse du nouvel adsorbant « Billes Composite de CS-AC/ZnO ».....	67
Figure 9: Spectromètre Perkin Elmer Spectrum ONE.....	68
Figure 10: Photographie numérique du diffractomètre ADVANCE BRUKER D8 utilisé pour la caractérisation du composite à étudier.....	69

Figure 11: Photographie numérique d'un MEB-FEG Quattro S utilisé pour analyser la topographie des adsorbants synthétisés dans le cadre de cette étude.....	69
Figure 12: Photographie numérique d'un instrument d'analyse de surface spécifique QUANTACHROME AUTOSORB IQ3 utilisée dans le cadre de cette étude.....	70
Figure 13: Photographie numérique de la SAA utilisé pour déterminer la concentration en cadmium.....	74
Figure 14: La courbe d'étalonnage du cadmium utilisé dans cette étude.....	75

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES ADSORBANTS ETUDIÉS

Figure 1: Spectres infrarouge des matériaux utilisés dans cette étude.....	78
Figure 2: Diagramme de diffraction DRX du chitosane (CS) extrait, de l'AC, de la poudre de ZnO, du composite AC/ZnO et des billes bio-composites CS-AC/ZnO.....	81
Figure 3: Image MEB du chitosane extrait dans cette étude.....	82
Figure 4: Analyse EDS du chitosane synthétisé.....	83
Figure 5: Micrographies MEB du AC à différentes magnifications.....	83
Figure 6: Spectre EDS du AC synthétisé.....	84
Figure 7: Micrographies du composite AC/ZnO.....	84
Figure 8: Spectre EDS du composite AC/ZnO.....	85
Figure 9: Analyse MEB des billes CS-AC/ZnO avec différents grossissements : (a-b) distribution des billes, (c-e) surface avant et (d-f) après l'adsorption de Cd^{2+}	86
Figure 10: (a) Images de cartographie élémentaire et (b) spectre EDS de la surface des billes synthétisées avant l'adsorption des ions Cd^{2+}	87
Figure 11: (a) Images de cartographie élémentaire et (b) spectre EDS de la surface des billes synthétisées après adsorption des ions Cd^{2+}	88
Figure 12: (a) Isotherme d'adsorption-désorption, (b) variation de la taille des pores dans les billes synthétisées.....	90
Figure 13: Le pH de point de charge nulle (pHpzc) des billes composites de CS-AC/ZnO a été déterminé par la méthode de dérivée du pH.....	91

CHAPITRE IV

ADSORPTION DU Cd^{2+} SUR LES BILLES DE CS, AC, ZnO, AC/ZnO

Figure 1: Effet du pH de la solution sur l'adsorption des ions Cd^{2+} par les différents adsorbants (CS, AC, ZnO, AC/ZnO).....	95
Figure 2: Effet de la masse pour les différents adsorbants précurseurs notamment le CS, AC, ZnO et le AC/ZnO sur le taux d'élimination des ions de Cd^{2+}	97
Figure 3: Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions Cd^{2+} sur les adsorbant précurseur CS, AC, ZnO, AC/ZnO.....	99

Figure 4 : Effet de la concentration initiale du Cd^{2+} en fonction de la capacité d'adsorption (a), et du taux d'élimination (b).....	100
Figure 5 : Etude cinétique en appliquant le modèle non-linéaire du premier et du second ordre.....	102
Figure 6: Application du modèle de la diffusion intraparticulaire.....	104
Figure 7: Isothermes d'adsorption des ions Cd^{2+} sur les différents adsorbants précurseurs étudiés.....	105
Figure 8: Régression non-linéaire des différents modèles d'isothermes sur les différents adsorbants précurseurs.....	106

CHAPITRE V

ADSORPTION DU Cd^{2+} SUR LE NOUVEL ADSORBANT CS-AC/ZnO

Figure 1: Effet de la variation du rapport (AC/ZnO) :CS dans la synthèse de billes composites de CS-AC/ZnO.....	112
Figure 2: Effet de la variation de la dose d'adsorbant (0.05-0.2 g) sur le taux d'élimination des ions de Cd^{2+}	113
Figure 3: Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination des ions de Cd^{2+}	114
Figure 4: Effet de la concentration initial des ions de Cd^{2+} en fonction du taux d'élimination (R%).....	115
Figure 5: Effet de la température sur l'adsorption des ions Cd^{2+} sur les billes CS-AC/ZnO.....	116
Figure 6: L'impact des ions interférents K^+ , Na^+ et Mg^{2+} sur l'adsorption du Cd^{2+} par les billes CS-AC/ZnO.....	117
Figure 7: Ajustement non-linéaire des modèles cinétiques : (a) modèle cinétique PFO et PSO et (b) modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris.....	118
Figure 8: Application des différents modèles d'isothermes à 298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) et 333 K (c).....	120
Figure 9: La courbe d'ajustement thermodynamique (équation de Van't Hoff) de l'adsorption de Cd^{2+} sur CS-AC/ZnO.....	123
Figure 10: Taux d'élimination du Cd^{2+} par les billes de CS-AC/ZnO après chaque cycle de régénération.....	124

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I
REVUES BIBLIOGRAPHIQUES

Tableau 1 : Les émissions annuelles moyennes de métaux lourds provenant de différents sources naturelles et anthropiques.....	9
Le tableaux 2 : Les différentes sources de pollution entropiques de certains métaux lourds.....	10
Tableau 3 : Les normes de rejet indicatives pour les eaux usées provenant des activités de traitement de surface dans différents pays industriels.....	12
Tableau 4 : Avantages et inconvénients des méthodes d'élimination des métaux lourds des eaux usées.....	15
Tableau 5 : Différentes caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.....	17
Tableau 6 : Les différentes sources possibles de la chitine.....	34
Tableau 7: Différent domaine d'utilisations du chitosane.....	39
Tableau 8 : Synthèse des travaux sur l'application des adsorbants à base de chitosane modifié avec charbon actif.....	48
Tableau 9 : Synthèse des travaux sur l'application des adsorbants à base de chitosane modifié avec les oxides métalliques.....	50

CHAPITRE II
PRODUITS CHIMIQUES, PROTOCOLES ET TECHNIQUES

Tableau 1 : Liste et origine des produits chimique utilisé.....	61
Tableau 2 : Les absorbances des solutions standard mesurées par la SAA.....	75

CHAPITRE III
CARACTÉRISATION DES ADSORBANTS ÉTUDIÉS

Tableau 1 : Les résultats obtenus à partir de l'analyse BET.....	90
---	----

CHAPITRE IV
ADSORPTION DU Cd^{2+} SUR LES BILLES DE CS, AC, ZnO, AC/ZnO

Tableau 1 : Les paramètres obtenues lors de l'application des modèles cinétique sur l'adsorption des ions de Cd^{2+} sur les différents adsorbants étudiés.....	103
Tableau 2 : Les paramètres d'adsorption obtenues par l'application de chaque modèle.....	107

CHAPITRE V
ADSORPTION DU Cd^{2+} SUR LE NOVEL ADSORBENT CS-AC/ZnO

Tableau 1 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de Cd^{2+} sur les billes de CS-AC/ZnO.....	119
Tableau 2 : Paramètres obtenus par l'application de différents modèles d'isothermes.....	121
Tableau 3 : Paramètres thermodynamiques obtenues l'ors de l'application de l'équation de Van't Hoff.....	122
Tableau 4 : Comparaison de la capacité d'adsorption des ions Cd^{2+} par les adsorbants synthétisés dans cette étude avec d'autres adsorbants mentionnés dans la littérature.....	125

LISTE DES ABREVIATIONS

OMS	Organisation mondiale de la santé
WHO	World health organisation
CDC	Centre pour le contrôle et la prévention contre les maladies
FAO	l'Organisation conjointe pour l'alimentation et l'agriculture
JECFA	Comité mixte d'experts sur les additifs alimentaires
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
ROS	Espèces réactives de l'oxygène
US-EPA	L'Agence américaine pour la protection de l'environnement
AMS	L'Assemblée mondiale de la santé
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'environnement
pH _{pzc}	pH isoélectrique
BDDT	Brunauer, Deming, Deming et Teller
UPAC	International union of pure and applied chemistry
CS	Chitosane
AC	Charbon actif
ZnO	Nanoparticule d'oxyde de zinc
AC/ZnO	Composite de charbon actif avec les nanoparticules d'oxyde de zinc
CS-AC/ZnO	Billes composite de chitosane mélangé au charbon actif/nanoparticules d'oxyde de zinc
DD%	Degré de désacétylation
DA%	Degré d'acétylation
FTIR	Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	VII.3 Microscope électronique à balayage
BET	Brunauer-Emmett-Teller
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons
SAA	Spectroscopie atomique d'absorption

LISTE DES SYMBOLES

q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre
C_e	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre
C_0	Concentration initiale en cadmium
q_m	Capacité d'adsorption maximale
K_L	Taux d'adsorption / désorption de Langmuir
K_f	Constante de capacité d'adsorption de Freundlich
n	Densité d'adsorption (nombre de couches)
R	Constant des Gas
T	Température
b_t	Constante de chaleur d'adsorption de Temkin
K_t	Facteur fondamental de Temkin
K_{rp}	Facteurs empiriques de Redlich-Peterson
a_{rp}	Facteurs empiriques de Redlich-Peterson
K	Constante de Dubinin-Radushkevich
$R\%$	Taux d'élimination d'adsorption
A	Absorbance
V	Volume de la solution
m	masse de l'adsorbant
ΔG°	Énergie libre de Gibbs
ΔH°	Enthalpie
ΔS°	Entropie
PFO	Modèle cinétique du pseudo premier ordre
PSO	Modèle cinétique du pseudo seconde ordre
DP	Défusion intraparticulaire

INTRODUCTION GENERALE

En réponse aux problèmes urgents de ce siècle, tels que la pollution à l'échelle mondiale, la diminution de la qualité de vie pour les générations futures et l'épuisement des ressources naturelles, la protection de l'environnement et le développement durable ont pris une place prépondérante dans la conscience du public à travers le monde [1].

La contamination de l'eau est l'un des plus grands problèmes environnementaux actuels. La pollution de l'hydrosphère causée par l'homme menace les écosystèmes aquatiques et l'eau potable. La croissance démographique, industrielle, économique et urbaine aggravent la contamination de l'eau dans les pays industrialisés et en développement [2]. Selon World Vision, plus de 770 millions de personnes dans le monde n'ont pas accès à une eau potable et hygiénique pour la boisson et les usages domestiques [3], cela montre le besoin essentiel de protection de l'eau et d'approches durables pour préserver cette ressource vitale. Les sources de pollution comprennent les rejets industriels, les colorants, les produits pharmaceutiques, les rejets pétroliers, les pesticides et la contamination par les métaux lourds [4]. Les métaux lourds est devenue un problème mondial urgent [5], en raison de leur persistance, de leur toxicité, de leur propension à s'accumuler dans les organismes, et de leur capacité d'amplification de la chaîne alimentaire et de leur non-dégradabilité [6]. Un examen de la base de données Elsevier a montré que le nombre de travaux de recherche sur l'élimination du cadmium par adsorption (872 publications) était nettement inférieur à celui des travaux de recherche sur l'adsorption d'autres types de métaux lourds (Figure I.1). Le cadmium est considéré comme hautement toxique, après le mercure [7]. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé une limite maximale admissible de 0,003 µg/l dans l'eau potable, soit la plus basse parmi les métaux lourds [8]. C'est pourquoi le cadmium a été choisi comme polluant cible dans notre étude.

La mise en œuvre de réglementations strictes visant à empêcher le rejet de substances métalliques nocives dans les masses d'eau a nécessité la mise au point de techniques permettant d'éliminer ou de minimiser ces contaminants [9]. L'exploration de plusieurs méthodes de remédiation, telles que l'échange d'ions [10], l'adsorption [11], l'électrocoagulation [12] et les membranes à émulsion liquide [13], a été stimulée par le problème de la pollution par les métaux lourds dans les eaux usées industrielles. Parmi ces méthodes l'adsorption, qui a fait preuve d'une efficacité exceptionnelle dans l'élimination des contaminants, offrant une solution rentable et facile à gérer. C'est pourquoi l'adsorption est généralement considérée comme la technique la plus appropriée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées industrielles [14].

L'efficacité de la technique d'adsorption est étroitement liée aux propriétés et qualités

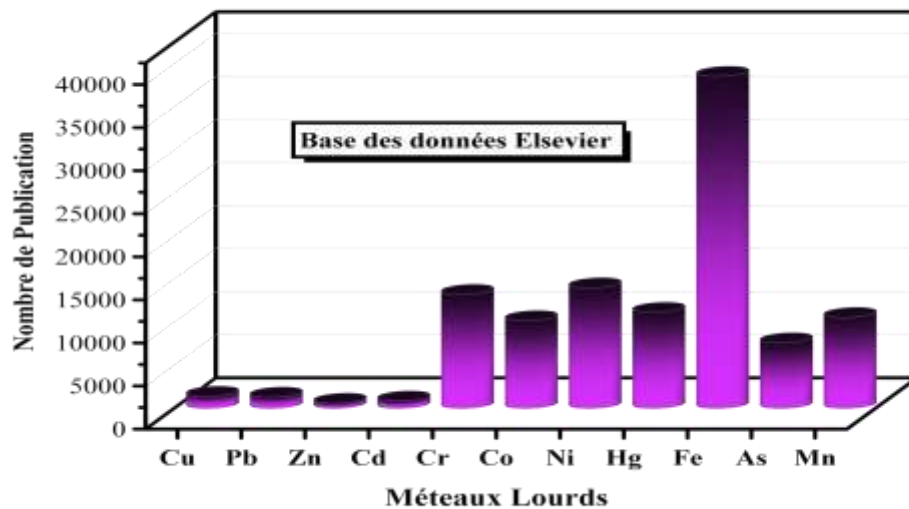


Figure I.1 Données collectées dans la base de données Elsevier montrant le nombre de publications traitant le sujet de l'adsorption pour chaque métal.

inhérentes du substrat adsorbant utilisé [15]. En raison de sa capacité d'adsorption importante et de sa grande surface spécifique, le charbon actif est l'adsorbant préféré pour le traitement des eaux usées depuis plusieurs décennies [5]. Cependant, comme le charbon actif commerciale a un prix élevé, les scientifiques explorent des matériaux alternatifs qui sont peu coûteux, facilement disponibles et accessibles pour produire du charbon actif.

Les déchets agricoles et industriels pourraient constituer des matières premières appropriées pour la production de charbon actif [16]. Les déchets agricoles solides sont présents dans pratiquement tous les pays et représentent une ressource économique qui peut être transformée en charbon actif aux caractéristiques exceptionnelles [17].

Plusieurs recherches examinent l'utilisation du charbon actif dérivé des déchets agricoles pour les applications d'adsorption. Ceux-ci comprennent les coquilles de cacahuètes [18], la coquille de grenade [19], les pierres de date [20], le chardon de riz [17], les fibres de palme [21], et la coque de noyau d'abricot [22]. Alors que le charbon actif est efficace en adsorption, il pose des défis en termes de séparation et de réutilisabilité en utilisant des techniques conventionnelles telles que la filtration et la centrifugation. Par conséquent, l'utilisation pratique du charbon actif est limitée en raison de la perte d'adsorbants et de l'apparition de polluants secondaires [15].

Les adsorbants durables ont récemment attiré beaucoup d'attention, tels que les alginates, la cellulose, la chitine et le chitosan. Le chitosan est dérivé de la N-désacétylation de la chitine, qui est un biopolymère naturel composé de multi-(β -(1-4))-N-acétyle-d-glucosamine, classé le deuxième après la cellulose en termes d'abandons [18]. Il est communément présent dans les squelettes des crevettes marines et des insectes. La conversion de ces déchets de fruits de mer en chitosan non seulement produire un bio-adsorbant efficace, mais il offre également une solution durable pour la gestion et le recyclage de ces déchets. En conséquence, l'exploration du potentiel du chitosan en tant que bio-adsorbant pour le traitement des eaux usées peut avoir des avantages environnementaux et économiques importants [5].

En raison de sa nature biodégradable, le chitosane a été largement utilisé dans diverses applications. Ce biopolymère contient de nombreux hydroxyles et groupes aminés qui sont très actifs dans la formation de liaisons avec les ions métalliques. Il s'agit donc d'une excellente substance pour éliminer les métaux nocifs de la pollution de l'eau [19]. Bien qu'il possède des caractéristiques souhaitables telles que la biocompatibilité et la biodégradabilité, le chitosane a des performances chimiques et mécaniques médiocres. Par conséquent, des modifications physiques et chimiques doivent être mises en œuvre pour surmonter ces difficultés [20]. Plusieurs études ont été réalisées dans la littérature sur l'élimination des métaux lourds dans les masses d'eau à l'aide de chitosane modifié, comme les billes de chitosane/charbon actif commercial [17], les billes de chitosane-cellulose [21] et l'alginate (Alg) mélangé à du chitosane fonctionnalisé à la phosphine (CSPPH₂) [22].

En effet, de nombreuses études ont exploré l'utilisation d'oxydes métalliques, notamment ZnO, TiO₂, FeO et CuO, pour améliorer l'efficacité des adsorbants. Lorsque ces oxydes métalliques sont incorporés dans les adsorbants, leur volume de pores et leur surface sont effectivement améliorés [23]. L'utilisation de nano composites ZnO/charbon actif pour adsorber les ions Cd²⁺ en milieu aqueux a donné des résultats impressionnants [24]. Toutefois, il convient de noter que l'utilisation de ce composite dans le traitement réel des eaux usées peut être limitée par la perte de l'adsorbant, qui ne peut pas être régénéré en raison de la taille fine de la poudre et du risque de chute de pression. Cependant, une autre étude a été réalisée pour déterminer l'efficacité des nano composites chitosan-ZnO pour éliminer les ions de plomb de l'eau contaminée [23]. Contrairement au charbon actif/ZnO, les billes synthétisées sont biocompatibles, peuvent être facilement régénérées, évitant ainsi une seconde pollution, et peuvent être appliquées dans le traitement réel des eaux usées.

Dans cette étude, nous avons synthétisé le chitosan à partir de carapaces de crevettes (acheté sur un marché local de l'est algérien, Annaba) par le biais de processus chimiques. Le charbon actif a été synthétisé à partir des noyaux des dattes (dates achetées sur le marché local de l'est algérien, Guelma) par des procédés chimiques et physiques activé par acide sulfurique, les biomatériaux ont été utilisés pour synthétiser un nouvel adsorbant à base de chitosane : billes composites de Chitosane/Charbon actif-ZnO. Tout d'abord, le charbon actif synthétisé à partir de pierres de date a été mélangé avec des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) par la méthode sonochimique pour synthétisée le composite charbon actif-ZnO. Ensuite, le chitosan a été mélangé avec le composite charbon actif-ZnO pour synthétiser le nouveaux bio adsorbant. Ces matériaux (nouvel adsorbent et ces précurseur) ont été caractérisés par différentes techniques : spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF), diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), et l'analyse de la surface spécifique par (BET). Des expériences d'adsorption ont été menées sur les ions cadmium Cd^{2+} dans une configuration discontinue afin de déterminer les conditions d'adsorption les plus favorables. Les données d'équilibre ont été analysées à l'aide des modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson et Dubinin-Radushkevish. Les constantes cinétiques des données expérimentales ont été déterminées à l'aide de modèles de diffusion intra particulaire (Weber-Morris) de pseudo-premier ordre, de second ordre. Les paramètres thermodynamiques ont également été évalués. Une étude de régénération du nouvel adsorbant a été menée afin d'évaluer sa capacité de réutilisation. En parallèle, une simulation des conditions réelles a été réalisée en présence d'ions interférents. Ces investigations visent à évaluer la faisabilité économique et pratique de l'utilisation de ce bio-adsorbant dans un contexte réel.

Références

1. Nacer B (2020) Modification, caractérisation et valorisation d'un matériau d'origine naturelle le chitosane pour la dépollution des eaux. (Thèse de doctorat, Université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés).
2. KHELIFI O (2018) Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 de Guelma).
3. Silva JA (2023) Water Supply and Wastewater Treatment and Reuse in Future Cities: A Systematic Literature Review. *Water (Switzerland)* 15:.
<https://doi.org/10.3390/w15173064>
4. Vardhan KH, Kumar PS, Panda RC (2019) A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *J Mol Liq* 290:111197.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
5. Babakhani A, Sartaj M (2022) Synthesis, characterization, and performance evaluation of ion-imprinted crosslinked chitosan (with sodium tripolyphosphate) for cadmium biosorption. *J Environ Chem Eng* 10:107147.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107147>
6. Sankhla Mahipal Singh, KUMARI Mayuri, Nandan Manisha, Kumar Rjeeev AP (2016) Heavy Metals Contamination in Water reviewed International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences ISSN: 2319-7706 Volume 5 Number 10 (2016) pp. 759-766 Journal homepage: <http://www.ijcmas.com> Review Article
<http://dx.doi.org/10.20546/ijcmas.2016.510.5:759-766>
7. Rahmi, Iqhrammullah M, Audina U, et al (2021) Adsorptive removal of Cd (II) using oil palm empty fruit bunch-based charcoal/chitosan-EDTA film composite. *Sustain Chem Pharm* 21:. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100449>
8. Dhiman V, Kondal N (2021) ZnO Nanoadsorbents: A potent material for removal of heavy metal ions from wastewater. *Colloids Interface Sci Commun* 41:100380.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100380>
9. Igberase E, Osifo P (2015) Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *J Ind Eng Chem* 26:340–347. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.007>
10. Bashir A, Malik LA, Ahad S, et al (2019) Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. *Environ Chem Lett* 17:729–754.
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-00828-y>
11. Hassan SSM, El-Aziz MEA, Fayez AES, et al (2024) Synthesis and characterization of bio-nanocomposite based on chitosan and CaCO₃ nanoparticles for heavy metals removal. *Int J Biol Macromol* 255:128007.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128007>
12. Bazrafshan E, Mohammadi L, Ansari-Moghaddam A, Mahvi AH (2015) Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process - A systematic review. *J Environ Heal Sci Eng* 13:. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0233-8>
13. Khadivi M, Javanbakht V (2020) Emulsion ionic liquid membrane using edible

- paraffin oil for lead removal from aqueous solutions. *J Mol Liq* 319:114137. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114137>
14. Sharififard H, Nabavinia M, Soleimani M (2016) Evaluation of adsorption efficiency of activated carbon/chitosan composite for removal of Cr (VI) and Cd (II) from single and bi-solute dilute solution. *Adv Environ Technol* 2:215–227. <https://doi.org/10.22104/aet.2017.484>
15. Le VT, Dao MU, Le HS, et al (2020) Adsorption of Ni(II) ions by magnetic activated carbon/chitosan beads prepared from spent coffee grounds, shrimp shells and green tea extract. Taylor & Francis
16. Sharififard H, shahraki ZH, Rezvanpanah E, Rad SH (2018) A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process. *Bioresour Technol* 270:562–569. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.094>
17. Hydari S, Sharififard H, Nabavinia M, Parvizi M reza (2012) A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. *Chem Eng J* 193–194:276–282. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.057>
18. Balakrishnan A, Appunni S, Chinthala M, et al (2023) Chitosan-based beads as sustainable adsorbents for wastewater remediation: a review. *Environ Chem Lett*. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01563-9>
19. Liu Y, Shan H, Pang Y, et al (2023) Iron modified chitosan/coconut shell activated carbon composite beads for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Int J Biol Macromol* 224:156–169. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.112>
20. Dalida MLP, Mariano AF V., Futralan CM, et al (2011) Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination* 275:154–159. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.051>
21. Munim SA, Saddique MT, Raza ZA, Majeed MI (2020) Fabrication of cellulose-mediated chitosan adsorbent beads and their surface chemical characterization. *Polym Bull* 77:183–196. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02711-4>
22. de Souza JF, da Silva EC, Biajoli AFP, et al (2023) Alginate/Phosphine-Functionalized Chitosan Beads Towards the Removal of Harmful Metal Ions from Aqueous Medium. *J Polym Environ* 31:249–263. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02599-8>
23. Ngamsurach P, Namwongsa N, Praipipat P (2022) Synthesis of powdered and beaded chitosan materials modified with ZnO for removing lead (II) ions. *Sci Rep* 12:1–19. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22182-4>
24. Alhan S, Nehra M, Dilbaghi N, et al (2019) Potential use of ZnO@activated carbon nanocomposites for the adsorptive removal of Cd²⁺ ions in aqueous solutions. *Environ Res* 173:411–418. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.061>

CHAPITRE I

REVUES BIBLIOGRAPHIQUES

I. Introduction

Cette section fournit une définition concise des métaux lourds, de leur toxicité, leur source de pollution et de leurs effets nocifs sur l'environnement et divers organismes, avec un accent particulier sur le cadmium, qui est le sujet principal de cette étude. En outre, nous examinerons plusieurs méthodes de remédiation pour ces contaminants toxiques, en nous focalisant sur la méthode d'adsorption. Nous fournirons une définition de cette technique ainsi qu'une présentation des différents types d'adsorption existants. Le mécanisme de cette technique sera détaillé, en abordant les paramètres influençant l'adsorption.

Par la suite, nous discuterons des biopolymères et de leur utilisation en tant qu'adsorbants. Nous avons mené une étude sur le chitosane, en explorant ses sources, sa procédure d'extraction, ses propriétés physico-chimiques, ainsi que ses avantages et inconvénients lorsqu'il est utilisé comme adsorbant.

Nous avons également réalisé une étude bibliographique sur le charbon actif, en nous basant sur sa méthode de synthèse à partir de charbon issu de sources naturelles, notamment les déchets de dattes. Une autre étude bibliographique a été menée sur les nanoparticules d'oxyde de zinc, en se concentrant sur leurs caractéristiques variées et leur utilisation en tant qu'adsorbants.

Enfin, nous avons effectué une synthèse des travaux réalisés concernant la modification et la formulation du chitosane pour l'application à l'adsorption, en citant les différentes techniques de modification du chitosane. Nous avons aussi présenté une synthèse des études sur le développement d'un adsorbant à base de chitosane modifié par du charbon actif et par des oxydes métalliques.

II. Métaux lourds

II.1 Notions et définitions

Les métaux lourds désignent une catégorie de métaux et de métalloïdes dont la densité atomique est supérieure à 4000 kg/m^3 [1], sont généralement considérés comme des éléments métalliques à l'état de traces en raison de leur toxicité en quantités extrêmement faibles [2], ils possèdent une masse atomique comprise entre 63,5 et 200,6 g/mol [3], 59 éléments du tableau périodique sont classés comme métaux lourds. 13 éléments, à savoir l'antimoine, l'arsenic, le béryllium, le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel, le sélénium, l'argent, le thallium et le zinc, sont classés comme polluants à priorité élevée. En outre, 17

éléments sont considérés comme extrêmement dangereux [4], la figure 1 montre le placement des métaux lourds dans le tableau périodique.

1																	2																																																		
1 H hydrogen 1.00794																	2 He helium 4.002602																																																		
3 Li lithium 6.941	4 Be beryllium 9.01218	Heavy metals Metalloids										5 B boron 10.811	6 C carbon 12.0110	7 N nitrogen 14.0067	8 O oxygen 15.9994	9 F fluorine 18.9984	10 Ne neon 20.1797																																																		
11 Na sodium 22.98976928	12 Mg magnesium 24.304	13 Al aluminium 26.9815386	14 Si silicon 28.0855	15 P phosphorus 30.973762	16 S sulfur 32.06	17 Cl chlorine 35.45	18 Ar argon 39.948	19 K potassium 39.0983	20 Ca calcium 40.078	21 Sc scandium 44.955912	22 Ti titanium 47.88	23 V vanadium 50.9415	24 Cr chromium 51.9961	25 Mn manganese 54.938045	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933195	28 Ni nickel 58.6934	29 Cu copper 63.546	30 Zn zinc 65.38	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.64	33 As arsenic 74.9216	34 Se selenium 78.96	35 Br bromine 79.904	36 Kr krypton 83.798																																										
37 Rb rubidium 85.4678	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.90584	40 Zr zirconium 91.224	41 Nb niobium 92.90638	42 Mo molybdenum 95.96	43 Tc technetium 98	44 Ru ruthenium 101.07	45 Rh rhodium 102.9055	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.8682	48 Cd cadmium 112.411	49 In indium 114.818	50 Sn tin 118.710	51 Sb antimony 121.757	52 Te tellurium 127.60	53 I iodine 126.905	54 Xe xenon 131.29	55 Cs cesium 132.90545	56 Ba barium 137.327	57 La lanthanum 138.9047	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.90765	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium 144.9127	62 Sm samarium 150.36	63 Eu europium 151.964	64 Gd gadolinium 157.25	65 Tb terbium 158.92535	66 Dy dysprosium 162.50015	67 Ho holmium 164.93033	68 Er erbium 167.259	69 Tm thulium 168.93032	70 Yb ytterbium 173.054	71 Lu lutetium 174.967	72 Hf hafnium 178.49	73 Ta tantalum 180.94788	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.207	76 Os osmium 190.23	77 Ir iridium 192.222	78 Pt platinum 195.084	79 Au gold 196.96657	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.3833	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.9804	84 Po polonium (209)	85 At astatine (210)	86 Rn radon (222)	87 Fr francium (223)	88 Ra radium (226)	103 Lr lawrencium (260)	104 Rf rutherfordium (261)	105 Db dubnium (262)	106 Sg seaborgium (266)	107 Bh bohrium (264)	108 Hs hassium (277)	109 Mt meitnerium (268)	110 Ds darmstadtium (271)	111 Rg roentgenium (272)	112 Cn copernicium (285)	113 Nh nihonium (286)	114 Fl flerovium (289)	115 Mc moscovium (288)	116 Lv livermorium (293)	117 Ts tennessine (294)	118 Og oganesson (294)

Fig. 1: Positionnement des métaux lourds dans le tableau périodique [5]

II.2 Pollution par métaux lourds

II.2.1 Sources de pollutions

Les écosystèmes aquatiques et terrestres sont fortement menacés par les métaux traces nocifs [6]. Les métaux dangereux polluent les masses d'eau naturelles, les sédiments et les sols lorsqu'ils sont libérés à la fois par des sources naturelles et par les activités humaines. Les métaux lourds, qui sont libérés dans l'atmosphère lors des éruptions volcaniques et des polluants industriels complexes, ont tendance à retourner à la terre et à contaminer l'eau et le sol. Les métaux lourds présents dans l'atmosphère ne sont pas réversibles et peuvent donc s'accumuler dans les organismes vivants ou s'infiltrer dans les eaux souterraines [5].

Les sources environnementales de métaux lourds peuvent résulter de l'activité naturelle et humaine [1] :

- Les principales sources d'origine humaine sont :
 - ✓ L'agriculture
 - ✓ L'industrie
 - ✓ Les mines
 - ✓ Les transports et la consommation de carburant
 - ✓ Les matières organiques résiduelles et les eaux usées.
- Les principales sources naturelles de métaux lourds sont :
 - ✓ La poussière atmosphérique
 - ✓ Les particules émises par les volcans

- ✓ Les feux de forêt
- ✓ Les plantes et le sel marin

Tableau 1: Les émissions annuelles moyennes de métaux lourds provenant de différentes sources naturelles et anthropiques [7].

Métal Lourd	Valeurs émises (Tonnes/années)	
	Source Naturelle	Source humaine (anthropique)
Chrome (Cr)	44000	3077
Cuivre (Cu)	28000	38189
Nickel (Ni)	30000	55642
Plomb (Pb)	12000	331854
Zinc (Zn)	45000	131866

II.2.2 Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux dépend intrinsèquement de leur réactivité avec les systèmes biologiques [8]. En quantités de traces, bon nombre de métaux réputés toxiques sont en réalité essentiels au bon fonctionnement des organismes vivants appelés Oligo-éléments tel que le Zinc (Zn), Fer (Fe) et le manganèse (Mn) [9]. En revanche, de nombreux métaux sont toxiques pour les espèces vivantes et ont un effet cumulatif important sur ces organismes (polluants avec une limite supérieure) comme le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et Chrome (Cr) [2]. Par conséquent, la régulation des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit s'appuyer sur des critères de toxicité spécifiques. Les métaux lourds posent un risque significatif pour les organismes en raison de leur persistance environnementale, leur toxicité à des concentrations extrêmement faibles, et leur capacité à bioaccumuler et à se bio-magnifier à travers les chaînes alimentaires [10].

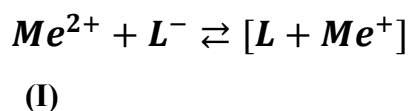
Le tableaux 2: Les différentes sources de pollutions entropiques de certains métaux lourds [7].

Métaux Lourds	Sources de Pollutions entropiques
Zn	Manufactures pharmaceutiques ou de produits ménagers, les canalisations d'eau, la manufacture de batteries et les procédés de galvanisation
Hg	Les médicaments et les produits ménagers, l'industrie électronique et la production du chlorure de vinyle
Ni	Production d'aciers et d'alliages pour les revêtements métalliques par électrolyse
Cu	Production de fils électriques et les conduites d'eau, fabrication de radiateurs pour véhicules
Pb	Les conduites d'alimentation en eau, la fabrication de batteries, la production de pigments, les additifs pour les carburants et les stabilisateurs pour le chlorure de polyvinyle
Cr	Le tannage, la fabrication d'alliages spécifiques et le traitement des surfaces.
Cd	Le secteur du traitement de surface des métaux et de la stabilisation de plastique, la fabrication de caoutchouc et de teintures

II.2.3 Introduction des métaux lourds dans les masses d'eau

Les cations métalliques ont la capacité de se combiner avec des ligands présents dans la phase aqueuse, donnant lieu à la formation de complexes. Les ligands présentent une paire d'électrons non appariés. Ces éléments, tels que l'oxygène (O), l'azote (N) et le soufre (S), sont souvent non métalliques et ont tendance à attirer les électrons (électronégatifs) et à les donner (bases de Lewis). Les ligands inorganiques de base présents en solution sont les ions PO_4^{3-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} et F^- . Les ions bicarbonate et carbonate sont des ligands très importants pour la création de complexes avec les métaux [11].

Les processus de complexation impliquant un ion métallique de valence 2 et un ligand peuvent être représentés par la formule suivante :



La mesure de la stabilité du complexe est calculée par la constante de formation K_{MeL} [9] :

$$K_{MeL} = \frac{(MeL^+)}{Me^{2+} + L^-} \quad (1)$$

Il est crucial de déterminer la spéciation des métaux dans la phase soluble car les espèces complexées qui sont générées peuvent ou non subir des réactions avec les solides [12]. Par exemple, les hydroxy-complexes métalliques présentent un degré d'adsorption plus élevé que les ions libres [9]. D'autre part, les complexes formés avec des ions chlorure ont une capacité d'adsorption inférieure à celle des ions libres [13].

La figure 2 représente le diagramme de spéciation du Cd^{2+} en fonction du pH en solution aqueuse.

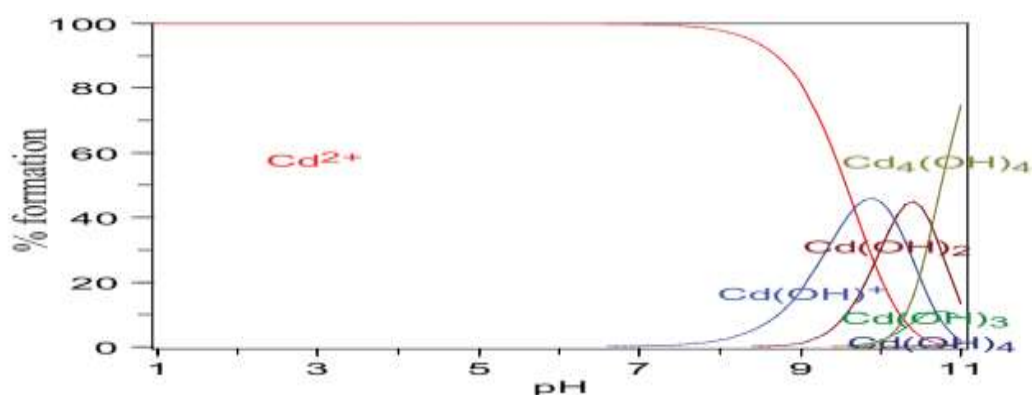


Fig. 2: La spéciation du cadmium dans un système aquatique [14].

III. Norme et législation

La majorité des normes nationales et internationales ont surtout abordé la question des métaux lourds [15], les organisations mondiales ont mis en place des réglementations pour contrôler les émissions de métaux lourds en raison de leur nature nocive, ce qui nécessite l'établissement de limitations, parmi ces organisation : l'Organisation mondiale de la santé (OMS), le Centre pour le contrôle et la prévention des maladies (CDC), l'Organisation conjointe pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), le Comité mixte d'experts sur les additifs alimentaires (JECFA) et le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), ont mené des recherches sur les effets nocifs des métaux lourds [16].

Des recherches menées à la wilaya de Tiaret située à l'ouest de l'Algérie et au centre d'Alger (Oued Smar et oued El Harrach) révèlent des quantités élevées de cadmium dépassant le niveau admissible, ce qui prouve que les eaux souterraines sont endommagées [17, 18].

Le tableau 3 montre les concentrations maximales permises des métaux lourds dans les effluents industriels de traitement de surfaces dans différents pays industriels ainsi en Algérie.

Tableau 3: Les normes de rejet indicatives pour les eaux usées provenant des activités de traitement de surface dans différents pays industriels [2]

Métaux Lourds	Concentration limites en (mg/l)					
	Etats-Unis	Allemagne	France	Suisse	Belgique	Algérie
Cadmium (Cd)	1,2	3	0,2	0,2	1	0,2
Mercure (Hg)	-	-	0,005	0,1	0,1	0,01
Plomb (Pb)	0,6	-	1	1	1	1
Aluminium (Al)	-	3	5	10	2	5
Nickel (Ni)	4,1	3	5	2	3	5
Cuivre (Cu)	4,5	1	2	0,1	2	3
Zinc (Zn)	4,2	3	5	2	5	5
Fer (Fe)	-	2	5	1	3	5

IV. Le cadmium

Le cadmium est un élément métallique dont l'état d'oxydation est +2. Il présente des similitudes chimiques avec le zinc et se trouve à l'état naturel avec le zinc et le plomb dans les minerais sulfurés. Principalement utilisé comme agent anticorrosion, il est appliqué par galvanoplastie sur les surfaces en acier. Le sulfure et le sélénure de cadmium sont fréquemment utilisés comme colorants dans les matériaux polymères. Les composés de cadmium trouvent des applications dans les batteries électriques, les composants électroniques et les réacteurs nucléaires. La Figure 3 présente les diverses sources d'exposition au cadmium chez l'homme.

IV.1 Toxicité du cadmium

Le cadmium (Cd) est un problème environnemental critique et une menace croissante pour la vie aquatique en raison de sa persistance à long terme et de son extrême toxicité pour l'homme, les plantes et les animaux. Ce poison cumulatif se trouve principalement dans la couche extérieure de la terre. Son ingestion provoque des maladies du foie et des reins et nuit au génome humain, selon des recherches récentes. Le Cd augmente la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) dans les cellules, ce qui endommage les processus biologiques aquatiques. L'exposition au cadmium a été associée à une réponse immunologique, à la

cytotoxicité, au stress oxydatif, à des lésions hépatiques et à des anomalies histologiques chez les poissons [19].

L'Agence américaine pour la protection de l'environnement (US-EPA) considère le cadmium comme une cible hautement prioritaire car il s'accumule dans la chaîne alimentaire [20]. L'Assemblée mondiale de la santé (AMS) a fixé une limite de 0,003 mg/l pour les ions de cadmium (II) afin de prévenir la contamination de l'eau potable [21]. Le cadmium peut produire du H_2O_2 dans les cellules vivantes [22]. Les niveaux de peroxyde cellulaire peuvent entraîner une peroxydation des lipides (stress oxydatif) et un épuisement du glutathion et de l'ascorbate [23]. Le H_2O_2 désactive également les protéines en sulfonant les groupes thiols de l'ADN nucléaire [24]. L'eau d'irrigation contenant du Cd peut introduire du Cd dans les cultures. Le cadmium pénètre également dans l'organisme par la chaîne alimentaire [25]. En 1984, le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) a suggéré une gestion universelle de 12 substances dangereuses, le Cd figurant en tête de liste. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) classent le Cd comme cancérigène (catégorie 1) et contaminant alimentaire (catégorie 2) [26].

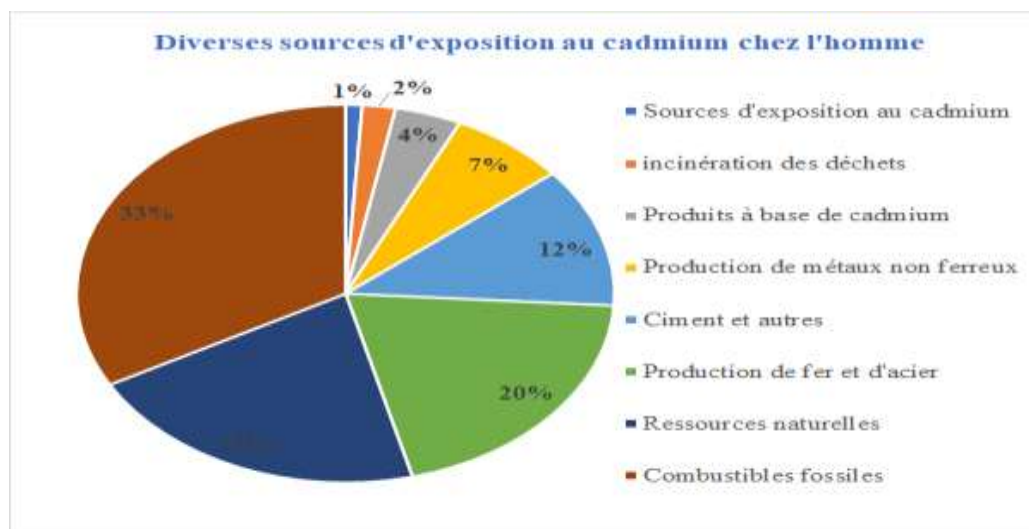


Fig. 3: Sources d'exposition au cadmium chez l'homme [27].

V. Procédés d'élimination des métaux lourds

La décontamination des eaux des métaux lourds repose sur une variété de techniques, chacune présentant des avantages et des inconvénients spécifiques. Les méthodes de traitement chimique, telle que la précipitation chimique, sont largement utilisées pour convertir les métaux dissous en particules solides qui peuvent être ensuite séparées par filtration. Cependant, cette approche exige un contrôle précis du pH et peut entraîner la formation de boues secondaires

nécessitant un traitement complexe. Les méthodes électrochimiques, telles que l'électrocoagulation, exploitent des courants électriques pour flocculer les métaux lourds, mais elles requièrent des équipements spécialisés et une consommation énergétique significative [28–31].

La technique de filtration membranaire, comprenant des procédés tels que l'osmose inverse et la nanofiltration, se révèle hautement efficace dans l'élimination des métaux lourds en recourant à des membranes semi-perméables pour la séparation des contaminants. Néanmoins, ces dispositifs peuvent s'avérer onéreux et nécessitent un entretien régulier afin de prévenir tout risque de colmatage. En revanche, la bio-sorption, qui emploie des matériaux biologiques tels que les algues, les bactéries ou les résidus agricoles, constitue une approche respectueuse de l'environnement et souvent économique, même si les capacités d'adsorption peuvent varier en fonction des paramètres de traitement [28–31].

