

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 de Génie des Procédés

Laboratoire de domiciliation d'Analyse Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)

# THÈSE

## EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN 3<sup>ème</sup> CYCLE

Domaine : Sciences et Technologie. Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Présentée par  
**Khalla Dounya**

*Intitulée*

**Adsorption compétitive de plusieurs espèces sur des  
supports naturels et modifiés**

Soutenue le : 13 octobre 2025

Devant le Jury composé de :

<b>NIGRI Soraya</b>	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Présidente
<b>NACEF Mouna</b>	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Encadreur
<b>CHELAGHMIA Mohamed Lyamine</b>	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Co-Encadreur
<b>ARRIS Sihem</b>	Prof.	Univ. Constantine 3	Examinatrice
<b>NADJI Aida Rebaïa</b>	MCA.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Examinatrice

Année Universitaire : 2024-2025

## ***Remerciements***

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude envers ALLAH, l'omnipotent, pour m'avoir insufflé le désir, la détermination, la force, le courage et la patience nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, Madame Mouna NACEF, Professeure à l'Université 8 Mai 1945 Guelma, pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce sujet. Je lui adresse également mes remerciements pour avoir encadré ce travail avec bienveillance, pour son aide précieuse, ses orientations judicieuses et ses conseils éclairés.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur CHELAGHMIA Mohamed Lyamine, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma, pour avoir supervisé mon travail.

Ce travail a été mené au sein du laboratoire d'analyses industrielles et de génie des matériaux (LAIGM) de l'Université 8 Mai 1945 à Guelma. J'adresse mes vifs remerciements au professeur Abed Mohamed AFFOUNE et au professeur Mohamed El Hocine BENHAMZA, directeur de laboratoire LAIGM.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Madame BELGUIDOUM Karima enseignante à l'Université 8 Mai 1945 Guelma, pour son soutien, ses précieux conseils et ses encouragements.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mes amies doctorantes de l'université de Guelma, Sara ABDI, Sabrina HOUAM, Dalia GHEDIRI, Rania SAAD GUERMACH.

Je remercie le professeure Soraya NIGRI qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je tiens également à remercier le professeur Sihem ARRIS et Dr. Aida Rebaïa Nadji pour avoir accepté d'être membres du jury. Je leur exprime ma gratitude pour le temps consacré à juger et à évaluer mon travail et pour leurs critiques constructives.

## الملخص

لعدة عقود، كانت المعادن الثقيلة مصدرًا للتلوث البيئي وواجه المجتمع العلمي تحديًا مستمرًا لمواجهة هذا التهديد. فحصت هذه الدراسة أداء الفحم المنشط المصنوع من قشور الكستناء لامتصاص الكاديوم(II)، الكروم(VI)، النيكل(II)، النحاس(II)، الزنك(II) في أنظمة معدنية أو كوينية واحدة. كشفت النتائج التجريبية أن الامتزاز يتبع حركية الترتيب الثاني الزائف، في كل من الأنظمة الفردية والكويرية. تعكس نتائج التوازن نموذج توازن لانغمير، مع ساعات امتزاز قصوى (ملغم/غرام) تتراوح من 21,34 لل كاديوم(II)، إلى 73,16 لل الزنك(II) في النظم أحادية المعدن، ومن 9,80 لل كاديوم(II) إلى 33,33 لل النحاس(II) في النظم المعدنية الرباعية. كانت أقصى قدرة امتزاز إجمالية في محلول رباعي 113.22 ملغم/غرام، أعلى من قدرة الامتزاز القصوى لكل نظام أحادي الفلزات. وبالإضافة إلى ذلك، تبين أن الحد من التلوث بواسطة القرصين الكاديوم(II) و الزنك(II) إلى الحدود القياسية لم يتحقق إلا في خطوة واحدة، في حين أن خطوتين كانتا كافيتين لتحقيق الحد المقابل من التلوث بالنسبة للمعادن الأخرى. تم إجراء دراسة حسابية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية، بافتراض توليد معقدات عضوية معدنية بين الكربون المنشط الوظيفي والأيونات المعدنية. يبدو أن المجموعات الوظيفية للكربوكسيل والأمين في الفحم المنشط المحضر تشارك في امتصاص أيونات المعادن.

انخفضت طاقات الربط المحسوبة بين أيونات الامتزاز والأيونات المعدنية بالترتيب النحاس(II) > الكروم(VI) > النيكل(II) > الزنك(II) > الكاديوم(II). ونتيجة لذلك، كشفت النتائج التجريبية عن تنافس حقيقي بين المعادن الثقيلة لمواقع الامتزاز حيث أعاق ظهور أيونات معدنية أخرى إزالة الكاديوم(II)، النيكل(II)، الزنك(II) بينما ظلت معدلات إزالة الكروم(VI) و النحاس(II) دون تغيير إلى حد كبير. وتبرز المعارف الجديدة التي توفرها الدراسة النظرية إلى جانب الدراسة التجريبية فعالية الفحم المنشط المحضر كعامل امتزاز للقضاء على الكاديوم(II)، الكروم(VI)، النيكل(II)، النحاس(II)، الزنك(II)

**الكلمات المفتاحية:** قشور الكستناء، المعادن الثقيلة، المنافسة، الامتزاز، نظرية الكثافة الوظيفية، الخليط الرباعي.

## Résumé

Depuis plusieurs décennies, les métaux lourds sont une source de pollution environnementale et la communauté scientifique est continuellement sollicitée pour faire face à cette menace. Cette étude a examiné les performances d'un charbon actif fabriqué à partir de coquilles de châtaignes (CNS-AC) pour l'adsorption de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans des systèmes à un seul métal ou à des systèmes quinaires. Le CNS-AC a été caractérisé par FT-IR, TGA/DTG, FEG-SEM, EDX et BET. Les résultats expérimentaux ont révélé que l'adsorption suit la cinétique du pseudo-second ordre, à la fois dans les systèmes simples et quinaires. Les résultats d'équilibre reflètent le modèle d'équilibre de Langmuir, avec des capacités d'adsorption maximales (mg/g) variant de 21,34 pour le Cd(II) à 73,16 pour le Zn(II) dans les systèmes mono-métalliques, et de 9,80 pour le Cd(II) à 33,33 pour le Cu(II) dans les systèmes quinaires-métalliques. La capacité d'adsorption maximale globale dans une solution quinaire était de 113,22 mg/g, plus élevée que  $q_m$  pour chaque système monométallique. En outre, il a été constaté que la réduction de la pollution par le Cd(II) et le Zn(II) pour atteindre les limites standard n'a été réalisée qu'en une seule étape, tandis que deux étapes ont suffi pour atteindre la réduction de la pollution correspondante pour les autres métaux. Une étude computationnelle a été menée à l'aide des méthodes computationnelle et théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en supposant la génération de complexes organométalliques entre le charbon actif fonctionnalisé et les ions métalliques. Les groupes fonctionnels carboxyle et amine du CNS-AC semblent être impliqués dans l'adsorption des ions métalliques. Les énergies de liaison calculées entre l'adsorbant et les ions métalliques ont diminué dans l'ordre suivant  $\text{Cu(II)} < \text{Cr(VI)} < \text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cd(II)}$ . En conséquence, les résultats expérimentaux ont révélé une concurrence réelle entre les métaux lourds pour les sites d'adsorption où l'élimination du Zn(II), du Ni(II) et du Cd(II) a été entravée par la présence d'autres ions métalliques alors que les taux d'élimination du Cr(VI) et du Cu(II) sont restés globalement inchangés. Les nouvelles connaissances apportées par l'étude théorique combinée à l'étude expérimentale mettent en évidence l'efficacité du CNS-AC en tant qu'adsorbant pour l'élimination du Cd(II), du Cr(VI), du Ni(II), du Cu(II) et du Zn(II).

**Mots-clés:** Coquilles de châtaigne, Métaux lourds, Compétition, Adsorption, DFT, Mélange quinaire.



## Abstract

Heavy metals have been a source of environmental pollution for several decades, and the scientific community is continually called upon to address this threat. This study examined the performance of an activated carbon made from chestnut shells (CNS-AC) for the adsorption of Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) in single-metal and quinary systems. CNS-AC was characterized by FT-IR, TGA/DTG, FEG-SEM, EDX and BET. Experimental results revealed that adsorption follows pseudo-second-order kinetics in both single and quinary systems. Equilibrium results reflect the Langmuir equilibrium model, with maximum adsorption capacities (mg/g) ranging from 21,34 for Cd(II) to 73,16 for Zn(II) in mono-metallic systems, and from 9,80 for Cd(II) to 33,33 for Cu(II) in quinary-metallic systems. The overall maximum adsorption capacity in a quinary solution was 113,22 mg/g, higher than  $q_m$  for each monometallic system. In addition, it was found that the reduction of Cd(II) and Zn(II) pollution to reach standard limits was achieved in just one step, while two steps were sufficient to achieve the corresponding pollution reduction for the other metals. A computational study was carried out using Gaussian 09 and Density Functional Theory (DFT) methods, assuming the generation of organometallic complexes between functionalized activated carbon and metal ions. The carboxyl and amine functional groups of CNS-AC appear to be involved in metal ion adsorption. The calculated binding energies between adsorbent and metal ions decreased in the following order Cu(II)<Cr(VI)< Ni(II)<Zn(II)<Cd(II). As a result, experimental results revealed real competition between heavy metals for adsorption sites, where the removal of Zn(II), Ni(II) and Cd(II) was hampered by the appearance of other metal ions, while Cr(VI) and Cu(II) removal rates remained broadly unchanged. The new insights gained from the theoretical and experimental studies highlight the effectiveness of CNS-AC as an adsorbent for the removal of Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) and Zn(II).

**Keywords:** Chestnut shell, Heavy Metals, Competition, Adsorption, DFT, Quinary Mixture

## Table des matières

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	iv
Liste des abréviations.....	vi
Liste des symboles.....	vii
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

## Chapitre I

### *Pollution par les métaux lourds et méthode de traitement*

I.1. Introduction.....	4
I.2. Définitions .....	5
I.3. Les origines des métaux lourds dans l'environnement.....	5
I.3.1. Origines naturelles.....	5
I.3.2. Origines anthropiques.....	6
I.4. Normes et réglementation .....	6
I.5. Toxicité des métaux lourds .....	7
I.6. Présentation sur les métaux lourds pris en compte dans cette étude.....	8
I.6.1. Cadmium.....	8
I.6.1.1. Propriétés physico-chimiques .....	8
I.6.1.2. Effet sur la santé.....	9
I.6.1.3. Impact sur l'environnement .....	9
I.6.2. Chrome.....	10
I.6.2.1. Propriétés physico-chimiques.....	10
I.6.2.2. Effet sur la santé.....	10
I.6.2.3. Impact sur l'environnement.....	11
I.6.3. Nickel .....	11
I.6.3.1. Propriétés physico-chimiques .....	11

I.6.3.2. Effet sur la santé.....	12
I.6.3.3. Impact sur l'environnement .....	12
I.6.4. Cuivre .....	12
I.6.4.1. Propriétés physico-chimiques.....	12
I.6.4.2. Effet sur la santé.....	13
I.6.4.3. Impact sur l'environnement.....	13
I.6.5. Zinc.....	14
I.6.5.1. Propriétés physico-chimiques.....	14
I.6.5.2. Effet sur la santé.....	14
I.6.5.3. Impact sur l'environnement.....	15
I.7. Les techniques de traitement des eaux métallifères.....	15
I.8. Conclusion.....	16
Références bibliographiques.....	18

## Chapitre II

### *Généralités sur l'adsorption*

II.1. Introduction.....	24
II.2. Description du phénomène d'adsorption.....	24
II.3. Types d'adsorption.....	24
II.3.1. Adsorption physique (physisorption).....	24
II.3.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	25
II.4. Mécanisme d'adsorption.....	25
II.5. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	26
II.5.1. Effet de pH.....	26
II.5.2. Effet de la masse de l'adsorbant.....	26
II.5.3. Effet de la concentration initial.....	27

II.5.4. Effet du temps de contact.....	27
II.5.5. Effet de la température.....	27
II.5.6. Effet de la nature de l'adsorbat.....	27
II.5.7. Effet de la nature de l'adsorbant.....	27
II.6. Les isothermes d'adsorption.....	28
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	29
a) <i>Modèle de Langmuir</i> .....	29
b) <i>Modèle de Freundlich</i> .....	30
c) <i>Modèle de Temkin</i> .....	31
d) <i>Modèle de Dubinin Radushkevich</i> .....	31
e) <i>Modèle de Sips</i> .....	32
II.8. La cinétique d'adsorption.....	31
a) <i>Modèle du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)</i> .....	32
b) <i>Modèle du pseudo second ordre (modèle de Ho et Mckay)</i> .....	33
c) <i>Modèle de la diffusion intra-particule (modèle de weber et Morris)</i> .....	33
II.9. Etude thermodynamique de l'adsorption.....	33
II.10. Techniques de préparation du charbon actif.....	34
II.10.1. Procédés de carbonisation .....	34
II.10.2. Procédés d'activation .....	34
a) <i>Activation physique</i> .....	35
b) <i>Activation chimique</i> .....	35
II.11. Adsorption sur charbon actif préparé à partir des coquilles de marron .....	35
II.12. Adsorption sur charbon actif préparé à partir des autres précurseurs.....	36
II.13. Synthèse des travaux réalisés sur l'adsorption compétitive du métaux lourds .....	37
II.14. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	39
II.15. Conclusion .....	39
Références bibliographiques.....	40

## Chapitre III

### Matériels et méthodes

III.1. Introduction.....	47
III.2. Produit chimique et réactifs.....	47
III.3. Préparation des solutions .....	48
III.4. Procédure de préparation du charbon actif (CNS-AC).....	48
III.5. Techniques de caractérisation du charbon préparé .....	50
III.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	50
III.5.2. Analyseur thermique simultané (TGA / DSC).....	51
III.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB FEG).....	52
III.5.4. Analyse de la surface spécifique par la méthode de BET.....	53
III.6. Procédure expérimentale d'adsorption.....	54
III.6.1. Technique de dosage des métaux lourds.....	54
III.6.2 Essais d'adsorption sur le charbon actif préparé (CNS-AC).....	56
III.6.2.1. Effet du pH.....	56
III.6.2.2. Effet de la dose.....	57
III.6.2.3. Effet de la concentration initiale et étude des isothermes.....	57
III.6.2.4. Effet du temps de contact et étude cinétique.....	57
III.6.2.5. Effet de la température et étude thermodynamique.....	58
III.7. Protocole expérimental d'adsorption compétitive.....	58
III.8. Etude de régénération.....	58
III.9. Étude de l'adsorption par DFT.....	58
III.10. Conclusion.....	59
Références bibliographiques.....	60



## Chapitre IV

### *Résultats et discussion*

IV.1. Introduction .....	61
IV.2. Caractérisation du charbon actif préparé (CNS-AC).....	61
IV.2.1. Caractérisation structurelle par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier .....	61
IV.2.2. Analyse thermique TGA/DTG.....	64
IV.2.3. Caractérisation morphologique par (MEB/FEG-EDX).....	66
IV.2.4. Analyse de la surface spécifique par BET.....	71
IV.3. Influence des différents paramètres sur l'adsorption du Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), et Zn(II).....	71
IV.3.1. Effet de la masse du CNS-AC.....	71
IV.3.1 Effet de pH.....	72
IV.3.3. Effet de la température.....	74
IV.3.4. Effet de la concentration dans les solutions monométalliques et multi-métalliques....	74
IV.3.5. Effet du temps de contact dans les solutions monométalliques et multi-métalliques.....	78
IV.4. Étude thermodynamique.....	81
IV.5. Étude des isothermes d'adsorption.....	81
IV.5.1. Le taux de réduction de l'adsorption ( $\Delta Y$ ).....	85
IV.5.2. Facteur de distribution.....	87
IV.6. Étude cinétique.....	90
IV.7. Etude de régénération .....	95
IV.8. Comparaison avec d'autres adsorbants d'origine biologique.....	97
IV.9. Résultats de l'étude d'adsorption par DFT.....	97

IV.9.1. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	97
IV.9.2. Analyse des HOMO, LUMO.....	99
IV.9.3. Énergies de liaison.....	101
IV.10. Conclusion.....	102
Références bibliographiques.....	104
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>109</b>

## Liste des figures

### Chapitre I

**Figure I.1.** Articles publiés par an à partir de la base de données Science Direct.....4

**Figure I.2.** Diagramme récapitulatif des principaux techniques de traitement des eaux contenant des métaux.....16

### Chapitre II

**Figure II.1.** Nombre des articles publiés dans la base des données science direct dédiés au phénomène d'adsorption au cours des années.....24

**Figure II.2.** Mécanisme d'adsorption d'une substance soluté sur un substrat adsorbant.....26

**Figure II.3.** Classification des principaux types d'isotherme d'adsorption.....29

**Figure II.4.** Documents publiés par an sur l'adsorption et l'adsorption compétitive (à partir de la base de données Science Direct).....38

### Chapitre III

**Figure IV.1.** Les étapes de préparation du charbon actif à partir des coquilles de marron.....49

**Figure IV.2.** Spectromètre d'infrarouge Perkin Elmer.....51

**Figure IV.3.** Analyseur thermique simultané (TGA / DSC).....52

**Figure IV.4.** Microscope électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG-MEB) (Quattro S) couplé d'une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....53

**Figure IV.5.** Schématisation de l'adsorption de l'azote sur la surface d'un solide.....54

**Figure IV.6.** Spectrophotomètre d'absorption atomique AAnalyst 400 Perkin Elmer.....56

### Chapitre IV

**Figure V.1.** Les spectres IRTF du charbon actif avant et après adsorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), et Zn(II).....62

**Figure V.2.** Les analyses TGA/DTG du CNS-AC.....65

**Figure V.3.** Les analyses MEB/FEG du CNS-AC avant (a,b) et après adsorption des métaux lourds (c,d).....67

<b>Figure V.4.</b> Résultats EDX du CNS-AC avant (a) et après adsorption des métaux lourds (b).....	67
<b>Figure V.5.</b> Les analyses MEB/FEG du CNS-AC après adsorption du (a,b) Cd (II), (c,d) Cr(VI), (e,f) Ni(II), (g,h) Cu(II), et (i,j) Zn(II). ....	68
<b>Figure V.6.</b> Résultats EDX du CNS-AC après adsorption du a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II), et e) Zn(II).....	69
<b>Figure V.7.</b> Effet de la dose du charbon actif préparé sur l'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).....	71
<b>Figure V.8.</b> Effet de pH sur l'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par le charbon actif préparé.....	72
<b>Figure V.9.</b> Effet de la température sur la capacité d'adsorption de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).....	74
<b>Figure V.10.</b> Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système monométallique..	75
<b>Figure V.11.</b> Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système multi-métallique.....	76
<b>Figure V.12.</b> Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système monométallique.....	78
<b>Figure V.13.</b> Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système multi-métallique.....	79
<b>Figure V.14.</b> Etude thermodynamique de l'adsorption Cd(II), du Cr(VI), du Ni(II), du Cu(II) et du Zn(II) sur le CNS-AC.....	80
<b>Figure V.15.</b> Les isothermes d'adsorption des ions de de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système monométallique.....	82
<b>Figure V.16.</b> Les isothermes d'adsorption des ions de de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système multi-métallique .....	83

<b>Figure V. 17.</b> Cinétique d'adsorption des ions de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn (II) dans un système monométallique .....	91
<b>Figure V.18.</b> Cinétique d'adsorption des ions de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système multi-métallique.....	92
<b>Figure V.19.</b> Modèle de diffusion intra-particulaire dans le système monométallique (a), et le système multi-métallique (b).....	94
<b>Figure V.20.</b> Cycles d'adsorption-désorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans un système monométallique.....	96
<b>Figure V.21.</b> Cycles d'adsorption-désorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans un système multi-métallique.....	96
<b>Figure V.22.</b> Structure optimisée (a), MEP (b) du charbon actif.....	98
<b>Figure V.23.</b> HOMO (a), LUMO (b) du charbon actif.....	99
<b>Figure V. 24.</b> La structure optimisée et les résultats HOMO, LUMO de Cd(AC) <sup>2+</sup> , Cr(AC) <sup>6+</sup> , Ni(AC) <sup>2+</sup> , Cu(AC) <sup>2+</sup> , Zn(AC) <sup>2+</sup> .....	100



## Liste des tableaux

### Chapitre II

**Tableau II.1.** Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....25

**Tableau II.2.** Synthèse de quelques travaux sur adsorption des métaux lourds.....37

### Chapitre IV

**Tableau IV.1.** Les caractéristiques principales des produits employés.....48

### Chapitre V

**Tableau V.1.** Groupements fonctionnels de CNS-AC après adsorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), et Zn(II).....64

**Tableau V.2.** Propriétés physiques de CNS-AC.....70

**Tableau V.3.** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions de métaux lourds étudiés sur CNS-AC.....81

**Tableau V.4.** Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubin-Radushkevich et Sips pour l'adsorption du Cd(II), du Cr(VI), du Ni(II), du Cu(II) et du Zn(II) sur le CNS-AC dans des systèmes mono et multi-métaux.....84

**Tableau V.5.** Constantes compétitives de l'adsorption de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans le système multi-métallique.....86

**Tableau V.6.** Quelques caractéristiques physico-chimiques des ions métalliques lourds étudiés.....89

**Tableau V.7.** Taux d'élimination calculé à différentes concentrations initiales de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans des systèmes mono et multi-métallique en rapport avec la limite standard des métaux lourds dans les eaux de surface.....89

**Tableau V.8.** Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans des systèmes monométallique et multi-métallique.....93

<b>Tableau V.9.</b> Paramètres cinétiques du Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans des systèmes monométallique et multi-métallique.....	94
<b>Tableau V.10.</b> Comparaison des $q_m$ (mg/g) de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) avec d'autres adsorbants.....	97
<b>Tableau V.11.</b> Les énergies des orbitales HOMO et LUMO de Cd(AC) <sup>2+</sup> , Cr(AC) <sup>6+</sup> , Ni(AC) <sup>2+</sup> , Cu(AC) <sup>2+</sup> , Zn(AC) <sup>2+</sup> .....	101
<b>Tableau V.12.</b> Les énergies et longueur de liaison du Cd(AC) <sup>2+</sup> , Cr(AC) <sup>6+</sup> , Ni(AC) <sup>2+</sup> , Cu(AC) <sup>2+</sup> , et du Zn(AC) <sup>2+</sup> .....	102

**Liste des abréviations**

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DFT	Théorie de la densité fonctionnelle
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
LUMO	Lowest occupied molecular orbital
MEB	Microscopie électronique à balayage
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique
WHO	World Health Organisation

# Liste des symboles

$a_T$	Constant d'équilibre de Temkin (L/mg)
$b_T$	Constant d'équilibre de Temkin (kJ/mol)
$c$	Ampleur de l'épaisseur de la couche limite (mg/g)
$C_e$	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L)
$C_i$	Concentration initiale d'adsorbat avant adsorption (mg/L)
$C_s$	Solubilité de l'adsorbat (mg/L)
$E$	Énergie libre moyenne d'adsorption (kJ/mol)
$k_d$	Facteur de distribution
$K_{D-R}$	Constante associée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )
$k_e$	Constant d'équilibre
$k_{Fr}$	Constante d'équilibre de Freundlich qui décrivent la capacité (mg/g)
$k_{ip}$	Constante d'équilibre pour le modèle de la diffusion intra-particule ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ )
$k_{Lg}$	Constante d'équilibre de Langmuir (L/mg)
$k_s$	Constante de l'isotherme de Sips
$k_1$	Constante d'équilibre pour le modèle du pseudo- premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante d'équilibre pour le modèle de pseudo-second ordre ( $\text{g/mg min}$ )
$m$	Masse de l'adsorbant. (g)
$n$	Constante d'équilibre de Freundlich qui décrivent l'intensité d'adsorption
$n_s$	Indicateur de l'hétérogénéité de l'adsorbant.
$q_e$	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
$q_m$	Capacité d'adsorption maximale (mg/g)
$q_{m,i}^{mix} / q_{m,i}^0$	Rapport de la capacité d'adsorption d'un ion métallique dans les solutions multi-métalliques par rapport à celle d'un système monométallique
$q_t$	Capacité d'adsorption à l'instant t (min) (mg/g)

$R$	Constant des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)
$R_L$	Paramètre d'équilibre adimensionnel
$t$	temps (min)
$T$	Température absolue (K).
$V$	Volume de la solution (L)
$\varepsilon$	Potentiel de Polanyi
$\Delta E$	Énergie gap (eV)
$\Delta G^0$	Changement d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)
$\Delta H^0$	Changement d'enthalpie standard (kJ/mol)
$\Delta S^0$	Entropie standard (J/mol).
$\Delta Y$	Taux de réduction de l'adsorption (%)



# *Introduction générale*

### *Introduction générale*

La gestion des ressources en eau douce devient de plus en plus complexe en raison de l'augmentation démographique, de l'élévation du niveau de vie et de l'expansion rapide des techniques industrielles contemporaines. Face à des besoins en eau de plus en plus pressants, des efforts considérables ont été investis dans le développement des technologies de recyclage de l'eau permettant sa réutilisation après l'avoir débarrassé des polluants induits par l'intensification des activités humaines.

Les activités industrielles liées à l'extraction et à la transformation des métaux produisent des effluents liquides contenant des éléments métalliques toxiques à des concentrations variables. Ces effluents sont parfois déversés dans les milieux aquatiques sans traitement préalable. La présence de métaux lourds dans les eaux polluées soulève actuellement des préoccupations majeures concernant la qualité de l'eau et l'état de l'environnement. Il est donc crucial de développer et d'appliquer des méthodes d'épuration rigoureuses pour les eaux usées industrielles avant leur rejet dans les écosystèmes naturels.

Le traitement des effluents a pour objectif de diminuer leur charge polluante jusqu'à un niveau acceptable pour le milieu récepteur. Les méthodes conventionnelles utilisées dans les installations de traitement sont souvent coûteuses et incluent diverses techniques telles que les procédés mécaniques, biologiques ou physico-chimiques, en l'occurrence; l'adsorption, la précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, la coagulation, ainsi que divers procédés d'oxydation. Parmi ces approches, l'adsorption est particulièrement répandue à l'échelle mondiale en raison de sa simplicité et efficacité dans l'élimination de certains métaux lourds présents dans les effluents industriels.

Le charbon actif est reconnu pour son efficacité liée à sa structure, notamment. Cependant, le charbon actif commercial présente certaines limitations, telles que son coût élevé et la difficulté de régénération après saturation avec des polluants, ce qui a incité les chercheurs à explorer d'autres matériaux. La recherche s'est orientée depuis plusieurs décennies vers l'exploitation de déchets agricoles obtenus de l'environnement immédiat afin de réaliser un double bénéfice, la réutilisation d'un déchet organique et l'élimination des polluants.

Dans ce contexte, les châtaignes se distinguent comme un amidon majeur d'une grande importance nutritionnelle. Elle est considérée comme l'un des premiers aliments consommés par les anciennes populations européennes, avec des origines dans la région de la Méditerranée orientale. La coque des châtaignes, un sous-produit du processus d'épluchage, représente environ 10 % du poids total des châtaignes. Cette coquille est riche en divers groupes fonctionnels. De plus, comme d'autres sous-produits agricoles, les coques de châtaignes ont été évaluées pour leur capacité à adsorber divers polluants tels que le phosphate, l'oxytétracycline, le plomb, le cuivre, le zinc, le cuivre et le cadmium. Les coques de châtaignes ont été utilisées à la fois sous leur forme naturelle et après des traitements de carbonisation et d'activation. Les résultats obtenus ont montré une efficacité significative de ce résidu agricole.

Jusqu'à la dernière décennie, l'élimination des ions métalliques, quel que soit l'adsorbant, a été étudiée dans des systèmes à métal unique où les effets des polluants mutuels sur l'adsorption n'ont pas été pris en compte. Cependant, la contamination causée par la présence simultanée de plusieurs métaux lourds est très préoccupante en raison des changements radicaux dans le processus d'adsorption induits par la compétition pour les sites d'adsorption. Ainsi, depuis le début des années 2000, les chercheurs étudient l'adsorption simultanée de systèmes ioniques binaires, ternaires et autres sur différents supports.

Dans la présente étude, le charbon actif a été préparé à partir de coques de châtaignes (CNS-AC) par pyrolyse et activation chimique avec de l'hydroxyde de potassium. Le charbon actif préparé a été caractérisé par spectroscopie FTIR, analyse thermique simultanée (TGA/DSC), microscopie électronique à balayage par canon à émission de champ (FEG/MEB), spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et analyse de la surface spécifique par BET. En outre, le CNS-AC a été utilisé pour l'adsorption de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II), dans des systèmes monométalliques et multimétalliques. Les conditions expérimentales telles que le pH, la température, la dose d'adsorbant, la concentration initiale de métal et le temps de contact ont été examinées pour déterminer l'efficacité de l'élimination. Des calculs théoriques et des simulations basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués, en supposant la formation d'un complexe organométallique entre les métaux lourds et une structure optimisée de charbon actif provenant de

coquilles de châtaignes. L'utilisation de ce modèle innovant nous a permis de mieux comprendre les interactions microscopiques entre les métaux lourds et le CNS-AC.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres distincts :

1. Le premier chapitre est consacré à une vue d'ensemble des métaux lourds, explorant leurs propriétés fondamentales ainsi que les méthodes de traitement associées,
2. Le deuxième chapitre se concentre sur le phénomène d'adsorption, détaillant les mécanismes impliqués, les aspects cinétiques et les modèles de modélisation appliqués à divers matériaux adsorbants,
3. Le troisième chapitre décrit la méthodologie et les matériaux utilisés pour préparer du charbon actif à partir de coques de châtaignes, ainsi que la caractérisation du charbon actif préparé. Il couvre également la procédure expérimentale pour les expériences d'adsorption.
4. Le dernier chapitre présente les résultats obtenus et leur analyse.

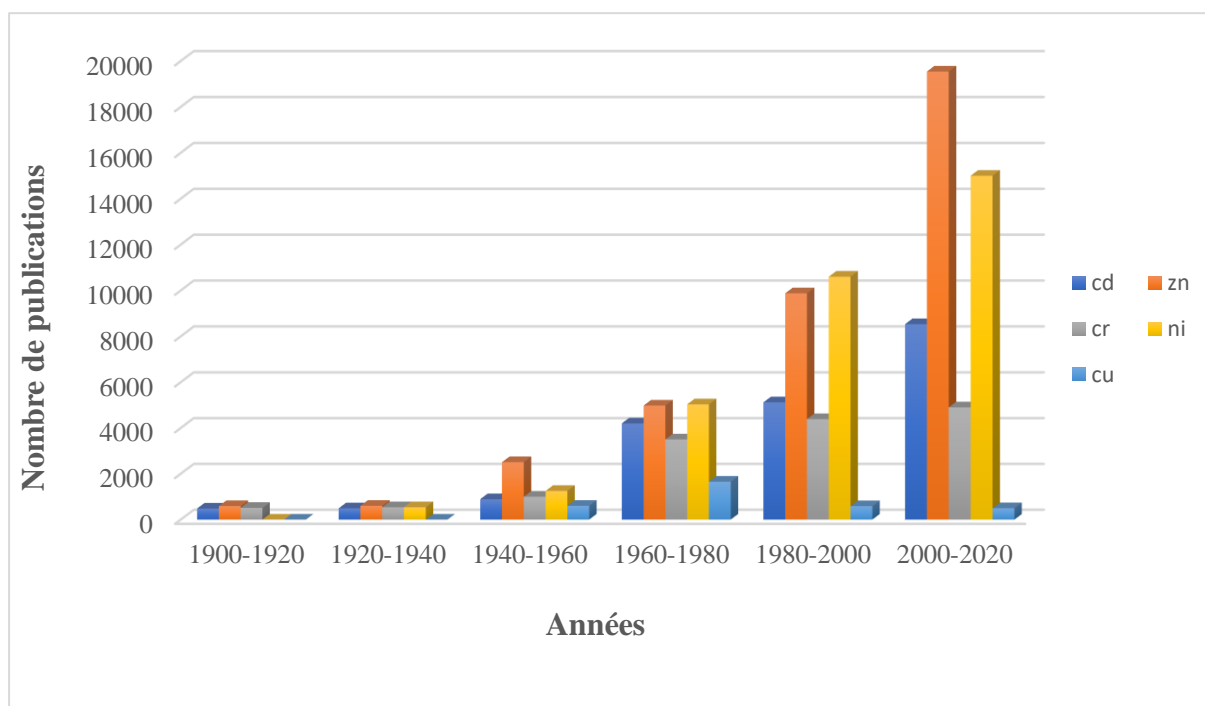
Le manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives d'avenir.

***Chapitre I***  
*Pollution par les métaux  
lourds et techniques de  
traitement*



## I.1. Introduction

Les éléments métalliques, manifestés sous diverses formes, sont omniprésents dans l'environnement. A des concentrations infimes, ils sont essentiels, voire cruciaux, pour la viabilité biologique des organismes [1]. Cependant, lorsque leur concentration augmente, ces mêmes éléments peuvent exhiber une toxicité variée. L'accumulation des métaux lourds dans les milieux naturels résulte tant de processus naturels que des activités anthropiques. Ces métaux représentent un défi environnemental considérable en raison de leur persistance. Le risque associé à chaque métal lourd diffère notablement en fonction de ses effets sur les organismes vivants ainsi que de ses propriétés physico-chimiques et biologiques, entraînant ainsi une gamme étendue de toxicités et d'impacts environnementaux distincts [2]. Parmi les métaux lourds, le cadmium, le chrome, le nickel, le zinc et le cuivre sont les polluants les plus dangereux ciblés dans ce travail et ont fait l'objet d'un nombre croissant d'articles connexes (Figure I. 1).



**Figure I.1.** Articles publiés par an à partir de la base de données Science Direct.

## **I.2. Définitions**

Les éléments traces métalliques sont fréquemment catégorisés sous l'appellation de métaux lourds, terme désignant tout élément métallique caractérisé par une densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ . Cette classification englobe une diversité de métaux et de métalloïdes qui, en raison de leur toxicité, posent des risques significatifs pour la santé humaine ainsi que pour l'équilibre écologique[3]. Les métaux lourds fréquemment identifiés comme toxiques pour l'homme incluent le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres éléments tels que le cuivre, le zinc et le chrome sont essentiels à l'organisme en faibles quantités, mais peuvent se révéler nocifs lorsqu'ils sont présents en excès. En chimie, les métaux lourds sont généralement définis en fonction de caractéristiques spécifiques telles que leur poids moléculaire élevé ou leur capacité à former des cations polyvalents. En géologie, le terme « éléments trace métalliques » est utilisé pour désigner des éléments naturellement présents à des concentrations extrêmement faibles dans l'environnement. En toxicologie, les métaux lourds sont souvent caractérisés par leur capacité à s'accumuler dans les tissus adipeux, exerçant des effets délétères et persistants sur les organismes vivants[4-5]. D'un point de vue nutritionnel, quelques métaux lourds sont classés comme oligo-éléments, indispensables au bon fonctionnement biologique en raison de leur rôle catalytique dans les processus métaboliques de divers organismes. Cependant, les métaux lourds sont liés à la pollution et à la toxicité. Les éléments métalliques souvent pointés du doigt en tant que polluants majeurs ayant un impact délétère sur l'environnement et la santé publique, on peut citer le mercure (Hg), l'arsenic (As), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn) [6-7].

