

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie des procédés
Ref :



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

**Doctorat LMD en
Génie des Procédés**

Option : Génie des procédés des matériaux

Intitulé :

**Étude expérimentale et modélisation de l'élimination des polluants
organiques dans les effluents liquides industriels**

Présentée par :

Saliha BENAOUNE

Soutenue publiquement le: 04 / 06 /2025

Devant le jury composé de :

Pr. Abdelmalek HASSEINE	Professeur	Président	Université de Biskra
Pr. Abdelkrim MERZOUGUI	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Pr. Zohir NADJAR	Professeur	Examineur	Université de Khenchla
Pr. Salah Eddine LAOUNI	Professeur	Examineur	Université d'Eloued
Dr. Elhachmi GUETTAF TEMAM	MCA	Examineur	Université de Biskra

Résumé

Cette thèse explore l'adsorption du glyphosate sur des biochars de *Tamarix gallica* traités par des acides (AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄, AC-HNO₃) et évalue leur efficacité dans l'élimination de ce pesticide. L'objectif principal est de comprendre les mécanismes d'adsorption et d'identifier les paramètres clés influençant ce processus, comme le pH, la dose d'adsorbant, la cinétique et les propriétés texturales et chimiques des matériaux.

Les résultats montrent que les traitements acides modifient significativement la structure des charbons actifs. Le traitement par l'acide phosphorique (AC-H₃PO₄) augmente la surface spécifique et la porosité microporeuse, tandis que l'acide nitrique (AC-HNO₃) réduit ces propriétés. Les analyses FTIR révèlent l'introduction de groupes fonctionnels (phosphorylés, sulfonates) favorisant l'interaction avec le glyphosate.

L'effet du pH révèle une adsorption optimale dans un milieu acide (pH 4–6), où les sites actifs positifs des adsorbants favorisent l'adsorption des molécules de glyphosate négativement chargées. La cinétique d'adsorption suit principalement un modèle pseudo-first ordre, indiquant une adsorption physique contrôlée par des forces d'interactions faibles. Les isothermes d'adsorption (modèles Freundlich et Temkin) suggèrent une adsorption sur des surfaces hétérogènes, avec des capacités maximales de 150–160 mg/g pour AC-H₃PO₄ et AC-H₂SO₄.

L'étude montre que la dose optimale des adsorbants varie selon le matériau, avec une efficacité maximale à faible dose (5–40 mg). Les micrographies MEB révèlent une couverture des pores après l'adsorption, confirmant la fixation du glyphosate dans la structure poreuse.

Cette recherche met en évidence l'importance des traitements acides pour améliorer les propriétés d'adsorption des charbons actifs. Les résultats soulignent l'efficacité des matériaux traités (notamment AC-H₃PO₄) pour éliminer le glyphosate, avec un rendement maximal dépassant 90 % sous les conditions optimales (pH 4–6, temps de contact 180–240 min). Ces découvertes ouvrent des perspectives pour des applications environnementales, en particulier la dépollution des eaux contaminées par le glyphosate.

Enfin, cette thèse fournit des données scientifiques intéressantes sur l'utilisation des biochars modifiés comme adsorbants performants, tout en identifiant des pistes d'amélioration via l'optimisation des paramètres expérimentaux et la caractérisation approfondie des mécanismes d'adsorption. Les résultats contribuent à la recherche sur les solutions durables pour la gestion des contaminants chimiques dans l'environnement.

Mots clés : Biomasse, biochar, charbon actif, adsorption, isothermes, mécanisme, herbicide, pesticide.

الملخص

تستكشف هذه الرسالة امتزاز الجليفسات على الفحم المستخلص من نبات الطرفة والمعالج بالأحماض حمض الفوسفور، حمض الكبريت و حمض النتريك وتتمثل كفاءتها في إزالة هذا المبيد. الهدف الرئيسي هو فهم آليات الامتزاز وتحديد المعايير الأساسية التي تؤثر على هذه العملية، مثل الرقم الهيدروجيني (pH) ، وجرعة المُمتص، والحركية، والخصائص النسيجية والكيميائية للمواد.

تظهر النتائج أن المعالجات الحمضية تُعدّل بنية الفحم بشكل ملحوظ. حيث تزيد المعالجة بحمض الفوسفوريك-AC (H_3PO_4) من المساحة السطحية النوعية والمسامية، بينما يقلل حمض النيتريك ($AC-HNO_3$) من هذه الخصائص. تكشف تحليلات FTIR عن إدخال مجموعات وظيفية (فوسفورية، سولفونات) تُعزز التفاعل مع الجليفسات. يكشف تأثير الرقم الهيدروجيني عن امتزاز أمثل في وسط حمضي (pH 4-6) ، حيث تُفضل المواقع النشطة الموجبة على سطح المُمتز امتزاز جزيئات الجليفسات ذات الشحنة السالبة. وتتبع الحركية نموذج الترتيب الحركي الأول، مما يشير إلى أن الامتصاص فيزيائي يتم التحكم بها عن طريق قوى التفاعل الضعيفة. وتشير دراسة تساوي الحرارة (نماذج فروندليش وتمكين) إلى امتزاز على أسطح غير متجانسة، مع كميات قصوى تتراوح بين 150-160 ملغم/غ لـ $AC-H_3PO_4$ و $AC-H_2SO_4$.

تُظهر الدراسة أن الجرعة المثلى للممتزات تختلف حسب المادة، مع تحقيق أقصى كفاءة عند كميات منخفضة (5-40 ملغم). تكشف الصور الميكروسكوبية الإلكترونية (MEB) عن تغطية المسام بعد الامتزاز، مما يؤكد تثبيت الجليفسات ضمن الهيكل المسامي.

تُبرز هذه الدراسة أهمية المعالجات الحمضية في تحسين خصائص امتزاز الفحم النشط. وتشير النتائج إلى فعالية المواد المعالجة (وخاصة $AC-H_3PO_4$) في إزالة الجليفسات، مع تحقيق عائد أقصى يتجاوز 90% تحت الظروف المثلى pH 4-6، مع زمن تلامس 180-240 دقيقة. وتفتح هذه الاكتشافات آفاقاً للتطبيقات البيئية، مثل تنقية المياه الملوثة بالجليفسات. ختاماً، تُقدم هذه الرسالة بيانات علمية موثوقة حول استخدام الفحم النشط المعدل كمتز فعال، مع تحديد سبل تحسين الأداء من خلال تحسين المعايير التجريبية والتعمق في دراسة آليات الامتزاز. تسهم النتائج في البحث عن حلول مستدامة لإدارة الملوثات الكيميائية في البيئة.

الكلمات المفتاحية: نبات، فحم، فحم نشط، امتزاز، آلية، مبيد أعشاب، مبيد.

Abstract

This thesis investigates the adsorption of glyphosate on biochars derived from *Tamarix gallica* and treated with acids (AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄, AC-HNO₃), and evaluates their efficiency in eliminating this pesticide. The main objective is to understand the adsorption mechanisms and to identify the key parameters influencing this process, such as pH, adsorbent dosage, kinetics, and the textural and chemical properties of the materials.

The results show that acid treatments significantly modify the structure of the biochars. Phosphoric acid treatment (AC-H₃PO₄) increases the specific surface area and microporosity, whereas nitric acid (AC-HNO₃) reduces these properties. FTIR analyses reveal the introduction of functional groups (phosphorylated, sulfonates) that favor interaction with glyphosate.

The pH effect indicates an optimal adsorption in an acidic medium (pH 4–6), where the positive active sites on the adsorbents favor the adsorption of negatively charged glyphosate molecules. The adsorption kinetics mainly follow a pseudo-first order model, indicating a physical adsorption process controlled by weak interaction forces. The adsorption isotherms (Freundlich and Temkin models) suggest adsorption on heterogeneous surfaces, with maximum capacities of 150–160 mg/g for AC-H₃PO₄ and AC-H₂SO₄.

The study shows that the optimal adsorbent dosage varies depending on the material, with maximum efficiency at low doses (5–40 mg). SEM micrographs reveal that the pores are covered after adsorption, confirming the fixation of glyphosate within the porous structure.

This research highlights the importance of acid treatments in enhancing the adsorption properties of biochars. The results emphasize the effectiveness of the treated materials (especially AC-H₃PO₄) in eliminating glyphosate, with a maximum removal efficiency exceeding 90% under optimal conditions (pH 4–6, contact time 180–240 min). These findings open new perspectives for environmental applications, such as the remediation of waters contaminated by glyphosate.

Finally, this thesis provides robust scientific data on the use of modified biochars as effective adsorbents while identifying avenues for improvement through the optimization of experimental parameters and the in-depth characterization of adsorption mechanisms. The results contribute to research on sustainable solutions for managing chemical contaminants in the environment.

Keywords: Biomass, biochar, activated carbon, adsorption, isotherms, mechanism, herbicide, pesticide.

Remerciement

الشكر لله عز وجل الذي أنار لي الدرب وفتح لي أبواب العلم وأمدني بالصبر والإرادة لإتمام هذه الأطروحة، فله
الحمد والشكر حمدا طيبا مباركا يليق بجلاله.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements sincères à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse. Le parcours a été long et semé d'obstacles, mais grâce à leur soutien, j'ai pu surmonter chaque défi avec succès. Tout d'abord, un immense merci à mon directeur de thèse **Pr. Abdelkrim MERZOUGUI** pour son accompagnement constant et sa direction experte tout au long de ce projet. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères aux membres du jury qui ont accepté d'examiner cette thèse **Pr. Abdelmalek HASSEINE** université de Biskra, **Pr. Zohir NADJAR** université de Khenchela, **Pr. Salah Eddine LAOUNI** université d'Eloued et **Dr. Elhachmi GUETTAF TEMAM** université de Biskra. Votre expertise, votre temps précieux et votre engagement sont des éléments essentiels pour l'évaluation de mon travail et je suis honorée de pouvoir compter sur vous.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mon amie **Narimene BOUZIDI**, dont le soutien et l'encouragement constant ont été précieux tout au long de ce projet. Sa présence et ses conseils m'ont permis de surmonter les défis rencontrés et de maintenir une motivation sans faille. Merci pour votre écoute attentive et votre aide précieuse. Merci encore pour ton amitié et ton soutien indéfectible et je tiens aussi à remercier mon amie **Dr. Rania REMMANI** du fond du cœur pour l'aide précieuse que tu m'as apportée tout au long de l'élaboration de ma thèse.

Je voudrais exprimer ma gratitude profonde au directeur du centre de recherche scientifique et technique sur les régions arides **Pr. Mohamed Seif Allah KECHEBAR** pour son aide précieuse tout au long de cette thèse, je vous remercie sincèrement pour votre dévouement et votre professionnalisme.

Je souhaite exprimer un remerciement tout particulier à **Mr. Abdel Fateh SENANI**, dont la présence et le soutien ont été essentiels tout au long de cette thèse. Sa patience, son écoute et ses conseils m'ont permis de surmonter les moments difficiles et de maintenir une motivation constante.

Un grand merci à tous mes collègues et amies qui ont partagé ce voyage avec moi. Votre soutien moral, vos encouragements et votre présence ont été précieux à chaque étape de mon parcours.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement ma famille pour son amour inconditionnel et son soutien indéfectible. Votre présence constante et votre encouragement ont été ma source d'inspiration et de force. Malgré les sacrifices et les efforts demandés par cette thèse, vous avez toujours été là pour me soutenir et m'encourager. Je suis reconnaissante pour votre compréhension et votre patience, car je sais que ce parcours n'a pas toujours été facile pour vous non plus. Votre fierté et votre amour sont mes plus grands moteurs, et je veux vous rendre hommage pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont joué un rôle important dans la réalisation de cette thèse. Je souhaite que mes recherches apportent une valeur ajoutée à la communauté scientifique et contribuent à l'avancement des connaissances dans mon domaine.

Dédicace

*À ma famille, ma source d'équilibre et de force,
Je destine ces pages avec tout mon amour et ma reconnaissance.*

À mes parents,

Merci pour vos sacrifices, vos conseils et votre confiance en moi depuis toujours.

Vous m'avez enseigné la valeur du travail acharné et de la rigueur.

Votre fierté me touche plus que des mots ne pourraient le dire.

À mon cher mari,

Merci pour ton soutien inconditionnel, ta patience et ta présence.

*Tu as été ma lumière dans les moments difficiles et mon allié dans chaque étape de ce
parcours.*

Sans toi, ce chemin n'aurait pas été aussi riche en émotions et en réussites.

À mes chers enfants,

Vos sourires et votre curiosité ont été mes moteurs quotidiens.

Même quand je m'absentais pour mes recherches, votre amour m'a rappelé l'essentiel.

*Cet ouvrage est aussi le vôtre, car vous m'avez appris l'importance de persévérer et de rêver
grand.*

À mes frères et sœurs,

Votre solidarité et votre présence ont été des repères précieux.

Ensembles, nous avons partagé des défis et des joies, et c'est cette force qui m'a porté.

À mes tantes et oncles,

Merci pour votre amour sans limite et vos encouragements.

Vous avez toujours cru en mes potentialités, même quand le doute s'immisçait.

Votre sagesse et votre expérience resteront une source d'inspiration pour moi.

À tous ceux qui m'entourent,

Merci d'avoir rendu chaque jour un peu plus lumineux.

*Cette thèse n'est pas seulement le fruit de mon travail,
mais le témoignage de votre amour qui m'a soutenu, guidé et inspiré.*

À vous tous, de tout mon amour et toute ma gratitude.

Sommaire

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	3
I.1 L'impact de la pollution de l'eau sur l'environnement et la santé humaine	3
I.1.1 Introduction.....	3
I.1.2 Pollution de l'eau : Types de polluants et leurs sources	4
I.1.2.1 Polluants chimiques	4
I.1.2.2 Polluants biologiques	7
I.1.2.3 Polluants physiques.....	8
I.1.3 Sources principales de pollution	8
I.1.3.1 Agriculture.....	9
I.1.3.2 Industrie.....	9
I.1.3.3 Eaux usées domestiques	9
I.1.3.4 Ruissellement urbain.....	9
I.2 Généralité sur le polluant étudié le glyphosate.....	9
I.2.1 Propriétés et structure du glyphosate.....	9
I.2.2 Aperçu du glyphosate et de son utilisation généralisée en agriculture.....	10
I.2.3 Impact environnemental du glyphosate	11
I.2.4 Source du glyphosate dans l'environnement	12
I.2.5 Toxicité du glyphosate.....	12
I.3 Principes Théoriques sur le Procédé d'Adsorption	14
I.3.1 Introduction.....	14

I.3.2	Définition du procédé d'adsorption.....	14
I.3.3	Différents types d'adsorption.....	15
I.3.3.1	Adsorption physique (Physisorption).....	15
I.3.3.2	Adsorption chimique (Chimisorption).....	15
I.3.4	Facteurs influençant l'adsorption.....	16
I.3.4.1	Propriétés de l'adsorbant.....	16
I.3.4.2	Propriétés de l'adsorbat (polluant).....	17
I.3.4.3	Conditions opératoires :	18
I.3.4.3	Présence d'autres substances dans la solution :	19
I.3.5	Mécanismes d'adsorption	19
I.3.5.1	Adsorption physique (Physisorption).....	19
I.3.5.2	Adsorption chimique (Chimisorption).....	20
I.3.5.3	Autres mécanismes d'adsorption	20
I.3.6	Modélisation de la cinétique d'adsorption (formes non-linéaires).....	22
I.3.6.1	Modèles cinétiques non-linéaires couramment utilisés.....	22
I.3.6.2	Sélection du modèle cinétique optimal	24
I.3.7	Isothermes d'adsorption.....	25
I.3.7.1	Classification des isothermes d'adsorption selon BDDT.....	25
I.3.7.2	Principaux modèles théoriques d'isothermes	28
I.4	Le Charbon Actif et l'Adsorption du Glyphosate	34
I.4.1	Historique d'utilisation du charbon actif	34
I.4.2	Définition du charbon actif	34
I.4.3	Texture du charbon actif	34
I.4.4	Différents types de charbon actif	35
I.4.4.1	Le charbon actif en poudre (CAP).....	35
I.4.4.2	Le charbon actif en grains (CAG).....	35
I.4.5	Préparation du charbon actif	36
I.4.6	Revue bibliographique sur l'adsorption du glyphosate	39
I.4.6.1	Adsorption du glyphosate sur différents matériaux	39
I.4.6.2	Facteurs influençant l'adsorption du glyphosate	39
I.4.7	Conclusion	39
I.5	Thermodynamique d'adsorption.....	40
I.5.1	Paramètres Thermodynamiques	40
I.5.2	Conclusion	41
I.7	Références	42

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales.....	58
II.1 Introduction.....	58
II.2 Description des Matériaux	58
II.2.1 Adsorbants utilisés	58
II.2.2 Préparation des charbons.....	60
II.2.2.1 Préparation de la Matière Première	60
II.2.2.2 Adsorbant	60
II.2.2.3 Processus de préparation du Charbon Activé.....	63
II.3 Caractérisation des matériaux retenus	65
II.3.1 Analyse de la Surface Spécifique.....	65
II.3.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)	66
II.3.3 Analyse Chimique des Adsorbants	67
II.3.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	68
II.3.5 Analyse Morphologique	70
II.3.6 Analyse Thermique	71
II.3.7 Propriétés Acido-Basiques	71
II.4 Expériences d'Adsorption.....	72
II.4.1 Préparation des solutions pour les expériences.....	72
II.4.2 Présentation des tests adsorption	72
II.4.3 Dosage du glyphosate.....	75
II.5 Conclusion	76
II.6 Références.....	77
Chapitre III : Résultats et discussion	79
III.1 Introduction.....	79
III.2 Caractérisation des adsorbants	80
II.2.1 Propriétés texturales	80
III.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	88
III.2.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	91
III.2.4 Analyse morphologique MEB.....	93
III.2.5 Analyse thermique	99
III.2.6 Propriétés Acido-Basiques (pHpzc).....	100
III.3 Étude de l'adsorption du glyphosate	102
III.3.1 Effet des paramètres expérimentaux.....	102
III.3.1.1 Effet du pH de la solution.....	102
III.3.1.2 Effet de la dose de l'adsorbant	104