Les différentes techniques mentionnées se divisent en trois catégories majeures : les méthodes physiques, chimiques et biologiques. La sélection des procédés de purification est déterminée par les caractéristiques propres des métaux lourds à éradiquer [28]. Chaque solution technologique comporte des bénéfices et des désavantages spécifiques, lesquels sont détaillés dans le tableau 4.

Le recours à l'adsorption pour notre étude est justifié par ses multiples avantages techniques et économiques. À l'heure actuelle, cette méthode est reconnue comme étant hautement efficace dans le traitement des eaux usées contenant des métaux lourds, ce qui se traduit par la production d'effluents de qualité supérieure. Ce processus, qui repose sur des phénomènes de transfert de matière, a pour fonction de déplacer les déchets vers les sites actifs de l'adsorbant par le biais d'interactions physiques ou chimiques [39]. En comparaison avec les approches conventionnelles, l'adsorption se démarque par sa rentabilité accrue, sa propension limitée à l'encrassement et son efficacité sur le plan économique. De plus, les adsorbants peuvent être régénérés par désorption, ce qui permet leur réutilisation. Les techniques de régénération telle que la régénération thermique, la variation de pression et la régénération électrochimique contribuent à accroître son aspect écologique. De ce fait, l'adsorption s'est imposée comme une méthode de premier plan pour le traitement des eaux usées, étant à la fois adaptée, facile à mettre en œuvre et ne générant aucun polluant nocif [40].

Différents types d'adsorbants ont été mis au point. Le choix des adsorbants dépend principalement de leur rentabilité et de leur compatibilité avec la technologie utilisée [41]. L'efficacité de l'adsorption est affectée par divers paramètres tels que la surface spécifique

élevée, la distribution des tailles de pores, la présence de groupes fonctionnels et la polarité de l'adsorbant [42].

Tableau 4: Avantages et inconvénients des méthodes d'élimination des métaux lourds des eaux usées.

Techniques	Avantages	Inconvénients
Coagulation	Rentable, qualités de déshydratation	Génération de boues, utilisation élevée de produits chimiques [32]
Filtration membranaire	Élimination élevée des métaux lourds, faible encombrement	Très coûteuse, encrassement des membranes, processus complexe [32]
Adsorption	Facile à utiliser, production réduite de boues, utilisation d'adsorbants peu coûteux	Désorption [33]
Traitement électrochimique	Efficace pour l'élimination des ions métalliques importants, faible utilisation de produits chimiques	Investissement initial élevé, besoin en électricité élevée [32]
Électrodialyse	Ségrégation élevée des métaux	Encrassement et perte d'énergie [34]
Échange d'ions	Transformation élevée des composants	N'élimine que certains ions métalliques, coût opérationnel élevé [35]
Photocatalyse	Élimine simultanément les ions métalliques et les polluants organiques	Prend beaucoup de temps pour éliminer les métaux [36]
Traitement biologique	Technologie bénéfique pour l'élimination des métaux lourds	Doit être développée [37]
Oxydation	Pas besoin d'électricité	Oxydation cause de la rouille dans le système [38]

VI. L'adsorption

VI.1 Notion d'adsorption

L'adsorption représente un processus physico-chimique au cours duquel des molécules ou des ions (adsorbats) se lient à la surface d'un matériau solide (adsorbant). Ce phénomène peut être catégorisé en deux types principaux : la physisorption, caractérisée par la rétention des molécules via des forces de van der Waals faibles, et la chimisorption, où des liaisons chimiques robustes se forment entre l'adsorbat et l'adsorbant [43, 44]. L'adsorption est fréquemment exploitée dans des domaines tels que la purification de l'eau, la séparation des gaz et le traitement des effluents industriels [45]. Les modèles d'isothermes, notamment ceux de Langmuir et de Freundlich, sont régulièrement employés pour décrire et prédire le comportement de l'adsorption en fonction de divers paramètres tels que la concentration de l'adsorbat, la température et le pH de la solution [46, 47].

La figure 4 présente un schéma illustratif du phénomène d'adsorption.

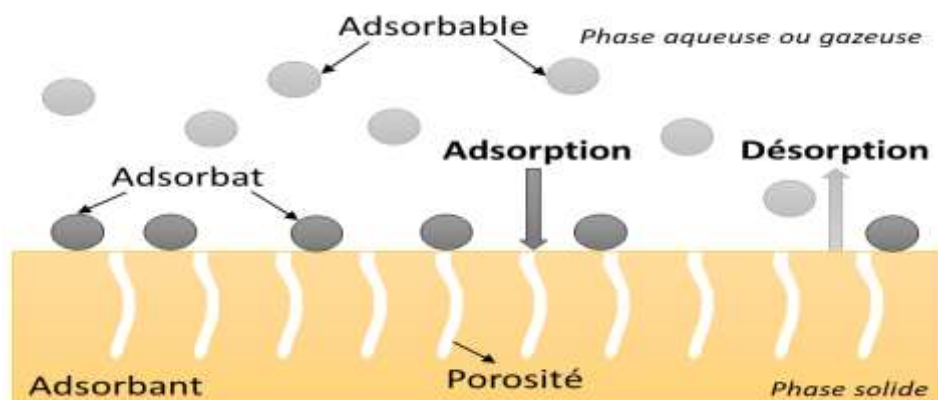


Fig. 4: Disposition générale de l'adsorbat sur un support poreux [48].

VI.2 Mécanismes de l'adsorption :

VI.2.1 Adsorption physique (Physisorption)

C'est un phénomène réversible découlant des interactions attractives entre les molécules solides et la substance adsorbée. Parmi les diverses forces intermoléculaires, la force de van der Waals occupe une place prépondérante. Cette force, de nature très faible, induit une attraction entre deux molécules sans nécessiter de transfert d'électrons ou de formation de liaisons chimiques. Bien que de faible intensité, cette force physique peut être suffisante pour entraîner la condensation d'un gaz à la surface d'un solide lorsque l'attraction entre le solide et le gaz prévaut sur les forces intermoléculaires du gaz. La substance adsorbée demeure en surface sans

pénétrer le réseau cristallin du solide ni s'y dissoudre. Cependant, en présence d'une multitude de pores et de capillaires dans le solide, il est possible que le matériau adsorbé ne puisse pas s'infiltrer dans ces fissures s'il mouille le solide [44, 49].

VI.2.2 Adsorption chimique ou adsorption activée

Le tableau 5 résume les différentes caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

Tableau 5: Différentes caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

Caractéristiques	Chimiosorption	Physisorption
Plage de température pour l'adsorption	Sans limites	Près ou en dessous du point de condensation du gaz (par exemple, $\text{CO}_2 < 200 \text{ K}$)
Enthalpie d'adsorption	Large éventail, dépendant de la force de la liaison chimique (généralement entre 40 et 800 kJ/mol)	Dépend de la masse moléculaire et de la polarité, mais généralement entre 5 et 40 kJ/mol (équivalent à la chaleur de liquéfaction)
Nature de l'adsorption	Souvent dissociative, et peut être irréversible	Non dissociative et réversible
Capacité maximale d'adsorption	Limité à une seule couche	L'adsorption en plusieurs couches est possible
Cinétique d'adsorption	Très variable, souvent un processus nécessitant une activation	Rapide, car c'est un processus sans activation

Découle des interactions chimiques entre le solide et le matériau adsorbé.

La force de la liaison chimique formée varie considérablement en fonction des circonstances, et son identification chimique est souvent complexe, bien que les forces adhésives soient généralement plus prépondérantes que dans le cas de l'adsorption physique. Cette liaison chimique est robuste, avec une énergie d'adsorption d'environ 100 fois supérieure à celle de l'adsorption physique. La chaleur dégagée lors de la chimisorption est généralement élevée et

comparable à celle d'une réaction chimique. En règle générale, ce processus est irréversible et s'accompagne d'une transformation chimique lors de l'élimination ou de la séparation principale du matériau adsorbé [44, 50].

VI.2.3 Étapes d'adsorption

Pour que l'adsorbat s'adsorbe à la surface d'un adsorbant, d'après (Weber and Smith) il doit passer par différente étape [51]:

- **Première étape :** Les molécules adsorbées se déplacent en direction de la surface de l'adsorbant par diffusion ou par convection.
- **Deuxième étape :** déplacement des molécules adsorbé à la surface de l'adsorbant à travers la diffusion de film liquide vers la surface extérieur de l'adsorbant
- **Troisième étape :** La diffusion des molécules adsorbées à l'intérieure des pores de l'adsorbant grâce à l'effet de gradient de concentration
- **Quatrième étape :** Les molécules adsorbées sont maintenues à la surface grâce à des forces de physisorption ou de chimisorption.

La figure 5 présente l'illustration des différentes étapes de l'adsorption.

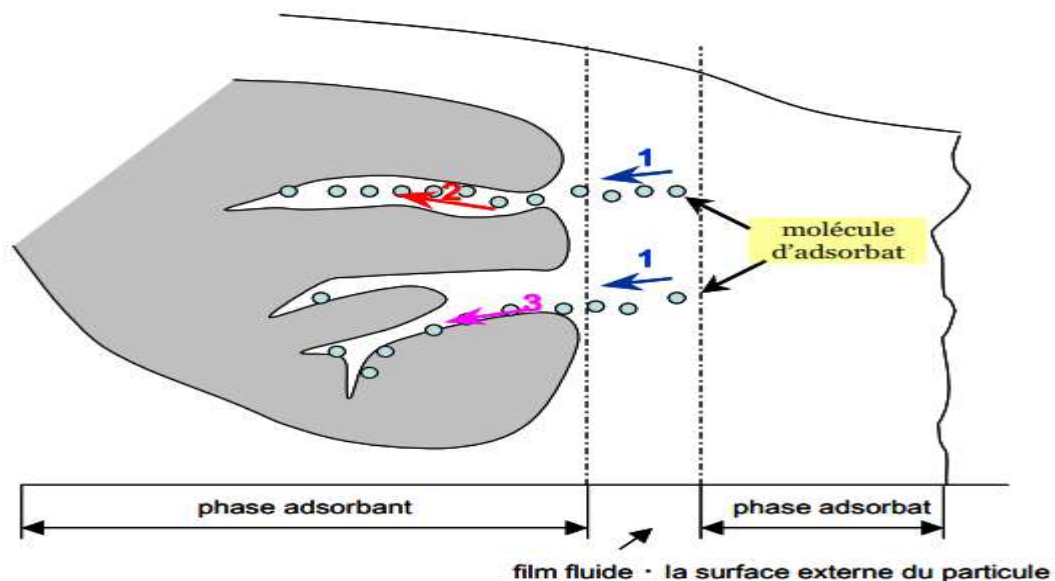


Fig. 5: Les différentes phases impliquées dans le processus d'adsorption d'un adsorbat sur la surface d'un adsorbant [52]

VI.3 Les conditions et les paramètres influençant sur l'adsorption

L'efficacité de l'adsorption dépend de plusieurs paramètres essentiels. Parmi ceux-ci, la surface spécifique de l'adsorbant et sa porosité sont des éléments déterminants, car ils influencent directement la capacité de rétention des polluants. De plus, la nature chimique de

l'adsorbant, y compris les groupes fonctionnels présents sur sa surface, peut favoriser ou inhiber l'interaction avec l'adsorbat. Les conditions opératoires, telles que la concentration initiale en adsorbat, durée d'exposition, et le pH de la solution...etc, jouent également un rôle crucial en assurant un contact optimal entre l'adsorbant et le polluant en solution [53]. En résumé ces paramètres peuvent être résumé en : l'adsorbant, l'adsorbat et le solvant (la solution)

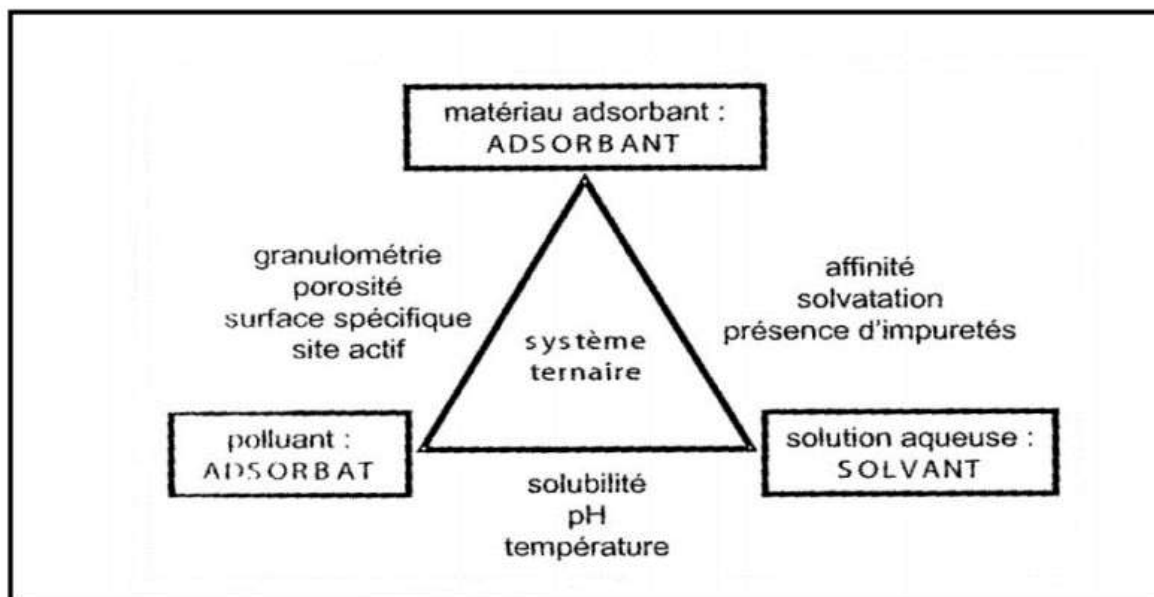


Fig. 6: Les propriétés et les paramètres d'un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant influençant l'adsorption

VI.4 Facteurs liés à l'adsorbant

VI.4.1 Nature de l'adsorbant

La nature de l'adsorbant est un facteur crucial qui influence considérablement le processus d'adsorption. Les caractéristiques intrinsèques de l'adsorbant, telles que sa composition chimique, sa structure poreuse, et la présence de groupes fonctionnels spécifiques à sa surface, déterminent son affinité pour certain polluant cible. De plus, la nature hydrophile ou hydrophobe de l'adsorbant peut également jouer un rôle en facilitant ou en limitant l'accès de l'adsorbat à la surface active. Ainsi les caractéristiques mécaniques de l'adsorbant sont essentielles à son efficacité et à sa longévité dans le processus d'adsorption. Un adsorbant doit posséder une résistance suffisante pour supporter les conditions physiques du milieu réactionnel, telles que l'agitation, le pH ou les fluctuations de température.

VI.4.2 La polarité de l'adsorbant

L'efficacité de l'adsorption d'un composé organique est étroitement liée à la polarité de l'adsorbant employé. En ce qui concerne les composés organiques apolaires, il est recommandé d'utiliser un adsorbant apolaire, car un adsorbant polaire a une affinité élevée pour l'eau, ce qui limite l'accessibilité des sites d'adsorption. En revanche, les adsorbants hydrophobes tels que le charbon actif ou les polymères poreux favorisent l'adsorption des composés peu solubles en solution aqueuse. Les adsorbants hydrophiles tels que le gel de silice ou l'alumine se révèlent peu efficaces dans cette situation en raison de leur forte affinité pour le solvant aqueux, ce qui restreint leur interaction avec les composés organiques [54].

VI.4.3 Surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique désigne la quantité totale de surface disponible par unité de masse. Elle est généralement mesurée en mètres carrés par gramme (m^2/g). Cette mesure est d'une importance capitale pour les matériaux adsorbants, car elle correspond à la surface adaptée aux interactions avec l'adsorbat [54].

VI.4.4 Porosité

Elle correspond au rapport du volume des pores (vide), sur le volume total de l'adsorbant (solide). Une porosité accrue favorise l'augmentation de la capacité d'adsorption en offrant davantage d'espace pour les molécules à adsorber. La dimension et la répartition des pores ont un impact sur la sélectivité et la cinétique d'adsorption, les micropores étant spécifiquement conçus pour les petites molécules, tandis que les mésopores et macropores sont plus adaptés aux molécules de plus grande taille [54].

VI.5 Facteur liée à l'adsorbat

VI.5.1 Taille moléculaire

La taille moléculaire de l'adsorbat influence considérablement le taux d'adsorption. L'insertion de molécules de petite taille est plus probable, tandis que les molécules les plus grosses peuvent rencontrer des obstacles limitant leur accès aux sites poreux [55].

VI.5.2 Nature chimique

La composition chimique de l'adsorbat, notamment ses groupes fonctionnels et sa réactivité, joue un rôle déterminant dans la nature et l'intensité de l'adsorption (physique ou chimique).

VI.5.3 Solubilité de l'adsorbat

Plus un adsorbat est insoluble dans le solvant, plus la probabilité de son adsorption par l'adsorbant augmente. Ce phénomène s'explique par la forte affinité de l'adsorbat qui tend à se fixer préférentiellement à la surface de l'adsorbant.

VI.5.4 Concentration de l'adsorbat :

Une concentration plus élevée d'adsorbat augmente son potentiel d'être adsorbé, en raison de la présence d'un plus grand nombre de molécules disponibles pour interagir avec l'adsorbant [56].

VI.6 Facteurs liés aux conditions opératoires

VI.6.1 pH de la solution

Le pH influence fortement l'efficacité de l'adsorption en modifiant la charge de surface de l'adsorbant. À faible pH, l'adsorbant devient positivement chargé, favorisant l'adsorption des anions, tandis qu'à pH élevé, la surface devient négativement chargée, facilitant l'adsorption des cations. Le pH affecte également la solubilité et la dissociation de l'adsorbat. L'adsorption est optimale lorsque le pH de la solution correspond au pH isoélectrique (pH_{pzc}), point où la surface de l'adsorbant devient neutre.

VI.6.2 Température

La température influence l'adsorption en fonction des caractéristiques de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Lorsque l'adsorbat est lié à la surface de l'adsorbant par de faibles interactions de van der Waals, une élévation de la température entraîne une réduction de l'adsorption, car les molécules adsorbées reçoivent suffisamment d'énergie pour se détacher de la surface de l'adsorbant. En revanche, la chimisorption, qui implique la création de liaisons chimiques, peut initialement bénéficier d'une augmentation de la température en surmontant l'énergie d'activation nécessaire à l'adsorption. Toutefois, au-delà d'un seuil de chaleur spécifique, la désorption prédomine, ce qui entraîne une diminution de la quantité d'adsorbat retenue [57].

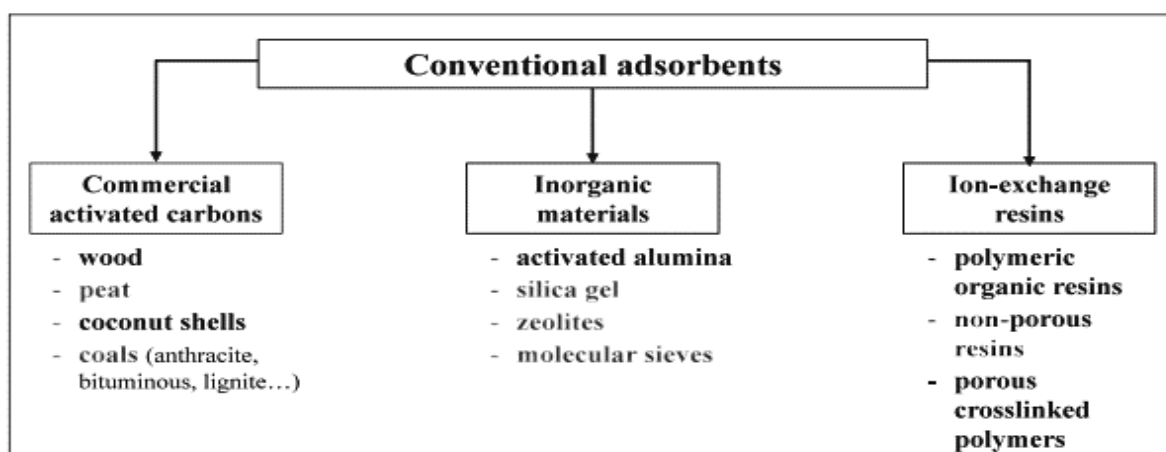
VII. Classification des adsorbants

Les adsorbants sont des matériaux solides utilisés dans diverses applications industrielles et de laboratoire, peuvent être classés en fonction de leur composition chimique et de leur texture de surface. Ils sont souvent classés en cinq catégories principales :

1. Les matériaux naturels, notamment la sciure de bois, le bois et la bauxite

2. Les matériaux naturels traités qui ont des propriétés structurelles améliorées, tels que le charbon actif, le gel de silice et l'alumine activée
3. Les matériaux synthétiques tels que les résines polymères, les zéolites et les aluminosilicates
4. Les sous-produits agricoles et industriels, notamment les noyaux de dattes, les cendres volantes et les boues rouges
5. Les biosorbants tels que le chitosane, les champignons et la biomasse bactérienne.

Crini (2005, 2006) a proposé une distinction plus simple entre les adsorbants conventionnels et non conventionnels. Les adsorbants conventionnels comprennent les charbons actifs commerciaux (CAC), les résines échangeuses d'ions et les substances inorganiques telles que les zéolithes, le gel de silice et l'alumine activée, tandis que les adsorbants non conventionnels comprennent des matériaux tels que les charbons actifs dérivés de déchets, les argiles naturelles, les sous-produits industriels tels que les boues rouges, et les bio-adsorbants tels que le chitosane et les algines [58].



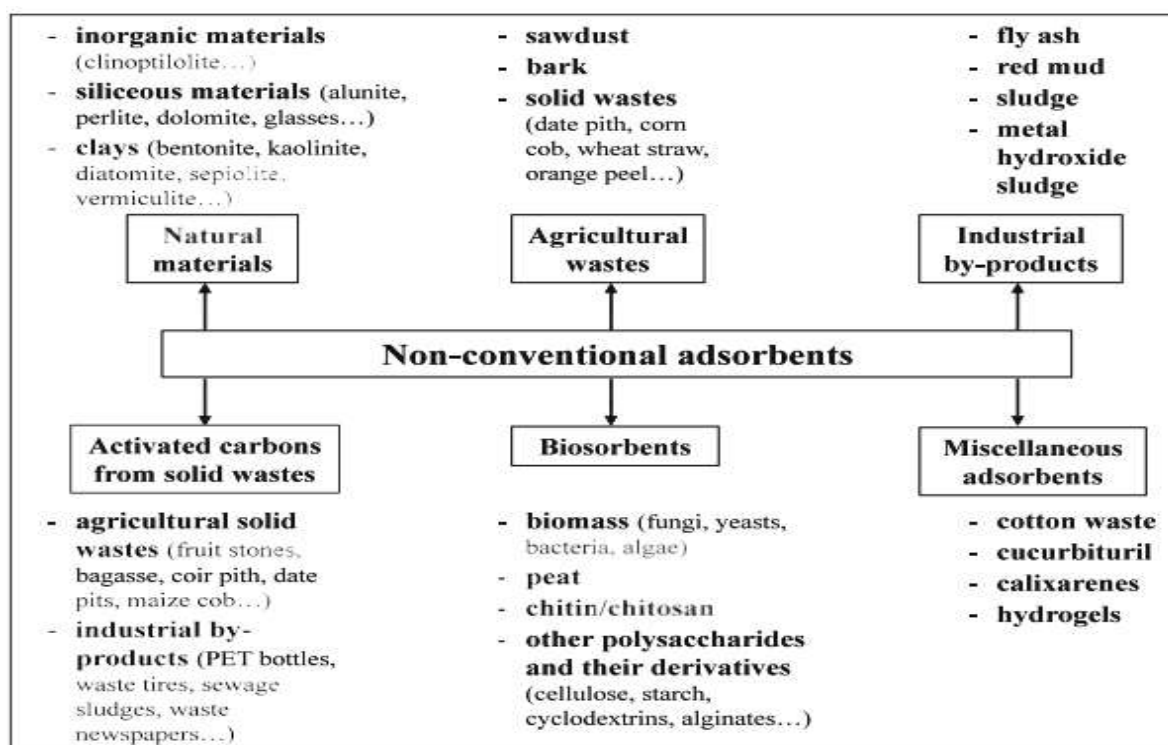


Fig. 7 : Classification des adsorbants conventionnels et non-conventionnels selon Crini [58].

VIII. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est essentielle pour comprendre en détail le mécanisme et les différentes étapes impliquées dans le processus d'adsorption. Chaque étape de ce processus peut être décrite par un modèle mathématique spécifique qui permet de mieux interpréter les phénomènes à l'œuvre et de déterminer quelle étape contrôle la vitesse globale du processus. Parmi les modèles les plus fréquemment utilisés :

VIII.1 Modèle de Lagergren du pseudo-premier ordre

Ce modèle est dérivé de la loi de vitesse du premier ordre d'une réaction chimique, qui dépend linéairement de la concentration de l'un des réactifs, et que la réaction est réversible. Cependant, dans ce modèle, la cinétique ne suit pas un véritable premier ordre, d'où le terme (pseudo). Elle est représentée par l'équation ci-dessous :

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - \exp(-k_1 \cdot t)\right) \quad (2)$$

Où : q_t et q_e (en mg g^{-1}) représentent la quantité d'adsorption à un instant donné t (en min) et à l'équilibre, respectivement, et k_1 (en min^{-1}) est la constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

VIII.2 Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre (Blanchard)

Le modèle pseudo-second ordre de Blanchard décrit la chimisorption. Ce modèle suppose que l'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés. L'équation du modèle cinétique du pseudo-second ordre est la suivante [59].

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (3)$$

La constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre est k_2 (en g (mg min)^{-1}).

VIII.3 Modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris

Le modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris, se focalise sur la diffusion de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant en tant que facteur de contrôle du processus d'adsorption en utilisant la relation ci-dessous :

$$q_t = (k_d \times t^{1/2}) + C \quad (4)$$

Avec C : l'épaisseur de la couche limite, et k_d est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (en $\text{mg (g min}^{1/2})^{-1}$) [60].

IX. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption définit la corrélation entre la quantité d'un substrat adsorbé sur une surface et sa concentration (ou pression) dans la phase fluide à une température constante. La modélisation des isothermes d'adsorption vise à aligner les données réelles sur les modèles théoriques, où une forte corrélation suggère que le processus d'adsorption adhère au mécanisme décrit par le modèle, et facilite également l'identification des facteurs critiques qui délimitent les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption [61].

IX.1 Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption en fonction de l'état de phase de l'adsorbat peut être divisée en deux catégories principales : l'adsorption en phase gazeuse et l'adsorption en phase liquide.

IX.1.1 Isothermes d'un adsorbat en phase gazeuse :

Dans le cas d'un adsorbat en phase liquide, les isothermes sont classées en différentes catégories. Cette classification est déterminée en fonction des diverses formes d'isothermes,

telles que décrites par Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT), et peut être subdivisée en cinq classes principales [62] :

- 1) Isotherme de type I : Ce type d'isotherme est caractéristique par une adsorption monomoléculaire, et présente une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, avec une saturation rapide. La courbe révèle une concavité par rapport à l'axe des pressions. Il est généralement observé dans le cas de matériaux microporeux ou de solides ayant une faible surface spécifique [63].
- 2) Isotherme de type II : Cette catégorie d'isotherme correspond à une adsorption multicouche. L'adsorption progresse de manière graduelle jusqu'à atteindre un point d'inflexion qui marque le remplissage de la première couche, suivi par une adsorption en couches multiples. Il est couramment observé dans le cas de matériaux non poreux ou macroporeux [63].
- 3) Isotherme de type III : Ce type d'isotherme est peu commun et caractérisé par une adsorption initialement difficile en raison des faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, et l'adsorption s'intensifie par la suite grâce à des interactions moléculaires entre les molécules adsorbées (la formation de poly couche moléculaire dès le début de l'adsorption). La courbe de l'isotherme est convexe par rapport à l'axe des pressions partielles et ne présente pas de plateau [63].
- 4) Isotherme de type IV : Ces isothermes présentent des similitudes avec le type II, caractérisées par un plateau correspondant à la saturation des couches adsorbées, suivi d'une adsorption supplémentaire dans les pores. Ces courbes illustrent une hystérésis caractéristique associée à la condensation capillaire.
- 5) Isotherme de type V : Ces isothermes sont analogues aux isothermes de type III, mais avec un plateau en fin de courbe, indiquant une condensation capillaire dans les pores du solide [63].

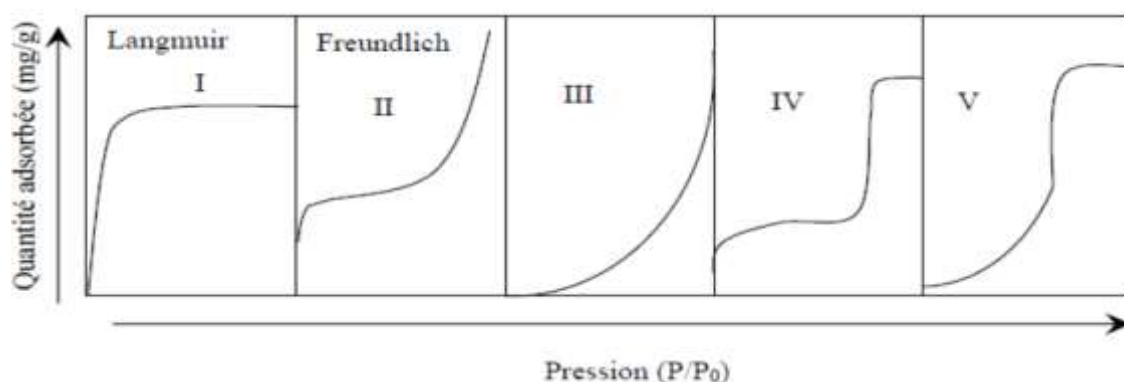


Fig. 8 : Classification des isothermes d'un adsorbat gazeux selon BDDT [64].

IX.1.2 Isothermes d'un adsorbat en phase liquide :

Dans ce système, les isothermes d'adsorption ont été séparées en quatre classes principales, en fonction de la pente initiale, et chaque classe comportent quatre sous-groupes en fonction de la forme des plateaux de saturation (parties supérieures des courbes) [65]. Les quatre classes principales sont présentées dans la figure 9, et peuvent être notées :

1. Les isothermes de type L : également connues sous le nom d'isothermes de Langmuir, sont fréquemment rencontrées dans les processus d'adsorption et se distinguent par une courbe concave à de faibles concentrations d'adsorbat, ce qui signifie une diminution constante des sites d'adsorption disponibles. Cela se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles [63]. Au fur et à mesure que la concentration d'équilibre augmente, la disponibilité des sites vacants diminue, ce qui entraîne de plus grands défis pour l'adsorption supplémentaire jusqu'à ce que la surface atteigne la saturation, indiquée par un plateau dans l'isotherme. Bien que la saturation totale puisse ne pas être immédiatement évidente, la diminution persistante de l'efficacité de l'adsorption avec l'augmentation de la concentration illustre ce phénomène [66].
2. Les isothermes de types S : Ces isothermes présentent une convexité à faible concentration, cette convexité en forme de S de la courbe reflète un mécanisme d'adsorption coopérative où l'adsorption s'accélère à mesure que de nouveaux sites sont remplis [43]. Ce phénomène s'explique souvent par l'interaction entre les molécules adsorbées, qui favorise une adsorption supplémentaire. Ce type d'isotherme apparaît généralement en présence de mécanismes d'adsorption multiples [67].
3. Isotherme de type C : Les isothermes de type C se distinguent par une répartition constante du soluté entre la phase solide et la phase liquide (coefficient de partage), ce qui indique un équilibre où la pente de la courbe demeure inchangée (lignes droites qui passent par l'origine). Ce comportement se situe entre les isothermes de type S et de type L, signifiant que les molécules de soluté, grâce à leur flexibilité, peuvent altérer la structure de l'adsorbant en ouvrant des pores qui n'étaient pas accessibles auparavant, favorisant ainsi une adsorption continue et efficace [63, 66, 67].
4. Isotherme de type H : Les isothermes de type H ont une pente initiale très élevée, étant un cas particulier des isothermes de type L [2]. Ce phénomène est remarquable car le soluté peut avoir une affinité si forte pour l'adsorbant que certains cas, la pente initiale semble presque infinie, sans justification thermodynamique [66].

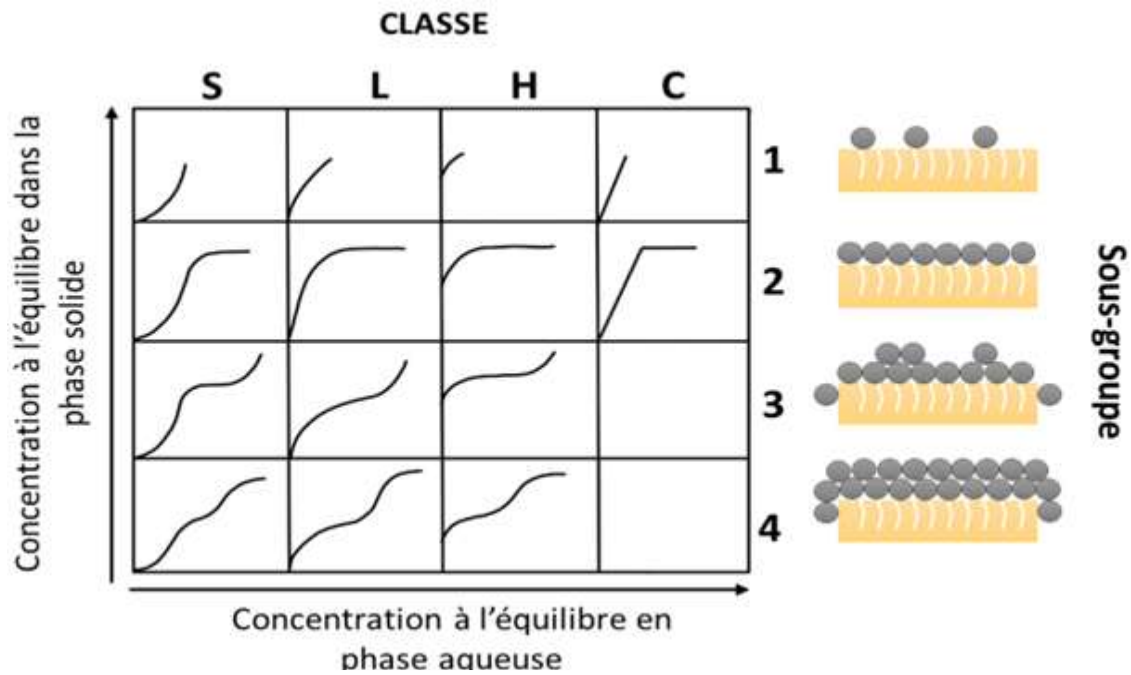


Fig. 9 : Les quatre classes principales des isothermes d'adsorption en phase liquide [43]

IX.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption fait référence à la relation entre les concentrations d'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide (C_e) et la quantité adsorbée à l'équilibre sur la phase solide (q_e), à une température donnée. Les données d'adsorption à l'équilibre peuvent être représentées par différents modèles afin d'analyser divers aspects de l'adsorption, tels que les mécanismes d'adsorption, la capacité d'adsorption maximale, et les caractéristiques des adsorbants [68]. Chaque modèle proposé par différents auteurs exprime de manière distincte cette relation ($q_e = f(C_e)$), dans laquelle :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (5)$$

Avec C_0 et C_e est la concentration initiale et à l'équilibre de l'adsorbat respectivement (mg/L), m est la masse de l'adsorbant en (g), et V est le volume de la solution en (L) [2].

Parmi les différents modèles utilisés :

IX.2.1 Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir repose sur plusieurs hypothèses fondamentales qui décrivent le comportement de l'adsorption :

- Il postule que le processus d'adsorption atteint un équilibre lorsque les taux d'adsorption et de désorption deviennent égaux.

- Ce modèle considère également que l'adsorption se produit en monocouche, c'est-à-dire que chaque site sur la surface de l'adsorbant ne peut retenir qu'une seule molécule d'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont supposés être répartis de manière homogène sur la surface de l'adsorbant.
- Le modèle de Langmuir fait l'hypothèse que les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- Ce modèle permet de déterminer des paramètres importants tels que la capacité maximale d'adsorption et le coefficient de séparation [69, 70].

La forme linière et non-linière de Langmuir est donné par les équations suivantes :

$$\text{Forme non-linière : } q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad [71] \quad (6)$$

$$\text{Forme linière : } \frac{1}{q_m} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_L \cdot q_m \cdot C_e} \quad [71] \quad (7)$$

Avec q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1}) et C_e est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. k_L Représente le taux de rapport adsorption/désorption (L mg^{-1}) et correspond à la constante de Langmuir. q_m est la capacité d'adsorption maximale (mg g^{-1}). En outre, un processus d'adsorption favorable est indiqué par le coefficient de séparation R_L , qui varie de 0 à 1. Si $R_L > 1$, l'adsorption est défavorable ; lorsque $R_L = 1$, l'adsorption est linière ; et lorsque $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible [69].

Le coefficient de séparation est calculé par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad [72] \quad (8)$$

IX.2.2 Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique développé pour expliquer les processus d'adsorption physique basés sur l'adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes [73, 74].

La forme linière et non-linière du modèle de Freundlich est donné par les relations suivantes :

$$\text{Forme non-linière : } q_e = k_f C_e^{(1/n)} \quad [73] \quad (9)$$

$$\text{Forme linière : } \ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(k_f) \quad [59] \quad (10)$$

D'où : k_f en $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$, reflète la capacité globale de l'adsorbant. Une valeur plus élevée de k_f indique une grande capacité d'adsorption. $1/n$ est une constante associée à l'adsorption. La valeur $1/n$, comprise entre 0 et 1, indique la tendance à l'adsorption. La proximité de $1/n$ à 0 correspond à une efficacité supérieure de l'adsorption [70].

IX.2.3 Modèle de Temkin :

L'isotherme de Temkin suppose que l'énergie d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation de la couverture d'adsorbat sur la surface. En d'autres termes, il suggère que l'adsorption est moins favorable lorsque la quantité de molécules adsorbées est plus importante [75].

La forme linière et non-linière de Temkin est donné par les relation suivantes :

$$\text{Forme non-linière : } q_e = \frac{R.T}{b_T} \cdot \ln(k_T \cdot C_e) \quad [70] \quad (11)$$

$$\text{Forme linière : } q_e = \frac{R.T}{b_T} \cdot \ln(C_e) + \frac{R.T}{b_T} \cdot \ln(k_T) \quad [76] \quad (12)$$

D'où b_T est la constante de l'isotherme de Temkin liée à l'énergie d'adsorption (J/mol), et k_T le facteur fondamental de Temkin (L g^{-1}).

IX.2.4 Modèle de Redlich-peterson :

L'isotherme de Redlich-Peterson est une approche intégrée qui combine les modèles de Langmuir et de Freundlich, ce qui la rend adaptée à l'étude de l'adsorption dans les systèmes homogènes et hétérogènes [77].

Le modèle de Redlich-peterson est exprimé en forme linière et non linière comme suit :

$$\text{Forme non-linière : } q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} C_e^{n_{RP}}} \quad [70] \quad (13)$$

$$\text{Forme linière : } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_{RP}} + \frac{a_{RP} \cdot C_e^{n_{RP}}}{k_{RP}} \quad [2] \quad (14)$$

Avec K_{RP} (L g^{-1}) et a_{RP} (mg L^{-1}) sont des facteurs empiriques de Redlich-Peterson, et n_{RP} est l'exposant de Redlich-Peterson.

IX.2.5 Modèle de Dubinin-Radushkevich :

L'isotherme Dubinin-Radushkevich (D-R) est un modèle empirique qui étudie le mécanisme d'adsorption dans un contexte non idéal. Il est construit sur la base de la théorie de Polanyi et incorpore une hypothèse sur la distribution des pores, qui suit la distribution gaussienne de l'énergie. Ce modèle est généralement utilisé pour déterminer la nature de l'adsorption en calculant l'énergie libre moyenne (E). Si la valeur calculée de E est inférieure à 8 kJ/mol, il s'agit d'une adsorption physique. Dans la plage de 8 à 16 kJ/mol, l'échange d'ions est susceptible d'influencer le processus d'adsorption. Lorsque la valeur de E dépasse 16 kJ/mol, la chimisorption est indiquée [68].

La forme linière et non-linière de Dubinin-Radushkevich est donné comme suit :

$$\text{Forme non-linière : } q_e = q_m \cdot e^{-k(RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2} \quad [70] \quad (15)$$

$$\text{Forme linière : } \ln(q_e) = \ln(q_m) - k \cdot (RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2 \quad [70] \quad (16)$$

Avec k est la constante de Dubinin-Radushkevich ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$) liée à l'énergie d'adsorption E, avec E est calculé comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}}$$

- Si la valeur calculée de E est inférieure à 8 kJ/mol, il s'agit d'une adsorption physique.
- Dans la plage de 8 à 16 kJ/mol, l'échange d'ions est susceptible d'influencer le processus d'adsorption
- Lorsque la valeur de E dépasse 16 kJ/mol, on résume une prédominance de la chimisorption [68].

X. Etude thermodynamique d'adsorption

Les études thermodynamiques impliquent l'examen des interactions entre un adsorbant et un adsorbat à des températures variables afin de déterminer les voies énergétiques impliquées, ce qui permet d'établir des paramètres thermodynamiques essentiels tels que l'enthalpie (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG) :

- L'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est utilisée pour évaluer la spontanéité de l'adsorption. Si $\Delta G^\circ < 0$, l'adsorption est spontanée ; si $\Delta G^\circ > 0$, l'adsorption est non spontanée et infaisable.

- L'enthalpie d'adsorption (ΔH) indique si le processus d'adsorption est exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). Lorsque ΔH° est inférieur à 20 kJ/mol, cela indique un processus de physisorption facilité par les forces de van der Waals. Lorsque ΔH° est compris entre 20 et 80 kJ/mol, des interactions électrostatiques sont présentes, mais des valeurs comprises entre 80 et 450 kJ/mol indiquent une chimisorption.
- L'entropie (ΔS) indique le niveau de désordre lié au processus d'adsorption. Une augmentation de ΔS signifie un désordre accru à la surface de l'adsorbant pendant l'adsorption, tandis qu'une baisse indique un désordre réduit.

Ces différents paramètres peuvent être calculés par l'application des relations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad [70] \quad (17)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad [70] \quad (18)$$

Où $K_d = C_{ad}/C_e$. C_{ad} et C_e sont les concentrations d'adsorbat dans l'adsorbant et la solution respectivement. K_d est la constante d'équilibre d'adsorption. R est la constante universelle des gaz et T est la température absolue. [78, 79].

D'après l'équation de Vant'Hoff, nous obtenons la relation entre k_d et $1/T$, en traçant $\ln(K_d)$ vs $1/T$, on peut calculer ΔS et ΔH à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} \quad [79]$$

XI. Biopolymères

La demande de ressources fossiles augmente de façon exponentielle en raison des avancées technologiques et industrielles. Le rejet de matériaux non biodégradables par les particuliers et les industries a donné lieu à d'importantes problématiques environnementales. Les chercheurs s'efforcent de remplacer ces substances dangereuses par des alternatives naturelles, biodégradables, respectueuses de l'environnement et non toxiques. Les biopolymères jouent un rôle central parmi ces différentes options [80].

Les biopolymères se définissent comme des polymères naturels issus d'organismes vivants ou dérivés de la transformation de la biomasse. Grâce à l'action des micro-organismes, ils peuvent se décomposer spontanément en molécules plus petites et respectueuses de l'environnement [81].