## **I.3. Origines des métaux lourds dans l'environnement**

### **I.3.1. Origines naturelles**

Parmi les origines naturelles, on identifie des phénomènes tels que l'activité volcanique, l'érosion des continents et les feux de forêt. Les volcans, en particulier, interviennent à travers des émissions massives associées à des éruptions explosives ou par des émissions persistantes mais de moindre ampleur, principalement attribuées au dégazage magmatique et aux processus géothermiques [6].

**I.3.2. Origines anthropiques**

Les métaux lourds sont émis dans divers compartiments de l'environnement (eau, atmosphère et sol) principalement à travers une multitude d'activités humaines. Ils sont également incorporés dans de nombreux produits industriels qui, au fil du temps, sont susceptibles de les libérer dans l'environnement [8,10]. Les principales sources anthropiques d'origine humaine comprennent les activités suivantes :

- L'exploitation minière, dont la principale fonction est l'extraction de minerai, génère des roches comprenant des métaux lourds [11].
- Les entreprises et unités liées au traitement de surfaces, en l'occurrence, le chromage et le zingage, génèrent des effluents liquides qui contiennent des teneurs élevées de métaux lourds dans toutes les parties de l'hydrosphère [12].
- L'agriculture, par l'utilisation des différents amendements tels que les fertilisants, les pesticides et les fumiers induise une contamination des eaux de souterraines et les eaux de surface [13].

**I.4. Normes et réglementation**

Les normes représentent des seuils réglementaires définis légalement et élaborés à la suite de compromis entre diverses exigences concurrentes. La fixation de standards concernant les métaux lourds suscite un intérêt particulier, car leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement sont de plus en plus évidents, voire démontrés dans certains cas [14]. En matière de qualité des eaux, deux catégorisations de normes sont établies : les normes de qualité de l'eau, qui montrent les critères requis pour une masse d'eau en fonction de son usage principal, et les normes sur les effluents, qui établissent les seuils maximaux de polluants autorisés pour les rejets ponctuels dans les eaux réceptrices [15-16].

Les normes de rejet des métaux sont selon l'OMS de 10 µg pour l'arsenic, 1,00 pour le mercure, 10 µg pour le plomb, 50 µg pour le chrome, 3,00 µg pour le cadmium, 20 µg pour le nickel et 2.00 µg pour le cuivre [17]. D'un autre, En Algérie, les normes de concentrations seuils pour les métaux lourds dans l'eau potable et les sols sont établies par diverses réglementations [18]. Pour l'eau potable, les limites sont fixées à 0,01 mg/L pour le plomb (Pb), 0,003 mg/L pour le cadmium (Cd), 0,006 mg/L pour le mercure (Hg) et 0,01 mg/L pour l'arsenic (As). Concernant les eaux de surface, les seuils sont de 0,05 mg/L pour le plomb, 0,01 mg/L pour le cadmium, 0,002 mg/L pour le mercure et 0,05 mg/L pour l'arsenic. En ce qui concerne les sols, les normes varient selon les types de sols et leurs usages, avec des

valeurs générales de 300 mg/kg pour le plomb, 5 mg/kg pour le cadmium, 1 mg/kg pour le mercure et 20 mg/kg pour l'arsenic. Il est important de noter que les réglementations locales sont souvent mises à jour [19].

Les normes de rejets de métaux lourds dans les effluents industriels en Algérie sont établies pour protéger l'environnement et la santé publique face aux risques de contamination. Ces réglementations définissent des seuils spécifiques qui limitent les concentrations de divers métaux lourds dans les effluents avant leur rejet dans les milieux aquatiques [20]. Par exemple, les limites sont fixées à 0,5 mg/L pour le plomb (Pb), 0,1 mg/L pour le cadmium (Cd), 0,01 mg/L pour le mercure (Hg), 0,1 mg/L pour l'arsenic (As) et 0,5 mg/L pour le chrome (Cr). Ces valeurs peuvent être ajustées en fonction de la nature des activités industrielles, car certaines branches peuvent générer des niveaux de contaminants plus élevés en raison de leurs procédés de fabrication [21].

De plus, les réglementations imposent souvent des traitements préalables pour réduire la concentration de ces métaux lourds avant le rejet des effluents. Cela peut inclure des procédés de précipitation, d'adsorption ou de filtration, visant à garantir que les eaux usées respectent les normes établies. Les autorités environnementales effectuent régulièrement des contrôles pour s'assurer que les industries respectent ces normes, et des sanctions peuvent être appliquées en cas de non-conformité [22].

### **I.5. Toxicité des métaux lourds**

La toxicité d'un élément métallique dans le milieu naturel est influencée par sa structure chimique spécifique. L'eau agit comme un agent de transport pour les métaux lourds, acheminant ces substances depuis leurs sources jusqu'au corps humain via les réseaux trophiques, incluant la nourriture et l'eau potable. Bien que présents à des niveaux de trace qui ne représentent pas un danger immédiat dans un environnement donné, la pollution par les métaux lourds devient plus dangereuse en raison du phénomène de bioaccumulation dans les organismes vivants [23]. Ce processus amène ces toxiques à des teneurs qui, devenant critiques, peuvent rendre ces métaux hautement nocifs. En réalité, le danger pour la santé humaine est principalement lié aux caractéristiques des métaux lourds, et dépend également de la forme chimique dans laquelle ils se trouvent, de leur concentration, du contexte environnemental et de leur potentiel à s'insérer dans la chaîne alimentaire [24]. Les substances polluantes peuvent pénétrer dans le corps humain par voie cutanée, ingestion ou inhalation.

## I.6. Présentation des métaux lourds pris en compte dans cette étude

### I.6.1. Cadmium

Le cadmium est un métal argenté aux reflets bleutés, initialement brillant mais assez sensible au ternissement. Il connut pour être malléable et ductile, et présente une pression de vapeur relativement élevée. Etant un élément peu commun dans la nature, sa présence dans l'eau potable provenant de sources naturelles est extrêmement improbable [25]. Cependant, les composés de cadmium intégrés dans les pièces galvanisées et les déchets issus de ce processus peuvent présenter une source non négligeable de pollution de l'eau. A côté de l'exposition professionnelle et l'inhalation de fumée de cigarettes, l'absorption alimentaire représente la principale voie d'absorption du cadmium [26]. Le cadmium ne trouve pas naturellement sous forme native. On retrouve le cadmium dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, souvent lié au zinc et au plomb. Les principales origines du cadmium dans l'écosystème découlent d'une variété d'activités humaines. Cela inclut l'extraction des métaux non ferreux, la libération dans les eaux usées domestiques, les effluents industriels, spécifiquement les déversements provenant des industries minières et de la galvanoplastie usinant le cadmium [27]. D'un autre côté, la fabrication de plusieurs produits chimiques tels que les engrais phosphatés, les insecticides, les solvants et les matières textiles participe à l'introduction du cadmium dans l'environnement. Dans le milieu aquatique, il trouve son origine dans divers processus, notamment l'érosion naturelle des sols, le drainage des terrains agricoles, ainsi que les effluents industriels provenant des installations de traitement des eaux usées industrielles et des activités des mines [28].

#### I.6.1.1. Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du cadmium présentent des similitudes avec celles du zinc. A température ambiante, il montre une faible tendance à l'oxydation et peut s'oxyder dans l'air en formant l'oxyde anhydre  $\text{CdO}$ . Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué mais aussi dans les acides chlorhydriques et sulfuriques concentrés et chauffés [29].

Le cadmium (Cd) est un métal argenté, ductile et malléable à température ambiante. Il possède une densité d'environ  $8,65 \text{ g/cm}^3$ , ce qui le rend plus lourd que de nombreux autres métaux. Son point de fusion est d'environ  $321^\circ\text{C}$ , tandis que son point d'ébullition atteint  $765^\circ\text{C}$ , lui conférant une bonne stabilité thermique pour diverses applications. Bien que peu

soluble dans l'eau, le cadmium se dissout dans les acides, formant des solutions acides. En termes de réactivité, bien qu'il soit relativement stable à température ambiante, il peut réagir avec des halogènes et des acides, et il est sensible à l'oxydation lorsqu'il est exposé à l'air [30].

#### **I.6.1.2. Effet sur la santé**

L'absorption du cadmium par l'organisme humain se réalise principalement par voie alimentaire. Parmi les sources alimentaires riches en cadmium, on trouve notamment le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacés, la poudre de cacao et les algues séchées. Une exposition accrue au cadmium survient également chez les fumeurs [17]. Les individus résidant à proximité de sites de déchets dangereux ou d'installations industrielles émettant du cadmium dans l'air ainsi que ceux employés dans l'industrie du raffinage des métaux sont exposés à des niveaux significatifs de ce métal. L'inhalation de cadmium peut causer des dommages graves aux poumons, pouvant même conduire à des issues fatales. Une fois dans la circulation sanguine, le cadmium est initialement transporté vers le foie où il se lie à des protéines formant des complexes qui sont ensuite acheminés vers les reins. Dans ces organes, le cadmium s'accumule, perturbant les mécanismes de filtration et dont l'élimination est très difficile [18].

#### **I.6.1.3. Impact sur l'environnement**

A côté des activités anthropiques génératrices de cadmium, une quantité significative de cadmium (environ 25 000 tonnes) est naturellement libérée annuellement dans les différents compartiments de l'environnement provenant, principalement, de l'érosion des roches et feux de forêt mais aussi des activités volcaniques [31]. Le cadmium a la capacité d'être transporté sur de grandes distances lorsqu'il est absorbé par les sédiments. Ces sédiments enrichis en cadmium peuvent contaminer à la fois les eaux de surface et les sols adjacents. Le cadmium a une forte affinité pour les matières organiques présentes dans les sols. Sa présence dans le sol représente un risque significatif, car il peut être absorbé par les plantes, augmentant ainsi sa concentration dans la chaîne alimentaire. Les sols acidifiés exacerbent cette absorption par les plantes, posant ainsi un danger potentiel pour les animaux qui dépendent de ces plantes pour leur alimentation [32]. L'accumulation de cadmium dans les organismes peut être préoccupante. Cette accumulation continue dans les tissus biologiques présente des implications sérieuses pour la santé animale et, potentiellement, pour la santé humaine lorsque les produits animaux contaminés sont consommés [33].

### I.6.2. Chrome

Ce métal, connu pour sa dureté et la couleur gris argent, est très résistant à la corrosion et ne ternit presque pas. Il est considéré parmi les éléments les plus abondants sur terre. En effet, il occupe la septième position en termes d'abondance. Le chrome est un élément amphotère, capable d'exister sous diverses formes chimiques dans l'eau, en fonction du pH environnant. Dans les eaux naturelles présentant un pH acide, il se présente généralement sous forme cationique. Les états d'oxydation trivalent (Cr(III)) et hexavalent (Cr(VI)) sont les plus fréquents dans les milieux naturels [34].

#### I.6.2.1. Propriétés physico-chimiques

Le chrome, un élément chimique métallique de symbole Cr, appartient au groupe 6 du tableau périodique des éléments. Il est considéré comme étant un métal de transition. Il peut être trouvé sous différentes valences dont les plus courantes sont le chromeux (état II), qui est basique, le chromique (état III), qui est amphotère, et les chromates (état VI), qui sont à la fois acides et basiques[35]. Toutefois, dans l'environnement, seuls les états d'oxydation III et VI sont couramment observés. Les propriétés physico-chimiques du chrome sont abordées dans le paragraphe suivant.

Le chrome (Cr) est un métal dur et brillant, de couleur argentée, couramment utilisé dans les alliages et les revêtements. Sa densité est d'environ 7,19 g/cm<sup>3</sup>, ce qui en fait un métal relativement lourd. Avec un point de fusion d'environ 1907 °C et un point d'ébullition atteignant 2672 °C, le chrome présente une excellente résistance à la chaleur. Bien qu'il soit peu soluble dans l'eau, ses composés, tels que les chromates et les dichromates, peuvent se dissoudre dans des solutions acides ou basiques. En ce qui concerne sa réactivité, le chrome est relativement résistant à l'oxydation, mais il peut réagir avec des acides forts et former des oxydes lorsqu'il est exposé à l'air à des températures élevées [36].

#### I.6.2.2. Effet sur la santé

L'absorption de sels de Cr(VI) ou Cr(III) induit une nécrose ciblée des cellules. Typiquement, la mortalité survient généralement pour des doses variantes entre 100 et 300 mg. Les composés dérivés du chrome sont associés à diverses pathologies cutanées. Les individus exposés de manière prolongée par inhalation à ces substances, en particulier dans des secteurs industriels [37].



### I.6.2.3. Impact sur l'environnement

Le chrome est reconnu comme un élément toxique pour les plantes. Typiquement, les plantes absorbent principalement le chrome sous sa forme trivalente (Cr(III)), qui est essentiel à leur métabolisme et croissance. Cependant, lorsque les concentrations de chrome dépassent un seuil critique, cela peut engendrer des effets néfastes. La toxicité du chrome hexavalent (Cr(VI)) est attribuée à sa forte capacité oxydante ainsi qu'à la production de radicaux libres lors de sa réduction en Cr(III) au sein des cellules végétales. A des concentrations élevées, le Cr(III) peut perturber le métabolisme des plantes par inhibition de l'activité enzymatique essentielle ou induisant un stress oxydatif [38].

### I.6.3. Nickel

Le nickel est un métal de transition dur et ductile. Le nickel pur est chimiquement réactif, mais les grosses pièces réagissent lentement à l'air dans des conditions normales, car une couche d'oxyde de nickel se forme à la surface et empêche toute corrosion ultérieure. Malgré cela, le nickel natif pur ne se trouve dans la croûte terrestre qu'en très petites quantités. Le nickel a été isolé et classé comme élément pour la première fois en 1751 par Axel Fredrik Cronstedt. Ce métal est principalement utilisé dans les alliages et les revêtements anticorrosion [39].

#### I.6.3.1. Propriétés physico-chimiques

Le nickel est situé en tant que 28ème élément dans le tableau de Mendeliev. Il est classé parmi les métaux de transition (groupe VIII). Ce métal montre une grande ténacité. Le paragraphe suivant recense la plupart des propriétés physiques mais également chimiques du nickel [40].

Le nickel (Ni) est un métal argenté, ductile et malléable, largement utilisé dans les alliages et la fabrication de pièces industrielles. Sa densité est d'environ 8,90 g/cm<sup>3</sup>, ce qui en fait un métal relativement lourd. Le nickel fond à environ 1 455 °C et bout à 2 913 °C, lui conférant une excellente résistance à la chaleur. Il est peu soluble dans l'eau, mais ses composés, comme les sulfates et les chlorures, peuvent être solubles dans des solutions aqueuses. En termes de réactivité, le nickel est résistant à l'oxydation et forme une couche protectrice d'oxyde lorsqu'exposé à l'air, ce qui le protège contre la corrosion, ce qui en fait un matériau prisé pour les applications en milieu corrosif [41].

**I.6.3.2. Effet sur la santé**

Le nickel et ses dérivés sont susceptibles d'être incorporés par l'organisme humain par ingestion, inhalation ou absorption cutanée. A court et à long terme, ces substances présentent des risques potentiels d'allergies et d'inflammations, incluant des troubles comme l'asthme et des affections cutanées [42] pouvant aller jusqu'au cancer suite à une exposition prolongée à certains composés du nickel.

**I.6.3.3. Impact sur l'environnement**

Le nickel est émis dans l'atmosphère par les installations industrielles telles que les centrales et les incinérateurs de déchets. Après son émission, il se dépose sur le sol ou est précipité suite à des réactions avec l'eau de pluie. L'élimination du nickel de l'air nécessite généralement un laps de temps significatif. Le nickel peut également contaminer les eaux de surface via les effluents industriels. Les sols acides accroissent la mobilité du nickel ce qui provoque son passage à travers les couches terrestres jusqu'aux eaux souterraines.

Pour les animaux, le nickel est un micronutriment essentiel en petite quantité, mais il peut devenir toxique lorsqu'il dépasse les seuils tolérables. Cela peut conduire à divers types de cancer selon les espèces, en particulier chez les animaux vivant à proximité des raffineries de nickel [43].

**I.6.4. Cuivre**

Le cuivre est un élément de transition dont le numéro atomique est 29 et le poids atomique 63,55 g/mol. En solution, le cuivre (II) a une couleur bleue. Il peut exister sous les formes cuivreuse (+1) et cuivrique (+2). Outre leur utilisation dans les câbles électriques, les ustensiles de cuisine, la tuyauterie, les matériaux de construction, les composés du cuivre sont utilisés dans les fongicides, les insecticides et dans les amendements. Le cuivre se retrouve dans l'organisme humain par le biais de la nourriture, l'eau et l'air. L'exposition au cuivre peut entraîner des maux de tête, des diarrhées, des nausées et des vomissements à faibles doses. Si les doses sont excessives, elles peuvent amener à des hémorragies gastro-intestinales, une toxicité hépatocellulaire, une insuffisance rénale et une oligurie [44].

**I.6.4.1. Propriétés physico-chimiques**

Les caractéristiques physiques et chimiques sont détaillées dans le paragraphe suivant :

Le cuivre (Cu) est un métal rougeâtre, ductile et malléable, largement utilisé dans les câbles électriques, les tuyaux et divers alliages. Sa densité est d'environ 8,96 g/cm<sup>3</sup>, ce qui en fait un métal relativement lourd. Le cuivre fond à environ 1 085 °C et bout à 2 562 °C, ce qui lui confère une bonne résistance à la chaleur. Il est bien connu pour sa conductivité électrique et thermique supérieure. Le cuivre est peu soluble dans l'eau, mais il peut former des ions lorsqu'il est exposé à des acides, ce qui permet la dissolution de ses composés. En termes de réactivité, le cuivre est relativement résistant à l'oxydation, mais il peut se corroder lorsqu'il est exposé à l'humidité et à l'air, entraînant la formation d'une patine verte, connue sous le nom de vert de gris [45].

#### **I.6.4.2. Effet sur la santé**

Au cours des dernières décennies, la production de cuivre a vu une expansion spectaculaire, entraînant ainsi une élévation des teneurs de cuivre dans l'environnement.

L'exposition professionnelle au cuivre est fréquente dans certains environnements de travail. Une exposition prolongée au cuivre peut induire une irritation du nez ainsi que des symptômes tels que des céphalées, des vertiges et affections gastriques. Des doses élevées de cuivre ingérées peuvent entraîner des dommages graves au système rénal [46].

#### **I.6.4.3. Impact sur l'environnement**

La production mondiale de cuivre est en constante augmentation, entraînant une augmentation correspondante de la présence de cuivre dans l'environnement. Les cours d'eau déposent des sédiments contaminés par du cuivre le long de leurs rives en raison du rejet d'eaux usées[31]. Le cuivre est principalement libéré dans l'atmosphère lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste en suspension dans l'air pendant des périodes prolongées avant de se déposer lors des précipitations, principalement dans le sol. Lorsque le cuivre est présent dans le sol, il forme des liaisons fortes avec les matières organiques et les minéraux, ce qui limite sa dispersion et empêche quasiment toute infiltration dans les eaux souterraines. En revanche, dans les eaux de surface, le cuivre peut se déplacer sur de longues distances, soit en étant suspendu sur des particules de boue, soit sous forme d'ions libres. Le cuivre est persistant dans l'environnement et peut donc s'accumuler dans les plantes et les animaux. En raison de ses effets sur les plantes, le cuivre représente une menace sérieuse pour la productivité des terres agricoles. Lorsque les sols agricoles sont contaminés par le cuivre, les animaux tels que les moutons, absorbent des concentrations élevées de ce métal, ce qui entraîne des problèmes de santé [32].

### **I.6.5. Zinc**

Le zinc est un métal de réactivité modérée qui s'unit avec l'oxygène et d'autres éléments non métalliques. Il réagit également avec des acides dilués en produisant du gaz hydrogène. Son état d'oxydation le plus fréquent est +2. Lorsqu'il est exposé à l'air, il forme une fine couche d'oxyde qui le protège de la corrosion. C'est un métal qui est largement employé dans divers secteurs industriels, principalement pour ses propriétés anti-corrosion dans le cadre de la galvanisation. La galvanisation absorbe 47% de la production mondiale de zinc. Les applications chimiques représentent 9% de la consommation, tandis que d'autres applications, incluant la fabrication de pièces moulées les plaques et pièces pour toitures, comptent pour 25%.

En dehors de l'industrie, le zinc est également présent dans les produits pharmaceutiques, cosmétiques, équipements médicaux, pneumatiques et divers produits en caoutchouc. Il est utilisé en agriculture comme oligo-élément, principalement dans les sols fortement calcaires, et il est intégré dans l'alimentation animale [47].

#### **I.6.5.1. Propriétés physico-chimiques**

Les propriétés physiques et chimiques du zinc sont rapportées dans le paragraphe qui suit ci-après :

Le zinc (Zn) est un métal blanc-argenté, ductile et malléable, couramment utilisé dans les revêtements métalliques, les alliages et la fabrication de batteries. Sa densité est d'environ 7,14 g/cm<sup>3</sup>, ce qui le rend moins lourd que certains autres métaux. Le zinc fond à environ 419 °C et bout à 907 °C, ce qui lui permet de résister à des températures modérées. Bien qu'il soit peu soluble dans l'eau, il peut se dissoudre dans des acides, formant des ions zinc. En termes de réactivité, le zinc est relativement résistant à la corrosion grâce à la formation d'une couche protectrice d'oxyde. Cependant, il peut réagir avec des acides et des bases, et il est sensible à l'humidité, entraînant parfois la corrosion dans des environnements humides [48].

#### **I.6.5.2. Effet sur la santé**

Le zinc est un élément crucial pour la croissance et la survie du corps humain, jouant un rôle essentiel dans de nombreux processus métaboliques, structuraux et catalytiques. Cependant, des concentrations élevées de zinc peuvent perturber le métabolisme des lipoprotéines, augmentant ainsi les risques de maladies cardiovasculaires. De plus, un excès de zinc est associé à des troubles coronariens, hématologiques et respiratoires, ainsi qu'à une

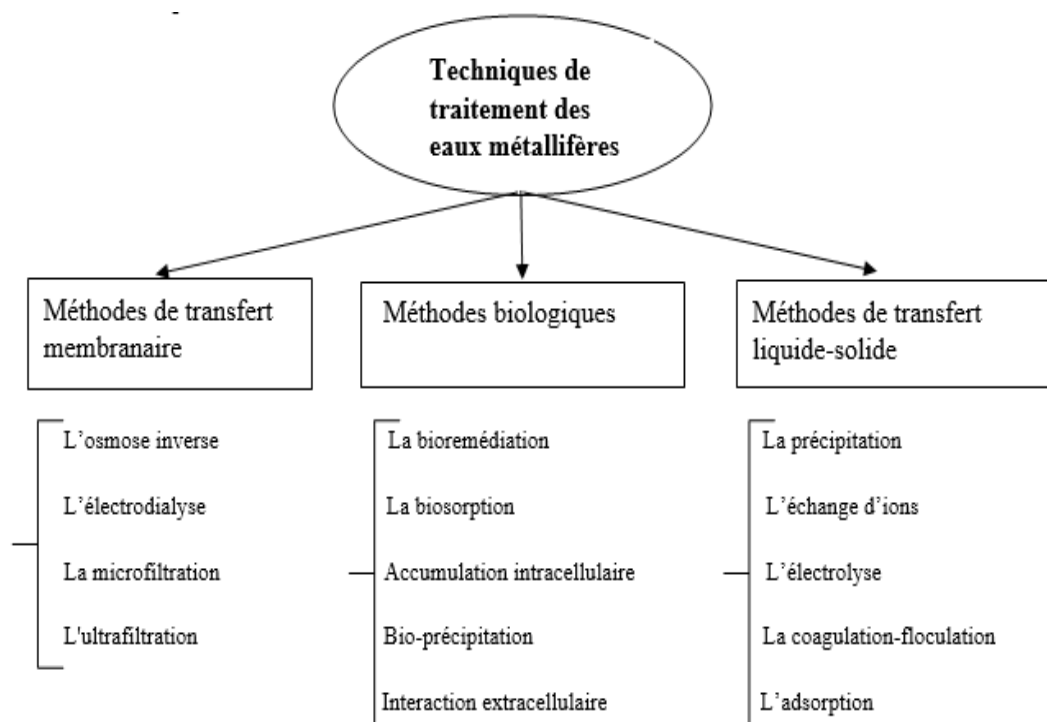
détérioration du pancréas, plus particulièrement chez les enfants et les femmes enceintes. Dans les poissons, la dose létale de zinc varie entre 0,5 et 5 mg/L. Chez l'homme, une exposition à des doses de zinc allant de 150 à 650 mg peut être toxique, tandis que des doses inférieures à 6 g peuvent être mortelles. Les manifestations physiologiques de l'intoxication initiale comprennent des nausées et des troubles gastro-intestinaux, suivis de complications respiratoires et de problèmes cutanés. De plus, le zinc est suspecté d'être un agent cancérogène pour l'homme [49].

### **I.6.5.3. Impact sur l'environnement**

La présence de fortes teneurs de zinc dans les eaux usées industrielles contribue à la pollution de l'eau, en raison d'un traitement insuffisant de ces effluents. Les concentrations élevées de zinc ont des effets néfastes sur les écosystèmes, perturbant notamment l'activité du sol en altérant négativement les micro-organismes et les vers de terre responsables de la décomposition de la matière organique. Lorsque les sols agricoles sont contaminés par du zinc, les animaux peuvent absorber des concentrations nuisibles à leur santé. De plus, le zinc soluble présent dans le sol peut contaminer les eaux souterraines. La bioaccumulation de zinc chez la faune aquatique perturbe l'équilibre de l'écosystème, affectant des organismes tels que les poissons, les algues et les champignons [50].

## **I.7. Techniques de traitement des eaux métallifères**

Parmi les différentes catégories de déchets métallifères, les déchets liquides contenant des métaux lourds présentent le plus grand risque, étant donné que l'eau est un composant omniprésent dans tous les organismes et agit comme un vecteur pour la dispersion de ces polluants. Il est également évident que l'industrie est largement responsable de la libération de métaux lourds dans les eaux, soulignant ainsi l'importance de minimiser la concentration de ces métaux dans les eaux usées. Atteindre cet objectif est désormais possible grâce aux avancées dans les techniques d'élimination des métaux lourds dans les milieux aquatiques. De nombreux scientifiques ont répertorié et examiné les diverses méthodes de dépollution, classées en : méthodes de transfert membranaire, techniques biologiques et les méthodes de transfert liquide-solide [20].



**Figure I.2.** Diagramme récapitulatif des principaux procédés et techniques de traitement des eaux contenant des métaux.

## I.8. Conclusion

Les métaux lourds sont présents de manière naturelle dans l'environnement. Leurs propriétés physico-chimiques les rendent attractifs pour diverses applications humaines. Une fois libérés de leur milieu naturel, ces métaux lourds subissent des transformations chimiques en solution aqueuse, incluant des processus d'oxydo-réduction qui peuvent rendre les métaux solubles ou insolubles selon leur concentration et modifier leur forme en fonction du pH. Ces modifications de forme ou de spéciation des métaux peuvent induire des toxicités reconnues comme étant irréversibles, affectant tant pour les milieux aquatiques que pour l'écosystème global. Les normes internationales exigent des concentrations très faibles (de l'ordre du microgramme), soulignant ainsi les impacts négatifs significatifs de ces métaux sur l'environnement. Pour atténuer ces effets, diverses techniques de traitement sont appliquées depuis longtemps, incluant la précipitation chimique, la filtration, les procédés biologiques, entre autres méthodes. Cette étude se concentre particulièrement sur l'adsorption comme

technique de choix pour l'élimination efficace de ces métaux, sujet développé dans le chapitre suivant.



## Références bibliographiques

- [1] L. Y. Li, « Waste-to-resources: Exploratory surface modification of sludge-based activated carbon by nitric acid for heavy metal adsorption », *Waste Manag.*, vol. 87, p. 375-386, févr. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.02.019.
- [2] M. Guo, G. Qiu, et W. Song, « Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water », *Waste Manag.*, vol. 30, p. 308-315, sept. 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2009.08.010.
- [3] G. Qi *et al.*, « Microwave biochar produced with activated carbon catalyst: Characterization and adsorption of heavy metals », *Environ. Res.*, vol. 216, p. 114732, janv. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2022.114732.
- [4] J. Luo *et al.*, « Effect of alkaline metals (Na, Ca) on heavy metals adsorption by kaolinite during coal combustion: Experimental and DFT studies », *Fuel*, vol. 348, p. 128503, sept. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.128503.
- [5] L. Huang, Q. Jin, P. Tandon, A. Li, A. Shan, et J. Du, « High-resolution insight into the competitive adsorption of heavy metals on natural sediment by site energy distribution », *Chemosphere.*, vol. 197, p. 411-419, avr. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.056.
- [6] Y. Liu *et al.*, « Competitive adsorption of heavy metals by anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) consortia », *Chemosphere.*, vol. 258, p. 127289, nov. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127289.
- [7] Y. Abdin, A. Usman, Y. S. Ok, Y. F. Tsang, et M. Al-Wabel, « Competitive sorption and availability of coexisting heavy metals in mining-contaminated soil: Contrasting effects of mesquite and fishbone biochars », *Environ. Res.*, vol. 181, p. 108846, févr. 2020, doi: 10.1016/j.envres.2019.108846.
- [8] X. Ma, « Competitive adsorption of heavy metal ions on carbon nanotubes and the desorption in simulated biofluids », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 448, p. 347-355, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.02.042.
- [9] Z. Zhang, « Spectroscopic investigation of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> adsorption behaviors by chitosan-coated argillaceous limestone: Competition and mechanisms », *Environ. Pollut.*, vol. 254, p. 112938, juill. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.07.106.
- [10] X. Chen, Y. Li, X. Li, R. Li, et B. Ye, « Transition metal copper composite ionic liquid self-built ratiometric sensor for the detection of paracetamol », *Anal. Chim. Acta.*, vol. 1209, p. 338992, mai. 2022, doi: 10.1016/j.aca.2021.338992.

- [11] G. Bharath, « Hybrid capacitive deionization of NaCl and toxic heavy metal ions using faradic electrodes of silver nanospheres decorated pomegranate peel-derived activated carbon », *Environ. Res.*, vol. 197, p. 111110, mars. 2021, doi: 10.1016/j.envres.2021.111110.
- [12] G. Vilardi *et al.*, « Nanomaterials application for heavy metals recovery from polluted water: The combination of nano zero-valent iron and carbon nanotubes. Competitive adsorption non-linear modeling », *Chemosphere.*, vol. 201, p. 716-729, mars. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.032.
- [13] B.-J. Ni *et al.*, « Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge », *Chemosphere.*, vol. 219, p. 351-357, déc. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.053.
- [14] S. Nouacer, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau », Thèse de doctorat, Université Badji mokhtar - Annaba, 2015.
- [15] J.-H. Park *et al.*, « Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions », *Chemosphere.*, vol. 142, p. 77-83, janv. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.093.
- [16] A. Abbas, « Design, characterization and evaluation of hydroxyethylcellulose based novel regenerable supersorbent for heavy metal ions uptake and competitive adsorption », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 102, p. 170-180, avr. 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.04.024.
- [17] X. Gao, « Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 164, p. 4423-4434, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046.
- [18] U. I. Gaya, « Adsorption of aqueous Cd(II) and Pb(II) on activated carbon nanopores prepared by chemical activation of doum palm shell », vol. 4, p. 458, 2015, doi: 10.1186/s40064-015-1256-4.
- [19] M. Sinaei, M. Loghmani, et M. Bolouki, « Application of biomarkers in brown algae (*Cystoseria indica*) to assess heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Hg, Ni, Cr) pollution in the northern coasts of the Gulf of Oman », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 164, p. 675-680, nov. 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.08.074.
- [20] R. Mohammadi, « Enhanced competitive adsorption of zinc and manganese by alginate-iron oxide-combusted coal gangue composite: Synthesizing, characterization and investigation », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, p. 105003, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.105003.

- [21] B. Yuan, « Immobilization of lead(II) and zinc(II) onto glomalin-related soil protein (GRSP): Adsorption properties and interaction mechanisms », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 236, p. 113489, mars. 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113489.
- [22] H. Azad, M. Mohsennia, C. Cheng, et A. Amini, « Facile fabrication of PVB-PVA blend polymer nanocomposite for simultaneous removal of heavy metal ions from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, reusability and adsorption mechanism », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, n° 5, p. 106214, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106214.
- [23] V. E. D. Anjos, « Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn », *Appl. Clay Sci.*, vol. 99, p. 289–296, juill. 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.07.013.
- [24] D. K. Yadav, S. Uma, et R. Nagarajan, « Microwave-assisted synthesis of ternary Li-M-Al LDHs (M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd) and examining their use in phenol oxidation », *Appl. Clay Sci.*, vol. 228, p. 106655, oct. 2022, doi: 10.1016/j.clay.2022.106655.
- [25] C. S. Moreira et L. R. F. Alleoni, « Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems », *Sci. Agric.*, vol. 67, n° 3, p. 301-307, 2010, doi: 10.1590/S0103-90162010000300008.
- [26] G. Vázquez, M. Sonia Freire, J. González-Alvarez, et G. Antorrena, « Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd<sup>2+</sup> ions onto chestnut shell », *Desalination*, vol. 249, n° 2, p. 855-860, déc. 2009, doi: 10.1016/j.desal.2009.09.007.
- [27] B. Garrido-Rodriguez *et al.*, « Competitive adsorption and transport of Cd, Cu, Ni and Zn in a mine soil amended with mussel shell », *Chemosphere.*, vol. 107, p. 379-385, juill. 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.097.
- [28] Y. Huang, « Using pretreated chestnut endothelium to adsorb lead and cadmium ions from water », *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 25, p. 1154-1162, févr. 2018, doi: 10.1016/j.sjbs.2018.01.015.
- [29] B. Li *et al.*, « Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes », *Chemosphere.*, vol. 175, p. 332-340, mai. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.061.
- [30] X. Ke, « Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching », *Chemosphere.*, vol. 255, p. 126690, avr. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126690.