III.3.2 Etude de la cinétique d'adsorption.....	106
III.3.2 Etude de l'isotherme d'adsorption.....	109
III.3.2 Étude Thermodynamique.....	111
III.4 Comparaison avec la littérature.....	112
III.5 Conclusion.....	114
III.6 Références.....	115
Conclusion générale.....	118

Liste des acronymes et abréviations

Symbole	Signification
GLY	glyphosate
H₃PO₄	acide phosphorique
H₂SO₄	acide sulfurique
HNO₃	acide nitrique
AC-H₃PO₄	Charbon actif des feuilles du tamarix gallica
AC- H₂SO₄	Charbon actif des feuilles du tamarix gallica
AC- HNO₃	Charbon actif des feuilles du tamarix gallica
B-TG	Biochar des feuilles du tamarix gallica
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
DRX	Diffraction des rayons X.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.
BET	Brunauer-Emmett-Teller .
pH_{PZC}	pH au point zero charge de l'adsorbant.
PFO	Modèle du Pseudo-premier –ordre (Pseudo-first-order model).
PSO	Modèle du Pseudo-Second-Ordre (Pseudo-second-order).
qt	Capacité d'adsorption obtenue au temps t de l'expérience (mg/g)
Ce	Concentration de glyphosate dans la solution traitée à l'équilibre (mg/l)

qe Capacité d'adsorption obtenue au temps d'équilibre de l'expérience
(mg/g)

Liste des tableaux et figures

Tableau I.1: Sources et types de pesticides contribuant à la contamination de l'eau.....	5
Tableau I.2: Effets des polluants chimiques sur la santé humaine et l'environnement.	7
Tableau I.3 : Risques potentiels pour la santé associés au glyphosate dans l'eau potable.	12
Tableau I.4: Comparaison entre physisorption et chimisorption.....	16
Tableau I.5: Influence des conditions expérimentales sur le mécanisme d'adsorption.	21
Tableau I.6: Comparaison entre les isothermes.	33
Tableau II.1 Les caractéristiques physicochimiques du glyphosate.....	75
Tableau III. 1 : Propriétés texturales des adsorbants.....	87
Tableau III. 2 : Pourcentage atomique (EDS) des adsorbants	98
Tableau III.3: les paramètres cinétiques dérivés des modèles PFO et PSO de l'adsorption du glyphosate sur les quatre adsorbants.....	108
Tableau III.4: Données des modèles ajustés pour l'étude des isothermes d'adsorption du glyphosate sur la surface de l'AC-H ₃ PO ₄ et de l'AC-H ₂ SO ₄	111
Tableau III.5: Données thermodynamiques de l'AC-H ₃ PO ₄ et de l'AC-H ₂ SO ₄	112
Tableau III.6 : La capacité des divers adsorbants à fixer le glyphosate ainsi que leur adsorption maximale.....	113
Figure I.1: La teneur en déchets solides de pollution aquatique	6
Figure I.2: Structure moléculaire du N-(phosphonométhyl) glycine (Glyphosate)	10
Figure I.3 : Utilisation des pesticides dans l'agriculture.....	11
Figure I.4: Mécanisme de l'adsorption physique et ses implications	15
Figure I.5: Classification des isothermes d'adsorption selon BDDT	28
Figure II.1 : <i>Tamarix gallica L.</i> , (localisation à Djemourah).....	60

Figure II.2 : carte de localisation de la zone d'étude	61
Figure II.3 : Représentation et proportion des trois composants d'un végétal : cellulose, hémicellulose et lignine	63
Figure II.4 : Micromeritics ASAP 2020 Plus Version 2.00.....	66
Figure II.5 : Diffractomètre Bruker D8 Advance +.....	67
Figure II.6 : Un spectromètre infrarouge AGILENT TECHNOLOGIES	69
Figure II.7 : La microscopie électronique à balayage	70
Figure II.8 : Préparation des solutions filles	72
Figure III.1 : L'isotherme d'adsorption/désorption de N ₂ à 76,79 K de B-TG	81
Figure III.2 : L'isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ à 76,79 K de AC-H ₃ PO ₄	82
Figure III.3 : L'isotherme d'adsorption/désorption de N ₂ à 76,79 K de AC-H ₂ SO ₄	84
Figure III.4 : L'isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ à 76,79 K de AC-HNO ₃	85
Figure III.5 : Spectres FTIR des adsorbants B-TG, AC-H ₃ PO ₄ , AC-H ₂ SO ₄ et AC-HNO ₃ avant l'adsorption du glyphosate.....	89
Figure III.6 : Spectres FTIR des adsorbants B-TG, AC-H ₃ PO ₄ , AC-H ₂ SO ₄ et AC-HNO ₃ après l'adsorption du glyphosate.....	91
Figure III.7 : La diffraction DRX des adsorbants B-TG, AC-H ₃ PO ₄ , AC-H ₂ SO ₄ et AC-HNO ₃	92
Figure III.8 : (a) et (b) Image MEB montrant la morphologie de l'adsorbant B-TG, avant et après adsorption.....	94
Figure III.9 : (a) et (b) Image MEB montrant la morphologie de l'adsorbant AC-H ₃ PO ₄ , avant et après adsorption.....	95
Figure III.10 : (a) et (b) Image MEB montrant la morphologie de l'adsorbant AC-H ₂ SO ₄ , avant et après adsorption.....	96
Figure III.11 : (a) et (b) Image MEB montrant la morphologie de l'adsorbant AC-HNO ₃ , avant et après adsorption.....	97
Figure III.12 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et de l'analyse calorimétrie différentielle à balayage de la biomasse <i>Tamarix gallica</i>	100
Figure III.13 : pHPZC de: (a) AC-H ₃ PO ₄ , (b) AC-H ₂ SO ₄ , (c) AC-HNO ₃ et (d) B-TG	101

Figure III.14 : effet de pH de la solution : (a) B-TG, (b) AC-H ₃ PO ₄ , (c) AC-H ₂ SO ₄ et (d) AC-HNO ₃	<u>103</u>
Figure III.15 : Effet de la dose de l'adsorbant : (a) B-TG, (b) AC-H ₃ PO ₄ , (c) AC-H ₂ SO ₄ et (d) AC-HNO ₃	<u>105</u>
Figure III.16 : Données expérimentales et ajustement non linéaire des modèles cinétiques (PFO et PSO) pour l'adsorption du glyphosate sur les adsorbants : (a) B-TG, (b) AC-H ₃ PO ₄ , (c) AC-H ₂ SO ₄ et (d) AC-HNO ₃	<u>108</u>
Figure III.17 : Isothermes d'adsorption du glyphosate sur : (b) AC-H ₃ PO ₄ et (c) AC-H ₂ SO ₄ (Adsorbant = 10mg, [glyphosate] = 05-50 mg/L, et T = 20±2°C).....	<u>110</u>

Introduction générale

Les effluents liquides industriels constituent une source majeure de pollution de l'eau, contenant divers polluants organiques qui présente des risques environnementaux et sanitaires considérables. Parmi ces polluants, le glyphosate, un herbicide largement utilisé, suscite une attention croissante en raison de sa persistance dans les milieux aquatiques et de ses effets toxiques potentiels. Le développement de méthodes efficaces et durables pour l'élimination de ces contaminants est essentiel pour limiter leur impact et préserver les ressources en eau.

La présente étude explore l'utilisation de la biomasse des feuilles de *Tamarix gallica* comme un adsorbant économique et respectueux de l'environnement pour l'élimination du glyphosate des effluents industriels. L'adsorption par des biomasses est une technique largement reconnue pour l'élimination des polluants, offrant des avantages tels que le faible coût, la disponibilité et le caractère renouvelable des matériaux. Cependant, l'efficacité de l'adsorption dépend fortement de la nature de la biomasse et de ses interactions avec le polluant ciblé.

Cette recherche vise à évaluer expérimentalement la capacité d'adsorption des feuilles de *T. gallica* pour le glyphosate et à développer un modèle prédictif décrivant le processus d'adsorption. Elle comble des lacunes importantes dans l'application des biosorbants d'origine végétale pour l'élimination du glyphosate, contribuant ainsi au développement des technologies de traitement des eaux usées.

Les objectifs de cette thèse sont les suivants :

1. Préparer et caractériser la biomasse des feuilles de *T. gallica* en vue des études d'adsorption.
2. Déterminer la capacité et l'efficacité d'adsorption des feuilles de *T. gallica* pour l'élimination du glyphosate en solution aqueuse.
3. Modéliser les cinétiques et les isothermes d'adsorption afin de mieux comprendre le mécanisme du processus d'adsorption.
4. Évaluer les implications pratiques et le potentiel de mise à l'échelle de l'utilisation de la biomasse de *T. gallica* dans le traitement des effluents industriels.

En intégrant l'analyse expérimentale et la modélisation, cette étude apporte des informations essentielles sur une approche durable pour réduire la pollution au glyphosate et améliorer les stratégies de gestion de la qualité de l'eau.

CHAPITRE I
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 L'impact de la pollution de l'eau sur l'environnement et la santé humaine

I.1.1 Introduction

L'eau est une ressource indispensable à la vie, à l'agriculture, à l'industrie et au maintien des écosystèmes. Elle joue un rôle central dans la régulation du climat, la production alimentaire et la santé humaine. Cependant, sa disponibilité et sa qualité sont menacées par la pollution, ce qui en fait un enjeu majeur pour le développement durable. Selon les Nations Unies, plus de 2 milliards de personnes dans le monde n'ont pas accès à une eau potable sûre, et des millions de décès sont liés chaque année à des maladies hydriques (Sigua, 2009) (Javan et al., 2025).

La pollution de l'eau désigne l'altération de la qualité des ressources en eau (rivières, lacs, océans, nappes phréatiques) par l'introduction de substances chimiques, biologiques ou physiques qui les rendent nocives pour les écosystèmes et la santé humaine. Cette pollution peut résulter d'activités humaines (industrielles, agricoles, domestiques) ou de phénomènes naturels (érosion, éruptions volcaniques). Elle se manifeste par la présence de contaminants tels que les métaux lourds, les pesticides, les plastiques, les agents pathogènes et les nutriments en excès (Caliman et al., 2011) (Wei et al., 2025b).

La pollution de l'eau est un problème mondial qui touche aussi bien les pays développés que les pays en développement. Les activités industrielles, agricoles et urbaines sont les principales sources de cette pollution. Par exemple, les rejets chimiques des usines, les ruissellements agricoles chargés de pesticides et d'engrais, ainsi que les eaux usées domestiques non traitées contribuent à la dégradation des ressources en eau (Smith, 2003). Selon l'OMS, plus de 80 % des eaux usées dans le monde sont rejetées dans l'environnement sans traitement adéquat, exacerbant les problèmes de santé publique et environnementaux (Wei et al., 2025b).

La pollution de l'eau est un défi complexe et multidimensionnel qui nécessite une action urgente et coordonnée à l'échelle mondiale. Comprendre ses causes, ses impacts et les solutions possibles est essentiel pour protéger cette ressource vitale et assurer un avenir durable pour les générations futures (Quadroni et al., 2024).

I.1.2 Pollution de l'eau : Types de polluants et leurs sources

La pollution de l'eau est un problème environnemental majeur qui affecte la santé humaine, les écosystèmes aquatiques et la biodiversité. Cette pollution peut être classée en trois grandes catégories : les polluants chimiques, biologiques et physiques. Chacune de ces catégories a des caractéristiques distinctes et des sources variées.

I.1.2.1 Polluants chimiques

Les polluants chimiques sont des substances synthétiques ou naturelles qui contaminent les ressources en eau. Ils peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine et l'environnement. L'étude des polluants chimiques est devenue une préoccupation majeure dans notre société contemporaine, en raison de leur impact croissant sur la santé humaine et l'environnement (Sridhar et al., 2025a). Ces substances, qui comprennent notamment les métaux lourds, les pesticides, et les composés organiques volatils, sont omniprésentes dans notre quotidien, intégrant les systèmes agricoles, industriels et urbains. Les mécanismes par lesquels ces polluants se propagent et affectent les écosystèmes, ainsi que leur toxicologie, méritent une attention particulière pour mieux comprendre leurs implications. Ils peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et entraîner des effets néfastes sur la biodiversité, tout en représentant un risque pour la santé publique. Ainsi, une approche interdisciplinaire est essentielle, rassemblant des connaissances en chimie, biologie et écologie pour développer des stratégies de gestion efficaces et réduire l'exposition aux polluants chimiques. Cela pose également la question de la responsabilité sociétale de l'industrie et des gouvernements face à cette problématique cruciale (Agasti et al., 2022).

a. Pesticides

Les pesticides, largement utilisés dans l'agriculture pour maximiser les rendements, présentent un risque majeur pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine, tableau I.1 regroupe les sources des pesticides. Ces substances chimiques, quand elles sont lessivées par la pluie ou utilisées à proximité des cours d'eau, peuvent se retrouver dans les nappes phréatiques et les rivières, modifiant ainsi la composition de l'eau et menaçant la biodiversité. La présence de résidus de pesticides dans l'eau potable suscite des préoccupations, car elle peut engendrer des effets nocifs sur la santé des populations, notamment des troubles endocriniens et des maladies chroniques (Blair et al., 2015).

La contamination de l'eau par les pesticides est un problème complexe qui découle principalement des pratiques agricoles intensives. Les sources de pesticides incluent non seulement les traitements appliqués aux cultures, mais aussi les résidus persistants présents dans le sol et les eaux de ruissellement. Parmi les types de pesticides, les herbicides et les insecticides sont souvent retrouvés dans les cours d'eau, où leur concentration peut entrer en interaction avec les écosystèmes aquatiques, compromettant ainsi la qualité de l'eau et la biodiversité (Akinawo, 2025).

Tableau I.1: Sources et types de pesticides contribuant à la contamination de l'eau

Source	Type de pesticide	Pourcentage de contamination	Exemple
Agriculture	Herbicides	35	Glyphosate
Agriculture	Insecticides	25	Chlorpyrifos
Pisciculture	Fongicides	15	Trichoderma spp.
Résidus urbains	Insecticides	10	Perméthrine
Industrie	Herbicides	5	Atrazine
Traitement des eaux	Fongicides	10	Mancozèbe

b. Métaux lourds

Les métaux lourds, tels que le plomb, le mercure et le cadmium, se retrouvent dans les sources d'eau à la suite de divers processus, y compris l'écoulement des eaux pluviales, les rejets industriels et l'utilisation excessive de pesticides. Une fois dans les ressources aquatiques, ces éléments indésirables peuvent s'accumuler dans les organismes vivants, engendrant des effets néfastes tant pour l'écosystème que pour la santé humaine (Adnan et al., 2024). L'enveloppe délicate des écosystèmes aquatiques rend cette contamination particulièrement alarmante, car elle perturbe les chaînes alimentaires et entraîne des déséquilibres écologiques significatifs. La contamination des eaux par les métaux lourds provient de multiples sources, souvent liées aux activités anthropiques. Parmi celles-ci, l'utilisation de métaux lors des processus industriels, tels que la soudure, et les pratiques d'extraction minière sont particulièrement significatives. Ces activités libèrent des métaux comme le plomb et le cadmium dans l'environnement, notamment par les rivières qui agissent comme voies de transport vers les écosystèmes aquatiques (Barfod et al., 2021), figure I.1 . De plus, les

sédiments locaux, enrichis par des dégradations, retiennent ces contaminants à proximité des embouchures fluviales, amplifiant leur toxicité (Bouloubassi et al., 2006).

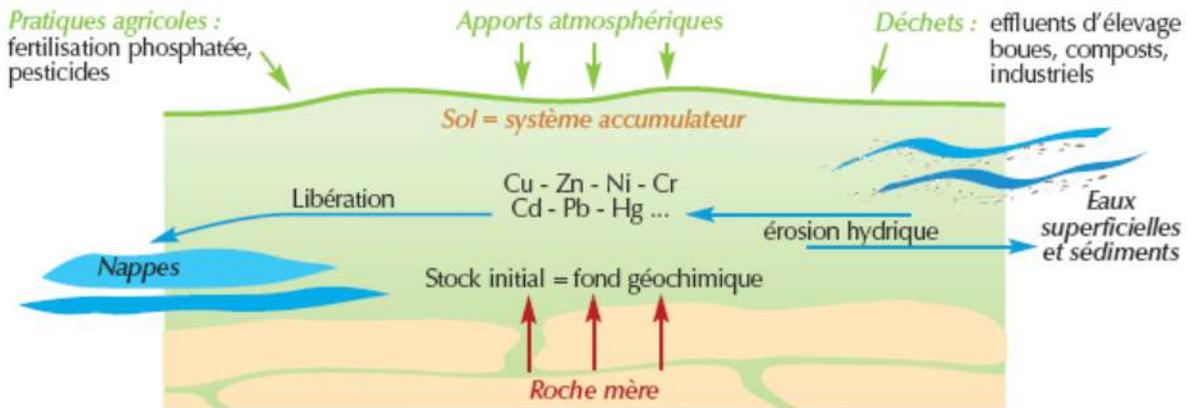


Figure I.1: La teneur en déchets solides de pollution aquatique.

c. Produits pharmaceutiques

La contamination des ressources en eau par les produits pharmaceutiques provient de multiples sources, parmi lesquelles les effluents hospitaliers et les installations de traitement des eaux usées jouent un rôle prépondérant. Des études ont montré que les eaux résiduaires, notamment celles issues des hôpitaux, contiennent des concentrations significatives de médicaments, comme le carbamazépine et le triclosan, qui ne sont pas complètement éliminés par les systèmes de traitement traditionnels (Crane et al., 2012). En outre, la dégradation des médicaments dans l'environnement et leur afflux par le biais des ruissellements agricoles et urbains exacerbent le problème (Ledezma-Espinoza et al., 2023). L'interaction des contaminants avec les écosystèmes aquatiques pose des risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement, nécessitant une vigilance accrue et des stratégies de gestion adaptées. Parallèlement, les recherches indiquent l'importance de surveiller ces contaminants dans les eaux naturelles pour mieux comprendre leur impact et orienter les politiques publiques (D et al., 2024).