XI.1 Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en fonction de leur origine et de leur structure chimique comme suit :

- Les polysaccharides : dont le chitosane et la chitine
- Les polyhydroxyalcanoates : dont le poly-hydroxybutyrate (PHB)
- Acides nucléiques : dont l'ADN et l'ARN
- Les protéines : telles que la gélatine et la kératine.
- Les biopolymères synthétiques créés à partir de ressources renouvelables, tels que le polyéthylène biosourcé produit à partir de l'éthanol obtenu à partir de la canne à sucre [54].

XI.2 Polysaccharides

Les polysaccharides, communément appelés polyosides, sont des polymères composés d'une séquence de monosaccharides reliés par des liaisons glycosidiques [54]. Si la série de monomères est constituée d'oses identiques, on parle d'homopolyosides ; s'ils contiennent différentes sortes d'unités, on parle d'hétéropolyosides [82]. Ils peuvent être dérivés en trois catégories distinctes, les sources animales comme la chitine, les sources végétales comme l'amidon et la cellulose, et les sources bactériennes comme le xanthane et le gellane [83]. En raison de leurs abondances et leurs caractéristiques physicochimiques, notamment leur viscosité, solubilité, capacité de gélification et biodégradabilité, les polysaccharides sont très appréciés dans les secteurs pharmaceutique et médical, les cosmétiques, les industries du textile et du papier, l'emballage et le traitement de l'eau [54].

XI.3 Chitine et chitosane

La chitine a été identifiée par le professeur français Henri Braconnot en 1811. Il a extrait la chitine d'une espèce spécifique de champignon et a noté qu'elle restait insoluble dans les solutions acides. La chitine a ensuite été trouvée chez certaines espèces d'insectes (coléoptères) en 1823. En 1859, le professeur C. Rouget a constaté que ce composé pouvait être dissous dans des solutions acides après avoir été traité avec des solutions alcalines. La matière produite à la suite d'un traitement alcalin a été initialement désignée sous le nom de chitosane en 1894 par Hoppe-Seyler [84]. Ces deux polysaccharides ont connu beaucoup d'intérêt dans différent domaine tel que le domaine médicale, esthétique, et le traitement des eaux, en raison de leur propriétés physiques et chimiques, biocompatibilités, et de leur sources renouvelables [84].

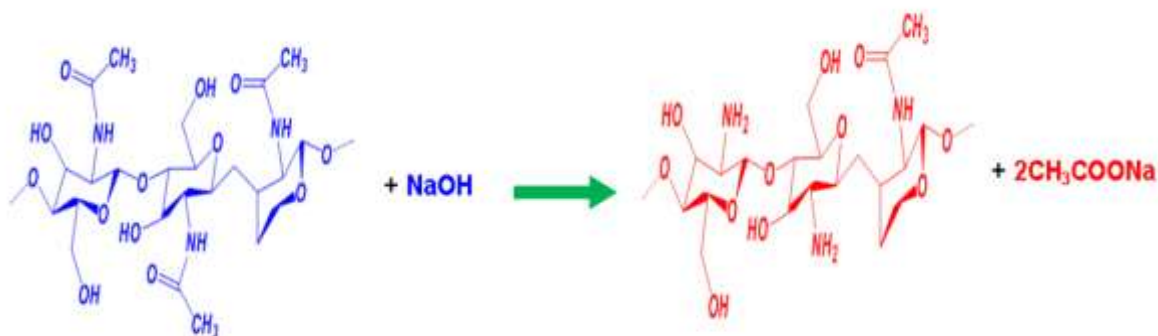


Fig. 10: Obtention du chitosane à partir de la chitine via un traitement alcalin [85].

XI.4 Chitine

La chitine est principalement constituée de résidus de N-acétylglucosamine, issus de la glucosamine, ce qui la classe dans la catégorie des polysaccharides naturels. La cellulose est reconnue comme le biopolymère le plus répandu dans la nature, suivie de près par la chitine, qui est essentielle à l'intégrité structurelle de différentes créatures, notamment les arthropodes (insectes, crustacés), les champignons et certains mollusques [86, 87].

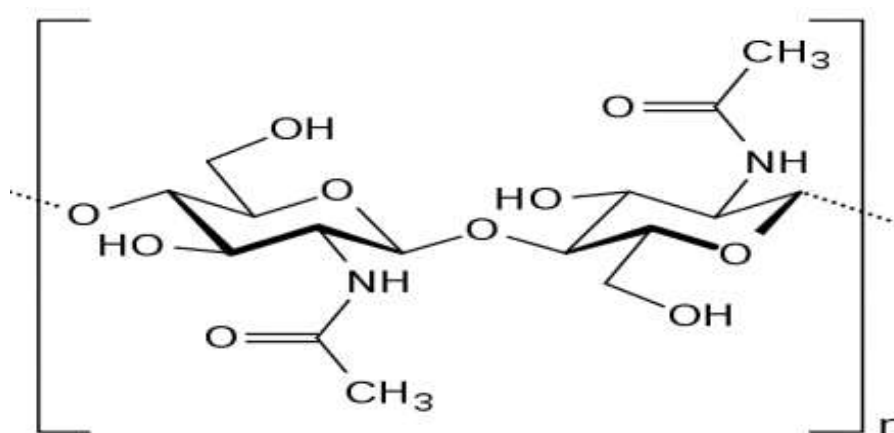


Fig. 11: Structure chimique développée de la chitine [88].

XI.4.1 Sources de la chitine

La chitine est indispensable pour solidifier l'exosquelette de nombreux invertébrés, dont les crustacés et les insectes. Elle est présente dans l'exocuticule de tous ces organismes et, dans une moindre mesure, dans les tendons musculaires et les squelettes internes [86].

La méthode utilisée pour extraire la chitine est étroitement liée aux concentrations de ce polysaccharide présentes dans la source d'origine. La chitine constitue environ 20 % de la biomasse des micro-organismes, cependant sa récupération est principalement effectuée à des

fins de recherche scientifique. Elle représente environ 1 % de la masse totale des insectes, ce qui en fait une source peu rentable pour la production de chitine. Cependant, elle est présente dans 44 % du poids des crevettes et 40 % de celui des calmars, ce qui en fait des choix idéaux pour une exploitation commerciale [86, 89].

Tableau. 6: Les différentes sources possibles de la chitine [90].

Source de Chitine	Teneur en chitine (%)
Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>)	10
Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>)	10
Le crabe comestible	70
Crabe araignée (<i>Maia squinada</i>)	16
Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>)	25
Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>)	32
Crevette (<i>Palaemon fabricius</i>)	44
Seiche (<i>sepia officinalis</i>)	20
Calmar (<i>Loligo vulgaris</i>)	40

XI.5 Chitosane

La structure chimique du chitosane (un polymère cationique linéaire) est très similaire à celle de la chitine. Néanmoins, ses groupes N-acétylglucosamine sont totalement ou partiellement désacétylés et remplacés par des groupes aminés ($-NH_2$). Cette modification confère au chitosane des caractéristiques particulières, telles que son pouvoir d'adsorption, ses propriétés antibactériennes, et sa solubilité en milieu acide [91, 92].

Le chitosane est le seul poly-cation dans la nature, il est constitué d'unités de D-glucosamine et d'unités de N-acétyle-D-glucosamine reliées entre eux avec des liaisons glycosidiques de type β (1 $\rightarrow$ 4) [58]. Le chitosane est caractérisé par un facteur (en pourcentage %) appelé degré de désacétylation DD%, correspondant au groupement acétyle éliminé et remplacé par des groupes amine ($-NH_2$) lors de la transformation de la chitine en chitosane. Ce paramètre peut aussi être définie comme un pourcentage de pureté du chitosane. D'autre part, par rapport à la chitine, il est caractérisé par un facteur nommé degré d'acétylation DA%, qui indique le pourcentage des groupe acétyle (CH_3-CO) présentes dans la structure moléculaire de la chitine. On dit que la chitine est transformée en chitosane lorsque le DA% est inférieur ou égale à 30%, ou bien, le DD% est supérieure ou égale à 70% [91].

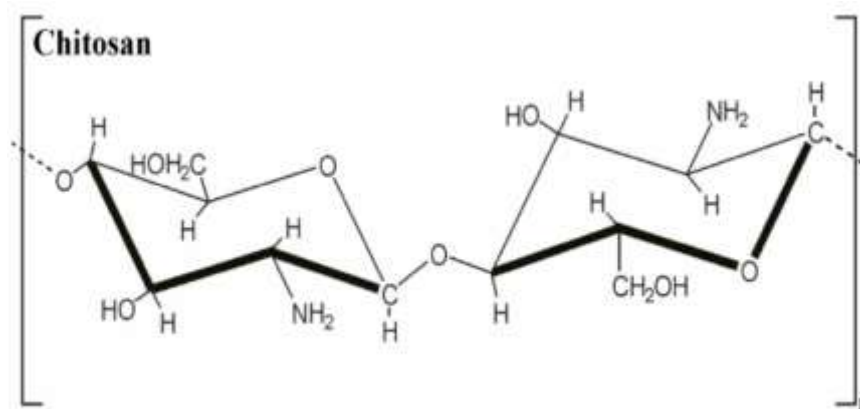


Fig. 12: Structure de (a) chitine, (b) chitosane [88].

XI.6 Propriétés physico-chimiques du chitosane

Le chitosane possède un ensemble de caractéristiques qui suscitent un vif intérêt pour de multiples applications et domaines de recherche. Parmi ces caractéristiques figurent :

XI.6.1 Poids moléculaire

Le poids moléculaire du chitosane revêt une importance significative lors de la caractérisation de ce polymère, étant directement lié aux conditions opératoires de sa synthèse ainsi qu'à son degré de désacétylation. L'importance de ce paramètre réside dans le fait que de nombreuses propriétés du chitosane telles que sa viscosité, sa solubilité et ses propriétés antimicrobiennes sont directement liées à son poids moléculaire [80, 93].

La masse moléculaire du chitosane est couramment mesurée en daltons (Da) ou en kilo daltons (KDa), et il se situe généralement dans un intervalle de 100 à 1500 KDa. Cependant, le chitosane disponible sur le marché présente souvent des poids moléculaires plus bas, compris entre 4 et 50 KDa [80, 93].

Un chitosane de poids moléculaire élevé se distingue par sa longue chaîne moléculaire et sa propension à se dissoudre dans des solutions acides organiques [94]. Le poids moléculaire peut être déterminé à l'aide de différentes techniques telles que la spectroscopie infrarouge, la viscosimétrie et la chromatographie d'exclusion stérique [95].

XI.6.2 Viscosité

Divers facteurs influencent ce paramètre, tels que le DD% et la masse moléculaire du polymère [96]. La viscosité croît en fonction de DD% et du poids moléculaire du polymère [93]. L'évaluation de la viscosité du chitosane revêt une importance primordiale pour un éventail d'applications, telles que la fabrication de films et de gels destinés à la libération de

médicaments, les revêtements de surface, ainsi que les applications biomédicales et industrielles exigeant des solutions visqueuses ou des gels stables [97].

XI.6.3 Degré de désacétylation DD%

Le DD% peut également être considéré comme un facteur indiquant la pureté du chitosane [98, 99]. Il influence de nombreuses autres propriétés du chitosane tel que sa solubilité, son poids moléculaire et sa viscosité. Il représente le nombre de groupements amine libres présents dans la chaîne du chitosane par rapport au nombre de groupement acétyle encore liés à la chaîne du polymère [100]. Différentes techniques sont utilisées pour la détermination de ce paramètre important tel que la spectroscopie infrarouge, l'UV-visible, ainsi que la résonance magnétique nucléaire (RMN) [101].

XI.6.4 Solubilité

Sa solubilité est directement liée à son DD% ainsi qu'au pH de la solution. Le pKa du chitosane d'environ 6,3 ; ainsi, en milieu relativement acide, les groupements amine libres du chitosane sont protonés, ce qui favorise la solubilité du polymère. Contrairement aux milieux acides, dans des solutions basiques ($\text{pH} > 6,5$) [102], les groupements amine du chitosane se déprotonent, ce qui entraîne son insolubilité et sa précipitation [103]. Le chitosane devient soluble lorsque la majorité de ses groupements amine sont protonés (plus de 50 %). Ainsi, la solubilité du chitosane peut être considérée comme un indice de pureté de ce polysaccharide [104].

Les acides les plus souvent utilisés pour dissoudre le chitosane sont l'acide acétique et l'acide méthanoïque [86].

XII. Extraction de la chitine et du chitosane

Pour la synthèse du chitosane à partir de carapaces de crevettes, un protocole en quatre étapes a été mis en œuvre, impliquant la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation [93, 105], tel que représenté dans la figure 13. Une analyse approfondie de chaque phase est présentée dans les sections qui suivent :

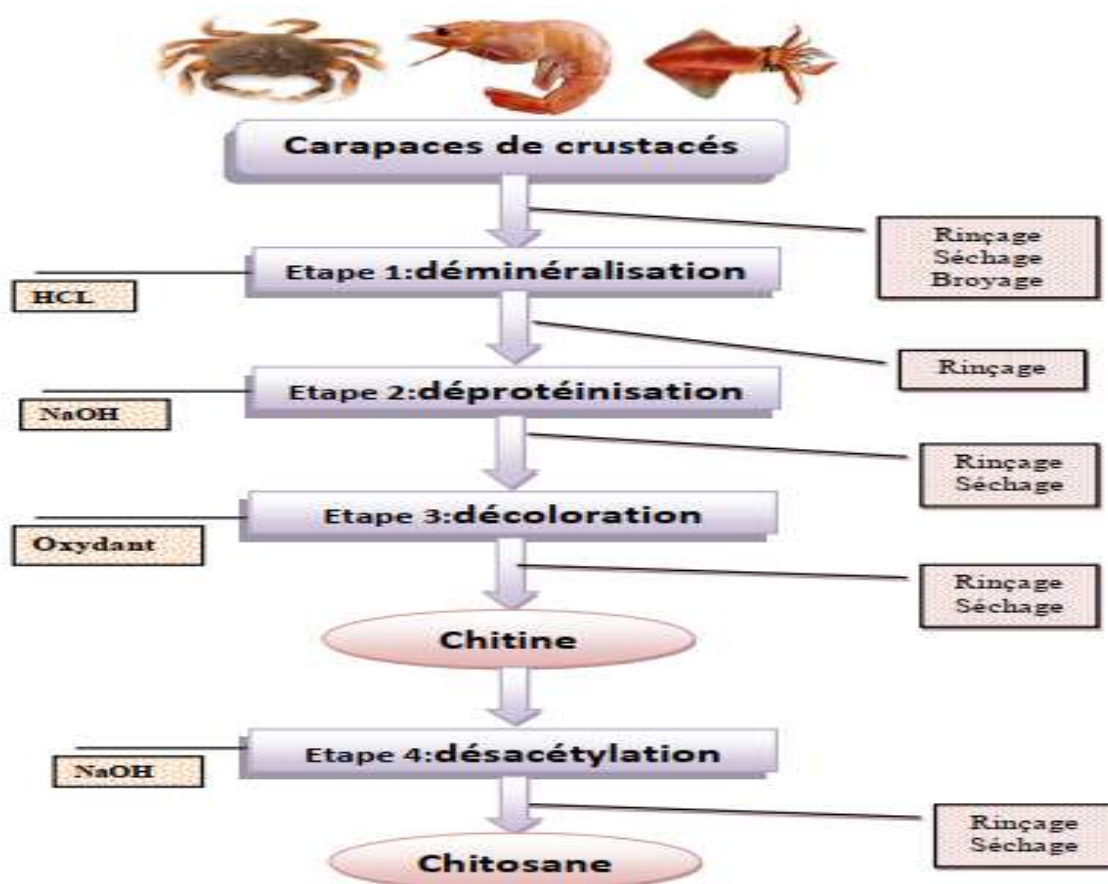


Fig. 13 : Protocole d'extraction de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crevettes.

Déminéralisation :

Cette étape vise à éliminer les minéraux présents dans la carapace des crevettes, notamment le carbonate de calcium (CaCO_3) ;



Déprotéinisation :

L'objectif de cette étape consiste à éliminer les protéines qui sont naturellement liées à la chitine dans les carapaces de crevettes (chitinoprotéines) [70, 93]. Cette élimination des protéines est réalisée à l'aide d'un traitement alcalin, tel que des solutions de NaOH, KOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [93]. La solution de NaOH est la plus fréquemment utilisée [85, 93]. Le protocole le plus courant implique l'utilisation de solution alcaline de concentration comprise entre 1 et 10 %, avec une durée variant de 0,5 à 72 heures à des températures élevées allant de 65 à 100 °C [82, 83, 93].

Décoloration :

Cette étape est effectuée en utilisant des réactifs tels que l'acétone, l'hypochlorite de sodium (NaOCl) et le peroxyde d'hydrogène [106, 107], qui est le plus couramment utilisé [54]. Cette étape, bien que facultative, est habituellement réalisée au niveau de la production industrielle afin d'éliminer les pigments présents naturellement dans les carapaces des crustacés [85].

Désacétylation :

La chitine obtenue est soumise à un traitement alcalin concentré, généralement avec une solution de NaOH à 50% à haute température. Ce processus entraîne l'hydrolyse des groupements acétyl de la chitine en groupes amine [108]. La transformation est considérée comme réussie lorsqu'elle est complète ou partielle, avec un rendement supérieur à 70%, permettant ainsi d'obtenir du chitosane à partir de la chitine [109].

XIII. Domaines d'applications du chitosane

Le chitosane est largement utilisé en raison de ses propriétés physico-chimiques et biologiques, telles que sa biodégradabilité et la présence de groupes fonctionnels hydroxyles (-OH) et amines (-NH₂) dans sa structure chimique [54]. Ces propriétés en font un matériau polyvalent largement employé dans divers secteurs tels que le cosmétique, la médecine, l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire, l'agriculture et le traitement des eaux [110, 111].

Le tableau 7 met en lumière les diverses applications du chitosane dans ces domaines.

Tableau. 7: Différents domaines d'utilisation du chitosane [112].

Domaine		Exemple d'application
Domaines industriels	Cosmétiques	Les gels parodontaux à base de chitosane incorporant du chlorhydrate de moxifloxacine.
		L'utilisation du chitosane et des nanofibrilles de chitine désacétylées est envisagé pour favoriser la croissance capillaire.
		Gel solaire antibactérien à base d'hydroxyapatite et de chitosane pour le traitement dermatologique.
		Le chitosane joue un rôle de stabilisateur et améliore l'adhérence des formulations de poudres ou de fonds de teint à la peau.
	Agriculture	Chitosane modifié avec des huiles essentielles pour offrir une protection contre une large gamme de pathogènes.
		Chitosane enrichi en acides aminés peut stimuler la croissance des plantes en favorisant l'absorption des nutriments.
	Traitement des eaux	Chitosane modifier sous forme des billes et appliqué comme bio-adsorbant pour l'élimination de différent type de polluants.
		Composite à base de chitosane/ nanoparticules de TiO ₂ comme photo-catalyseur pour la dégradation des polluants organiques.
Domaine médicale et pharmaceutique	Ingénierie tissulaire	Utilisation des structures de soutien en chitosane renforcées par des nanoparticules d'argile ou de calcium pour favoriser la cicatrisation osseuse post-fracture.
		Des tubes de chitosane avec des facteurs neurotrophiques régénèrent les nerfs périphériques déchirés.
	Systèmes d'administration de médicaments	Des collyres à base de chitosane sont utilisés pour l'administration d'antibiotiques dans le cadre du traitement des infections oculaires.
		Nanoparticules de chitosane pour libérer la doxorubicine de manière ciblée et réduire les effets secondaires.

XIV. Charbon actif

Le charbon actif se définit comme un matériau carboné caractérisé par une porosité élevée et une grande surface spécifique selon le conseil européen des fédérations de l'industrie

chimique [113]. Ces propriétés confèrent au charbon actif un pouvoir adsorbant remarquable, lui permettant de retenir divers types de substances, notamment des composés gras, grâce à la présence de pores et de différentes fonctions chimiques à sa surface [114]. Ces fonctions chimiques lui confèrent la capacité de réagir avec une variété de substances.

Le charbon actif est largement utilisé dans le domaine du traitement des eaux polluées, en particulier pour l'élimination de substances telles que les composés organiques, les colorants, les métaux lourds et les phénols [113].

XIV.1 Provenance du charbon actif

Pendant de longues décennies, le charbon actif a été largement privilégié comme adsorbant pour le traitement des eaux usées en raison de son potentiel d'adsorption élevé et de sa surface importante. Étant donné le coût élevé du charbon actif, les chercheurs étudient d'autres matériaux abordables, largement disponibles et accessibles en vue de sa production. Les résidus provenant du secteur agricole et industriel constituent une source économique pouvant être convertie en charbon actif possédant des propriétés exceptionnelles. Diverses recherches se sont penchées sur l'emploi de charbon actif dérivé de résidus agricoles dans le contexte de l'adsorption, notamment à partir de coques d'arachide [115], d'écorces de grenade [60], de noyaux de dattes [116], de balle de riz [117], de fibres de palme [118] et de coques de noyaux d'abricot [119]. Dans cette étude nous avons choisi les noyaux de dattes comme précurseur pour la synthèse de charbon actif.

XIV.2 Méthode de synthèse du charbon actif

La qualité du charbon actif est habituellement associée aux caractéristiques du précurseur employé et aux procédures appliquées durant sa fabrication [114]. La synthèse repose généralement sur deux étapes essentielles, à savoir la pyrolyse (ou carbonisation) et l'activation (qu'elle soit physique ou chimique) [2].

1) Carbonisation ou pyrolyse

Cette étape consiste à incinérer la matière première généralement organique (précurseur) à une température comprise entre 400 et 900 °C, dans une atmosphère inerte, afin d'obtenir un matériau carboné caractérisé par une porosité limitée [120]. Cette porosité peut ensuite être augmentée par le biais d'une activation chimique ou physique [114, 120].

2) Activation chimique

Cette étape peut être réalisée avant ou après la carbonisation du précurseur, ces précurseurs sont imprégnés dans des solutions concentrées d'agents activant. Ces derniers possèdent un grand pouvoir déshydratant et oxydant tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, etc.

3) Activation physique

Il s'agit de la gazéification partielle du charbon par des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone, à des températures comprises entre 800 et 1100 °C [2, 114]. Au cours de cette phase, la porosité est développée par une restructuration et oxydation du carbonisât [2, 114].

XIV.3 Déchets des palmiers et leur disponibilité en Algérie

En 1734, Linné a attribué le nom de *Phoenix dactylifera* au palmier dattier [113]. L'origine de l'appellation "Phoenix" remonterait au nom grec de l'espèce de palmier, le "Phoenix", que les anciens grecs associaient à l'arbre des phéniciens [121]. La datte est le fruit du palmier dattier et peut avoir une forme étendue, ovale ou ronde [122]. Elle est constituée de deux parties, une fraction qui peut être consommée avec une dimension de 2 à 8 cm de longueur et un poids qui varie de 2 jusqu'à 8 grammes, et une fraction non consommable (le noyau) qui représente 7 à 30% du poids total, ces propriétés sont variables selon la variété [113]. La figure 14 montre la composition de la datte avec ses deux constituants :

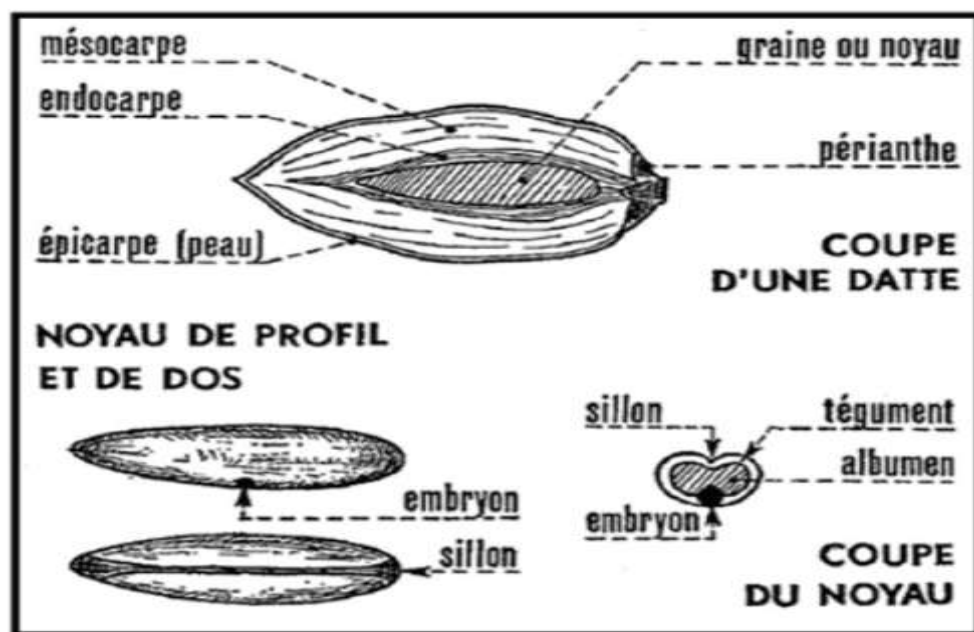


Fig. 14 : Différents composants de dattes.

En 2015, l'Algérie a occupé la 4^{ème} place mondiale en tant que producteur de dattes d'après le président de l'Association Nationale Des Conditionneurs Et Exportateurs De Dattes (A.C.E.D), avec un patrimoine phoenicicole dépassant les 19 millions de palmiers, et une production annuelle de 930.000 tonnes de dattes. La culture du palmier dattier s'étend sur une superficie de 6000 hectares, allant de la frontière marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière tuniso-libyenne à l'est. Dans ce contexte, l'exploitation des noyaux de dattes dans la fabrication de charbon actif pourrait offrir plusieurs avantages pour l'Algérie : la valorisation écologique des résidus agricoles, l'introduction de nouvelles approches innovantes dans la production, ainsi que l'amélioration du bilan national tout en répondant à la croissance de la demande mondiale pour des produits respectueux de l'environnement.

XV. Oxyde de zinc

Les oxydes de zinc sont des semi-conducteurs possédant trois formes cristallographiques : forme cubique, blende et hexagonale compacte, cette dernière est la forme la plus thermodynamiquement stable [123]. Ces oxydes sont caractérisés par une large énergie de gap de 3.3 eV, et grande énergie de liaison d'exciton de 60 me V [124, 125].

XV.1 Nanoparticules d'oxyde de zinc

Il s'agit de particules ultrafines composées de zinc et d'oxygène, dont la taille varie entre 1 et 100 nm. Elles présentent des propriétés uniques telles qu'une grande surface, une réactivité chimique intéressante, ainsi que des propriétés optiques et électroniques exceptionnelles. En raison de leurs propriétés particulières, les particules ultrafines suscitent un intérêt croissant et sont utilisées dans divers domaines tels que la cosmétique, la médecine, le traitement des eaux, l'électronique et la catalyse [126].

XV.2 Caractéristiques des nanoparticules de ZnO

XV.2.1 Caractéristiques structurales

Possèdent une structure hexagonale de Wurtzite caractérisée par un empilement alterné de couches de zinc (Zn) et d'oxygène (O), suivant la séquence -Zn-O-Zn-O. Elle est décrite par une maille élémentaire qui possède deux paramètres de réseau : a et b, qui sont égaux et séparés par un angle $\beta=120^\circ$. L'axe c est perpendiculaire au plan formé par a et b, ce qui donne une structure à symétrie hexagonale [126].

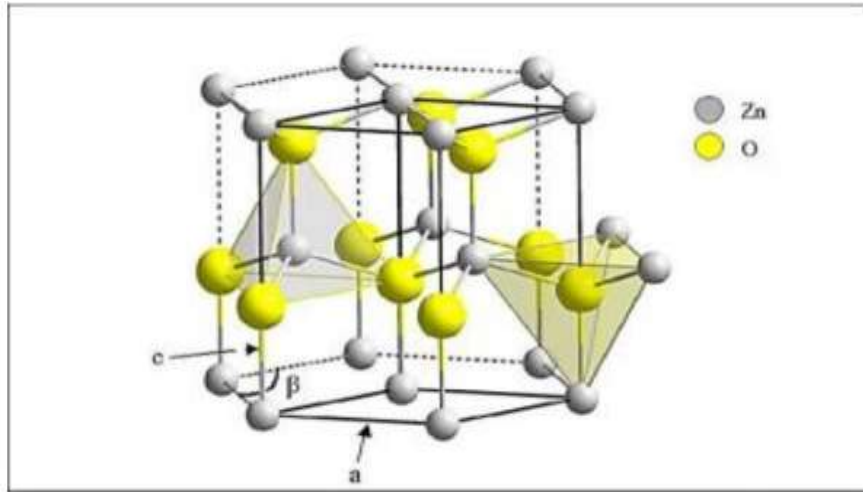


Fig. 15: La structure cristalline du ZnO de type Wurtzite.

XV.2.2 Caractéristiques morphologiques

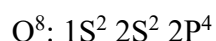
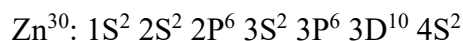
Les caractéristiques morphologiques du ZnO à l'échelle nanométrique sont fortement influencées par les paramètres de fabrication et la méthode de synthèse appliquée [127]. Ces entités se caractérisent par une grande surface spécifique et peuvent présenter diverses formes, telles que des sphères, des tiges, des pyramides, des cubes, ou des structures plus complexes comme des nanotubes.

XV.2.3 Caractéristiques optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent qui possède un indice de réfraction compris entre 1.9 et 2.2 dans sa forme cristalline [128, 129]. Grâce à sa large bande interdite, ce matériau peut absorber efficacement les rayons UV. Chaque défaut présent dans la structure cristalline du ZnO (vacances ou excès d'oxygène ou de zinc) peut influencer les propriétés optiques du ZnO, notamment la photoluminescence visible [130].

XV.2.4 Caractéristique électrique

Dans la structure cristalline de type Wurtzite du ZnO, chaque atome de zinc (Zn) est entouré par quatre atomes d'oxygène (O) pour former un tétraèdre. Cette géométrie est caractéristique des liaisons covalentes sp^3 . Toutefois, il convient de noter que la liaison entre le zinc et l'oxygène dans le composé ZnO présente un caractère ionique significatif. Cette observation provient de l'écart d'électronégativité entre les deux éléments. Cela attribue à la liaison un caractère ionique, tout en conservant une composante covalente, contrairement à ce qui serait observé dans un cristal purement ionique ou covalent [131]. La configuration électronique de chacun de ces éléments est comme suit [130]:



Lors de la liaison ionique entre le zinc et l'oxygène, l'atome de zinc cède 2 électrons de son orbitale 4S à un atome d'oxygène afin d'atteindre une orbitale 2p complète contenant 6 électrons. La réaction de formation du ZnO s'exprime comme suit [130]:



XV.2.5 Caractéristiques catalytiques et antimicrobiennes

Lorsque les nanoparticules de ZnO sont immergées dans l'eau, elles peuvent jouer un rôle de catalyseur photochimique (photocatalyseur), par exemple lors de l'oxydation de certaines substances comme de l'oxygène et de l'ammoniac en ozone et en nitrate, respectivement [132]. Ces petites entités possèdent également des propriétés antimicrobiennes importantes, ce qui les rend utiles dans diverses applications cosmétique et médicales.

XV.3 Domaines d'applications des nanoparticules de ZnO

Ces nanoparticules peuvent être utilisées dans de nombreux domaines grâce à leurs multiples propriétés. Elles sont impliquées notamment la catalyse, la cosmétique, l'électronique, le traitement des eaux, l'industrie pharmaceutique, la médecine, l'industrie du caoutchouc, ainsi que dans les capteurs de gaz (NH_3 , H_2 , CO_2 ,... etc.). [130].

XVI. Modification et formulation du chitosane

Le chitosane a suscité un vif intérêt, notamment dans le domaine des applications d'adsorption, en raison de sa biocompatibilité, de sa biodégradabilité et de sa richesse en groupes fonctionnels $-\text{NH}_2$ et $-\text{OH}$. Ces groupes jouent un rôle essentiel dans le processus de fixation des polluants dans les solutions aqueuses. Néanmoins, la forme non modifiée du chitosane est souvent confrontée à des limitations telles que la résistance mécanique réduite, la stabilité thermique médiocre et la solubilité accrue en milieu acide.

Le chitosane présente un potentiel élevé d'interaction avec les ions, les molécules et les macromolécules en raison des caractéristiques hydrophiles de ses chaînes macromoléculaires constituées d'unités de glucose, ainsi que de leur flexibilité intrinsèque [54]. En outre, la présence des groupes fonctionnels mentionnés précédemment facilite la réalisation de diverses réactions de modification du chitosane. Ces modifications ont pour objectif de remédier à ses limitations et d'augmenter sa capacité d'adsorption.

XVI.1 Modification chimique

XVI.1.1 Réticulation

La réticulation du chitosane vise à renforcer sa résistance mécanique en utilisant des agents de réticulation. Ces agents agissent en créant des liaisons entre les différentes chaînes de polymères, en se liant aux groupes fonctionnels du chitosane. Cependant, bien que la réticulation améliore efficacement la stabilité de l'adsorbant, elle réduit souvent sa capacité d'adsorption. En effet, les agents de réticulation interagissent principalement avec les groupes hydroxyle (-OH) ou amine (-NH₂) du chitosane, qui seraient autrement disponibles pour l'adsorption des ions métalliques. Il est donc crucial de contrôler attentivement le degré de réticulation afin de trouver un équilibre optimal entre la capacité d'adsorption et la résistance mécanique de l'adsorbant. Les agents de réticulation largement utilisés pour modifier le chitosane comprennent : Glutaraldéhyde (GLA), l'épichlorhydrine (ECH), éthylène glycol diglycidyl éther (EGDE) [133].

D'après Wan Ngah, les billes de chitosane non modifiées démontrent une capacité d'adsorption de 80,71 mg/g pour les ions de cuivre, surpassant ainsi celle des billes de chitosane réticulées avec trois agents distincts : le glutaraldéhyde (GLA), l'épichlorhydrine (ECH) et l'éthylène glycol diglycidyl éther (EGDE). Les billes réticulées présentent des capacités d'adsorption de 59,67 mg/g, 62,47 mg/g et 45,94 mg/g respectivement [133].

Une autre étude portant sur l'adsorption des ions uranyle (UO₂²⁺) sur une membrane à base de chitosane modifier avec la magnétite est réticulé avec le glutaraldéhyde a été réalisée [134]. Les résultats montrent que la résine peut résister à des pH faibles sans dissolution du chitosane avec une capacité d'adsorption de 1.8 mmol/g à un pH de 4.

Il est vrai que l'utilisation d'agents de réticulation pour modifier le chitosane peut améliorer sa résistance mécanique, en particulier à faible pH. Cependant, ces agents présentent également des inconvénients majeurs. D'une part, ils peuvent réduire la capacité d'adsorption du chitosane en neutralisant ses groupes fonctionnels actifs, essentiels à la fixation des polluants. D'autre part, ces agents sont souvent très polluants, ce qui compromet l'éco-responsabilité du chitosane.

XVI.1.2 Greffage

Le greffage consiste à attacher des chaînes latérales à la structure principale (squelette) du chitosane par des liaisons covalentes, formant ainsi un copolymère ramifié. Cette technique permet d'introduire de nouvelles fonctions ou propriétés au chitosane, telles que des groupes

fonctionnels spécifiques, qui peuvent améliorer sa capacité d'adsorption ou d'autres propriétés pour des applications ciblées.

Une étude a examiné l'adsorption des ions de cadmium (Cd^{2+}) et de plomb (Pb^{2+}) sur des billes de chitosane réticulées au glutaraldéhyde (GLA) et greffées avec du polyaniline (PAni) [135]. Les résultats ont montré que l'adsorbant présente une capacité d'adsorption de 145 mg/g pour les ions Cd^{2+} à un pH de 6, et de 114 mg/g pour les ions Pb^{2+} à un pH de 5, à une température de 45 °C. L'adsorbant synthétisé a démontré de remarquables propriétés de régénération, et la capacité d'adsorption maximale est restée inchangée jusqu'au quatrième cycle.

XVI.2 Modifications physiques

XVI.2.1 Formation des billes

Cette méthode a pour objectif de restructurer le chitosane sous forme de billes. Le chitosane dissous dans une solution acide est ajouté goutte à goutte à une solution de coagulation alcaline (NaOH concentré). Au moment où les gouttes de chitosane entrent en contact avec la solution alcaline, les groupes ammonium ($-\text{NH}_3^+$) du chitosane dissous perdent un proton, conduisant ainsi à la création d'un gel solide se présentant sous forme de billes. Ces derniers se distinguent par leur grande surface spécifique par rapport à la poudre de chitosane, ce qui les rend plus stables en milieu aqueux ou acide que le chitosane sous forme de poudre.

Diverses recherches ont eu recours à des billes à base de chitosane afin d'effectuer l'adsorption de différents polluants. Une étude a été menée sur le traitement des effluents de l'industrie du caoutchouc (contaminés par des colorants) en utilisant des billes de chitosane. Les résultats de l'étude ont démontré que les billes de chitosane peuvent éliminer jusqu'à 71,5 % de la couleur des effluents à une dose de 4,5 g et à un pH de 7 [136]. L'étude de l'adsorption des ions Cu^{2+} par des billes de chitosane et de bentonite non réticulées et réticulées à l'Epichlorohydrine a révélé que les billes non réticulées présentent une capacité d'adsorption de 12,21 mg/g, tandis que les billes réticulées affichent une capacité de 9,43 mg/g [137].

XVI.2.2 Formation de films

La formation de films de chitosane est une technique couramment utilisée pour créer des membranes ou des revêtements minces à partir de solutions de chitosane. Ces films sont largement utilisés dans des applications telles que l'emballage alimentaire, la libération contrôlée de médicaments, les membranes de filtration, et l'adsorption des polluants dans les eaux contaminées.

Le film composite de PVA-Chitosane a été évalué pour son efficacité dans l'adsorption de l'acide orange 7, un colorant azoïque couramment trouvé dans les eaux usées industrielles provenant de l'industrie textile [138]. Les résultats ont mis en évidence que ce film de chitosane est capable d'éliminer plus de 91 % de colorant à un pH de 2,5.

La décontamination de l'eau contaminée par le diclofénac, un anti-inflammatoire non stéroïdien, à l'aide d'un film de chitosane sans aucune autre modification, a montré que ce dernier pouvait éliminer jusqu'à 90% du diclofénac à un pH de 5. De plus, le film de chitosane présente une capacité d'adsorption de 10 mg/g [139].

XVI.2.3 Formation de composites

La formation de composites est une technique de modification du chitosane qui consiste à le combiner avec d'autres matériaux pour créer un matériau hybride. Les matériaux qui peuvent être combinés avec le chitosane sont soit organique, inorganique ou bien magnétique tel que l'incorporation de nanoparticules magnétiques. Le matériau obtenu présente à la fois une capacité d'adsorption et une résistance mécanique supérieures à celles du chitosane brut.

Une étude a été réalisée pour comparer l'adsorption du plomb par la poudre de chitosane (CP), les billes de chitosane (CB), les billes de chitosane mélangées avec des nanoparticules de ZnO (CZB), et les billes de chitosane enrobées de nanoparticules de ZnO. Les résultats ont démontré que les billes de chitosane modifiées avec le ZnO présentent une capacité d'adsorption du plomb supérieure à celle des CB et CP [140].

Un matériau composite biosourcé à base de chitosane et de charbon actif, fabriqué à partir de résidus de bagasse de canne à sucre, a été employé pour purifier les eaux contaminées par le cuivre (Cu) et le cadmium (Cd). Ce composite a été fonctionnalisé avec de la tétraéthylènepentamine. Les résultats indiquent que les capacités maximales d'adsorption se sont élevées à 3,44 et 2,38 mmol g⁻¹ pour le Cuivre et le Cadmium, respectivement, à une température de 298 K [141].

XVII. Développement d'un adsorbant à base de chitosane modifié par du charbon actif

Le chitosane a suscité un grand intérêt dans le domaine de l'adsorption en raison de ses caractéristiques de biocompatibilité, d'écoresponsabilité et de sa capacité à capter les polluants métalliques. Le chitosane présente certains inconvénients tels que sa dissolution dans des milieux peu acides, sa faible surface spécifique et sa résistance mécanique. Les chercheurs ont

envisagé de le modifier en utilisant d'autres matériaux afin de pallier à ces inconvénients. Étant donné qu'il s'agit de l'adsorption, il est évident que le matériau prédominant est le charbon actif.

Tableau. 8: Synthèse des travaux sur l'application des adsorbants à base de chitosane modifié avec charbon actif.

Adsorbent	Source du Charbon actif	S _{BET} (m ² /g)	Polluant	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Billes de chitosane / charbon actif	Commercial	362.30	Cd Cr(VI)	52.63 90.9	[142]
Billes magnétiques de chitosane / charbon actif	Marc de café usagé	105.74	Ni	108.7	[143]
Billes de CS /AC actif greffé de tetraethylenepentamine	Bagasse de la canne à sucre	96.5	Cu Cd	218.44 267.53	[141]
Billes de chitosane /charbon actif	Commercial	362.3	Cd	52.63	[144]
Billes de chitosane /charbon actif FeO nano-composite	Rafles de raisin	419.2	Cd	344	[145]
Billes de chitosane / Charbon actif fonctionnalisé avec le fer	Coquille de noix de coco	90.47	Cr(VI)	64.49	[60]
Chitosane / charbon actif	Sargassum horneri (algue)	293.4	Cr(VI)	20.5	[146]
Charbon actif enrobé de billes de chitosane	Commercial	362.30	Pd Pt	43.48 52.63	[147]

De nombreuses études ont été menées pour évaluer cette association. Le Tableau 8 récapitule plusieurs recherches sur l'adsorption des métaux lourds sur le chitosane modifié avec du charbon actif.

Ces études montrent que la combinaison du charbon actif et du chitosane est une approche prometteuse pour l'élimination des métaux lourds. Cette méthode surpasse les contraintes rencontrées lors de l'utilisation du chitosane seul, permettant ainsi de synthétiser un adsorbant écoresponsable, biodégradable et respectueux de l'environnement.

À la suite d'une étude bibliographique sur la modification du chitosane avec le charbon actif, il a été déterminé que plusieurs études ont utilisé cette approche en exploitant différentes sources de charbon actif. Cependant, peu d'études ont employé du charbon actif issu des noyaux de dattes. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser les noyaux de dattes pour la synthèse du charbon actif, qui sera ensuite utilisé pour la modification du chitosane.

XVIII. Applications des oxydes métalliques dans la modification du chitosane

Les nanoparticules d'oxyde métallique sont largement appliquées dans l'adsorption en raison de leurs propriétés exceptionnelles, telles qu'une surface spécifique élevée, une réactivité chimique accrue et la capacité d'être fonctionnalisées pour cibler des polluants spécifiques. Cependant, leur toxicité potentielle, leur taille nanométrique et leur manipulation difficile constituent des inconvénients qui limitent leur application. Pour surmonter ces défis, plusieurs chercheurs ont intégré ces nanoparticules dans des matrices polymères, telles que le chitosane, afin de créer des matériaux hybrides aux performances supérieures. Cette approche permet de dépasser les limites liées à l'utilisation directe des nanoparticules métalliques tout en exploitant leurs propriétés uniques. Le tableau 9 présente les travaux réalisés sur l'utilisation des nanoparticules d'oxyde métallique pour la modification du chitosane dans le domaine de l'adsorption.