- [31] H. Genç-Fuhrman, P. S. Mikkelsen, et A. Ledin, « Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents », *Water Res.*, vol. 41, n° 3, p. 591-602, févr. 2007, doi: 10.1016/j.watres.2006.10.024.
- [32] J. J. González Costa, M. J. Reigosa, J. M. Matías, et E. F. Covelo, « Soil Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn sorption and retention models using SVM: Variable selection and competitive model », *Sci. Total Environ.*, vol. 593-594, p. 508-522, sept. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.195.
- [33] Z. Zhang, T. Wang, H. Zhang, Y. Liu, et B. Xing, « Adsorption of Pb(II) and Cd(II) by magnetic activated carbon and its mechanism », *Sci. Total Environ.*, vol. 757, p. 143910, févr. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143910.
- [34] J. Dong *et al.*, « In situ reactive zone with modified Mg(OH)<sub>2</sub> for remediation of heavy metal polluted groundwater: Immobilization and interaction of Cr(III), Pb(II) and Cd(II) », *J. Contam. Hydrol.*, vol. 199, p. 50-57, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jconhyd.2017.02.005.
- [35] S.-F. Lo, S.-Y. Wang, M.-J. Tsai, et L.-D. Lin, « Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, n° 9, p. 1397-1406, sept. 2012, doi: 10.1016/j.cherd.2011.11.020.
- [36] R. Tovar-Gómez, Ma. D. R. Moreno-Virgen, J. Moreno-Pérez, A. Bonilla-Petriciolet, V. Hernández-Montoya, et C. J. Durán-Valle, « Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 93, p. 755-772, janv. 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2014.07.012.
- [37] T. Nizam, K. A. Krishnan, A. Joseph, et R. R. Krishnan, « Isotherm, kinetic and thermodynamic modelling of liquid phase adsorption of the heavy metal ions Zn(II), Pb(II) and Cr(VI) onto MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles », *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 25, p. 101120, mai. 2024, doi: 10.1016/j.gsd.2024.101120.
- [38] J. Zhao *et al.*, « Corn stalk-based activated carbon synthesized by a novel activation method for high-performance adsorption of hexavalent chromium in aqueous solutions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 578, p. 650-659, juin. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.06.031.
- [39] H. Zuo, Y. Xia, H. Liu, Z. Liu, et Y. Huang, « Preparation of activated carbon with high nitrogen content from agro-industrial waste for efficient treatment of chromium (VI) in water », *Ind. Crops Prod.*, vol. 194, p. 116403, avr. 2023, doi: 10.1016/j.indcrop.2023.116403.

- [40] R. Nithya, « Removal of heavy metals from tannery effluent using chitosan-g-poly(butyl acrylate)/bentonite nanocomposite as an adsorbent », vol. 2, p. 7, sept. 2016, doi: 10.1186/s40689-016-0018-1.
- [41] S. Zhang *et al.*, « Uptake and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals by maize from soil irrigated with wastewater », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 12165, sept. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-12437-w.
- [42] F. G. L. M. Borsagli et A. Borsagli, « Chemically Modified Chitosan Bio-Sorbents for the Competitive Complexation of Heavy Metals Ions: A Potential Model for the Treatment of Wastewaters and Industrial Spills », *J. Polym. Environ.*, vol. 27, n° 7, p. 1542-1556, juill. 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01449-4.
- [43] C. M. Futralan, « Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite », *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, p. 528-536, août. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.08.013.
- [44] M. Costa *et al.*, « Influence of salinity and rare earth elements on simultaneous removal of Cd, Cr, Cu, Hg, Ni and Pb from contaminated waters by living macroalgae », *Environ. Pollut.*, vol. 266, p. 115374, nov. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115374.
- [45] I. J. Kim, W. Zhao, J. G. Park, et Z. Meng, « Carbon nanotube filter for heavy metal ion adsorption », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 23, p. 33280-33285, déc. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.230.
- [46] V. Hernández-Montoya, « Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures », *J. Environ. Manage.*, vol. 116, p. 213-221, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.12.010.
- [47] H. Liu, C. Wang, J. Liu, B. Wang, et H. Sun, « Competitive adsorption of Cd(II), Zn(II) and Ni(II) from their binary and ternary acidic systems using tourmaline », *J. Environ. Manage.*, vol. 128, p. 727-734, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.06.024.
- [48] M. A. Karimi, « A new sorbent based on MWCNTs modification for separation/preconcentration of trace amounts of Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) and their determination by flame atomic absorption spectrometry », *Journal of Analytical Science and Technology.*, vol. 6, p. 25, 2015, doi: 10.1186/s40543-015-0065-2.
- [49] A. Díaz, « Biosorption of nickel, cobalt, zinc and copper ions by *Serratia marcescens* strain 16 in mono and multimetallic systems », *Biodegradation.*, vol. 33, p. 33-43, oct. 2022, doi: 10.1007/s10532-021-09964-9.

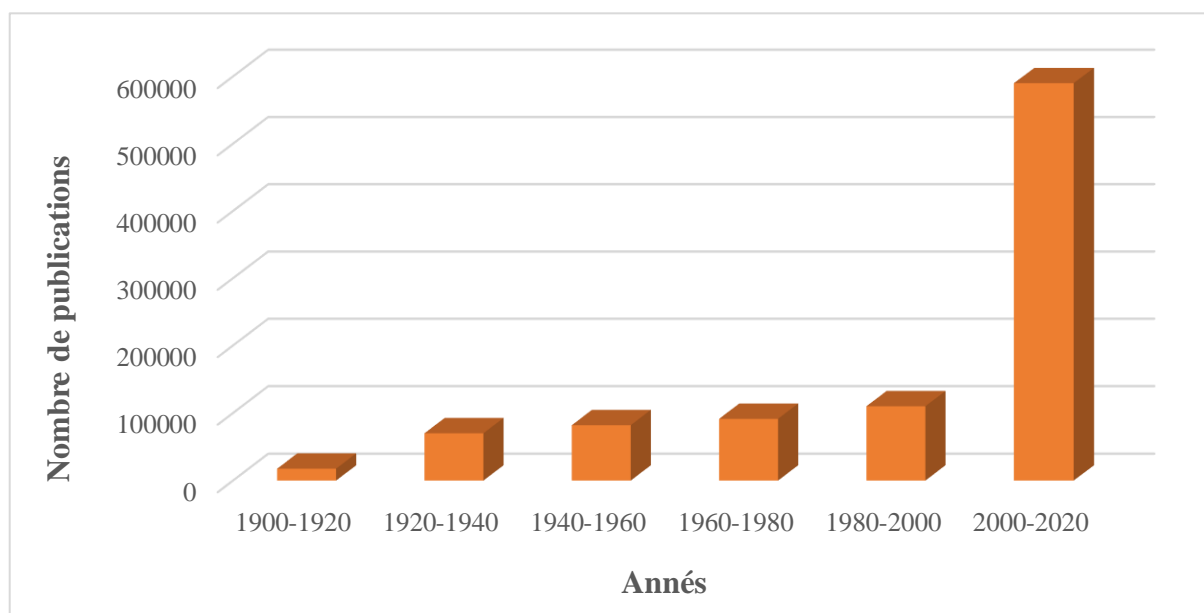
- [50] H.-S. Lee et H.-S. Shin, « Competitive adsorption of heavy metals onto modified biochars: Comparison of biochar properties and modification methods », *J. Environ. Manage.*, vol. 299, p. 113651, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113651.

***Chapitre II***  
*Description du phénomène  
d'adsorption*



## II.1. Introduction

En dépit des avancées récentes dans le secteur du traitement des eaux usées et de l'émergence de technologies innovantes, l'adsorption demeure une méthode attractive et efficace pour l'élimination des contaminants. De plus, sa large application est favorisée par la simplicité de sa mise en œuvre (Figure II.1) [1].



**Figure II.1.** Nombre des articles publiés dans la base des données science direct dédiés au phénomène d'adsorption au cours des années.

## II.2. Description du phénomène d'adsorption

Adsorption un processus au cours duquel les molécules d'une phase fluide appelée adsorbat sont fixées sur les surface externes et internes d'un solide poreux appelé adsorbant [2]. Ainsi, un système d'adsorption est composé de l'adsorbant, d'un fluide et d'une couche interfaciale entre les deux qui s'enrichit en un ou plusieurs adsorbats au cours de ce processus.

## II.3. Types d'adsorption

### II.3.1. Adsorption physique (physisorption)

Dans la physisorption, les molécules d'adsorbat sont retenues par les forces de van der Waals. Ces interactions sont de longue portée mais faibles, et l'énergie libérée lorsqu'une particule est physisorbée est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de condensation. Les forces de van der Waals n'étant pas suffisamment fortes, elles n'influencent pas sensiblement

la réactivité des molécules adsorbées, tableau II.1. Dans ce type d'adsorption, l'équilibre est réversible et s'établit rapidement [3].

### II.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption implique la formation d'une liaison chimique entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant, ce qui la rend très sélective, contrairement à l'adsorption physique. Selon le concept de Langmuir, les molécules adsorbées sont retenues à la surface par les forces de valence du même type que celles qui se produisent entre les atomes liés dans les molécules. L'enthalpie de la chimisorption est très supérieure à celle de la physisorption, tableau II.1 [4].

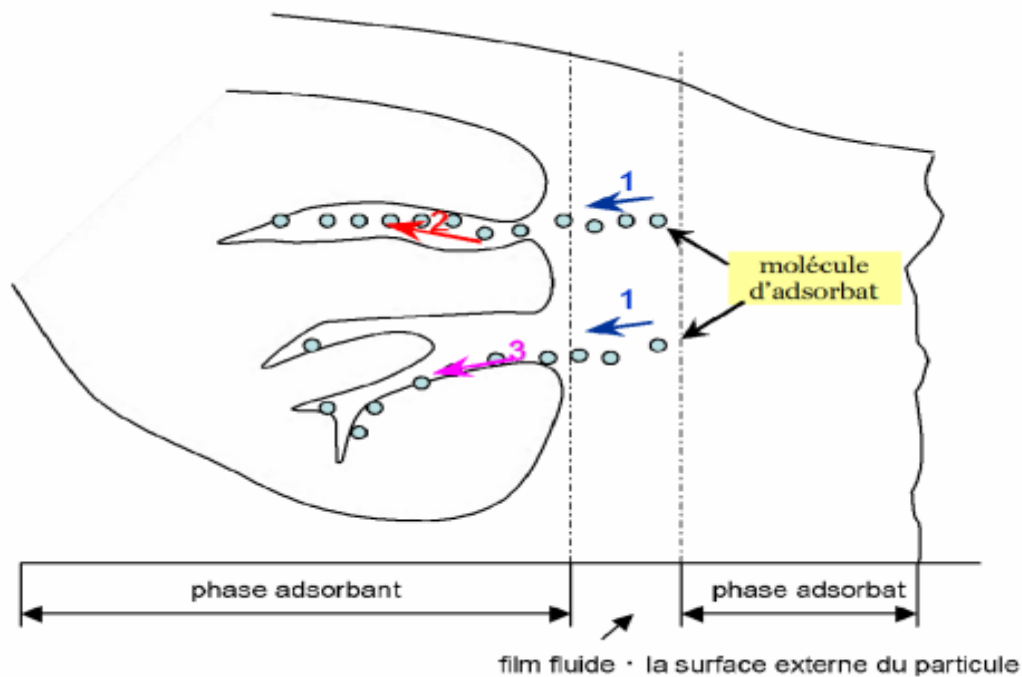
**Tableau II.1.** Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie de liaison (kJ/mol)	Inférieure à 40	Supérieure à 40
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température d'adsorption	Relativement basse	Plus élevée
La cinétique	Rapide	Lente
Chaleur d'adsorption(kJ/mol)	Inférieure à 41,87	Supérieure à 41,87
Etat de surface	Formation de multicouches	Phénomène monocouche

### II.4. Mécanisme d'adsorption

Les diverses phases du transfert de matière de l'adsorbant de la phase fluide vers la surface des pores de l'adsorbant sont synthétisées dans la figure II.2 [5]:

- Transfert externe : ce processus s'effectue au sein de la phase fluide jusqu'à proximité de la surface externe de l'adsorbant, grâce à des mécanismes de convection ou de diffusion, selon les caractéristiques du mouvement de la phase dans le milieu environnant.
- Transport par diffusion dans la couche limite entre la phase ambiante et la surface externe de l'adsorbant.
- Transfert interne : ce processus implique la diffusion des molécules à travers les pores de l'adsorbant.
- L'adsorption des molécules sur la surface de l'adsorbant.



**Figure II.2.** Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un substrat adsorbant [5].

### II.5. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant est conditionnée par divers paramètres. Ils sont cités ci-après :

#### II.5.1. Effet de pH

Le pH constitue une variable cruciale influençant significativement les propriétés adsorptives d'un système. Ce paramètre régule la solubilité d'un composé dans l'eau, affectant ainsi sa mobilité, ce qui a une incidence directe sur sa capacité à être adsorbé. L'efficacité de l'adsorption atteint son apogée (en termes de taux d'adsorption) au point isoélectrique de l'adsorbant [6].

#### II.5.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Déterminer la masse la plus réduite mais adéquate d'un matériau pour capturer un polluant spécifique représente une étape cruciale dans toute analyse d'adsorption. L'intérêt économique d'une telle démarche est évident [7].

**II.5.3. Effet de la concentration initial**

L'efficacité de l'adsorption s'accroît avec l'augmentation de la concentration de la substance concernée. Cependant, cette relation n'est pas linéaire ; l'augmentation ne suit pas une proportionnalité directe avec l'accroissement de la concentration de la substance. Cette non-linéarité peut être attribuée à la saturation des sites d'adsorption disponibles sur l'adsorbant [8].

**II.5.4. Effet du temps de contact**

Le temps de contact est un facteur essentiel dans tous les processus de transfert, et son impact a été analysé de façon à quantifier la quantité d'adsorbat fixée depuis le début de l'agitation (en mode batch) jusqu'à l'établissement de l'équilibre dynamique [9].

**II.5.5. Effet de la température**

Il a été rapporté que l'adsorption physique, généralement exothermique, se produit préférentiellement à des températures réduites, tandis que l'adsorption chimique, de nature endothermique, requiert des températures plus élevées pour se manifester efficacement [10]. Cette distinction thermodynamique impose la nécessité de déterminer et de réguler précisément la température dès le début du processus d'adsorption afin d'optimiser l'efficacité et la spécificité de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat [11].

**II.5.6. Effet de la nature de l'adsorbat**

La capacité d'adsorption varie selon les substances en raison de plusieurs facteurs clés :

- L'énergie de liaison entre la substance à adsorber et l'adsorbant.
- Les caractéristiques structurales et dimensionnelles des molécules, où un poids moléculaire élevé peut restreindre la diffusion et donc l'adsorption[12].

**II.5.7. Effet de la nature de l'adsorbant**

Un solide adsorbant est défini par un ensemble de caractéristiques physicochimiques qu'on peut énumérer ci-dessous :

- La surface spécifique de l'adsorbant, qui représente la superficie disponible pour l'interaction avec les substances à adsorber [13].

- Les groupements fonctionnels situés à la surface des adsorbants jouent un rôle déterminant dans le processus d'adsorption des adsorbats, en agissant sur les interactions chimiques et physiques entre eux [14].

## II.6. Les isothermes d'adsorption

L'investigation expérimentale de l'adsorption vise à établir une corrélation entre la concentration résiduelle du soluté dans la solution, notée  $C_e$  (exprimée en mol/L ou kg/L), et la concentration de ce même composé retenue sur les particules solides, notée  $q_e$  (exprimée en mol/kg ou kg/kg), à l'état d'équilibre. Si l'expérience ait été menée à une température constante, cette relation,  $q_e=f(C_e)$ , est désignée comme l'isotherme d'adsorption [15].

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad \text{II.1}$$

Avec :  $C_i$ (mg/L) est la concentration initiale d'adsorbat avant adsorption ;  $C_e$ (mg/L) est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre ;  $V$  (L) est le volume de la solution ;  $m$ (g) est la masse de l'adsorbant.

Plusieurs études expérimentales approfondis concernant les isothermes d'adsorption ont été menées et classifiées en quatre catégories distinctes (S, L, H et C), en se basant sur l'analyse de la courbure et de la pente initiale des courbes d'isothermes d'adsorption, comme illustré dans la figure II.3.

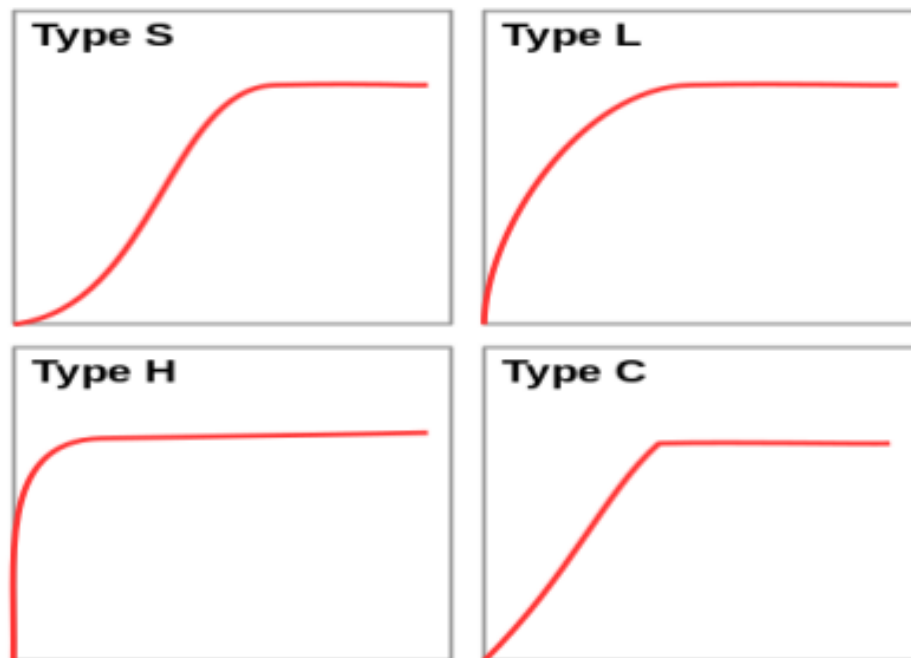
Parmi les formes d'isothermes on distingue :

L'isotherme de configuration « L » (Langmuir) présente une forme concave, indiquant une saturation graduelle du solide. Elle est principalement observée pour des faibles concentrations de soluté dans l'eau. Lorsque la concentration tend vers zéro, la pente de l'isotherme reste constante, signalant l'atteinte de l'équilibre [16].

L'isotherme de configuration « H » (haute affinité) se distingue du modèle « L » par une pente initiale significativement plus élevée, indiquant ainsi une affinité accrue du soluté envers le solide [17].

L'isotherme de type « S » (sigmoïdale) se caractérise par un point d'inflexion qui témoigne de la coexistence de multiples mécanismes d'adsorption. Cette configuration est typique lorsque l'adsorption d'une première couche de soluté facilite ultérieurement l'adsorption de couches additionnelles. Ce phénomène, désigné sous le terme d'adsorption coopérative », se manifeste lorsque les interactions intermoléculaires entre les molécules adsorbées sont supérieures à celle entre l'adsorbant et l'adsorbat [18].

L'isotherme de classification « C » (partition constante) il est caractérisé par une relation linéaire qui traverse l'origine, indiquant que le quotient de la quantité adsorbée à l'équilibre par la concentration en solution reste constant [19].



**Figure II.3.** Classification des principaux types d'isotherme d'adsorption [20].

## II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Parmi les modèles les plus connus on distingue :

### a) *Modèle de Langmuir*

Le modèle de Langmuir suppose que les molécules sont adsorbées sur un nombre fixe de sites, chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule, tous les sites sont énergétiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les molécules voisines adsorbées [21].

L'équation suivante est utilisée pour caractériser le modèle de Langmuir :

$$q_e = \frac{q_m k_{Lg} C_e}{1 + k_{Lg} C_e} \quad \text{II.2}$$

Avec :  $q_e$  (mg/g) et  $q_m$  (mg/g) sont la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité d'adsorption maximale, respectivement ;  $C_e$  (mg/L) est la concentration de l'adsorbé à l'équilibre ;  $k_{Lg}$  (L/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.

Le paramètre d'équilibre adimensionnel  $R_L$ , défini par la relation ci-dessous, est employé afin d'évaluer la faisabilité de l'adsorption [22] :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_{Lg} C_i} \quad \text{II.3}$$

En fonction de la valeur de ce paramètre, le processus d'adsorption peut être qualifié de:

favorable ( $0 < R_L < 1$ ), défavorable ( $R_L > 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ), ou irréversible ( $R_L = 0$ ).

#### **b) Modèle de Freundlich**

Ce modèle est appliqué dans de nombreuses situations, notamment dans le contexte de l'adsorption multicouche avec la possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'isotherme correspondante est formulée par l'équation suivante [23] :

$$q_e = k_{Fr} C_e^{(1/n)} \quad \text{II.4}$$

Avec :  $k_{Fr}$  et  $n$  sont les constantes d'équilibres de Freundlich qui décrivent la capacité et l'intensité d'adsorption, respectivement.



**c) Modèle de Temkin**

Le modèle de Temkin postule l'existence d'une corrélation linéaire entre la chaleur d'adsorption et la couverture de la surface en raison de la présence d'interaction entre les molécules d'adsorbat. Le modèle de Temkin est déterminé par la relation suivante [24] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(a_T C_e) \quad \text{II.5}$$

Avec:  $a_T$  et  $b_T$  sont les constants d'équilibre de Temkin; R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K); T est la température absolue (K).

**d) Modèle de Dubinin Radushkevich**

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Radushkevich est un cadre empirique dérivé de la théorie de Polanyi. Il repose sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant présente une hétérogénéité énergétique, la distribution des pores dans l'adsorbant étant conforme à une distribution gaussienne de l'énergie. La forme non linéaire du modèle D-R est exprimée mathématiquement par l'équation suivante [25] :

$$q_e = q_m e^{-K_{D-R} \varepsilon^2} \quad \text{II.6}$$

Avec ;  $\varepsilon$  (potentiel de Polanyi). Il est égal à  $(RT \ln(C_s/C_e))$  ;  $K_{D-R}$  est une constante associée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ), et  $C_s$  est la solubilité de l'adsorbat (mg/L). L'énergie libre moyenne d'adsorption a été dérivée des valeurs  $K_{D-R}$  à l'aide de l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad \text{II.7}$$

La valeur de E est généralement utilisée pour déterminer la nature de la réaction d'adsorption. Plus précisément, une plage d'énergie de [1 ; 8] kJ/mol suggère une adsorption physique, tandis qu'une plage d'énergie de [8 ; 16] kJ/mol indique une adsorption chimique.

### e) *Modèle de Sips*

Le modèle d'isotherme de Sips combine des aspects des modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich. Le modèle d'isotherme de Sips est exprimé par l'équation suivante [24].

$$q_e = \frac{q_m(k_s c_e)^{n_s}}{1 + (k_s c_e)^{n_s}} \quad \text{II.8}$$

Avec ;  $k_s$  est la constante de l'isotherme de Sips et  $n_s$  est un indicateur de l'hétérogénéité de l'adsorbant.

Pour des valeurs du paramètre  $n_s$  supérieures à l'unité, le comportement d'adsorption s'aligne sur l'isotherme de Langmuir, indiquant une adsorption monocouche. Inversement, lorsque  $n_s$  est inférieur à l'unité, le processus d'adsorption adhère au modèle isotherme de Freundlich, ce qui suggère une adsorption multicouche [26].

## II.8. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la décroissance de la concentration de l'élément adsorbé dans la solution en fonction du temps passé en contact avec l'adsorbant. Plusieurs modèles cinétiques sont disponibles dans la littérature, parmi lesquels on figure.

### a) *Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)*

Le modèle de Lagergren, établi en 1898, représente un modèle cinétique de premier ordre qui décrit de manière irréversible l'adsorption de contaminant organique et métallique sur des surfaces solides hétérogènes. Ce modèle se concentre sur la quantité de contaminant (fixée à la surface des particules et est couramment utilisé dans ce contexte. Sa formule est définie comme suit [27] :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{II.9}$$

Avec :  $q_e$  (mg/g) et  $q_t$  (mg/g) sont la capacité d'adsorption à l'équilibre et à l'instant  $t$  (min), respectivement ;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante d'équilibre pour le modèle du pseudo- premier ordre.

**b) Modèle du pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mckay)**

Le modèle de Ho et Mckay est prédominant en raison de sa validité sur une étendue temporelle son équation prend en considération la diversité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et non affectée par le taux de recouvrement des sites, et ne suppose aucune interaction entre les molécules adsorbées, tout en postulant un mécanisme de chimisorption [28].

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{II.10}$$

Avec ;  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) est la constante d'équilibre pour le modèle de pseudo-second order.

**c) Modèle de la diffusion intra-particule (modèle de weber et Morris)**

Le modèle de weber et Morris est largement préféré parmi les modèles de diffusion. Sa théorie implique une diffusivité invariable. La multilinéaire déduite à partir des graphiques suggère la possibilité de deux mécanismes ou plus (diffusion de film, diffusion externe et ou diffusion intra-particulaire) pouvant se produire dans les processus. Si la droite passe par l'origine, cela indique que la diffusion intra-particulaire est le seul mécanisme à intervenir dans le processus [29].

$$q_t = k_{ip} t^{0.5} + c \quad \text{II.11}$$

Avec ;  $k_{ip}$  ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ) est la constante d'équilibre pour le modèle de la diffusion intra-particule.  $c$  ( $\text{mg/g}$ ) représente l'ampleur de l'épaisseur de la couche limite.

**II.9. Etude thermodynamique de l'adsorption**

Une étude thermodynamique permet de connaître l'énergie cinétique nécessaire pour que l'adsorbat se fixe sur le site d'adsorption. La nature du processus d'adsorption (spontanéité, aléatoire, endothermie ou exothermie) peut être évaluée en estimant les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ , kJ/mol), le changement d'enthalpie standard ( $\Delta H^0$ , kJ/mol), et l'entropie standard ( $\Delta S^0$ , J/mol). Ces derniers sont exprimés par les équations suivantes [30] :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{II.12}$$

$$k_e = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{II.13}$$

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln k_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \text{II.14}$$

Avec :  $k_e$  est la constant d'équilibre.

Les valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  peuvent être calculées à différentes températures, en supposant que ces paramètres sont indépendants de la température. Une valeur négative ou positive de  $\Delta G^0$  à une température connue confirme la spontanéité (ou la non-spontanéité) du processus d'adsorption. Une valeur positive de  $\Delta H^0$  suggère la nature endothermique de l'adsorption d'un polluant par le sorbant, et une valeur positive de  $\Delta S^0$  illustre une augmentation du caractère aléatoire du processus d'adsorption [31].

## II.10. Techniques de préparation du charbon actif

### II.10.1. Procédés de carbonisation

La carbonisation (pyrolyse) est un processus thermochimique au cours duquel un échantillon est chauffé à des températures élevées, généralement comprises entre 400 et 800°C, sous une atmosphère inerte. Cette procédure permet l'élimination sélective des hétéro-éléments présents dans l'échantillon, tels que l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, qui sont libérés sous forme de gaz. En même temps, elle favorise la formation d'un produit carboné solide doté d'une structure poreuse [32].

### II.10.2 Procédés d'activation

L'activation est un processus impliquant l'utilisation d'un agent oxydant. Son objectif est de développer et de réguler la structure poreuse du charbon. Cette étape entraîne une augmentation significative de la surface spécifique du charbon ainsi qu'une réorganisation structurale du substrat.

**a) Activation physique**

Il s'agit de la transformation partielle du charbon en gaz par le biais de l'oxydation avec de la vapeur d'eau ( $H_2O$ ) ou du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) à des températures comprises entre 850 et 1100 °C. Ce processus favorise la formation de pores grâce à la restructuration et à l'oxydation du carbone, ce qui entraîne la création, l'ouverture et l'élargissement des pores [33].

**b) Activation chimique**

Dans ce cas, la carbonisation et l'activation sont exécutées à des températures réduites, par le biais de la décomposition thermique de la matière première imprégnée d'agents chimiques activateurs tels que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique, hydroxyde de potassium ou de sodium, entre autres [43]. Ces agents activateurs agissent simultanément en tant qu'agents déshydratants et oxydants. La restructuration du matériau conduit à la formation de micro et mésopores, tout en préservant partiellement la porosité initiale du substrat [34].

**II.11. Adsorption sur charbon actif préparé à partir des coquilles de marron**

Les marrons sont des féculents qui revêtent une grande importance sur le plan nutritionnel. C'est le fruit du châtaigner. Originaire de la région méditerranéenne orientale, ils sont consommés depuis longtemps par les anciennes populations européennes [35-36]. En 2020, la production mondiale de marrons a atteint 2,322 millions de tonnes et est répartie dans de nombreux pays du monde entier. La coque des marrons est un résidu du processus d'épluchage des marrons et représente 10 % de leur poids total [37]. La coquille de marrons contient une variété de groupes fonctionnels liés aux hydrates de carbone, qui sont son principal composant. Ainsi, comme pour d'autres déchets agricoles, la coquille de marrons a été évaluée pour l'absorption d'ions métalliques en l'utilisant telle quelle ou après carbonisation et activation et les résultats sont tout à fait satisfaisants.

Guo *et al.* ont utilisé la coquille de châtaigne comme matière première pour préparer du biochar via une pyrolyse isolée de l'oxygène, et une modification ultérieure à l'aide de  $KMnO_4$  et de  $FeCl_3$  pour l'élimination du phosphate et de l'oxytétracycline [38]. La capacité d'adsorption maximale obtenue était égale à 0,7880 mg/g et 6,2854 mg/g, respectivement. Dans une étude plus récente, la coquille de châtaigne a été prétraitée au formaldéhyde acide pour l'élimination du plomb, du cuivre et du zinc dans des systèmes monocomposants [39].

Un autre travail a mis en évidence l'utilisation de charbon actif dérivé de la coquille de châtaigne pour l'élimination par adsorption du cuivre dans des solutions aqueuses [40]. Huang *et al.* ont également évalué la capacité d'adsorption du plomb et du cadmium en utilisant de l'endothélium de châtaigne prétraité [41]. Dans des conditions optimisées, ils ont constaté que la valeur expérimentale de l'adsorption du plomb et du cadmium était respectivement de 99,76 % et 98,90 %. Enfin, selon nos connaissances et après une étude bibliographique approfondie, il n'existe aucun document dans la littérature étudiant l'adsorption concomitante des cinq ions de métaux lourds, ciblés dans cette étude (Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), et Zn(II)) sur un charbon actif préparé à partir de la coquille de marrons [42].

### **II.12. Adsorption sur charbon actif préparé à partir des autres précurseurs**

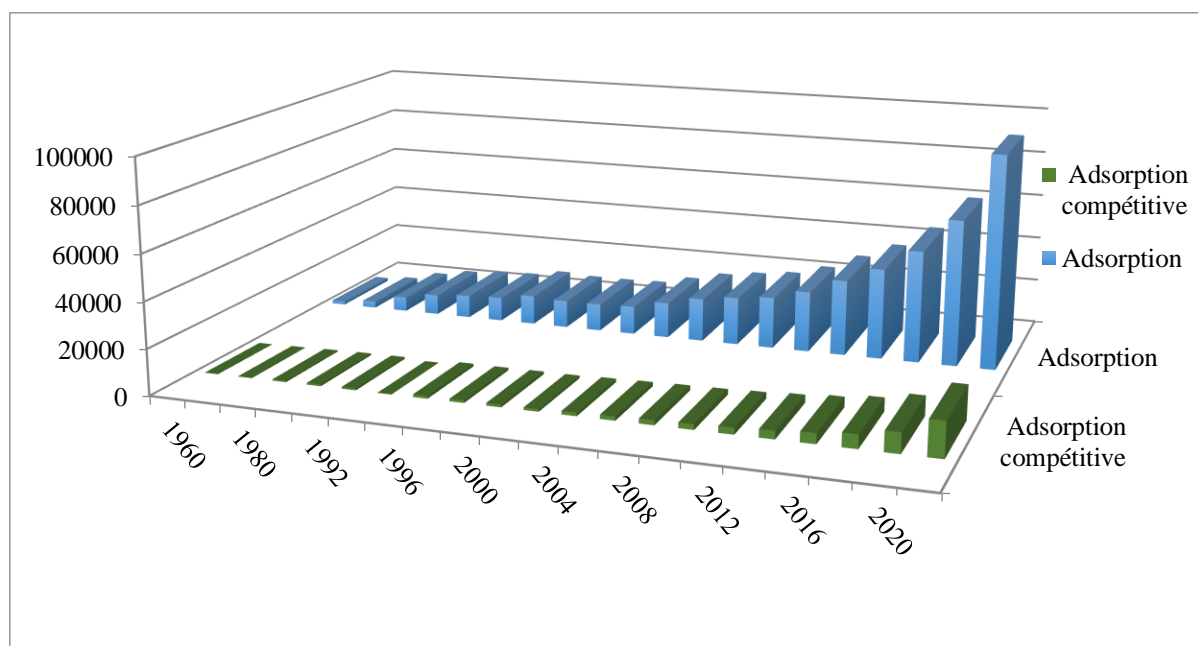
L'application à grande échelle des charbons actifs commerciaux dans le traitement des eaux usées a été limitée par leur coût et les frais de régénération. C'est pourquoi les chercheurs tentent de trouver de nouvelles matières premières appropriées et de concevoir une méthode de préparation simple pour le charbon actif (CA). Les déchets agricoles sont une bonne matière première et une option réalisable pour créer des charbons actifs abordables. Dans la littérature scientifique, plusieurs applications de charbon actif préparé à partir des déchets agricoles sont documentées pour l'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), et Zn(II). Le tableau II.2 présente différents matériaux utilisés à cet effet, ainsi que certaines caractéristiques spécifiques du charbon élaboré.

**Tableau II.2.** Synthèse de quelques travaux sur adsorption des métaux lourds.

Matériaux précurseur	Métal	Capacité d'adsorption $Q_{\max}$ (mg/g)	Référence
Tige de maïs	Cr(VI)	134,5	[43]
Déchets lignocellulosiques	Pb(II)	232,56	[18]
	Cr(VI)	113,63	
Farine d'os d'animaux	Cu(II)	27,251	[44]
	Zn(II)	20,88	
Boue rouge	Cd(II)	45,65	[45]
Balle de palmiste	Ni(II)	120,6	[46]
Résidus de thé	Cu(II)	15,6	[47]
	Ni(II)	15,9	
Hydrogel à base de biomasse résiduelle	Cd(II)	14,3	[48]
	Pb(II)	20,4	
Résidus de <i>Posidoniaoceanica</i>	Pb(II)	631,13	[49]
Pigment de coquille de marron	Cu(II)	8,733	[50]
Souche <i>Serratia marcescens</i>	Co(II)	2,3	[51]
	Ni(II)	11,4	
	Cu(II)	8,6	
	Zn(II)	11,9	

### II.13. Synthèse des travaux réalisés sur l'adsorption compétitive du métaux lourds

Jusqu'à la dernière décennie, l'élimination des ions métalliques, quel que soit l'adsorbant, était étudiée dans des systèmes à métal unique où les effets mutuels des polluants sur l'adsorption n'étaient pas pris en compte [52]. Cependant, la contamination causée par la présence simultanée de plusieurs ions métalliques est un problème préoccupant en raison des changements radicaux dans le processus d'adsorption induits par la concurrence pour les sites d'adsorption [55,58]. Ainsi, depuis le début des années 2000, les chercheurs ont étudié l'adsorption simultanée de systèmes d'ions binaires, ternaires et plus sur différents supports (figure II.4).