Tableau I.2: Effets des polluants chimiques sur la santé humaine et l'environnement

Polluant	Effets sur la santé	Impact environnemental	Sources
Plomb	Anomalies neurologiques, troubles du comportement	Contamination des sols et de l'eau	Peintures, tuyaux anciens
Chloroforme	Cancer, troubles du foie	Pollution des eaux usées	Solvants, produits chimiques ménagers
Pesticides	Problèmes hormonaux, neurotoxicité	Diminution de la biodiversité	Agriculture, jardins résidentiels
Mercure	Toxicité neurologique, altérations cognitives	Contamination des écosystèmes aquatiques	Industrie, déchets dangereux
Dioxines	Effets immunotoxiques, cancer	Pollution de l'air et du sol	Incinération, production industrielle

I.1.2.2 Polluants biologiques

Les polluants biologiques de l'eau sont des micro-organismes ou des organismes vivants qui peuvent contaminer l'eau et poser des risques pour la santé humaine, animale ou environnementale. Ces polluants incluent des bactéries, des virus, des parasites, des champignons et des algues (X. Liu et al., 2024). Voici une liste des principaux polluants biologiques de l'eau :

a. Bactéries

Les sources de contamination incluent les eaux usées non traitées ou insuffisamment traitées, qui peuvent contenir des bactéries comme *Escherichia coli* (E. coli), *Salmonella*, et *Shigella*. Les déchets agricoles, notamment ceux provenant de l'élevage, ainsi que certains déchets industriels, peuvent également être des sources de bactéries pathogènes. La présence de ces bactéries indique souvent une pollution fécale (Cabral, 2010).

b. Virus

Les virus tels que ceux responsables de l'hépatite A ou de la gastro-entérite peuvent également être présents dans l'eau contaminée. Ils sont souvent transmis par des eaux usées non traitées ou par la consommation d'eau non potable (Kenmoe et al., 2024).

c. Parasites

Des parasites comme *Giardia lamblia* ou *Cryptosporidium* peuvent contaminer les sources d'eau douce. Ces organismes peuvent survivre dans l'eau pendant de longues périodes et sont résistants aux traitements conventionnels (Robertson et al., 2024).

I.1.2.3 Polluants physiques

Les polluants physiques de l'eau désignent les substances ou phénomènes qui altèrent les propriétés physiques de l'eau sans nécessairement modifier sa composition chimique ou biologique. Ces polluants affectent principalement des caractéristiques telles que la couleur, la turbidité, la température, ou encore la nature des sédiments présents dans l'eau. Bien qu'ils ne soient pas toujours toxiques directement, ces polluants peuvent avoir des impacts négatifs sur les écosystèmes aquatiques, les usages humains de l'eau, et la santé des organismes vivants (Oludoun et al., 2024).

a. Plastiques

Les déchets plastiques sont une source majeure de pollution aquatique. Ils se décomposent lentement, libérant des substances toxiques dans l'eau tout en menaçant la vie marine par ingestion ou enchevêtrement (X. Liu et al., 2024).

b. Microplastiques

Ces particules inférieures à 5 mm proviennent de la dégradation des plastiques plus grands ou de produits cosmétiques. Ils sont omniprésents dans les environnements aquatiques et peuvent être ingérés par des organismes marins, entraînant des effets néfastes sur la santé (Xie et al., 2023).

c. Déchets solides

Les déchets solides comme les ordures ménagères ou industriels peuvent contaminer les cours d'eau lorsqu'ils ne sont pas correctement éliminés. Ils bloquent le flux d'eau et créent des conditions propices à la prolifération d'organismes nuisibles (Moghimi et al., 2024).

I.1.3 Sources principales de pollution

Les sources de pollution de l'eau sont diverses et peuvent être classées en plusieurs catégories selon leur origine. Ces sources peuvent être ponctuelles (localisées et identifiables)

ou diffuses (réparties sur une large zone). La pollution de l'eau provient principalement de plusieurs sources :

I.1.3.1 Agriculture

L'utilisation intensive de pesticides et d'engrais entraîne un ruissellement qui transporte ces produits chimiques vers les rivières et les lacs. La gestion inadéquate des effluents d'élevage contribue également à cette pollution (Wei et al., 2025a) (Ingrao et al., 2023).

I.1.3.2 Industrie

Les effluents industriels contiennent souvent des métaux lourds, des solvants organiques et d'autres substances toxiques qui contaminent les systèmes aquatiques s'ils ne sont pas traités correctement avant leur rejet (Mutabaruka & Rana, 2025).

I.1.3.3 Eaux usées domestiques

Les eaux usées provenant des foyers contiennent divers polluants chimiques et biologiques. Le traitement insuffisant ou inexistant de ces eaux peut entraîner une contamination significative des ressources en eau (Ullah & Jellur, 2025).

I.1.3.4 Ruissellement urbain

Lorsqu'il pleut, l'eau s'écoule sur les surfaces urbaines (routes, parkings) en collectant divers polluants (huiles, métaux, plastiques) avant d'atteindre les cours d'eau locaux. Ce phénomène contribue à une augmentation rapide de la pollution lors d'événements pluvieux.

I.2 Généralité sur le polluant étudié le glyphosate

I.2.1 Propriétés et structure du glyphosate

Le glyphosate, connu sous le nom chimique de N-(phosphonométhyl) glycine (figure 1.2), est un herbicide systémique largement utilisé dans l'agriculture, est connu pour son efficacité à contrôler une large gamme de mauvaises herbes en inhibant une enzyme essentielle à leur croissance. Sa structure chimique unique, qui comprend un groupe phosphonate, lui permet de pénétrer facilement dans les plantes et d'interférer avec leur métabolisme, ce qui en fait un outil précieux pour les agriculteurs du monde entier (Anjali et al., 2019). Son utilisation a cependant suscité des débats sur son impact environnemental et sa sécurité pour la santé humaine, entraînant des études approfondies sur ses effets à long terme (Martinello et al., 2022).

Ces préoccupations ont conduit à des réglementations strictes dans plusieurs pays, ainsi qu'à un intérêt croissant pour le développement d'alternatives plus durables et moins nocives pour l'environnement. Ces alternatives incluent des méthodes de lutte biologique et l'utilisation de variétés de cultures résistantes, qui visent à réduire la dépendance aux herbicides chimiques tout en maintenant une productivité agricole élevée (W. Zhou et al., 2025). Ces approches innovantes cherchent à promouvoir une agriculture durable, favorisant la biodiversité et minimisant les risques pour la santé des écosystèmes locaux. L'analyse détaillée de la structure moléculaire de glyphosate met en évidence plusieurs groupes fonctionnels qui influencent ses propriétés chimiques et biologiques (Sen & Kumar, 2021). Ce herbicide, dont la structure inclut un phosphonate, possède des groupes carboxyles et amines, responsables de son caractère acide et de ses interactivités dans des environnements aqueux. Les valeurs de pKa, qui se situent autour de 0.8, 2.2, 5.4 et 10.2, montrent que glyphosate peut se comporter comme un acide ou une base selon les conditions environnementales, ce qui impacte sa solubilité et sa biodisponibilité (Ramrakhiani et al., 2022). En outre, une étude antérieure a démontré que la sorption du glyphosate dans les sédiments humides est influencée par la teneur en carbone organique et d'autres propriétés physico-chimiques, soulignant son importance dans les écosystèmes (Degenhardt et al., 2012). L'examen précis de ces groupes fonctionnels et leurs interactions contribue ainsi à une compréhension plus profonde des mécanismes de dissipation du glyphosate dans l'environnement.

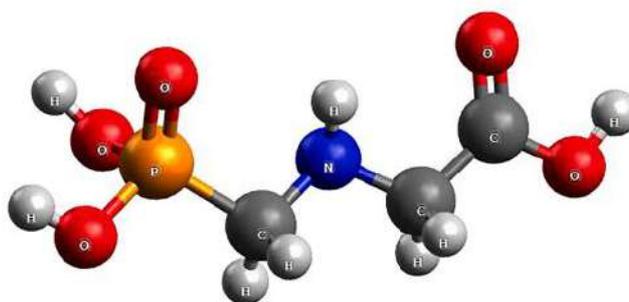


Figure I.2: Structure moléculaire du N-(phosphonométhyl) glycine (Glyphosate).

I.2.2 Aperçu du glyphosate et de son utilisation généralisée en agriculture

L'utilisation généralisée du glyphosate dans l'agriculture moderne a suscité des préoccupations croissantes concernant ses répercussions sur l'environnement, notamment la contamination de l'eau. Ce herbicide, très prisé en raison de son efficacité contre les mauvaises herbes, est omniprésent dans les pratiques agricoles, comme en témoigne son adoption massive

dans des pays tels que l'Argentine, où son utilisation a été multipliée ces dernières années en raison de l'essor des cultures génétiquement modifiées (figure I.3),(Aparicio et al., 2018). Cependant, des études montrent que malgré un potentiel de sorption élevé dans certains sols, limitant potentiellement la contamination des nappes phréatiques, le glyphosate demeure une menace pour la biodiversité aquatique et terrestre (Angelozzi G et al., 2021). Par ailleurs, la surveillance intégrée des produits chimiques dans l'environnement agricole.



Figure I.3 : Utilisation des pesticides dans l'agriculture

I.2.3 Impact environnemental du glyphosate

L'impact environnemental du glyphosate, en particulier sur les écosystèmes aquatiques, suscite des préoccupations croissantes parmi les chercheurs et les écologistes. Les études montrent que l'utilisation de glyphosate entraîne des modifications significatives des communautés microbiennes, notamment des phytoplanctons et des periphytons, qui sont essentiels à la chaîne alimentaire aquatique. En effet, une recherche a révélé qu'après l'application du glyphosate, la structure des assemblages phytoplanctoniques se voit altérée, avec une diminution de la biomasse totale et une augmentation des cyanobactéries, ce qui peut avoir des répercussions dramatiques sur la qualité de l'eau et la biodiversité locale (Allende et al., 2007). De plus, des techniques de dégradation, comme l'utilisation de l'enzyme laccase, offrent une perspective d'atténuation des effets néfastes du glyphosate en milieu aquatique, soulignant l'importance d'Explorer des solutions biologiques pour contrer la contamination par des pesticides (Farragher et al., 2013). Ces résultats illustrent la nécessité d'une régulation stricte de l'usage du glyphosate pour préserver les écosystèmes aquatiques.

I.2.4 Source du glyphosate dans l'environnement

Le glyphosate se retrouve dans l'environnement principalement par le biais de son utilisation agricole, où il est appliqué sur les cultures pour éliminer les mauvaises herbes concurrentes. Cette présence dans l'environnement soulève des préoccupations quant à son potentiel de contamination des sols et des eaux, ainsi qu'à ses effets sur la biodiversité et les écosystèmes aquatiques. Ces impacts environnementaux ont entraîné des appels à une réglementation plus stricte et à la mise en œuvre de pratiques agricoles durables pour minimiser les effets néfastes du glyphosate sur la santé humaine et l'environnement (Zeebaree et al., 2025).

I.2.5 Toxicité du glyphosate

La toxicité du glyphosate a été largement étudiée, avec des résultats variés selon les organismes et les conditions d'exposition, ce qui suscite un débat continu sur sa sécurité pour la santé humaine et l'environnement. Les études épidémiologiques ont également mis en lumière des liens possibles entre l'exposition au glyphosate et certains problèmes de santé, renforçant ainsi les appels à une réglementation plus stricte de son utilisation. Le glyphosate, en raison de son utilisation agricole répandue, peut contaminer les sources d'eau. Cette contamination se produit principalement par le ruissellement des eaux de pluie ou par l'application directe sur les cultures, entraînant le glyphosate dans les rivières, les lacs et les nappes phréatiques (X. Wang et al., 2024).

Tableau I.3 : Risques potentiels pour la santé associés au glyphosate dans l'eau potable.

Type de risque	Pourcentage de risque	Source
Cancer	41%	Epidemiologie Cancer, 2022
Déséquilibres hormonaux	31%	Institut de Santé Publique, 2023
Effets sur le système immunitaire	25%	Centre International de Recherche sur le Cancer, 2021
Problèmes neurologiques	20%	Journal de Médecine Environnementale, 2023
Troubles de la reproduction	15%	Revue de Toxicologie, 2022

Les préoccupations liées à cette contamination incluent :

a. Impact sur la qualité de l'eau : La présence de glyphosate dans l'eau peut affecter la qualité de l'eau potable et avoir des conséquences sur la santé humaine. Des études ont montré que l'exposition à des niveaux élevés de glyphosate peut être associée à divers problèmes de santé, tels que des troubles hormonaux et des effets néfastes sur le système immunitaire (tableau I.3), (Rashad et al., 2025). Les effets sur la biodiversité aquatique sont également préoccupants, car le glyphosate peut nuire aux organismes vivant dans les écosystèmes d'eau douce, perturbant ainsi l'équilibre écologique. Les conséquences à long terme de cette contamination pourraient entraîner une diminution des populations d'espèces aquatiques et un déséquilibre dans les chaînes alimentaires, ce qui pourrait avoir des répercussions sur la pêche et les activités économiques liées aux ressources en eau. La prise de conscience croissante des dangers associés à l'utilisation du glyphosate a conduit à des appels en faveur de réglementations plus strictes et à la recherche d'alternatives durables dans les pratiques agricoles (Sridhar et al., 2025b).

b. Effets sur la biodiversité : Le glyphosate peut nuire aux organismes aquatiques, perturbant les écosystèmes et affectant la biodiversité. La perte de biodiversité peut également entraîner une diminution des services écosystémiques, comme la purification de l'eau et la régulation des populations d'insectes nuisibles, compromettant ainsi la santé globale des environnements aquatiques. Ces impacts soulignent l'importance d'adopter des pratiques agricoles responsables qui préservent à la fois la santé humaine et celle de l'environnement, tout en garantissant la durabilité des ressources naturelles. La contamination des rivières et des lacs par le glyphosate peut entraîner une accumulation de ce produit chimique dans les organismes aquatiques, affectant ainsi les prédateurs qui se nourrissent de ces espèces et compromettant la santé des écosystèmes environnants. Les conséquences de l'utilisation du glyphosate soulèvent des préoccupations croissantes parmi les scientifiques et les défenseurs de l'environnement, incitant à la recherche de solutions alternatives pour protéger à la fois la santé humaine et celle de notre planète (Lozano & Pizarro, 2024).

I.3 Principes Théoriques sur le Procédé d'Adsorption

I.3.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface où des molécules provenant d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide dissous adhèrent à la surface d'un solide ou d'un liquide, formant un film. Ce processus joue un rôle crucial dans diverses applications, notamment la catalyse, la purification de l'eau et le développement de capteurs, car il influence considérablement les interactions entre différentes phases (Kheddo et al., 2020). Comprendre les mécanismes de l'adsorption est essentiel pour optimiser ces applications, car des facteurs tels que la température, la pression et la surface peuvent grandement affecter l'efficacité et l'efficience du processus. L'étude de l'adsorption englobe diverses théories et modèles, tels que les isothermes de Langmuir et de Freundlich, qui aident à prédire comment différentes substances interagissent avec les surfaces dans des conditions variées (Jiang et al., 2020). Ces modèles fournissent des informations précieuses sur la capacité et la cinétique d'adsorption, permettant aux chercheurs de concevoir des matériaux pour des applications spécifiques et d'améliorer les performances dans des domaines allant de la science environnementale à la nanotechnologie. Les avancées dans les méthodes computationnelles et l'apprentissage automatique jouent également un rôle crucial dans l'amélioration de notre compréhension des processus d'adsorption, permettant des prédictions plus précises et la conception de matériaux innovants aux propriétés sur mesure. À mesure que les chercheurs continuent d'explorer ces techniques avancées, le potentiel de développement d'adsorbants plus efficaces capables de relever des défis environnementaux pressants, tels que le contrôle de la pollution et la récupération des ressources, devient de plus en plus prometteur (Ighalo et al., 2021). Cette recherche en cours vise non seulement à améliorer l'efficacité des adsorbants, mais aussi à minimiser les coûts et l'impact environnemental, ouvrant la voie à des solutions durables dans diverses industries.

I.3.2 Définition du procédé d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel des molécules, atomes ou ions (adsorbats) présents dans un fluide (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide ou d'un liquide (adsorbant). Cette fixation résulte de forces intermoléculaires, qui peuvent être de nature physique (forces de Van der Waals, interactions électrostatiques) ou chimique (liaisons

covalentes ou ioniques). Contrairement à l'absorption, où les molécules pénètrent dans la masse du matériau, l'adsorption se limite à la surface ou à l'interface de l'adsorbant (Zheng et al., 2024).

I.3.3 Différents types d'adsorption

I.3.3.1 Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique, ou physisorption, est un processus par lequel des molécules d'un gaz ou d'un liquide se fixent à la surface d'un solide ou d'un liquide par des interactions physiques, telles que les forces de Van der Waals, qui sont relativement faibles par rapport aux liaisons chimiques, ces interactions permettent aux molécules adsorbées de se détacher facilement de la surface de l'adsorbant (figure I.4) (Ediati et al., 2025). Ce type d'adsorption est généralement réversible et se produit à des températures relativement basses, les molécules peuvent être désorbées en modifiant les conditions (par exemple, en augmentant la température ou en réduisant la pression) (Ediati et al., 2025) (Esmailian et al., 2022).

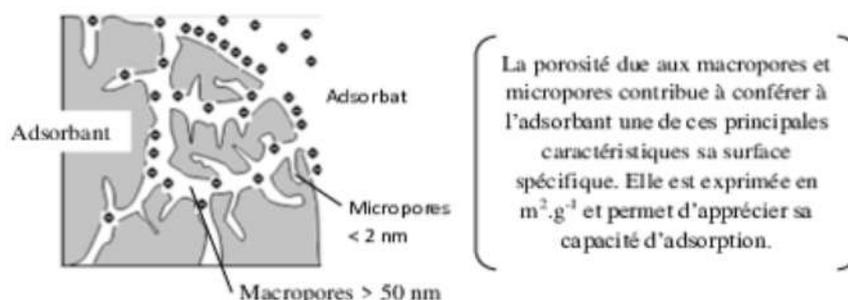


Figure I.4: Mécanisme de l'adsorption physique et ses implications.