D'après la bibliographie, l'utilisation de ces oxydes métalliques dans la modification du chitosane a montré son efficacité pour l'adsorption des polluants des eaux contaminées. Les oxydes de fer sont les plus utilisés pour modifier le chitosane, tandis que les travaux utilisant des nanoparticules d'oxyde de zinc sont moins répandus par rapport aux autres oxydes métalliques. Pour cette raison, nous allons synthétiser un nouvel adsorbant à base de chitosane modifié avec du charbon actif issu des noyaux de dattes, ce dernier étant mélangé à du ZnO.

Tableau. 9: Synthèse des travaux sur l'application des adsorbants à base de chitosane modifié avec les oxydes métalliques.

Adsorbant	Oxide métalliques	S _{BET} (m ² /g)	Polluant	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Billes magnétiques-kaolin encapsulées dans du chitosane hybride	Fe ₃ O ₄	2.12	Phosphate Nitrate	92.05 74.11	[148]
Billes magnétiques de chitosane	Fe ₃ O ₄	/	Strontium (Sr ²⁺)	11.58	[149]
Billes magnétiques de chitosane	Fe ₃ O ₄	52.48	As(III) As(V)	73.69 79.49	[150]
Nanotubes de silicate-TiO ₂ intégrés dans des billes de chitosane	TiO ₂	12.9	Cd	656	[151]
Billes composites de ZnO-Chitosane	ZnO	/	Réactive Black 5 (RB-5)	189.44	[152]
Billes magnétiques de charbon actif / chitosane	Fe ₃ O ₄	105.74	Ni	108.7	[143]
Billes de chitosane mélangées à du ZnO	ZnO	13.11	Pb	41.38	[140]
Billes de chitosane enrobées de ZnO	ZnO	13.54	Pb	47.74	[140]

XIX. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude bibliographique approfondie sur les métaux lourds, leurs caractéristiques et leur toxicité, en accordant une attention particulière au cadmium. Nous avons examiné les différentes législations mondiales et régionales mises en place pour limiter la pollution causée par ces métaux. Par ailleurs, nous avons exploré les techniques de dépollution des eaux contaminées, en nous focalisant sur l'adsorption, les paramètres influençant cette méthode, ainsi que la classification des adsorbants.

Nous avons également réalisé une synthèse bibliographique sur le charbon actif, ses différentes sources et les étapes de sa synthèse, en nous concentrant sur le charbon issu des noyaux de dattes et des déchets de palmiers, ainsi que sur leur disponibilité en Algérie. Nous avons aussi abordé les nanoparticules d'oxyde de zinc, leur définition, leurs caractéristiques et leurs différents domaines d'application.

En conclusion, le chitosane a été défini, ses propriétés ont été exposées et les méthodes de modification de ce biopolymère ont été présentées. Les études antérieures de la littérature ont été examinées, mettant en lumière la préparation d'adsorbants à partir de chitosane modifié avec du charbon actif et des oxydes métalliques, ainsi que leur utilisation dans l'adsorption de divers polluants.

Références

1. Edelstein M, Ben-Hur M (2018) Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Sci Hortic (Amsterdam)* 234:431–444. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.12.039>
2. KHELIFI O (2018) Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 de Guelma).
3. Turdean GL (2011) Design and Development of Biosensors for the Detection of Heavy Metal Toxicity. *Int J Electrochem* 2011:1–15. <https://doi.org/10.4061/2011/343125>
4. Bekaert É (2004) Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifié silicaté (Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille).
5. Mohammad Ali M, Hossain D, Al-Imran, et al (2021) Environmental Pollution with Heavy Metals: A Public Health Concern. *Heavy Met - Their Environ Impacts Mitig.* <https://doi.org/10.5772/intechopen.96805>
6. Cheloni G, Slaveykova VI (2018) Preface: special issue on environmental toxicology of trace metals. *Environ - MDPI* 5:1–4. <https://doi.org/10.3390/environments5120138>
7. Hamouche (2013) Etude Cinétique Et Thermodynamique De L'adsorption Des Métaux Lourds Par L'utilisation Des Adsorbants Naturels. (Thèse de doctorat, Université M'hamed bougara-Boumerdes)
8. Huynh TMD (2009) Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique. *Océan, Atmosphère*. (Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France).
9. MOURAD F (2012) Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique. (Thèse de doctorat, Université mouloud mammeri, Tizi-Ouzou)
10. Laffont L (2009) Fractionnement des isotopes stables de mercure dans un écosystème tropical en Amazonie bolivienne et dans les cheveux de populations humaines exposées. (Thèse de doctorat, Université de Toulouse)
11. Fouillac C, Criaud A (1984) Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: Critical reevaluation of stability constants. *Geochem J* 18:297–303. <https://doi.org/10.2343/geochemj.18.297>
12. Davis AP, Matange D, Shokouhian M (1998) Washing of cadmium(II) from a contaminated soil column. *Soil Sediment Contam* 7:371–393. <https://doi.org/10.1080/10588339891334276>
13. Hahne HCH, Kroontje W (1973) Significance of pH and Chloride Concentration on Behavior of Heavy Metal Pollutants: Mercury(II), Cadmium(II), Zinc(II), and Lead(II). *J Environ Qual* 2:444–450. <https://doi.org/10.2134/jeq1973.00472425000200040007x>
14. Oyetade OA, Nyamori VO, Jonnalagadda SB, Martincigh BS (2018) Removal of Cd²⁺ and Hg²⁺ from aqueous solutions by adsorption onto nitrogen-functionalized carbon nanotubes. *Desalin Water Treat* 108:253–267. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21955>

15. Tizaoui K (2013) Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles Algériennes. (Master Magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemecen)
16. Gumpu MB, Sethuraman S, Krishnan UM, Rayappan JBB (2015) A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach. *Sensors Actuators, B Chem* 213:515–533. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.122>
17. Mokhtaria MM, Eddine B, Larbi D, et al (2007) Caracteristiques De La Decharge Publique De La Ville De Tiaret Et Son Impact Sur La Qualite Des Eaux Souterraines Characteristics of the Tiaret Town Landfill and Its Impact on Groundwater Quality. *Courr du Savoir-N°08* 93–99
18. Bennajah M (2007) Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift. (Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse)
19. Irshad MA, Nawaz R, Wojciechowska E, et al (2023) Application of Nanomaterials for Cadmium Adsorption for Sustainable Treatment of Wastewater: a Review. *Water Air Soil Pollut* 234:. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06064-7>
20. Dar MI, Green ID, Naikoo MI, et al (2017) Assessment of biotransfer and bioaccumulation of cadmium, lead and zinc from fly ash amended soil in mustard–aphid–beetle food chain. *Sci Total Environ* 584–585:1221–1229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.186>
21. Idrees N, Tabassum B, Abd Allah EF, et al (2018) Groundwater contamination with cadmium concentrations in some West U.P. Regions, India. *Saudi J Biol Sci* 25:1365–1368. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.07.005>
22. Adeline J, Josiane A, Isabelle HF, et al (2018) Impact of chronic and low cadmium exposure of rats: sex specific disruption of glucose metabolism. *Chemosphere* 207:764–773. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.099>
23. Belhaj D, Athmouni K, Ahmed MB, et al (2018) Polysaccharides from *Phormidium versicolor* (NCC466) protecting HepG2 human hepatocellular carcinoma cells and rat liver tissues from cadmium toxicity: Evidence from in vitro and in vivo tests. *Int J Biol Macromol* 113:813–820. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.152>
24. Skipper A, Sims JN, Yedjou CG, Tchounwou PB (2016) Cadmium chloride induces DNA damage and apoptosis of human liver carcinoma cells via oxidative stress. *Int J Environ Res Public Health* 13:1–10. <https://doi.org/10.3390/ijerph13010088>
25. Zhang Y, Li Y, Wang J, et al (2021) Interactions of chlorpyrifos degradation and Cd removal in iron-carbon-based constructed wetlands for treating synthetic farmland wastewater. *J Environ Manage* 299:113559. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113559>
26. Liao QL, Liu C, Wu HY, et al (2015) Association of soil cadmium contamination with ceramic industry: A case study in a Chinese town. *Sci Total Environ* 514:26–32. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.084>
27. Garrison GE, Ader OL (1966) Cadmium in Drinking Water. *Arch Environ Health* 13:551–553. <https://doi.org/10.1080/00039896.1966.10664616>
28. Carolin CF, Kumar PS, Saravanan A, et al (2017) Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *J Environ Chem Eng* 5:2782–

2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
29. Barakat MA (2011) New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab J Chem* 4:361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
30. Kurniawan TA, Chan GYS, Lo WH, Babel S (2006) Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem Eng J* 118:83–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>
31. Fu F, Wang Q (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage* 92:407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
32. Ahmed MJK, Ahmaruzzaman M (2016) A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *J Water Process Eng* 10:39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.014>
33. Ruihua L, Lin Z, Tao T, Bo L (2011) Phosphorus removal performance of acid mine drainage from wastewater. *J Hazard Mater* 190:669–676. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.097>
34. Nguyen TAH, Ngo HH, Guo WS, et al (2013) Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour Technol* 148:574–585. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.124>
35. Farooq U, Kozinski JA, Khan MA, Athar M (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresour Technol* 101:5043–5053. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030>
36. Ihsanullah, Abbas A, Al-Amer AM, et al (2016) Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep Purif Technol* 157:141–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
37. Ahmaruzzaman M (2009) Role of fly ash in the removal of organic pollutants from wastewater. *Energy and Fuels* 23:1494–1511. <https://doi.org/10.1021/ef8002697>
38. Patil DS, Chavan SM, Oubagaranadin JUK (2016) A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *J Environ Chem Eng* 4:468–487. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.028>
39. Ojedokun AT, Bello OS (2016) Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung. *Water Resour Ind* 13:7–13. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.02.002>
40. Demirbas A (2008) Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *J Hazard Mater* 157:220–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>
41. Vunain E, Mishra AK, Mamba BB (2016) Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review. *Int J Biol Macromol* 86:570–586. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005>
42. Ewecharoen A, Thiravetyan P, Wendel E, Bertagnolli H (2009) Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. *J Hazard Mater* 171:335–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.008>
43. Gourmand C (2022) Adsorption de « métaux lourds » par des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des ligands bioinspirés : de l'élaboration du matériau à son application à la dépollution de l'eau. 350

44. Basem A, Jasim DJ, Majdi HS, et al (2024) Adsorption of heavy metals from wastewater by chitosan: A review. Results Eng 23:102404. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102404>
45. Crini G, Lichtfouse E (2019) Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. Environ Chem Lett 17:145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
46. Foo KY, Hameed BH (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chem Eng J 156:2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
47. Gao W, Liang H, Ma J, et al (2011) Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. Desalination 272:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.051>
48. Aden M, Li N (2022) Adsorption des ions Pb (II) et Ni (II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturelles pour le traitement des eaux usées Moumin Aden To cite this version : HAL Id : tel-03510248 Moumin ADEN Adsorption des ions P
49. AL-Salman HNK, Falih M sabbar, Deab HB, et al (2023) A study in analytical chemistry of adsorption of heavy metal ions using chitosan/graphene nanocomposites. Case Stud Chem Environ Eng 8:. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100426>
50. Mahmood Aljamali N, Abdul Baqi Aldujaili D, Obaid Alfatlawi I (2021) Physical and Chemical Adsorption and its Applications. Int J 7:1–8. <https://doi.org/10.37628/IJTCK>
51. Weber WJ, Smith EH (1987) Simulation and design models for adsorption processes. Environ Sci Technol 21:1040–1050
52. CREANGĂ CM (2007) Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). (Thèse de doctorat, Institut national Polytechnique de Toulouse)
53. Aden M (2022) Adsorption des ions Pb (II) et Ni (II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturelles pour le traitement des eaux usées. (Thèse de doctorat, Établissement Université Bourgogne)
54. Nacer B (2020) Modification, caractérisation et valorisation d'un matériau d'origine naturelle le chitosane pour la dépollution des eaux. (Thèse de doctorat, Université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés).
55. Atkins P (2014) Physical Chemistry: A Very Short Introduction (Vol. 385). Oxford university press.
56. BENKARTOUSSA M (2021) UTILISATION DE BIO-SORBANTS DANS L'ADSORPTION DE PLUS D'UN POLLUANTS. (Thèse de doctorat, Université de Constantine 3)
57. Gulnaz O, Sahmurova A, Kama S (2011) Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by Potamogeton crispus. Chem Eng J 174:579–585. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.061>
58. Crini G, Lichtfouse E, Wilson LD, & Morin-Crini N (2019) Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters, 17(1), 195-213.

59. Guo H, Cheng S, Xing B, et al (2024) Preparation of three kinds of efficient sludge-derived adsorbents for metal ions and organic wastewater purification. *Arab J Chem* 17:105671. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105671>
60. Liu Y, Shan H, Pang Y, et al (2023) Iron modified chitosan/coconut shell activated carbon composite beads for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Int J Biol Macromol* 224:156–169. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.112>
61. Obeid L (2015) Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. (Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France)
62. Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E (1940) On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J Am Chem Soc* 62:1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
63. DAHERB Zohra YM (2012) Etude De L'Adsorption Des Composés Phenoliques Des Margines D'Olive Sur Une Argile Locale. (Mémoire de master, Université de Mouloudmammeri Tizi ouzou)
64. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) D of PC (1991) Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. IUPAC, pp 757–761
65. Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) Studies in Adsorption. Part XI.* A System. *J Chem Soc* 846:3973–3993
66. GUECHI El-Khamssa (2013) Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. (Thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar-Annaba)
67. Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, et al (2007) Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl Geochemistry* 22:249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
68. Wang J, Guo X (2020) Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* 258:127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
69. Chandra D, Molla MTH, Bashar MA, et al (2023) Chitosan-based nano-sorbents: synthesis, surface modification, characterisation and application in Cd (II), Co (II), Cu (II) and Pb (II) ions removal from wastewater. *Sci Rep* 13:6050. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32847-3>
70. Mohammed Rabeh Makhlouf, Malek Bendjaballah, Ikram Boukerche, Imane Kouadri, Sarra Hamidoud MEHB& HH (2024) Eco - friendly synthesis of biosorbent based in chitosan - activated carbon / zinc oxide nanoparticle beads for efficiency reduction of cadmium ions in wastewater. *Biomass Convers Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05960-0>
71. Lau KS, Azmi NAS, Chin SX, et al (2023) Chitosan-Bead-Encapsulated Polystyrene Sulfonate for Adsorption of Methylene Blue and Regeneration Studies: Batch and Continuous Approaches. *Polymers (Basel)* 15:. <https://doi.org/10.3390/polym15051269>
72. Šljivić M, Smičiklas I, Pejanović S, Plećaš I (2009) Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Appl Clay Sci* 43:33–40.

- <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>
73. Jamka ZN, Mohammed WT (2023) Assessment of the Feasibility of Modified Chitosan Beads for the Adsorption of Nitrate from an Aqueous Solution. *J Ecol Eng* 24:265–278. <https://doi.org/10.12911/22998993/156886>
74. Achour S, Amokrane S, Chegrouche S, et al (2021) Artificial neural network modeling of the hexavalent uranium sorption onto chemically activated bentonite. *Res Chem Intermed* 47:4837–4854. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04541-4>
75. Ghaedi M, Nasab AG, Khodadoust S, et al (2015) Characterization of zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as cheap and efficient adsorbent for removal of methylene blue. *J Ind Eng Chem* 21:986–993. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.006>
76. Qin X, Cheng S, Xing B, et al (2023) Preparation of pyrolysis products by catalytic pyrolysis of poplar: Application of biochar in antibiotic wastewater treatment. *Chemosphere* 338:139519. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139519>
77. Peterson DL, Redlich O (1962) Sorption of Normal Paraffins by Molecular Sieves Type 5A. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7(4), 570-574.
78. Nguyen TP, Nguyen TT, Pham TN, et al (2024) Metal organic framework composite based on CuBTC/SPION for application in methylene blue adsorption. *Clean - Soil, Air, Water* 52:1–16. <https://doi.org/10.1002/clen.202300018>
79. Tran HN, Lima EC, Juang RS, et al (2021) Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *J Environ Chem Eng* 9:106674. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>
80. Kahina Mme Laribi Hassiba Boutebal Yasmine H, Elias B Contribution à l'étude du comportement de quelques bioadsorbants dans l'élimination d'Escherichia Coli des eaux polluées. (Mémoire de Master, Université de Blida 1)
81. Taylor P, Gumargalieva KZ, Horak D, Zaikov GE (1998) Biodegradable Polymeric Micro particles in Biomedical Applications. *Int J Polym Mater Polym Biomater* 1–2:37–41
82. Bachir BS (2017) PREPARATION, CARACTERISATION ET OPTIMISATION DES PROPRIETES DES NANO-CHITOSANES. (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma)
83. MOKRANI N (2013) Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate/chitosane. (Mèmoire de magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes)
84. SUYATMA NE (2006) DEVELOPPEMENT DE FILMS BIODEGRADABLES A BASE DE CHITOSANE: Etudes du Mélange Chitosane/PLA, de la Plastification et de la Compatibilisation. (Thèse de doctorat, Université de Reims-Champagne Ardenne)
85. Ben Seghir B, Benhamza MH (2017) Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells. *J Food Meas Charact* 11:1137–1147. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9490-9>
86. Rinaudo M (2006) Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog Polym Sci* 31:603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>

87. Kumari S, Rath PK (2014) Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from (Labeo rohita) Fish Scales. *Procedia Mater Sci* 6:482–489. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.062>
88. Nebilli A (2020) Caractérisation et applications d'un biopolymère (Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 de Guelma)
89. Desbrieres J (2002) Chitine et chitosane. *Actualite Chimique*, (11/12), 39-44.
90. Zia Q, Tabassum M, Gong H, Li J (2019) A Review on Chitosan for the Removal of Heavy Metals Ions. *J Fiber Bioeng Informatics* 12:103–128. <https://doi.org/10.3993/JFBIM00301>
91. Akkaya G, Uzun I, Güzel F (2007) Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin. *Dye Pigment* 73:168–177. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.11.005>
92. Wu ACM, Bough WA, Holmes MR, Perkins BE (1978) Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. III. Coagulation of cheese whey solids. *Biotechnol Bioeng* 20:1957–1966. <https://doi.org/10.1002/bit.260201210>
93. Sarra A (2024) Etude d'un capteur chimique à base de biopolymère de Chitosane pour la détection des substances chimiques. (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 de Guelma)
94. Zouaoui F, Bourouina-Bacha S, Bourouina M, et al (2020) Electrochemical sensors based on molecularly imprinted chitosan: A review. *TrAC - Trends Anal Chem* 130:115982. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115982>
95. Lansari I (2017) Adsorption des métaux lourds en solution aqueuse par la chitine et le chitosane. (Mémoire de Master, Université Abou bekkr belkaid – Tlemcen)
96. Chattopadhyay DP, Inamdar MS (2010) Aqueous behaviour of chitosan. *Int J Polym Sci* 2010:. <https://doi.org/10.1155/2010/939536>
97. Wang W, Xu D (1994) Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degrees of deacetylation. *Int J Biol Macromol* 16:149–152. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(94\)90042-6](https://doi.org/10.1016/0141-8130(94)90042-6)
98. Cao W, Jing D, Li J, et al (2005) Effects of the degree of deacetylation on the physicochemical properties and Schwann cell affinity of chitosan films. *J Biomater Appl* 20:157–177. <https://doi.org/10.1177/0885328205049897>
99. Jaworska M, Sakurai K, Gaudon P, Guibal E (2003) Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties. *Polym Int* 52:198–205. <https://doi.org/10.1002/pi.1159>
100. Zohuriaan-Mehr MJ (2005) Advances in chitin and chitosan modification through graft copolymerization: A comprehensive review. *Iran Polym J (English Ed)* 14:235–265
101. Onesippe C (2005) Etude des systèmes polyélectrolytes / tensioactif en phase aqueuse et à l'interface liquide / gaz. Application à l'élaboration de micro-capsules. (Thèse de doctorat, Université Montpellier II)
102. Rinaudo M, Pavlov G Solubilization of Chitosan in Strong Acid Medium. *Science* (80-) 37–41

103. Domard A (1987) pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan: application to CuII-polymer interactions. *Int J Biol Macromol* 9:98–104. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(87\)90033-X](https://doi.org/10.1016/0141-8130(87)90033-X)
104. KASAAI MR, ARUL J, CHARLET G (2000) Intrinsic Viscosity - Molecular Weight Relationship for Polystyrene. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 38:2591–2598. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20001001\)38](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20001001)38)
105. No HK, Meyers SP (1995) Preparation and characterization of chitin and chitosan- a review. *J Aquat Food Prod Technol* 4:27–52. https://doi.org/10.1300/J030v04n02_03
106. Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea FM, et al (2001) An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer (Guildf)* 42:3569–3580. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00713-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00713-8)
107. Brine CJ, Austin PR (1981) Chitin variability with species and method of preparation. *Comp Biochem Physiol -- Part B Biochem* 69:283–286. [https://doi.org/10.1016/0305-0491\(81\)90242-X](https://doi.org/10.1016/0305-0491(81)90242-X)
108. Hajji S, Younes I, Ghorbel-Bellaaj O, et al (2014) Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources. *Int J Biol Macromol* 65:298–306. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.01.045>
109. Payet L (2005) Viscoelasticite et structure de gels à base de chitosane relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels. (Thèse de doctorat, Université de Paris 7)
110. Petroni S, Tagliaro I, Antonini C, et al (2023) Chitosan-Based Biomaterials: Insights into Chemistry, Properties, Devices, and Their Biomedical Applications
111. No HK, Meyers SP, Prinyawiwatkul W, Xu Z (2007) Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: A review. *J Food Sci* 72:. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00383.x>
112. Cabral BRP, de Oliveira PM, Gelfuso GM, et al (2018) Improving stability of antioxidant compounds from *Plinia cauliflora* (jabuticaba) fruit peel extract by encapsulation in chitosan microparticles. *J Food Eng* 238:195–201. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.06.004>
113. Belaid Ouahiba (2017) Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. influence de la variété de dattes. (Thèse de doctorat, Université KASDI MERBAH – OUARGLA)
114. BOUGHITA I (2017) Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. (Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda)
115. Balakrishnan A, Appunni S, Chinthala M, et al (2023) Chitosan-based beads as sustainable adsorbents for wastewater remediation: a review. *Environ Chem Lett.* <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01563-9>
116. Foo KY, Hameed BH (2011) Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. *Chem Eng J* 170:338–341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.068>
117. Alam MM, Hossain MA, Hossain MD, et al (2020) The potentiality of rice husk-derived

- activated carbon: From synthesis to application. Processes 8.: <https://doi.org/10.3390/pr8020203>
118. Latiff AAA, Adeleke Abdul Rahman O, Daud Z, et al (2016) Batch adsorption of manganese from palm oil mill effluent onto activated cow bone powder. ARPN J Eng Appl Sci 11:2627–2631
 119. Janković B, Manić N, Dodevski V, et al (2019) Physico-chemical characterization of carbonized apricot kernel shell as precursor for activated carbon preparation in clean technology utilization. J Clean Prod 236.: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117614>
 120. Hanen Guedidi (2016) Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. (Thèse de doctorat, Université de Grenoble)
 121. Gros-Balthazard M, Newton C, Ivorra S, et al (2013) Origines et domestication du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). Rev d'ethnoécologie. <https://doi.org/10.4000/ethnoecologie.1524>
 122. Benchelah AC, Maka M (2008) Les dattes: Intérêt en nutrition. Phytothérapie 6:117–121. <https://doi.org/10.1007/s10298-008-0296-0>
 123. Mawyin J, Shupyk I, Wang M, et al (2011) Hybrid heterojunction nanorods for nanoscale controlled morphology in bulk heterojunction solar cells. J Phys Chem C 115:10881–10888. <https://doi.org/10.1021/jp112369t>
 124. Kim J, Yong K (2011) Mechanism study of ZnO nanorod-bundle sensors for H₂S gas sensing. J Phys Chem C 115:7218–7224. <https://doi.org/10.1021/jp110129f>
 125. Gurav K V., Patil UM, Shin SW, et al (2012) Morphology evolution of ZnO thin films from aqueous solutions and their application to liquefied petroleum gas (LPG) sensor. J Alloys Compd 525:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.082>
 126. Chassaing P-M (2009) Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO. Université Toulouse III – Paul Sabatier
 127. Salim C (2012) Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS. (Mémor de Master, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF)
 128. Sammar-Souria (2011) Élaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins. (Thèse de doctorat, Université de Badji mokhtar- Aannaba)
 129. Zerroual L, Azizi A, Setifi F, et al (2015) Dopage électrochimique des oxydes métalliques : Applications aux photovoltaïques. (Thèse de Doctorat, Université Setif-1)
 130. Makhlouf Mohammed Rabeh (2018) Synthèse et caractérisation des nanoparticule d'oxydes métalliques par Ultrason et voie chimique. (Mémoir de Master, École nationale polytechnique de Constantine)
 131. Brochen S (2013) Propriétés électriques du ZnO monocristallin. (Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France)
 132. Sabrina R souheila & hemier (2014) Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées par Fe et Al. (Mémoir de Master, Université Med Khider Biskra)
 133. W.S. Wan Ngah , C.S. Endud RM (2002) Optimization of the Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution on Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads. React Funct

- Polym 8:1147–1165. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1147-1165>
134. Elwakeel KZ, Atia AA, Guibal E (2014) Fast removal of uranium from aqueous solutions using tetraethylenepentamine modified magnetic chitosan resin. *Bioresour Technol* 160:107–114. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.037>
 135. Igberase E, Osifo P (2015) Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *J Ind Eng Chem* 26:340–347. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.007>
 136. Daud Z, Nasir N, Awang H, et al (2018) Chitosan beads as an adsorbent for the removal of colour from natural rubber wastewater. *Int J Integr Eng* 10:93–98. <https://doi.org/10.30880/ijie.2018.10.09.017>
 137. Dalida MLP, Mariano AF V., Futralan CM, et al (2011) Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination* 275:154–159. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.051>
 138. Perez-Calderon J, Marin-Silva DA, Zaritzky N, Pinotti A (2023) Eco-friendly PVA-chitosan adsorbent films for the removal of azo dye Acid Orange 7: Physical cross-linking, adsorption process, and reuse of the material. *Adv Ind Eng Polym Res* 6:239–254. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.12.001>
 139. Rizzi V, Romanazzi F, Gubitosa J, et al (2019) Chitosan film as eco-friendly and recyclable bio-adsorbent to remove/recover diclofenac, ketoprofen, and their mixture from wastewater. *Biomolecules* 9:. <https://doi.org/10.3390/biom9100571>
 140. Ngamsurach P, Namwongsa N, Praipipat P (2022) Synthesis of powdered and beaded chitosan materials modified with ZnO for removing lead (II) ions. *Sci Rep* 12:1–19. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22182-4>
 141. Elwakeel KZ, Aly MH, El-Howety MA, et al (2018) Synthesis of Chitosan@activated Carbon Beads with Abundant Amino Groups for Capture of Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solutions. *J Polym Environ* 26:3590–3602. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1243-2>
 142. Sharififard H, Nabavinia M, Soleimani M (2016) Evaluation of adsorption efficiency of activated carbon/chitosan composite for removal of Cr (VI) and Cd (II) from single and bi-solute dilute solution. *Adv Environ Technol* 2:215–227. <https://doi.org/10.22104/aet.2017.484>
 143. Le VT, Dao MU, Le HS, et al (2020) Adsorption of Ni(II) ions by magnetic activated carbon/chitosan beads prepared from spent coffee grounds, shrimp shells and green tea extract. *Taylor & Francis*
 144. Hydari S, Sharififard H, Nabavinia M, Parvizi M reza (2012) A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. *Chem Eng J* 193–194:276–282. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.057>
 145. Sharififard H, shahraki ZH, Rezvanpanah E, Rad SH (2018) A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process. *Bioresour Technol* 270:562–569. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.094>

146. Zeng G, Hong C, Zhang Y, et al (2020) Adsorptive Removal of Cr(VI) by Sargassum horneri-Based Activated Carbon Coated with Chitosan. *Water Air Soil Pollut* 231:. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4440-2>
147. Hakimeh Sharififard, Farzin Zokaee Ashtiani MS (2009) Adsorption of palladium and platinum from aqueous solutions by chitosan and activated carbon coated with chitosan. *Technology* 7:743–753. <https://doi.org/10.1002/apj>
148. Karthikeyan P, Meenakshi S (2021) Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions. *Int J Biol Macromol* 168:750–759. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.132>
149. Chen Y, Wang J (2012) Removal of radionuclide Sr 2 + ions from aqueous solution using synthesized magnetic chitosan beads. *Nucl Eng Des* 242:445–451. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.10.059>
150. Ayub A, Raza ZA, Majeed MI, et al (2020) Development of sustainable magnetic chitosan biosorbent beads for kinetic remediation of arsenic contaminated water. *Int J Biol Macromol* 163:603–617. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.287>
151. Quiroga-Flores R, Noshad A, Wallenberg R, Önnby L (2020) Adsorption of cadmium by a high-capacity adsorbent composed of silicate-titanate nanotubes embedded in hydrogel chitosan beads. *Environ Technol (United Kingdom)* 41:3043–3054. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1596167>
152. Çınar S, Kaynar ÜH, Aydemir T, et al (2017) An efficient removal of RB5 from aqueous solution by adsorption onto nano-ZnO/Chitosan composite beads. *Int J Biol Macromol* 96:459–465. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.021>

CHAPITRE II
PRODUITS CHIMIQUES, PROTOCOLES
ET TECHNIQUES

I Introduction

Ce chapitre se focalise sur les protocoles de synthèse des matériaux utilisés pour l'élaboration d'un nouvel adsorbant, en présentant d'abord le matériel et les produits utilisés dans cette étude. Les différentes étapes d'extraction du chitosane à partir des carapaces de crevette, ainsi que les différentes étapes de synthèse du charbon actif à partir des noyaux des dattes sont décrites en détails. Le charbon actif synthétisé est utilisé pour synthétiser un composite de charbon actif / nanoparticules d'oxyde de zinc (AC/ZnO). Ce dernier est mélangé avec une solution hydrogel du chitosane extrais pour synthétiser un nouvel bio-adsorbant CS-AC/ZnO.

Les adsorbant synthétisés sont caractérisés par différentes techniques dont la : FTIR, DRX, MEB-EDS, BET pour déterminer les propriétés de chacun de ces adsorbants telles que la surface spécifique, la morphologie de la surface, et la composition de chacun de ces adsorbants.

La méthode de quantification du cadmium utilisée, à savoir la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), est exposée en détail. Le protocole d'adsorption en batch du cadmium Cd est minutieusement décrit en prenant en compte les divers paramètres qui influent sur l'adsorption.

II Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont listés dans le Tableau 1 :

Tableau 1: Liste et origine des produits chimiques utilisés.

Produit chimique	Fournisseur
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Fluka
Acide chlorhydrique (HCl)	Fluka
Acide Nitrique (HNO ₃)	Fluka
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	Fluka
Chlorure de Cadmium (CdCl ₂ . 2.5H ₂ O)	BIOCHEM Chemopharma
Hydroxyde de Sodium	PROCHIMA-SIGMA
Nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO)	Sigma-Aldrich

Les crevettes de la variété *Parapenaeus longirostris* ont été acquises sur le marché local d'Annaba, en Algérie (Figure 1), tandis que les dattes ont été achetées sur le marché local de Guelma, également en Algérie.



Fig. 1 : L'espèce de crevette *Parapenaeus longirostris* utilisée pour l'extraction du chitosane.

III Protocole d'extraction du chitosane

III.1 Prétraitement des carapaces de crevettes

Les carapaces de crevettes sont soumises à une étape de prétraitement avant de commencer le processus d'extraction du chitosane. Elles sont soumises à des lavages successifs à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de rinçage soit claire et ne présente plus de coloration rouge. Ensuite, les carapaces sont séchées à l'air libre pendant 72 heures broyées en une poudre à particules fines, qui est ensuite utilisée dans la synthèse du chitosane. La Figure 2 illustre les carapaces de crevette décortiquées avant et après l'étape du prétraitement.

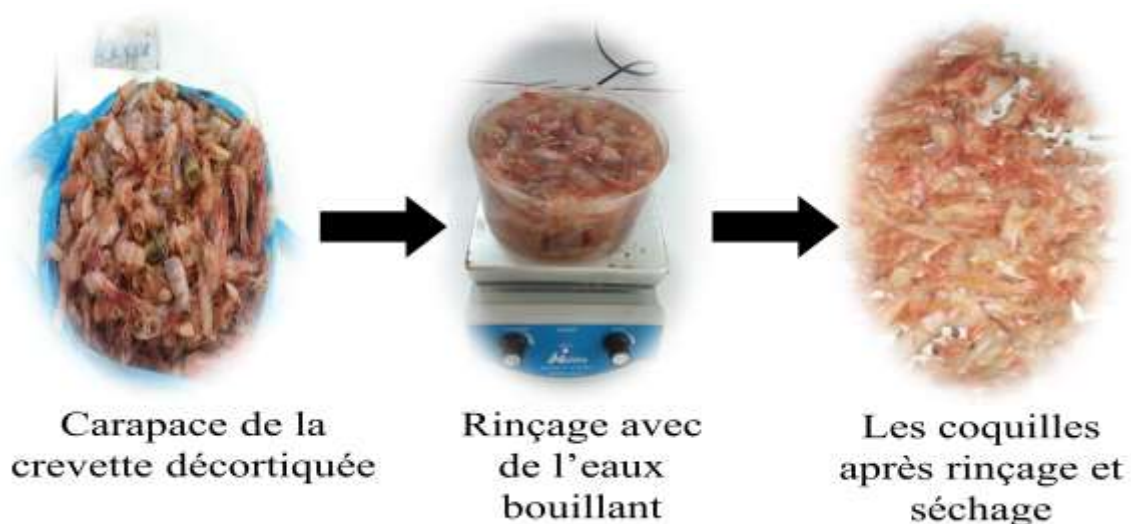


Fig. 2 : Les carapaces de crevette après rinçage.

III.2 Déminéralisation

Il s'agit de l'élimination des minéraux présents dans les carapaces de crevettes, tels que le carbonate de calcium (CaCO_3), en utilisant de l'acide chlorhydrique (HCl). Cette phase implique la dispersion de la poudre de carapace dans une solution d'acide chlorhydrique à 4 % (1/15 p/v). Suite à une période de trempage de 24 heures à température ambiante, le mélange est soumis à une filtration et est ensuite lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que son pH atteigne la neutralité. La poudre est soumise à un processus de séchage dans un four à une température de 60 °C pendant une durée de 24 heures [1, 2].

III.3 Déprotéinisation

Cette étape vise à éliminer les protéines de la poudre de carapace de crevette obtenue dans la phase précédente. Un mélange de solution de NaOH à une concentration de 10 % (1/15 p/v) est agité avec de la poudre à une température de 70 °C pendant une durée de 2 heures. Après cette durée le mélange est filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée afin d'atteindre un pH neutre. La poudre est soumise à un processus de séchage à une température de 70 °C pendant une durée de 2 heures afin de générer de la chitine [1–3].

III.4 Décoloration

La décoloration a pour objectif d'éliminer les pigments responsables de la coloration rougeâtre de la chitine. La chitine est immergée dans une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) chauffée à 40 °C jusqu'au blanchiment. La chitine est d'abord soigneusement rincée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée avant d'être soumise à un processus de séchage en étuve.

III.5 Désacétylation

La désacétylation représente une étape cruciale dans le processus de synthèse du chitosane, au cours de laquelle la chitine est convertie en chitosane par l'élimination des groupes acétyles. Cette réaction chimique permet la transformation de la chitine en chitosane. Pour ce faire, la chitine préalablement séchée est dispersée dans une solution de NaOH à 50 % (rapport masse/volume de 1/15), puis soumise à une agitation continue à une température de 100 °C pendant une période de 24 heures. Par la suite, le mélange est filtré à plusieurs reprises et rincé abondamment à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre [4].

La Figure 3 résume toutes les étapes du protocole d'extraction du chitosane.

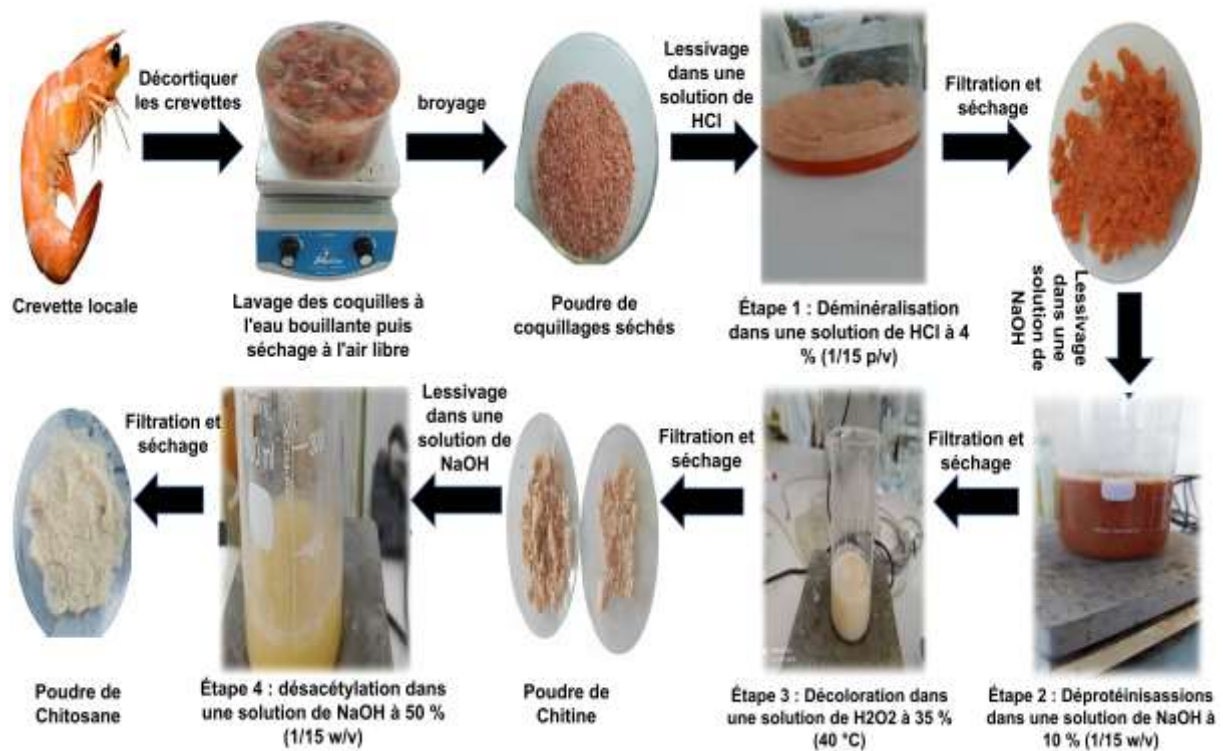


Fig. 3: Présentation du protocole de synthèse du chitosane à partir des carapaces de crevettes.

IV Protocole de la synthèse du charbon actif issu des noyaux des dattes

Le charbon activé a été synthétisé par activation chimique des noyaux de dattes (Figure 4). Dans un premier temps, les dattes ont été dénoyautés, lavés, séchés, broyés et tamisés afin d'obtenir une poudre fine présentant une granulométrie comprise entre 0,2 et 2 mm. L'activation chimique a ensuite été réalisée afin de modifier la structure des noyaux et d'améliorer leurs propriétés adsorbantes [1].

À cette fin, 40 grammes de granulés ont été mélangés à 200 ml d'acide sulfurique (40 % en poids), puis le mélange a été chauffé à 170 °C pendant 2 heures. Après filtration, la poudre obtenue a été soumise à un séchage de 24 heures à 105 °C, suivi d'une pyrolyse à 600 °C pendant 3 heures dans un four à moufle. Par la suite, un lavage à l'acide chlorhydrique (HCl 0,5 M) a été effectué, suivi d'une neutralisation à l'aide d'une solution de soude (NaOH 0,1 M). Plusieurs cycles de lavage ont ensuite été réalisés afin d'éliminer les résidus. Enfin, l'échantillon a été maintenu à 105 °C pendant 24 heures afin de réduire son taux d'humidité [1, 5].



Fig. 4: a) Noyaux des dattes après lavage et séchage, b) Les noyaux après activation avec du H_2SO_4 , C) Pyrolyse dans le four à moufle, d) Charbon actif après pyrolyse

V Synthèse du composite charbon actif/ nanoparticules d'oxyde de zinc (AC/ZnO)

La synthèse du bio-composite AC-ZnO est effectuée par la méthode sonochimique, tout d'abord une quantité déterminée de ZnO est combinée avec du charbon actif selon un rapport de 9:1. Suite à l'incorporation de 50 ml d'eau distillée, la solution synthétisée est soumise à une agitation pendant une durée de 3 heures. Ensuite, la combinaison est soumise à une sonication pendant une durée de 3 heures en utilisant un bain de sonication (Figure 5). Ensuite, le mélange obtenu est séparé par centrifugation. De plus, le solide a été soumis à plusieurs lavages avec de l'eau distillée. Par la suite, le composite est séché dans l'étuve [1, 6]. La Figure 6 présente de manière synthétique le protocole utilisé pour la synthèse du composite AC/ZnO.



Fig. 5: Bain de sonication utilisé dans la synthèse du composite AC/ZnO.

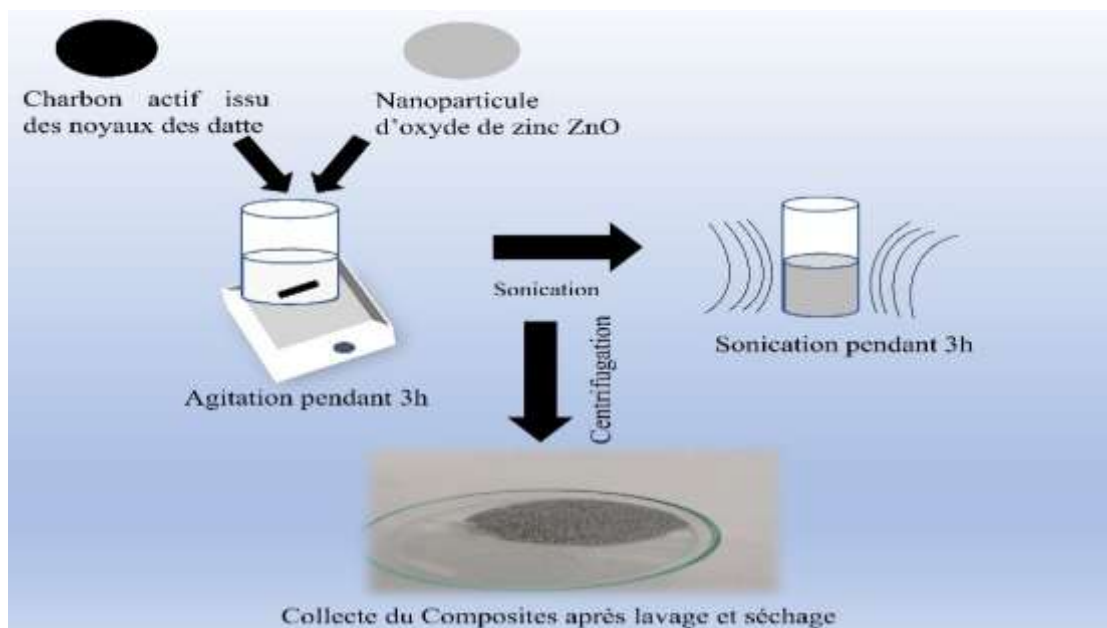


Fig. 6: Les différentes étapes de synthèse du composite AC/ZnO.