**Figure II.4.** Nombre de documents publiés en rapport avec l'adsorption simple et compétitive en fonction du temps (Résultats synthétisés à partir de la base de données Science Direct: le 01 mars 2024).

Un nombre restreint de chercheurs s'est focalisé sur l'explication de différence d'adsorption des ions sur un même adsorbant [59]. Ainsi, Du *et al.* ont observé que les boues granulaires d'argile montrent une meilleure adsorption des ions cuivre en comparaison avec les ions zinc ou cadmium, indépendamment de la composition de la solution. Ils ont noté, également, que l'efficacité d'élimination des ions cuivre dépassait 90 % dans les solutions contenant plusieurs métaux. Cette préférence pour le Cu(II) s'explique par son rayon ionique réduit et son électronégativité supérieure par rapport aux ions Cd(II) et Zn(II) [60]. De manière similaire, Ma *et al.* ont constaté que les trichites  $K_2Ti_4O_9$  avaient une capacité d'adsorption légèrement plus élevée pour le plomb que pour le cuivre et le cadmium dans des systèmes d'adsorption mono-ioniques, tandis que dans des systèmes multi-métaux, l'adsorption du cuivre s'effectuait après celle du plomb et du cadmium [61]. Dans une autre étude, Fotalan *et al.* ont examiné l'élimination simultanée des ions plomb, nickel et cuivre à l'aide de chitosane immobilisé sur de la bentonite. Ils ont observé que les capacités d'adsorption pour les systèmes à deux métaux (Pb-Ni, Cu-Ni et Pb-Cu) suivaient le même ordre d'affinité que dans les solutions monométalliques :  $Pb > Cu > Ni$  [62]. De manière similaire, Tan *et al.* ont rapporté que les membranes d'oxyde de graphène avaient une affinité plus élevée pour les ions Cu(II) que pour les ions Ni(II) et Cd(II) dans des systèmes simples et



ternaires [63]. Cette revue non exhaustive met en évidence la complexité du processus d'adsorption, qui dépend de multiples paramètres.

#### **II.14. Théorie de la fonctionnelle de la densité**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est désormais un cadre théorique prééminent dans l'étude et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes, en particulier ceux impliquant un grand nombre d'électrons.

L'utilisation des calculs basés sur la théorie fonctionnelle de la densité s'est rapidement établie comme un « outil standard » pour aborder divers défis en modélisation de matériaux dans les domaines de la physique, de la chimie, de la science des matériaux et de nombreuses disciplines de l'ingénierie [64].

#### **II.15. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons exposé en détail les données relatives à la technique d'adsorption choisie pour notre étude. Les mécanismes sous-jacents et leurs modélisations ont été examinés afin de mieux comprendre et interpréter les résultats obtenus lors de nos divers essais, permettant ainsi une caractérisation approfondie de cette approche. Ainsi, une étude bibliographique est dédiée aux applications de l'adsorption dans le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds. La revue bibliographique a mis en lumière l'utilisation d'adsorbants non conventionnels en tant que biosorbants. L'adsorption compétitive est intéressante du fait qu'elle s'approche plus d'une configuration réelle d'eaux contaminée par plusieurs métaux lourds.

## Références bibliographiques

- [1] A. Aghashiri, S. Hashemian, et F. K. Fotooh, « Mesoporous LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles decorated onto activated carbon from agricultural paste (Synthesis, characterization and adsorption properties) », *J. Mol. Struct.*, vol. 1260, p. 132822, juill. 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2022.132822.
- [2] A. Y. Ahmad, M. A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, et N. Zouari, « Insights into the removal of lithium and molybdenum from groundwater by adsorption onto activated carbon, bentonite, roasted date pits, and modified-roasted date pits », *Bioresour. Technol. Rep.*, vol. 18, p. 101045, juin. 2022, doi: 10.1016/j.biteb.2022.101045.
- [3] A. P. Terzyk, « Enhanced adsorption of paracetamol on closed carbon nanotubes by formation of nanoaggregates: Carbon nanotubes as potential materials in hot-melt drug deposition-experiment and simulation », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 376, p. 209-216, mars. 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.03.004.
- [4] S. Zhang *et al.*, « Effect of functional groups on VOCs adsorption by activated carbon: DFT study », *Surf. Sci.*, vol. 736, p. 122352, oct. 2023, doi: 10.1016/j.susc.2023.122352.
- [5] L. Huang, Q. Jin, P. Tandon, A. Li, A. Shan, et J. Du, « High-resolution insight into the competitive adsorption of heavy metals on natural sediment by site energy distribution », *Chemosphere.*, vol. 197, p. 411-419, avr. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.056.
- [6] O. Khelifi, « 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-Guelma, 2018.
- [7] J. Liu, J. Cui, J. Gao, H. Guo, et X. Chai, « Study on continuous Adsorption/Microwave-Activated carbon for removing Sulfachloropyridazine », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 792, p. 139417, avr. 2022, doi: 10.1016/j.cplett.2022.139417.
- [8] K. Li *et al.*, « Adsorption of tetracycline from aqueous solution by ZIF-8: Isotherms, kinetics and thermodynamics », *Environ. Res.*, vol. 241, p. 117588, janv. 2024, doi: 10.1016/j.envres.2023.117588.
- [9] H. Xu, H. Yuan, J. Yu, et S. Lin, « Study on the competitive adsorption and correlational mechanism for heavy metal ions using the carboxylated magnetic iron oxide nanoparticles (MNPs-COOH) as efficient adsorbents », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 473, p. 960-966, avr. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.006.

- [10] S. Cao, J. Huang, J. Tian, Z. Liu, H. Su, et Z. Chen, « Deep insight into selective adsorption behavior and mechanism of novel deep eutectic solvent functionalized bio-sorbent towards methcathinone: Experiments and DFT calculation », *Environ. Res.*, vol. 227, p. 115792, juin. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2023.115792.
- [11] S. Chen *et al.*, « Adsorption behavior of hierarchical porous biochar from shrimp shell for tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP): Sorption experiments and DFT calculations », *Environ. Res.*, vol. 219, p. 115128, févr. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2022.115128.
- [12] T. Shi, Z. Xie, Z. Zhu, W. Shi, Y. Liu, et M. Liu, « Highly efficient and selective adsorption of heavy metal ions by hydrazide-modified sodium alginate », *Carbohydr. Polym.*, vol. 276, p. 118797, janv. 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118797.
- [13] P. Li, « Imidazole/pyridine-based ionic liquids modified metal-organic frameworks for efficient adsorption of Congo red in water », *J. Mol. Struct.*, vol. 1303, p. 137599, janv. 2024, doi: 10.1016/j.molstruc.2024.137599.
- [14] Q. Han, J. Wang, B. A. Goodman, J. Xie, et Z. Liu, « High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue », *Powder Technol.*, vol. 366, p. 239-248, avr. 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2020.02.013.
- [15] T. Mochizuki, M. Kubota, H. Matsuda, et L. F. D'Elia Camacho, « Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation », *Fuel Process. Technol.*, vol. 144, p. 164-169, avr. 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.12.012.
- [16] P. Srivastava, B. Singh, et M. Angove, « Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 290, n° 1, p. 28-38, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.04.036.
- [17] J. P. Chen et M. Lin, « EQUILIBRIUM AND KINETICS OF METAL ION ADSORPTION ONTO A COMMERCIAL H-TYPE GRANULAR ACTIVATED CARBON: EXPERIMENTAL AND MODELING STUDIES ».
- [18] H. Genç-Fuhrman, P. S. Mikkelsen, et A. Ledin, « Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents », *Water Res.*, vol. 41, n° 3, p. 591-602, févr. 2007, doi: 10.1016/j.watres.2006.10.024.
- [19] S. Mandal, J. Calderon, S. B. Marpu, M. A. Omary, et S. Q. Shi, « Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies », *J. Contam. Hydrol.*, vol. 243, p. 103869, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jconhyd.2021.103869.

- [20] A. Temmar., « SYNTHÈSE D'UN SUPPORT POLYPYRROLE INTERCALÉ DANS LA BENTONITE. APPLICATIONS A L'ÉLIMINATION DES MÉTAUX LOURDS (Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) », Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2016.
- [21] H. BENCHEKOR, « Contribution à l'épuration des eaux par des matériaux à base de chitine », Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn badis- Mostaganem, 2021.
- [22] S. Nouacer, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau », Thèse de Doctorat, Université Badji mokhtar - Annaba, 2015.
- [23] H. Laksaci, B. Belhamdi, O. Khelifi, A. Khelifi, et M. Trari, « Elimination of amoxicillin by adsorption on coffee waste based activated carbon », *J. Mol. Struct.*, vol. 1274, p. 134500, févr. 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2022.134500.
- [24] R. Jothirani, « Ultrasonic modified corn pith for the sequestration of dye from aqueous solution », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, p. 162-175, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.05.024.
- [25] P. Samiyammal *et al.*, « Adsorption of brilliant green dye onto activated carbon prepared from cashew nut shell by KOH activation: Studies on equilibrium isotherm », *Environ. Res.*, vol. 212, p. 113497, sept. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113497.
- [26] G. Ravenni, « Waste chars from wood gasification and wastewater sludge pyrolysis compared to commercial activated carbon for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution », vol. 10, p. 100421, mars. 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2020.100421.
- [27] R. Cela-Dablanca *et al.*, « Competitive adsorption and desorption of tetracycline and sulfadiazine in crop soils », *Environ. Res.*, vol. 214, p. 113726, nov. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113726.
- [28] A. K. Priya *et al.*, « Investigation of mechanism of heavy metals (Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup> & Zn<sup>2+</sup>) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach », *Chemosphere.*, vol. 286, p. 131796, janv. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131796.
- [29] G. S. Maia, J. R. De Andrade, M. G. C. Da Silva, et M. G. A. Vieira, « Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study », *Powder Technol.*, vol. 345, p. 140-150, mars. 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2018.12.097.

- [30] X. Guo, L. Zhu, X. Xu, M. Ma, G. Zou, et D. Wei, « Competitive or synergetic? Adsorption mechanism of phosphate and oxytetracycline on chestnut shell-derived biochar », *J. Clean. Prod.*, vol. 370, p. 133526, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133526.
- [31] H. A. Younes, M. Taha, R. Mahmoud, H. M. Mahmoud, et R. M. Abdelhameed, « High adsorption of sodium diclofenac on post-synthetic modified zirconium-based metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 607, p. 334-346, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.08.158.
- [32] S. M. Kharrazi, N. Mirghaffari, M. M. Dastgerdi, et M. Soleimani, « A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption », *Powder Technol.*, vol. 366, p. 358-368, avr. 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2020.01.065.
- [33] Y. Lv *et al.*, « Efficient adsorption of diclofenac sodium in water by a novel functionalized cellulose aerogel », *Environ. Res.*, vol. 194, p. 110652, mars. 2021, doi: 10.1016/j.envres.2020.110652.
- [34] R. Tovar-Gómez, Ma. D. R. Moreno-Virgen, J. Moreno-Pérez, A. Bonilla-Petriciolet, V. Hernández-Montoya, et C. J. Durán-Valle, « Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 93, p. 755-772, janv. 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2014.07.012.
- [35] H. Ebadollahzadeh et M. Zabihi, « Competitive adsorption of methylene blue and Pb (II) ions on the nano-magnetic activated carbon and alumina », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 248, p. 122893, juill. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122893.
- [36] I. B. Amor, H. Hemmami, S. E. Laouini, H. B. Temam, H. Zaoui, et A. Barhoum, « Biosynthesis MgO and ZnO nanoparticles using chitosan extracted from *Pimelia Payraudi* Latreille for antibacterial applications », 14 septembre 2022. doi: 10.21203/rs.3.rs-2053261/v1.
- [37] F. G. L. M. Borsagli et A. Borsagli, « Chemically Modified Chitosan Bio-Sorbents for the Competitive Complexation of Heavy Metals Ions: A Potential Model for the Treatment of Wastewaters and Industrial Spills », *J. Polym. Environ.*, vol. 27, n° 7, p. 1542-1556, juill. 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01449-4.
- [38] Y. J. Park *et al.*, « Antibacterial mechanism of mixed natural preservatives ( $\epsilon$ -polylysine, cinnamon extract, and chestnut inner shell extract) against », *J. Lwt.*, vol. 177, p. 114572, févr. 2023, doi: 10.1016/j.lwt.2023.114572.

- [39] J. Kluczka, W. Pudło, et K. Krukiewicz, « Boron adsorption removal by commercial and modified activated carbons », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 147, p. 30-42, juill. 2019, doi: 10.1016/j.cherd.2019.04.021.
- [40] S. Lin, « Study on competitive adsorption mechanism among oxyacid-type heavy metals in co-existing system: Removal of aqueous As(V), Cr(III) and As(III) using magnetic iron oxide nanoparticles (MIONPs) as adsorbents », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, p. 675-681, févr. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.079.
- [41] Z. Zhou, « Coating peanut shell lignin nanospheres with gelatin via non-covalent adsorption: Key parameters, consequences, and underlying interactions », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 233, p. 123607, févr. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123607.
- [42] M. Gayathiri, « Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism », *Chemosphere.*, vol. 294, p. 133764, janv. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133764.
- [43] K. Kuśmierk, « Adsorption on activated carbons from end-of-life tyre pyrolysis for environmental applications. Part I. preparation of adsorbent and adsorption from gas phase », *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, vol. 157, p. 105205, mai. 2021, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105205.
- [44] N. Flórez-Fernández, M. D. Torres, S. Gómez, S. Couso, et H. Domínguez, « Potential of Chestnut Wastes for Cosmetics and Pharmaceutical Applications », *Waste Biomass Valorization*, vol. 11, n° 9, p. 4721-4730, sept. 2020, doi: 10.1007/s12649-019-00784-w.
- [45] G. Vázquez, « Alkaline pre-treatment of waste chestnut shell from a food industry to enhance cadmium, copper, lead and zinc ions removal », *Chem. Eng. J.*, vol. 184, p. 147-155, mai. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.019.
- [46] Y. H. Feng, L. J. Di, Y. Ding, «Effective pretreatment of dilute NaOH-soaked chestnut shell with glycerol – HClO<sub>4</sub> – water media : structural characterization , enzymatic saccharification , and ethanol fermentation», *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, vol. 39, p. 533-543, oct. 2016, doi: 10.1007/s00449-015-1535-z.
- [47] G. Vázquez, M. Calvo, M. Sonia Freire, J. González-Alvarez, et G. Antorrena, « Chestnut shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal », *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, n° 2-3, p. 1402-1414, déc. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.006.

- [48] Z.-Y. Yao, J.-H. Qi, et L.-H. Wang, « Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell », *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, n° 1-3, p. 137-143, févr. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.027.
- [49] G. Vázquez, M. Sonia Freire, J. González-Alvarez, et G. Antorrena, « Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd<sup>2+</sup> ions onto chestnut shell », *Desalination*, vol. 249, n° 2, p. 855-860, déc. 2009, doi: 10.1016/j.desal.2009.09.007.
- [50] J. Zhao *et al.*, « Corn stalk-based activated carbon synthesized by a novel activation method for high-performance adsorption of hexavalent chromium in aqueous solutions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 578, p. 650-659, juin. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.06.031.
- [51] R. Slimani, I. El Ouahabi, A. Elmchaouri, B. Cagnon, S. El Antri, et S. Lazar, « Adsorption of copper (II) and zinc (II) onto calcined animal bone meal. Part I: Kinetic and thermodynamic parameters », *Chem. Data Collect.*, vol. 9-10, p. 184-196, août. 2017, doi: 10.1016/j.cdc.2017.06.006.
- [52] Y. Pang *et al.*, « Cadmium adsorption performance and mechanism from aqueous solution using red mud modified with amorphous MnO<sub>2</sub> », *Sci. Rep.*, vol. 12, n° 1, p. 4424, mars. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-08451-2.
- [53] C. C. Nnaji, A. E. Agim, C. N. Mama, P. C. Emenike, et N. M. Ogarekpe, « Equilibrium and thermodynamic investigation of biosorption of nickel from water by activated carbon made from palm kernel chaff », *Sci. Rep.*, vol. 11, n° 1, p. 7808, avr. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-86932-6.
- [54] N. Jean Claude, L. Shanshan, J. Khan, W. Yifeng, H. Dongxu, et L. Xiangru, « Waste tea residue adsorption coupled with electrocoagulation for improvement of copper and nickel ions removal from simulated wastewater », *Sci. Rep.*, vol. 12, n° 1, p. 3519, mars. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-07475-y.
- [55] M. Zhang, Q. Yin, X. Ji, F. Wang, X. Gao, et M. Zhao, « High and fast adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by a waste biomass based hydrogel », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 3285, févr. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-60160-w.
- [56] R. R. Elmorsi *et al.*, « Adsorption of Methylene Blue and Pb<sup>2+</sup> by using acid-activated *Posidonia oceanica* waste », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 3356, mars. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-39945-1.



- [57] W.-Q. Fu, Y. Wen, W.-J. Tang, et Z.-Y. Yao, « Cu(II) Removal from Aqueous Solution by Ultrafiltration Assisted with Chestnut Shell Pigment », *Water Conserv. Sci. Eng.*, vol. 7, n° 4, p. 419-428, déc. 2022, doi: 10.1007/s41101-022-00151-2.
- [58] A. Díaz, « Biosorption of nickel, cobalt, zinc and copper ions by *Serratia marcescens* strain 16 in mono and multimetallic systems », *Biodegradation.*, vol. 33, p. 33-43, oct. 2022, doi: 10.1007/s10532-021-09964-9.
- [59] Y. Gomravi, A. Karimi, et H. Azimi, « Adsorption of heavy metal ions via apple waste low-cost adsorbent: Characterization and performance », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 38, n° 9, p. 1843-1858, sept. 2021, doi: 10.1007/s11814-021-0802-8.
- [60] X. Ma, « Competitive adsorption of heavy metal ions on carbon nanotubes and the desorption in simulated biofluids », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 448, p. 347-355, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.02.042.
- [61] X. Du, S. Cui, X. Fang, Q. Wang, et G. Liu, « Adsorption of Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by granules prepared using sludge from a drinking water purification plant », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 6, p. 104530, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104530.
- [62] Y. Ma, Z. Deng, Z. Li, Q. Lin, Y. Wu, et W. Dou, « Adsorption characteristics and mechanism for K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> whiskers removal of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) cations in wastewater », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, n° 5, p. 106236, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106236.
- [63] C. M. Futralan, « Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite », *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, p. 528-536, août. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.08.013.
- [64] P. Tan, Y. Hu, et Q. Bi, « Competitive adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from an aqueous solution on graphene oxide membranes », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 509, p. 56-64, nov. 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.08.081.



# *Chapitre III*

## *Matériels et méthodes*

### III.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la description des réactifs, du matériel, des méthodes analytiques et des différents protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de cette recherche, lesquels peuvent être regroupés en deux catégories distinctes. En premier lieu, nous examinerons les méthodes de préparation du charbon actif, en mettant en avant la méthode de quantification des métaux lourds à l'aide de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). En second lieu, nous aborderons les approches de caractérisation qui permettent d'évaluer les propriétés physico-chimiques du charbon actif dérivé des coquilles de marron.

L'analyse à l'échelle moléculaire comprendra la détermination de la surface spécifique à l'aide de la méthode BET, associée à une étude granulométrique et à une caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). À l'échelle atomique, nous réaliserons des observations via la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi qu'une analyse thermique à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique (TGA/DTG). Enfin, nous fournirons une description détaillée des protocoles expérimentaux employés pour l'étude de l'adsorption des métaux, en l'occurrence ; le cadmium, le chrome, le nickel, le cuivre et le zinc sur le charbon actif préparé.

### III.2. Produit chimique et réactifs

Les produits chimiques ont été utilisés dans leur état initial sans nécessité de purification, et les solutions aqueuses ont été préparées exclusivement avec de l'eau distillée. Les caractéristiques fondamentales des produits utilisés sont répertoriées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Caractéristiques principales des produits chimiques employés.

Produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Fournisseurs
Chlorure de cadmium hémipentahydraté	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	228,36	BIOCHEM Chemopharma
Dichromate de potassium	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,18	Sigma-Aldrich
Chlorure de nickel hexahydraté	$\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	262,85	Sigma-Aldrich
Sulfate de cuivre pentahydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	Sigma-Aldrich
Chlorure de zinc	$\text{ZnCl}_2$	136,28	Cheminova
Hydroxyde de potassium	$\text{KOH}$	56,11	Sigma-Aldrich
Acide nitrique	$\text{HNO}_3$	63,01	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	$\text{HCl}$	36,46	VWR CHEMICALS
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	39,99	Sigma-Aldrich

### III.3. Préparation des solutions

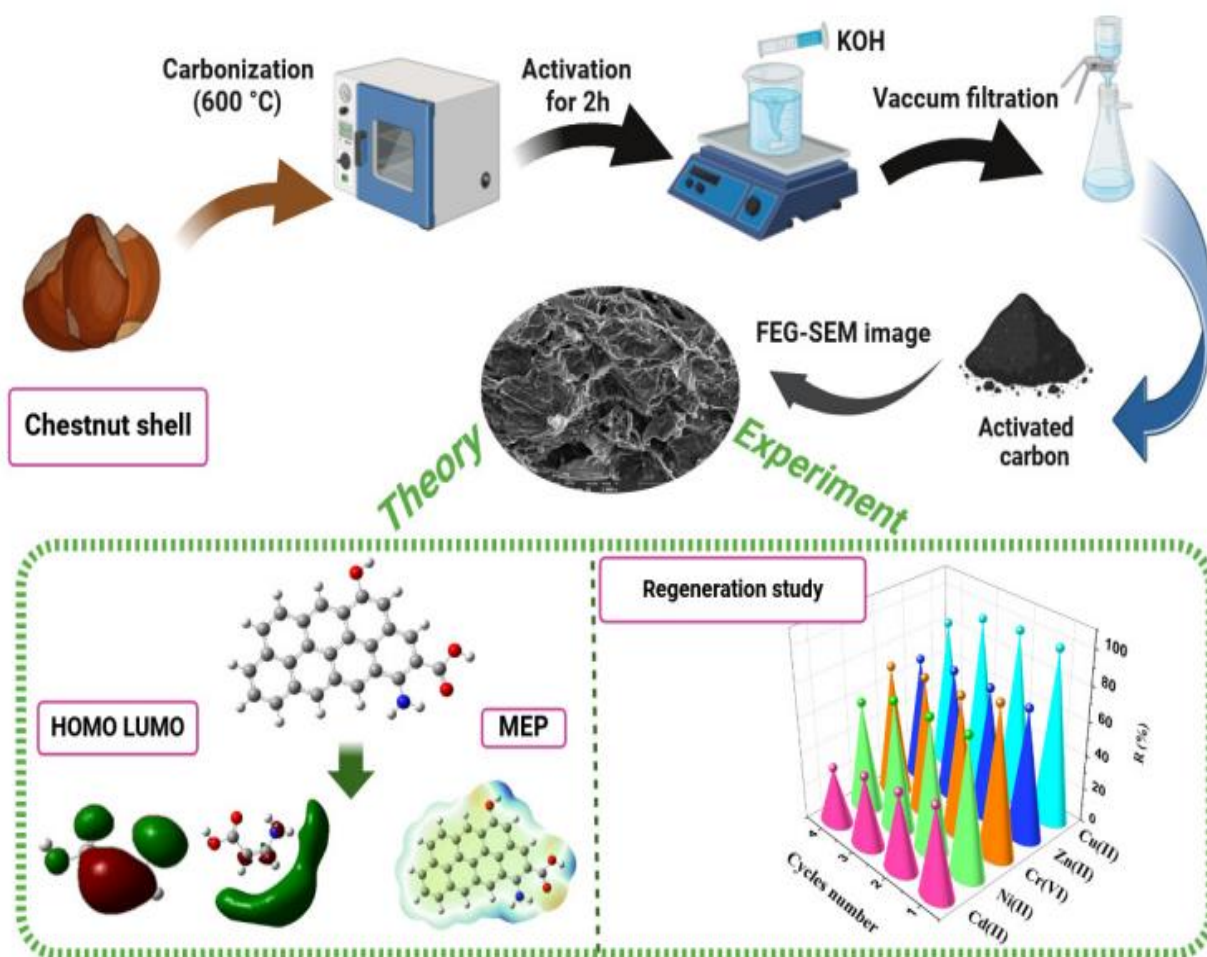
Des solutions mères de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à une concentration de 1000 mg/L ont été réalisées en dissolvant avec précision les quantités nécessaires de leurs sels correspondants dans de l'eau distillée. Les solutions filles, destinées à l'analyse, ont été préparées par le biais de dilutions successives afin d'atteindre les concentrations souhaitées. Ce processus de dilution permet d'obtenir des solutions avec des concentrations précises et contrôlées, nécessaires pour une analyse rigoureuse et fiable des échantillons.

### III.4. Procédure de préparation du charbon actif (CNS-AC)

Les fruits de châtaignier ont été achetées dans un marché local. La préparation de l'adsorbant a commencé par un décorticage à la main. Les coquilles des châtaignes ont subi un premier lavage à l'eau distillée pour éliminer les impuretés et ont été séchées à 105°C pendant 24 heures dans un four. Ensuite, ils ont été broyés à l'aide d'un broyeur électrique. La carbonisation des coquilles broyées a ensuite été réalisée dans un four à moufle pendant 3

heures à 600°C. Le processus d'activation chimique du charbon obtenu a été réalisé en utilisant le protocole précédemment rapporté avec une légère modification [1]. En bref, 14 g de CNS-AC ont été mélangés à 100 ml de KOH 1 M et agités continuellement à température ambiante pendant 2 heures. Le mélange a été filtré sous vide et la partie solide a été lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre. Le solide a été laissé au four pendant 2 jours à 105°C pour l'élimination de l'eau qu'il contenait. Enfin, pour garantir l'homogénéité de l'échantillon, le CNS-AC a été tamisé pour obtenir une poudre fine d'une taille moyenne de 0,1 à 0,4 mm et stockée dans un récipient hermétiquement fermé.

La figure III.1 présente une description détaillée des étapes nécessaires à la préparation du charbon actif à partir des coquilles de châtaigner.



**Figure III.1.** Les étapes de préparation du charbon actif à partir des coquilles de marron.

### III.5. Techniques de caractérisation du charbon préparé

Les fonctionnalités de surface de l'adsorbant ont été étudiées avant et immédiatement après l'adsorption à l'aide de la spectroscopie IRTF avec un spectromètre Perkin Elmer, couvrant une plage de ( $4000-450\text{ cm}^{-1}$ ). Pour évaluer la stabilité thermique de l'adsorbant, un analyseur thermogravimétrique (TGA/DTG), Mettler Toledo a été utilisé, avec une capacité de chauffage jusqu'à  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les échantillons ont été soumis à un programme de chauffage de  $28,618$  à  $708,075^{\circ}\text{C}$ , avec une vitesse de chauffage de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . L'analyse morphologique de la surface et la structure de l'adsorbant ont été étudiées en utilisant un microscope électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG-SEM) de type Quattro S, associé à une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour déterminer la composition élémentaire. Pour évaluer la surface spécifique et la distribution des tailles de pores dans la coquille de châtaigne et le charbon actif qui en est issu, la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) a été employée à une température d'environ  $77,35\text{ K}$ , à l'aide d'un analyseur Quantachrome.

#### III.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode largement utilisée pour l'identification des espèces chimiques présentes à la surface des matériaux solides. Cette technique repose sur la mesure de l'absorption d'énergie dans la région spectrale infrarouge ( $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), qui correspond aux transitions vibrationnelles des molécules. Les transitions moléculaires dépendent de facteurs variés, notamment la symétrie de la molécule, les constantes de force entre les atomes et le moment d'inertie autour de certains axes, entre autres. Chaque type de liaison moléculaire correspond à des vibrations caractéristiques, se manifestant à des fréquences précises. En conditions normales de température et de pression, les atomes et groupes fonctionnels présents sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Les molécules ayant la capacité d'absorber la lumière infrarouge possèdent des liaisons susceptibles d'être polarisées [2]. Les spectres IRTF ont été obtenus grâce au spectrophomètre Perkin Elmer (Figure III.2).

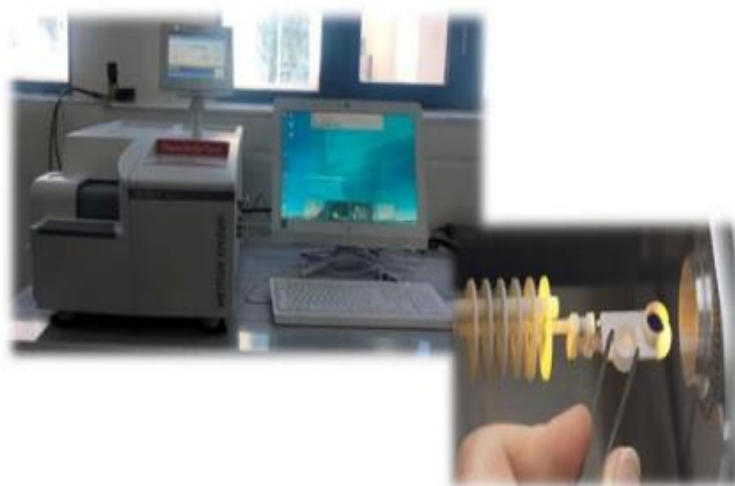


**Figure III.2.** Spectromètre d'infrarouge Perkin Elmer.

### **III.5.2. Analyseur thermique simultané (TGA / DSC)**

Cette méthode permet de surveiller comment la masse et le flux de chaleur varient en fonction de la température, ce qui offre la possibilité d'examiner divers échantillons.

L'équipement est conçu pour réaliser des analyses dans une plage de température comprise entre 25°C et 1600°C, sous diverses atmosphères contrôlées, notamment l'air, l'azote et l'argon. Il offre une flexibilité avec un taux de chauffage réglable de 0,1 à 100 °C/min et dispose d'une balance intégrée capable de manipuler des échantillons jusqu'à 5 g avec une résolution de 1 µg. Des creusets adaptés à différentes applications sont disponibles, incluant de petits modèles en alumine et platine de 70 µL ainsi que de plus grands en alumine de 600 et 900 µL. Cet appareil est principalement employé pour analyser la composition des matériaux, étudier la migration et la dégradation dans des substances telles que le verre, le caoutchouc, les polymères et les plastiques, caractériser les produits pharmaceutiques, observer les réactions d'oxydation et de réduction dans des environnements contrôlés, ainsi que pour examiner les changements de phase dans les alliages métalliques et les céramiques[3]. L'analyseur thermique simultané utilisé dans cette étude est représenté dans la figure III.3.



**Figure III.3.** Analyseur thermique simultané (TGA / DSC).

### ***III.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB FEG)***

La microscopie électronique à balayage (MEB), est une technique sophistiquée de microscopie électronique basée sur les interactions entre les électrons et la matière. Elle permet de produire des images à haute résolution des surfaces des échantillons. Cette méthode offre une analyse approfondie de l'état de surface des matériaux en fournissant des images directes, permettant ainsi d'évaluer avec précision la rugosité et d'étudier les structures subtiles à l'échelle microscopique. Le fonctionnement fondamental du microscope électronique à balayage (MEB) repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon à examiner. Lorsque ce faisceau d'électrons balaye la surface, il provoque l'émission de diverses particules à partir de l'échantillon. Ces particules sont alors captées et analysées par des détecteurs spécifiques. En utilisant les données recueillies par ces détecteurs, il devient possible de reconstruire une image virtuelle en trois dimensions de la surface de l'objet observé par MEB. Ce processus permet non seulement de visualiser avec une grande précision les détails morphologiques de l'échantillon à l'échelle microscopique, mais aussi d'étudier la topographie et la composition chimique de sa surface de manière détaillée et approfondie [4]. La figure III.4 montre un microscope électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG-MEB) couplé d'une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

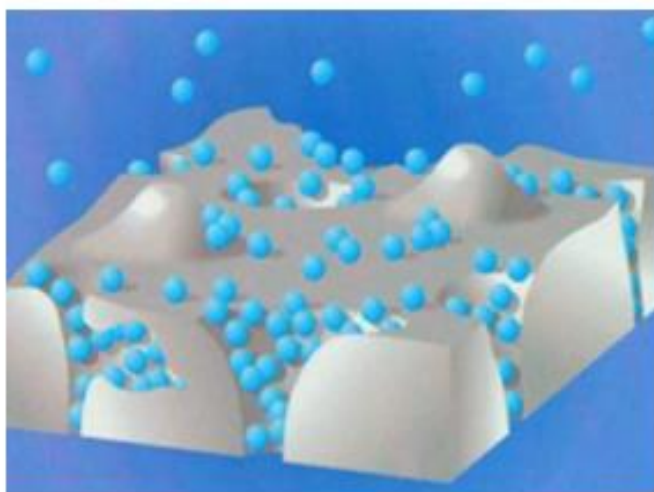


**Figure III.4.** Microscope électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG-MEB) (Quattro S) avec une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

#### ***III.5.4. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET***

La technique la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux repose sur la mesure de leur surface spécifique, réalisée par adsorption d'azote à la température de liquéfaction, soit 77 K. Les surfaces des solides purs interagissent avec les molécules de gaz environnantes en les adsorbant. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) représente un modèle mathématique du processus d'adsorption des gaz. Ce phénomène de physisorption implique l'adsorption physique d'un gaz sur toute la surface exposée d'un matériau, y compris le remplissage de ses pores. Cette méthode permet non seulement de déterminer la surface totale, mais aussi d'examiner la répartition des tailles des pores présents dans des matériaux nanoporeux, microporeux et mésoporeux, comme le montre la figure III.5. La surface spécifique du charbon actif est évaluée en mesurant la quantité d'azote adsorbé en fonction de la pression, à la température d'ébullition de l'azote liquide, sous des conditions de pression atmosphérique standard. Ce processus de mesure par physisorption comprend le refroidissement de la surface du charbon actif afin d'adsorber de l'azote sur celle-ci, suivi du réchauffement pour la désorption de l'azote de la surface [5]. La méthode BET a été effectuée à l'aide d'un analyseur Quantachrome. La surface spécifique a été calculée à partir des courbes d'adsorption et de désorption d'azote. Figure III.5 illustre un schéma décrivant le phénomène d'adsorption de l'azote sur la surface d'un solide.