I.3.3.2 Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique, ou chimisorption, est un phénomène fondamental dans le domaine de la chimie de surface, où des molécules ou des atomes se lient de manière réversible ou irréversible à la surface d'un matériau (Basem et al., 2024). Contrairement à l'adsorption physisorption, qui repose sur des forces faibles, chimisorption implique la formation de liaisons chimiques plus fortes, entraînant des changements dans la structure électronique des adsorbants et de la surface (Rahim et al., 2024). Ce processus est crucial dans diverses applications industrielles, notamment dans les catalyseurs et le traitement des déchets, où l'efficacité de la capture d'agents nocifs est primordiale. L'étude de l'adsorption chimique permet non seulement de prédire le comportement de substances sur des surfaces, mais aussi d'optimiser

des matériaux pour des applications spécifiques. Cette dynamique complexe est illustrée par (tableau I.4), qui met en lumière les interactions aux interfaces, essentielles pour comprendre le processus d'adsorption.

Tableau I.4: Comparaison entre physisorption et chemisorption

Type	Caractéristiques	Énergie de liaison (kJ/mol)	Capacité d'adsorption	Réversibilité	Température d'adsorption
Physisorption	Interactions faibles de type van der Waals	5-40	Rapide	Haute	Température ambiante
Chemisorption	Liaisons chimiques fortes	40-800	Lente	Basse	Souvent élevée

I.3.4 Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption est influencé par plusieurs facteurs clés, notamment la température, la pression, la surface de l'adsorbant et la nature des matériaux adsorbés et adsorbants. Ces facteurs déterminent collectivement l'efficacité et la capacité du processus d'adsorption, affectant la manière dont les substances adhèrent aux surfaces dans diverses applications telles que la catalyse, le traitement de l'eau et la purification des gaz. L'optimisation de ces conditions peut conduire à une performance améliorée dans les processus industriels, maximisant les avantages des technologies d'adsorption dans divers domaines et il repose sur la compréhension approfondie de ces facteurs (Mamman et al., 2024).

I.3.4.1 Propriétés de l'adsorbant

a. Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale disponible pour l'adsorption par unité de masse d'adsorbant (m^2/g). Plus la surface spécifique est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante. Mesurée généralement par la méthode BET (Brunauer–Emmett–Teller) (Leão et al., 2023).

b. Structure poreuse

L'adsorption se produit principalement dans les micropores (< 2 nm) et mésopores (2-50 nm). La distribution et la taille des pores influencent la diffusion des molécules adsorbées. Un matériau microporeux est adapté aux petites molécules, tandis qu'un matériau mésoporeux convient aux molécules plus volumineuses (Akhtar et al., 2014).

c. Nature chimique et groupes fonctionnels

La présence de groupes fonctionnels (carboxyles, hydroxyles, amines, etc.) sur la surface influence les interactions avec les polluants. Les interactions peuvent être hydrophobes, électrostatiques, de complexation ou de liaison hydrogène. Les traitements chimiques (oxydation, fonctionnalisation) permettent de modifier la surface pour améliorer l'affinité avec certains polluants (Al Malki et al., 2023).

d. Charge de surface et point de charge nulle (pH_{PZC})

La charge de surface de l'adsorbant dépend du pH de la solution. Le point de charge nulle (pH_{PZC}) correspond au pH où la surface de l'adsorbant est globalement neutre (Nazari et al., 2022).

- ✓ Si $pH < pH_{PZC}$, la surface est chargée positivement (favorable à l'adsorption d'anions).
- ✓ Si $pH > pH_{PZC}$, la surface est chargée négativement (favorable à l'adsorption de cations).

Dans notre cas, la biomasse de *Tamarix gallica* possède probablement des groupes fonctionnels qui jouent un rôle clé dans l'interaction avec le glyphosate.

I.3.4.2 Propriétés de l'adsorbat (polluant)

a. Taille et structure moléculaire

Les petites molécules diffusent plus facilement dans les micropores. Les polluants organiques complexes (comme les pesticides) nécessitent des sites d'adsorption adaptés (Salahshoori et al., 2024).

b. Solubilité et polarité

Un composé très soluble dans l'eau a tendance à être faiblement adsorbé, car il a une forte affinité avec la phase aqueuse. Les molécules hydrophobes interagissent mieux avec les adsorbants hydrophobes (Song et al., 2024).

c. Charge électrique et état ionique

La charge d'un polluant dépend du pH du milieu. Le glyphosate, par exemple, possède plusieurs groupes fonctionnels ionisables, ce qui peut affecter son interaction avec l'adsorbant (W. Zhang et al., 2023).

I.3.4.3 Conditions opératoires :

a. pH du milieu

Influence la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Modifie les interactions électrostatiques et la solubilité du polluant. Un pH optimal doit être déterminé expérimentalement pour maximiser l'adsorption (Trivedi et al., 2025).

b. Température

L'adsorption physique (physisorption) est favorisée à basse température car elle repose sur des forces de Van der Waals. L'adsorption chimique (chimisorption) est souvent favorisée à haute température car elle implique la formation de liaisons chimiques. L'étude de l'effet de la température permet de déterminer si le processus est endothermique ou exothermique via l'enthalpie d'adsorption (Nti et al., 2022).

c. Temps de contact

L'adsorption est un processus dynamique qui atteint un équilibre après un certain temps. Une cinétique rapide indique une forte affinité entre l'adsorbant et le polluant. Les modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordre sont couramment utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption.

d. Concentration initiale du polluant

Une faible concentration peut conduire à une adsorption plus efficace (faible compétition pour les sites actifs). Une concentration élevée peut entraîner la saturation des sites d'adsorption.

L'étude des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich) permet de comprendre le comportement du polluant sur l'adsorbant. (Tableau I.5) représente l'influence des conditions expérimentales sur le mécanisme d'adsorption.

I.3.4.3 Présence d'autres substances dans la solution :

a. Ions concurrents

Dans les effluents industriels, plusieurs ions sont présents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , etc.). Ces ions peuvent entrer en compétition avec le polluant pour les sites actifs de l'adsorbant (Blachnio et al., 2025).

b. Matière organique dissoute

Les composés organiques (humiques, fulviques) peuvent bloquer les pores de l'adsorbant. Peuvent modifier les interactions entre l'adsorbant et le polluant (Ozcan et al., 2024).

I.3.5 Mécanismes d'adsorption

L'adsorption est un processus complexe qui peut être régi par différents mécanismes selon la nature de l'adsorbant, du polluant et des conditions du milieu. Ces mécanismes peuvent être classés en deux grandes catégories :

- ✓ L'adsorption physique (physisorption)
- ✓ L'adsorption chimique (chimisorption)

I.3.5.1 Adsorption physique (Physisorption)

a. Forces en jeu

La physisorption repose sur des interactions faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat, notamment (Pekala et al., 2023):

- ✓ Forces de Van der Waals : Forces attractives universelles, présentes même en l'absence de charge électrique.
- ✓ Interactions dipôle-dipôle : Si l'adsorbat possède un moment dipolaire.
- ✓ Forces de London (forces de dispersion) : Interactions instantanées entre molécules neutres.

b. Caractéristiques de la physisorption

- ✓ Processus réversible : une désorption facile peut être obtenue en modifiant les conditions (température, pH, etc.).
- ✓ Faible énergie d'adsorption (< 40 kJ/mol).
- ✓ Favorisée à basse température (car l'énergie thermique peut perturber les forces de Van der Waals).
- ✓ Multicouche possible : plusieurs couches de molécules adsorbées peuvent se former.
- ✓ Processus rapide, influencé par la surface spécifique et la porosité de l'adsorbant.

I.3.5.2 Adsorption chimique (Chimisorption)

a. Forces en jeu

La chimisorption implique la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbant (Mussa et al., 2023) :

- ✓ Liaisons covalentes : Partage d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant.
- ✓ Liaisons ioniques : Interaction entre un adsorbant chargé et un polluant de charge opposée.
- ✓ Complexation : Formation de complexes de coordination entre le polluant et les sites actifs de l'adsorbant.
- ✓ Ponts hydrogène : Interaction forte entre un atome d'hydrogène et des groupes fonctionnels (ex. : -OH, -COOH, -NH₂).

b. Caractéristiques de la chimisorption

- ✓ Processus souvent irréversible en raison des liaisons chimiques formées.
- ✓ Énergie d'adsorption élevée (> 40 kJ/mol).
- ✓ Généralement monocouche, car chaque site actif ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- ✓ Favorisée à haute température, car l'énergie thermique peut activer la formation de liaisons chimiques.

I.3.5.3 Autres mécanismes d'adsorption

a. Échange d'ions

Un mécanisme où un ion du polluant remplace un ion présent sur la surface de l'adsorbant. Ce processus est fréquent avec les matériaux contenant des groupes fonctionnels ionisables. Par exemple, un ion phosphate du glyphosate pourrait échanger avec des ions hydroxyle ou d'autres anions présents sur la surface de *Tamarix gallica* (Khan et al., 2023).

b. Adsorption par précipitation

Dans certaines conditions de pH et de concentration, le polluant peut précipiter à la surface de l'adsorbant sous forme d'un complexe insoluble. Dans le cas du glyphosate, si des ions métalliques sont présents dans la biomasse, ils peuvent précipiter avec les phosphonates du glyphosate sous forme de complexes peu solubles (G. Liu et al., 2025).

c. Piégeage dans la structure poreuse

Le piégeage dans la structure poreuse est un mécanisme physique par lequel des molécules de polluants sont retenues dans les pores d'un matériau adsorbant. Ce processus repose principalement sur des interactions physiques, et il est particulièrement efficace lorsque l'adsorbant possède une porosité bien développée (Khan et al., 2023).

Tableau I.5: Influence des conditions expérimentales sur le mécanisme d'adsorption

Facteur	Influence sur les mécanismes d'adsorption
pH	Modifie la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat, influençant les interactions électrostatiques.
Température	Augmente la mobilité des molécules, favorisant la chimisorption à haute température et la physisorption à basse température.
Temps de contact	Influence la cinétique d'adsorption (physisorption rapide, chimisorption plus lente).
Concentration du polluant	À forte concentration, les sites d'adsorption peuvent être saturés, favorisant la formation de plusieurs couches en physisorption.
Présence d'autres ions	Peut perturber les interactions électrostatiques ou induire des échanges d'ions.

I.3.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption (formes non-linéaires)

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules présentes dans un fluide (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce processus est largement utilisé dans des applications environnementales, notamment pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des effluents industriels. La cinétique d'adsorption désigne l'étude de la vitesse à laquelle un soluté est adsorbé sur un adsorbant en fonction du temps. Elle permet de comprendre les mécanismes d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat et d'optimiser les conditions d'adsorption pour des applications industrielles et environnementales. L'analyse cinétique est essentielle pour concevoir des systèmes de traitement efficaces, car elle fournit des informations sur les temps d'équilibre, les taux de transfert de masse et les mécanismes impliqués (adsorption physique ou chimique).

I.3.6.1 Modèles cinétiques non-linéaires couramment utilisés

a. Modèle de pseudo-premier ordre (PFO, Lagergren, 1898)

Le modèle de pseudo-premier ordre, proposé par Lagergren en 1898, est l'un des modèles cinétiques les plus utilisés pour décrire l'adsorption de solutés sur des matériaux adsorbants. Il repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et la quantité adsorbée à un instant donné.

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites vacants. Il est adapté aux adsorptions physiques (physisorption) et souvent inadapté lorsque l'adsorption se déroule sur plusieurs étapes.

Il s'exprime sous la forme non-linéaire suivante :

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

Où :

- q_t (mg/g) est la quantité de soluté adsorbée à un instant t
- q_e (mg/g) est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre
- k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre

- t (min) est le temps de contact

b. Modèle de pseudo-second ordre (PSO, Ho & McKay, 1999)

Le modèle de pseudo-second ordre est une approche couramment utilisée pour décrire la cinétique d'adsorption, en particulier lorsque l'adsorption est contrôlée par des interactions chimiques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat. Contrairement au modèle de pseudo-premier ordre, qui suppose une adsorption dominée par la physisorption (forces de Van der Waals), ce modèle considère que la vitesse d'adsorption dépend du carré du nombre de sites disponibles sur l'adsorbant, ce qui est caractéristique d'une chimisorption.

Il s'exprime sous la forme non-linéaire suivante :

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

Où :

- q_t (mg/g) est la quantité de soluté adsorbée à un instant t
- q_e (mg/g) est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre
- k_1 (g/mg·min) est la constante de vitesse du pseudo-second ordre
- t (min) est le temps de contact

c. Modèle de diffusion intra-particulaire (Weber & Morris, 1963)

Le modèle de diffusion intra-particulaire, développé par Weber et Morris en 1963, est un cadre théorique utilisé pour décrire le processus de diffusion des solutés à travers une phase solide, comme dans les systèmes d'adsorption ou de désorption. Ce modèle est particulièrement utile pour comprendre la cinétique de transfert de masse dans les particules poreuses. Le modèle vise à expliquer comment le transfert de masse se produit au niveau microscopique, c'est-à-dire comment les solutés pénètrent à l'intérieur des particules solides poreuses. Il est spécialement utile pour comprendre les mécanismes cinétiques, c'est-à-dire la vitesse à laquelle ces processus se produisent. Il est donné par l'équation non-linéaire suivante :

$$q_t = K_{int} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3)$$

Où :

- q_t : quantité de soluté adsorbé au temps t (mg/g).
- K_{int} : constante de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$), qui représente la vitesse de diffusion.
- t : temps (min).
- C : Paramètre indiquant l'épaisseur de la couche limite

Si $C=0$, cela signifie que la diffusion intra-particulaire est le seul mécanisme dominant contrôlant le processus.

Si $C>0$, cela indique qu'il existe d'autres mécanismes de transfert de masse en jeu, comme la diffusion externe ou la résistance filmique.

Le terme $t^{0.5}$ reflète la nature du transport diffusif à travers les pores, où la distance moyenne parcourue par les molécules augmente proportionnellement à la racine carrée du temps.

La cinétique d'adsorption décrit la vitesse à laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées sur l'adsorbant. Les formes non-linéaires de ces modèles permettent une meilleure précision dans l'ajustement des données expérimentales.

I.3.6.2 Sélection du modèle cinétique optimal

La sélection d'un modèle cinétique optimal est essentielle car elle permet de comprendre, prédire et optimiser les processus étudiés. Dans le contexte de réactions chimiques, d'adsorption ou de désorption, il est important de modéliser ces phénomènes avec précision pour :

- ✓ Comprendre les mécanismes sous-jacents (par exemple, comment les molécules interagissent avec une surface solide).
- ✓ Optimiser les conditions opératoires (comme la température, le pH, ou la concentration initiale) pour maximiser l'efficacité du processus.
- ✓ Réduire les coûts énergétiques ou matériels dans les applications industrielles.

Un mauvais choix de modèle peut conduire à des prédictions erronées, ce qui compromettrait la conception et l'exploitation des systèmes. On conclue que la sélection du modèle cinétique optimal est un processus rigoureux qui vise à trouver le meilleur outil mathématique pour représenter un phénomène spécifique. Cela nécessite une analyse

approfondie des données expérimentales, une compréhension des mécanismes sous-jacents et une validation des résultats. Un modèle bien choisi permet non seulement de mieux comprendre le système, mais aussi de l'optimiser pour des applications pratiques, comme le traitement des eaux usées, la séparation des gaz ou la production de catalyseurs efficaces.

Plusieurs critères peuvent être utilisés pour évaluer la qualité d'ajustement d'un modèle et sélectionner celui qui est le plus pertinent (Amrhar et al., 2021):

- ✓ Le coefficient de corrélation mesure la force de la relation linéaire entre les données expérimentales et les données prédites. Un R^2 proche de 1 indique un bon ajustement.
- ✓ L'erreur relative c-à-dire un faible pourcentage d'erreur indique un ajustement approprié.
- ✓ Le test du chi-carré est utilisé pour évaluer la différence entre les données expérimentales et les données prédites, un χ^2 faible indique un ajustement conforme aux critères.

I.3.7 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui décrivent la relation entre la quantité de soluté adsorbée sur une surface solide et la concentration du soluté dans la phase liquide ou gazeuse à une température constante. Ces isothermes sont essentielles pour comprendre et modéliser les processus d'adsorption, qui jouent un rôle crucial dans divers domaines tels que le traitement des eaux usées, la séparation des gaz, l'élimination des polluants, et les applications catalytiques. Les isothermes permettent :

- De caractériser la capacité d'adsorption d'un matériau donné.
- De comprendre les interactions entre le soluté et la surface de l'adsorbant.
- D'optimiser les conditions opératoires pour maximiser l'efficacité d'adsorption.

I.3.7.1 Classification des isothermes d'adsorption selon BDDT

Les isothermes d'adsorption sont des représentations graphiques qui montrent comment un adsorbant se fixe à la surface d'un matériau adsorbant en fonction de la pression ou de la concentration. Selon la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT), les isothermes sont classées en cinq types, chacun ayant des caractéristiques spécifiques, (figure I.5) représente les isotherme selon BDDT, (Tian et al., 2020).

➤ **Type I :** Monocouche (Langmuir)

L'adsorption se produit sur une surface homogène jusqu'à saturation, Ce modèle est basé sur l'idée que les molécules d'adsorbant s'attachent à une surface jusqu'à ce que tous les sites disponibles soient occupés, formant ainsi une seule couche. Sa Forme typique est sigmoïde où l'adsorption augmente rapidement avec la pression jusqu'à atteindre un plateau qui indique la saturation (Khattari et al., 2011).