VI Synthèse du nouveaux bio-adsorbant bille de chitosane mélangé avec du composite AC/ZnO (CS-AC/ZnO)

Afin d'obtenir une solution homogène, 2 grammes de chitosane ont été ajoutés à une solution d'acide acétique à 2 % et soumis à une agitation pendant 4 heures, comme indiqué dans la Figure 8. Ensuite, 1 gramme du composite AC/ZnO a été ajouté, et la solution a été agitée en continu jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. La combinaison a ensuite été introduite progressivement, goutte à goutte, dans une solution de NaOH à 10 %. Les sphères formées ont été laissées immergées dans le bain alcalin toute une nuit, puis rincées à plusieurs reprises avec de l'eau purifiée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Enfin, le nouveau bio-adsorbant CS-AC/ZnO a été séché dans une étuve à 60 °C, puis stocké en vue d'une utilisation ultérieure [1, 7, 8].



Fig. 7 : Photo numérique des billes de CS-AC/ZnO.

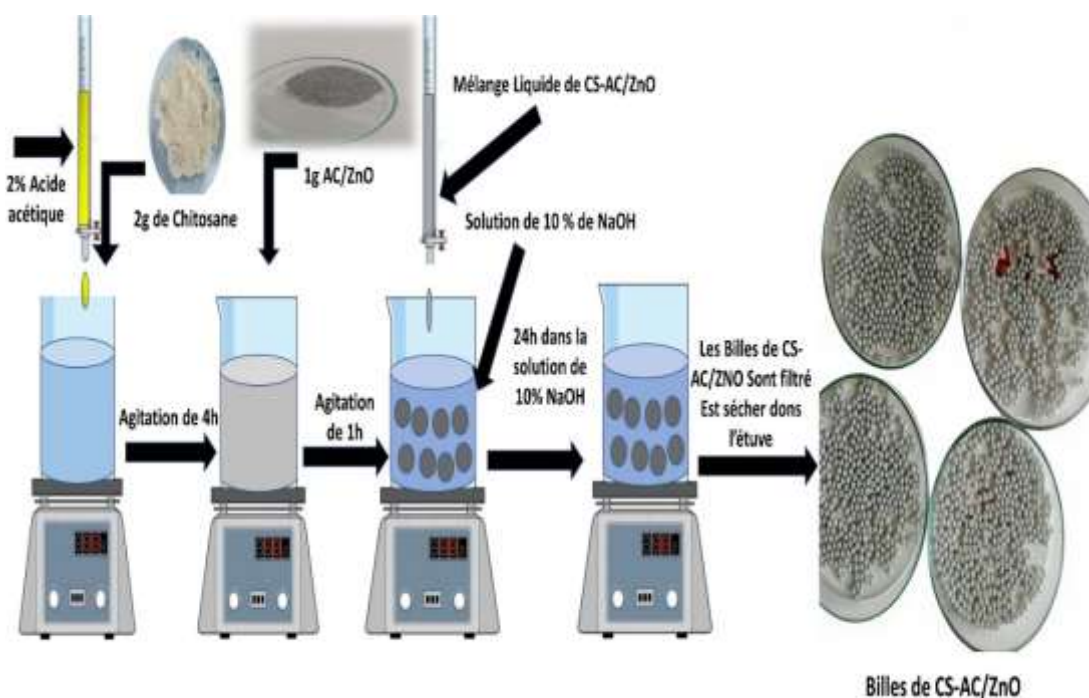


Fig. 8: Présentation du processus de la synthèse du nouvel adsorbant « Billes Composite de CS-AC/ZnO ».

VII Caractérisation des matériaux synthétisés

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation physicochimique qui permettent de déterminer les propriétés de surface des adsorbants et ainsi aider à comprendre le mécanisme d'adsorption. Pour cette raison, différentes techniques de caractérisation sont appliquées dans cette étude pour déterminer les propriétés du chitosane extrait, du charbon actif et du composite AC/ZnO synthétisé, ainsi que pour comprendre le mécanisme d'adsorption des ions de cadmium sur le nouvel adsorbant CS-AC/ZnO.

VII.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

Cette méthode permet de caractériser les groupes fonctionnels contenus dans un échantillon en analysant l'absorption du rayonnement infrarouge sur une plage de nombres d'onde allant de 4 000 à 400 cm^{-1} . Lorsqu'une molécule absorbe ce rayonnement, ses liaisons chimiques sont amenées à vibrer selon des modes spécifiques tels que les étirements et les flexions. Ces vibrations absorbent des fréquences spécifiques, lesquelles sont ensuite mesurées par l'instrument sous la forme d'un spectre d'absorption. Chaque pic d'absorption observé dans un spectre infrarouge correspond à une liaison chimique spécifique ou à un groupe fonctionnel particulier, ce qui facilite l'identification des composés présents [9].

Le spectromètre Perkin Elmer Spectrum ONE (USA) a été utilisé pour cette analyse, en employant du bromure de potassium (KBr) en poudre comme support inerte. Une quantité précise de l'échantillon à analyser a été soigneusement mélangée avec le KBr, puis transformée en une pastille transparente sous l'effet d'une pression élevée à l'aide d'une pastilleuse [10]. Cette pastille a ensuite été soumise à l'analyse pour obtenir le spectre infrarouge des échantillons.



Fig. 9: Spectromètre Perkin Elmer Spectrum ONE.

VII.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique largement utilisée pour analyser la structure cristalline des matériaux. Cette méthode repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec un échantillon cristallisé, permettant ainsi d'identifier les phases présentes et de distinguer les matériaux amorphes des matériaux cristallins [11, 12].

Lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement X monochromatique, les atomes qui le composent réémettent ces ondes dans plusieurs directions. Certaines de ces ondes interfèrent de manière constructive en fonction de la disposition des atomes dans le réseau cristallin. La position des pics de diffraction obtenus est directement liée aux distances inter réticulaires et permet d'identifier les structures présentes grâce à des bases de données de référence.

Le principe fondamental de cette technique repose sur la loi de Bragg, qui établit une relation entre l'angle de diffraction θ , la distance inter-planaire d , la longueur d'onde du rayonnement λ , et l'ordre de diffraction n selon l'équation suivante [13, 14]:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$



Fig. 10: Photographie numérique du diffractomètre ADVANCE BRUKER D8 utilisé pour la caractérisation du composite à étudier.

VII.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) est une technique permettant d'observer la surface des échantillons à l'échelle micro et nanométrique avec une très grande précision. Elle est donc cruciale dans l'analyse des adsorbants, en fournissant des informations sur la rugosité et la porosité de leur surface. Le principe de cette technique repose sur le balayage de la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'électrons focalisé. Ces électrons interagissent avec les atomes du matériau, générant divers signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X caractéristiques) qui sont détectés et transformés en images détaillées [15, 16].

Les MEB modernes sont généralement équipés d'un détecteur d'énergie des rayons X émis par les atomes de l'échantillon lorsqu'ils sont exposés à un bombardement électronique. Chaque élément chimique émet des rayons X à des énergies spécifiques, ce qui permet leur identification grâce à un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) [3, 17].



Fig. 11 : Photographie numérique d'un MEB-FEG Quattro S utilisé pour analyser la topographie des adsorbants synthétisés dans le cadre de cette étude.

VII.4 Caractérisation par BET

La caractérisation des adsorbant repose en grande partie sur l'étude de leur structure poreuse, qui influence leurs interactions avec les polluants. La méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour déterminer la surface spécifique. Elle repose sur le phénomène d'adsorption-désorption physique d'un gaz, généralement l'azote, à une température proche de son point d'ébullition (77 K) [18].

Avant d'effectuer cette analyse, il est essentiel de soumettre l'échantillon à un dégazage préalable afin d'éliminer toute trace d'humidité ou de contaminants adsorbés à sa surface [18]. Une fois le matériau préparé, une isotherme d'adsorption est enregistrée en mesurant la quantité de gaz adsorbée (V) en fonction du rapport de la pression d'équilibre (P) à la pression de vapeur saturante (P_0). L'isotherme obtenue permet de déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche sur la surface du matériau, ce qui sert de base au calcul de la surface spécifique [18, 19].



Fig. 12: Photographie numérique d'un instrument d'analyse de surface spécifique QUANTACHROME AUTOSORB IQ3 utilisée dans le cadre de cette étude.

VIII Protocol d'adsorption en batch

Les expériences ont été réalisées en mode batch. Le CdCl_2 a été dissous dans de l'eau distillée pour créer une solution mère de Cd^{2+} de concentration 1000 mg L^{-1} . Cette solution a été diluée dans une fiole jaugée de 250 ml pour obtenir une solution de travail.

Différentes quantités de billes de CS-AC/ZnO (comprises entre 0,05 et 0,2 g) ont été introduites dans 25 mL de solutions aqueuses contenant des concentrations de cadmium variant entre 30 et $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les solutions ont ensuite été agitées à 150 rpm pendant 24 heures. Des solutions de NaOH et de HCl à 0,1 M ont été utilisées pour ajuster le pH.

L'effet de la température a été étudié à différentes valeurs : 298, 308, 318 et 333 K. La concentration en Cd^{2+} a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Toutes les données présentant un écart-type relatif (RSD) inférieur à 5 % sont considérées comme statistiquement significatives.

L'efficacité d'élimination du cadmium (R%) et la capacité d'adsorption (Q) des billes développées ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$R \% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

$$Q = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad (3)$$

La concentration initiale de cadmium avant le processus d'adsorption est notée C_i , tandis que la concentration après adsorption est désignée par C_e (mg L^{-1}). La masse de billes CS-AC/ZnO est indiquée par la variable m (g), tandis que V (L) correspond au volume de la solution [20].

VIII.1 Effet de l'ajout du AC/ZnO au chitosane

Différentes quantités du composite AC/ZnO (variant de 0 à 2 g) ont été ajoutées à une solution d'hydrogel de chitosane (2 g) afin d'optimiser la composition des nouvelles billes de CS-AC/ZnO. Une masse de 0,15 g de ces billes a été mise en contact avec 25 ml d'une solution de cadmium à une concentration de 50 ppm, sous agitation à 150 rpm et pendant un temps de contact de 24 heures. La combinaison ayant donné le meilleur rendement a été sélectionnée pour la suite de l'étude d'adsorption.

VIII.2 Effet du pH de la solution

La capacité d'adsorption est influencée par plusieurs paramètres, dont le pH de la solution, qui agit directement sur l'état de l'adsorbat ainsi que sur les sites actifs de l'adsorbant. Lorsque le pH est inférieur à 8, le cadmium est présent sous forme ionique Cd^{2+} , tandis qu'à un pH supérieur à 8, il précipite majoritairement sous forme de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, qui peut être éliminé par simple filtration [21].

Afin d'évaluer l'effet du pH sur l'efficacité des billes de CS-AC/ZnO, tout en évitant la précipitation du cadmium, le pH des solutions a été ajusté entre 3 et 7,55. Les expériences ont été menées avec 0,15 g d'adsorbant dans une solution contenant $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Cd^{2+} . Le système a ensuite été agité à 150 tr/min pendant 24 heures.

VIII.3 Effet de la masse d'adsorbant et la cinétique d'adsorption

Cette expérience vise à déterminer l'impact de différentes quantités de billes de CS-AC/ZnO sur l'efficacité de l'adsorption et de déterminer la cinétique d'adsorption des ions de Cd^{2+} sur le nouveau adsorbant synthétisé. A un pH de 7 et à $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, une masse de 0,05 à 0,2 g d'adsorbant a été mélangée à 25 ml de solution de Cd^{2+} de concentration de 50 mg L^{-1} et agité à 150 tr/min à des intervalles de temps de 5 à 1440 min. l'application de différents modèles cinétiques nous a permis de déterminer l'étape limitante qui contrôle la cinétique d'adsorption.

VIII.4 Effet de la température et détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption

L'effet de la température sur l'adsorption des ions Cd^{2+} par les billes de CS-AC/ZnO a été étudié en faisant varier la température de 25 à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (soit de 298 à 333 K), pour différentes concentrations initiales de Cd^{2+} allant de 30 à $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Une masse d'adsorbant de 0,15 g a été utilisée, et les expériences ont été menées sous agitation à 150 tr/min pendant 24 heures.

Les données expérimentales obtenues ont été utilisées pour le calcul des paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

VIII.5 Effet de la concentration initiale en cadmium et étude de l'isotherme d'adsorption

Pour déterminer l'effet de la concentration initiale en ions cadmium, 0,15 g de billes de CS-AC/ZnO ont été mises en contact avec des solutions de concentrations variées en cadmium, allant de 30 ppm à 300 ppm. Les solutions ont été agitées à une vitesse de 150 tr/min, à une température de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, pendant une durée allant de 0 à 1440 minutes. Les résultats obtenus ont été appliqués à plusieurs modèles d'isothermes afin de mieux comprendre et décrire le mécanisme d'adsorption des ions Cd^{2+} sur les billes de CS-AC/ZnO.

VIII.6 Effet de la présence des ions interférant

Afin de simuler le processus d'adsorption dans des conditions réelles, où le polluant cible coexiste avec d'autres ions en solution, des cations supplémentaires tels que Na^+ , K^+ et Mg^{2+} ont été introduits dans le système d'adsorption. Chaque cation a été ajouté individuellement à différentes concentrations de 0,01, 0,1 et 1 mol L^{-1} . La concentration en ions Cd^{2+} a été maintenue à 50 mg L^{-1} , avec un volume de solution de 25 mL et une quantité d'adsorbant de 0,15 g. Les sels métalliques utilisés dans l'expérience contenaient le même type d'anion (Cl^-).

VIII.7 Étude de régénération des billes de CS-AC/ZnO

Pour évaluer la réutilisation des billes de CS-AC/ZnO, 0,15 g de cet adsorbant, après avoir été en contact avec une solution de 50 ppm de Cd^{2+} , ont été immergés dans une solution de HNO_3 à une concentration de 0,5 M après chaque essai d'adsorption, pendant 24 heures. Les billes ont ensuite été lavées plusieurs fois à l'eau distillée, puis séchées à 60 °C pendant 12 heures. Enfin, elles ont été réutilisées en les plaçant dans une solution de Cd^{2+} à 50 mg L^{-1} . Ce processus a été répété cinq fois.

IX Dosage de la concentration d'ions de cadmium dans l'eau

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) repose sur le principe que les atomes possèdent des niveaux d'énergie quantifiés, définissant les états dans lesquels ils peuvent se trouver. À température ambiante, la majorité des atomes sont dans leur état fondamental, correspondant à leur plus bas niveau d'énergie. Lorsqu'un atome absorbe un photon dont l'énergie correspond exactement à la différence entre deux niveaux d'énergie, il passe à un état excité. Ce phénomène est exploité en SAA pour mesurer la concentration d'éléments spécifiques dans un échantillon.

Pour que l'absorption se produise, les atomes doivent être sous forme gazeuse et à l'état fondamental. Ainsi, l'échantillon est vaporisé à l'aide d'un atomiseur, généralement une flamme ou un four en graphite, afin de libérer les atomes individuels. Une source lumineuse, telle qu'une lampe à cathode creuse, émet un rayonnement à la longueur d'onde caractéristique de l'élément analysé. Les atomes en phase gazeuse absorbent alors une partie de cette lumière, et l'intensité du rayonnement après absorption est mesurée par un détecteur.

L'absorption de la lumière est quantifiée à l'aide de la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de l'élément dans l'échantillon. La formule est la suivante :

$$A = \text{Log}(I_0 / I) = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (4)$$

Où A est l'absorbance, I_0 l'intensité initiale de la lumière incidente, I l'intensité de la lumière transmise, ε le coefficient d'absorption molaire spécifique à l'élément et à la longueur d'onde utilisée, L la longueur du trajet optique et C la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Une courbe d'étalonnage a été utilisée pour déterminer la concentration des échantillons. Pour cela, l'absorbance d'une série de solutions de concentration connue a été mesurée. En traçant la courbe d'étalonnage $A=f(C)$, où A représenté l'absorbance et C la concentration, une relation

linéaire entre ces deux grandeurs est établie. Ensuite, l'absorbance des échantillons inconnus est mesurée, et cette valeur est reportée sur la courbe d'étalonnage pour déterminer la concentration correspondante.

La Spectrométrie d'Absorption Atomique se caractérise par sa spécificité, puisque chaque composant absorbe exclusivement les photons associés à ses transitions énergétiques, ce qui autorise une analyse sélective même en présence d'autres éléments. Elle est également renommée pour sa sensibilité élevée, lui permettant de détecter des concentrations extrêmement faibles, de l'ordre du ppm (partie par million) ou du ppb (partie par milliard).

Dans cette étude un spectromètre atomique à absorption Perkin Elmer Analyst 400 a été utilisé pour quantifier les concentrations d'ions de cadmium dans les solutions aqueuses.



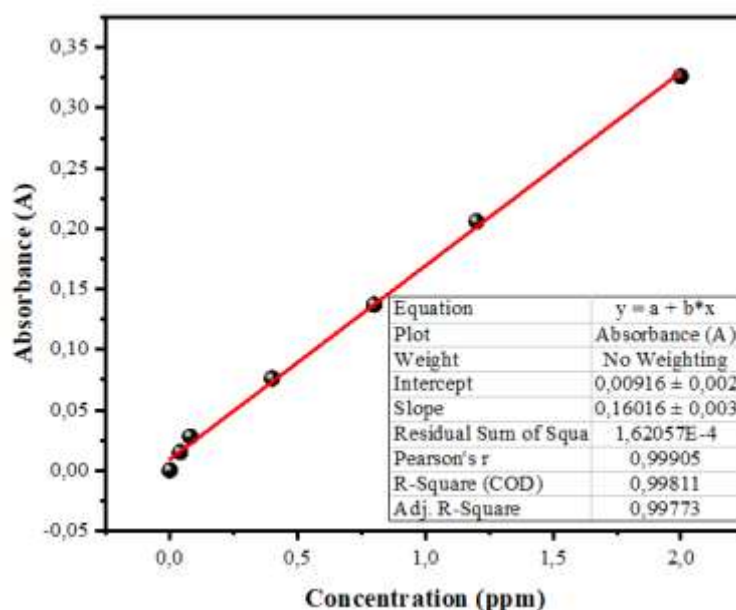
Fig. 13: Photographie numérique de la SAA utilisé pour déterminer la concentration en cadmium.

IX.1 Construction de la courbe d'étalonnage

Une série de solutions standards de cadmium, de concentrations 0,04, 0,08, 0,4, 0,8, 1,2 et 2 ppm, a été utilisée pour la construction de la courbe d'étalonnage. Avant l'analyse, une faible quantité de HNO_3 (2 à 3 %) a été ajoutée à chaque solution pour garantir la stabilité des ions métalliques et améliorer la nébulisation ainsi que l'atomisation lors de l'analyse. L'analyse a été répétée trois fois pour chaque solution, et la valeur moyenne détectée a été utilisée pour établir la courbe d'étalonnage. Le tableau 2 présente les résultats de l'absorbance mesurée pour chaque solution, et la figure 14 illustre la courbe d'étalonnage utilisée dans cette étude pour la quantification des ions cadmium.

Tableau 2: Les absorbances des solutions standard mesurées par la SAA.

Concentration de la solution standard (ppm)	0.04	0.08	0.4	0.8	1.2	2
Absorbance (A)	0.015	0.028	0.076	0.137	0.206	0.326

**Fig. 14 :** La courbe d'étalonnage du cadmium utilisé dans cette étude.

D'après la figure de la courbe d'étalonnage, le coefficient de corrélation est égal à

$R^2 = 0,998$, ce qui indique que cette courbe d'étalonnage peut être utilisée pour la quantification précise de la concentration en cadmium.

X Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés pour l'extraction, la synthèse et la caractérisation des matériaux employés dans cette étude. Nous avons également décrit le protocole d'adsorption des ions Cd^{2+} suivi dans ce travail, en détaillant les différents paramètres appliqués lors de cette étude. Enfin, nous avons expliqué la méthode de dosage du cadmium utilisée, y compris l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Références

1. Mohammed Rabeh Makhoulf, Malek Bendjaballah, Ikram Boukerche, Imane Kouadri, Sarra Hamidoud MEHB& HH (2024) Eco - friendly synthesis of biosorbent based in chitosan - activated carbon / zinc oxide nanoparticle beads for efficiency reduction of cadmium ions in wastewater. Biomass Convers Biorefinery. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05960-0>
2. Ben Seghir B, Benhamza MH (2017) Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells. J Food Meas Charact 11:1137–1147. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9490-9>
3. Sarra A (2024) Etude d'un capteur chimique à base de biopolymère de Chitosane pour la détection des substances chimiques. (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945, Guelma)
4. Kamala K, Sivaperumal P, Rajaram R (2013) Extraction and Characterization of Water Soluble Chitosan from Parapeneopsis Stylifera Shrimp Shell Waste and Its Antibacterial Activity. Int J Sci Res Publ 3:1–8
5. Ogungbenro AE, Quang D V., Al-Ali KA, et al (2020) Synthesis and characterization of activated carbon from biomass date seeds for carbon dioxide adsorption. J Environ Chem Eng 8:104257. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104257>
6. Alhan S, Nehra M, Dilbaghi N, et al (2019) Potential use of ZnO@activated carbon nanocomposites for the adsorptive removal of Cd²⁺ ions in aqueous solutions. Environ Res 173:411–418. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.061>
7. Karthikeyan P, Meenakshi S (2021) Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions. Int J Biol Macromol 168:750–759. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.132>
8. Ngamsurach P, Namwongsa N, Praipipat P (2022) Synthesis of powdered and beaded chitosan materials modified with ZnO for removing lead (II) ions. Sci Rep 12:1–19. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22182-4>
9. Gueye M (2016) Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). (Thèse de doctorat, Université de Lorraine)
10. Thompson TJU, Gauthier M, Islam M (2009) The application of a new method of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to the analysis of burned bone. J Archaeol Sci 36:910–914. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2008.11.013>
11. Gherbi N (2008) Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. (Thèse de Doctorat, Université de Mentouri)
12. Ali A, Chiang YW, Santos RM (2022) X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. Minerals 12:. <https://doi.org/10.3390/min12020205>
13. Gougis M (2014) Développement De Capteurs Électrochimiques Non-Enzymatiques Pour La Gestion Du Diabète. (Thèse de doctorat, Institut national de la recherche

- scientifique Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications. Université du Québec)
14. Ron Jenkins (1995) Quantitative X-Ray Spectrometry Second Edition
 15. Bogner A, Jouneau PH, Thollet G, et al (2007) A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron* 38:390–401. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.06.008>
 16. KHELIFI O (2018) Etude de l’adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d’épuration. (Thèse de doctorat, Université de 8 Mai 1945 de Guelma)
 17. Wided Z (2021) Électrosynthèse et caractérisation de semiconducteur pour des applications dans les cellules photoélectrochimiques. (Thèse de doctorat, Université FERHAT ABBAS - SETIF1)
 18. SOUAD A (2023) VALORISATION D’ADSORBANTS POUR L’ELIMINATION DE CERTAINS POLLUANTS INDUSTRIELS ET NUCLEAIRES. (Thèse de doctorat, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE - HOUARI BOUMEDIENE)
 19. SLASLI MA (2002) Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat, Université de Neuchatel)
 20. Kekes T, Kolliopoulos G, Tzia C (2021) Hexavalent chromium adsorption onto crosslinked chitosan and chitosan/β-cyclodextrin beads: Novel materials for water decontamination. *J Environ Chem Eng* 9:105581. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105581>
 21. Babakhani A, Sartaj M (2022) Synthesis, characterization, and performance evaluation of ion-imprinted crosslinked chitosan (with sodium tripolyphosphate) for cadmium biosorption. *J Environ Chem Eng* 10:107147. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107147>

CHAPITRE III
CARACTÉRISATION DES ADSORBANTS
ÉTUDIÉS

I. Introduction

Ce chapitre expose l'ensemble des résultats de caractérisation des matériaux précurseurs examinés : le chitosane extrait (CS), le charbon actif dérivé des noyaux de dattes (AC), les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), le composite AC/ZnO synthétisé, ainsi que les nouvelles billes composites CS-AC/ZnO, à travers diverses techniques telles que la DRX, FTIR, le MEB-EDS, et la technique de BET. Ainsi nous avons examiné le point isoélectrique de chaque matériau.

II. Caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude

II.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Cette analyse est réalisée au sien de notre laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux LAIGM de l'université de 8 Mai 1945 de Guelma, en utilisant un spectromètre Perkin Elmer Spectrum ONE (USA)

Les échantillons sont soigneusement broyés, puis 1 mg de la poudre fine des échantillons est mélangé avec 100 mg de poudre de KBr. Le mélange est soumis à un processus de séchage dans une étuve à une température de 100 C° afin d'éliminer l'humidité adsorbée. La poudre du mélange est comprimée sous une pression de 10 tonnes pour former des pastilles qui sont ensuite passées analysées. La figure 1 présente les spectres infrarouges obtenus lors de l'analyse des matériaux utilisés dans notre étude.

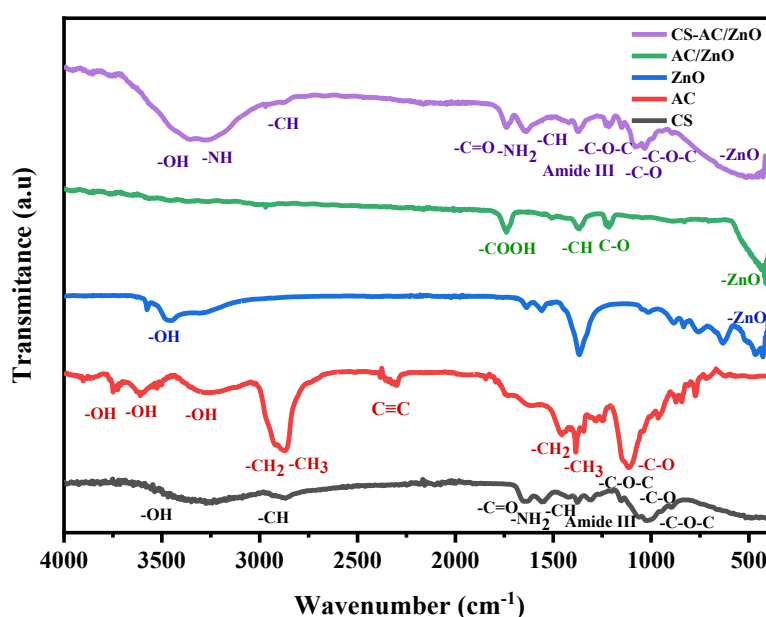


Fig. 1 : Spectres infrarouge des matériaux utilisés dans cette étude.

Le spectre infrarouge du chitosane (CS) présente une large bande située entre 3116 et 3442 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H des groupes hydroxyle et amine libres [1,2]. Le pic observé autour de 2868 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupes CH , CH_2 et CH_3 présents dans la structure du chitosane [3].

Le pic à 1646 cm^{-1} est associé à la vibration de la liaison C=O dans le groupe amide I (-CONH-), tandis que le pic à 1551 cm^{-1} est dû aux modes d'étirement C-N et de flexion N-H des groupes amides II (bande -NH₂) [4].

En outre, le pic à 1426 cm^{-1} est attribué à la liaison -OH et -CH de la chaîne de chitosane, tandis que le pic à 1376 cm^{-1} est attribué l'amide III, qui résulte de l'étirement C-N de l'unité N-acétylglucosamine. Le pic à 1155 cm^{-1} correspond à l'étirement C-O-C asymétrique. Alors que les pics à 1062 et 1023 cm^{-1} sont liés à l'étirement C-O [5]. Le pic observé à 894 cm^{-1} correspond à l'étirement du cycle glucopyranose dans la structure du chitosane [1]. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus antérieurement [5, 6].

Ils existent plusieurs méthodes pour la détermination du degré d'acétylation ou DD% du chitosane, dans notre étude le DD% est calculé en appliquant l'équation de la courbe standard trouvée par Sabnis et Block [7], qui donne une valeur de 89% :

$$\text{DD\%} = 97.67 - [26.486 \times (A_{1655} / A_{3450})] \quad (1)$$

Ou (A_{1655} / A_{3450}) : représente le rapport d'absorbance entre la bande de l'amide à 1655 cm^{-1} et la bande de l'hydroxyde à 3450 cm^{-1} [1].

Les pics à 3738 et 3608 cm^{-1} dans le spectre du charbon actif indiquent des vibrations d'étirement O-H. Un pic à 2896 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement C-H, ce qui suggère la présence d'hydrocarbures aliphatiques ; les groupes -CH₂ et -CH₃. Un pic à 2300 cm^{-1} est associé aux vibrations C≡C, indiquant ainsi la présence d'alcynes. Le pic à 1448 cm^{-1} est caractéristique des groupes -CH₂, tandis que celui à 1383 cm^{-1} correspond à une flexion symétrique des groupes -CH₃ [1]. Enfin, le pic important à 1105 cm^{-1} est dû aux vibrations d'étirement C-O, suggérant la présence de groupes fonctionnels tels que les alcools, les éthers, les esters ou les acides carboxyliques dans le charbon actif synthétisé [8].

Le spectre infrarouge des nanoparticules de ZnO présente une large bande à 3436 cm^{-1} , attribuée à la liaison -OH, ainsi qu'une oscillation du pont Zn-O autour de 461 cm^{-1} [9]. Pour le AC/ZnO, les pics situés autour de 1740 cm^{-1} correspondent à la fonction -COOH, celui à 1365

cm^{-1} est attribué à la liaison -CH, tandis que le pic à 1213 cm^{-1} indique une interaction C-O. Enfin, le signal à 420 cm^{-1} est associé à la présence des nanoparticules de ZnO [10].

Le spectre d'analyse des billes de CS-AC/ZnO présente des pics identiques à ceux observé pour le CS. Cependant, l'intensité du pic de flexion du groupement $-\text{NH}_2$ diminue. L'apparition d'un pic autour de 1740 cm^{-1} correspond à la présence de la fonction $-\text{COOH}$ dans l'AC. De plus, une bande importante apparaît entre 392 et 446 cm^{-1} , associée à la complexation entre le chitosane et les groupes $-\text{OH}$ présents dans les nanoparticules de ZnO. Ce phénomène résulte d'un mécanisme de substitution de ligand, où les groupes fonctionnels $-\text{NH}$ et $-\text{OH}$ du chitosane remplacent les molécules d'eau coordonnées à la surface du zinc, formant ainsi des liaisons $-\text{NH-Zn-O}$ et $-\text{OH-Zn-O}$ [11, 12].

II.2 Caractérisation par l'analyse de la diffraction des rayons X (DRX)

Cette analyse est effectuée dans la plateforme technologique de l'école nationale polytechnique de Constantine ENPC. Le profil de diffraction des rayons X (DRX) a été généré à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Bruker D8 advance, qui utilise une source de rayons X en cuivre (Cu) ($1,54 \text{ \AA}$, 40 kv , 30 mA). Les résultats de diffraction obtenues sont enregistrés dans l'intervalle $8^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

D'après la figure 2, le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) du chitosane présente un pic important à $20,09^\circ$, indiquant des réflexions cristallines. Inversement, un pic moins intense à $9,24^\circ$ suggère un chitosane semi-cristallin. Ces résultats sont en accord avec des études précédentes trouvées dans la littérature [10, 11, 13].

L'AC synthétisé présente un pic bien défini à $2\theta = 23,6^\circ$, correspondant au plan (002). Un pic relativement faible est également été observé à $2\theta = 42,3^\circ$, associé au plan (100). Ces résultats suggèrent que l'AC dérivé des noyaux de dattes possède une structure majoritairement amorphe, mais avec la présence de certains composants présentant un ordre structural partiel. Ces résultats sont en accord avec d'autres études portant sur la synthèse du charbon actif issu des noyaux des dattes [14].

Lors de l'analyse des échantillons de ZnO et du composite AC/ZnO, le diagramme de diffraction des rayons X présentait des pics intenses et nets, observés à des angles de diffraction de $31,75^\circ$, $34,38^\circ$, $36,22^\circ$, $47,58^\circ$, $56,53^\circ$, $62,84^\circ$, $66,4^\circ$, $67,96^\circ$, $69,1^\circ$, $72,84^\circ$ et $76,96^\circ$ (les données standard JCPDS 00-036-1451 pour la structure hexagonale de Wurtzite sont en accord avec ces résultats). Sauf pour AC/ZnO, trois nouveaux pics de faible intensité apparaissent à environ $7,76^\circ$, 9° et $12,16^\circ$. Ces pics ne sont pas présents dans les diagrammes DRX individuels

de l'AC ou du ZnO, ce qui indique leur association unique avec le matériau composite et suggère la présence de caractéristiques structurales uniques spécifiques au matériau composite, résultant de l'interaction entre le ZnO et l'AC, confirmant la synthèse réussie du composite AC/ZnO.

Lorsque les billes CS-AC/ZnO ont été analysées, les résultats ont révélé la présence de pics qui étaient également présents dans le diagramme XRD du ZnO et du CS. Cependant, l'amplitude et la netteté des pics dans les billes de CS-AC/ZnO ont diminué. Ainsi, les propriétés cristallines du CS-AC/ZnO ont été affectées par l'interaction entre le composite AC/ZnO et le CS, ce qui a été attribué à la réaction de complexation entre le groupe -NH₂ dans le CS avec la fonction -OH à travers l'interface du ZnO, et le groupe -COOH dans l'AC. Ces résultats suggèrent que la modification du chitosane avec le composite AC/ZnO peut avoir un impact significatif sur les propriétés du matériau composite résultant.

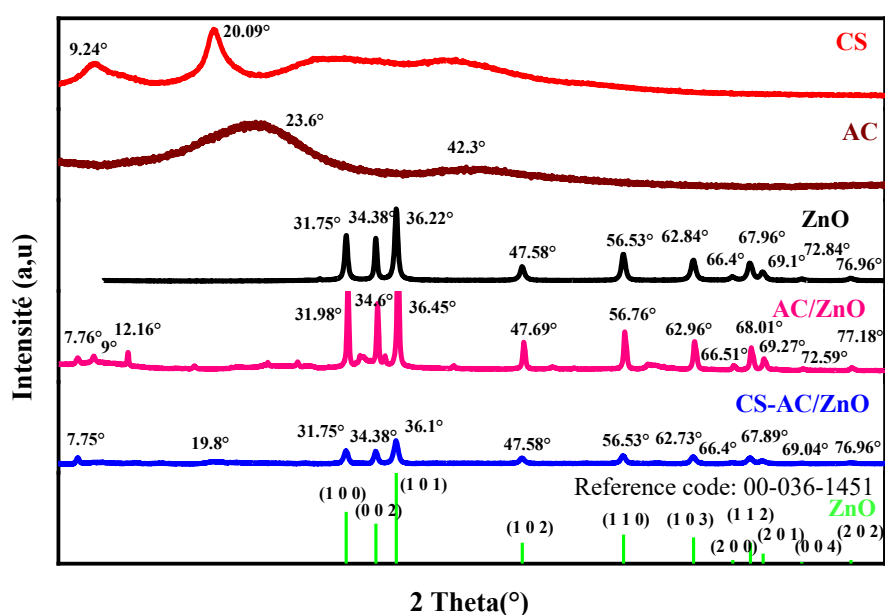


Fig. 2: Diagramme de diffraction DRX du chitosane (CS) extrait, de l'AC, de la poudre de ZnO, du composite AC/ZnO et des billes bio-composites CS-AC/ZnO.

II.3 Analyse par MEB-EDS

L'analyse de la morphologie est effectuée par un MEB de type MEB-FEG Quattro S réalisé au sein de la plateforme technologique de l'école nationale polytechnique de Constantine, équipé d'un détecteur d'énergie des rayons X qui permet de déterminer l'analyse élémentaire des échantillons à analyser.

La figure.3 présente les images MEB de la surface du chitosane extrait, observée à différentes magnifications. Le chitosane montre une structure en couches floconneuses, avec une texture dense et homogène, et ne révélant pas de porosité apparente. À un grossissement plus élevé, la surface apparaît relativement lisse, bien que marquée par quelques fissures.

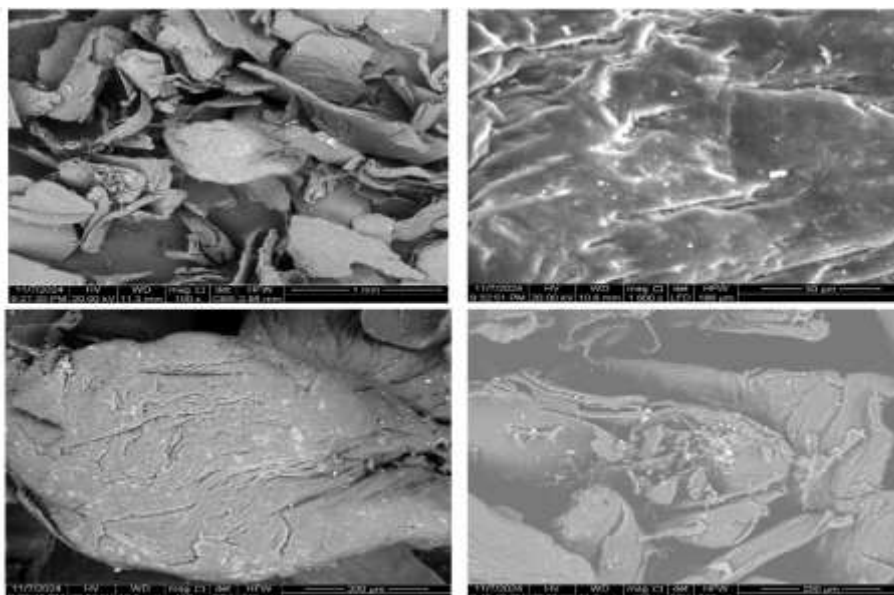


Figure 3 : Image MEB du chitosane extrait dans cette étude.

L'analyse du CS par EDS est montrée dans le spectre en figure 4, il présente un pic intense du carbone C, un faible pique correspondant aux atomes de l'azote N, et un pic relativement intense caractérise la présence des atomes de l'oxygène O. Le chitosane présente une composition élémentaire de 52,51 % de carbone, 2,07 % d'azote et 45,42 % d'oxygène. La présence de ces trois éléments confirme le succès de la synthèse ainsi que la désacétylation de la chitine en chitosane. Ces résultats sont en accord avec des études précédentes [6].

L'analyse MEB du charbon actif (AC), illustrée dans la figure 5, révèle une surface poreuse bien développée, caractérisée par des pores de tailles variées. Cette texture irrégulière témoigne d'un bon développement de la structure carbonée, résultat du processus d'activation chimique employé lors de la synthèse. Ces observations suggèrent que l'AC obtenu à partir des noyaux de dattes présente des propriétés texturales favorables à des applications d'adsorption.

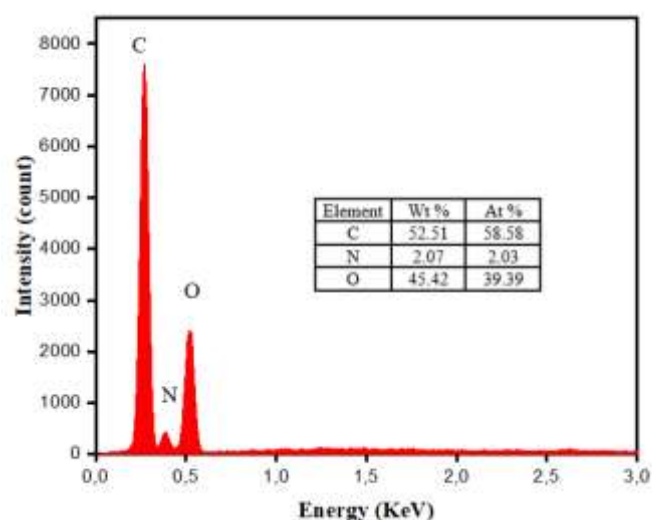


Fig. 4 : Analyse EDS du chitosane synthétisé.

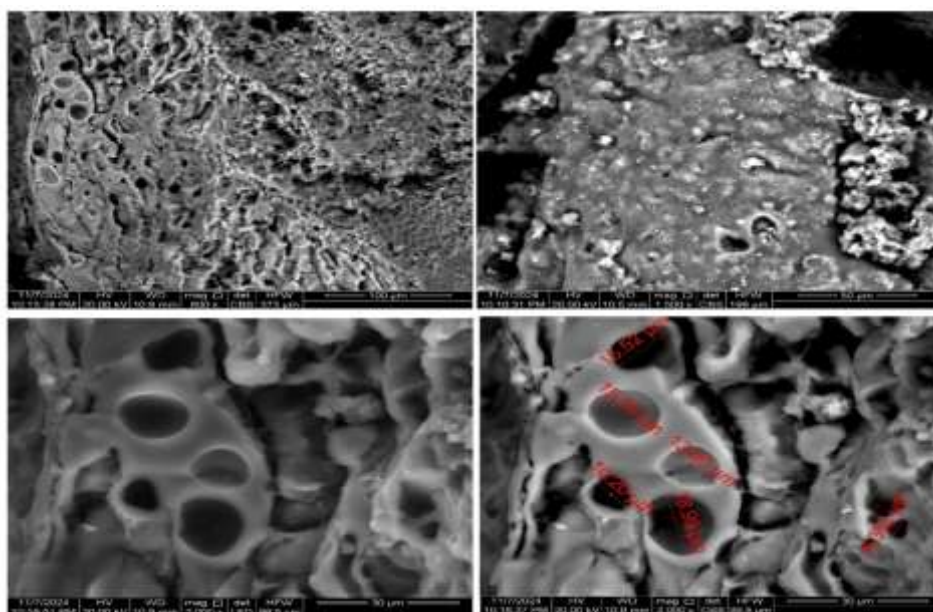


Fig. 5 : Micrographies MEB du AC à différentes magnifications.

L'analyse EDS du AC met en évidence la composition élémentaire du matériau (Figure III.6). Le spectre montre des pics dominants correspondant au carbone (C) et à l'oxygène (O), confirmant la nature carbonée du charbon actif et la présence de groupes oxygénés fonctionnels pouvant améliorer ses propriétés d'adsorption. La présence de soufre (S) avec un pic intense autour de 2,3 keV indique une activation réussie du AC par l'acide sulfurique, ce qui pourrait contribuer à la formation de groupes sulfonés favorisant l'adsorption. De plus, des traces de potassium (K) et de sodium (Na) sont détectées et issues de la matière première utilisée pour la synthèse de AC [15].

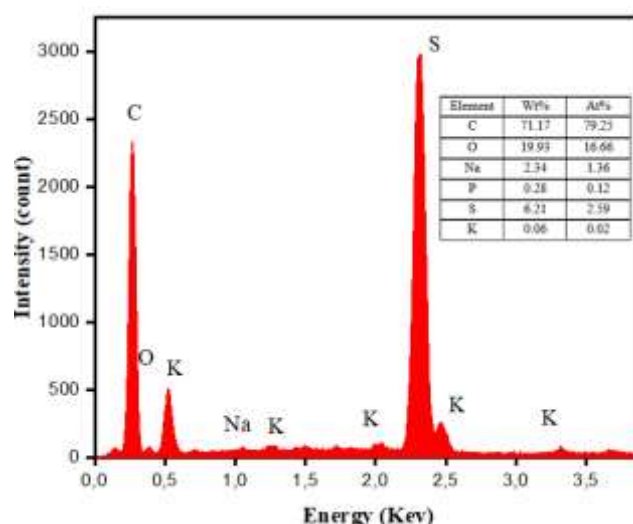


Fig. 6 : Spectre EDS du AC synthétisé.