**Figure III.5.** Schématisation de l'adsorption de l'azote sur la surface d'un solide.

### III.6. Procédure expérimentale d'adsorption

#### III.6.1. Technique de dosage des métaux lourds

Pour connaître la concentration des métaux lourds à l'équilibre, nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), une technique qui a connu un développement significatif récemment, bien que le principe fondamental soit connu depuis longtemps. Cette méthode est largement applicable et particulièrement précieuse du fait de sa capacité à analyser des échantillons présentant une grande diversité de formes. La principale source de mesure utilisée en spectroscopie d'absorption atomique est la lampe à cathode creuse. Cette lampe comprend une anode en tungstène et une cathode cylindrique placée dans un tube en verre rempli d'un gaz inerte tel que l'argon. La cathode est constituée de l'élément à analyser. La chaleur nécessaire est produite soit par une flamme, soit par un four en graphite[6]. La spectrométrie d'absorption atomique à flamme est utilisée spécifiquement pour analyser des solutions, tandis que la spectrométrie d'absorption atomique à four en graphite permet l'analyse de solutions, de boues liquides et d'échantillons solides. Dans un atomiseur à flamme, l'échantillon est d'abord converti en un aérosol par un nébuliseur, puis cet aérosol est dirigé vers le brûleur. L'atomisation de l'échantillon a lieu directement dans la flamme, qui est généralement alimentée par un mélange de protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) et d'acétylène ( $C_2H_2$ ). Un atomiseur électrothermique présente une grande sensibilité en permettant une atomisation rapide de l'échantillon dans un four en graphite, qui est cylindrique et ouvert à ses deux extrémités. Ce four est conçu avec un trou central, facilitant ainsi l'introduction des échantillons pour leur analyse. L'échantillon à analyser, présent sous forme de solution, est transféré par aspiration à travers un capillaire jusqu'au nébuliseur. Au niveau de l'orifice du

nébuliseur, un gaz est expulsé à haute vitesse, induisant une dépression par effet Venturi. Cette dépression aspire la solution d'analyse à travers le capillaire, laquelle est ensuite pulvérisée à la sortie sous forme d'un aérosol constitué de fines gouttelettes. Ce nuage d'aérosol entre ensuite dans la chambre de nébulisation, conçue pour fragmenter les gouttelettes et éliminer les plus grosses, produisant ainsi un brouillard uniforme qui passe ensuite dans le brûleur pour l'analyse [7].

L'aérosol passe d'abord par le brûleur avant d'atteindre la flamme. En se dirigeant vers le centre de celle-ci, le solvant contenu dans les gouttelettes s'évapore, ne laissant que les sels ou les particules solides résiduelles. Ces solides sont ensuite fondus, vaporisés et atomisés. La méthode la plus répandue pour l'analyse quantitative de nombreux éléments utilise la flamme air-acétylène, caractérisée par une température d'environ 2500 °C. Pour les éléments qui tendent à former des oxydes réfractaires très stables et difficiles à atomiser efficacement avec une flamme air-acétylène, il est préférable d'utiliser une flamme alimentée par un mélange de protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) et d'acétylène. Un monochromateur est employé pour isoler une longueur d'onde précise, spécifique à l'élément cible de l'analyse. Cette lumière, après avoir été sélectionnée, est convertie en un signal électrique par le détecteur, généralement un photomultiplicateur, qui produit un signal proportionnel à l'intensité de la lumière reçue. [8]. Le spectrophotomètre d'absorption atomique employé dans cette étude est le modèle AAnalyst 400 de la marque Perkin Elmer (Figure III.6).



**Figure III.6.** Spectrophotomètre d'absorption atomique AAnalyst 400 Perkin Elmer.

### **III.6.2 Essais d'adsorption sur le charbon actif préparé (CNS-AC)**

Avant toute étude en colonne, il est crucial de mener une expérimentation préliminaire en système batch. Dans ce but, l'influence de plusieurs variables opérationnelles telles que le pH de la solution de nickel (de 2 à 8), la masse d'adsorbant (de 0.001 à 0.3 g), la concentration initiale en ions Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) (de 4 à 160 mg/L), et Cd(II) (de 1 à 40), le temps de contact (de 1 à 120 minutes) et la température (de 15 à 55 °C) sur l'adsorption des ions nickel a été étudiée en utilisant un système discontinu. Chaque solution de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II), avec un volume de 25 ml, a été traitée individuellement. Après chaque essai d'adsorption, le charbon actif a été séparé par filtration à l'aide de papier filtre. La concentration de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans le filtrat a été mesurée à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme (Perkin Elmer AAnalyst 400).

### III.6.2.1. Effet du pH

Dans le but d'évaluer l'impact du pH sur le processus d'adsorption, des expérimentations ont été menées en préparant un mélange constitué de 0,05 g de charbon actif et de 25 ml d'une solution contenant des ions Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à une concentration de 20mg/L, ainsi que des ions Cd(II) à une concentration de 5 mg/L. Pour ajuster le pH des diverses solutions dans une plage comprise entre 2 et 8, des solutions de HCL à 0,1 M ou de NaOH à 0,1 M ont été ajoutées en quantités appropriées, permettant d'obtenir les valeurs de pH souhaitées. Les solutions ont été soumises à une agitation constante pendant une durée de 60 minutes à température ambiante, avec une vitesse fixée à 300 tours par minute. Après cette période, le taux d'élimination (R en %) a été déterminé, ainsi que la capacité d'adsorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à l'équilibre, exprimée en termes de quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant ( $q_e$  en mg/g).

### IV.6.2.2. Effet de la dose

La quantité d'adsorbant constitue l'un des facteurs déterminants du processus d'adsorption, exerçant une influence significative sur la capacité d'adsorption. Dans le but d'évaluer l'influence de la dose d'adsorbant sur l'efficacité de l'adsorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), Zn(II) et établir la valeur optimale de cette dose, des expériences ont été conduites dans une plage de dose allant de 0.001 à 0.3 g. Ces essais ont été effectués avec des concentrations de 20 mg/L pour les ions Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II), et de 5 mg/L pour les ions Cd(II), le processus d'adsorption ayant été maintenu pendant une durée d'une heure.

### III.6.2.3. Effet de la concentration initiale et étude des isothermes

Afin d'examiner l'impact de la concentration initiale des ions cadmium, chrome, nickel, cuivre et zinc, des solutions de Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) ont été préparées avec des concentrations variant de 5 à 150 mg/L, tandis que des solutions de Cd(II) étaient utilisées avec des concentrations allant de 1 à 40 mg/L. Ces solutions ont été associées à 0,05 g de charbon actif, puis agitées magnétiquement à une vitesse de 300 tr/min pendant 60 minutes à température ambiante. Pour caractériser l'adsorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur le charbon actif préparé, plusieurs modèles d'isothermes ont été utilisés en se basant sur les résultats expérimentaux. Ces isothermes ont été obtenus à partir des données concernant l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption

#### III.6.2.4. Effet du temps de contact et étude cinétique

Des solutions de 25 ml, contenant 20 mg/L d'ions Cr(VI), Ni(II), Cu(II), Zn(II) et 5 mg/L de Cd(II), ont été mises en contact avec une quantité précise de charbon actif (0,05 g) afin d'évaluer l'influence du temps de contact sur l'adsorption de ces ions par le charbon actif préparé. Les essais ont été effectués à température ambiante, en faisant varier la durée de contact de 1 à 120 minutes. Après chaque expérience, la concentration restante des métaux lourds analysés est déterminée pour évaluer la progression de l'adsorption au fil du temps. L'étude cinétique de l'adsorption a été conduite en utilisant les données issues de ces expériences.

#### III.6.2.5. Effet de la température et étude thermodynamique

L'effet de la température a été analysé dans une plage comprise entre 15 °C et 55 °C, en mélangeant 0,05 g de charbon actif préparé avec 25 ml d'une solution contenant 20 mg/L de Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II), ainsi que 5 mg/L de Cd(II), le tout à un pH initial fixé à 6. Les échantillons ont été placés dans un bain thermostaté pour maintenir une température constante pendant l'étude. Le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 300 tours par minute pendant 60 minutes.

#### III.7. Protocole expérimental d'adsorption compétitive

La procédure employée pour la récolte des données d'adsorption afin de tracer les figures relatives à la cinétique d'adsorption et établir les isothermes d'adsorption dans des systèmes multi-composés a été identique à celle utilisée dans les systèmes mono-composés.

#### III.8. Etude de la régénération

Il est indéniable que le facteur économique joue un rôle crucial dans la sélection des adsorbants adéquats. Par conséquent, le potentiel de réutilisation du CNS-AC synthétisé a été étudié sur quatre cycles. Plus précisément, le CNS-AC utilisé a été immergé dans 25 ml de HNO<sub>3</sub> (2 M) pendant deux heures, puis récupéré, séché et utilisé dans le cycle suivant. La même procédure a été suivie pour les systèmes mono et multi-métaux.

#### III.9. Étude de l'adsorption par DFT

Dans cette étude, les calculs théoriques ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 couplé à Gaussview pour la visualisation. Un cristal de graphite, construit et optimisé, a été utilisé comme unité fondamentale du charbon actif. Suite aux résultats IRTF, un modèle de

graphite fonctionnalisé a été construit pour représenter la structure du charbon actif, spécialement conçu pour l'optimisation de la géométrie et les calculs. Nous avons examiné le mécanisme par lequel l'adsorbat (ions de métaux lourds) adhère à l'adsorbant (CNS-AC), et un mécanisme chimique a été suggéré, impliquant une probable génération de complexes organométalliques entre le charbon actif fonctionnalisé et les ions métalliques. La génération de complexes très stables dans des solutions aqueuses entre le CNS-AC et chaque ion métallique a été étudiée théoriquement. Les énergies des orbitales limites HOMO et LUMO, ainsi que les potentiels électrostatiques moléculaires du CNS-AC et des ions de cadmium, chrome, nickel, cuivre et zinc ont été déterminés et analysés, dans le but de mettre en évidence les sites d'interaction électrophile et nucléophile pour le CNS-AC.

L'optimisation géométrique complète et les calculs énergétiques ont été effectués au niveau B3LYP/6-311 G(d,p) [9]. En outre, les énergies d'adsorption du Cd(II), du Cr(VI), du Ni(II), du Cu(II) et du Zn(II) sur le CNS-AC ont été calculées à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Total}} - E_{\text{adsorbent}} - E_{\text{adsorbat}} \quad \text{III.1}$$

où :  $E_{\text{Total}}$  est l'énergie totale du complexe formé après adsorption,  $E_{\text{adsorbent}}$  est l'énergie de l'adsorbant et  $E_{\text{adsorbat}}$  est l'énergie de l'ion de métal lourd.

### III.10. Conclusion

Ce chapitre décrit en détail les méthodes expérimentales utilisées pour la préparation du charbon actif à partir des coquilles de marron, ainsi que pour l'élimination des cations métalliques (cadmium, chrome, nickel, cuivre et zinc) présents en solution. Il aborde également la nature et les caractéristiques des matériaux utilisés, ainsi que les spécifications de l'équipement employé tout au long des expériences.

## Références bibliographiques

- [1] K. S. Obayomi, S. Y. Lau, D. A. Casmir, M. D. Yahya, M. Auta, A.S.M. Fazle Bari, A.E. Oluwadiya, O. V. Obayomi, et M. M. Rahman, « Adsorption of endocrine disruptive congo red onto biosynthesized silver nanoparticles loaded on *Hildegardia barteri* activated carbon », *J. Mol. Liq.*, vol. 352, p. 118735, mars. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.118735.
- [2] Ch. Bich, « Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité Pouzzolonique », Thèse de Doctorat .Lyon, 2005.
- [3] J.G.B. Muzattiz, « Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [4] A. Reffas, « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café », Thèse de doctorat en science, Université Mentouri – Constantine, 2010.
- [5] Y. Zhai, X. Wei, G. Zeng, D. Zhang, et K. Chu, « Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> in aqueous solutions », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 38, p. 191–196, 2004.
- [6] A. Hamouche, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2013.
- [7] N. Gherbi, « Étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels », Thèse de doctorat en sciences, Université de Mentouri, 2008.
- [8] I.M. Trifi, « Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée », Thèse de doctorat, Université Tunis El Manar, Faculté des sciences de Tunis, 2012.
- [9] K. Belguidoum, Y. Boulmakh, F. Z. Hamamdia, F. Madi, L. Nouar, et H. Amira-Guebailia, « Tetradentate square-planar acetylumbelliferone–nickel (II) complex formation: a DFT and TD-DFT study », *Theor. Chem. Acc.*, vol. 141, p. 48, sept. 2022, doi: 10.1007/s00214-022-02903-8.

*Chapitre V*  
*Résultats et discussion*



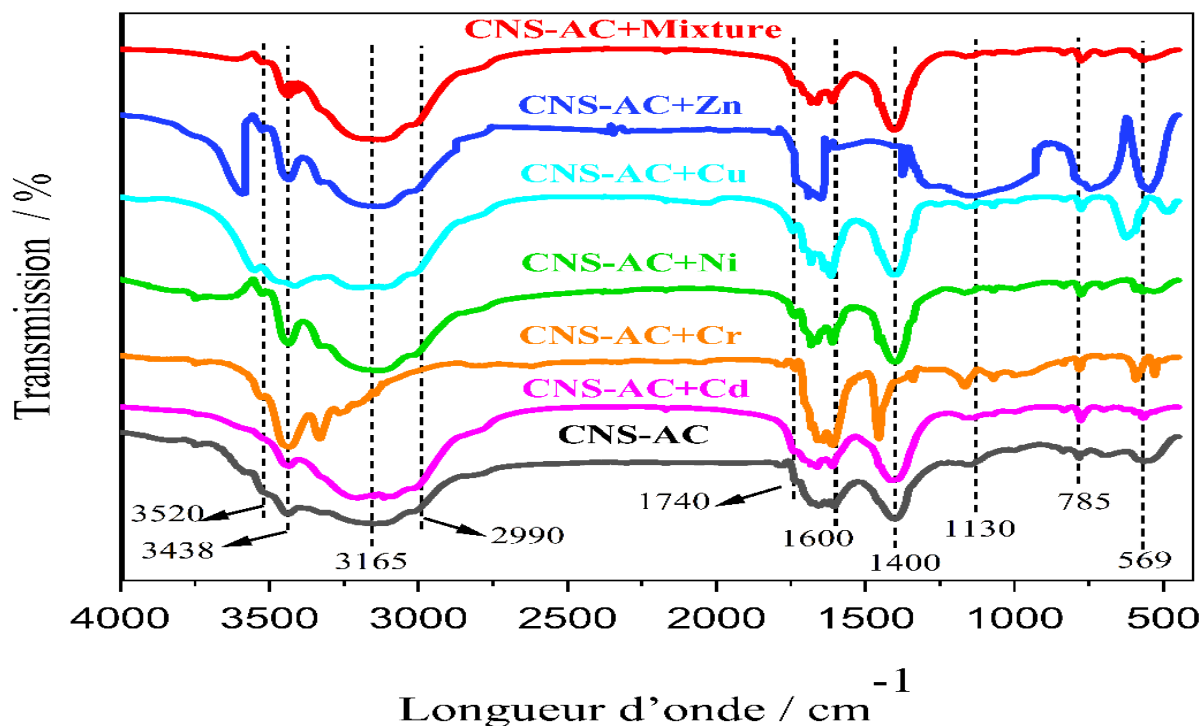
## IV. Introduction

L'ensemble des résultats recueillis des différentes sections de cette étude sont exposée de manière détaillée dans ce chapitre. Les différentes étapes de l'investigation allant de l'élaboration du charbon actif en utilisant les coquilles de châtaignes, sa caractérisation en utilisant la spectroscopie IRTF, analyse thermique simultanée (TGA/DSC), microscopie électronique à balayage à canon à émission de champ (FEG/MEB), spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), ainsi que les l'adsorption des métaux lourds ciblés par cette étude, en l'occurrence; Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), et Zn(II) dans des systèmes monométalliques et multi-métalliques seront détaillés dans cette section. D'un autre côté, les calculs théoriques et DFT utilisés en supposant la formation d'un complexe organométallique entre le métal lourd et une structure optimisée du CNS-AC sera également discutée

### IV.2. Caractérisation du charbon actif préparé (CNS-AC)

#### IV.2.1. Caractérisation structurelle par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les groupes fonctionnels à la surface de CNS-AC avant et après l'adsorption peuvent être déterminés à l'aide des spectres FT-IR (figure IV.1).



**Figure IV.1.** Spectres IRTF du CNS-AC : Noir : brut, Coloré : après adsorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).

Il est facile de remarquer que les spectres de tous les échantillons présentent presque les mêmes pics caractéristiques. Ils peuvent être énumérés comme suit :

i) Le pic large centré sur  $3156\text{ cm}^{-1}$  peut être imputé à la vibration d'étirement -OH des liaisons hydroxyle (alcools, phénols, carboxyles ou hydroxyle fourni par le processus d'activation KOH). Aux alentours de  $3400$  et  $3420\text{ cm}^{-1}$ , les doubles pics fins, qui apparaissent clairement sur le spectre CNS-AC+Cr mais sont néanmoins devinés sur les autres spectres parce qu'ils sont parfois chevauchés par la vibration d'étirement -OH, sont attribués à l'étirement  $\text{-NH}_2$ ,

ii). Les pics observés à  $2990\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués à l'étirement C-H. Le pic à environ  $1740\text{ cm}^{-1}$  est attribué au groupe fonctionnel C=O, ce qui indique une bonne mouillabilité de l'adsorbant [1].

iii) Les pics fins à  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à l'étirement C=C et à la liaison aliphatique  $\text{-CH}_2$ , respectivement. Sachant que le composant principal du matériau agricole (coquilles de châtaignes) est les hydrates de carbone, la calcination

de ces derniers donne des composés constitués d'anneaux aromatiques révélés par les liaisons C=C [2].

iv) Les bandes à  $1130\text{ cm}^{-1}$  représentent l'étirement C-O que l'on trouve dans l'alcool et les phénols ou carboxyles [3].

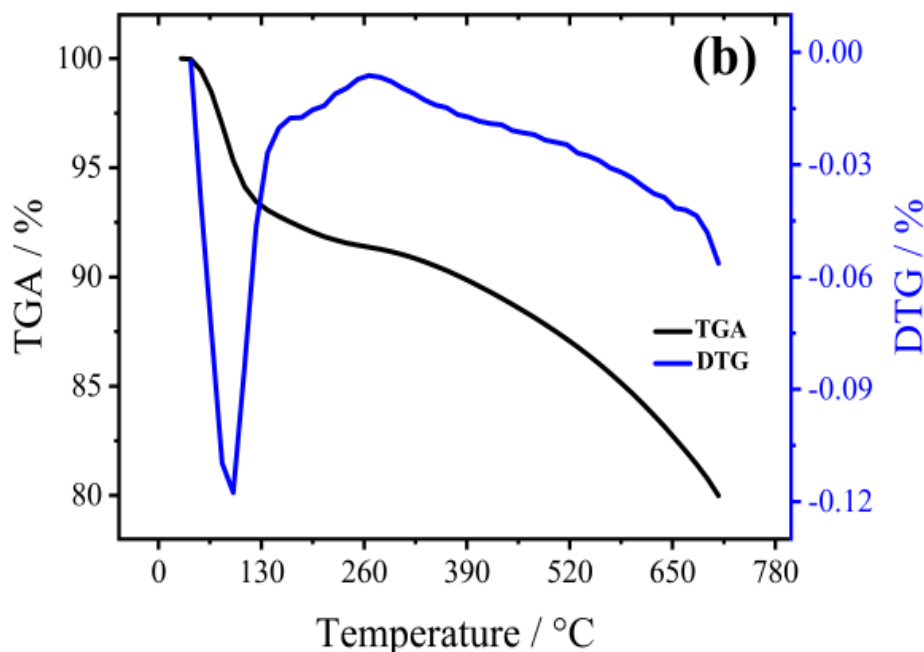
v) Les pics observés dans la gamme de  $[655-950\text{ cm}^{-1}]$  sont attribués à la vibration de flexion aromatique C-H. Les spectres relatifs aux CNS-AC après le processus d'adsorption montrent de légers déplacements du pic d'absorption caractéristique du groupe OH vers des hauteurs d'ondes plus faibles, ce qui suggère que l'hydroxyle est partiellement ou totalement impliqué dans l'adsorption des ions métalliques par les CNS-AC. Parallèlement, le pic de C=O a également été déplacé vers des nombres d'ondes plus petites ( $1734\text{ cm}^{-1}$ ,  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1739\text{ cm}^{-1}$ , et  $1730\text{ cm}^{-1}$  pour les ions de métaux considérés, ce qui indique qu'une attraction électrostatique suivie de complexation au niveau de la surface ont résulté en ces déplacements [4]. De même, les pics de la fonction amine diminuent ou augmentent en fonction des ions adsorbés (tableau IV.1). Cela suggère que les groupes carboxyle et amine, mais aussi, de manière moins prononcée, le groupement hydroxyle, ont induit l'adsorption des ions métalliques.

**Tableau IV.1.** Groupements fonctionnels de CNS-AC après adsorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), et Zn(II).

Groupement fonctionnels	CNS-AC (cm <sup>-1</sup> ) <sup>1)</sup>	Après adsorption (cm <sup>-1</sup> )				
		Cd(II)	Cr(VI)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
Étirement –NH <sub>2</sub>	3440	3435	3429	3430	3485	3520
	3420	Bande disparu	3324	3331	3417	3435
(OH) hydroxyle	3156	3093	3247	3142	3150	3332
(CH)	2999	2994	2821	2997	2994	2931
(C=O)	1740	1734	1730	1730	1739	1730
(C=C)	1600	1607	1605	1605	1608	1611
(aliphatique–CH <sub>2</sub> )	1400	1406	1450	1395	1398	1383
(C-O)	1130	1157	1161	1163	1157	1138
flexion aromatique	780	772	777	768	773	728
CH	568	561	523	536	483	563
Bande apparue			1334	1066	692	
			587	(bande Faible)	(bande pointue)	

#### IV.2.2. Analyse thermique TGA/DTG

La stabilité thermique et la dégradation thermique du CNS-AC ont été étudiées à l'aide de l'analyse thermogravimétrique figure IV.2.



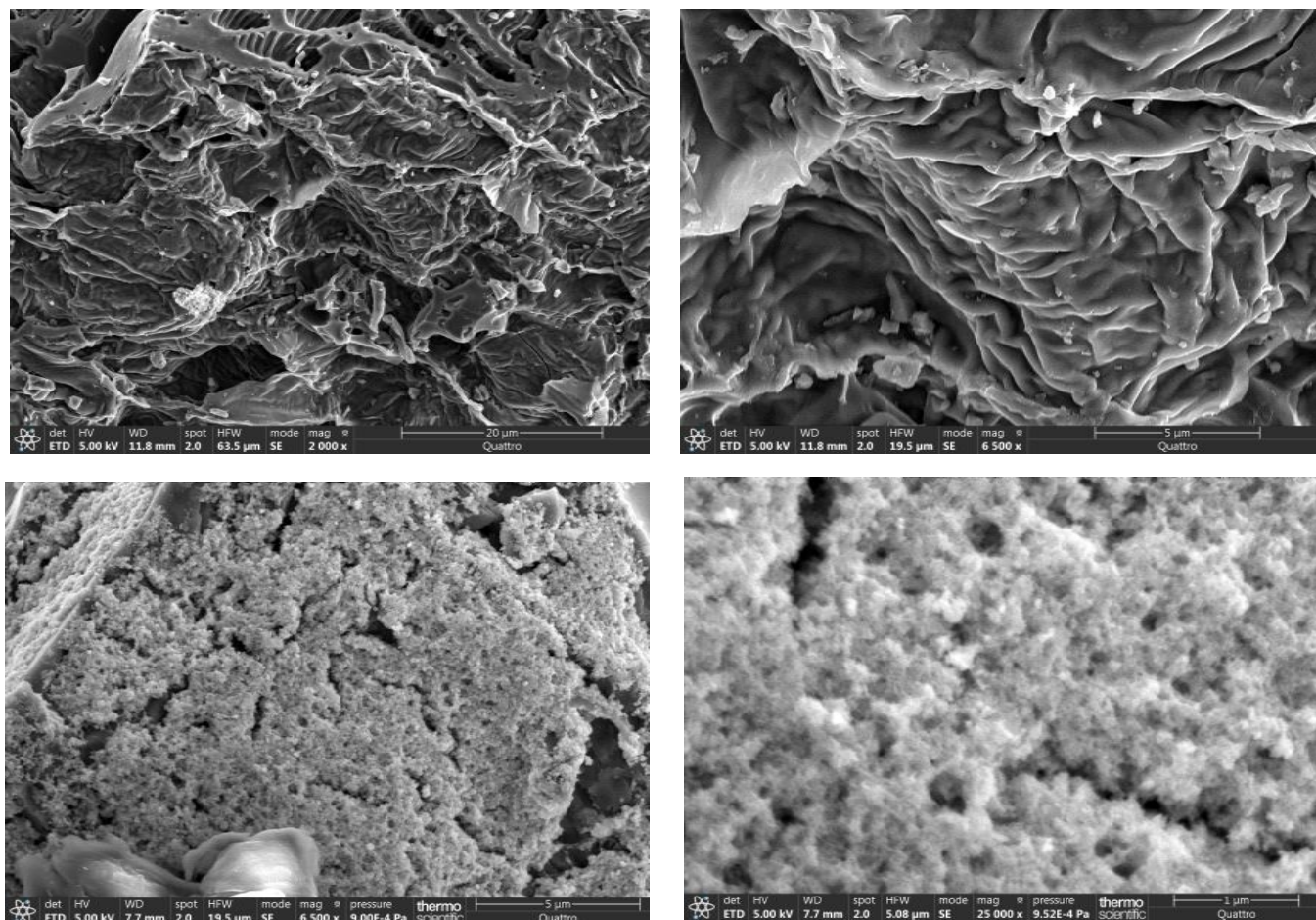
**Figure IV.2.** Les analyses TGA/DTG du CNS-AC.

L'analyse thermogravimétrique du CNS-AC, a montré deux étapes de dégradation thermique. La première dégradation thermique a été observée à basse température (28-150°C), (perte de poids d'environ 6,93%) correspondant à un pic endothermique de thermogravimétrie dérivée (DTG) centré à 94 °C dû à l'élimination de l'eau. La perte massique ultérieure de 13,71 % s'est produite à une température supérieure à 150 °C. Ceci est imputé à la décomposition de la cellulose, de l'hémicellulose et d'une partie de la lignine [5].

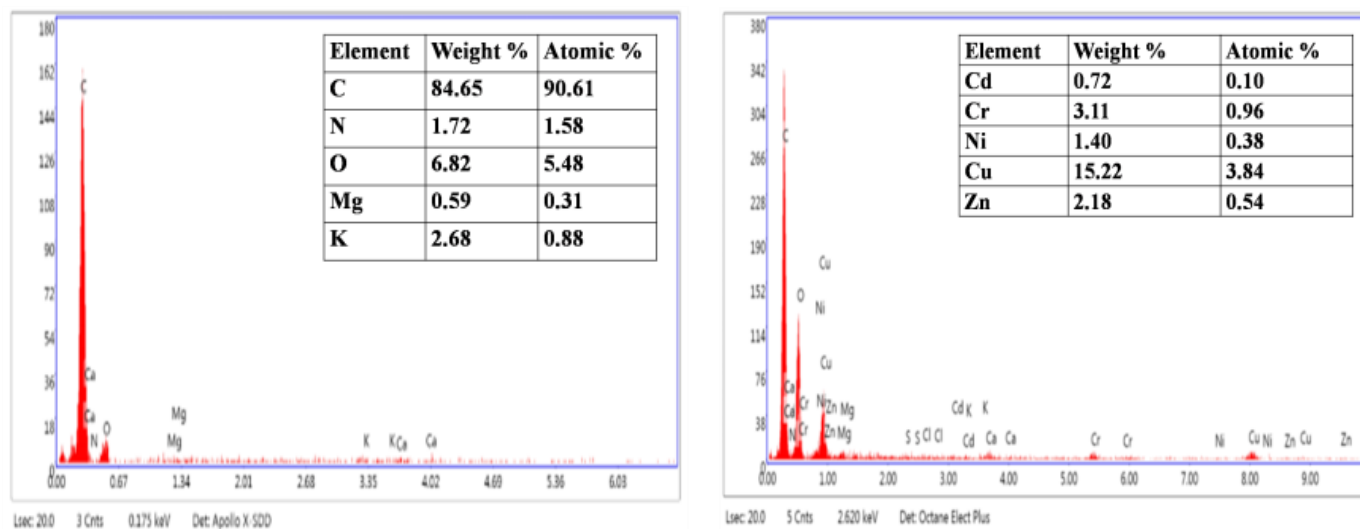
#### IV.2.3. Caractérisation morphologique par (MEB/FEG-EDX)

Le microscope électronique à balayage produit des images du CNS-AC avant et après l'adsorption des ions métalliques ciblés. Comme l'illustre la figure IV.3, une structure poreuse massive du charbon actif a été révélée. La surface rugueuse est devenue plus lisse et s'est quelque peu fragmentée dans certains cas après le processus d'adsorption, figure IV.5. Les images MEB/FEG du CNS-AC après l'adsorption des cinq ions, figure IV.3d, montrent une surface homogène qui peut être décrite comme la surface la plus lisse parmi les autres images relatives au charbon actif dans les systèmes monométalliques. Il semble que les cinq ions métalliques couvrent la totalité du CNS-AC. L'analyse EDX a indiqué que tous les métaux sont présents sur la surface du CNS-AC. Selon le rapport de poids de chaque ion métallique ciblé (résultats EDX), figure IV.6, il semble que les rapports des métaux sur le CNS-AC

diminuent dans l'ordre suivant :  $\text{Zn}(2,14\%) > \text{Cr}(1,45\%) > \text{Cu}(0,72\%) > \text{Cd}(0,52\%) > \text{Ni}(0,12\%)$ . De manière surprenante, dans le système comportant plusieurs métaux, figure IV.4b, le cuivre présente le ratio le plus élevé par rapport aux autres ions, ce qui suggère des modes d'adsorption différents dans les solutions monométalliques et multi-métalliques.

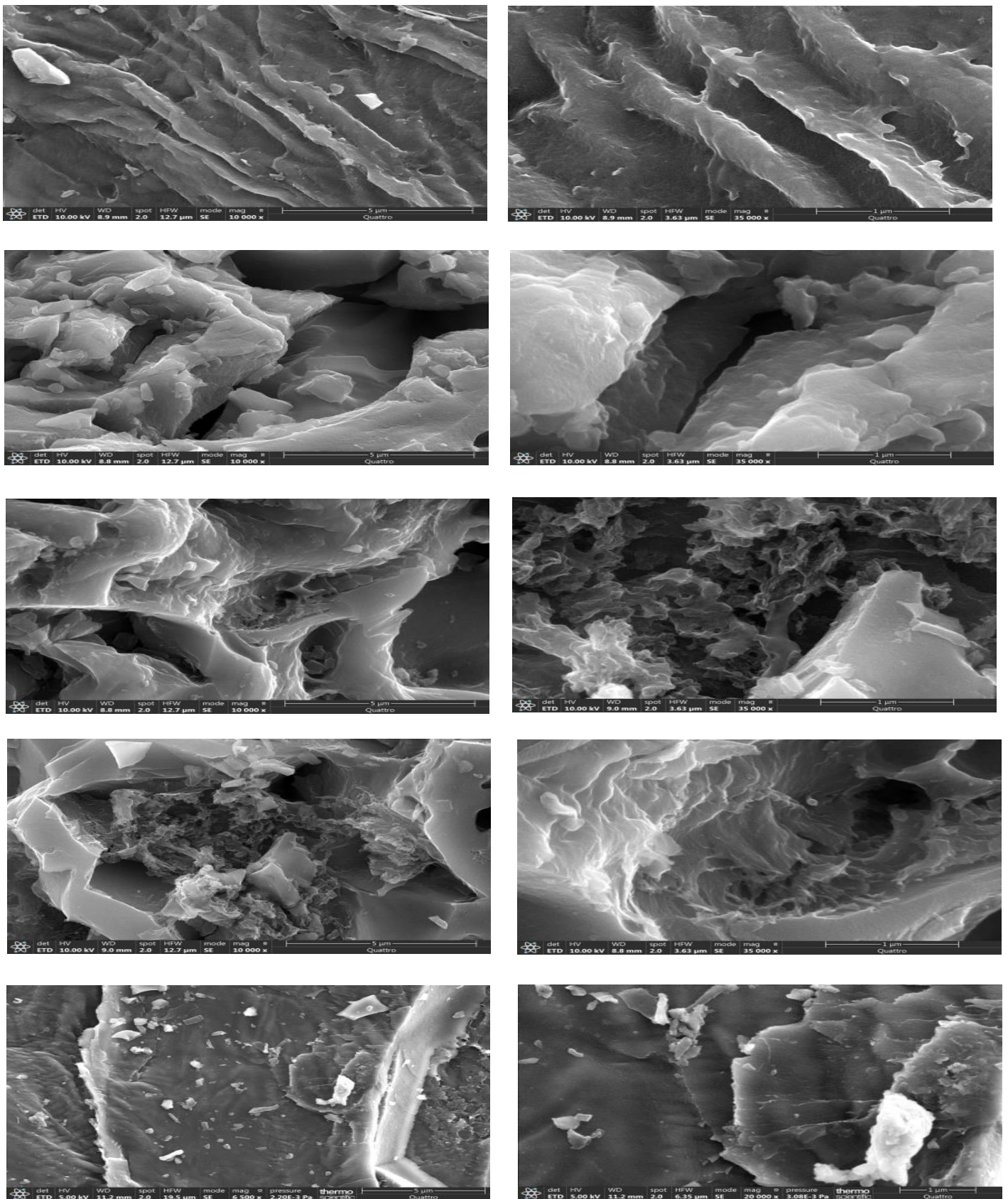


**Figure IV.3.** Les analyses MEB/FEG du CNS-AC avant (a,b) et après adsorption des métaux lourds (c,d).



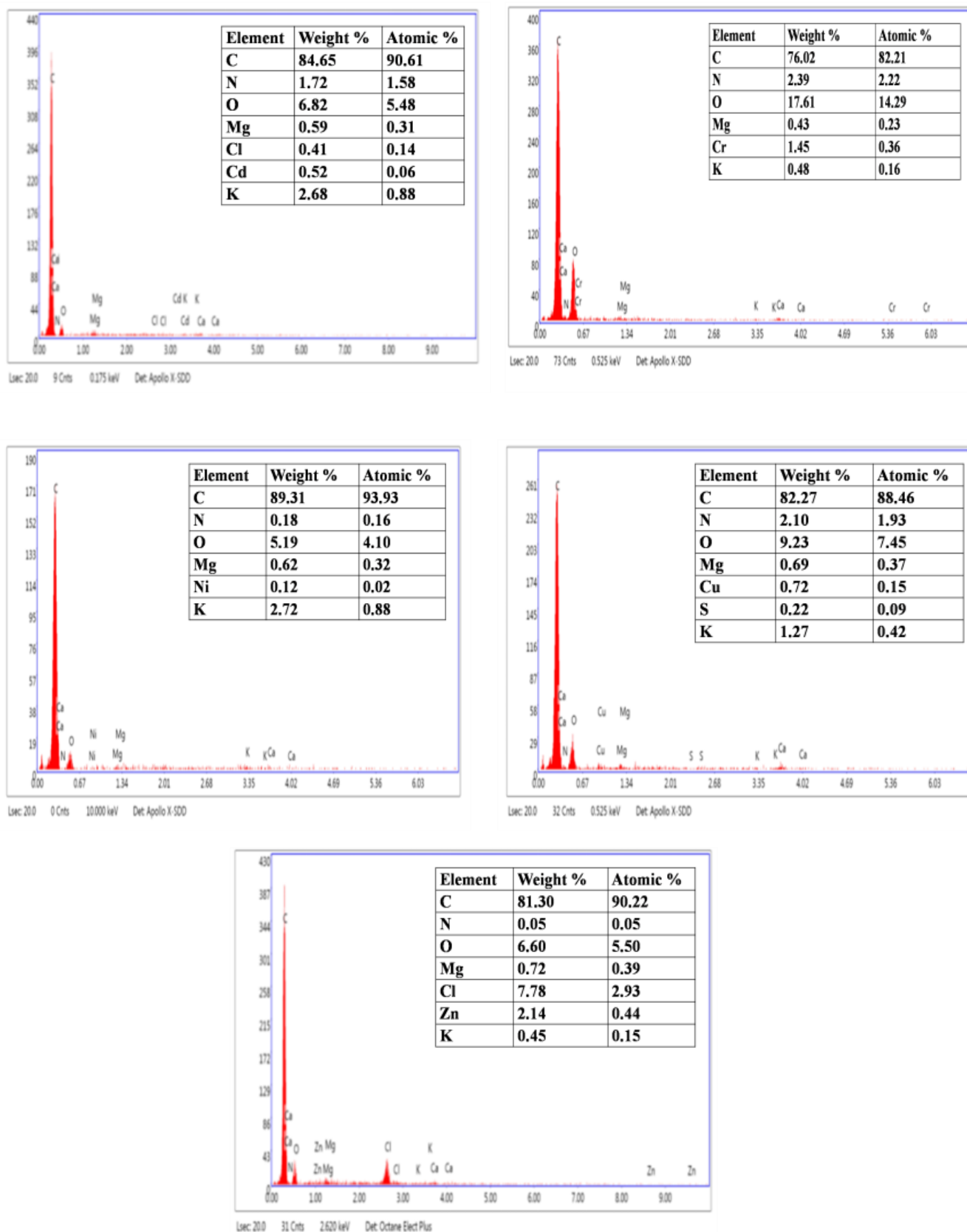
**Figure IV.4.** Résultats EDX du CNS-AC avant (a) et après adsorption des métaux lourds (b).