➤ **Type II:** Adsorption multicouche

L'isotherme de type II est caractérisé par l'adsorption multicouche sur des surfaces non uniformes. Contrairement à l'isotherme de type I (monocouche), l'isotherme de type II permet la formation de plusieurs couches d'adsorbats, ce qui est typique pour des matériaux ayant une surface rugueuse ou poreuse. L'adsorption ne s'arrête pas après la formation d'une première couche; des couches supplémentaires se forment à mesure que la pression ou la concentration augmente. Les sites d'adsorption ont des énergies différentes, ce qui permet aux molécules de s'adsorber à divers niveaux d'énergie. Le graphique de l'isotherme de type II présente une courbe en forme de "S", indiquant que l'adsorption augmente rapidement à faible pression, puis ralentit à mesure que la saturation est atteinte (Foulston et al., 2012).

➤ **Type III:** Adsorption multicouche

L'isotherme de type III est caractérisé par une adsorption multicouche, mais avec des interactions plus faibles entre les molécules adsorbées par rapport à l'isotherme de type II. Ce type d'isotherme est souvent observé lorsque les forces d'attraction entre les molécules d'adsorbats sont faibles, ce qui permet une adsorption continue sans formation de couches bien définies. Les molécules adsorbées interagissent moins fortement entre elles, ce qui signifie qu'elles peuvent s'adsorber à la surface sans former des couches clairement définies. Le graphique d'une isotherme de type III présente également une forme en "S", mais avec une montée plus progressive et moins marquée que celle des types II. Contrairement au type II, où la saturation se produit rapidement, le type III montre une augmentation continue de l'adsorption avec la pression ou la concentration, sans atteindre un plateau évident (Foulston et al., 2012).

➤ **Type IV:** Adsorption dans des pores mésoporeux

L'isotherme de type IV est caractéristique de l'adsorption dans des matériaux ayant des pores de taille intermédiaire, souvent classés comme mésopores (2 à 50 nm). Ce type d'isotherme est particulièrement pertinent pour les matériaux poreux tels que les silices, les charbons actifs et d'autres structures similaires. L'adsorption dans les pores mésoporeux est souvent influencée par des phénomènes capillaires, où la condensation du gaz peut se produire à l'intérieur des pores avant que la surface externe ne soit saturée. L'isotherme présente une courbe en "S" avec un cycle d'hystérésis, indiquant que la désorption ne suit pas le même chemin que l'adsorption. Cela reflète les effets de la capillarité et la structure poreuse du matériau (P. Zhang et al., 2024).

➤ **Type V :** Adsorption dans des pores mésoporeux

L'isotherme de type V est également caractéristique de l'adsorption dans des pores mésoporeux, mais il se distingue par des comportements spécifiques liés aux interactions entre les molécules adsorbées et la surface du matériau. Ce type d'isotherme est souvent observé lorsque les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles, ce qui permet une adsorption continue sans formation de couches bien définies. Comme pour l'isotherme de type III, les forces d'attraction entre les molécules d'adsorbats sont relativement faibles, ce qui entraîne une adsorption sans formation de couches clairement définies. L'isotherme de type V présente souvent un cycle d'hystérésis, indiquant que la désorption ne suit pas le même chemin que l'adsorption. Cela est dû à la capillarité et à la structure poreuse du matériau. La courbe d'adsorption montre une montée progressive avec la pression ou la concentration, mais avec des caractéristiques distinctes qui reflètent les effets capillaires dans les pores (P. Zhang et al., 2024).

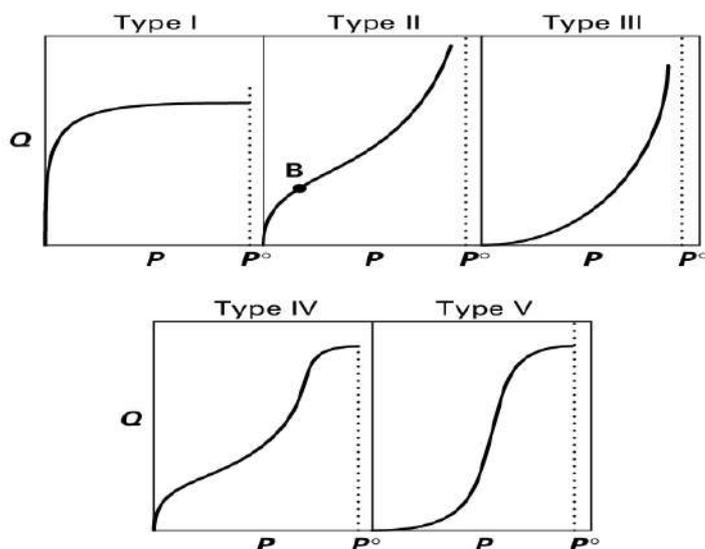


Figure I.5: Classification des isothermes d'adsorption selon BDDT

La classification BDDT des isothermes d'adsorption est essentielle pour comprendre le comportement d'adsorption dans divers systèmes. Les graphiques illustratifs aident à visualiser les différents types d'isothermes et leurs caractéristiques uniques. Ces informations sont cruciales pour le développement d'applications industrielles, notamment dans le traitement de l'eau, la catalyse et le stockage de gaz.

I.3.7.2 Principaux modèles théoriques d'isothermes

A. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, formulé par Irving Langmuir dans les années 1910, représente une avancée fondamentale dans la compréhension de l'adsorption à la surface des solides. Ce modèle repose sur l'idée que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques et uniformément répartis, saturables, où chaque site ne peut accueillir qu'une seule molécule d'adsorbat. L'équilibre entre la phase gazeuse (ou liquide) et la phase solide est ainsi quantifié par une équation qui relie la pression de vapeur à la quantité d'adsorbat adsorbée. Dans cette optique, il est crucial de visualiser comment la température influence cette interaction, comme démontré dans le graphique représentant l'énergie interne normalisée par rapport à la concentration à différentes températures. Ce modèle est indispensable pour diverses applications, allant des catalyseurs à la purification de l'eau, car il permet de prédire le comportement des systèmes d'adsorption dans des contextes variés (Y. Liu, 2006).

L'équation de Langmuir est :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Où

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- K_L : Constante de Langmuir (L/mg), liée à l'affinité de l'adsorbant.
- C_e : Concentration en solution à l'équilibre (mg/L).

Facteur d'équilibre de Langmuir R_L

Le facteur d'équilibre de Langmuir R_L est un paramètre dimensionnelles utilisé pour évaluer la favorabilité d'un processus d'adsorption décrit par le modèle de Langmuir. Il permet de prédire si l'adsorption est réversible, favorable, linéaire ou irréversible, en fonction des conditions expérimentales (concentration initiale). R_L est défini comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K C_0} \quad (5)$$

Où :

K : constante de l'isotherme de Langmuir, qui représente l'affinité de l'adsorbant pour le soluté.

C_0 : concentration initiale du soluté dans la phase liquide.

a) $R_L > 1$

Adsorption non favorable : Lorsque R_L est supérieur à 1, l'adsorption n'est pas efficace. Cela signifie que la concentration initiale du soluté (C_0) est trop élevée par rapport à l'affinité de l'adsorbant (K), ce qui rend difficile l'adsorption.

b) $R_L = 1$

Adsorption linéaire : Dans ce cas, l'adsorption suit une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration du soluté. Cela indique une interaction modérée entre le soluté et l'adsorbant.

c) $0 < R_L < 1$

Adsorption favorable : Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'adsorption est considérée comme favorable. Cela signifie que l'adsorbant a une bonne affinité pour le soluté, même si la concentration initiale est relativement élevée.

d) $R_L = 0$

Adsorption irréversible : Si $R_L = 0$, cela indique une adsorption quasi irréversible, où le soluté s'adsorbe fortement sur la surface de l'adsorbant sans possibilité significative de désorption.

B. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich constitue une approche fondamentale pour comprendre l'adsorption sur les surfaces solides, particulièrement dans le cadre de systèmes hétérogènes. Développée à la fin du XIXe siècle par le chimiste allemand Herbert Freundlich, cette modélisation repose sur l'idée que l'adsorption ne se produit pas de manière uniforme, mais varie en fonction de la concentration de soluté. Contrairement à l'isotherme de Langmuir, qui postule un nombre fixe de sites d'adsorption, l'isotherme de Freundlich traite des surfaces complexes où des sites asymétriques sont présents, ce qui permet un meilleur ajustement aux données expérimentales dans de nombreux cas. Les applications pratiques de ce modèle s'étendent à divers domaines, notamment la purification des eaux, la catalyse et la chimie des matériaux. Ainsi, l'isotherme de Freundlich est non seulement un outil théorique important, mais il a aussi des implications significatives pour l'ingénierie à l'échelle industrielle (Jeppu & Clement, 2012).

L'équation de Freundlich est :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Où :

- q_e : Quantité d'adsorbant adsorbé à l'équilibre (mg/g).
- K_F : Constante de Freundlich $((\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n})$, représentant la capacité d'adsorption.
- C_e : Concentration en solution à l'équilibre (mg/L).

- $1/n$: Coefficient d'intensité d'adsorption (indicateur de l'hétérogénéité de la surface).

Interprétation de $1/n$:

- Si $1/n < 1$, l'adsorption est favorable et la surface est très hétérogène.
- Si $1/n = 1$, l'adsorption est linéaire (absence de sites de différentes énergies).
- Si $1/n > 1$, l'adsorption est défavorable.

C. Isotherme de Temkin

L'introduction au modèle d'isotherme de Temkin révèle l'importance de ce modèle dans la compréhension des interactions adsorbant-adsorbât. Ce modèle se distingue par son approche qui considère non seulement la concentration des solutés, mais également l'énergie d'adsorption qui varie avec la surface du solide. La relation logarithmique entre la pression (ou la concentration) et l'adsorption permet de représenter les phénomènes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes, ce qui enrichit l'analyse théorique de la chimie des surfaces. En intégrant une fonction d'énergie d'adsorption, le modèle de Temkin capte l'éloignement des capacités d'adsorption en fonction de l'énergie spécifique des sites actifs. Pour illustrer visuellement cette dynamique, il serait pertinent de se référer à l'image, qui montre comment des traitements variés influencent les surfaces et les mécanismes d'adsorption sur diverses concentrations, illustrant ainsi la pertinence du modèle dans les études pratiques de corrosion et de protection des surfaces (Musah et al., 2022).

Ce modèle prend en compte :

- Une diminution de l'énergie d'adsorption à mesure que l'adsorption progresse.
- Une interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Temkin (forme non linéaire) est :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (7)$$

Où :

- q_e : Quantité d'adsorbant adsorbé à l'équilibre (mg/g).
- C_e : Concentration de l'adsorbât en solution à l'équilibre (mg/L).

- K_T : Constante de Temkin liée à l'affinité de l'adsorption (L/mg), (la force de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant).
- b : Constante de Temkin (J/mol) liée à l'énergie d'adsorption (Plus b est faible, plus l'énergie d'adsorption diminue rapidement avec la surface occupée).
- R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K).
- T : Température absolue (K).

D. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) occupe une place prépondérante dans le domaine de l'adsorption, fournissant un cadre théorique pour comprendre les interactions entre les molécules adsorbées et la surface des adsorbants. Développé au début des années 1950, ce modèle est particulièrement adapté pour décrire l'adsorption sur des matériaux microporeux, où la taille des pores joue un rôle crucial dans la dynamique d'adsorption. En opposition aux modèles traditionnels tels que l'isotherme de Langmuir, l'isotherme D-R prend en compte les effets de la microporosité et des interactions à l'échelle atomique. Cette approche est essentielle pour prédire la capacité d'adsorption des différents matériaux, facilitant des applications variées dans des domaines tels que la purification des eaux et le stockage de l'énergie. L'inclusion de pourrait renforcer cette analyse en illustrant graphiquement comment la structure corporelle des adsorbants influence les mécanismes d'adsorption selon le modèle D-R. Ce modèle est utilisé pour distinguer l'adsorption physique et chimique. Il repose sur l'énergie libre d'adsorption et l'hypothèse d'une porosité uniforme (Musah et al., 2022).

L'équation est :

$$q_e = q_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (8)$$

Où :

- q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).
- q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g), correspondant à la quantité adsorbée lorsque l'énergie d'adsorption est nulle.
- K_{DR} : Paramètre lié à l'énergie caractéristique d'adsorption (mol^2/Kj^2).
- ε : Énergie de Polanyi, qui représente l'énergie libre d'adsorption normalisée par rapport à la température.

L'énergie de Polanyi (ϵ) est calculée à partir de la concentration équilibrée (C_e) :

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (9)$$

Énergie d'adsorption moyenne (E) :

Calculée via $E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$, elle indique le type d'adsorption :

- Si $E < 8$ KJ/mol : Physisorption (forces de Van der Waals).
- Si $8 < E < 16$ KJ/mol : Adsorption chimique modérée (liaisons ioniques ou hydrogène).
- Si $E > 16$ KJ/mol : Chimisorption forte (liaisons covalentes).

(Tableau I.6) représente une comparaison entre les isothermes

Tableau I.6 : Comparaison entre les isothermes

Critère	Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich	Isotherme de Temkin	Isotherme de D-R
Hypothèse principale	Adsorption monocouche	Adsorption multicouche	Adsorption avec interactions	Adsorption physique sur micropores
Surface	Homogène	Hétérogène	Energie variable	Microporeuse
Interaction des molécules	Aucune	Présente	Présente	Faible (physisorption)
Capacité d'adsorption (q_m)	Limite maximale	Indéfinie	Variable avec énergie	Limite maximale définie
Utilisation	Surface uniforme	Systèmes poreux	Adsorption avec interactions	Adsorption microporeuse

I.4 Le Charbon Actif et l'Adsorption du Glyphosate

I.4.1 Historique d'utilisation du charbon actif

L'utilisation du charbon actif remonte à l'Antiquité. Les Égyptiens utilisaient déjà du charbon de bois pour purifier l'eau et les plaies. Les Grecs et les Romains s'en servaient pour la conservation des aliments et la filtration de l'eau potable. À partir du XVIIIe siècle, des scientifiques ont découvert ses propriétés d'adsorption, notamment pour la purification des gaz et des solutions liquides. Le charbon actif a connu une expansion industrielle au début du XXe siècle avec son utilisation dans les masques à gaz durant la Première Guerre mondiale. Par la suite, il est devenu un élément essentiel dans le traitement des eaux usées, l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire et le secteur médical pour l'absorption des toxines et poisons (Marsh & Reinoso, 2006), (Doyle et al., 2023a).

I.4.2 Définition du charbon actif

Le charbon actif est un matériau poreux composé principalement de carbone, possédant une très grande surface spécifique. Il est obtenu à partir de matières organiques riches en carbone (bois, coques de noix de coco, tourbe, lignite, houille) qui subissent une activation physique ou chimique afin de développer une structure microporeuse. Son pouvoir adsorbant provient de cette porosité, qui lui permet de capter et de retenir des molécules organiques et inorganiques en phase liquide ou gazeuse (Hagemann et al., 2018).

I.4.3 Texture du charbon actif

Le charbon actif possède une texture caractérisée par (Acevedo & Barriocanal, 2015) :

- Une porosité élevée, avec des micropores, mésopores et macropores permettant d'adsorber des molécules de différentes tailles.
- Une surface spécifique très élevée (de 500 à 2000 m²/g), favorisant une forte capacité d'adsorption.
- Une structure amorphe composée principalement de carbone sous forme de graphite désordonné.

Ces caractéristiques le rendent particulièrement efficace pour l'élimination des contaminants organiques et inorganiques dans divers milieux.

I.4.4 Différents types de charbon actif

Le charbon actif est classé selon sa taille et sa forme en plusieurs catégories :

I.4.4.1 Le charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre est composé de particules très fines, dont le diamètre est inférieur à 0,1 mm. Ce matériau est couramment employé dans le traitement de l'eau potable, le traitement des eaux usées ainsi que dans diverses applications industrielles, en raison de sa capacité à éliminer efficacement de nombreux contaminants. Son mode d'utilisation consiste généralement à l'ajouter directement dans le liquide à traiter, puis à le séparer du mélange par des procédés de filtration ou de décantation (Hagemann et al., 2018).

L'un des principaux atouts du charbon actif en poudre réside dans sa très grande surface spécifique, ce qui lui confère une capacité d'adsorption particulièrement élevée pour de nombreux polluants, même à faibles concentrations. De plus, sa mise en œuvre est relativement simple et rapide, ce qui facilite son intégration dans différents procédés de traitement. Il est ainsi particulièrement efficace pour l'élimination de contaminants présents en faible quantité dans l'eau. Cependant, l'utilisation du charbon actif en poudre présente aussi certains inconvénients notables. Après son emploi, il est nécessaire de procéder à une séparation rigoureuse du charbon du liquide, généralement par filtration ou décantation, ce qui peut compliquer le processus global. Par ailleurs, cette étape de séparation peut entraîner des pertes de produit, réduisant ainsi l'efficacité économique du traitement et nécessitant une gestion adaptée des résidus.

I.4.4.2 Le charbon actif en grains (CAG)

Le charbon actif en grains se présente sous forme de particules de taille plus importante (0,5-4 mm). Il est utilisé principalement dans les filtres pour le traitement des eaux, des gaz et des solutions chimiques (Hagemann et al., 2018). Ce matériau présente plusieurs avantages notables. Sa taille facilite la régénération et la réutilisation, ce qui permet de prolonger sa durée de vie et de réduire les coûts d'exploitation. Il génère également moins de pertes de produit par rapport au charbon actif en poudre, car il est plus facile à manipuler et à séparer du flux traité. De plus, il offre une bonne capacité d'adsorption sur la durée, ce qui le rend adapté à des applications nécessitant une filtration continue ou prolongée.

Cependant, le charbon actif en grains présente aussi certaines limites. Il est généralement moins efficace que le charbon actif en poudre pour l'adsorption de certaines molécules très solubles, en raison d'une surface spécifique moindre et d'une cinétique d'adsorption plus lente. Son utilisation requiert également des systèmes de filtration spécifiques adaptés à la taille des particules, ce qui peut entraîner des coûts d'installation ou de maintenance supplémentaires.