L'analyse MEB du composite AC/ZnO (Figure 7) révèle une structure hétérogène avec une dispersion homogène des nanoparticules de ZnO sur la surface du charbon actif. La surface est de texture rugueuse avec une bonne distribution de particules de ZnO sur la surface du AC indiquant la réussite de la synthèse du composite AC/ZnO.

La Figure 8 montre le spectre EDS du composite AC/ZnO qui montre la présence de plusieurs éléments caractéristiques. Le carbone (C) et l'oxygène (O) sont majoritairement issus de la matrice du charbon actif. La présence de zinc (Zn) avec des pics intenses confirme l'incorporation efficace des nanoparticules de ZnO dans le matériau composite. On observe également des traces de potassium (K), de sodium (Na) et d'aluminium (Al), qui peuvent provenir du précurseur utilisé pour la synthèse du AC.

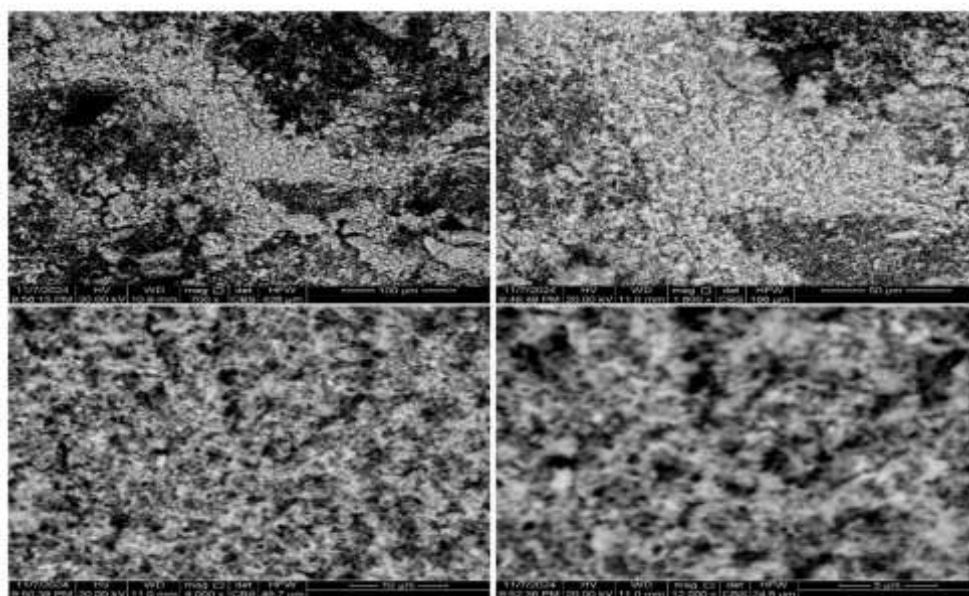


Fig. 7: Micrographies du composite AC/ZnO.

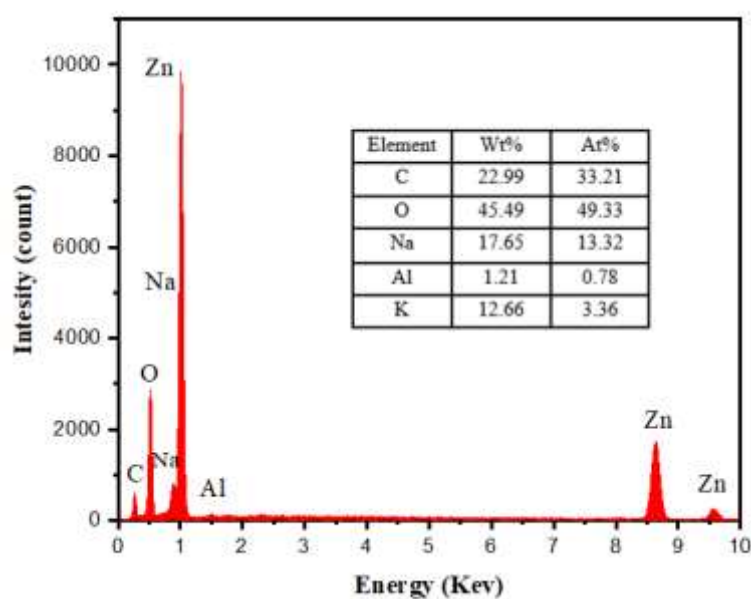


Fig. 8 : Spectre EDS du composite AC/ZnO.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure 9 illustrent la distribution des billes (a-b) ainsi que les propriétés de la surface avant (c-e) et après l'adsorption (d-f). La taille moyenne des billes varie entre 1,4 mm et 2 mm. Avant l'adsorption, les billes de CS-AC/ZnO présentaient une surface irrégulière et poreuse, offrant ainsi de multiples sites réactifs. En revanche, après l'adsorption, la surface est plus uniforme et présente moins de pores clairs, ce qui indique que les billes ont effectivement adsorbé les ions de cadmium.

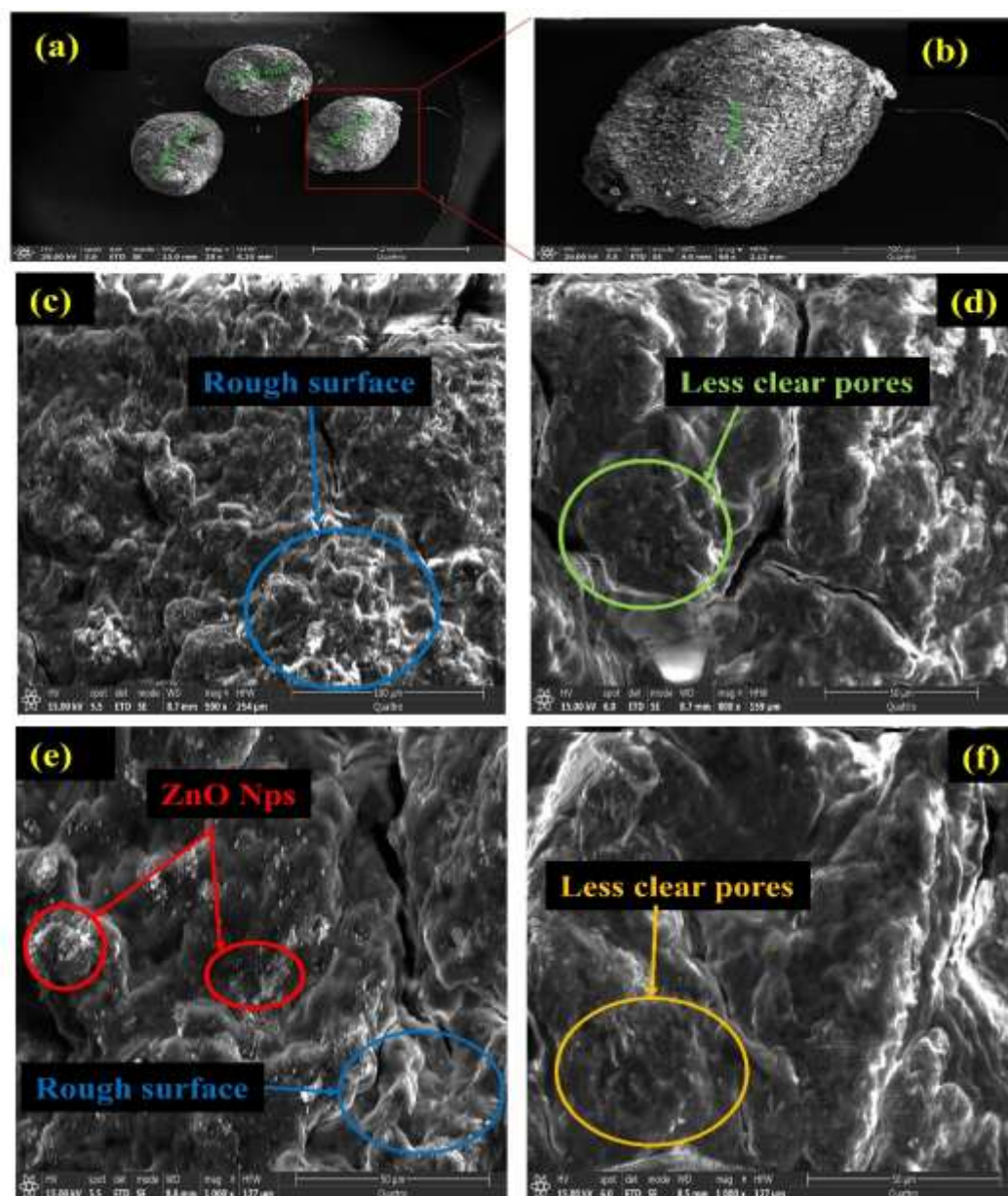


Fig. 9 : Analyse MEB des billes CS-AC/ZnO avec différents grossissements : (a-b) distribution des billes, (c-e) surface avant et (d-f) après l'adsorption de Cd^{2+} .

La répartition des éléments en surface et le spectre d'analyse élémentaire des billes de CS-AC/ZnO avant l'adsorption du Cd^{2+} sont illustrés dans la figure 10. Les billes étaient composées de 37,59 % d'oxygène, 41 % de carbone, 6,76 % d'azote et 14,65 % de zinc en termes de pourcentage pondéral. L'étude cartographique des billes a mis en évidence une répartition homogène des composants à la surface sphérique des billes synthétisées, avec une proportion de 48,95 % de carbone, 39,24 % d'oxygène, 8,06 % d'azote et 3,75 % de zinc. Cette répartition uniforme offre une surface efficace pour le contact avec le polluant lors du processus

d'adsorption. De plus, l'analyse confirme le succès et la cohérence de la combinaison de chitosane avec AC/ZnO [1].

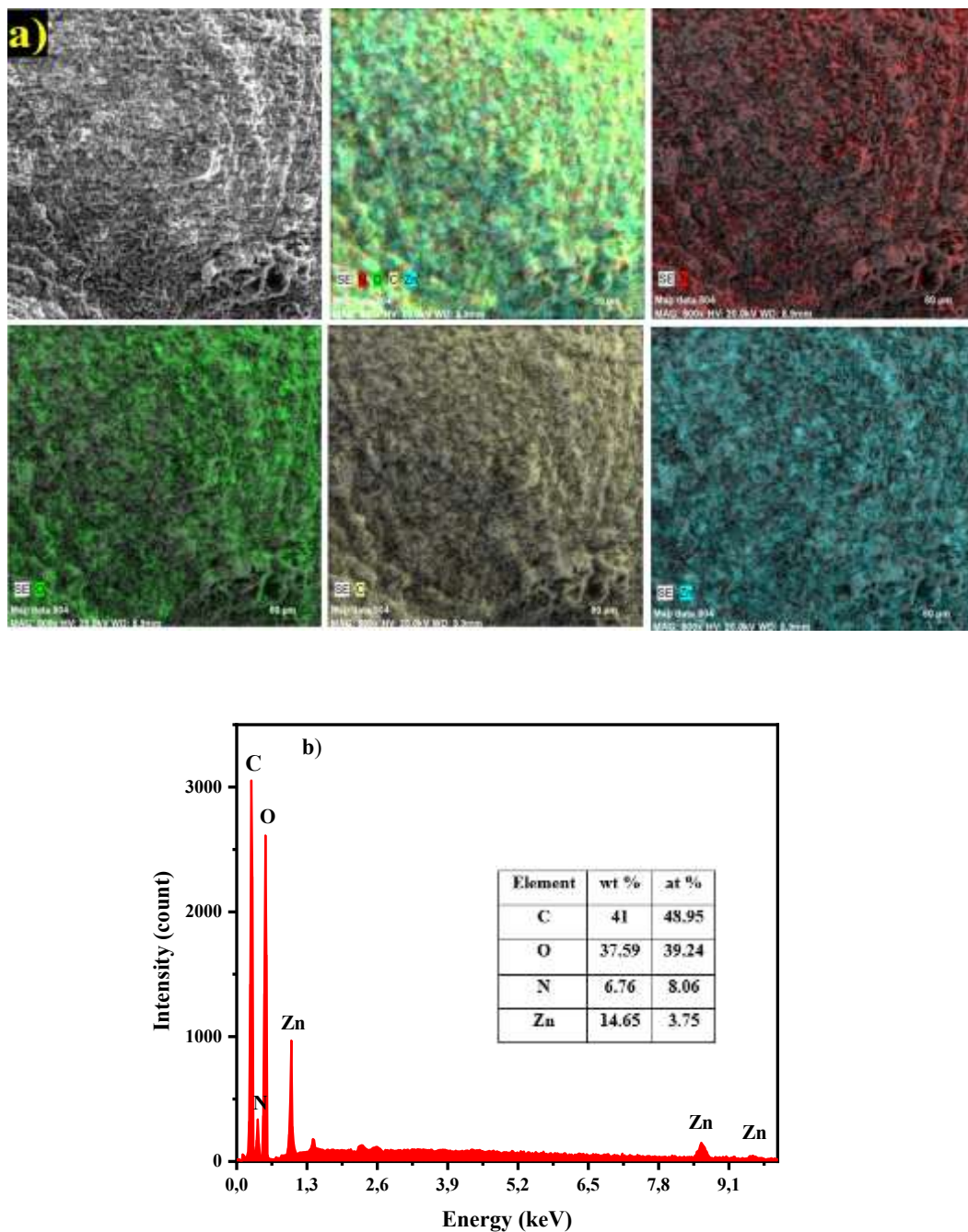


Fig. 10 : (a) Images de cartographie élémentaire et (b) spectre EDS de la surface des billes synthétisées avant l'adsorption des ions Cd^{2+} .

Cependant, la figure 11 montre la cartographie élémentaire et les spectres d'analyse des billes après l'adsorption des ions Cd^{2+} . Les résultats révèlent des pics distincts à environ 0,32, 3,14 et 3,3 keV, qui n'étaient pas présents dans le spectre avant l'adsorption. Ces pics sont attribués à la présence de Cd à la surface des billes. L'image de cartographie illustre la même

disposition spatiale des éléments à la surface des billes avant l'adsorption, ainsi que la nouvelle distribution du Cd à la surface du composite. Cela confirme l'adsorption réussie du Cd sur les billes composites.

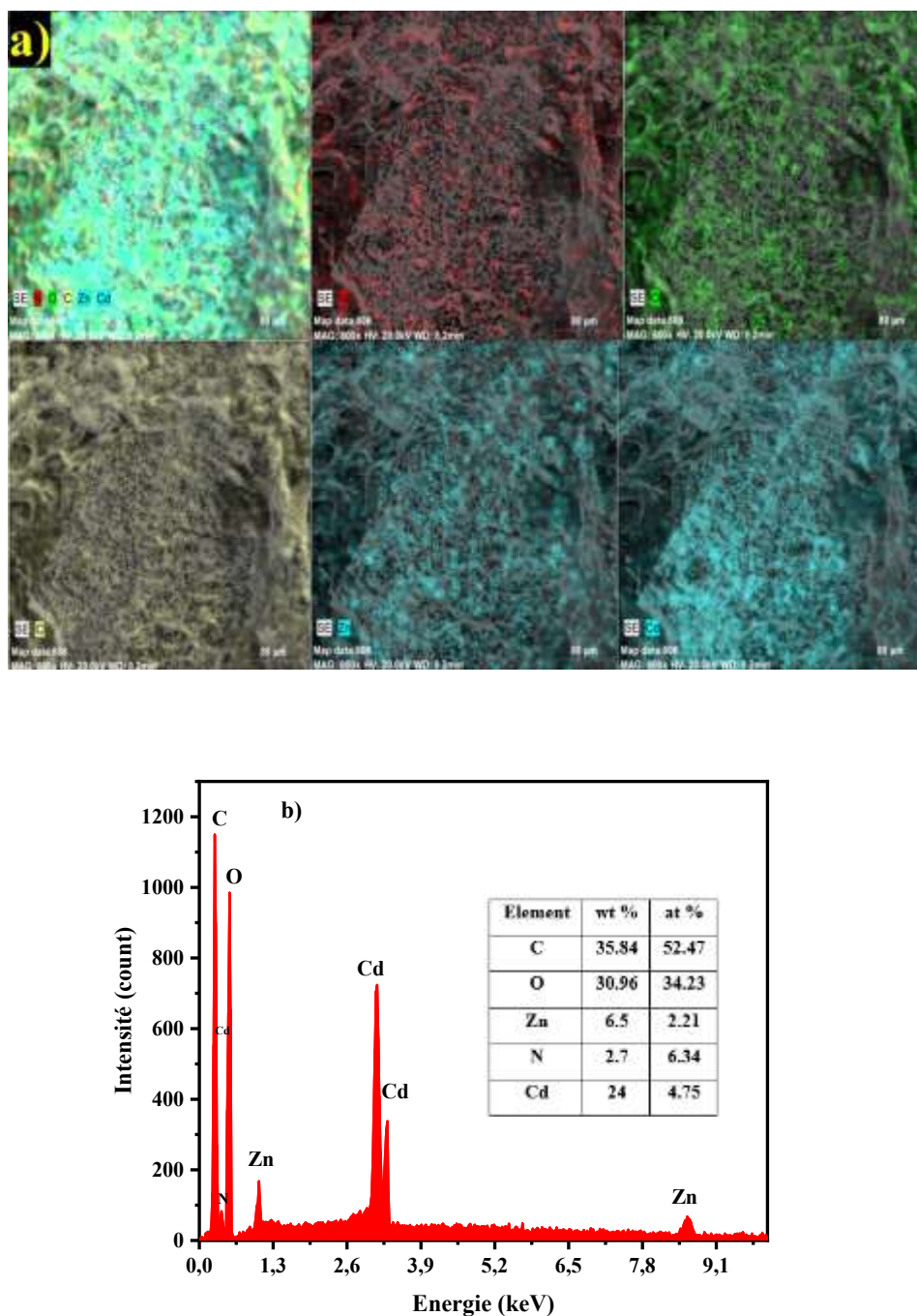


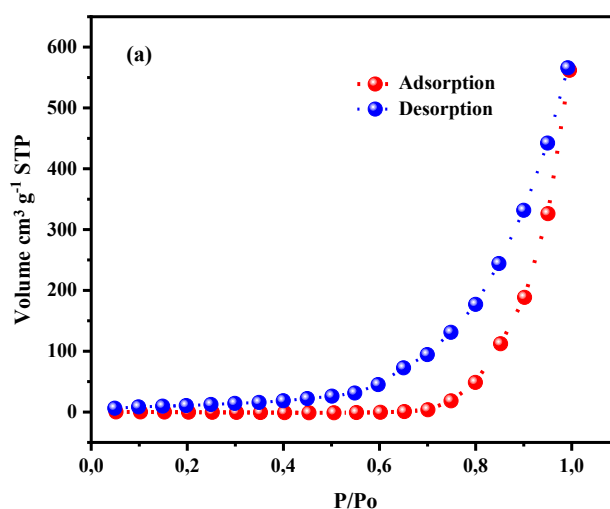
Fig. 11 : (a) Images de cartographie élémentaire et (b) spectre EDS de la surface des billes synthétisées après adsorption des ions Cd^{2+} .

II.4 Caractérisation par BET

La surface spécifique du nouveaux adsorbant est déterminé en appliquant le modèle de BET (Brunauer-Emmett-Teller) sur l'isotherme d'adsorption et de désorption du gaz d'azote N_2 sur 0,1 g des billes de CS-AC/ZnO à 77 K. l'analyse est effectué dans la plateforme technologique de l'école national polytechnique de Constantine (ENPC) en utilisant une QUANTACHROME AUTOSORB IQ3.

La figure 12 montre les résultats de l'analyse BET de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote des billes CS-AC/ZnO avec la distribution de la taille des pores. L'isotherme d'adsorption-désorption correspond au type V selon la classification IUPAC, qui se caractérise par une faible adsorption à de faibles pressions relatives ($p/p_0 < 0,4$) et une augmentation du N_2 adsorbé avec l'augmentation de la pression relative, la présence d'hystérésis étant due à la condensation capillaire lorsque les pores se remplissent de N_2 [16]. L'adsorption maximale d'azote gazeux s'est produite à une pression proche de la saturation, ce qui suggère une adsorption multicouche.

Le tableau 1 montre les résultats obtenus à partir de l'analyse BET des billes CS-AC/ZnO. Les nouvelles billes synthétisées (CS-AC/ZnO) ont une surface spécifique de $20,54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, et le modèle de BJH a révélé que les billes possèdent un rayon de pore de $6,2086 \text{ nm}$, et un volume de pore de $0,985 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Ces résultats indiquent la nature mésoporeuse du matériau CS-AC/ZnO.



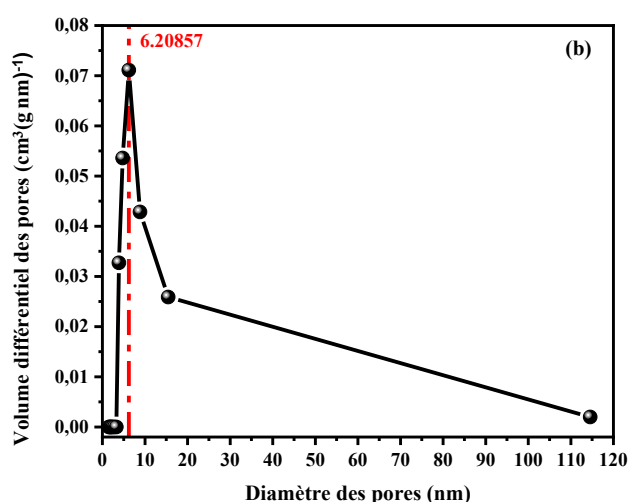


Fig. 12 : (a) Isotherme d'adsorption-désorption, (b) Variation de la taille des pores dans les billes synthétisées.

Tableau 1 : Les résultats obtenus à partir de l'analyse BET.

Adsorbant	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Volume des pores (cm ³ g ⁻¹)	Rayon des pores (nm)
CS-AC/ZnO	20,54	0,985	6,2086

II.5 Détermination du pH du point de charge nulle des billes de CS-AC/ZnO

La méthode de dérivé du pH a été utilisée pour déterminer le point de charge nulle (pHpzc) de l'adsorbant synthétisé [17]. Les valeurs initiales de pH d'une série de solutions de 25 ml contenant 0,01 M de NaCl ont été systématiquement ajustées entre 2 et 9. Ensuite, des solutions de HCl et NaOH à 0,1 M ont été ajoutées pour modifier le pH. Par la suite, 25 mg d'adsorbant ont été incorporés et la solution a été agitée pendant 24 heures. Après cette période, la solution a été filtrée et le pH final a été enregistré. Une approche graphique a été utilisée pour identifier le pHpzc des billes CS-AC/ZnO (Figure 13) en traçant pH_f et ΔpH (pH_f – pH_i) en fonction de pH_i, où pH_i représente le pH initial et pH_f le pH final. Le point d'intersection de la courbe ΔpH en fonction de pH_i avec l'axe des abscisses correspond au point isoélectrique (pHpzc) du matériau CS-AC/ZnO, qui a été déterminé à 6,86 [1].

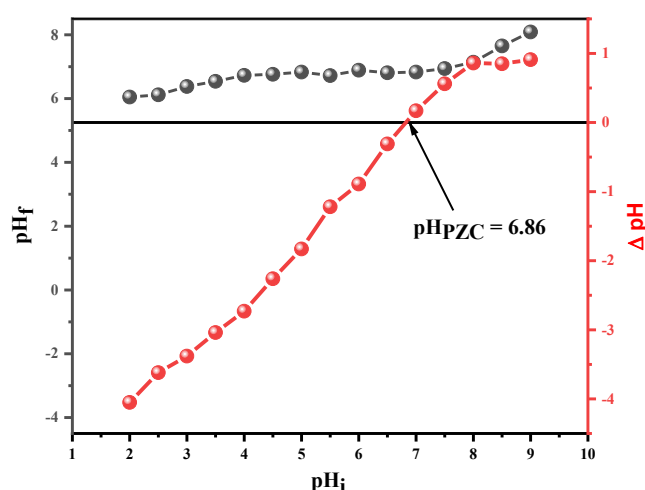


Fig. 13: Le pH de point de charge nulle (pHpzc) des billes composites de CS-AC/ZnO a été déterminé par la méthode de dérivée du pH

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés dans cette étude à travers leur caractérisation par différentes techniques.

Les différentes techniques FTIR, DRX, MEB et EDS ont confirmé la réussite de la synthèse du composite AC/ZnO ainsi que celle des billes de CS-AC/ZnO.

L'analyse infrarouge a démontré la réussite de l'extraction du chitosane à partir des carapaces de crevettes, avec un degré de désacétylation (DD%) calculé à 89 %.

L'analyse DRX a mis en évidence la présence des pics caractéristiques du ZnO dans le composite AC/ZnO ainsi que dans les billes de CS-AC/ZnO, confirmant ainsi la réussite de leur synthèse.

L'analyse MEB a révélé que les billes de CS-AC/ZnO présentent une surface rugueuse avec une porosité notable, suggérant que ces nouvelles billes synthétisées peuvent être utilisées pour la dépollution des eaux. L'analyse EDS a montré une bonne répartition des particules de ZnO à la surface des billes de CS-AC/ZnO, indiquant la réussite de leur synthèse. Après contact avec le cadmium, l'analyse a mis en évidence la présence d'ions Cd^{2+} à la surface des billes, prouvant ainsi leur capacité à dépolluer les eaux contaminées par ce métal lourd.

Les nouvelles billes composites présentent une surface spécifique de $20,54 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume des pores de $0,985 \text{ cm}^3/\text{g}$ et des micropores de rayon de $6,2 \text{ nm}$.

Références

1. Mohammed Rabeh Makhoulf, Malek Bendjaballah, Ikram Boukerche, Imane Kouadri, Sarra Hamidoud MEHB& HH (2024) Eco - friendly synthesis of biosorbent based in chitosan - activated carbon / zinc oxide nanoparticle beads for efficiency reduction of cadmium ions in wastewater. Biomass Convers Biorefinery. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05960-0>
2. Cervera MF, Heinämäki J, Räsänen M, et al (2004) Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. Carbohydr Polym 58:401–408. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.017>
3. Marei NH, El-Samie EA, Salah T, et al (2016) Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt. Int J Biol Macromol 82:871–877. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.024>
4. Daud Z, Nasir N, Awang H, et al (2018) Chitosan beads as an adsorbent for the removal of colour from natural rubber wastewater. Int J Integr Eng 10:93–98. <https://doi.org/10.30880/ijie.2018.10.09.017>
5. Ben Seghir B, Benhamza MH (2017) Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells. J Food Meas Charact 11:1137–1147. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9490-9>
6. Abdi S, Chelaghmia ML, Kihal R, et al (2023) Simultaneous determination of 4-aminophenol and paracetamol based on CS-Ni nanocomposite-modified screen-printed disposable electrodes. Monatshefte fur Chemie 154:563–575. <https://doi.org/10.1007/s00706-023-03062-7>
7. Kindness A, Marr IL (1997) Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan. Polym Bull 39,67-71 51:17–21. <https://doi.org/10.1366/0003702971938911>
8. Foo KY, Hameed BH (2011) Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. Chem Eng J 170:338–341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.068>
9. Amor I Ben, Hemmami H, Laouini SE, et al (2023) Biosynthesis MgO and ZnO nanoparticles using chitosan extracted from Pimelia Payraudi Latreille for antibacterial applications. World J Microbiol Biotechnol 39:1–12. <https://doi.org/10.1007/s11274-022-03464-5>
10. Alhan S, Nehra M, Dilbaghi N, et al (2019) Potential use of ZnO@activated carbon nanocomposites for the adsorptive removal of Cd²⁺ ions in aqueous solutions. Environ Res 173:411–418. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.061>
11. Çınar S, Kaynar ÜH, Aydemir T, et al (2017) An efficient removal of RB5 from aqueous solution by adsorption onto nano-ZnO/Chitosan composite beads. Int J Biol Macromol 96:459–465. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.021>
12. Mostafa MH, Elsayy MA, Darwish MSA, et al (2020) Microwave-Assisted preparation of Chitosan/ZnO nanocomposite and its application in dye removal. Mater Chem Phys 248:122914. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122914>
13. Ngamsurach P, Namwongsa N, Praipipat P (2022) Synthesis of powdered and beaded

- chitosan materials modified with ZnO for removing lead (II) ions. *Sci Rep* 12:1–19. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22182-4>
14. Danish M, Hashim R, Ibrahim MNM, Sulaiman O (2014) Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass. *Biomass and Bioenergy* 61:167–178. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.008>
 15. Naima B (2006) PRÉPARATION DE CHARBONS ACTIFS À PARTIR DE NOYAUX DE DATTES : CARACTÉRISATION ET APPLICATION À L'ADSORPTION EN MILIEU AQUEUX DE DEUX COLORANTS. (Mèmoir de Master, Université de l'USTHB)
 16. Mikšík F, Miyazaki T, Thu K (2020) Adsorption isotherm modelling of water on nano-tailored mesoporous silica based on distribution function. *Energies* 13:. <https://doi.org/10.3390/en13164247>
 17. Rashtbari Y, Afshin S, Hamzezadeh A, et al (2022) Green synthesis of zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon prepared from walnut peel extract for the removal of Eosin Y and Erythrosine B dyes from aqueous solution: experimental approaches, kinetics models, and thermodynamic studies. *Environ Sci Pollut Res* 29:5194–5206. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16006-7>

CHAPITRE IV
ADSORPTION DU Cd^{2+} SUR LES BILLES
DE CS, AC, ZnO, ET LE AC/ZnO

I. Introduction

Pour bien comprendre et déterminer la capacité du nouvel adsorbant CS-AC/ZnO à adsorber les ions de cadmium, il est important d'examiner la contribution individuelle de ses composants ainsi que leur synergie dans le processus d'adsorption.

Ce chapitre se focalise sur l'adsorption du cadmium sur des billes de chitosane (CS), du charbon actif synthétisé à partir des noyaux des dattes (AC), des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et le composite AC/ZnO. Dans cette perspective, divers paramètres influençant l'adsorption seront examinés, tels que la variation de pH, la masse de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale en cadmium. De plus, une analyse approfondie des isothermes et de la cinétique d'adsorption sera effectuée afin de bien comprendre les mécanismes d'interaction entre le cadmium et les surfaces examinées.

II. Effet des différents paramètres opératoires influençant l'adsorption des ions Cd^{2+} sur les différents adsorbants précurseurs étudiés

II.1 Effet de variation de pH

L'adsorption est influencée par plusieurs facteurs, tels que le pH. L'adsorbat ainsi que les sites actifs de l'adsorbant sont directement influencés par le pH. Le cadmium est présent sous forme d'ions Cd^{2+} lorsque le pH est inférieur à 8. À un pH supérieur à 8, les ions cadmium réagissent avec les ions hydroxyde (OH^-) pour former du $\text{Cd}(\text{OH})_2$, qui précipite et peut être séparé par filtration [1]. Par conséquent, l'adsorption ne se produit pas à ce niveau de pH. Le pH de la solution a été ajusté entre 3 et 7,22 pour étudier l'impact du pH sur les adsorbant précurseurs tout en empêchant la précipitation des sels métalliques en utilisant 0,15 g d'adsorbant avec 50 mg L^{-1} d'ions Cd^{2+} . Le système a été agité à 150 tr/min pendant 24 heures.

La Figure 1 présente la variation du taux d'élimination (R%) du cadmium par différents adsorbants précurseurs en fonction du pH de la solution variant entre 3 et 7.22.

En général, on observe une augmentation de l'adsorption des ions Cd^{2+} avec l'élévation du pH de la solution pour tous les adsorbants. Cependant, une augmentation rapide de 3 à 4 est observée pour le CS, l'AC, le ZnO, et de 3 à 5 pour le composite AC/ZnO. En outre, cette augmentation ralentit au-delà de ces niveaux jusqu'au pH neutre.

À un pH de 3, on observe généralement un faible taux d'élimination du cadmium (R%) pour tous les adsorbants, avec des valeurs qui sont en dessous de 20 %. Cette performance limitée est expliquée par la compétition entre les ions H^+ et les ions Cd^{2+} sur les sites actifs des

adsorbants, ainsi que par la protonation des groupes fonctionnels (comme les groupes amine du chitosane), ce qui diminue leur capacité à capté les ion Cd^{2+} . Lorsque le pH augmente, on observe une augmentation significative du taux de retrait, qui atteint un maximum à un pH de 6.86. À ce stade, il convient de noter que le chitosane (CS) présente le rendement le plus élevé, atteignant un taux d'élimination d'environ 70 %. Ensuite, on observe le charbon actif (AC) avec un taux de 50 %, le composite AC/ZnO avec environ 42 %, et enfin les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) avec un taux d'élimination de 35 %. Cette augmentation peut être expliquée par la déprotonation des groupes fonctionnels des adsorbants, qui deviennent plus disponibles pour interagir avec les ions Cd^{2+} . Les résultats obtenus sont en accord avec les recherches précédentes portant sur l'adsorption des ions Cd^{2+} [2, 3].

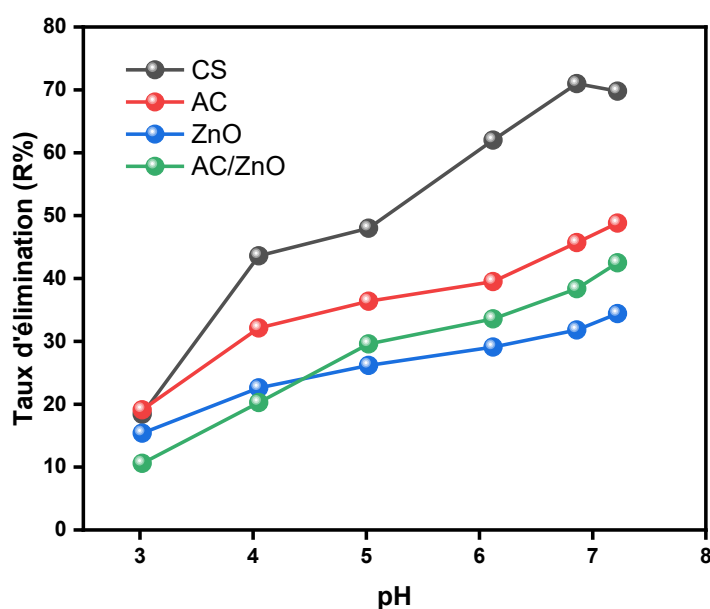


Fig. 1: Effet du pH de la solution sur l'adsorption des ions de Cd^{2+} par les différents adsorbants (CS, AC, ZnO, AC/ZnO).

II.2 Effet de la masse d'adsorbants

Cette étude vise à déterminer l'impact de différentes quantités d'adsorbants notamment : les billes de CS, AC, les nanoparticules de ZnO, le composite AC/ZnO sur l'efficacité de l'adsorption (R%) (Figure IV.2). A un pH de 6.86 et à $25 \pm 2^\circ\text{C}$, une masse de 0,05 à 0,2 g d'adsorbant a été mélangée à 25 ml de solution de Cd^{2+} (50 mg L^{-1}) et agitée à 150 tr/min pendant 24 h. La figure 2 montre une augmentation générale du retrait du cadmium avec l'augmentation de la masse pour tous les adsorbants étudiés.

Pour le chitosane, nous remarquons que l'efficacité d'élimination est augmentée de 60.4 % à 69 % lorsque la masse des billes est augmentée de 0.05 g à 0.15 g. Cette augmentation est due à l'augmentation des sites actifs existants pour l'interaction entre le chitosane et les ions de cadmium ($-\text{NH}_2$ et $-\text{OH}$). Au-delà de la masse de 0.15 g, le taux d'élimination atteint un plateau et l'amélioration devient marginale, probablement en raison de la l'insaturation des sites d'adsorption. Ces résultats sont en accord avec des résultats trouvés dans la littérature explorant l'adsorption du cadmium sur le chitosane [4, 5].

Une augmentation significative de 28 % à 47 % a été constatée pour le charbon actif (AC) lorsqu'on est passé d'une masse de 0.05 g à 0.1 g. Cette augmentation de la masse entraîne une disponibilité accrue de sites actifs vacants pour réagir avec les ions Cd^{2+} , ce qui se traduit par une augmentation significative du taux d'élimination. Au-delà de la valeur de 0.1 g, l'augmentation du taux d'adsorption a montré une tendance à ralentir, avec une augmentation minime. Ces résultats concordent avec des études identifiées dans la littérature. [6, 7].

On observe une augmentation de l'efficacité de l'élimination des ions Cd^{2+} de 25% à 32% lorsqu'on augmente la masse de ZnO de 0,05 g à 0,1 g. Au-delà de cette valeur, on observe une diminution négligeable de 0,15 g, puis cette diminution devient plus importante à 0,2 g, ce qui correspond à 21%. Cette diminution est probablement attribuable à l'agglomération des particules de ZnO, qui se produit lorsque la masse devient excessive, réduisant ainsi la surface effective. Ces résultats sont comparable à d'autre recherche examinant l'adsorption du Cd^{2+} sur les nanoparticule d'oxyde de Zinc [8, 9].

En ce qui concerne le composite AC/ZnO, on observe une augmentation du taux d'élimination des ions Cd^{2+} proportionnellement à l'augmentation de la masse du composite. Cette progression est attribuable à l'augmentation des sites actifs captant les ions Cd^{2+} . Il est à noter qu'aucun plateau n'est observé dans l'intervalle de masse examiné en raison de la disponibilité des sites actifs vacants capables de capturer plus d'ions Cd^{2+} (l'équilibre n'a pas encore été atteint). Ces résultats concorde avec des résultats trouvés dans la littérature [10].

Le chitosane (CS) a démontré être l'adsorbant le plus efficace, avec un taux d'élimination d'environ 69 %. Cette haute efficacité peut être expliquée par la densité significative de groupes fonctionnels, en particulier les groupes amine ($-\text{NH}_2$), qui favorisent la chélation des ions Cd^{2+} . Le charbon actif (AC) a démontré une performance significative, atteignant un taux d'élimination d'environ 51 %, ce qui suggère vraisemblablement une surface spécifique élevée et la présence de groupes fonctionnels oxygénés dans sa structure. En contraste, les particules

nanométriques d'oxyde de zinc (ZnO) ont montré une chute notable, d'environ 31 %, en raison d'une moindre affinité chimique avec le cadmium et d'une surface spécifique plus restreinte. Le matériau composite AC/ZnO, qui fusionne les caractéristiques des deux matériaux, a montré un retrait intermédiaire d'environ 40 %, ce qui suggère une interaction synergique entre les sites de surface du charbon actif et les propriétés chimiques du ZnO. Cependant, malgré cela, son efficacité demeure inférieure à celle des matériaux CS et AC.

La masse de 0,15 g a été déterminée comme étant la masse optimale à utiliser pour tous les adsorbants dans le cadre de cette étude.

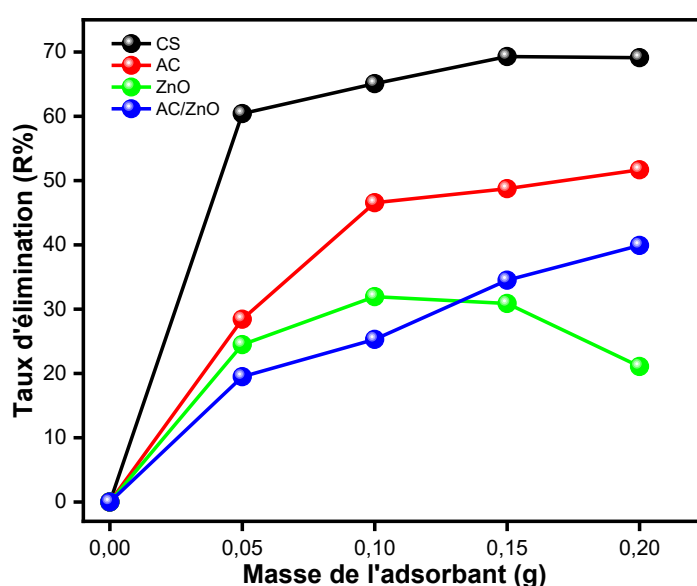


Fig. 2 : Effet de la masse pour les différents adsorbants précurseurs notamment le CS, AC, ZnO et le AC/ZnO sur le taux d'élimination des ions de Cd^{2+} .

II.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions Cd^{2+}

L'influence du temps sur le processus d'adsorption des ions Cd^{2+} par différents adsorbants tels que les billes de CS, le charbon actif dérivé des noyaux de dattes AC, les nanoparticules de ZnO et le composite AC/ZnO a été étudiée sur une période s'étendant de 0 à 260 minutes. La quantité d'adsorbant utilisée est de 0,15 g, avec une concentration en Cd^{2+} de 50 mg/l, à une température ambiante et un pH de 6,86. Les résultats sont présentés graphiquement dans la figure 3, illustrant l'évolution du taux d'élimination du cadmium en fonction du temps.

La courbe du CS montre une adsorption rapide au cours des 40 premières minutes, due à l'abondance de sites actifs vacants prêts à capter les ions Cd^{2+} . Par la suite, l'adsorption devient

plus lente en raison de la saturation progressive des sites actifs, jusqu'à atteindre un état d'équilibre à 140 minutes, marqué par un plateau correspondant à un taux d'élimination de 69 %, indiquant la saturation de la majorité des sites actifs.

L'effet du temps sur l'adsorption des ions de Cd^{2+} par l'AC montre une adsorption rapide au cours des 60 premières minutes, due à la disponibilité élevée des sites actifs en surface. Au-delà de cette période, un plateau apparaît immédiatement, indiquant l'atteinte rapide de l'équilibre avec un taux d'élimination de 46 %.

L'effet du temps sur l'adsorption du Cd^{2+} par les nanoparticules de ZnO montre une adsorption rapide au cours des 60 premières minutes, attribuée à la disponibilité des sites actifs en surface permettant l'interactions entre les ions Cd^{2+} et le ZnO. Au-delà de cette période, un plateau apparaît immédiatement, indiquant l'atteinte rapide de l'équilibre avec un taux d'élimination de 30 %.

Concernant l'influence du temps sur le processus d'adsorption du Cd^{2+} par le matériau composite AC/ZnO montre une tendance comparable à celle observée pour l'AC et le ZnO, se manifestant par une augmentation initiale rapide de l'adsorption suivie par l'atteinte rapide d'un plateau. Cependant, la vitesse d'adsorption sur le matériau composite est supérieure à celle observée pour chacun de ses composants individuels, conduisant à l'atteinte de l'équilibre en seulement 30 min avec un taux d'élimination de 35 %. Cette augmentation de la vitesse d'adsorption peut être expliquée par une synergie entre le AC et les nanoparticules de ZnO, ce qui permet une meilleure accessibilité des sites actifs et favorise une interaction plus efficace avec les ions Cd^{2+} .

Ces résultats seront exploités ultérieurement pour réaliser l'étude cinétique de chaque adsorbant, afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des ions Cd^{2+} sur ces matériaux.