**Figure IV.5.** Les analyses MEB/FEG du CNS-AC après adsorption du (a,b) Cd(II), (c,d) Cr(VI), (e,f) Ni(II), (g,h) Cu(II), et (i,j) Zn(II).





**Figure IV.6.** Résultats EDX du CNS-AC après adsorption du a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II), et e) Zn(II).

#### IV.2.4. Analyse de la surface spécifique par BET

En se basant sur la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry 1972), la taille des pores BET est classée comme suit : micropores (taille des pores  $< 2 \text{ \AA}$ ), mésoporeux (taille des pores  $2-50 \text{ \AA}$ ) et macropores ( $> 50 \text{ \AA}$ ) [50]. La taille des pores du charbon actif préparé à partir des coquilles de châtaignes, selon les résultats obtenus par la méthode BET, est de  $15.284 \text{ \AA}$ . De ce fait, le CNS-AC peut être classé dans la catégorie des matériaux mésoporeux [6].

**Tableau IV.2.** Propriétés physiques de CNS-AC.

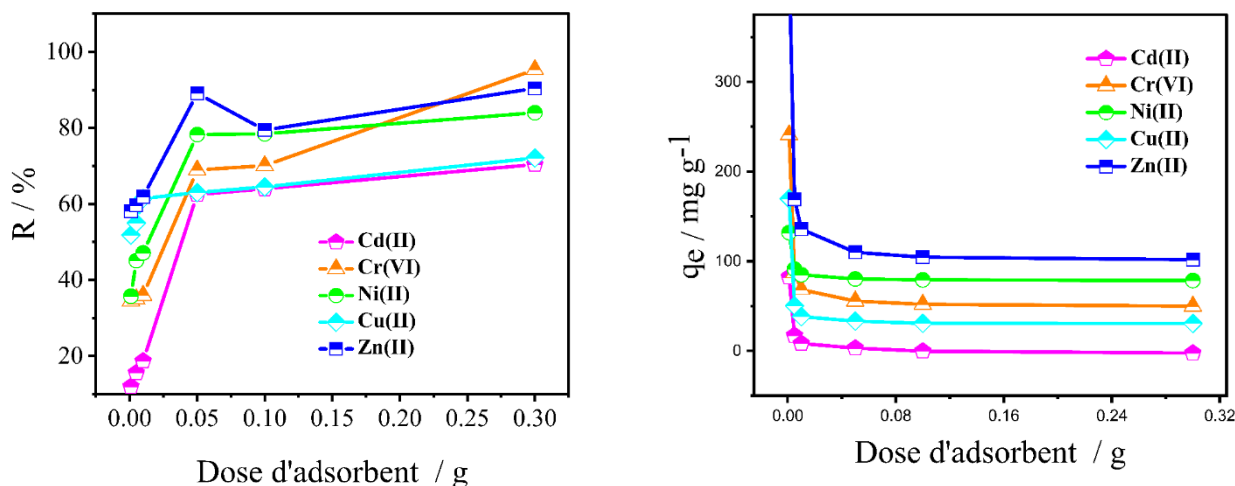
Paramètres	BET surface area $\text{m}^2/\text{g}$	Pore volume $\text{cm}^3/\text{g}$	Pore size $\text{\AA}$
Valeur	385,445	0,050	15,284

#### IV.3. Influence des différents paramètres sur l'adsorption du Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), et Zn(II).

##### IV.3.1. Effet de la masse du CNS-AC

La masse d'adsorbant est un paramètre crucial dans le processus d'adsorption, influençant significativement son efficacité. Pour déterminer la masse optimale permettant l'adsorption des ions Cd(II), du Cr(VI), du Ni(II), du Cu(II) et du Zn(II), des tests ont été conduits en utilisant des masses de CNS-AC variant de 0,001 à 0,3 g avec 25ml d'une solution de Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) à une concentration de 20 mg/L et Cd(II) à une concentration de 5 mg/L à pH 6.

Les données recueillies sont présentées dans la figure IV.7.

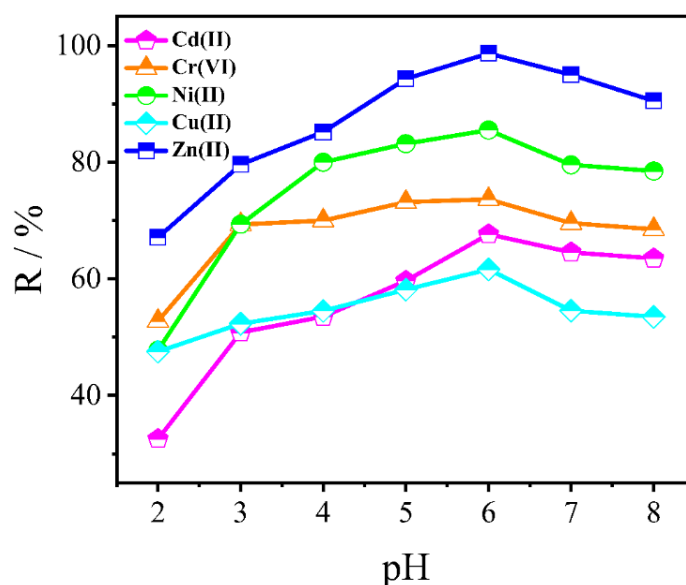


**Figure IV.7.** Effet de la dose du charbon actif préparé sur l'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) (masse d'adsorbant : 0,001-0,3g, pH: 6, C<sub>0</sub>: 20 mg/L, T: 25±1 °C, t: 60 min, v=25ml).

La variation dans la masse de CNS-AC de 0,001 à 0,3 g entraîne une augmentation du taux d'élimination des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans l'ordre suivant : 17,17, 38,53, 42,91, 50,39, 67,67 % à 75,57, 99,36, 91,22, 70,70, 99,97 %, respectivement. L'efficacité accrue du taux d'élimination est imputée à l'augmentation du type et de la quantité de sites de liaison accessibles à la surface des CNS-AC, facilitant le processus de complexation et conduisant à un plus grand nombre d'ions métalliques attachés à la surface des CNS-AC [7]. Le taux d'élimination maximal a été identifié à une dose de CNS-AC de 0,05 g. Au-delà de ce point, le taux d'élimination a montré une augmentation lente due au surplus de sites actifs résultant de l'ajout excessif de CNS-AC. En outre, la capacité d'adsorption à l'équilibre a diminué avec l'augmentation des quantités de CNS-AC, ce qui pourrait être principalement attribué à la saturation des sites d'adsorption résultant du processus d'adsorption [8].

### IV.3.1 Effet de pH

Le pH de la solution a une influence considérable sur la charge électrostatique ainsi que sur l'état d'ionisation des groupements fonctionnels présents à la surface. Ceci se traduit par une efficacité d'adsorption plus ou moins grande. L'effet du pH a été étudié sur une gamme de 2 à 8, à l'aide de 0,05 g de charbon actif préparé mis en contact avec 25 ml d'une solution aqueuse contenant 20 mg/L de Cr(VI), Ni(II), du Cu(II) et Zn(II) ainsi que 5 mg/L de Cd(II). Les résultats sont présentés dans la figure IV.8



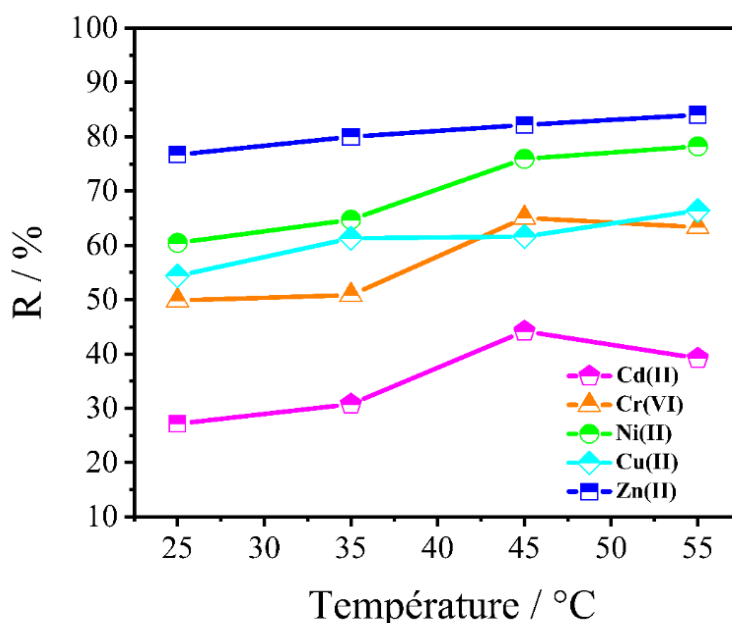
**Figure IV.8.** Effet de pH sur l'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par le charbon actif préparé (pH: 2-8, masse d'adsorbant : 0,05g,  $C_0$ : 20 mg/L, T:  $25 \pm 1$  °C, t: 60 min, v=25ml).

A partir des courbes, on peut noter une amélioration progressive de l'efficacité du taux de rétention des ions avec la croissance du pH. Les valeurs les plus hautes de R% ont été enregistrées à pH=6 pour les cinq métaux lourds étudiés. Une tendance à la baisse du taux d'élimination a également été observée lorsque le pH a été progressivement augmenté jusqu'à 8. En outre, on peut affirmer qu'une efficacité d'élimination faible a été obtenue à des valeurs de pH moins acides. Cette caractéristique pourrait être imputée à la présence d'une adsorption compétitive sur les sites actifs disponibles parmi les espèces chargées positivement ( $H^+$  et ions de métaux lourds), ce qui inhibe par conséquent la liaison des métaux au CNS-AC. Autour de la

neutralité (pH 6), l'adsorption des métaux par CNS-AC est due à l'augmentation de la numération des sites actifs disponibles proportionnellement à la décroissance du nombre d'ions  $H^+$  sur le CNS-AC. La diminution de l'efficacité d'élimination à un pH supérieur à 6 pourrait être attribuée à la formation des hydroxydes de ces métaux [9-10].

### IV.3.3. Effet de la température

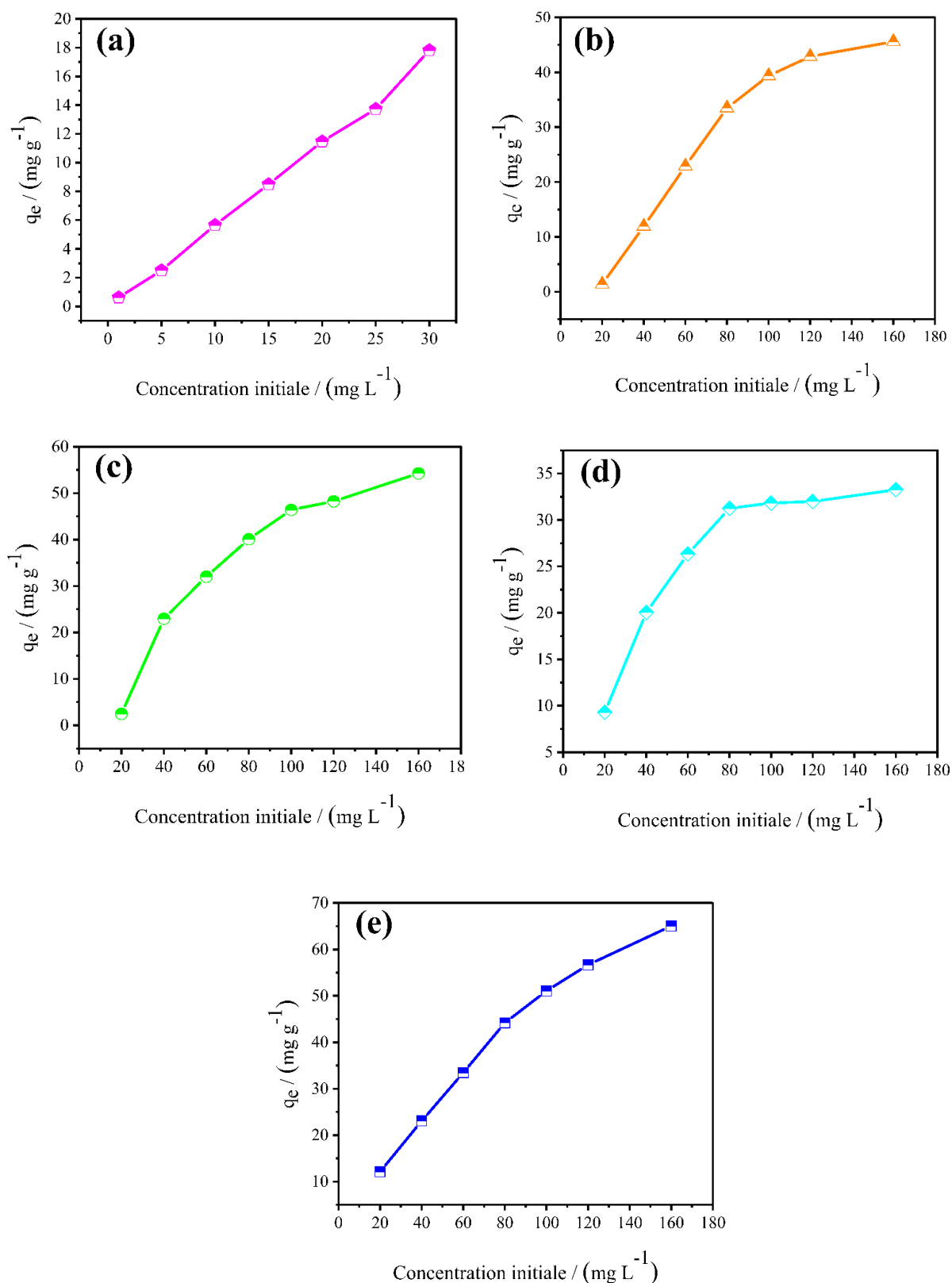
L'effet de la température de la solution sur la rétention des ions métalliques ciblés par cette étude, en l'occurrence, Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur le CA élaboré a été investigué sur une large gamme de températures [25°C ; 55°C] pendant une heure. Ainsi, l'observation de la variation de la capacité d'adsorption des ions de métaux lourds étudiés, figure IV.9, montre l'augmentation de cette dernière avec la température, ce qui implique une adsorption endothermique. Cette tendance pourrait être expliquée par la production de nouveaux sites d'adsorption qui est le résultat de de liaisons internes rompues aux alentours des sites de la surface du CNS-CA pour chacun des métaux lourds [11].



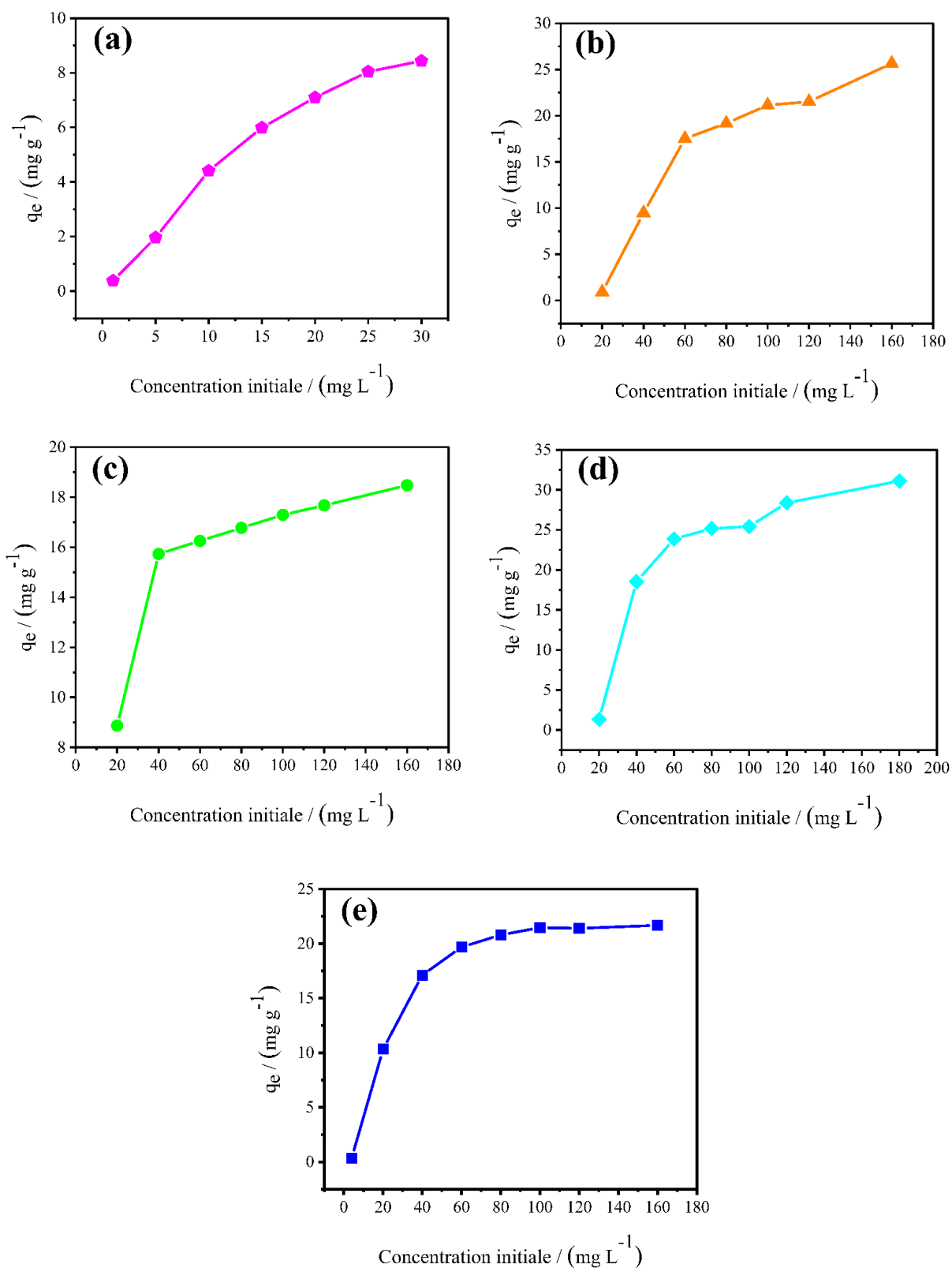
**Figure IV.9.** Effet de la température sur la capacité d'adsorption de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) (T: 25-55 °C, masse d'adsorbant : 0,05g, pH: 6, C<sub>0</sub>: 20 mg/L, t: 60 min, v=25ml).

#### IV.3.4. Effet de la concentration dans les solutions monométalliques et multi-métalliques

L'effet de la concentration initiale a été étudié dans une plage de 5 à 160 mg/L pour le Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) et de 1 à 40 mg/L pour Cd(II) en utilisant 0,05 g de charbon actif préparé à pH 6 et à température ambiante, pendant une durée d'une heure dans les solutions monométallique et multi-métallique, respectivement, et a été présentées sur la figure IV.10 et la figure IV.11. Ces figures révèlent qu'au fur et à mesure que la concentration d'équilibre des ions de métaux lourds augmente, la proportion des métaux lourds retenus sur le charbon actif à l'équilibre augmente également à la fois dans les solutions monométalliques et multi-métalliques. Les résultats suggèrent qu'à faible concentration, une quantité substantielle de sites disponibles est accessible aux ions métalliques, ce qui conduit à un processus d'adsorption ne dépendant pas des ions. Cependant, lorsque la concentration d'ions de métaux lourds augmente dans le mélange, la force d'entraînement devient supérieure à la résistance au transfert de matière et favorise ainsi une circulation unidirectionnelle des métaux du cœur de la solution vers la surface du CNS-AC [12].



**Figure IV.10.** Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de a) Cd(II) , b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système monométallique ( $C_0$ : 1-160 mg/L, masse d'adsorbant : 0,05g, , pH:6, T:  $25 \pm 1$  °C, t: 60 min, v=25ml).



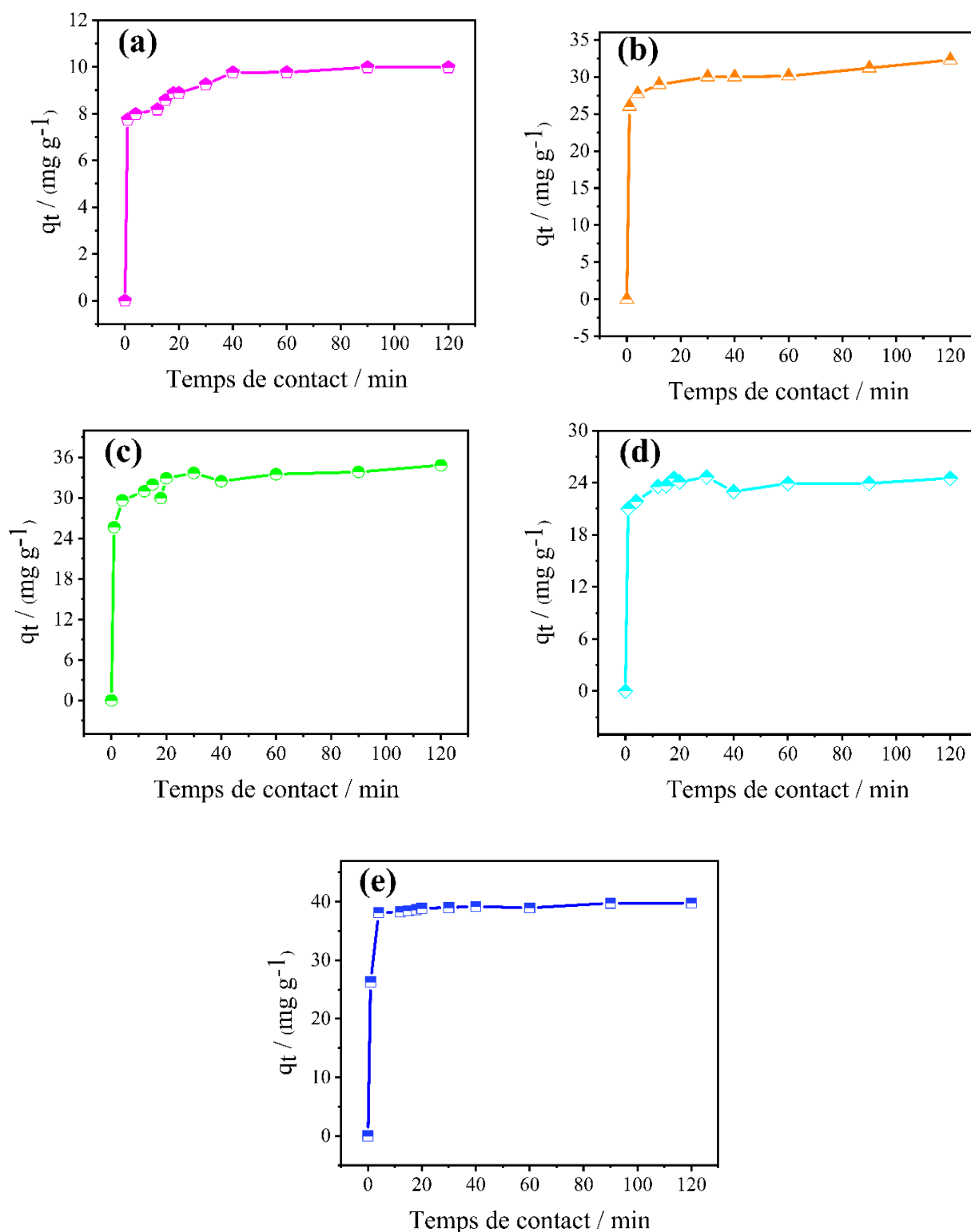
**Figure V.11.** Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système multi-métallique ( $C_0$ : 1-160 mg/L, masse d'adsorbant : 0,05g, pH:6, T:  $25 \pm 1$  °C, t: 60 min, v=25ml).



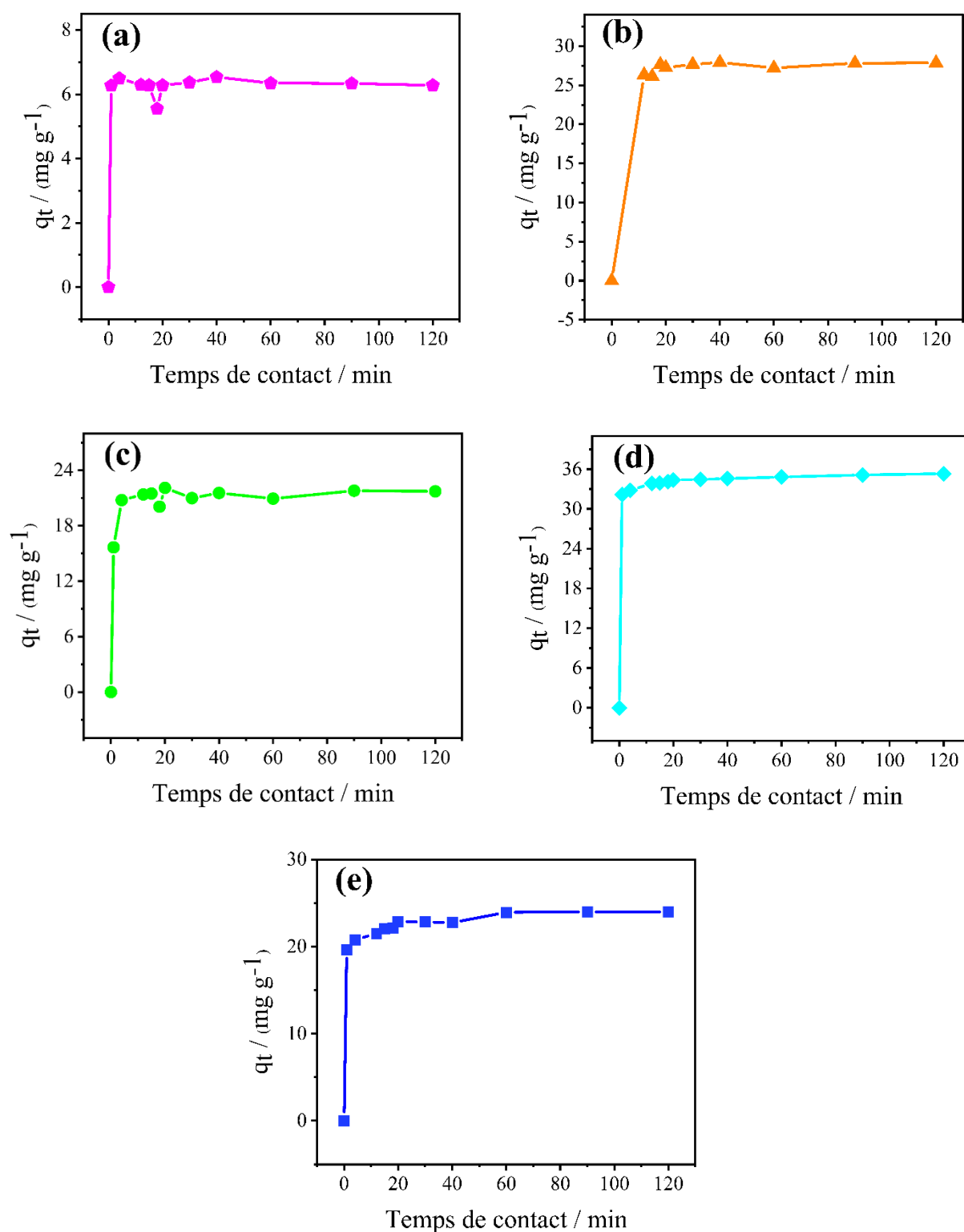
#### IV.3.5. Effet du temps de contact dans les solutions monométalliques et multi-métalliques

Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans des solutions mono et multi-métallique a été examiné à température ambiante, en faisant varier la durée de contact de 1 à 120 minutes et représentée dans la figure IV.12 et figure IV.13. D'après la forme des courbes, on peut affirmer que l'équilibre d'adsorption a été rapidement atteint (en 18 minutes) pour les cinq métaux lourds. Cet attrait peut d'abord être attribuée à la puissante attraction électrostatique et à la capacité de complexation des ions de métaux lourds sur le CNS-AC, mais aussi à un nombre important de sites d'adsorption disponibles et inoccupés. Cette rapidité d'adsorption a facilité le mouvement des ions métalliques dans les pores du charbon actif élaboré, conduisant ainsi à un équilibre d'adsorption efficace [13]. Après l'étape d'adsorption rapide, une deuxième étape d'adsorption plus lente peut être observée sur toutes les courbes qui, principalement, résulte de la diffusion dans des pores plus étroits. La réduction du taux d'adsorption est liée à l'épuisement progressif des sites de liaison qui deviennent peu à peu indisponibles sur le charbon actif. En outre, l'annulation du gradient de concentration a participé à la diminution du taux d'adsorption de tous les métaux.

Les capacités d'adsorption dans les solutions multi-métalliques (6,280 mg/g pour Cd(II), 27,866 mg/g pour Cr(VI), 21,728 mg/g pour Ni(II), 35,330 mg/g pour Cu(II), et 23,990 mg/g pour Zn(II)) ont été largement diminués par rapport à celles du système mono-métalliques (9,983 mg/g pour Cd(II), 32,282 mg/g pour Cr(VI), 34,826 mg/g pour Ni(II), 24,523 mg/g pour Cu(II), et 39,776 mg/g pour Zn(II)). En outre, il convient de noter que dans le système multi-métal, la capacité d'adsorption de Cu(II) par le charbon actif préparé a dépassé celle du système mono-métal, ce qui indique une préférence pour l'adsorption de Cu(II) par rapport à celle de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans les solutions multi-métalliques. Ces résultats sont en accord avec les conclusions présentées ci-dessous concernant le taux de réduction de l'adsorption et le coefficient de distribution. Dans des travaux publiés précédemment, il a également été noté que la capacité d'adsorption des ions cuivre est plus importante dans un système multi-métallique [14].



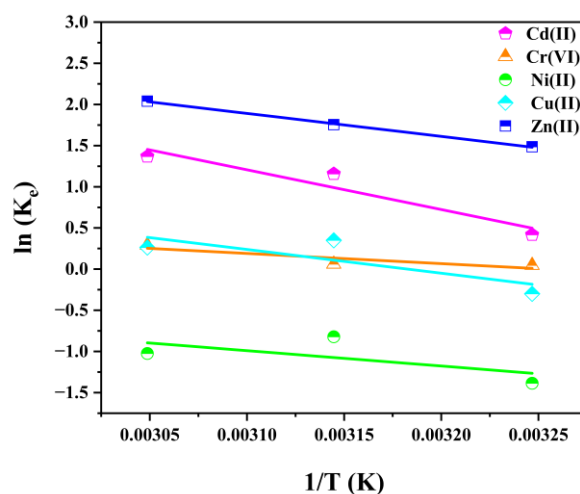
**Figure IV.12.** Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de a) Cd(II) , b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système monométallique ( $t=1-120$ min, masse d'adsorbant : 0,05g,  $C_0$ : 20 mg/L, pH= 6, T:  $25 \pm 1$  °C,  $v=25$ ml).



**Figure IV.13.** Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption a) Cd(II) , b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) dans un système multi-métallique ( $t=1-120\text{min}$ , masse d'adsorbant : 0,05g,  $C_0$ : 20 mg/L,  $\text{pH}=6$ ,  $T: 25\pm 1^\circ\text{C}$ ,  $v=25\text{ml}$ ).

#### IV.4. Étude thermodynamique

Pour évaluer la spontanéité thermodynamique, la faisabilité et l'efficacité de rétention des ions Cd(II), du Cr(VI), du Ni(II), du Cu(II) et du Zn(II) sur le CNS-AC, les paramètres thermodynamiques ont été calculés à partir des test d'adsorption avec variation de température. La variation d'énergie libre de Gibbs( $\Delta G^0$ ), La variation d'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) et La variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ) ont été adoptés dans l'analyse thermodynamique et estimés selon les équations II.12, II.13, II.14 respectivement. Le tracé de ( $\ln k_e$ ) en fonction de  $1/T$  est représenté par une relation linéaire (figure IV.14).



**Figure IV.14.** Représentation thermodynamique de l'adsorption Cd(II), du Cr(VI), du Ni(II), du Cu(II) et du Zn(II) sur le CNS-AC.

Les valeurs de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ , et  $\Delta S^0$  à différentes températures, provenant de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé, sont présentées dans le tableau IV.3.