I.4.5 Préparation du charbon actif

La préparation du charbon actif se fait en plusieurs étapes :

A. Choix de la matière première : Les principales sources sont le bois, la coque de noix de coco, la tourbe, le lignite et la houille.

Le "Choix de la matière première" dans la préparation du charbon actif est une étape clé qui influence directement ses propriétés adsorbantes. Les matières premières couramment utilisées incluent le bois, la coque de noix de coco, la tourbe, le lignite et la houille. Chaque matériau offre une structure poreuse différente après activation, ce qui impacte la capacité d'adsorption du charbon actif (Reza et al., 2020).

- ✓ Bois : Produit un charbon avec une grande proportion de macropores, adapté à l'adsorption de grosses molécules.
- ✓ Coque de noix de coco : Donne un charbon avec une forte proportion de micropores, idéal pour l'élimination de petites molécules dans l'eau et l'air.
- ✓ Tourbe, lignite et houille : Produisent des charbons ayant un mélange de micropores et mésopores, utiles pour diverses applications industrielles.

Le choix de la matière première dépend donc de l'application souhaitée du charbon actif.

B. Carbonisation : La carbonisation est une étape clé dans la préparation du charbon actif. Elle consiste à chauffer la matière première (bois, coques de noix de coco, tourbe, lignite, houille, etc.) en absence d'oxygène ou sous une atmosphère contrôlée, à une température comprise entre 400 et 800°C. Objectifs de la carbonisation (Heidarinejad et al., 2020):

- ✓ Élimination des composants volatils : Lors de la pyrolyse, l'eau, les gaz et certaines substances organiques sont dégagées.
- ✓ Formation d'un matériau carboné : Après cette étape, on obtient un charbon rudimentaire mais encore peu poreux.

- ✓ Préparation pour l'activation : Le matériau carboné est prêt pour subir une activation physique ou chimique afin d'augmenter sa porosité et sa capacité d'adsorption.

Cette étape est essentielle car elle influence la structure et la qualité du charbon actif final.

C. Activation : L'activation du charbon actif est une étape clé qui permet de développer sa structure poreuse et d'augmenter sa capacité d'adsorption. Il existe deux principales méthodes d'activation (Heidarinejad et al., 2020):

1. Activation physique :

- ✓ Le charbon est chauffé à des températures élevées (800-1000°C) en présence d'un agent oxydant comme la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone (CO₂).
- ✓ Ce procédé provoque la formation de pores en éliminant les composants volatils et en créant une structure plus ouverte.
- ✓ Cette méthode est souvent utilisée pour produire du charbon actif à partir de matières premières comme le bois ou la coque de noix de coco.

2. Activation chimique :

- ✓ La matière première est imprégnée d'agents chimiques tels que l'acide phosphorique (H₃PO₄) ou le chlorure de zinc (ZnCl₂) avant d'être chauffée à des températures plus modérées (400-600°C).
- ✓ Cette activation permet de générer une structure poreuse tout en limitant la perte de masse.
- ✓ Elle est généralement utilisée pour produire des charbons actifs ayant des micropores adaptés à l'adsorption de petites molécules.

Ces deux techniques influencent la texture du charbon actif et déterminent son application dans le traitement des eaux, la purification des gaz ou l'industrie pharmaceutique.

D. Refroidissement et lavage : Le charbon activé est refroidi et lavé pour éliminer les résidus chimiques (Reza et al., 2020).

1. Refroidissement :

- ✓ Après l'activation (physique ou chimique), le charbon actif est encore à haute température.
- ✓ Il est refroidi progressivement, souvent avec un courant d'air ou de gaz inerte, afin d'éviter des réactions indésirables ou une détérioration de la structure poreuse.

2. Lavage :

- ✓ Si l'activation chimique a été utilisée, des résidus d'agents chimiques (ex. acide phosphorique ou chlorure de zinc) restent dans le charbon.
- ✓ Le lavage, généralement à l'eau déminéralisée ou avec des solutions neutres, permet d'éliminer ces impuretés.
- ✓ Cette étape est cruciale pour obtenir un charbon actif de haute pureté, notamment pour les applications alimentaires, médicales et environnementales.

Une fois ces étapes terminées, le charbon actif est prêt à être broyé et classifié selon les besoins des différentes applications.

E. Broyage et classification : Le charbon actif est ensuite broyé et tamisé selon les besoins des applications. C'est dernier sont les étapes finales de la préparation du charbon actif.

1. Broyage :

- ✓ Le charbon activé est broyé pour obtenir la granulométrie souhaitée.
- ✓ Cette étape est essentielle pour adapter le charbon aux différentes applications (poudre, granulés, extrudés, etc.).

2. Classification :

- ✓ Le charbon broyé est tamisé et classé en fonction de la taille des particules.
- ✓ On distingue ainsi le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG).

Cette étape permet d'obtenir un charbon actif optimisé pour ses applications spécifiques, qu'il s'agisse de filtration d'eau, d'adsorption de polluants gazeux ou d'autres usages industriels.

I.4.6 Revue bibliographique sur l'adsorption du glyphosate

Le glyphosate, principal composant de nombreux herbicides, est une molécule hydrophile et peu volatile, ce qui rend son élimination complexe. Son adsorption dépend fortement du type d'adsorbant utilisé.

I.4.6.1 Adsorption du glyphosate sur différents matériaux

1. Charbon actif : Plusieurs études ont montré que le charbon actif présente une efficacité notable pour l'élimination du glyphosate en raison de sa grande surface spécifique et de sa porosité adaptée à l'adsorption de molécules organiques (Tongur & Ayranci, 2023).

2. Matériaux biosourcés : Des biomasses telles que *Tamarix gallica* ont été étudiées pour leur capacité d'adsorption du glyphosate. Les résultats indiquent que ces adsorbants naturels modifiés chimiquement ou thermiquement peuvent offrir une alternative écologique et économique (Benaoune et al., 2025).

3. Argiles et oxydes métalliques : Certaines argiles naturelles et oxydes métalliques ont montré une bonne affinité pour l'adsorption du glyphosate grâce à des interactions électrostatiques et à des échanges d'ions (Ololade et al., 2014).

I.4.6.2 Facteurs influençant l'adsorption du glyphosate

- ✓ **pH** : L'adsorption est généralement plus élevée à des pH acides en raison de la présence de charges positives sur l'adsorbant.
- ✓ **Température** : Une augmentation de la température peut modifier la capacité d'adsorption selon les propriétés thermodynamiques du système.
- ✓ **Présence d'autres ions** : Certains ions (Ca^{2+} , Mg^{2+}) peuvent influencer la rétention du glyphosate en modifiant les interactions entre les molécules adsorbées et l'adsorbant.

I.4.7 Conclusion

Le charbon actif est un matériau largement utilisé pour l'adsorption de nombreux polluants, y compris le glyphosate. Sa structure poreuse et sa grande surface spécifique lui confèrent une forte capacité d'adsorption. Les formes en poudre et en grains sont les plus courantes et sont sélectionnées en fonction des besoins du traitement. L'adsorption du

glyphosate dépend de nombreux facteurs environnementaux et du type d'adsorbant utilisé. Des alternatives biosourcées, comme *Tamarix gallica*, montrent des perspectives prometteuses pour une adsorption efficace et durable du glyphosate.

I.5 Thermodynamique d'adsorption

L'analyse de la thermodynamique de l'adsorption est importante pour saisir comment les solutés interagissent avec les adsorbants. Ce processus est crucial dans plusieurs domaines comme la chimie environnementale, l'ingénierie chimique et la technologie des matériaux. L'étude des propriétés thermodynamiques permet de modéliser les performances des systèmes d'adsorption, tout en montrant leur potentiel dans le traitement des eaux (Doke & Khan, 2013).

La thermodynamique d'adsorption étudie les échanges énergétiques et les paramètres thermodynamiques associés à l'interaction entre un adsorbat et un adsorbant. Ces paramètres (enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), enthalpie (ΔH°), et entropie (ΔS°)) permettent de déterminer la spontanéité, l'exothermicité, et les désordres moléculaires lors du processus (Ebelegi et al., 2020).

I.5.1 Paramètres Thermodynamiques

1. Enthalpie libre de Gibbs (ΔG°) :

Indique la spontanéité du processus :

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

Où

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

- ✓ $\Delta G^\circ < 0$: Processus spontané.
- ✓ $\Delta G^\circ > 0$: Non spontané.

2. Enthalpie (ΔH°) :

Mesure l'énergie échangée (exothermique si $\Delta H^\circ < 0$; endothermique si $\Delta H^\circ > 0$).

Calculée via l'équation de van't Hoff :

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

La pente du tracé de $\ln K$ vs. $1/T$ donne ΔH° , et l'ordonnée à l'origine donne ΔS° .

3. Entropie (ΔS°) :

Décrit le désordre moléculaire induit par l'adsorption.

Une valeur positive ($\Delta S^\circ > 0$) indique un gain de désordre (ex. libération de molécules d'eau adsorbées).

La relation entre ΔG , ΔH , et ΔS est :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

I.5.2 Conclusion

La thermodynamique d'adsorption fournit des insights critiques pour optimiser les matériaux et les conditions opératoires (pH, température). Les paramètres ΔG° , ΔH° , et ΔS° aident à identifier les mécanismes dominants (physisorption vs. chimisorption) et à évaluer la faisabilité industrielle. Les études récentes sur les nanomatériaux (graphène, MOFs) et les biosorbants (biomasse, déchets agricoles) soulignent l'importance de ces analyses pour des applications durables en dépollution.

I.7 Références

- Abiodun, O. I., Jantan, A., Omolara, A. E., Dada, K. V., Mohamed, N. A., & Arshad, H. (2018). State-of-the-art in artificial neural network applications: A survey. *Heliyon*, 4(11).
- Acevedo, B., & Barriocanal, C. (2015). Texture and surface chemistry of activated carbons obtained from tyre wastes. *Fuel Processing Technology*, 134, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.009>
- Adnan, M., Xiao, B., Ubaid, M., Xiao, P., Zhao, P., Wang, H., & Bibi, S. (2024). Ecotoxicology and Environmental Safety Heavy metals pollution from smelting activities : A threat to soil and groundwater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 274(December 2023), 116189. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116189>
- Agasti, N., Gautam, V., Priyanka, Manju, Pandey, N., Genwa, M., Meena, P. L., Tandon, S., & Samantaray, R. (2022). Carbon nanotube based magnetic composites for decontamination of organic chemical pollutants in water: A review. *Applied Surface Science Advances*, 10(June), 100270. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100270>
- Akhtar, F., Andersson, L., Ogunwumi, S., Hedin, N., & Bergström, L. (2014). Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(7), 1643–1666. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.008>
- Akinnawo, S. O. (2025). Adsorptive removal of pesticides from wastewater using conventional and framework materials. *Desalination and Water Treatment*, 321(October 2024), 100905. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100905>
- Al Malki, M., Yaser, A. Z., Hamzah, M. A. A. M., Zaini, M. A. A., Latif, N. A., Hasmoni, S. H., & Zakaria, Z. A. (2023). Date Palm Biochar and Date Palm Activated Carbon as Green Adsorbent—Synthesis and Application. *Current Pollution Reports*, 9(3), 374–390. <https://doi.org/10.1007/s40726-023-00275-6>
- Aloysius, N., & Geetha, M. (2017). A review on deep convolutional neural networks. 2017 *International Conference on Communication and Signal Processing (ICCSP)*, 588–592.
- Amrhar, O., El Gana, L., & Mobarak, M. (2021). Calculation of adsorption isotherms by statistical physics models: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(6), 4519–4547.

<https://doi.org/10.1007/s10311-021-01279-8>

- Anjali, G., Herath, D., Soon, L., & Jern, W. (2019). Chemosphere Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. *Chemosphere*, 227, 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.078>
- Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619–1640.
- Asadollahfardi, G. (2014). Artificial neural network. In *Water Quality Management: Assessment and Interpretation* (pp. 77–91). Springer.
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 7823–7833.
- Basem, A., Jasim, D. J., Majdi, H. S., Mohammed, R. M., Ahmed, M., Al-Rubaye, A. H., & Kianfar, E. (2024). Adsorption of heavy metals from wastewater by chitosan: A review. *Results in Engineering*, 23(April), 102404. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102404>
- Benaoune, S., Merzougui, A., Remmani, R., Bouzidi, N., Ruiz-Canales, A., Akacha, I., & Djellouli, A. (2025). Dual-Activated Tamarix Gallica-Derived Carbons for Enhanced Glyphosate Adsorption: A Comparative Study of Phosphoric and Sulfuric Acid Activation. *Materials*, 18(3). <https://doi.org/10.3390/ma18030511>
- Bencherif, K., Trodi, F., Hamidi, M., Dalpè, Y., & Hadj-Sahraoui, A. L. (2020). Biological overview and adaptability strategies of Tamarix plants, T. articulata and T. gallica to abiotic Stress. *Plant Stress Biology: Strategies and Trends*, 401–433.
- Bencherif, K., Trodi, F., Hamidi, M., Dalpè, Y., & Hadj-Sahraoui, A. L. (2021). Biological Overview and Adaptability Strategies of Tamarix Plants, T. articulata. *Plant Stress Biology: Strategies and Trends*, 401.
- Bielecki, A. (2019). *Models of neurons and perceptrons: selected problems and challenges*. Springer.
- Blachnio, M., Zienkiewicz-Strzalka, M., & Derylo-Marczewska, A. (2025). The influence of

- an accompanying substance on the adsorption of herbicides on activated carbon in a multi-component system. *Desalination and Water Treatment*, 321(October 2024), 101026. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101026>
- Blair, A., Ritz, B., Wesseling, C., & Freeman, L. B. (2015). Pesticides and human health. *Occupational and Environmental Medicine*, 72(2), 81–82. <https://doi.org/10.1136/oemed-2014-102454>
- Cabral, J. P. S. (2010). Water microbiology. Bacterial pathogens and water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(10), 3657–3703. <https://doi.org/10.3390/ijerph7103657>
- Caliman, F. A., Robu, B. M., Smaranda, C., Pavel, V. L., & Gavrilescu, M. (2011). Soil and groundwater cleanup: Benefits and limits of emerging technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 13(2), 241–268. <https://doi.org/10.1007/s10098-010-0319-z>
- Celard, P., Iglesias, E. L., Sorribes-Fdez, J. M., Romero, R., Vieira, A. S., & Borrajo, L. (2023). A survey on deep learning applied to medical images: from simple artificial neural networks to generative models. *Neural Computing and Applications*, 35(3), 2291–2323.
- Chen, M., Challita, U., Saad, W., Yin, C., & Debbah, M. (2019). Artificial neural networks-based machine learning for wireless networks: A tutorial. *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, 21(4), 3039–3071.
- Chen, T., Zhou, Z., Han, R., Meng, R., Wang, H., & Lu, W. (2015). Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 134, 286–293.
- Çolak, A. B. (2021). An experimental study on the comparative analysis of the effect of the number of data on the error rates of artificial neural networks. *International Journal of Energy Research*, 45(1), 478–500.
- Crespo, J., & Wichert, A. (2020). Reinforcement learning applied to games. *SN Applied Sciences*, 2(5), 824.
- D, R. D., Sivanesan, T., Muthukrishnan, R. M., Pourkodee, D., Yusuf, M., Ansari, P., M, A. K. S., & Ranjani, R. (2024). A novel photocatalytic activity of Bi₂S₃ nanoparticles for

- pharmaceutical and organic pollution removal in water remediation. *Chemical Physics Impact*, 8(April), 100605. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100605>
- da Costa, M. F. P., Araújo, R. dos S., Silva, A. R., Pereira, L., & Silva, G. M. M. (2025). Predictive artificial neural networks as applied tools in the remediation of dyes by adsorption—A review. *Applied Sciences*, 15(5), 2310.
- De Blasio, C., & De Blasio, C. (2019). Thermogravimetric analysis (TGA). *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*, 91–102.
- Degenhardt, D., Humphries, D., Cessna, A. J., Messing, P., Badiou, P. H., Raina, R., Farenhorst, A., & Pennock, D. J. (2012). Dissipation of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and sediment of two Canadian prairie wetlands. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47(7), 631–639.
- Doke, K. M., & Khan, E. M. (2013). Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 12(1), 25–44. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9273-z>
- Doyle, S., Garvey, M., & Fowley, C. (2023a). Removal of Glyphosate from water through adsorption onto Goethite Nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 20(January), 100839. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100839>
- Doyle, S., Garvey, M., & Fowley, C. (2023b). Removal of Glyphosate from water through adsorption onto Goethite Nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100839. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100839>
- Ebelegi, A. N., Ayawei, N., & Wankasi, D. (2020). Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(03), 166–182. <https://doi.org/10.4236/ojpc.2020.103010>
- Ediati, R., Putra Hidayat, A. R., Syukrie, T. D., Zulfa, L. L., Jannah, M., Harmami, H., Fansuri, H., & Ibnu Ali, B. T. (2025). Investigation the adsorption kinetic and isotherm studies of Remazol Red 5B dye on benzoic acid modified Al₂O₃/UiO-66 composite. *Arabian Journal of Chemistry*, 18(1), 106078. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.106078>
- Enderle, M. C., Grzybowski, P., Manica, M. A. P., Tochetto, G., Pasquali, G. D. L., Bassani,