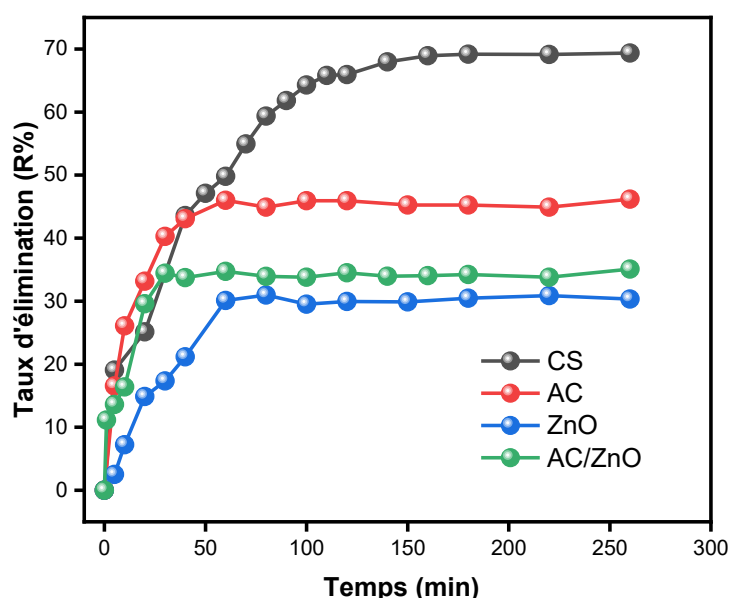


Fig. 3: Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions Cd^{2+} par les adsorbant précurseur CS, AC, ZnO, AC/ZnO.

II.4 Effet de la concentration initiale du Cd^{2+}

L'effet de la concentration initiale du polluant est un facteur primordial dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons examiné l'effet de la concentration initiale en Cd^{2+} sur son adsorption par les billes de CS, AC, ZnO et AC/ZnO. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4, qui illustre la capacité d'adsorption (q) ainsi que le taux d'élimination ($R\%$) en fonction de la concentration initiale en Cd^{2+} .

L'étude a été réalisée en faisant varier la concentration initiale en cadmium de 30 à 338 mg/L, avec une masse fixe de 0,15 g pour chaque adsorbant étudié. Le temps de contact a été fixé à 140 minutes afin de garantir que tous les adsorbants atteignent l'équilibre. Les expériences ont été menées à température ambiante et à un pH de 6,86.

La figure 4.a montre que le taux d'élimination ($R\%$) diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale en ions Cd^{2+} pour tous les adsorbants étudiés. Cette diminution s'explique par la saturation progressive des sites actifs, réduisant ainsi la disponibilité des sites d'adsorption et, par conséquent, le taux d'élimination. En revanche, la figure 4.b indique que la capacité d'adsorption (q) augmente avec l'élévation de la concentration initiale en Cd^{2+} . Cette tendance peut être attribuée à la présence de sites actifs inaccessibles à faibles concentrations [11], qui deviennent progressivement occupés à des concentrations plus élevées. De plus, l'augmentation de la concentration initiale accroît le gradient de concentration

entre la solution et la surface de l'adsorbant, favorisant ainsi la diffusion des ions Cd^{2+} vers les sites d'adsorption disponibles. Ces résultats sont en accord avec les travaux existants dans la littérature [12–14].

Les billes de chitosane (CS) montrent la meilleure performance avec une capacité d'adsorption de $q=8.93$ mg/g. Elles sont suivies par l'AC avec 7.73 mg/g, le composite AC/ZnO avec 6.98 mg/g et enfin les nanoparticules de ZnO qui présentent une capacité de 6.1 mg/g.

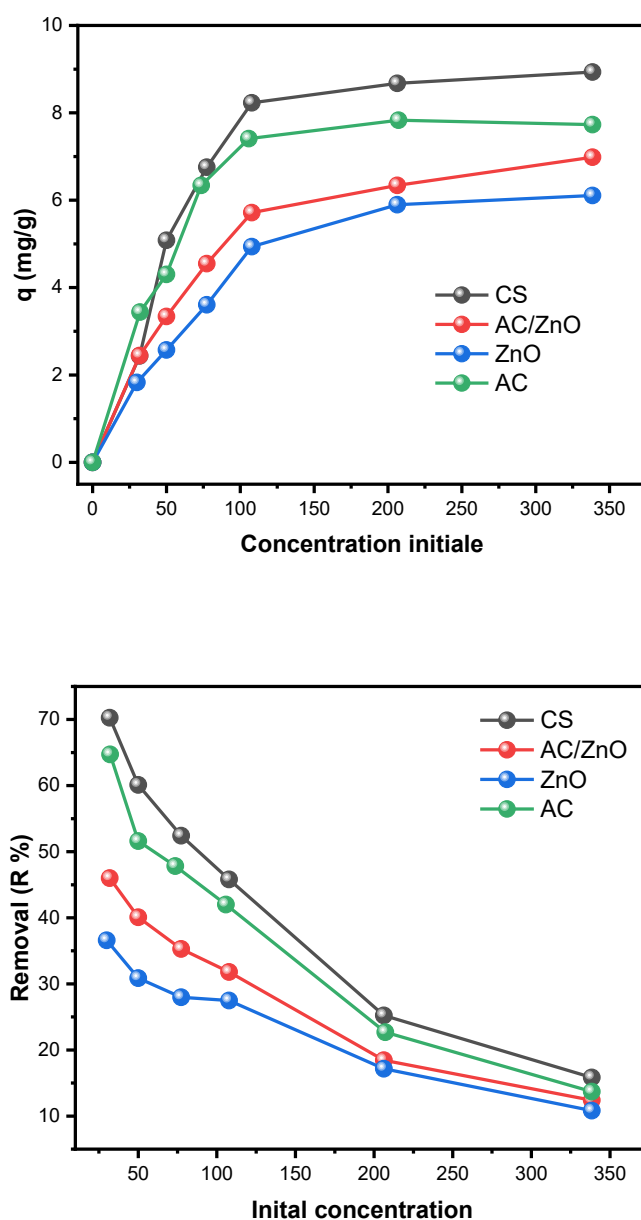


Fig. 4: Effet de la concentration initiale de Cd^{2+} en fonction de la capacité d'adsorption (a), et du taux d'élimination (b).

III. Etude cinétique de l'adsorption de Cd^{2+} sur les adsorbants précurseurs

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des ions Cd^{2+} par les adsorbants étudiés préalablement, une analyse cinétique a été réalisée en utilisant les modèles cinétiques de premier ordre, de second ordre, ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire, appliqués aux données expérimentales recueillies au cours de l'étude de l'effet du temps. La figure 5 présente l'application des modèles non linéaire du premier ordre et du second ordre, tandis que la figure 6 présente l'application du modèle de la diffusion intraparticulaire.

D'après la figure.5, la régression non linéaire des deux modèles, basée sur les résultats expérimentaux, ne permet pas de déterminer graphiquement le modèle le plus approprié, car les deux modèles présentent une bonne régression. Pour identifier le modèle adéquat, il est essentiel de comparer les paramètres obtenus pour chaque modèle. Les données relatives à chaque modèle sont exposées dans le tableau 1.

Pour tous les adsorbants, les modèles du pseudo-premier ordre (PFO) et du pseudo-second ordre (PSO) présentent des coefficients de corrélation élevés ($R^2 > 0,93$), bien que le modèle du pseudo-premier ordre offre un meilleur ajustement, en particulier pour l'AC et le ZnO, où le R^2 atteint respectivement 0,99 et 0,992. De plus, la capacité d'adsorption prédite par ce modèle est très proche de la valeur expérimentale, contrairement au modèle du pseudo-second ordre, qui a tendance à surestimer la capacité d'adsorption, notamment pour le CS et le ZnO. Ainsi, le modèle du pseudo-premier ordre apparaît comme le plus approprié pour décrire l'adsorption du Cd^{2+} sur ces adsorbants, suggérant un mécanisme dominé par des interactions physiques (physisorption), où la diffusion en surface est un facteur dominant [15]. Toutefois, la contribution de la chimisorption ne peut être totalement exclue, notamment pour l'AC, où l'ajustement au modèle du pseudo-second ordre est également significatif ($R^2 = 0,986$). Ces résultats sont conformes à plusieurs études antérieures [16, 17].

D'après la figure 5 représentant le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris, l'adsorption des ions Cd^{2+} suit deux étapes distinctes, première étape souvent représentée par une pente élevée sur le graphique de q_t vs de $t^{1/2}$. Cette phase est attribuée à la diffusion externe des ions Cd^{2+} à travers la couche limite. Elle peut également inclure une diffusion rapide dans les macropores, qui sont facilement accessibles avec une résistance au transfert négligeable. La deuxième étape est caractérisée par une pente plus douce, correspondant à la diffusion des ions Cd^{2+} à l'intérieur des mésopores et micropores pour atteindre les sites actifs de l'adsorbant [11].

Pour tous les adsorbants, la première étape est bien décrite par le modèle de diffusion intraparticulaire, avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 > 0.924$), suggérant un bon ajustement aux données expérimentales. De plus, la constante de diffusion K_1 relativement élevée indique une diffusion de surface rapide et efficace, confirmant l'hypothèse d'une adsorption initialement dominée par des interactions physiques, en accord avec le modèle du pseudo-premier ordre (PFO).

Concernant la seconde étape, le CS présente un ajustement relativement bon ($R^2 = 0,935$) et une constante de diffusion k_2 inférieure mais comparable à K_1 , ce qui indique que cette étape est bien associée à la diffusion intraparticulaire. L'ordonnée à l'origine C étant différente de 0, cela montre que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante et que d'autres facteurs, comme l'épaisseur de la couche limite et la porosité de l'adsorbant, influencent la cinétique d'adsorption.

Concernant les autres adsorbants, les faibles valeurs de R^2 pour la seconde étape suggèrent une adéquation insuffisante du modèle de diffusion intraparticulaire. De plus, K_2 est nettement inférieur à k_1 , voire proche de 0, et la valeur de C est presque égale à q_e , ce qui se traduit graphiquement par une droite quasi horizontale. Cela suggère que cette étape correspond à l'équilibre, où la majorité des sites actifs sont saturés et l'adsorption est pratiquement terminée.

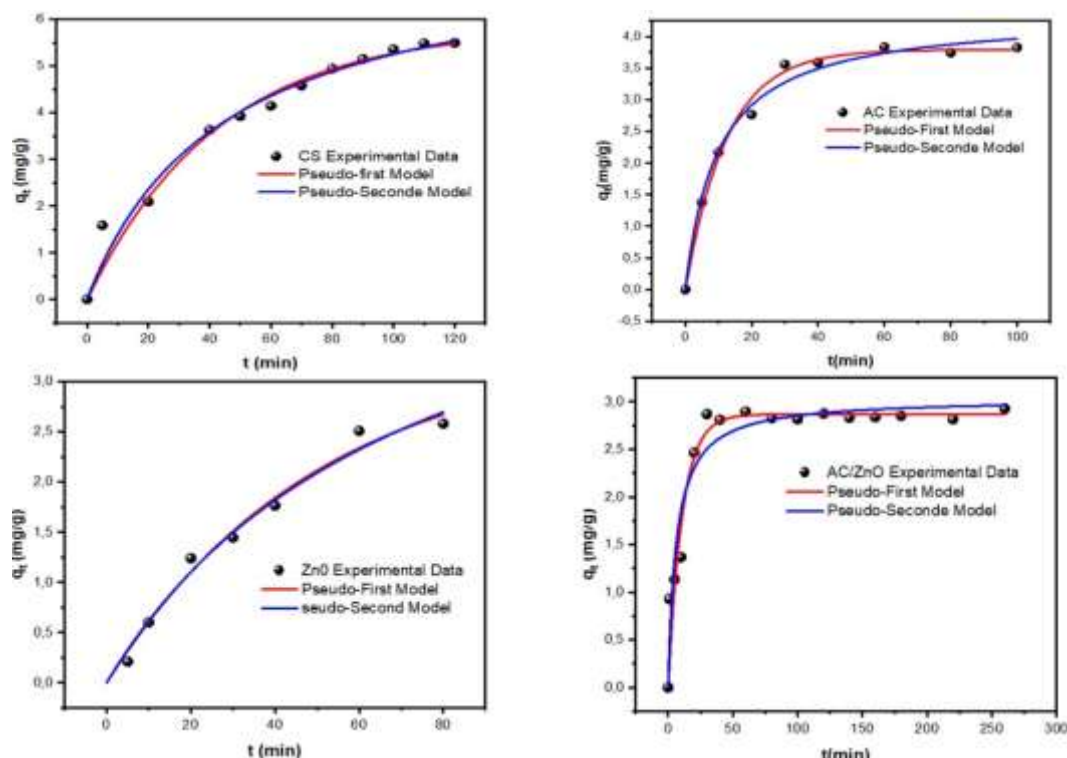


Fig. 4: Etude cinétique en appliquant le modèle non-linéaire du premier et du second ordre.

Tableau 1 : Les paramètres obtenues lors de l'application des modèles cinétiques sur l'adsorption des ions de Cd^{2+} par les différents adsorbants étudiés.

Adsorbant	q _e (exp) (mg g ⁻¹)	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre		Diffusion intraparticulaire			
CS	5,35	q _e (model) (mg g ⁻¹)	5,83	q _e (model) (mg g ⁻¹)	7,58	Première étape		Seconde étape	
		K ₁ (min ⁻¹)	0,023	K ₂ (min ⁻¹)	0,003	K ₁ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,506	K ₂ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,357
		R ²	0,973	R ²	0,96	C ₁	0,257	C ₂	1,696
		R ²	0,973	R ²	0,96	R ²	0,951	R ²	0,935
AC	3,83	q _e (model) (mg g ⁻¹)	3,79	q _e (model) (mg g ⁻¹)	4,35	K ₁ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,642	K ₂ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,052
		K ₁ (min ⁻¹)	0,08	K ₂ (min ⁻¹)	0,023	C ₁	0,005	C ₂	3,31
		R ²	0,99	R ²	0,986	R ²	0,985	R ²	0,543
ZnO	2,58	q _e (model) (mg g ⁻¹)	3,34	q _e (model) (mg g ⁻¹)	5,2	K ₁ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,378	K ₂ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,005
		K ₁ (min ⁻¹)	0,02	K ₂ (min ⁻¹)	0,002	C ₁	0,588	C ₂	2,513
		R ²	0,992	R ²	0,98	R ²	0,985	R ²	0,315
AC/ZnO	2,89	q _e (model) (mg g ⁻¹)	2,86	q _e (model) (mg g ⁻¹)	3,03	K ₁ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,484	K ₂ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,002
		K ₁ (min ⁻¹)	0,091	K ₂ (min ⁻¹)	0,051	C ₁	0,125	C ₂	2,829
		R ²	0,95	R ²	0,936	R ²	0,924	R ²	0,03

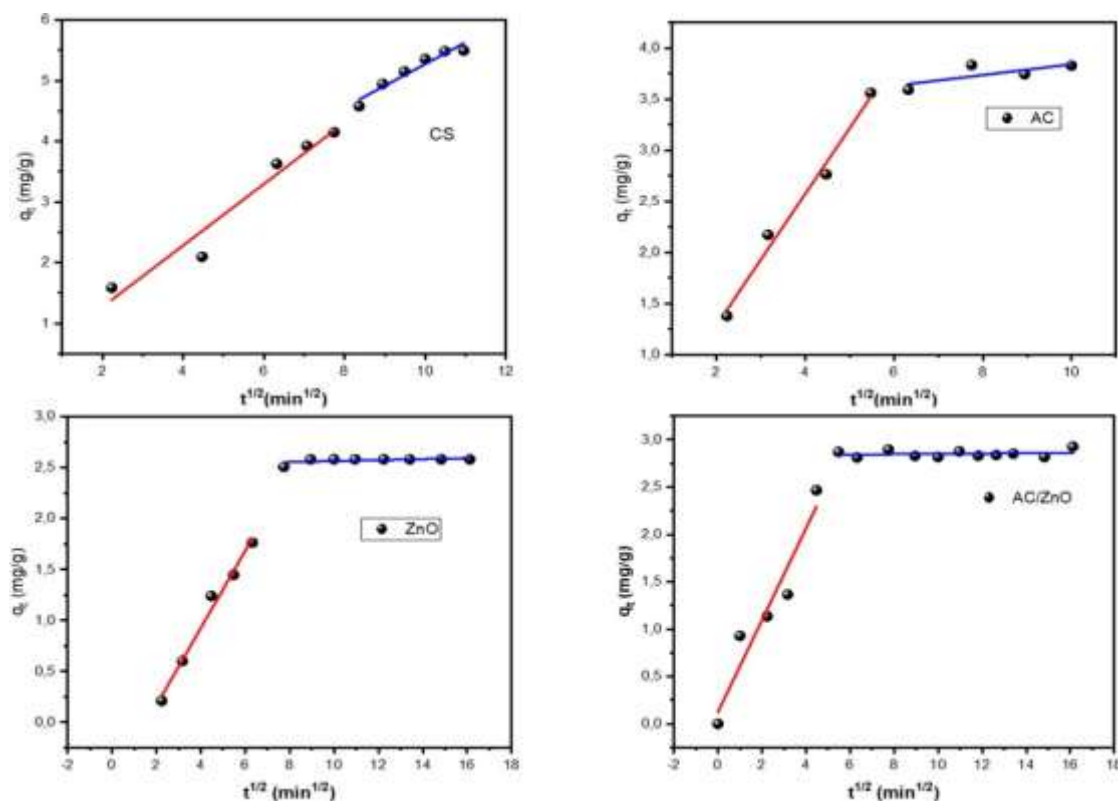


Fig. 5: Application du modèle de la diffusion intraparticulaire.

IV. Application des modèles des isothermes d'adsorption

Afin de mieux assimiler le phénomène d'adsorption des ions Cd^{2+} sur les divers adsorbants examinés, une analyse des isothermes d'adsorption a été réalisée à des concentrations de Cd^{2+} allant de 30 à 300 mg/L, à pH neutre et à température ambiante. Cette étude fournit des informations pertinentes telles que le type d'adsorption impliqué (physisorption ou chimisorption), l'homogénéité des sites de la surface de l'adsorbant, le type d'empilement en monocouche ou multicouche, etc.

Les résultats de l'analyse de l'impact de la concentration initiale sont exploités afin de représenter graphiquement la courbe isotherme (C_e vs q_e) pour les divers adsorbants (Figure IV.6). Chaque adsorbant présente une concavité à de faibles concentrations, conformément aux isothermes de type L (de Langmuir), qui postulent que l'interaction entre les molécules d'adsorbat est négligeable [18]. Les valeurs des capacités d'adsorption maximale à l'équilibre (q_{exp}) ont été mesurées à 8.93 mg/g pour le CS, 7.83 mg/g pour l'AC, 6.108 mg/g pour le ZnO et 6.983 mg/g pour le composite AC/ZnO. Ces résultats démontrent que le CS présente la plus grande capacité d'adsorption, suivi par l'AC, puis l'AC/ZnO, tandis que le ZnO affiche la capacité la plus faible.

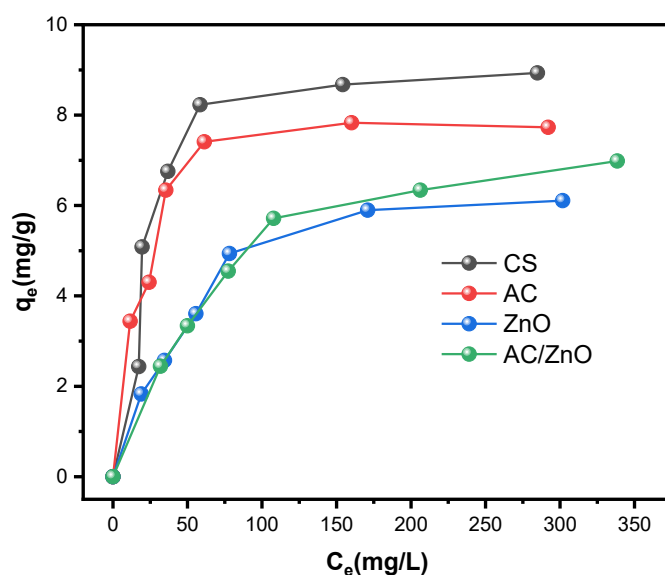


Fig. 6: Isothermes d'adsorption des ion Cd^{2+} sur les différents adsorbants précurseurs étudiés.

Divers modèles isothermes ont été élaborés afin de décrire le processus d'adsorption. Parmi ces modèles : le modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson et Dubinin-Radushkevich ont été appliqué pour modéliser l'adsorption des ions Cd^{2+} sur les adsorbants examinés. La mise en correspondance de ces modèles avec les données expérimentales est représentée graphiquement dans la figure 7. Selon cette illustration, on peut observer que tous les modèles appliqués démontrent une bonne concordance avec les données expérimentales. Les constantes d'adsorption obtenues pour chaque modèle sont consignées dans le tableau 2. Le coefficient de corrélation R^2 et le paramètre statistique χ^2 réduit (χ^2) ont été employés comme critères pour déterminer le modèle isotherme le plus adapté pour chaque adsorbant.

D'après le tableau.2, pour le CS, les modèles de Dubinin-Radushkevich, Langmuir et Redlich-Peterson présentent des coefficients de corrélation R^2 élevés, indiquant un bon ajustement aux données expérimentales. Toutefois, le modèle de Redlich-Peterson se distingue par la plus faible valeur de χ^2 , suggérant qu'il décrit le mieux l'adsorption du Cd^{2+} sur le CS du point de vue statistique. Bien que le modèle de Langmuir montre une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, sa capacité d'adsorption maximale estimée ($q_m = 10,22 \text{ mg/g}$) est surestimée par rapport à la valeur expérimentale ($q_{e(\text{exp})} = 8,93 \text{ mg/g}$). En revanche, le modèle de Dubinin-Radushkevich prédit une capacité d'adsorption ($q_m = 8,875 \text{ mg/g}$) très proche de la valeur expérimentale, ce qui favorise son adoption pour décrire le processus d'adsorption.

D'après ces résultats, on peut conclure que l'adsorption des ions Cd^{2+} sur le CS est principalement décrite par le Dubinin-Radushkevich. L'énergie d'adsorption ($E=0,039$ kJ/mol) étant strictement inférieure à 8 kJ/mol, cela suggère une adsorption de nature physique (physisorption) [19]. De plus, l'adéquation des modèles de Langmuir et Redlich-Peterson indiquent que l'adsorption s'effectue sur une surface majoritairement homogène, avec une légère hétérogénéité et se déroule en monocouche [19, 20].

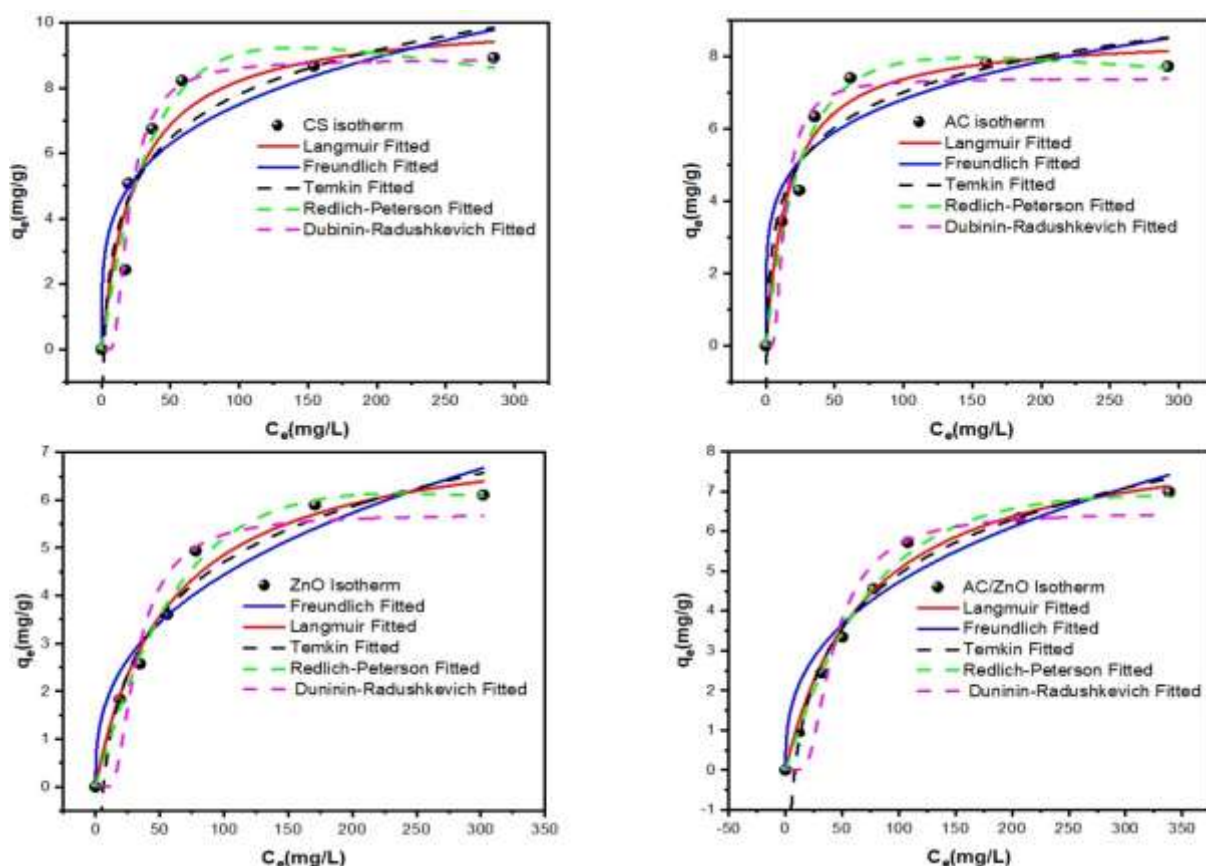


Fig. 7 : Régression non-linéaire des différents modèles d'isothermes sur les différents adsorbants précurseurs.

Pour les adsorbants AC, ZnO et AC/ZnO, les isothermes de Redlich-Peterson et de Langmuir présentent les meilleurs ajustements, en basent sur leurs coefficients de corrélation R^2 élevés et leurs faibles valeurs de χ^2 . Cela suggère que l'adsorption des ions Cd^{2+} sur ces matériaux se déroule principalement sur une surface majoritairement homogène, avec une légère hétérogénéité [20], et suit un mécanisme d'adsorption en monocouche [19]. Le modèle de Temkin présente également des valeurs de R^2 et de χ^2 significatives pour ces

Tableau 2: Les paramètres d'adsorption obtenus par l'application de chaque modèle.

Modele	CS	AC	ZnO	AC/ZnO
q_{exp}	8,93	7,83	6,108	6,983
Langmuir				
q_m (mg g^{-1})	10,22	8,622	7,585	8,631
K_L (L mg^{-1})	0,041	0,059	0,017	0,014
R_L	0,327	0,253	0,540	0,588
reduced χ^2	1,04	0,29	0,106	0,079
R^2	0,926	0,971	0,982	0,988
Freundlich				
K_f (mg. g^{-1}) (L mg^{-1}) ^{1/n}	2,332	2,638	0,811	0,859
n	3,942	4,85	2,710	2,703
reduced χ^2	2,032	0,884	0,371	0,307
R^2	0,855	0,912	0,939	0,957
Temkin				
K_T (L g^{-1})	0,544	1,436	0,161	0,1214
b_T (kJ mol^{-1})	1,953	1,412	1,691	1,970
reduced χ^2	1,564	0,646	0,170	0,129
R^2	0,888	0,935	0,972	0,982
Redlich–Peterson				
K_{RP} (L g^{-1})	0,26	0,327	0,09	0,089
a_{RP} (mg L^{-1})	0,004	0,129	0,001	0,002
n_{RP}	1,330	1,195	1,378	1,286
reduced χ^2	0,824	0,198	0,050	0,045
R^2	0,953	0,984	0,993	0,994
Dubinin- Radushkevich				
q_m (mg g^{-1})	8,875	7,392	5,715	6,493
K ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)	313,059	148,266	807,671	1380,924
E (kJ mol^{-1})	0,039	0,058	0,025	0,019
reduced χ^2	3,118	0,679	0,490	0,280
R^2	0,972	0,932	0,919	0,961

adsorbants, indiquant qu'il peut être adopté pour décrire le processus d'adsorption. Ce modèle suggère que l'énergie d'adsorption diminue progressivement au fur et à mesure que la surface de l'adsorbant se remplit [21], ce qui peut être attribué aux interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, l'énergie libre (E) calculée à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich est inférieure à 8 kJ mol^{-1} pour tous ces adsorbants, confirmant que l'adsorption des ions Cd^{2+} est de type

physisorption [19]. Ce mécanisme implique des interactions de faible intensité, telles que les forces de Van der Waals, plutôt qu'une liaison chimique forte avec la surface des adsorbants.

D'après les capacités d'adsorption maximales (q_{max}) des ions Cd^{2+} déterminées par l'isotherme de Langmuir, les adsorbants étudiés peuvent être classés dans l'ordre suivant : CS (10.22 mg/g) > AC (8.62 mg/g) > AC/ZnO (8.63 mg/g) > ZnO (7.58 mg/g).

V. Conclusion

Les adsorbants précurseurs utilisés dans la synthèse du nouvel adsorbant (CS-AC/ZnO) ont été étudiés individuellement pour l'adsorption des ions Cd^{2+} . Les paramètres optimaux pour ces adsorbants sont : un pH de 6,86, une masse d'adsorbant de 0,15 g, un temps de contact de 140 min pour le CS, 60 min pour l'AC et le ZnO, et 30 min pour l'AC/ZnO. Ces adsorbants sont plus efficaces lorsque la concentration en polluant est plus faible.

L'étude isotherme montre que l'adsorption des ions Cd^{2+} sur ces adsorbants précurseurs s'effectue en monocouche et est de type physisorption. L'étude cinétique a révélé que le modèle du pseudo-premier ordre décrit adéquatement les données d'adsorption.

Ces adsorbants peuvent être classés en fonction de leur performance comme suit : CS > AC > AC/ZnO > ZnO.

Références

1. Babakhani A, Sartaj M (2022) Synthesis, characterization, and performance evaluation of ion-imprinted crosslinked chitosan (with sodium tripolyphosphate) for cadmium biosorption. *J Environ Chem Eng* 10:107147. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107147>
2. Pal P, Pal A (2017) Surfactant-modified chitosan beads for cadmium ion adsorption. *Int J Biol Macromol* 104:1548–1555. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.042>
3. Lan Z, Lin Y, Yang C (2022) Lanthanum-iron incorporated chitosan beads for adsorption of phosphate and cadmium from aqueous solutions. *Chem Eng J* 448:137519. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137519>
4. Arvand M, Pakseresht MA (2013) Cadmium adsorption on modified chitosan-coated bentonite: Batch experimental studies. *J Chem Technol Biotechnol* 88:572–578. <https://doi.org/10.1002/jctb.3863>
5. Babakhani A, Sartaj M (2020) Removal of Cadmium (II) from aqueous solution using tripolyphosphate cross-linked chitosan. *J Environ Chem Eng* 8:103842. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103842>
6. Chaouch N, Ouahrani MR, Chaouch S, Gherraf N (2013) Adsorption of cadmium (II) from aqueous solutions by activated carbon produced from Algerian dates stones of *Phoenix dactylifera* by H_3PO_4 activation. *Desalin Water Treat* 51:2087–2092. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.734558>
7. Al-Onazi WA, Ali MHH, Al-Garni T (2021) Using Pomegranate Peel and Date Pit Activated Carbon for the Removal of Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution. *J Chem* 2021:.. <https://doi.org/10.1155/2021/5514118>
8. Mahdavi S, Jalali M, Afkhami A (2012) Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe_3O_4 , ZnO, and CuO nanoparticles. *J Nanoparticle Res* 14:0–18. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0846-0>
9. Al-Mur BA (2023) Green Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticle Synthesis Using Mangrove Leaf Extract from *Avicenna marina*: Properties and Application for the Removal of Toxic Metal Ions (Cd^{2+} and Pb^{2+}). *Water (Switzerland)* 15:.. <https://doi.org/10.3390/w15030455>
10. Alhan S, Nehra M, Dilbaghi N, et al (2019) Potential use of ZnO@activated carbon nanocomposites for the adsorptive removal of Cd^{2+} ions in aqueous solutions. *Environ Res* 173:411–418. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.061>
11. KHELIFI O (2018) Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration
12. Liu D, Dong C, Zhong J, et al (2020) Facile preparation of chitosan modified magnetic kaolin by one-pot coprecipitation method for efficient removal of methyl orange. *Carbohydr Polym* 245:116572. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116572>
13. Chen Y, Wang J (2012) Removal of radionuclide Sr^{2+} ions from aqueous solution using synthesized magnetic chitosan beads. *Nucl Eng Des* 242:445–451. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.10.059>

14. Yazdani M (Roza), Bhatnagar A, Vahala R (2017) Synthesis, characterization and exploitation of nano-TiO₂/feldspar-embedded chitosan beads towards UV-assisted adsorptive abatement of aqueous arsenic (As). *Chem Eng J* 316:370–382. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.121>
15. Ngah WSW, Fatinathan S (2008) Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chem Eng J* 143:62–72. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.006>
16. de Souza JF, da Silva EC, Biajoli AFP, et al (2023) Alginate/Phosphine-Functionalized Chitosan Beads Towards the Removal of Harmful Metal Ions from Aqueous Medium. *J Polym Environ* 31:249–263. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02599-8>
17. Pawar RR, Lalmunsiam, Kim M, et al (2018) Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads. *Appl Clay Sci* 162:339–350. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.014>
18. DAHERB Zohra YM (2012) Etude De L'Adsorption Des Composes Phenoliques Des Margines D'Olive Sur Une Argile Locale. Mémoire Univ MOULOUDMAMMERI TIZI OUZOU 48
19. Wang J, Guo X (2020) Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* 258:127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
20. Lakhdhar I, Belosinschi D, Mangin P, Chabot B (2016) Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* 4:3159–3169. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.026>
21. Ghaedi M, Nasab AG, Khodadoust S, et al (2015) Characterization of zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as cheap and efficient adsorbent for removal of methylene blue. *J Ind Eng Chem* 21:986–993. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.006>

CHAPITRE V
ADSORPTION DU Cd^{2+} SUR LE NOUVEL
ADSORBANT CS-AC/ ZnO

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du nouveau bio-adsorbant synthétisé à partir des adsorbants précurseurs analysés dans le chapitre précédent. Les billes CS-AC/ZnO ont été utilisées pour l'adsorption des ions Cd^{2+} en solution aqueuse en mode batch. Pour ce faire, la composition de chaque constituant de l'adsorbant a d'abord été optimisée en déterminant la proportion idéale de AC/ZnO par rapport à la quantité de CS. Cette formulation optimale a ensuite servi à la synthèse des billes CS-AC/ZnO, utilisées pour étudier l'adsorption de Cd^{2+} sur ce nouvel adsorbant.

Pour évaluer l'efficacité de ce nouvel adsorbant, nous avons étudié les paramètres influençant l'adsorption, notamment le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en Cd^{2+} et la température. Afin de simuler ses performances dans des conditions environnementales réelles, des co-ions tels que Na^+ , K^+ et Mg^{2+} , à différentes concentrations, ont été ajoutés à la solution de Cd^{2+} pour analyser le comportement des billes CS-AC/ZnO dans ces conditions. Une étude de régénération a également été menée pour évaluer la réutilisabilité de l'adsorbant.

Par ailleurs, des analyses isothermes, thermodynamiques et cinétiques ont été réalisées pour élucider le mécanisme d'adsorption des ions Cd^{2+} sur ces billes. Enfin, une étude comparative a été effectuée entre ce nouvel adsorbant CS-AC/ZnO, ses précurseurs (CS, AC, ZnO, AC/ZnO) et d'autres adsorbants issus de la littérature.

II. Optimisation de la composition des billes de CS-AC/ZnO

Le rapport masse de AC/ZnO sur la masse de CS a été optimisé pour maximiser l'efficacité de l'adsorption des ions de Cd^{2+} . Plusieurs adsorbants à base de billes de CS-AC/ZnO ont été synthétisés en faisant varier le rapport (AC/ZnO) sur CS de 0 à 2. La quantité d'ions de Cd^{2+} adsorbés par les billes de CS-AC/ZnO était supérieure à celle des billes de chitosane (figure V.1). L'ajout d'AC/ZnO au CS de 0,1 à 0,5 était positivement corrélé avec l'augmentation de l'efficacité d'adsorption, principalement associée à la présence des fonction -COOH et de Zn-O dans le composite l'AC/ZnO [1]. Cependant, l'efficacité de l'adsorption diminue lorsque le rapport AC/ZnO ajouté passe de 0,6 à 2. Cette diminution est attribuée à une moindre disponibilité des fonctions -NH₂ et -OH dans la chaîne polymère du CS, qui sont responsables de l'adsorption des ions Cd^{2+} . Lorsque le rapport est supérieur à 0,5, la dispersion de l'AC/ZnO dans la solution d'hydrogel de chitosane est complexe en raison de l'aggrégation de l'AC/ZnO dans la solution d'hydrogel. Un rapport de 0,5 a été sélectionné pour réaliser l'adsorption future du cadmium sur les billes de CS-AC/ZnO.

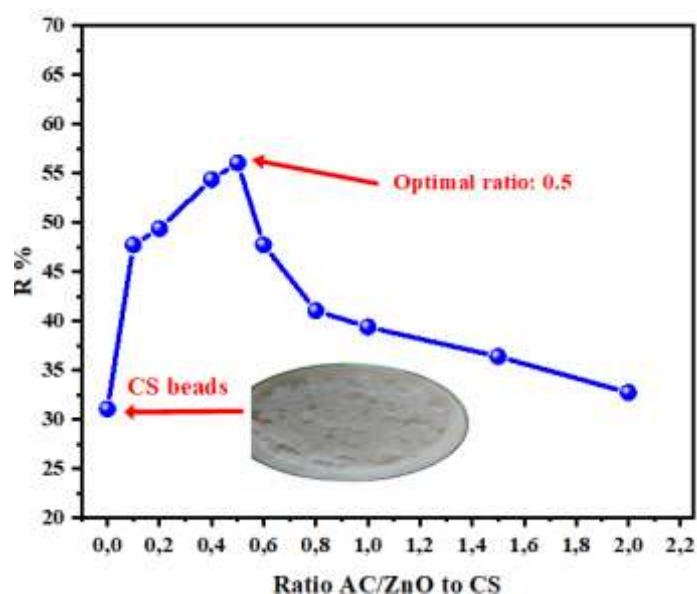


Fig. 1: Effet de la variation du rapport (AC/ZnO) :CS dans la synthèse de billes composites de CS-AC/ZnO.

III. Effet des différents paramètres opératoires influençant l'adsorption des ions Cd^{2+} sur le nouvel adsorbant CS-AC/ZnO

III.1 Effet de la variation de la masse de l'adsorbant

Cette étude vise à évaluer l'impact de différentes quantités de billes CS-AC/ZnO sur l'efficacité d'adsorption (R %), comme illustré dans la Figure V.2. À un pH de 7 et une température de 25 ± 2 °C, des doses de 0,05 à 0,2 g d'adsorbant ont été mélangées à 25 mL d'une solution de Cd^{2+} (50 mg L^{-1}), puis agitées à 150 tr/min pendant 24 h. L'efficacité d'adsorption est passée de 53,29 % pour 0,05 g d'adsorbant à 80,46 % pour 0,15 g. Cette augmentation est attribuée à la présence de groupes fonctionnels $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ et de ZnO, qui accroissent les sites de fixation des ions Cd^{2+} sur les billes CS-AC/ZnO [2]. Au-dessus de 0,15 g, l'efficacité n'a pas progressé, car l'augmentation des sites actifs réduit la concentration d'adsorbat disponible autour des pores, conduisant à un équilibre. Sur la base de ces résultats, une dose de 0,15 g a été retenue pour étudier d'autres paramètres influençant l'adsorption. Les résultats obtenus dans cette étude serviront à analyser la cinétique d'adsorption.

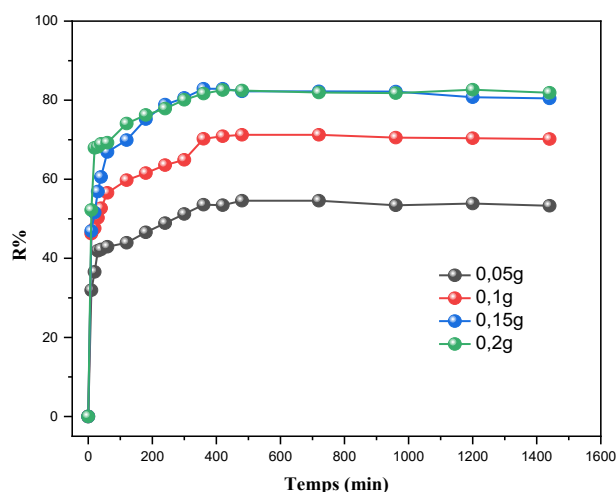


Fig. 2: Effet de la variation de la dose d'adsorbant (0,05-0,2 g) sur le taux d'élimination des ions de Cd^{2+} .

III.2 Effet du pH de la solution

L'efficacité de l'adsorption a augmenté de 56.36 % à 82.48 % lorsque le pH variait entre 3.02 et 6.86, comme le montre la figure 3, ce qui peut être attribué à la diminution des ions H^+ . La compétition entre les ions H^+ et Cd^{2+} entraîne une protonation moindre de la surface, ce qui favorise l'adsorption des ions Cd^{2+} . Cependant, lorsque le pH est supérieur à la valeur neutre (6.86), l'efficacité de l'adsorption diminue à nouveau en raison du rétrécissement des chaînes de polymères, résultant de la déprotonation des groupes aminés du chitosane [3]. Le pH approprié pour l'adsorption des ions Cd^{2+} sur CS-AC/ZnO a été déterminé comme étant de 6,86. Les résultats sont conformes aux études antérieures sur l'adsorption des ions Cd^{2+} [4–6].

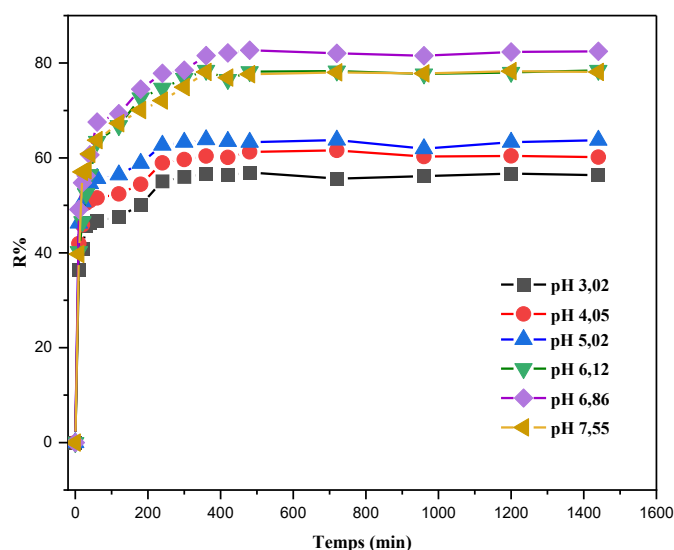


Fig. 3 : Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination des ions de Cd^{2+} .

III.3 Effet de la concentration des ions de Cd^{2+}

La Figure 4 met en évidence l'effet de la concentration des ions Cd^{2+} sur l'efficacité d'adsorption (R %). L'expérience a été réalisée avec 0,15 g de billes CS-AC/ZnO, agitées à une vitesse de 150 tr/min à 25 ± 2 °C, sur une durée de 0 à 1440 min. L'adsorption se déroule en trois étapes selon les concentrations initiales de Cd^{2+} . Dans la première phase (0-120 min), l'efficacité augmente rapidement, passant de 0 à 69,9 % pour 50 mg L⁻¹ et atteint 83,83 % pour 30 mg L⁻¹, grâce à la disponibilité initiale de sites actifs libres. Alors que dans la deuxième phase (120-360 min), le taux d'adsorption ralentit, les sites actifs étant progressivement occupés par les ions adsorbés, réduisant ainsi les sites disponibles. Après 360 min, l'efficacité reste constante, signe d'un équilibre atteint. Ces résultats révèlent une meilleure performance des billes CS-AC/ZnO à faible concentration des ions Cd^{2+} : à 30 mg L⁻¹, elles éliminent 89,5 % des ions, contre plus de 50 % à 50-100 mg L⁻¹, et seulement 35 % à 200-300 mg L⁻¹. La capacité d'adsorption maximale observée dans ces conditions est de 11,91 mg g⁻¹.