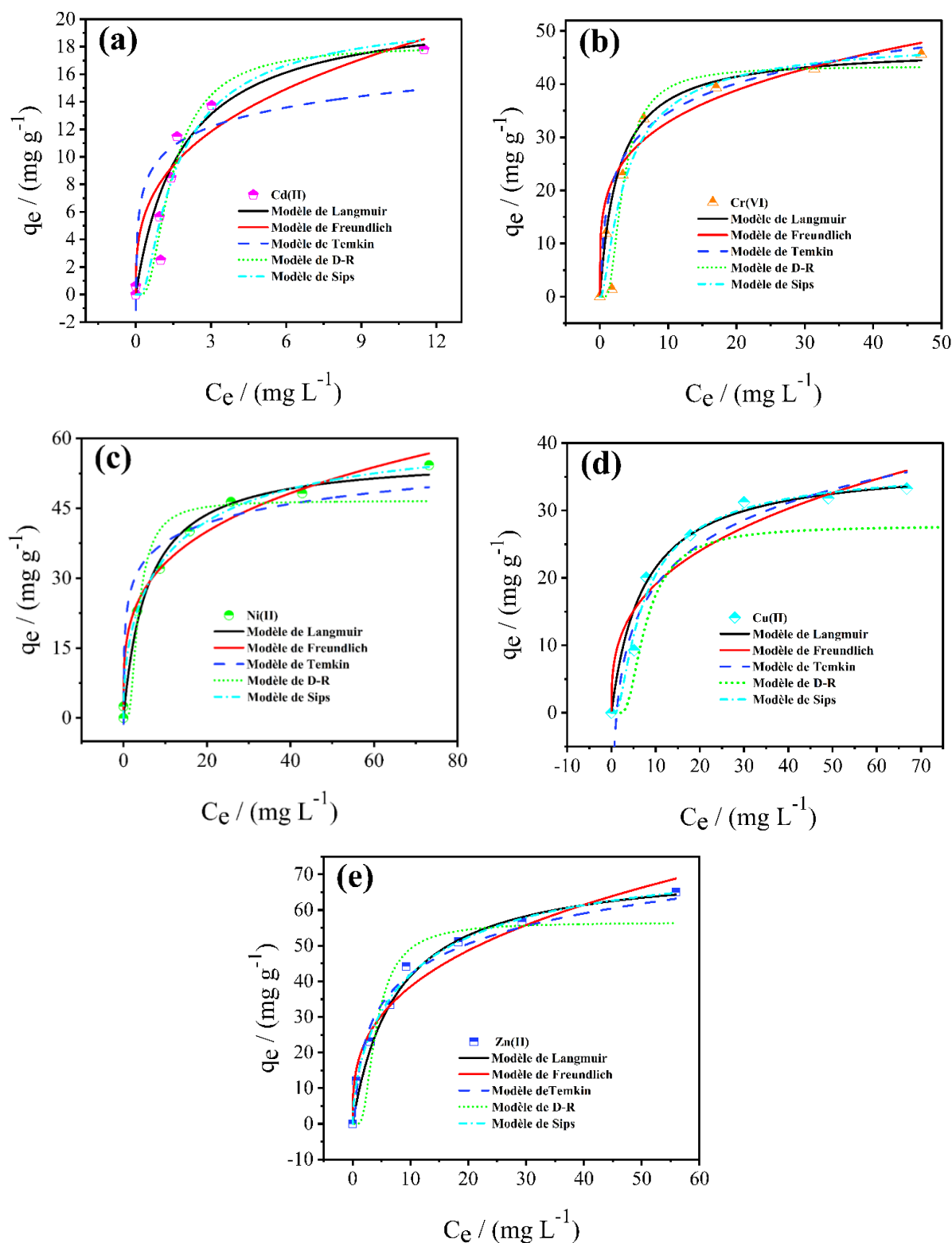
**Tableau IV.3.** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions de métaux lourds étudiés sur CNS-AC.

Métal	$\Delta G^0$ (kJ/mol)			$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol.K)
	298	308	328		
Zn(II)	-4.4409	-4.6238	-4.8066	1.1905	0.0182
Ni(II)	-0.1774	-0.687	-1.1965	15.5171	0.0509
Cr(VI)	-0.0248	-0.3574	-0.6900	10.2194	0.0332
Cu(II)	-0.4245	-1.0575	-1.6905	19.0727	0.0633
Cd(II)	-1.3373	-2.5639	-3.7904	36.4402	0.1226

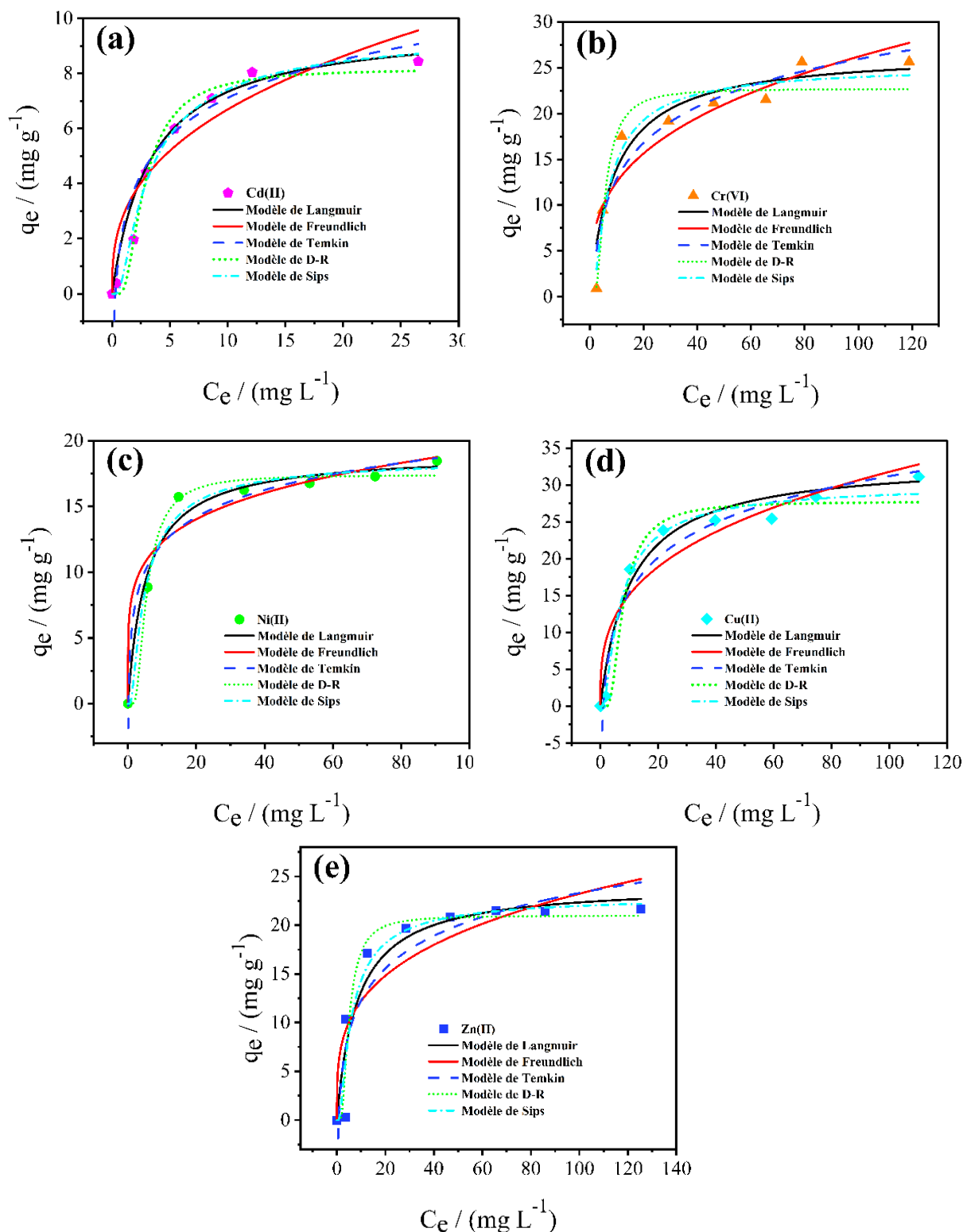
Selon les données du tableau ci-dessus, les valeurs de  $\Delta G^0$  étaient toutes négatives, ce qui suggère qu'une adsorption spontanée et sans énergie des ions concernés par cette étude sur le CNS-AC s'est produite. En outre, à mesure que la température augmente, la valeur de  $\Delta G^0$  devient plus négative, ce qui montre que le paramètre température est avantageux pour le processus d'adsorption des métaux lourds sur CNS-AC. Les valeurs positives de  $\Delta H^0$  confirment la nature endothermique de l'adsorption, qui est également étayé par l'observation expérimentale. En outre, le désordre croissant entre les métaux lourds et la solution au cours du processus d'adsorption sur CNS-AC est bien expliqué par la valeur positive de  $\Delta S^0$  [15].

#### IV.5. Étude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont un outil intéressant pour démontrer comment les ions sont adsorbés et distribués entre la solution aqueuse et la surface du charbon actif lorsque l'état d'équilibre est atteint [7]. A cet effet, les isothermes les plus fréquemment utilisées ont servi à modéliser l'élimination des ions de métaux lourds par le CNS-AC dans des systèmes monométalliques et multi-métalliques. Les expériences d'adsorption en variant la concentration initiale des métaux lourds ont permis d'effectuer un ajustement en rapport avec les isothermes d'adsorption suivant les modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R et Sips. Les isothermes d'adsorption de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans les systèmes monométalliques et multi-métalliques sont présentés, respectivement, dans la figure IV.15 et la figure IV.16.



**Figure IV.15.** Isothermes d'adsorption des ions de a) Cd(II) , b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) sur CNC-AC dans les systèmes monométalliques.



**Figure IV.16.** Isothermes d'adsorption des ions de a)  $\text{Cd(II)}$ , b)  $\text{Cr(VI)}$ , c)  $\text{Ni(II)}$ , d)  $\text{Cu(II)}$  et e)  $\text{Zn(II)}$  sur CNC-AC dans les systèmes multi-métallique.

Les constantes et les coefficients de corrélation des modèles isothermes étudiés sont rassemblés dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4.** Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubin-Radushkevich et Sips pour l'adsorption du Cd(II), du Cr(VI), du Ni(II), du Cu(II) et du Zn(II) sur le CNS-AC dans des systèmes mono et multi-métaux.

Métal	Systèmes d'adsorption	Langmuir			Freundlich			Temkin			D-R				Sips			
		$k_{Lg}$ (L/mg)	$Q_{max}$ (mg/g)	$R^2$	$k_{Fr}$ (mg/g)	$n$	$R^2$	$b_T$ (kJ/mol)	$a_T$ (L/mg)	$R^2$	$Q_{max}$ (mg/g)	$K_{D-R}$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$	$K_s$	$n_s$	$Q_{max}$ (mg/g)	$R^2$
Zn(II)	Mono-métal	0,130	73,168	0,974	17,679	2,960	0,962	12,317	3,021	0,956	1766,930	$5,10^{-9}$	10	0,901	0,051	1,556	76,711	0,994
	Multi-métal	0,119	24,203	0,899	6,415	3,580	0,814	4,804	1,278	0,867	1563,997	$6,10^{-9}$	9,13	0,922	18,851	90,314	23,049	0,919
Ni(II)	Mono-métal	0,172	56,390	0,992	17,850	3,709	0,987	5,929	58,028	0,953	41,311	$7,10^{-10}$	26,7	0,943	0,036	1,444	62172	0,987
	Multi-métal	0,185	19,104	0,982	7,881	5,195	0,955	2,975	5,905	0,964	463,589	$7,10^{-9}$	8,45	0,995	23,129	91,873	18,719	0,987
Cr(VI)	Mono-métal	0,368	47,037	0,998	18,808	4,130	0,959	7,918	7,944	0,982	282,026	$7,10^{-9}$	8,45	0,936	0,845	2,870	48,843	0,930
	Multi-métal	0,108	26,799	0,890	5,972	3,114	0,804	5,685	0,957	0,885	173,291	$7,10^{-9}$	8,45	0,940	16,850	92,258	25,327	0,954
Cu(II)	Mono-métal	0,137	37,234	0,997	8,847	2,998	0,928	8,853	0,843	0,961	127,670	$6,10^{-9}$	9,13	0,977	17,042	93,024	36,821	0,988
	Multi-métal	0,096	33,330	0,977	7,171	3,094	0,907	6,857	0,944	0,969	315,449	$6,10^{-9}$	9,13	0,991	16,956	99,912	30,257	0,985
Cd(II)	Mono-métal	0,438	21,343	0,962	8,185	2,984	0,951	2,023	137,428	0,873	195,39	$4,10^{-9}$	11,2	0,962	76,040	100,518	20,735	0,949
	Multi-métal	0,296	9,805	0,989	2,876	2,727	0,925	2,010	3,436	0,988	695,39	$6,10^{-9}$	9,13	0,993	39,396	101,312	9,598	0,992



Sur la base des données relatives à l'adsorption dans des solutions monométalliques et multi-métalliques, les valeurs  $R^2$  du modèle de Langmuir sont beaucoup plus élevées que celles des quatre autres modèles, ce qui suggère une adsorption monocouche des cinq ions métalliques étudiés sur la surface CNS-AC. Cela a déjà été observé dans les deux systèmes d'adsorption d'un seul métal ainsi que de l'adsorption de plusieurs métaux sur différents adsorbants [16]. Les calculs du modèle de Langmuir ont permis d'évaluer les capacités maximales d'adsorption pour le Cd(II), le Cr(VI), le Ni(II), le Cu(II) et le Zn(II). Elles sont les suivantes 21,34, 47,03, 56,39, 37,23 et 73,16 mg/g, respectivement pour les solutions monométalliques, et 9,80, 26,79, 19,10, 33,33 et 24,20 mg/g pour les systèmes multi-métalliques. Les valeurs  $q_m$  trouvées dans l'adsorption mono-métal dépassent celles des systèmes multi-métaux, ce qui indique une compétition active entre les ions métalliques pour être adsorbés sur les sites de liaison accessibles à la surface du CNS-AC. Les valeurs  $R_L$  étaient toutes inférieures à 1, ce qui suggère que l'adsorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur le CNS-AC était favorable, que ce soit dans des solutions monométalliques ou dans le cas des solutions contenant plusieurs métaux. D'autre part, les valeurs de  $q_m$  dérivées du modèle de Sips s'alignent étroitement sur les valeurs de  $q_m$  déterminées expérimentalement ( $q_{mexp}$ ), ainsi que sur les valeurs de  $q_m$  calculées à partir du modèle de Langmuir. La constante d'hétérogénéité de Sips  $n_s$ , supérieure à l'unité, traduit une cohérence des données d'adsorption avec l'isotherme de Langmuir à la fois dans les solutions mono-métal et multi-métal. Comme le montre le tableau V.4, la valeur de l'énergie libre d'adsorption moyenne calculée à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich dépasse 8 kJ/mol, ce qui indique que le mécanisme d'adsorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur le CNS-AC est probablement attribuable à un processus de chimisorption.

#### IV.5.1. Le taux de réduction de l'adsorption

Afin de comparer avec précision les systèmes monométalliques aux systèmes multi-métalliques, certains chercheurs ont introduit un paramètre appelé taux de réduction de l'adsorption,  $\Delta Y$ , qui a été établi à l'aide de l'équation suivante [3]

$$\Delta Y = \frac{q_{m,i}^0 - q_{m,i}^{mix}}{q_{m,i}^0} \times 100 \% \quad \text{IV.1}$$

Avec;  $q_{m,i}^{mix}$  et  $q_{m,i}^0$  sont les capacités d'adsorption de chaque ion de métal lourd dans les systèmes multi-métalliques et monométalliques, respectivement.

Les résultats du taux de réduction de l'adsorption des cinq métaux sont représentés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5.** Constantes compétitives de l'adsorption de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans le système multi-métallique.

Métal	Systèmes d'adsorption	Constantes concurrentielles	
		$q_{m,i}^{mix} / q_{m,i}^0$	$\Delta Y\%$
Zn (II)	Zn (II), Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II)	0,3307	67
Ni(II)		0,3387	66
Cr(VI)		0,5697	43
Cu(II)		0,8951	10
Cd(II)		0,4593	54

D'après le tableau IV.5, il apparaît que les taux de réduction de la capacité d'adsorption maximale dans les solutions mixtes suivent l'ordre suivant : Zn (67%) > Ni (66%) > Cd (54%) > Cr (43%) > Cu (10%). Il convient de noter que le taux de réduction de la capacité d'adsorption maximale pour le cuivre était relativement plus faible que celui observé pour les autres métaux, tandis que Zn, Ni et Cd présentaient le taux de réduction le plus élevé. Les résultats obtenus ont révélé que le processus d'adsorption de Zn(II), Ni(II) et Cd(II) est plus fortement régi par la présence de métaux concurrents que Cu(II). Essentiellement, le Zn(II), le Ni(II) et le Cd(II) ont démontré une plus grande susceptibilité à être facilement échangés et remplacés par d'autres métaux, tandis que le Cu(II) et le Cr(VI) sont effectivement en concurrence en tant qu'ions avec le Cd(II), le Zn(II) et le Ni(II) pour les sites de sorption disponibles sur le CNS-AC.

Le rapport de la capacité d'adsorption d'un ion métallique dans les solutions multi-métalliques par rapport à celle d'un système monométallique a été utilisé pour évaluer le degré d'effet synergique entre les ions métalliques étudiés. Ainsi,  $q_{m,i}^{mix}/q_{m,i}^0 > 1$  reflète un effet synergique où chaque ion métallique augmente le taux d'adsorption

des autres.  $q_{m,i}^{mix}/q_{m,i}^0 < 1$  révèle un effet antagoniste où les ions métalliques sont en concurrence pour les sites d'adsorption, ce qui entraîne une inhibition mutuelle et une suppression des capacités d'adsorption des uns et des autres, tandis que  $q_{m,i}^{mix}/q_{m,i}^0 = 1$  signifie que les ions n'ont pas d'impact sur les autres ions.

Le tableau IV.5 révèle que les rapports  $q_{m,i}^{mix}/q_{m,i}^0$  sont inférieurs à 1, ce qui indique que l'adsorption des ions de cadmium, de chrome, de nickel, de cuivre et de zinc a été supprimée par l'existence de différents métaux dans la solution, ce qui implique un effet antagoniste. Le rapport  $q_{m,i}^{mix}/q_{m,i}^0$  suit l'ordre Zn (0,3307) > Ni (0,3387) > Cd (0,4593) > Cr (0,5697) > Cu (0,8951), ce qui suggère que l'adsorption du zinc, du nickel et du cadmium est plus significativement affectée par la présence de métaux concurrents que par celle du Cu(II) et du Cr(VI). La relative insensibilité du cuivre à la présence d'autres métaux reflète la nature des forces responsables de son adsorption. Il semble que l'affinité chimique de CNS-AC pour le cuivre et les liaisons impliquées soient beaucoup plus intenses que pour les autres métaux [8].

#### IV.5.2. Facteur de distribution

Facteur de distribution est un indice de la mobilité potentielle du métal. Il fournit des informations précieuses pour l'analyse comparative des capacités de rétention des CNS-AC vis-à-vis des ions de métaux lourds ciblés, à la fois dans des systèmes mono et multi-métaux. Plus la valeur  $k_d$  est élevée, plus l'affinité d'adsorption sur l'adsorbant est prononcée, ce qui entraîne une réduction de la solubilité [17].

Pour mieux comprendre le processus d'adsorption, le coefficient de distribution a été calculé à l'aide de l'équation suivante [18]

$$k_d = \frac{V (C_i - C_e)}{m C_e} \quad \text{IV.2}$$

La valeur  $k_d$  à 40 mg/L pour Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II), et  $k_d$  à 5 mg/L pour Cd(II) ont été utilisées pour obtenir des coefficients de distribution comparables

pour les solutions monométalliques et multi-métalliques, car la quantité de métal adsorbé diminue au-delà de ces valeurs de concentration.

Les valeurs  $k_d$  (L/kg) pour le système monométallique de tous les métaux testés ont indiqué l'ordre suivant d'adsorption des métaux : Zn(7492)>Ni(7002)>Cr(6816)>Cu(2538)>Cd(2517). Le zinc présente la valeur  $k_d$  la plus élevée, ce qui signifie qu'il est l'ion le plus retenu, tandis que le cadmium présente la valeur  $k_d$  la plus faible, ce qui indique qu'il est susceptible d'être échangé et remplacé par les autres métaux. Les valeurs  $k_d$  pour le système multimétallique étaient dans l'ordre suivant : Cu (1794) > Cr (1465) > Zn (1355) > Ni (1061) > Cd (1055). Cu a présenté la valeur  $k_d$  la plus élevée, indiquant qu'il était mieux retenu que les autres ions métalliques. Une fois de plus, il apparaît que l'absorption des ions cuivre par le CNS-AC est régie par la force de la liaison entre l'adsorbant et le Cu(II).

Les données ont montré que dans un système multi-métallique, le CNS-AC adsorbait préférentiellement le Cu(II) par rapport aux autres ions métalliques. Cette préférence ne dépend pas seulement des caractéristiques de la surface du sorbant et de l'affinité qui en résulte pour le site de sorption, mais aussi des propriétés de l'ion métallique.

D'après le tableau IV.6, l'explication des résultats obtenus dans les solutions multi-métalliques pourrait être donnée en se basant sur les valeurs élevées de l'électronégativité et de la constante d'hydrolyse Cu(II) par rapport aux autres ions métalliques étudiés. En raison de l'écart mineur d'électronégativité entre le Cr(VI) et le Zn(II), leur absorption par le CNS-AC a été influencée de manière significative par leur rayon hydraté. Les ions Cd (II), qui ont une plus faible affinité pour être adsorbés par le CNS-AC, ont la constante d'hydrolyse la plus basse. La supériorité d'adsorption des ions cuivre parmi d'autres ions coexistants a été rapportée ultérieurement et cette supériorité a parfois été attribuée à son électronégativité plus élevée et à son rayon ionique plus petit [11].

**Tableau IV.6.** Quelques caractéristiques physico-chimiques des ions métalliques lourds étudiés [19].

Métal	Propriétés		
	Électronégativité	Rayon hydraté (Å)	Constante d'hydrolyse
Zn (II)	1,65	4,30	$10^{-9}$
Ni (II)	1,8	4,04	$10^{-9,9}$
Cr (VI)	1,66	4,13	$10^{-16}$
Cu (II)	1,9	4,19	$10^{-8}$
Cd (II)	1,69	4,26	$10^{-10,1}$

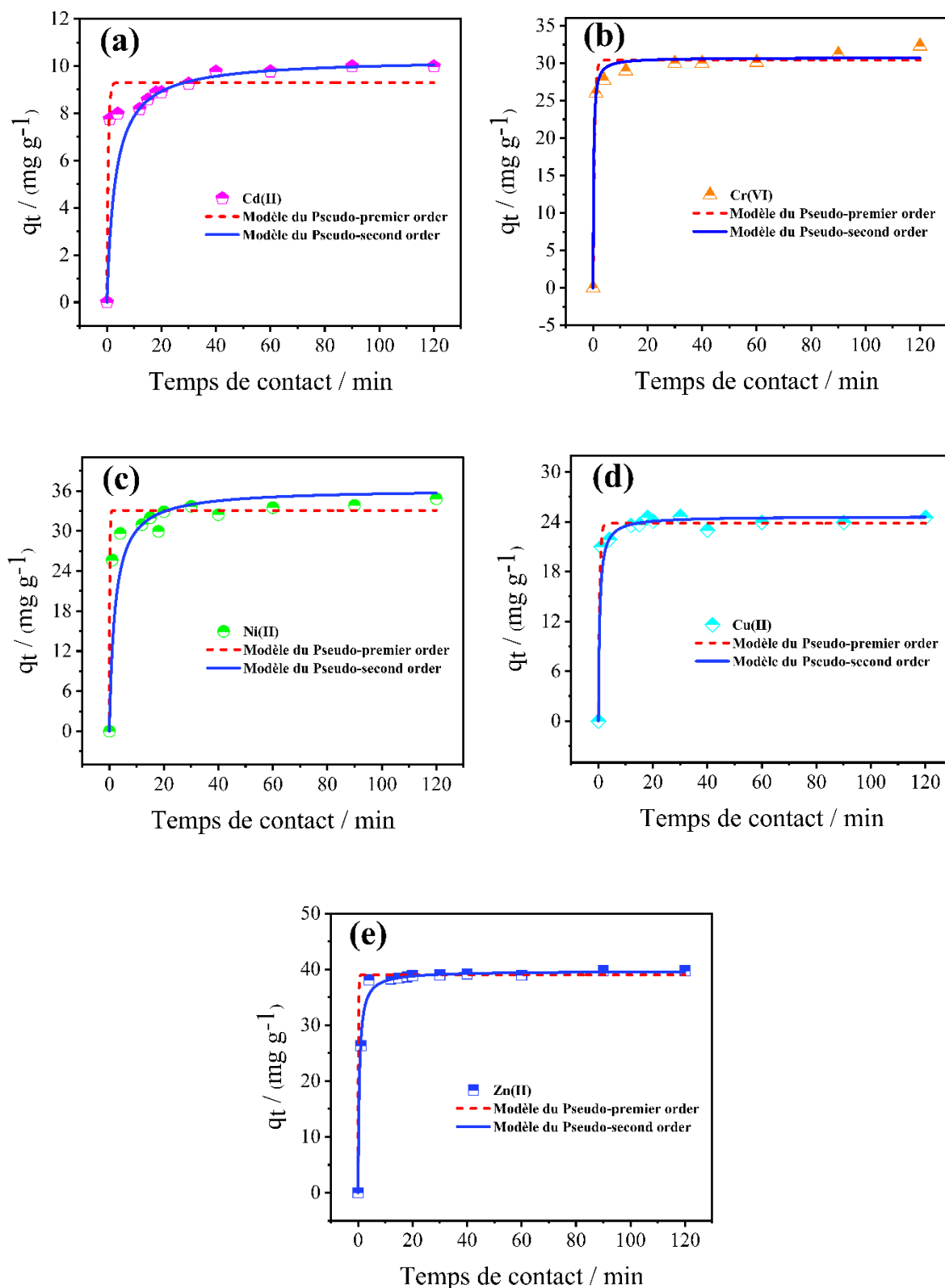
En outre, il ressort du taux d'élimination calculé à différentes concentrations initiales pour chaque ion que plus la concentration initiale est faible, plus le taux d'élimination est élevé. Conformément au règlement de 2009 sur la qualité de l'environnement (contrôle de la pollution des stations de transfert et des décharges de déchets solides) et au tableau IV.7, on peut affirmer que le taux d'élimination du cadmium a été ramené à la limite standard dans le système à un seul métal après un seul cycle d'adsorption, tandis que deux cycles consécutifs d'adsorption pourraient être envisagé pour atteindre les limites standard pour les ions de nickel, de chrome et de cuivre. La concentration résiduelle de Zn(II) était bien inférieure à la limite du seuil tolérable après un seul cycle d'adsorption.

**Tableau IV.7.** Comparaison du taux d'élimination calculé à différentes concentrations initiales de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans des systèmes mono et multi-métallique avec la limite standard des métaux lourds dans les eaux de surface.

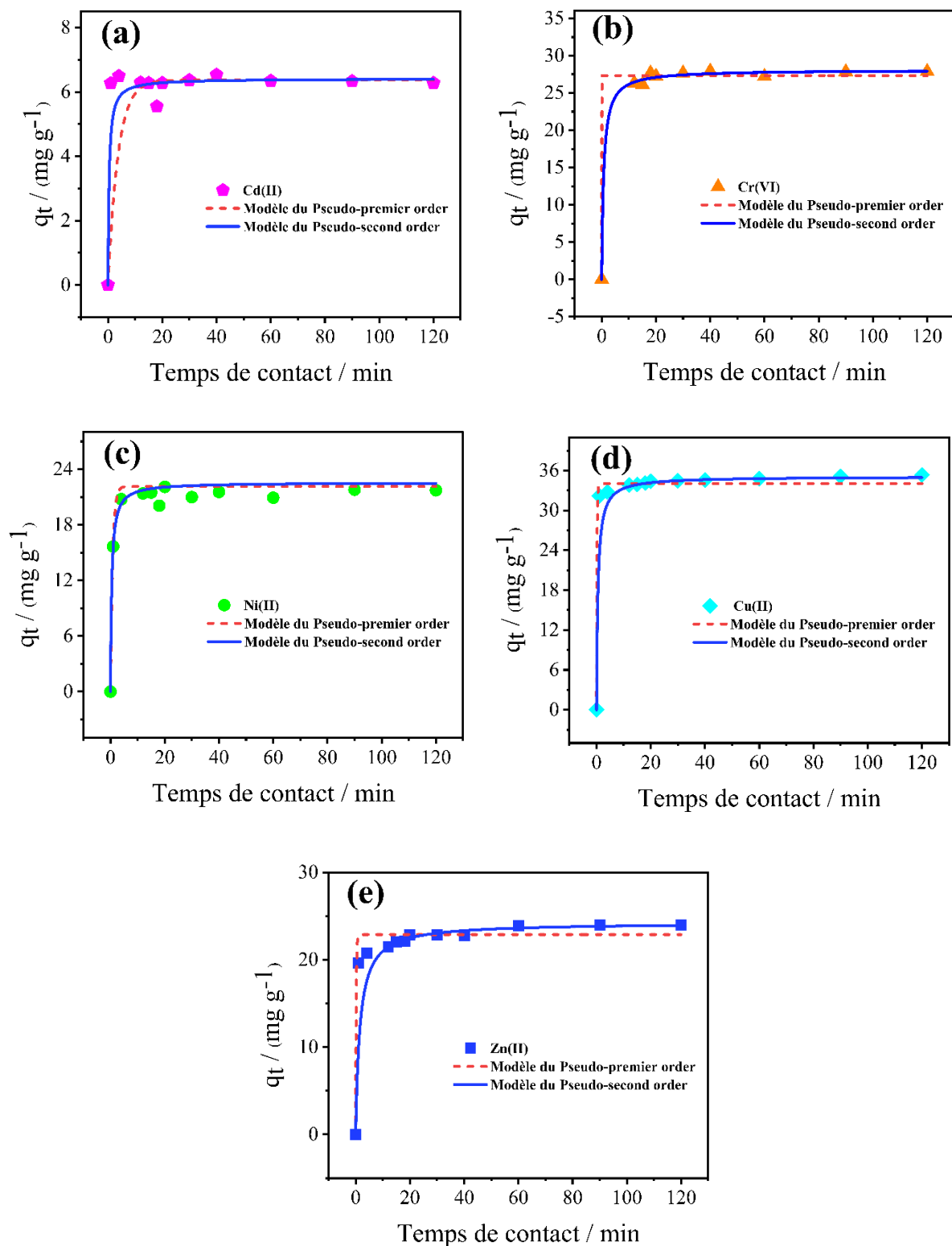
Métal	Concentration initiale de métal (mg/g)	Taux d'élimination (%)		Concentration Résiduel (mg/g)		Limite standard dans la surface d'eau (mg/g)
		Mono-métal	Multi-métal	Mono-métal	Multi-métal	
Cd(II)	1	99	90	0,01	0,1	0,01
Cr(VI)	5	83	75	0,85	1,25	0,05
Ni(II)	5	83,6	71	0,82	1,45	0,2
Cu(II)	5	75	90	1,25	0,5	0,2
Zn(II)	5	97	82	0,15	0,9	2

#### **IV.6. Étude cinétique**

Pour élucider le mécanisme d'adsorption mettre la lumière sur l'étape limitante dans le processus d'élimination des métaux lourds, les modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intra-particulaire ont été utilisés pour examiner les résultats expérimentaux de la cinétique à la fois dans des solutions simples et mélangées.



**Figure IV.17.** Cinétique d'adsorption des ions de a) Cd(II) , b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) sur CNC-AC dans un système monométallique.



**Figure V.18.** Cinétique d'adsorption des ions de a) Cd(II), b) Cr(VI), c) Ni(II), d) Cu(II) et e) Zn(II) sur CNC-AC dans un système multi-métallique.



Les résultats expérimentaux des modèles cinétiques d'adsorption sont présentés dans le tableau IV.8.

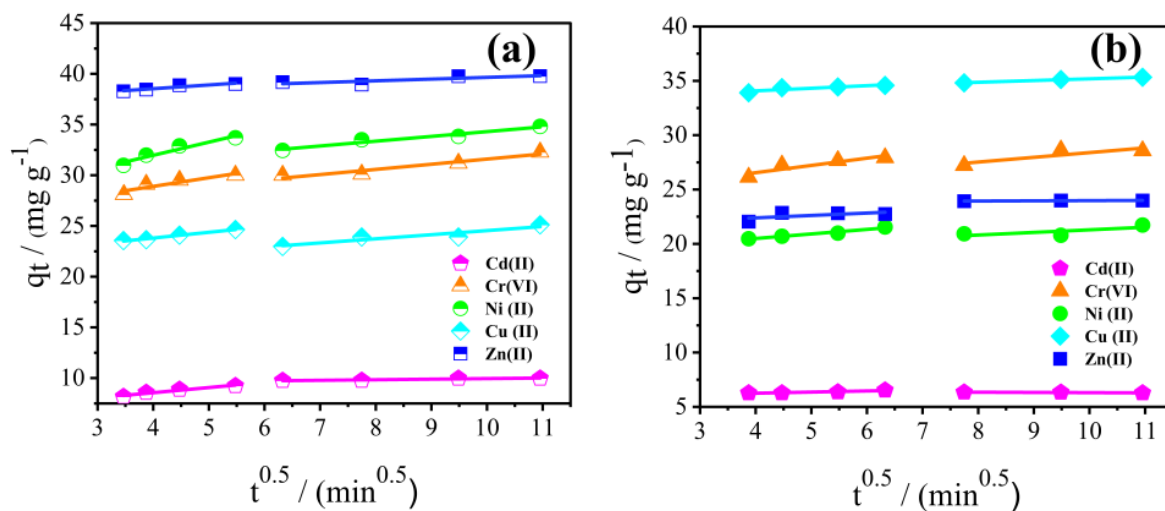
**Tableau IV.8.** Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans des systèmes monométallique et multi-métallique.

Métal	Systèmes d'adsorption	Model de Pseudo-premier order			Model de Pseudo-second order		
		$q_e$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg min)	$R^2$
Zn(II)	Mono-métal	39,082	7,878	0,999	39,738	0,051	0,999
	Multi-métal	22,677	2,011	0,977	24,443	0,025	0,999
Ni(II)	Mono-métal	33,076	7,006	0,985	36,303	0,013	0,999
	Multi-métal	22,145	1,228	0,982	22,569	0,097	0,987
Cr(VI)	Mono-métal	30,486	6,574	0,974	32,600	0,014	0,988
	Multi-métal	27,355	3,019	0,988	28,908	0,028	0,999
Cu(II)	Mono-métal	23,835	2,129	0,985	24,667	0,081	0,997
	Multi-métal	34,032	6,047	0,987	35,088	0,053	0,999
Cd(II)	Mono-métal	9,300	2,043	0,959	10,307	0,031	0,999
	Multi-métal	6,365	0,272	0,998	6,412	0,382	0,998

Il apparaît que les résultats de l'ajustement étaient effectivement conformes au modèle du pseudo-second ordre, comme le montrent les valeurs élevées du coefficient de détermination ( $R^2 > 0,98$ ). En outre, les valeurs de  $q_e$ , calculées à l'aide de ce modèle, correspondent bien aux valeurs expérimentales de  $q_e$  trouvées pour CNS-AC. Ces résultats indiquent que l'adsorption des différents ions de métaux lourds par le CNS-AC, en solution simple ou mixte, suit un processus de chimisorption. De plus, la faible valeur de la constante de vitesse ( $k_2$ ) traduit une réduction de la vitesse d'adsorption avec une augmentation du temps de contact de la phase, en corrélation directe avec l'abondance des sites inoccupés [20].