- L., Kempka, A. P., Dervanoski, A., & da Luz, C. (2025). From waste to resource: Production and characterization of eggshell adsorbent for glyphosate removal by adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 72, 107464. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107464>
- Esmailian, A., Dionysiou, D. D., & Shea, K. E. O. (2022). Incorporating simultaneous effect of initial concentration and sorbent dose into removal prediction model using glyphosate experimental data and theoretical analysis. *Chemical Engineering Journal*, 445(January), 136667. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136667>
- Fanni, S. C., Febi, M., Aghakhanyan, G., & Neri, E. (2023). Natural language processing. In *Introduction to artificial intelligence* (pp. 87–99). Springer.
- Foulston, R., Gangopadhyay, S., Chiutu, C., Moriarty, P., & Jones, R. G. (2012). Mono- and multi-layer adsorption of an ionic liquid on Au(110). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(17), 6054–6066. <https://doi.org/10.1039/c2cp23901a>
- Georgin, J., Stracke Pflingsten Franco, D., Gindri Ramos, C., Nguyen Tran, H., Benettayeb, A., Imanova, G., & Ali, I. (2024). Recent advances in removing glyphosate herbicide and its aminomethylphosphonic acid metabolite in water. *Journal of Molecular Liquids*, 402(April), 124786. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124786>
- Guerrache, N., Akkouche, S., & Kadik, L. (2014). Evaluation of the biodiversity and stabilization of the soil after the fixating of the dunes by *Retama retam* Webb., *Tamarix gallica* L. and *Tamarix aphylla* (L.) Karst in the dunes cordon of El-Mesrane (W. Djelfa) in Algeria. *African Journal of Agricultural Research*, 9(19), 1467–1479.
- Guilhoto, L. F. (2018). An overview of artificial neural networks for mathematicians. *Univ. Chicago*.
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *RSC Advances*, 2(16), 6380–6388.
- Hagemann, N., Spokas, K., Schmidt, H. P., Kägi, R., Böhler, M. A., & Bucheli, T. D. (2018). Activated carbon, biochar and charcoal: Linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs. *Water (Switzerland)*, 10(2), 1–19. <https://doi.org/10.3390/w10020182>

- Haghjoo, S., Kavand, M., Lengauer, C. L., Kazemian, H., & Roushani, M. (2025). Enhanced herbicide removal using an innovative NaP1-Fe₃O₄-La(OH)₃ zeolite: Advances in water treatment and experimental modeling. *Microporous and Mesoporous Materials*, 386(October 2024), 113483. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113483>
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Herath, I., Kumarathilaka, P., Al-Wabel, M. I., Abduljabbar, A., Ahmad, M., Usman, A. R. A., & Vithanage, M. (2016). Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.017>
- Hu, Y. S., Zhao, Y. Q., & Sorohan, B. (2011). Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*, 271(1–3), 150–156.
- Ighalo, J. O., Ajala, O. J., Adeniyi, A. G., Babatunde, E. O., & Ajala, M. A. (2021). Ecotoxicology of glyphosate and recent advances in its mitigation by adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(3), 2655–2668. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11521-5>
- Ingrao, C., Strippoli, R., Lagioia, G., & Huisingsh, D. (2023). Heliyon Water scarcity in agriculture: An overview of causes, impacts and approaches for reducing the risks. *Heliyon*, 9(8), e18507. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18507>
- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966–2005.
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789–805.
- Javan, K., Darestani, M., Ibrar, I., & Pignatta, G. (2025). Interrelated issues within the Water-Energy-Food nexus with a focus on environmental pollution for sustainable development:

- A review. *Environmental Pollution*, 368(October 2024), 125706. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2025.125706>
- Jeppu, G. P., & Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129–130, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>
- Jiang, N., Erdős, M., Moulton, O. A., Shang, R., Vlucht, T. J. H., Heijman, S. G. J., & Rietveld, L. C. (2020). The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms: An experimental and Monte Carlo simulation study. *Chemical Engineering Journal*, 389(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123968>
- Kenmoe, S., Takuissu, G. R., & Ebogo-belobo, J. T. (2024). *A systematic review of influenza virus in water environments across human , poultry , and wild bird habitats*. 22(October 2023). <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2023.100210>
- Khan, S., Ajmal, S., Hussain, T., & Rahman, M. U. (2023). Clay-based materials for enhanced water treatment: adsorption mechanisms, challenges, and future directions. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s43994-023-00083-0>
- Khattari, Z., Langer, U., Aliaskarisohi, S., Ray, A., & Fischer, T. M. (2011). Effects of soluble surfactants on the Langmuir monolayers compressibility: A comparative study using interfacial isotherms and fluorescence microscopy. *Materials Science and Engineering C*, 31(8), 1711–1715. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.07.020>
- Kheddo, A., Rhyman, L., Elzagheid, M. I., Jeetah, P., & Ramasami, P. (2020). Adsorption of synthetic dyed wastewater using activated carbon from rice husk. *SN Applied Sciences*, 2(12), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03922-5>
- Kocsis, L., Herman, P., & Eke, A. (2006). The modified Beer–Lambert law revisited. *Physics in Medicine & Biology*, 51(5), N91.
- Kukreja, H., Bharath, N., Siddesh, C. S., & Kuldeep, S. (2016). An introduction to artificial neural network. *Int J Adv Res Innov Ideas Educ*, 1(5), 27–30.

- Leão, M. B., Bordin, J. R., & de Matos, C. F. (2023). Specific Surface Area Versus Adsorptive Capacity: an Application View of 3D Graphene-Based Materials for the Removal of Emerging Water Pollutants. In *Water, Air, and Soil Pollution* (Vol. 234, Issue 2). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06146-6>
- Lillicrap, T. P., Santoro, A., Marris, L., Akerman, C. J., & Hinton, G. (2020). Backpropagation and the brain. *Nature Reviews Neuroscience*, 21(6), 335–346.
- Lin, J.-W. (2017). Artificial neural network related to biological neuron network: a review. *Advanced Studies in Medical Sciences*, 5(1), 55–62.
- Liu, D., & Zhou, S. (2022). Application of chemical coagulation to phosphorus removal from glyphosate wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(4), 2345–2352.
- Liu, G., Li, Y., Hou, J., Wang, Y., & Lin, D. (2025). A review on the industrial waste based adsorbents for the removal of pollutants from water: Modification methods and adsorption study. *Resources, Environment and Sustainability*, 19(December 2024). <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2024.100183>
- Liu, X., Sathishkumar, K., Zhang, H., Saxena, K. K., Zhang, F., Naraginti, S., Anbarasu, K., & Rajendiran, R. (2024). Journal of Hazardous Materials Advances Frontiers in environmental cleanup : Recent advances in remediation of emerging pollutants from soil and water. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 16(June), 100461. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100461>
- Liu, Y. (2006). Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274(1–3), 34–36. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.08.029>
- Liu, Z., Peng, K., Han, L., & Guan, S. (2023). Modeling and control of robotic manipulators based on artificial neural networks: a review. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Mechanical Engineering*, 47(4), 1307–1347.
- Lozano, V. L., & Pizarro, H. N. (2024). Glyphosate lessons: is biodegradation of pesticides a harmless process for biodiversity? *Environmental Sciences Europe*, 36(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-024-00884-y>

- Mahnashi, M. H., Abu-Alrub, S. S., Amer, M. W., & Alqarni, A. O. (2021). Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of E120 dye using activated carbon. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 30(3), 585–592. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v20i3.21>
- Malla, M. A., Dubey, A., Kumar, A., Yadav, S., & Kumari, S. (2023). Modeling and optimization of chlorpyrifos and glyphosate biodegradation using RSM and ANN: Elucidating their degradation pathways by GC-MS based metabolomics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 252, 114628.
- Mamman, S., Abdullahi, S. S. ad, Birniwa, A. H., Opaluwa, O. D., Mohammad, R. E. A., Okiemute, O., Suleiman, S. B., & Jagaba, A. H. (2024). Influence of adsorption parameters on phenolic compounds removal from aqueous solutions: A mini review. *Desalination and Water Treatment*, 320(April), 100631. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100631>
- Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). *Activated carbon*. Elsevier.
- Martinello, B., Christian, L., Pereira, A., Dison, S., Franco, P., Silva, L. F. O., & Dotto, G. L. (2022). *New insights into glyphosate adsorption on modified carbon nanotubes via green synthesis: Statistical physical modeling and steric and energetic interpretations*. 431(September 2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134095>
- Mayakaduwa, S. S., Kumarathilaka, P., Herath, I., Ahmad, M., Al-Wabel, M., Ok, Y. S., Usman, A., Abduljabbar, A., & Vithanage, M. (2016). Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. *Chemosphere*, 144, 2516–2521. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.080>
- Meddour, R., Sahar, O., & Médail, F. (2021). Checklist of the native tree flora of Algeria. *Plant Ecology and Evolution*, 154(3), 405–418.
- Meng, Q., Wang, Y., Rong, M., Xing, H., Chi, R.-A., Chen, C., Liu, H., & Yang, L. (2025). Efficient adsorption and separation of glyphosate in aqueous solution by amino-functionalized Poly(glycidyl methacrylate). *Chemical Engineering Journal*, 505, 158804. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158804>
- Moghimi, M., Pournuroz, Z., Soleimani, K., Rasouli, R., & Ghaffarzadeh, M. (2024). Results in Engineering Soil , air , and water pollution from mining and industrial activities :

- Sources of pollution , environmental impacts , and prevention and control methods. *Results in Engineering*, 23(June), 102729. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102729>
- Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J., Umar, M., Abdulhamid, Z., & Muhammad, A. (2022). Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, 4(1), 20–26. <https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>
- Mussa, Z. H., Al-Ameer, L. R., Al-Qaim, F. F., Deyab, I. F., Kamyab, H., & Chelliapan, S. (2023). A comprehensive review on adsorption of methylene blue dye using leaf waste as a bio-sorbent: isotherm adsorption, kinetics, and thermodynamics studies. In *Environmental Monitoring and Assessment* (Vol. 195, Issue 8). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11432-1>
- Mutabaruka, M., & Rana, A. (2025). Next Sustainability Use of EDS / EDX to evaluate heavy metals pollution in water sources. *Next Sustainability*, 5(October 2024), 100082. <https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2024.100082>
- Nazari, M. T., Schnorr, C., Rigueto, C. V. T., Alessandretti, I., Melara, F., da Silva, N. F., Crestani, L., Ferrari, V., Vieillard, J., Dotto, G. L., Silva, L. F. O., & Piccin, J. S. (2022). A review of the main methods for composite adsorbents characterization. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(59), 88488–88506. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23883-z>
- Neme, I., Gonfa, G., & Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. *Heliyon*, 8(12).
- Nti, A., Evans, K., Farid, D., Mpatani, M., Albert, A., Runping, A., & Zhaohui, H. (2022). Pollutant decontamination by polyethyleneimine - engineered agricultural waste materials : a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(1), 705–729. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01328-2>
- Ololade, I. A., Oladoja, N. A., Oloye, F. F., Alomaja, F., Akerele, D. D., Iwaye, J., & Aikpokpodion, P. (2014). Sorption of Glyphosate on Soil Components: The Roles of Metal Oxides and Organic Materials. *Soil and Sediment Contamination*, 23(5), 571–585. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.846900>
- Oludoun, O. Y., Salawu, S. O., Adesanya, S. O., & Abiodun, O. E. (2024). *Heliyon*

- Mathematical analysis and control optimization of soluble and insoluble water pollutants dispersion. *Heliyon*, 10(22), e40457. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40457>
- Ozcan, D. O., Hendekci, M. C., & Ovez, B. (2024). Enhancing the adsorption capacity of organic and inorganic pollutants onto impregnated olive stone derived activated carbon. *Heliyon*, 10(12). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32792>
- Özsin, G., Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., & Pütün, A. E. (2019). Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 9(3), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0942-8>
- Pękala, P., Szymańska-Chargot, M., & Zdunek, A. (2023). Interactions between non-cellulosic plant cell wall polysaccharides and cellulose emerging from adsorption studies. *Cellulose*, 30(15), 9221–9239. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05442-y>
- Peng, M., Nguyen, A. V, Wang, J., & Miller, R. (2018). A critical review of the model fitting quality and parameter stability of equilibrium adsorption models. *Advances in Colloid and Interface Science*, 262, 50–68.
- Quadroni, S., Cesarini, G., De Santis, V., & Galafassi, S. (2024). Interconnected impacts of water resource management and climate change on microplastic pollution and riverine biocoenosis: A review by freshwater ecologists. *Journal of Environmental Management*, 372(July), 123363. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123363>
- Rahim, H. U., Allevato, E., & Stazi, S. R. (2024). Sulfur-functionalized biochar: Synthesis, characterization, and utilization for contaminated soil and water remediation-a review. *Journal of Environmental Management*, 370(October), 122670. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122670>
- Ramrakhiani, L., Ghosh, S., Majumdar, S., & Roy, S. N. (n.d.). *Biosorptive Removal of a Herbicide , Glyphosate Using Waste Activated Sludge of Tannery Industry*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-95786-5>
- Rana, A., Rawat, A. S., Bijalwan, A., & Bahuguna, H. (2018). Application of multi layer (perceptron) artificial neural network in the diagnosis system: a systematic review. *2018 International Conference on Research in Intelligent and Computing in Engineering*

(RICE), 1–6.

- Reynel-Ávila, H. E., Aguayo-Villarreal, I. A., Diaz-Muñoz, L. L., Moreno-Pérez, J., Sánchez-Ruiz, F. J., Rojas-Mayorga, C. K., Mendoza-Castillo, D. I., & Bonilla-Petriciolet, A. (2022). A review of the modeling of adsorption of organic and inorganic pollutants from water using artificial neural networks. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 9384871.
- Reza, M. S., Yun, C. S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M. S. A., Saidur, R., Taweekun, J., & Azad, A. K. (2020). Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27(1), 208–238. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>
- Rissouli, L., Chabbi, M., Berradi, M., Eddaoukhi, A., Chaer, I., Znagui, F., Yacoubi, A. El, Bachiri, A. El, Chafik, T., Zantar, S., & Benicha, M. (2025). Chitosan-Bentonite composite adsorption of herbicide glyphosate from water solution. *Environmental Monitoring and Assessment*, 197(3), 245. <https://doi.org/10.1007/s10661-025-13677-4>
- Robertson, L. J., Woolsey, I. D., & Jim, A. (2024). *Current Research in Parasitology & Vector-Borne Diseases Current and potential future impacts of food- and water-borne parasites in a changing world: A Norwegian perspective.* 5(March). <https://doi.org/10.1016/j.crpvbd.2024.100181>
- Safayenikoo, P., & Akturk, I. (2021). Weight update skipping: Reducing training time for artificial neural networks. *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems*, 11(4), 563–574.
- Salahshoori, I., Wang, Q., Nobre, M. A. L., Mohammadi, A. H., Dawi, E. A., & Khonakdar, H. A. (2024). Molecular simulation-based insights into dye pollutant adsorption: A perspective review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 333(June), 103281. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103281>
- Salman, J. M., Abid, F. M., & Muhammed, A. A. (2012). Batch study for pesticide glyphosate adsorption onto palm oil fronds activated carbon. *Asian Journal of Chemistry*, 24(12), 5646.
- Sen, K., & Kumar, N. (2021). Glyphosate adsorptive behaviour using magnetic activated carbon : kinetics , isotherms , and DFT study. *Biomass Conversion and Biorefinery*,

0123456789. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02193-3>

- Sen, K., Mondal, N. K., Chattoraj, S., & Datta, J. K. (2017). Statistical optimization study of adsorption parameters for the removal of glyphosate on forest soil using the response surface methodology. *Environmental Earth Sciences*, 76(1), 1–15. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6333-7>
- Sigua, G. C. (2009). Sustainable cow-calf operations and water quality. *Sustainable Agriculture*, 2, 833–856. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0394-0_36
- Singh, Y., Sharma, A., Singh, G. K., Singla, A., & Singh, N. K. (2018). Optimization of performance and emission parameters of direct injection diesel engine fuelled with pongamia methyl esters-response surface methodology approach. *Industrial Crops and Products*, 126, 218–226.
- Smith, V. H. (2003). Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems: A global problem. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(2), 126–139. <https://doi.org/10.1065/espr2002.12.142>
- Song, Q., Kong, F., Liu, B. F., Song, X., & Ren, H. Y. (2024). Biochar-based composites for removing chlorinated organic pollutants: Applications, mechanisms, and perspectives. *Environmental Science and Ecotechnology*, 21, 100420. <https://doi.org/10.1016/j.es.2024.100420>
- Sridhar, V. V., Turner, L. W., Reidenbach, L. S., Horzmann, K. A., & Freeman, J. L. (2025a). A review of the influence of pH on toxicity testing of acidic environmental chemical pollutants in aquatic systems using zebrafish (*Danio rerio*) and glyphosate toxicity as a case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 289(August 2024), 117506. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117506>
- Sridhar, V. V., Turner, L. W., Reidenbach, L. S., Horzmann, K. A., & Freeman, J. L. (2025b). A review of the influence of pH on toxicity testing of acidic environmental chemical pollutants in aquatic systems using zebrafish (*Danio rerio*) and glyphosate toxicity as a case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 289(December 2024), 117506. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117506>
- Sun, D., Hale, L., Kar, G., Soolanayakanahally, R., & Adl, S. (2018). Phosphorus recovery and

- reuse by pyrolysis: Applications for agriculture and environment. *Chemosphere*, 194, 682–691.
- Terras, M., Labani, A., Benabdeli, K., & Anteur, D. (2014). *Ecological role of Tamarix gallica Whal in an arid region (Algeria)*.
- Tian, Y., Chen, Q., Yan, C., Deng, H., & He, Y. (2020). Classification of Adsorption Isotherm Curves for Shale Based on Pore Structure. *Petrophysics - The SPWLA Journal*, 61(05), 417–433. <https://doi.org/10.30632/PJV61N5-2020a2>
- Tongur, T., & Ayranci, E. (2023). Investigation of the performance of activated carbon cloth to remove glyphosate, glufosinate, aminomethylphosphonic acid and bialaphos from aqueous solutions by adsorption/electrosorption. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(7). <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11395-3>
- Trivedi, Y., Sharma, M., Kumar, R., & Sharma, A. (2025). Biochar potential for pollutant removal during wastewater treatment : A comprehensive review of separation mechanisms , technological integration , and process analysis. *Desalination*, 600(August 2024), 118509. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118509>
- Ullah, M. H., & Jellur, M. (2025). Heliyon Adsorptive removal of toxic heavy metals from wastewater using water hyacinth and its biochar : A review. *Heliyon*, 10(17), e36869. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36869>
- Wang, K., Gou, C., Duan, Y., Lin, Y., Zheng, X., & Wang, F.-Y. (2017). Generative adversarial networks: introduction and outlook. *IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica*, 4(4), 588–598.
- Wang, P., Liu, X., Yu, B., Wu, X., Xu, J., Dong, F., & Zheng, Y. (2020). Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 702, 134767.
- Wang, R., Huang, X., Wang, Y., Chen, Y., Xu, X., Deng, S., Yin, Z., Dai, Y., & Yang, W. (2025). Adsorption of phosphate and glyphosate by MOFs modified Resin: The role of metal centers and organic linkers. *Chemical Engineering Journal*, 507, 160792. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160792>

- Wang, X., Wu, K., Mo, J., & Huang, W. (2024). Developmental toxicity of glyphosate, its formulations and AMPA in non-target organisms: Insights from zebrafish embryos and larvae. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 16(October), 100516. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100516>
- Wei, H., Qiu, H., Liu, J., Li, W., Zhao, C., & Xu, H. (2025a). Ecotoxicology and Environmental Safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 289(December 2024), 117499. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117499>
- Wei, H., Qiu, H., Liu, J., Li, W., Zhao, C., & Xu, H. (2025b). Evaluation and source identification of water pollution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 289(December 2024), 117499. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117499>
- Wu, Y., & Feng, J. (2018). Development and application of artificial neural network. *Wireless Personal Communications*, 102, 1645–1656.
- Xie, Y., Wang, H., Chen, Y., Guo, Y., Wang, C., Cui, H., & Xue, J. (2023). Science of the Total Environment Water retention and hydraulic properties of a natural soil subjected to microplastic contaminations and leachate exposures. *Science of the Total Environment*, 901(July), 166502. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166502>
- Yin, B., Corradi, F., & Bohté, S. M. (2023). Accurate online training of dynamical spiking neural networks through forward propagation through time. *Nature Machine Intelligence*, 5(5), 518–527.
- Zakaria, M., Mabrouka, A. S., & Sarhan, S. (2014). Artificial neural network: a brief overview. *Neural Networks*, 1, 2.
- Zeebaree, A. Y. S., Sharaf, S. Y., Sultan, S. J., Rashid, R. F., Haji, O. I., Ismael Barani, S. S., Rumih, Z. K., Othman, I. I., Mohammad, K. S., Albastky, N. M. S., & Abdallah, M. A. (2025). Sustainable strategy and rapid naked eye performance of novel Cu@SG nanosensor for detection of glyphosate in aquatic models. *Desalination and Water Treatment*, 321(June 2024), 100903. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100903>
- Zhang, J., Li, C., Yin, Y., Zhang, J., & Grzegorzec, M. (2023). Applications of artificial neural networks in microorganism image analysis: a comprehensive review from conventional multilayer perceptron to popular convolutional neural network and potential visual

transformer. *Artificial Intelligence Review*, 56(2), 1013–1070.