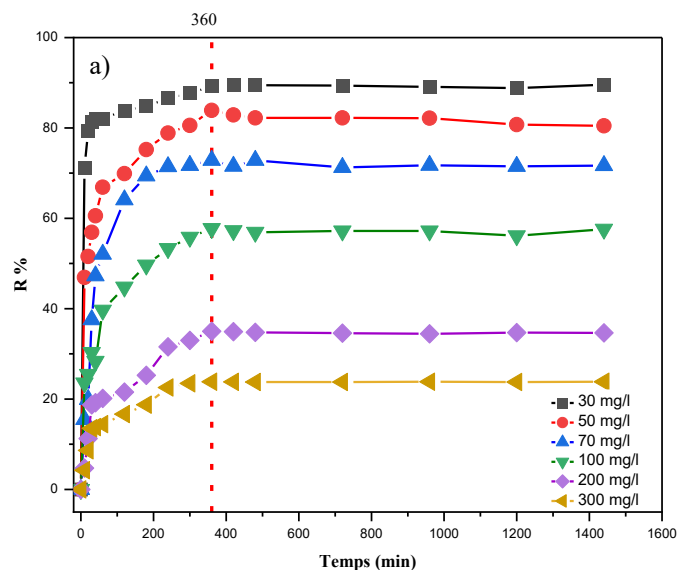


Fig. 4 : Effet de la concentration initial des ions de Cd^{2+} en fonction du taux d'élimination ($R\%$).

III.4 Effet de la température

En ajustant la température de 298 à 333 K pour différentes concentrations d'ions Cd^{2+} (30 à 300 mg L⁻¹), l'effet de la température sur l'adsorption de ces ions par les billes CS-AC/ZnO a été étudié. Une masse d'adsorbant de 0,15 g a été utilisée et agitée à 150 tr/min pendant 24 h. La capacité d'adsorption augmente avec la température, ce qui suggère un mécanisme endothermique (Figure 5). Cette augmentation de la température accroît la diffusion des ions Cd^{2+} à travers la couche limite extérieure et facilite leur mobilité et leur pénétration dans les micropores. Ainsi, les interactions entre les ions Cd^{2+} et les sites actifs deviennent plus efficaces, entraînant une meilleure élimination de ces ions [7, 8].

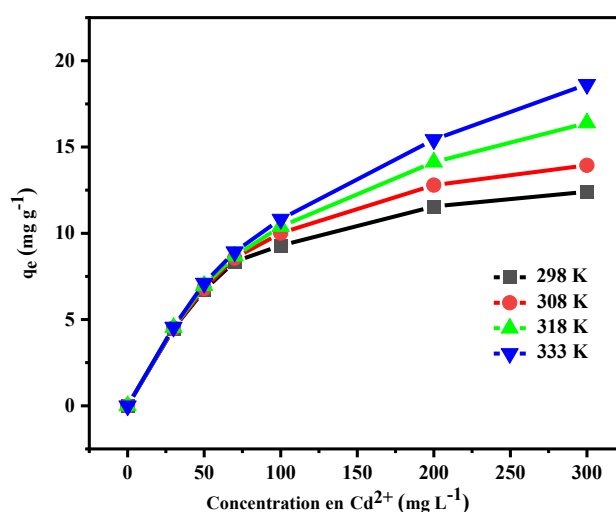


Fig. 5 : Effet de la température sur l'adsorption des ions Cd^{2+} sur les billes CS-AC/ZnO.

III.5 Impact des ions interférents

Afin de simuler le processus d'adsorption dans des conditions réelles, où le polluant cible coexiste avec d'autres ions dans la solution, des cations supplémentaires tels que Na^+ , K^+ et Mg^{2+} sont introduits dans le système d'adsorption. Chaque cation est fourni individuellement à différents dosages de 0,01, 0,1 et 1 mol L^{-1} . L'ion Cd^{2+} a été maintenu à 50 mg L^{-1} , et le volume de la solution était de 25 ml, avec 0,15 g d'adsorbant. Les sels métalliques utilisés dans l'expérience contenaient le même type d'anion (Cl^-).

La figure V.6 montre que l'existence de ces ions diminue la capacité d'adsorption en entrant en compétition avec les ions Cd^{2+} . A des concentrations plus faibles de 0,01 mol L^{-1} , les ions K^+ et Na^+ inhibent légèrement l'adsorption du polluant, alors que les ions Mg^{2+} provoquent une inhibition plus importante. Lorsque les concentrations d'ions interférents augmentent jusqu'à 0,1 mol L^{-1} , une diminution significative de la capacité d'adsorption est observée avec les ions Na^+ et K^+ . Cependant, une diminution mineure a été observée avec les ions Mg^{2+} . Une légère diminution de la capacité d'adsorption a été observée pour chaque interférent lorsque la concentration a été augmentée à 1 mol L^{-1} . Cela suggère que même à des concentrations élevées de ces interférents, CS-AC/ZnO présente une bonne sélectivité pour l'absorption des ions Cd^{2+} . Ces ions peuvent être classés en fonction de leur effet inhibiteur comme suit : $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

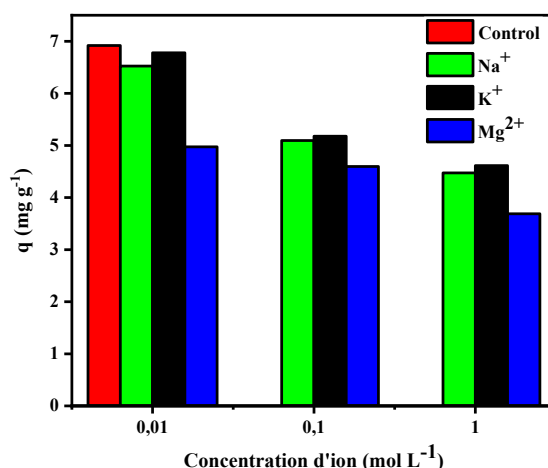


Fig. 6 : L'impact des ions interférents K^+ , Na^+ et Mg^{2+} sur l'adsorption du Cd^{2+} par les billes CS-AC/ZnO.

IV. Etude de la cinétique d'adsorption du Cd^{2+} sur les billes CS-AC/ZnO

Les résultats de l'étude précédente analysant l'influence du dosage de l'adsorbant ont été utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption et déterminant la phase limitante pendant l'adsorption. Les mêmes modèles cinétiques utilisés dans le chapitre précédent sont utilisés aussi dans l'étude des billes de CS-AC/ZnO :

- Lagergren pseudo premier ordre (PFO)
- Blanchard pseudo second ordre (PSO)
- Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)

Le modèle cinétique présentant le coefficient de détermination R^2 le plus élevé a été sélectionné comme le plus approprié, car il correspond le mieux aux données expérimentales et prédit une capacité d'adsorption cohérente avec les valeurs obtenues expérimentalement.

La figure 7 présente une visualisation des données empiriques et des courbes d'ajustement établies à l'aide des modèles cinétiques précédents. Le tableau 1 fournit les paramètres associés, qui comprennent le coefficient de détermination R^2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre prédite par chaque modèle à différentes doses d'adsorbant. Les modèles PFO et PSO peuvent décrire de manière adéquate le processus d'adsorption. Les deux modèles présentent un coefficient de détermination élevé R^2 , ce qui indique une forte adéquation avec les données expérimentales. D'autre part, le modèle PSO donne des valeurs R^2 supérieures à 0,94 pour chaque dose d'adsorbant examinée. Cela suggère une forte association avec les résultats expérimentaux. La capacité d'adsorption à l'équilibre prédite à l'aide du modèle PSO s'aligne

plus étroitement sur la capacité d'adsorption obtenue expérimentalement que les prédictions du modèle PFO. Par conséquent, le modèle PSO est le modèle cinétique approprié, indiquant le processus d'adsorption chimique [9]. Ces résultats suggèrent que la vitesse d'adsorption du Cd^{2+} est contrôlée par les sites d'adsorption du CS-AC/ZnO. En outre, les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption initiale (h) pour l'adsorption du Cd^{2+} pour toutes les doses d'adsorbant se sont avérées supérieures aux valeurs K_2 , ce qui suggère que la vitesse d'adsorption diminue progressivement à mesure que la durée d'adsorption augmente [10].

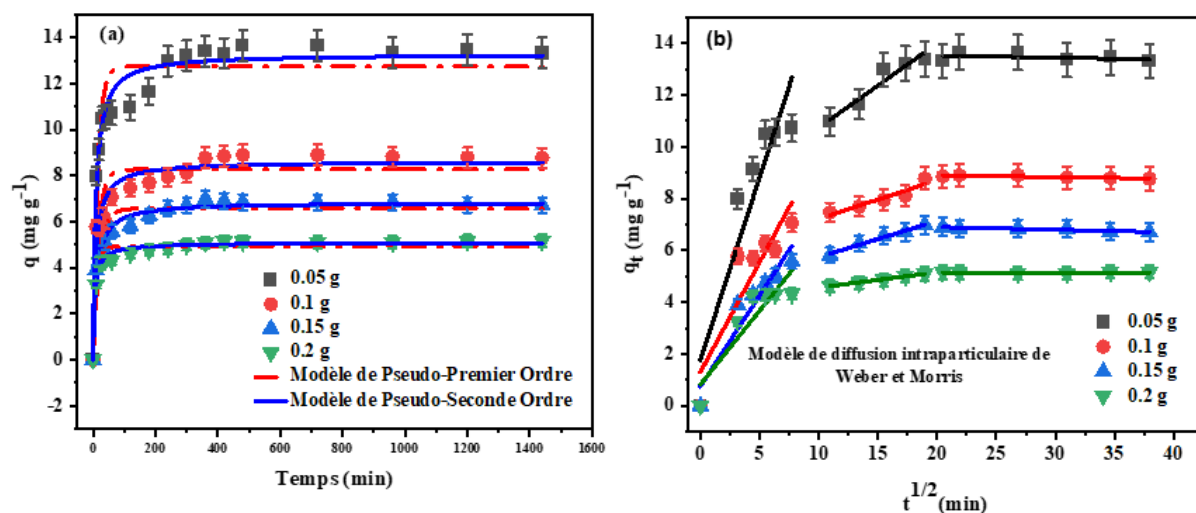


Fig. 7 : Ajustement non-linéaire des modèles cinétiques : (a) modèle cinétique PFO et PSO et (b) modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris.

Le tracé des données ajustées utilisant le modèle de Weber et Morris montre que l'adsorption des ions Cd^{2+} par les billes de CS-AC/ZnO peut être classée en trois phases pour toutes les doses d'adsorbant appliquées allant de (0-60 min), (120-360 min), (420-1440 min) respectivement. Dans la première phase, il y a une adsorption rapide avec une constante de vitesse élevée et une couche limite mince. Cette étape implique la diffusion moléculaire de l'adsorbat de la solution vers la surface de l'adsorbant. En outre, l'augmentation de la dose d'adsorbant entraîne une réduction de la constante de vitesse et une couche limite plus épaisse en raison d'une diminution du gradient de concentration de cadmium autour des pores de l'adsorbant. Cependant, la deuxième étape implique un taux d'adsorption plus lent, correspondant aux transferts d'adsorbat à travers les pores des billes CS-AC/ZnO. La troisième étape, qui présente un taux d'adsorption plus lent correspondant à l'équilibre, décrit la saturation des pores et des sites actifs. La ligne droite représentant q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour tous les intervalles de temps indique que la diffusion intraparticulaire correspond aux étapes déterminant la vitesse. Cependant, lorsque cette droite ne passe pas par 0 (épaisseur de la couche

limite $C > 0$), cela suggère que d'autres variables, telles que le type de pore mésoporeux et la surface spécifique, influencent également l'adsorption [11], et cette déviation de l'origine peut également indiquer la différence des taux de transfert de masse entre la première et la dernière étape de l'adsorption [10].

Tableau 1: Paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de Cd^{2+} sur les billes de CS-AC/ZnO.

Dose de l'adsorbant	PFO	PSO	Modèle de diffusion intraparticulaire			$q_e^{(exp)}$ mg g ⁻¹
0,05 g	$q_{e(cal)} = 12,74736$ (mg g ⁻¹) $k_1 = 0,06666 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,91007$	$q_{e(cal)} = 13,2908$ (mg g ⁻¹) $k_2 = 0,00861$ (g (mg min) ⁻¹) $h = 1,521$ (mg (mg min) ⁻¹) $R^2 = 0,96812$	$t = 0-60 \text{ min}$ $k_d = 1,40886$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 1,76653$ $R^2 = 0,85725$	$t = 120-360 \text{ min}$ $k_d = 0,32535$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 7,4874$ $R^2 = 0,92736$	$t = 420-1440$ min $k_d = -0,00752$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 13,67422$ $R^2 = 0,11444$	13.645
0,1 g	$q_{e(cal)} = 8,27047$ (mg g ⁻¹) $k_1 = 0,06105 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,85898$	$q_{e(cal)} = 8,61988$ (mg g ⁻¹) $K_2 = 0,01247$ (g (mg min) ⁻¹) $h = 0,926$ (mg (mg min) ⁻¹) $R^2 = 0,9426$	$t = 0-60 \text{ min}$ $k_d = 0,8482$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 1,30027$ $R^2 = 0,80455$	$t = 120-360 \text{ min}$ $k_d = 0,1487$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 5,73565$ $R^2 = 0,89042$	$t = 420-1440$ min $k_d = -0,00682$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 9,03936$ $R^2 = 1$	8.905
0,15 g	$q_{e(cal)} = 6,57011$ (mg g ⁻¹) $k_1 = 0,0512 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,92132$	$q_{e(cal)} = 6,84703$ (mg g ⁻¹) $k_2 = 0,01309$ (g (mg min) ⁻¹) $h = 0,613$ (mg (mg min) ⁻¹) $R^2 = 0,97753$	$t = 0-60 \text{ min}$ $k_d = 0,702$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 0,74804$ $R^2 = 0,89949$	$t = 120-360 \text{ min}$ $k_d = 0,14007$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 4,3406$ $R^2 = 0,98531$	$t = 420-1440$ min $k_d = -0,01041$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 7,11492$ $R^2 = 1$	6.85
0,2 g	$q_{e(cal)} = 4,91582$ (mg g ⁻¹) $k_1 = 0,0947 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,95069$	$q_{e(cal)} = 5,08966$ (mg g ⁻¹) $k_2 = 0,03453$ (g (mg min) ⁻¹) $h = 0,894$ (mg (mg min) ⁻¹) $R^2 = 0,98545$	$t = 0-60 \text{ min}$ $k_d = 0,56913$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 0,82391$ $R^2 = 0,76294$	$t = 120-360 \text{ min}$ $k_d = 0,05934$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 3,97096$ $R^2 = 0,99221$	$t = 420-1440$ min $k_d = 0,0004$ mg (g min ^{1/2}) ⁻¹ $C = 5,13355$ $R^2 = -0,2283$	5.166

V. Étude d'isotherme d'adsorption du Cd^{2+} sur le nouvel adsorbant CS-AC/ZnO

Divers modèles isothermes, tels que Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, et Dubinin-Radushkevich, ont été appliqués à différentes températures et concentrations en polluant afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption. La forme non linéaire de ces modèles a été utilisée pour ajuster avec précision les données expérimentales (q_e) Vs (C_e) (Figure 8). Il convient de noter que la forme linéarisée peut conduire à des estimations faussées et inexactes des paramètres isothermes [12].

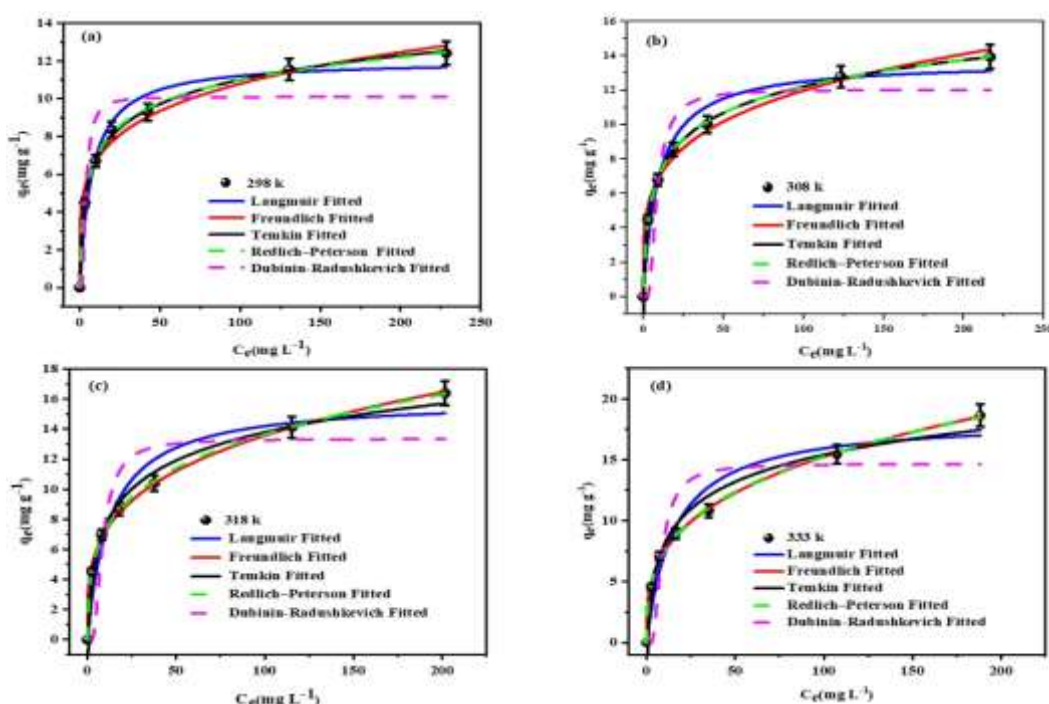


Fig. 8 : Application des différents modèles d'isothermes à 298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) et 333 K (d).

Les constantes de chaque modèle sont indiquées dans le tableau 2. Le coefficient de détermination R^2 seul est insuffisant pour déterminer le modèle isotherme le plus approprié, car les valeurs R^2 des cinq modèles isothermes sont comparables. Par conséquent, un paramètre statistique supplémentaire est nécessaire pour évaluer la régression. Le χ^2 réduit, associé au coefficient de détermination R^2 , a été adopté comme méthode d'évaluation pour identifier l'isotherme approprié. Sur la base de ces résultats, les isothermes de Redlich-Peterson et de Freundlich offrent les modèles les plus performants pour décrire l'adsorption des ions Cd^{2+} par les billes de CS-AC/ZnO. Cela suggère donc la présence d'un mécanisme d'adsorption mixte impliquant à la fois des processus de physisorption et de chimisorption. Les valeurs R^2 pour les isothermes de Freundlich et de Redlich-Peterson vont de 0,986 à 0,998 et de 0,998 à 0,999, et

les valeurs χ^2 réduites vont de 0,064 à 0,254 et de 0,006 à 0,079 respectivement. Ces résultats indiquent une correspondance considérable entre ces modèles et les données expérimentales. L'intensité d'adsorption, représentée par la valeur n dans l'isotherme de Freundlich, varie de 3.225 à 4.827 à toutes les températures ($1 < n < 10$), ce qui suggère un processus d'adsorption favorable [13]. De même, l'exposant de Redlich-Peterson, qui varie de 0,703 à 0,866, est relativement proche de l'unité (1). Cela implique que le modèle de Langmuir peut être utilisé efficacement pour expliquer le mécanisme d'adsorption. Par conséquent, la surface de l'adsorbant CS-AC/ZnO comprend des sites d'adsorption homogènes et hétérogènes [12].

Tableau. 2: Paramètres obtenus par l'application de différents modèles d'isothermes.

Modele	298 K	308 K	318 K	333 K
q_{exp}	12,41	13,94	16,39	18,63
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	12,047	13,684	15,990	18,392
K_L (L mg ⁻¹)	0,133	0,105	0,078	0,064
R_L	0,130	0,16	0,204	0,238
reduced χ^2	0,50	0,721	1,647	2,446
R^2	0,972	0,969	0,947	0,939
Freundlich				
K_f (mg. g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	4,156	4,054	3,783	3,653
n	4,827	4,251	3,605	3,225
reduced χ^2	0,254	0,226	0,064	0,072
R^2	0,986	0,990	0,997	0,998
Temkin				
K_T (L g ⁻¹)	3,921	2,454	1,584	1,224
b_T (kJ mol ⁻¹)	1,344	1,153	0,971	0,863
reduced χ^2	0,033	0,013	0,303	0,832
R^2	0,998	0,999	0,990	0,979
Redlich–Peterson				
K_{RP} (L g ⁻¹)	3,846	3,373	8,985	21,550
a_{RP} (mg L ⁻¹)	0,629	0,531	2,012	5,500
n_{RP}	0,866	0,849	0,753	0,703
reduced χ^2	0,027	0,006	0,020	0,079
R^2	0,998	0,998	0,999	0,998
Dubinin-Radushkevich				
q_m (mg g ⁻¹)	10,096	12,029	13,347	14,658
K (mol ² kJ ⁻²)	13,094	58,968	61,229	59,449
E (kJ mol ⁻¹)	0,195	0,130	0,127	0,129
reduced χ^2	3,118	5,880	8,690	11,718
R^2	0,830	0,748	0,721	0,708

Les modèles de Temkin et de Langmuir présentent des valeurs R^2 élevées allant de 0,979 à 0,999 et de 0,939 à 0,972, respectivement. En outre, ils affichent de faibles valeurs réduites de χ^2 allant de 0,033 à 0,832 et de 0,5 à 2,446, respectivement. Ces résultats suggèrent que l'énergie d'adsorption des ions Cd^{2+} par les billes de CS-AC/ZnO diminue linéairement à mesure que la couverture de la surface augmente. En outre, l'isotherme de Langmuir suggère une adsorption en monocouche. Les valeurs de capacité maximale calculées correspondent étroitement aux résultats expérimentaux. La valeur la plus élevée était de 18,392 à 333 K. De plus, un processus d'adsorption favorable est indiqué par le coefficient de séparation calculé R_L , compris entre 0 et 1 [14].

En comparaison avec les autres modèles isothermes examinés dans cette étude, l'isotherme de Dubinin-Radushkevich se distingue par des valeurs de R^2 relativement plus faibles, variant entre 0,708 et 0,830, ainsi que par des valeurs de χ^2 réduites plus élevées, comprises entre 3,118 et 11,718. De plus, la capacité d'adsorption maximale prédite par ce modèle ne correspond pas aux observations expérimentales. De plus, l'énergie libre E calculée demeure inférieure à 8 kJ mol⁻¹ pour toutes les températures examinées, suggérant ainsi que le phénomène d'adsorption est principalement dû à la physisorption.

VI. Etude thermodynamique

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des ions cadmium sur les billes CS-AC/ZnO, une étude thermodynamique a été réalisée en utilisant les données de l'étude de l'effet de la température. Un tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ a été établi (Figure 9), avec les valeurs résultantes illustrées dans le Tableau 3.

Tableau 3: Paramètres thermodynamiques obtenues lors de l'application de l'équation de Van't Hoff.

Temperature (K)	k_d (L g ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J (mol K) ⁻¹)
298	0,685	-7,51	8,486	25,254
308	0,740	-7,77		
318	0,854	-8,02		
333	0,971	-8,4		

L'analyse du tableau révèle que les valeurs de ΔG° sont négatives à toutes les températures, ce qui indique la nature spontanée du processus d'adsorption. En outre, à mesure que la température augmente, les valeurs de ΔG° deviennent de plus en plus négatives, ce qui suggère

une meilleure faisabilité et une plus grande spontanéité du processus d'adsorption. La variation de l'enthalpie (ΔH°) est positive, indiquant que l'adsorption de Cd^{2+} sur CS-AC/ZnO est un processus endothermique.

Lorsque ΔH° est inférieur à 20 kJ/mol, cela suggère un processus de physisorption médié par les forces de van der Waals. Lorsque ΔH° se situe entre 20 et 80 kJ/mol, il s'agit d'interactions électrostatiques, tandis que les valeurs comprises entre 80 et 450 kJ/mol suggèrent une chimisorption [2]. La valeur de ΔH° a été déterminée comme étant de 8.486 kJ/mol, ce qui indique que l'adsorption de Cd^{2+} sur les billes de CS-AC/ZnO se produit par physisorption.

Une valeur de 25.254 kJ.mol⁻¹ de ΔS° suggère une augmentation du caractère aléatoire à l'interface adsorbant/adsorbat pendant l'adsorption.

Les résultats de cette étude sont cohérents avec les recherches précédentes évaluant l'adsorption du cadmium sur différents adsorbants à base de chitosane modifié [14–16].

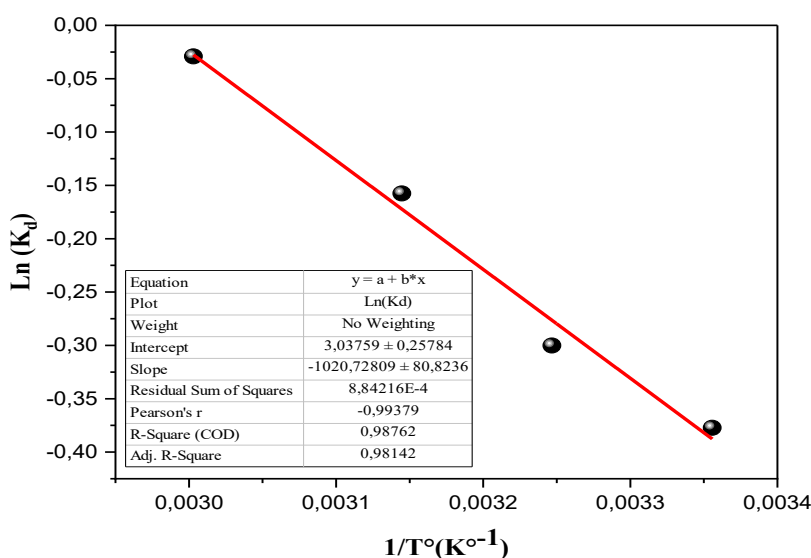


Fig. 9: Courbe d'ajustement thermodynamique (équation de Van't Hoff) de l'adsorption de Cd^{2+} sur CS-AC/ZnO.

VII. Étude de régénération des billes de CS-AC/ZnO

La régénération est primordiale pour réduire le coût de l'adsorption en recyclant l'adsorbant et en évitant une contamination supplémentaire, et en minimisant la reproduction de l'adsorbants [48].

Pour évaluer la réutilisation des billes de CS-AC/ZnO, 0,15 g de cet adsorbant a été incorporé dans une solution d'acide nitrique (HNO_3) à une concentration de 0,5 M après chaque cycle pendant 24 h. Les billes ont ensuite été lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et séchées à 60°C pendant 12 h. Ensuite, l'adsorbant est ensuite placé dans une solution de Cd^{2+} de 50 mg L^{-1} pour être réutilisé.

La régénération des billes de CS-AC/ZnO a été étudié de manière approfondie à travers cinq tests répétés. Les résultats sont présentés visuellement dans la figure V.10. Après 5 cycles, le taux d'élimination a été légèrement réduite de 83,76% à 80,18%, ce qui démontre l'impressionnante recyclabilité de l'adsorbant. Sa capacité à être recyclé 5 fois sans diminution substantielle du taux d'élimination et son rapport coût-efficacité en font un adsorbant prometteur pour les applications pratiques.

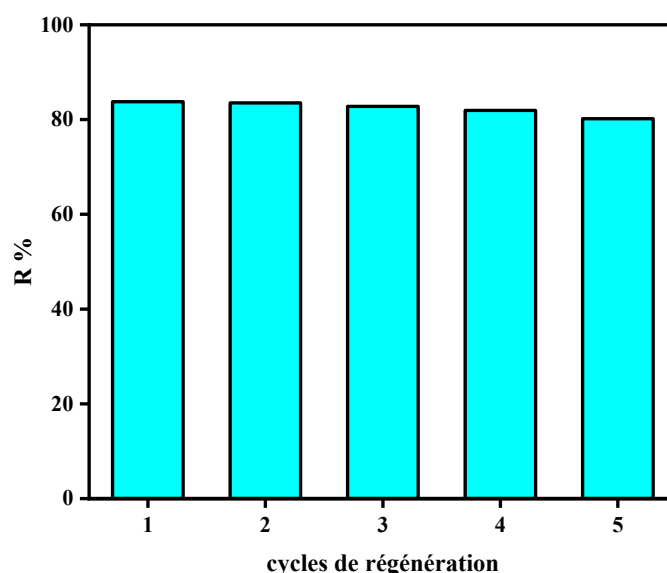


Fig. 10 : Taux d'élimination du Cd^{2+} par les billes de CS-AC/ZnO après chaque cycle de régénération.

VIII. Analyse comparative

Dans le cadre de notre étude comparative, les performances de CS-AC/ZnO et de ses précurseurs (CS, AC, ZnO, AC/ZnO) ont été évaluées en termes d'adsorption des ions Cd^{2+} . Les résultats de l'étude, en comparaison avec les informations disponibles dans la littérature (voir tableau 4), mettent en évidence une capacité d'adsorption compétitive du CS-AC/ZnO, qui surpasse celle de ses composants pris individuellement. Ce composite innovant se caractérise aussi par son efficacité économique, sa compatibilité biologique et sa capacité de régénération,

comme le démontrent les essais de réutilisation. En raison de ces caractéristiques, le CS-AC/ZnO apparaît comme une option polyvalente et durable pour le traitement du cadmium dans les rejets industriels ou les milieux aquatiques.

Tableau 4: Comparaison de la capacité d'adsorption des ions Cd^{2+} par les adsorbants synthétisés dans cette étude avec d'autres adsorbants mentionnés dans la littérature.

Adsorbant	q_m (mg g ⁻¹)	Reference
Polymère magnétique à empreintes ioniques Cd^{2+}	26,1	[17]
Tête de tournesol traitée au HNO_3	16,28	[6]
MgO-biochar enrobé de chitosane	28,96	[18]
Chitosane (Cs)	10	[19]
Charbon de bambou	12,08	[20]
$Fe_3O_4@SiO_2-SH$ -non protégé	7,8	[21]
Fe_2O_3 / billes d'argile-AC	41,3	[22]
Cadre covalent à base de triazine (CTF-1)	29,26	[23]
Laterite traitée	3,7	[24]
Marc de café	15,65	[25]
Nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de Feuille de palétuvier	15,32	[26]
Composites de nano-feuillets de carbone dopé à N/ZnO	8,762	[27]
Chitosane synthétisé à partir de carapaces de crevettes (CS)	10,22	Étude actuelle
Charbon actif issu des noyaux des dattes (AC)	8,62	Étude actuelle
Nanoparticules d'oxyde de Zinc commerciale (ZnO)	7,58	Étude actuelle
Composite (AC/ZnO)	8,63	Étude actuelle
Billes composites de CS-AC/ZnO	18,39	Étude actuelle

IX. Conclusion

L'étude d'adsorption des ions Cd^{2+} à partir de solutions aqueuses a été réalisée en utilisant le nouvel adsorbant CS-AC/ZnO développé dans ce travail. Les paramètres expérimentaux

optimaux pour l'adsorption du cadmium sur ces billes composites ont été déterminés comme suit : pH = 6,86, dose d'adsorbant = 0,15 g, temps de contact égale à 360 min et une température de 60 °C. Les résultats indiquent que ces billes composites présentent une efficacité accrue pour des concentrations faibles en Cd^{2+} .

Les données d'isothermes d'équilibre s'ajustent bien aux modèles de Freundlich et de Redlich-Peterson. L'étude cinétique a révélé que le modèle de pseudo-second ordre décrit efficacement l'adsorption du cadmium, bien que la diffusion intraparticulaire joue un rôle sans être l'unique étape limitante. L'analyse thermodynamique a montré que l'adsorption des ions Cd^{2+} sur le composite CS-AC/ZnO est spontanée et endothermique, et que ce processus est favorisé par une augmentation de la température. Ces résultats suggèrent que l'adsorption des ions Cd^{2+} par le composite CS-AC/ZnO implique à la fois une physisorption et une chimisorption, reflétant la complexité des mécanismes mis en jeu.

La comparaison des résultats obtenus par l'utilisation des billes CS-AC/ZnO avec ceux de ses précurseurs isolés (CS, AC, ZnO) et des adsorbants issus de la littérature a montré que la combinaison de ces matériaux confère des performances supérieures à celles de chaque composant individuel, avec des capacités compétitives par rapport aux matériaux décrits dans la littérature, notamment en termes d'élimination efficace des ions Cd^{2+} , de simplicité de synthèse, de facilité de manipulation et de séparation de la phase aqueuse, de biocompatibilité et biodégradabilité, de capacité de réutilisation après régénération, et de sélectivité en présence des ions interférents, ces propriétés synergétiques faisant du CS-AC/ZnO un candidat prometteur pour le traitement des eaux contaminées par le cadmium.

Références

1. Xu K, Li L, Huang Z, et al (2022) Efficient adsorption of heavy metals from wastewater on nanocomposite beads prepared by chitosan and paper sludge. *Sci Total Environ* 846:157399. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157399>
2. Çınar S, Kaynar ÜH, Aydemir T, et al (2017) An efficient removal of RB5 from aqueous solution by adsorption onto nano-ZnO/Chitosan composite beads. *Int J Biol Macromol* 96:459–465. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.021>
3. Rahmi, Marlina, Nisfayati (2018) Comparison of cadmium adsorption onto chitosan and epichlorohydrin crosslinked chitosan/eggshell composite. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 352:. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/352/1/012047>
4. Pal P, Pal A (2017) Surfactant-modified chitosan beads for cadmium ion adsorption. *Int J Biol Macromol* 104:1548–1555. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.042>
5. Lan Z, Lin Y, Yang C (2022) Lanthanum-iron incorporated chitosan beads for adsorption of phosphate and cadmium from aqueous solutions. *Chem Eng J* 448:137519. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137519>
6. Babakhani A, Sartaj M (2022) Synthesis, characterization, and performance evaluation of ion-imprinted crosslinked chitosan (with sodium tripolyphosphate) for cadmium biosorption. *J Environ Chem Eng* 10:107147. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107147>
7. Guechi EK, Benabdesselam S (2020) Removal of cadmium and copper from aqueous media by biosorption on cattail (*Typha angustifolia*) leaves: Kinetic and isotherm studies. *Desalin Water Treat* 173:367–382. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.24768>
8. Ghazi ZA, Khattak AM, Iqbal R, et al (2018) Adsorptive removal of Cd^{2+} from aqueous solutions by a highly stable covalent triazine-based framework. *New J Chem* 42:10234–10242. <https://doi.org/10.1039/c8nj01778f>
9. Guo H, Cheng S, Xing B, et al (2024) Preparation of three kinds of efficient sludge-derived adsorbents for metal ions and organic wastewater purification. *Arab J Chem* 17:105671. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105671>
10. Qin X, Cheng S, Xing B, et al (2023) Preparation of pyrolysis products by catalytic pyrolysis of poplar: Application of biochar in antibiotic wastewater treatment. *Chemosphere* 338:139519. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139519>
11. Liu Y, Shan H, Pang Y, et al (2023) Iron modified chitosan/coconut shell activated carbon composite beads for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Int J Biol Macromol* 224:156–169. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.112>
12. Wang J, Guo X (2020) Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* 258:127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
13. Bellahsen N, Kakuk B, Beszédes S, et al (2021) Iron-loaded pomegranate peel as a bio-adsorbent for phosphate removal. *Water (Switzerland)* 13:. <https://doi.org/10.3390/w13192709>
14. Chandra D, Molla MTH, Bashar MA, et al (2023) Chitosan-based nano-sorbents:

- synthesis, surface modification, characterisation and application in Cd (II), Co (II), Cu (II) and Pb (II) ions removal from wastewater. *Sci Rep* 13:6050.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-32847-3>
15. van der Horst C, Silwana B, Makombe M, et al (2021) Application of a chitosan bimetallic nanocomposite for the simultaneous removal of cadmium, nickel, and lead from aqueous solution. *Desalin Water Treat* 220:168–181.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26919>
 16. Ren Y, Abbood HA, He F, et al (2013) Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. *Chem Eng J* 226:300–311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.059>
 17. Vardhan KH, Kumar PS, Panda RC (2019) A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *J Mol Liq* 290:111197.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
 18. Ayub S, Mohammadi AA, Yousefi M, Changan F (2019) Performance evaluation of agro-based adsorbents for the removal of cadmium from wastewater. *Desalin Water Treat* 142:293–299. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23455>
 19. Sharififard H, shahraki ZH, Rezvanpanah E, Rad SH (2018) A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process. *Bioresour Technol* 270:562–569.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.094>
 20. Rahmi, Iqhrammullah M, Audina U, et al (2021) Adsorptive removal of Cd (II) using oil palm empty fruit bunch-based charcoal/chitosan-EDTA film composite. *Sustain Chem Pharm* 21:. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100449>
 21. Dhiman V, Kondal N (2021) ZnO Nanoadsorbents: A potent material for removal of heavy metal ions from wastewater. *Colloids Interface Sci Commun* 41:100380.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100380>
 22. Igberase E, Osifo P (2015) Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *J Ind Eng Chem* 26:340–347. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.007>
 23. Sharififard H, Nabavinia M, Soleimani M (2016) Evaluation of adsorption efficiency of activated carbon/chitosan composite for removal of Cr (VI) and Cd (II) from single and bi-solute dilute solution. *Adv Environ Technol* 2:215–227.
<https://doi.org/10.22104/aet.2017.484>
 24. Le VT, Dao MU, Le HS, et al (2020) Adsorption of Ni(II) ions by magnetic activated carbon/chitosan beads prepared from spent coffee grounds, shrimp shells and green tea extract. *Taylor & Francis*
 25. Alam MM, Hossain MA, Hossain MD, et al (2020) The potentiality of rice husk-derived activated carbon: From synthesis to application. *Processes* 8:.
<https://doi.org/10.3390/pr8020203>
 26. Al-Mur BA (2023) Green Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticle Synthesis Using Mangrove Leaf Extract from *Avicenna marina*: Properties and Application for the Removal of Toxic Metal Ions (Cd^{2+} and Pb^{2+}). *Water (Switzerland)* 15:.

<https://doi.org/10.3390/w15030455>

27. Nthwane YB, Fouda-Mbanga BG, Thwala M, Pillay K (2022) Removal of Cd^{2+} by N-CNS/ZnO nanocomposite from wastewater and reuse of Cd^{2+} -N-CNS/ZnO in blood fingerprint detection. Results Chem 4:100660.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100660>

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est de développer un bio-adsorbant à base de chitosane pour le traitement des eaux contaminées par des métaux lourds. Le chitosane, extrait des carapaces de crevettes, a été modifié par l'ajout d'un composite synthétisé à partir d'une combinaison de charbon actif (issu des noyaux de dattes) et de nanoparticules d'oxyde de zinc (AC/ZnO). Le cadmium a été choisi comme polluant modèle, en se basant sur la base des données de Elsevier qui soulignent que ce métal lourd est l'un des moins étudiés, malgré sa toxicité et sa présence fréquente dans les effluents industriels.

Les résultats de la caractérisation des matériaux précurseurs utilisés pour la synthèse du nouvel adsorbant ont confirmé la réussite de l'extraction du chitosane, avec un degré de désacétylation (DD%) de 89 %. Le charbon actif (AC), issu des noyaux de dattes, a présenté une structure poreuse et la présence de groupes fonctionnels tels que -COOH et -CH, indiquant un potentiel élevé pour l'adsorption des ions Cd^{2+} en solution aqueuse. Les analyses EDS, FTIR, DRX ont mis en évidence la présence de liaisons Zn-O dans le composite AC/ZnO et les billes CS-AC/ZnO, confirmant la synthèse réussie du matériau. Les billes de CS-AC/ZnO fraîchement synthétisées affichent une surface rugueuse avec des pores distincts, tandis qu'après adsorption, leur surface devient moins irrégulière. L'analyse EDS post-adsorption a révélé la fixation des ions Cd^{2+} à la surface de l'adsorbant, validant l'efficacité du processus. Par ailleurs, les billes CS-AC/ZnO présentent une surface mésoporeuse avec une surface spécifique de $20.54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, et leur pH au point de charge nulle (pH_{pZC}) a été déterminé à 6.86.

L'étude de l'adsorption en batch des ions Cd^{2+} sur les adsorbants précurseurs (CS, AC, ZnO, AC/ZnO) a montré que les paramètres expérimentaux optimisés sont les suivants : pH de 6.86, masse d'adsorbant de 0.15 g, et un temps de contact de 140 min pour le CS, 60 min pour l'AC et le ZnO, et 30 min pour le composite AC/ZnO. L'analyse cinétique a révélé que le modèle de pseudo-premier ordre (PFO) décrit adéquatement les données expérimentales pour tous les adsorbants, suggérant que la cinétique d'adsorption est contrôlée par la diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite externe. Pour le CS, bien qu'une diffusion intraparticulaire ait été observée, celle-ci ne constitue pas l'étape limitante du processus. Par ailleurs, l'adsorption des ions Cd^{2+} sur les billes de CS est bien décrite par les modèles d'isothermes de Dubinin-Radushkevich, Langmuir et Redlich-Peterson. Ces résultats indiquent un mécanisme majoritairement physique (physisorption), une adsorption sur une surface principalement homogène, avec une légère hétérogénéité, et que le processus d'adsorption se déroulant en monocouche. L'adsorption des ions Cd^{2+} sur l'AC, le ZnO et le composite AC/ZnO est décrite par les modèles de Langmuir, Redlich-Peterson et Temkin, ce qui indique une hétérogénéité de

leurs surfaces. Ces résultats suggèrent que, lorsque la surface se sature, l'énergie d'adsorption diminue en raison des interactions adsorbant-adsorbat. Par ailleurs, la physisorption reste le mécanisme dominant pour ces matériaux.

Les billes composites CS-AC/ZnO ont été synthétisées avec un rapport massique de 1:2 (AC/ZnO : CS), optimal pour atteindre une efficacité maximale d'élimination des ions Cd^{2+} . Les conditions d'adsorption optimisées sont un pH de 6,86, une température de 60 °C et un temps de contact de 360 min. Les billes présentent une surface spécifique de 20,54 m² g⁻¹ et une porosité mésoporeuse, favorisant l'accès des ions métalliques aux sites actifs. L'adsorption des ions de Cd^{2+} sur les billes de CS-AC/ZnO combine à la fois une physisorption et une chimisorption, avec un mécanisme mixte monocouche-multicouche. La capacité maximale d'adsorption, calculée via le modèle de Langmuir, s'élève à 18,39 mg·g⁻¹, une valeur supérieure à celles des précurseurs utilisés individuellement (10.22 pour le CS, 8.62 pour le AC, 7.58 pour le ZnO et 8.63 mg g⁻¹ pour le AC/ZnO). Par ailleurs, les billes CS-AC/ZnO affichent une sélectivité élevée pour les ions Cd^{2+} , même en présence d'ions compétiteurs (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}), et conservent 95 % de leur efficacité après 5 cycles de régénération. Ces performances, couplées à leur biocompatibilité et leur facilité de séparation, en font une solution prometteuse pour la dépollution des eaux polluées en métaux lourds.