Pour mieux comprendre le mécanisme de diffusion caractérisant l'adsorption des ions métalliques sujets de cette recherche, le modèle de diffusion intra-particulaire a été utilisé pour permettre l'identification des principaux facteurs régissant le taux d'adsorption au cours du processus d'adsorption. La représentation graphique des

segments de lignes d'ajustement du modèle de diffusion intra-particulaire pour les données expérimentales est illustrée dans la figure IV.19 pour les systèmes simples et mixtes.



**Figure IV.19 :** Modèle de diffusion intra-particulaire dans le système monométallique (a), et le système multi-métallique (b).

Les paramètres d'ajustement sont rassemblés dans le tableau IV.9.

**Tableau IV.9.** Paramètres cinétiques du Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des ions de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans des systèmes monométallique et multi-métallique.

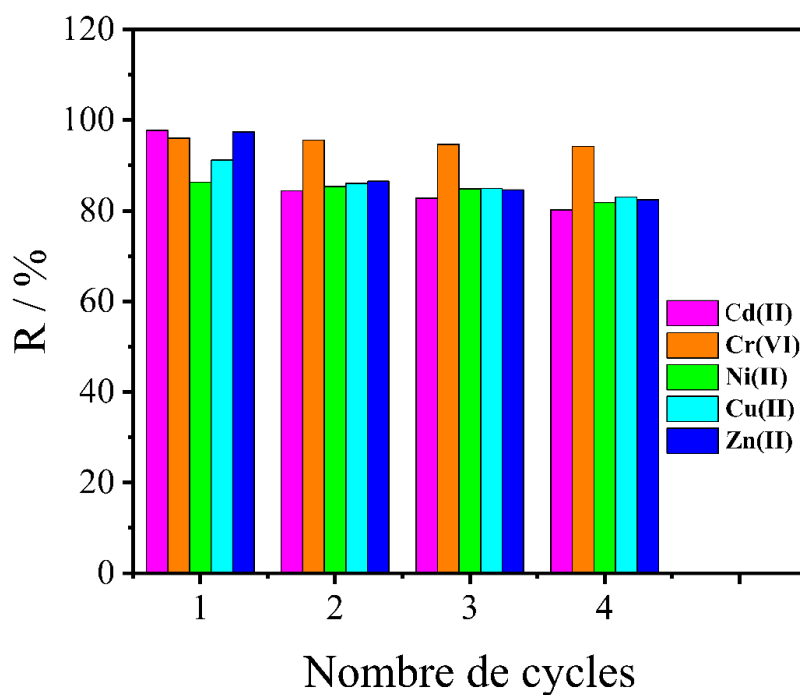
Métal	Systèmes d'adsorption	Stage 1			Stage 2		
		$K_{i1}(\text{mg/g min}^{1/2})$	$c \text{ (mg/g)}$	$R^2$	$K_{i2}(\text{mg/g min}^{1/2})$	$c \text{ (mg/g)}$	$R^2$
Zn(II)	Mono-métal	0,369	37,058	0,900	0,170	37,946	0,672
	Multi- métal	0,221	21,507	0,391	0,019	23,788	0,822
Ni(II)	Mono-métal	0,236	26,785	0,938	0,017	33,593	0,809
	Multi- métal	0,419	18,818	0,962	0,239	18,905	0,572
Cr(VI)	Mono-métal	0,675	24,854	0,877	0,373	27,775	0,997
	Multi- métal	0,771	23,516	0,844	0,223	26,158	0,460
Cu(II)	Mono-métal	0,565	20,500	0,986	0,404	21,552	0,878
	Multi- métal	0,239	33,124	0,778	0,159	33,598	0,997
Cd(II)	Mono-métal	0,508	6,529	0,953	0,055	9,388	0,839
	Multi- métal	0,104	5,840	0,878	0,020	6,511	0,839

La droite d'ajustement, s'écartant de l'origine ; (figure IV.19), implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas la phase limitante dans l'adsorption. Cependant, le tracé présente un modèle de multilinéarité, composé de deux sections distinctes. La première section montre une vitesse de réaction rapide, qui peut être attribuée au processus de diffusion externe. La deuxième section décrit une adsorption régulière des métaux qui est régie par le processus de diffusion interne du Cd(II), du Cr(VI), du Ni(II), du Cu(II) et du Zn(II). Comme le montre les pentes de régressions linéaires, la première étape d'adsorption ( $K_{i1}$ ) présente un taux d'adsorption légèrement plus élevé que la deuxième étape ( $K_{i2}$ ), ce qui révèle que l'étape cinétiquement limitante au cours de l'adsorption est la diffusion externe. Pour évaluer l'étendue de la résistance à la diffusion, l'ordonnée à l'origine ;  $c$ , de chaque étape a été déterminé, ce qui a fourni de bonnes informations sur l'épaisseur de la couche limite. Dans tous les cas étudiés, l'ordonnée à l'origine de la première étape est plus petite que celui de la deuxième étape, ce qui suggère que la résistance à la diffusion externe est à son minimum pendant les premières étapes d'adsorption.

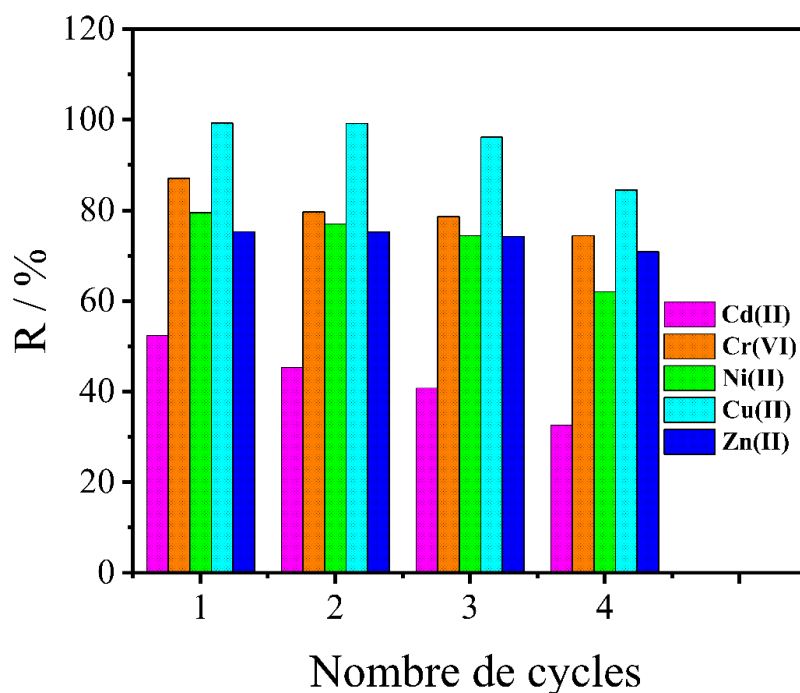
#### IV.7. Etude de régénération

Si l'on considère les perspectives économiques et environnementales, une caractéristique notable des adsorbants sélectionnés est leur réutilisation avantageuse. Le test de régénération via plusieurs cycles (figure IV.20 et figure IV.21) démontre la recyclabilité favorable de l'adsorbant préparé à base de coquilles de châtaignes. Même après quatre cycles, le CNS-AC conserve une performance d'adsorption très satisfaisante, comme le montre son excellente efficacité de régénération (80 %, 94 %, 81 %, 83 % et 82 % pour le Cd(II), le Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) respectivement, dans les systèmes monométalliques, et 32 %, 74 %, 62 %, 84 % et 70 % pour Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II), respectivement, dans les systèmes multi-métalliques).

Les résultats susmentionnés suggèrent que le CNS-AC est un adsorbant efficace, rapide, réutilisable et stable pour des applications potentielles pour le traitement des eaux.



**Figure IV.20.** Cycles d'adsorption-désorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans un système monométallique.



**Figure IV.21.** Cycles d'adsorption-désorption des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur CNS-AC dans un système multi-métallique.

#### IV.8. Comparaison avec d'autres adsorbants d'origine biologique

Les capacités d'adsorption maximales de CNS-AC pour les cinq ions métalliques : cadmium, chrome, nickel, cuivre et zinc, ont été comparées à d'autres adsorbants précédemment étudiés et les résultats présentés dans le tableau V.10 révèlent que CNS-AC a montré des capacités d'adsorption notablement plus élevées par rapport aux différents adsorbants. Des résultats prometteurs ressortent de la comparaison entre les adsorbants, qui révèlent une performance d'adsorption efficace des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par le charbon actif préparé à partir des coquilles de châtaignes, soulignant son efficacité en tant que matériau encourageant pour l'élimination de ces ions métalliques.

**Tableau IV.10.** Comparaison des  $q_m$  (mg/g) de Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) avec d'autres adsorbants.

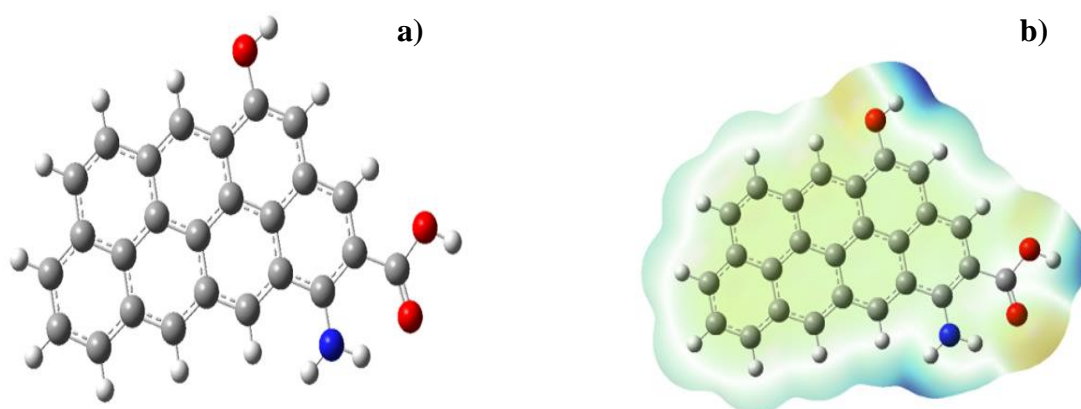
Adsorbent	$q_m$ (mg/g)					Référence
	Cd(II)	Cr(VI)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	
<i>Vetiveria Zizanioides</i> roots	13,55	-	10,99	-	-	[21]
Granular sludge-clay	1,53	-	-	2,76	1,23	[22]
Multi-carboxyl-functionalized silica gel	41,48	-	30,80	47,07	39,96	[23]
Iron coated Australia Zeolite	7,24	22,62	19,28	-	24,39	[24]
Polyethyleneimin cryogels	20,68	22,62	19,88	-	-	[25]
<i>Ulva fasciata</i> SP	-	-	-	26,88	13,5	[26]
<i>Mespilus germanica</i> leaf activated carbon	-	-	-	13,08	-	[27]
Activated carbon Apple peels	-	-	36,01	-	-	[28]
Fox nutshell activated carbon	-	-	43,45	-	-	[29]
CNS-AC	21,34	47,03	56,39	37,23	73,16	Ce travail

#### IV.9. Résultats de l'étude d'adsorption par DFT

##### IV.9.1. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) joue un rôle clé dans la délimitation de la densité électronique et l'identification des sites nucléophiles et électrophiles. Les différentes valeurs de potentiel électrostatique sur la surface sont représentées à l'aide de cinq couleurs différentes, la surface colorée indiquant une

augmentation séquentielle du potentiel : rouge < orange < jaune < vert < bleu. Les sites de couleur rouge indiquent les régions les plus négativement chargées, c'est-à-dire les endroits préférés pour une éventuelle attaque électrophile. Au contraire, la couleur bleu foncé indique les régions les plus chargées positivement et signifie les sites propices à une attaque nucléophile [30]. La structure optimisée du charbon actif et du MEP est présentée dans la figure IV.22 (a, b).

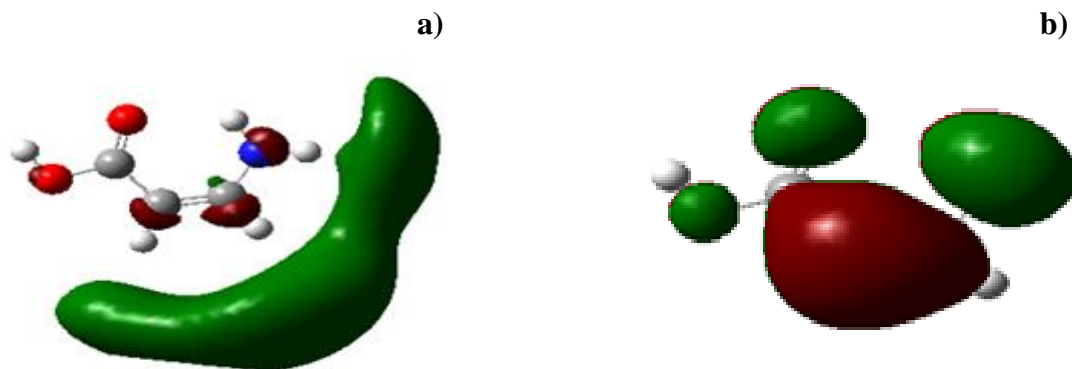


**Figure IV.22** : structure optimisée (a), MEP (b) du charbon actif.

La zone la plus négative située sur l'oxygène du groupe carbonyle représente les sites électrophiles. La zone la plus positive (couleur bleue) est principalement située sur le carbone et l'hydrogène associés au groupe amino et représente les sites favorables pour une attaque nucléophile

### IV.9.2. Analyse des HOMO, LUMO

La figure V.23 (a, b) indique les HOMO et LUMO de la structure optimisée du CNS-AC.



**Figure IV.23:** HOMO (a), LUMO (b) du charbon actif.

Le HOMO se produit principalement sur les atomes C de C-H, les atomes N de  $\text{NH}_2$ , et une petite partie sur les atomes O de (COOH). Une extension du LUMO sur les atomes C de (C-C) et (C-H), les atomes N de ( $\text{NH}_2$ ), et sur les atomes O de (COOH) est également observée.

La structure optimisée et les résultats HOMO, LUMO de  $\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$ ,  $\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$  sont montrés dans la figure V.24 et leurs énergies sont tabulées dans le tableau IV.11.

Système	Structure optimisé	HOMO	LUMO
$\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$			
$\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$			
$\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$			
$\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$			
$\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$			

**Figure IV. 24.** La structure optimisée et les résultats HOMO, LUMO de  $\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$ ,  $\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$ .



**Tableau IV.11.** Les énergies des orbitales HOMO et LUMO de  $\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$ ,  $\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$ .

Propriétés	$\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$	$\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$	$\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$	$\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$	$\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$	Complexant libre
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-6,80	-7,07	-8,98	-9,57	-8,44	-5,99
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-2,45	-3,81	-5,71	-6,91	-2,99	1,09
$\Delta E$ (eV)	4,35	3,26	3,27	2,66	5,45	4,90

Les écarts énergétiques entre le HOMO et le LUMO pour les complexes  $\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$ ,  $\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$ , et  $\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$  sont respectivement de 4,35, 3,26, 3,27, 2,66 et 5,45 eV. Une valeur plus faible de l'écart énergétique est corrélée à une stabilité chimique plus faible et à une réactivité chimique accrue, ce qui indique un processus d'adsorption plus efficace [31]. Par conséquent, l'affinité entre Cu(II) et CNS-AC entraîne une capacité d'adsorption supérieure en comparaison avec les autres ions.

En ce qui concerne les HOMO et LUMO des complexes, la présence de densités provenant à la fois de l'adsorbant et de l'adsorbat implique une liaison de nature chimique. Inversement, lorsque les densités émanent uniquement de l'adsorbant ou de l'adsorbat, on en déduit que l'interaction est de nature physique [32]. Le HOMO et le LUMO de  $\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$ ,  $\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$ , et  $\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$  sont partagés conjointement par le charbon actif et les métaux, ce qui indique une chimisorption des ions chrome, nickel, zinc et cuivre sur le CNS-AC. Pour  $\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$ , le HOMO est réparti entre le charbon actif et le métal, tandis que le LUMO est principalement fourni par le charbon actif, accompagné de petites densités sur le métal. Cette observation indique également une chimisorption du Cd(II) sur le CNS-AC. Ainsi, les résultats obtenus sont en concordance avec les données cinétiques du modèle du pseudo-second ordre.

#### IV.9.3. Énergies de liaison

Les énergies de liaison entre les métaux lourds et la structure optimisée de charbon actif;  $\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$ ,  $\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$ , et du  $\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$  sont résumées dans le tableau IV.12. Les données calculées indiquent qu'une valeur absolue plus élevée de  $E$  (complexe) correspond à des valeurs d'énergie de liaison

élevées. Cette relation signifie une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui indique une interaction plus robuste [33]. En comparant les énergies de liaison des complexes, l'énergie de liaison pour  $\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$  était la plus élevée, suivie par  $\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$ ,  $\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$ . Tandis que  $\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$  affichait l'énergie de liaison la plus faible. Cette observation signifie que l'affinité de CNS-AC pour Cu(II) est la plus prononcée, suivie par Cr (VI), Ni (II), Zn(II), et enfin Cd(II). Les données (tableau IV.12) montrent également que la longueur des liaisons entre les métaux et les atomes de carbone du groupe carbonyle est plus courte qu'avec les atomes N du groupe amino, ce qui indique que -COOH a une capacité de liaison plus élevée avec les ions cadmium, chrome, nickel, cuivre et zinc.

**Tableau IV.12.** Les énergies et longueur de liaison du  $\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$ ,  $\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$ , et du  $\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$ .

Structure	$E_{\text{complex}}$ (Ha)	$E_{\text{ligand}}$ (Ha)	$E_{\text{métal}}$ (Ha)	$\Delta E$ , (kcal/mol)	longueur de liaison , Å
$\text{Cd}(\text{AC})^{2+}$	-370,355	-320,811	-47,830	1075,644	Cd-O: 2,249 Cd-N: 4,362
$\text{Cr}(\text{AC})^{6+}$	-408,447	-320,811	-85,782	1162,713	Cr-O: 2,209 Cr-N: 2,121
$\text{Ni}(\text{AC})^{2+}$	-491,455	-320,811	-168,834	1135,588	Ni-O: 1,852 Ni-N: 1,923
$\text{Cu}(\text{AC})^{2+}$	-518,275	-320,811	-195,610	1163,303	Cu-O: 1,914 Cu-N: 1,996
$\text{Zn}(\text{AC})^{2+}$	-387,846	-320,811	-65,314	1079,166	Zn-O: 2,036 Zn-N: 2,145

#### IV.10. Conclusion

Les résultats de caractérisation du charbon actif préparé à partir de coquilles de châtaignes par activation chimique (KOH) ont démontré que ce matériau présente des caractéristiques texturales, morphologiques et des fonctions superficielles qui le rendent apte à être utilisé efficacement dans des processus d'adsorption. Les expériences d'adsorption en batch du Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) ont confirmé que CNS-AC pourrait être efficacement utilisés dans le traitement des eaux pour la décontamination des métaux. Pour cette application, divers paramètres ont été examinés afin d'optimiser le processus d'adsorption, notamment le pH et la température du milieu, la quantité d'adsorbant, le temps de contact ainsi que la concentration initiale du métal. Dans l'ensemble, pour les métaux étudiés, les

conditions optimales d'adsorption ont été obtenues avec un temps d'équilibre d'une heure, à un pH compris entre 5 et 6, en utilisant une masse de 0,05 grammes de CNS-AC.

Les données d'équilibre présentaient l'adéquation la plus proche avec le modèle d'isotherme de Langmuir. Les capacités d'adsorption maximales ( $q_m$ ) calculées par le modèle de Langmuir pour les ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) ont été estimées à 21,34, 47,03, 56,39, 37,23 et 73,16 mg/g pour les systèmes monométalliques, et à 9,80, 26,79, 19,10, 33,33 et 24,20 mg/g pour les systèmes multi-métalliques, respectivement. Cela conduit à une capacité d'adsorption maximale globale de 113,22 mg/g, qui est, de manière surprenante, supérieure à  $q_m$  pour chaque système monométallique. Il a été constaté que la taille des ions métalliques était le facteur clé de leur adsorption sur CNS-AC dans les systèmes monométalliques. Cependant, la compétition des ions métalliques pour l'adsorption sur les sites fonctionnels disponibles à la surface de l'adsorbant CNS-AC a agi comme un obstacle à leur adsorption. Par conséquent, l'électronégativité des ions et la force qui lie les ions métalliques lourds à l'adsorbant préparé agissent comme le facteur crucial régissant leur adsorption. Ainsi, les résultats compétitifs ont révélé que le CNS-AC adsorbait préférentiellement le Cu(II) par rapport aux autres ions métalliques, suivi par le Cr(VI), le Zn(II), le Ni(II) et le Cd(II) dans les solutions mixtes. Le modèle du pseudo-second ordre a été utilisé pour expliquer les données cinétiques, ce qui suggère l'existence d'une chimisorption. Les études thermodynamiques ont indiqué la viabilité et le caractère endothermique du système développé. Les calculs théoriques ont permis de mieux comprendre le processus d'adsorption. Le nouveau modèle proposé et l'étude DFT expliquent bien les groupes fonctionnels impliqués dans l'adsorption des ions de métaux lourds par le CNS-AC. En outre, un bon accord a été trouvé entre les approches expérimentales et théoriques.

## Références bibliographiques

- [1] R. Farma, Y. Tania, et I. Apriyani, « Conversion of hazelnut seed shell biomass into porous activated carbon with KOH and CO<sub>2</sub> activation for supercapacitors », *Mater. Today.*, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.02.099.
- [2] M. C.F. Silva, C. Schnorrb, S. F. Lütke, S. Knanic, V. X. Nascimentoa, É. C. Limad, P. S. Thued, J. Vieillarde, L. F.O. Silva, et G. L. Dotto, « KOH activated carbons from Brazil nut shell\_ Preparation, characterization, and their application in phenol adsorption », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. I87, p. 387-396, avr. 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2022.09.012.
- [3] J. Xu, L. Chen, H. Qu, Y. Jiao, J. Xie, et G. Xing, « Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> », *Appl Surf Sci.*, vol. S0169-4332, p. 01956-4, mars. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.08.178.
- [4] M. Touihri, F. Guesmi, C. Hannachi, B. Hamrouni, L. Sellaoui, M. Badawi, et J. Poch, N. Fiol, « Single and simultaneous adsorption of Cr(VI) and Cu (II) on a novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pine cones gel beads nanocomposite: Experiments, characterization and isotherms modeling », *Chem. Eng. J.*, vol. 416, p. 129101, janv. 2021, [doi: 10.1016/j.cej.2021.129101](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129101).
- [5] X. Guo, L. Zhu, X. Xu, M. Ma, G. Zou, et D. Wei, « Competitive or synergetic? Adsorption mechanism of phosphate and oxytetracycline on chestnut shell-derived biochar », *J. Clean. Prod.*, vol. 370, p. 133526, juill. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133526.
- [6] F. Ghorbani, S. Kamari, S. Zamani, S. Akbari, et M. Salehi, « Optimization and modeling of aqueous Cr(VI) adsorption onto activated carbon prepared from sugar beet bagasse agricultural waste by application of response surface methodology », *Surf. Interfaces.*, vol. 18, p. 100444, juin. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100444.
- [7] H. Azad, M. Mohsennia, C. Cheng, et A. Amini, « Facile fabrication of PVB-PVA blend polymer nanocomposite for simultaneous removal of heavy metal ions from

- aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, reusability and adsorption mechanism», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, p. 2032-2041, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106214.
- [8] S. Mandal, J. Calderon, S. Marpu, M. Omari, et S. Shi, «Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies», *J. Contam. Hydrol.*, vol. 243, p. 103869, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jconhyd.2021.103869.
- [9] J. Wan, F. Zhang, Z. Han, L. Song, C. Zhang, et J. Zhang, «Adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by biofuel ash-based geopolymer synthesized by one-step hydrothermal method», *Arab. J. Chem.*, vol. 14, p. 103234, sept. 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103234.
- [10] N. F. Campos *et al.*, « Competitive adsorption between  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 5, p. 104232, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104232.
- [11] R. Shan, Y. Shi, J. Gu, Y. Wang, et H. Yuan, « Single and competitive adsorption affinity of heavy metals toward peanut shell-derived biochar and its mechanisms in aqueous systems », *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 28, n° 5, p. 1375-1383, mai. 2020, doi: 10.1016/j.cjche.2020.02.012.
- [12] E. F. Covelo, M. L. Andrade, et F. A. Vega, « Heavy metal adsorption by humic umbrisols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 280, n° 1, p. 1-8, déc. 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2004.07.024.
- [13] O. Khelifi, M. Nacef, et A. M. Affoune, «Nickel (II) Adsorption from Aqueous Solutions by Physico-Chemically Modified Sewage Sludge», *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 37, p. 73-87, janv. 2018, doi: 10.30492/ijcce.2018.29994.
- [14] P. Tan, Y. Hu, et Q. Bi, « Competitive adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from an aqueous solution on graphene oxide membranes », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 509, p. 56-64, nov. 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.08.081.

- [15] Y. Liu, « Competitive adsorption of heavy metals by anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) consortia », *Chemosphere.*, vol. 258, p. 127289, nov. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127289.
- [16] Y. Ma, Z. Deng, Z. Li, Q. Lin, Y. Wu, et W. Dou, « Adsorption characteristics and mechanism for K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> whiskers removal of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) cations in wastewater », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, n° 5, p. 106236, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106236.
- [17] O. Khelifi, A. M. Affoune, M. Nacef, H. Laksaci, et M. L. Chelaghmia, « Response Surface Modeling and Optimization of Ni(II) and Cu(II) Ions Competitive Adsorption Capacity by Sewage Sludge Activated Carbon », *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 47, p. 5797-5809, avr. 2022, doi: 10.1007/s13369-021-05534-6.
- [18] G. Vilardi, « Nanomaterials application for heavy metals recovery from polluted water: The combination of nano zero-valent iron and carbon nanotubes. Competitive adsorption non-linear modeling », *Chemosphere.*, vol. 201, p. 716-729, mars. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.032.
- [19] F. Guerra, L. Medeiros, et B. Alessandro, « Chemically Modified Chitosan Bio-Sorbents for the Competitive Complexation of Heavy Metals Ions: A Potential Model for the Treatment of Wastewaters and Industrial Spills », *J. Polym. Environ.*, vol. 27, p. 1542-1556, sept. 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01449-4.
- [20] M. Hakan, B. Zeytuncu, A. Baysal, et S. Akman, « Adsorption of copper and zinc from sulfate media on a commercial sorbent », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, p. 1655-1662, oct. 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.07.013.
- [21] M. Padmaja, et K. V. R. Reddy, « Heavy metal adsorption in single and ternary systems onto *Vetiveria Zizanioides* roots », *Mater. Today. Proc.*, vol. 51, p. 549-553, avr. 2022, doi: [10.1016/j.matpr.2021.05.674](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.674).
- [22] X. Du, S. Cui, X. Fang, Q. Wang, et G. Liu, « Adsorption of Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by granules prepared using sludge from a drinking water purification plant », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 6, p. 104530, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104530.

- [23] M. Li, M. Li, C. Feng, et Q. Zeng, «Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, p. 1063–1069, sept. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.06.038.
- [24] T. C. Nguyen, P. Loganathan, T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, et R. Naidu, «Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies», *Chem. Eng. J.*, vol. 270, p. 393-404, févr. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.02.047.
- [25] S. Bagdat, F. Tokay, S. Demirci, S. Yilmaz, et N. Sahiner, «Removal of Cd(II), Co(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) ions from wastewater using polyethyleneimine (PEI) cryogels», *J. Environ. Manage.*, Vol. 329, p. 117002, oct. 2023, doi: [10.1016/j.jenvman.2022.117002](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117002).
- [26] Y. P. Kumar, P. King, et V. S. R. K. Prasad, «Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp», *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, p. 1246-1251, sept. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.018.
- [27] A. Khedri, D. Jafari, et M. Esfandyari, «Adsorption of Nickel (II) Ions from Synthetic Wastewater Using Activated Carbon Prepared from *Mespilus germanica* Leaf», *Arab. J. Sci.Eng.*, vol. n° Ii, oct. 2021, doi: 10.1007/s13369-021-06014-7.
- [28] I. Enniya, L. Rghioui, et A. Jourani, «Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels», *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 7, p. 9-16, avr. 2018, doi: [10.1016/j.scp.2017.11.003](https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.11.003).
- [29] A. Kumar, et H. M. Jena, «Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with  $H_3PO_4$ », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, p. 2032–2041, juin. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.03.035.
- [30] M. Wei., «Adsorption modeling, thermodynamics, and DFT simulation of tetracycline onto mesoporous and high-surface-area NaOH-activated macroalgae

carbon », *J. Hazard. Mater.*, vol. 425, p. 127887, mars. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127887.

[31] K. Li, Q. Li, Y. Zhang, Y. Yang, et T. Jiang, « Effect of metal ions on gold adsorption onto activated carbon in the acidic thiourea solution: Experiment study and DFT calculation », *J. Mol. Liq.*, vol. 387, p. 122691, oct. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.122691.

[32] J. Ren, « Competitive adsorption of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) ions from acid mine drainage with zero-valent iron/phosphoric titanium dioxide: XPS qualitative analyses and DFT quantitative calculations », *Chem. Eng. J.*, vol. 445, p. 136778, oct. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136778.

[33] K. Belguidoum, Y. Boulmouk, F. Z. Hamamdia, F. Madi, L. Nouar, et H. Amira-Guebailia, « Tetradentate square-planar acetylumbelliferone–nickel (II) complex formation: a DFT and TD-DFT study », *Theor. Chem. Acc.*, vol. 141, p. 48, sept. 2022, doi: 10.1007/s00214-022-02903-8.



# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

L'objectif premier de cette thèse est de valoriser un déchet généré par l'industrie agroalimentaire, en l'occurrence, les coquilles de châtaigne, en les transformant en adsorbants sous forme de charbon actif pour le traitement des effluents chargés par des métaux lourds, en l'occurrence, le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn). Cet objectif s'inscrit dans une stratégie visant à développer des procédés respectueux de l'environnement, dits "verts", adaptés au traitement des eaux usées. En réutilisant un tel biomatériau d'origine naturelle, l'étude cherche à promouvoir des solutions innovantes et durables pour la dépollution, tout en contribuant à la réduction de l'empreinte écologique liée aux déchets agroalimentaires.

L'analyse approfondie du charbon actif synthétisé a révélé des caractéristiques texturales particulièrement intéressantes, avec une surface spécifique mesurée par la méthode BET atteignant 385,445 m<sup>2</sup>/g, ce qui indique une structure poreuse complexe et hétérogène. Le matériau a été classé dans la catégorie des mésoporeux, suggérant une distribution des pores favorable pour diverses applications d'adsorption. L'analyse effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé la présence d'une structure poreuse étendue et bien développée. D'un autre côté, l'examen par spectroscopie IRTF a révélé que le charbon actif contient des groupements fonctionnels, incluant les hydroxyles, carbonyles et carboxyles. Ces groupes fonctionnels sont identifiés comme des sites d'adsorption cruciaux, jouant un rôle prépondérant dans la rétention des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) sur la surface de l'adsorbant. Les expériences d'adsorption en mode discontinu des ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) ont démontré que (CNS-AC) peut être utilisé efficacement dans le traitement des eaux pour la dépollution des métaux lourds. Afin d'optimiser le processus d'adsorption, plusieurs paramètres cruciaux ont été étudiés, tels que le pH du milieu, la température, la quantité d'adsorbant, le temps de contact ainsi que la concentration initiale des métaux en solution. Les résultats ont montré que, pour l'ensemble des métaux examinés, les conditions optimales d'adsorption ont été atteintes après un temps d'équilibre de 60 minutes, avec un pH situé entre 5 et 6, et une quantité de 0,05 grammes de CNS-AC. Les données d'équilibre ont montré une correspondance fidèle au modèle d'isotherme de Langmuir. Les capacités d'adsorption maximales déduites pour les ions Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans les

systèmes à un seul ion métallique étaient respectivement de 21,34, 47,03, 56,39, 37,23 et 73,16 mg/g. Dans les systèmes à plusieurs ions métalliques, ces valeurs étaient inférieures (9,80, 26,79, 19,10, 33,33 et 24,20 mg/g). Dans les systèmes multimétaux, ces valeurs étaient plus faibles (9,80, 26,79, 19,10, 33,33 et 24,20 mg/g). Il est surprenant de constater que la capacité d'adsorption maximale totale, atteignant 113,22 mg/g, était plus élevée que celle de chaque système monométallique individuel. La taille des ions métalliques s'est également révélée être un facteur clé influençant leur adsorption sur le charbon actif (CNS-AC) dans les systèmes monométalliques. Toutefois, la concurrence entre les ions métalliques pour les sites fonctionnels à la surface du matériau adsorbant a limité leur capacité d'adsorption. Par conséquent, l'électronégativité des ions métalliques et la force de liaison entre ces ions et l'adsorbant sont apparues comme des paramètres clés régissant l'efficacité de l'adsorption. Les tests compétitifs ont révélé une affinité préférentielle du CNS-AC pour le Cu(II), le distinguant des autres ions métalliques étudiés. L'ordre de préférence d'adsorption s'est révélé comme suit : Cu(II) > Cr(VI) > Zn(II) > Ni(II) > Cd(II) dans les solutions à plusieurs espèces métalliques. L'interprétation des données cinétiques s'est faite sur la base du modèle du pseudo-second ordre indiquant ainsi la présence d'un processus de chimisorption. Les analyses thermodynamiques ont révélé la faisabilité du système développé, tout en soulignant son caractère endothermique. Les calculs théoriques ont apporté une compréhension approfondie du mécanisme d'adsorption. Le nouveau modèle proposé, accompagné d'une étude par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a permis d'identifier les groupements fonctionnels impliqués dans l'adsorption sélective des ions métalliques lourds par le CNS-AC. De plus, une concordance significative a été observée entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques.

À la lumière des résultats obtenus, on peut conclure que le charbon actif fabriqué à partir de coquilles de châtaignes, par activation, représente un adsorbant à la fois prometteur et économique pour l'élimination des ions de cadmium(II), de chrome(VI), de nickel(II), de cuivre(II) et de zinc(II) des solutions aqueuses.