Zhang, P., He, M., Teng, W., Li, F., Qiu, X., Li, K., & Wang, H. (2024). Ordered mesoporous materials for water pollution treatment: Adsorption and catalysis. *Green Energy and Environment*, 9(8), 1239–1256. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2023.11.001>

Zhang, W., Chen, R., Li, J., Huang, T., Wu, B., Ma, J., Wen, Q., Tan, J., & Huang, W. (2023). Synthesis optimization and adsorption modeling of biochar for pollutant removal via machine learning. *Biochar*, 5(1). <https://doi.org/10.1007/s42773-023-00225-x>

Zhang, Z., & Zhang, Z. (2018). Artificial neural network. *Multivariate Time Series Analysis in Climate and Environmental Research*, 1–35.

Zheng, W., Zhang, S., & Deng, J. (2024). Analysis of the adsorption mechanism of phosphoric acid-modified bamboo charcoal for chlorogenic acid based on density functional theory. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 11(1), 1–13. <https://doi.org/10.1186/s40538-024-00538-4>

Zhou, L., Yu, Q., Cui, Y., Xie, F., Li, W., Li, Y., & Chen, M. (2017). Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. *Ecological Engineering*, 102, 443–450.

Zhou, W., Li, M., & Achal, V. (2025). A comprehensive review on environmental and human health impacts of chemical pesticide usage. *Emerging Contaminants*, 11(1), 100410. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2024.100410>

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes expérimentales

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

II.1 Introduction

Dans cette étude, l'accent est mis sur la caractérisation du matériau étudié, *Tamarix gallica*, un adsorbant naturel présent dans les régions arides et semi-arides d'Algérie (Bencherif et al., 2020). Les méthodologies employées visent à analyser son efficacité dans la rétention de polluants tels que le glyphosate présents dans les eaux contaminées. Plus précisément, ce travail cherche à :

- Optimiser les conditions expérimentales (pH, température, temps de contact, température et concentration initiale) pour améliorer l'efficacité d'adsorption.
- Caractériser les propriétés physico-chimiques du matériau (surface spécifique, structure poreuse, composition chimique) afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction avec le polluant.
- Étudier la cinétique et la thermodynamique du processus d'adsorption, en appliquant des modèles mathématiques pour interpréter les résultats obtenus.
- Comparer les performances de *Tamarix gallica* avec d'autres adsorbants traditionnels, notamment le charbon actif, afin d'évaluer son potentiel en tant que solution alternative plus durable.

Ce chapitre détaille également la préparation des échantillons, les paramètres expérimentaux et les techniques analytiques utilisées, notamment la spectrophotométrie UV-visible et la modélisation des isothermes d'adsorption. En exposant chaque étape méthodologique, il vise à assurer la rigueur scientifique et à souligner l'impact des choix expérimentaux sur l'interprétation des résultats. Enfin, cette section constitue une base solide pour valider les conclusions développées dans les chapitres suivants, en garantissant la fiabilité et la cohérence des données collectées.

II.2 Description des Matériaux

II.2.1 Adsorbants utilisés

Tamarix gallica L. (figure II.1), communément appelée tamaris, prospère dans divers habitats à travers l'Algérie, souvent présente le long des berges des rivières et dans les zones côtières, où elle joue un rôle essentiel dans la stabilisation du sol et la fourniture d'habitat pour la faune locale (Terras et al., 2014). Son adaptabilité aux conditions arides en fait une espèce

importante pour les projets de restauration écologique, car elle aide à lutter contre l'érosion des sols et soutient la biodiversité dans ces écosystèmes fragiles. En plus de ses avantages écologiques, *Tamarix gallica* est également apprécié pour ses qualités ornementales, souvent utilisée en aménagement paysager en raison de son feuillage attrayant et de sa capacité à résister aux conditions de sécheresse (Guerrache et al., 2014).

Les délicates fleurs roses de l'arbre fleurissent au printemps, ajoutant une valeur esthétique aux paysages en attirant des pollinisateurs tels que les abeilles et les papillons. Dans les environnements urbains, sa résilience et ses faibles besoins d'entretien en font un choix populaire pour les parcs et jardins, contribuant à des espaces verts. Cette adaptabilité fait de *Tamarix gallica* non seulement un choix pratique pour embellir les environnements urbains, mais joue également un rôle crucial dans la création d'habitats qui soutiennent la faune locale et favorisent l'équilibre écologique (Meddour et al., 2021).

Le vaste système racinaire de l'arbre aide à prévenir l'érosion des sols, augmentant sa valeur dans les paysages naturels et urbains. En plus de ses bénéfices environnementaux, *Tamarix gallica* offre également un attrait visuel unique tout au long des saisons, avec son feuillage léger qui apporte texture et intérêt même après la disparition des fleurs. Les délicates fleurs roses qui apparaissent au printemps ajoutent une magnifique touche de couleur, attirant les pollinisateurs et créant une atmosphère vibrante dans n'importe quel paysage (Bencherif et al., 2021).

L'adaptabilité de *Tamarix gallica* à divers types de sols et sa résilience face aux conditions de sécheresse en font un candidat idéal pour les pratiques d'aménagement paysager durable, garantissant que les espaces urbains restent luxuriants, même dans des climats difficiles.

L'utilisation de *Tamarix gallica* comme adsorbant est intéressante dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels. En raison de sa disponibilité locale, son faible coût, et ses propriétés physico-chimiques intéressantes, cette biomasse végétale peut être valorisée comme adsorbant naturel pour éliminer divers polluants des eaux contaminées (Bencherif et al., 2021).



Figure II.1 : *Tamarix gallica* L., (localisation à Djemourah)

II.2.2 Préparation des charbons

II.2.2.1 Préparation de la Matière Première

La première étape dans la préparation du charbon actif consiste à préparer correctement la biomasse de *Tamarix gallica*. Cette étape est cruciale car la qualité du matériau de départ influence directement les propriétés du charbon actif final, notamment sa porosité, sa surface spécifique et sa capacité d'adsorption.

II.2.2.2 Adsorbant

Le *Tamarix gallica* est une espèce végétale abondante dans les régions arides et semi-arides, ce qui en fait une ressource naturelle renouvelable et facilement accessible. Pour garantir une production efficace de charbon actif, il est important de récolter la biomasse à une période où la plante est en pleine croissance pour assurer une teneur en matière organique optimale en saison sèche (été ou automne), lorsque la teneur en humidité est naturellement faible (15–25%). Les feuilles collectés du Oued Abdi de Djemourah-Biskra (figure II.2) a permis de produire quatre adsorbants (un biochar et trois charbons actifs par l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique) dont le but est de traiter des eaux polluées par des produits phytosanitaire. L'efficacité des matériaux préparés a été mise en évidence sur des solutions synthétiques.

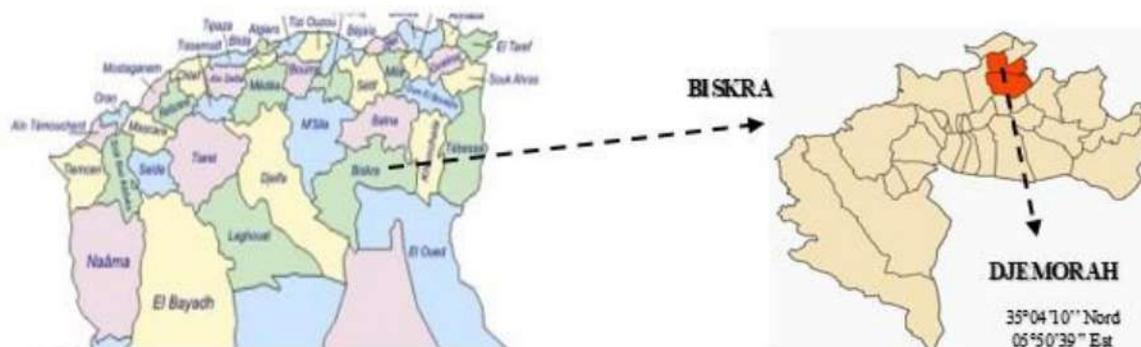


Figure II.2 : carte de localisation de la zone d'étude

✓ Nettoyage et lavage

Une fois récoltée, la biomasse est soigneusement lavée à l'eau distillée ou déminéralisée pour éliminer les impuretés, la poussière, les particules minérales et les contaminants potentiels, cette étape est essentielle pour éviter la présence de résidus indésirables pouvant affecter la structure poreuse du charbon actif ou interférer avec les processus de carbonisation et d'activation. Un trempage de quelques heures peut être effectué pour s'assurer que toutes les impuretés solubles sont éliminées.

✓ Séchage

Après lavage, les feuilles de *Tamarix gallica* est étalé sur une surface propre et sèche, à l'air libre, sous un abri pour éviter la contamination par la poussière pendant cinq jours (Ce séchage passif prévient les fissurations et préserve la structure fibreuse de la biomasse). Pour éliminer l'humidité résiduelle, un séchage en étuve est réalisé à 105°C pendant 24 heures. Ce processus garantit que la matière est bien déshydratée avant la carbonisation, ce qui optimise le rendement et la formation de micropores.

✓ Broyage et Tamisage

Une fois sec, le matériau est broyé par un broyeur pour obtenir des fragments de taille homogène, facilitant ainsi la carbonisation et l'activation ultérieure. Les particules sont ensuite tamisées pour obtenir des granulométries adaptées, généralement entre 0,08 et 0,25 mm, selon l'application souhaitée. Les fractions trop fines sont écartées pour éviter une perte de matériau lors des étapes suivantes. Après cette phase de préparation, la biomasse est prête pour la carbonisation, qui constitue l'étape suivante de la transformation en charbon actif.

✓ Carbonisation du *Tamarix gallica*

La carbonisation est une étape essentielle dans la production de charbon actif. Elle consiste à chauffer la biomasse en l'absence d'oxygène pour éliminer les composants volatils et obtenir un matériau carboné. Ce processus influence la structure du charbon, sa porosité et sa surface spécifique, des paramètres clés pour l'adsorption.

✓ Principe de la Carbonisation

La biomasse de *Tamarix gallica* est soumise à une pyrolyse contrôlée, un processus thermochimique qui transforme la matière organique en carbone tout en libérant des gaz volatils et des sous-produits liquides (goudrons, acides organiques, etc.). L'objectif principal de la carbonisation est d'éliminer l'humidité et les composants volatils (cellulose, hémicellulose, lignine), de structurer un réseau poreux propice à l'adsorption et de créer un matériau riche en carbone avant l'activation.

✓ Conditions Expérimentales de la Carbonisation

La carbonisation est réalisée dans un four à moufle à des conditions spécifiques pour garantir un matériau carboné de haute qualité. La température de carbonisation est de 550°C, un taux de montée en température de 10°C/min est appliqué afin d'assurer une pyrolyse homogène et d'éviter la formation de gradients thermiques susceptibles de perturber la structure du matériau. Une fois la température cible atteinte, le matériau est maintenu à cette température pendant une durée de 3 heures (Ioannidou & Zabaniotou, 2007).

La décomposition thermique, ou pyrolyse, des composants de *Tamarix gallica* est un processus complexe qui se déroule en plusieurs phases distinctes, chacune contribuant à la transformation de la biomasse en un matériau carboné riche en pores, idéal pour la production de charbon actif, phase de déshydratation (< 150°C) (Antal & Grønli, 2003). Au début du processus, l'eau libre et une partie de l'eau liée par liaisons hydrogène sont éliminées, cette étape est essentielle pour préparer la biomasse à la décomposition thermique en réduisant son contenu en humidité. Décomposition de la Cellulose et de l'Hémicellulose (200-350°C), les principaux constituants de la paroi cellulaire végétale, se décomposent thermiquement, cette décomposition libère des gaz légers tels que le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH₄), ainsi que des goudrons. Parallèlement, les premiers précurseurs carbonés commencent à se former. Ensuite la transformation de la Lignine, un polymère phénolique plus stable thermiquement, se dégrade plus lentement à température (>

400°C) et formation du squelette carboné, les premiers micropores commencent à apparaître à cette étape, et le réseau poreux commence à se consolider. A 550°C le matériau devient plus riche en carbone, atteignant généralement plus de 80% de carbone pur. Enfin les micropores et mésopores se forment, augmentant considérablement la surface spécifique du charbon. La décomposition thermique de *Tamarix gallica* est un processus complexe et contrôlé qui permet de transformer une biomasse en charbon actif de haute qualité. Chaque étape, de la déshydratation initiale à la stabilisation de la structure carbonée, joue un rôle crucial dans le développement des propriétés d'adsorption du matériau final. Le charbon actif ainsi produit utilisé efficacement pour l'élimination des polluants, contribuant ainsi à la protection de l'environnement (Jain et al., 2016).

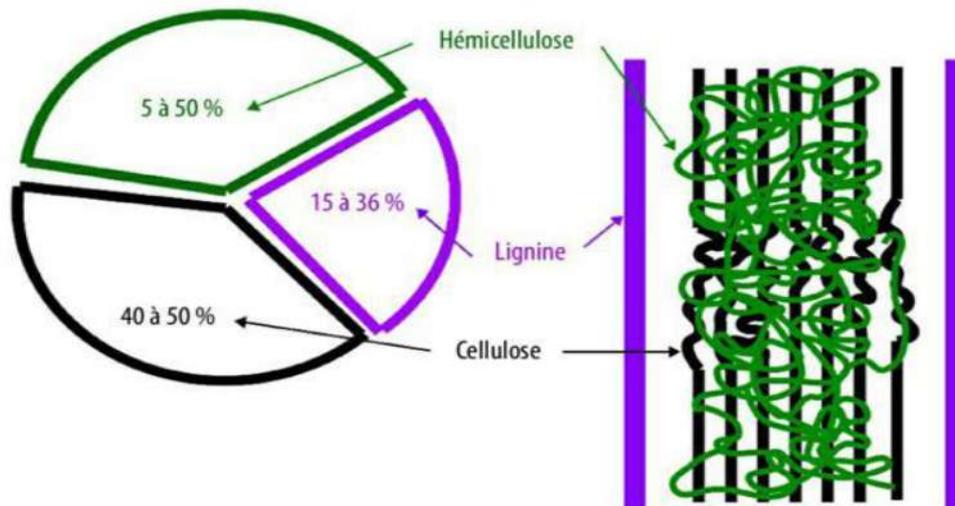


Figure II.3 : Représentation et proportion des trois composants d'un végétal : cellulose, hémicellulose et lignine (Kumar *et al.*, 2009).

II.2.2.3 Processus de préparation du Charbon Actif

Le processus de fabrication du charbon activé repose sur plusieurs étapes clés soigneusement contrôlées, visant à optimiser ses propriétés adsorbantes. Voici une description détaillée des différentes étapes du procédé :

✓ **Imprégnation**

Cette première étape consiste à mélanger biomasse avec un activateur chimique de l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide sulfurique (H_2SO_4), et l'acide nitrique (HNO_3). L'imprégnation est réalisée à un ratio spécifique en masse, 1:3 (charbon : agent chimique) pendant une durée de 24h avec une agitation de 300 tr/min (Neme et al., 2022). L'objectif de cette imprégnation est de modifier la structure interne de la biomasse en augmentant la surface spécifique et en créant des pores actifs. Ce processus favorise par la suite une meilleure adsorption du glyphosate.

✓ **Séchage**

Une fois l'imprégnation réalisée, l'échantillon imprégné est soumis à un séchage à une température d'environ $110^{\circ}C$ pendant 24h à une étuve. Cette étape permet d'éliminer l'excès d'humidité présent dans le matériau, ce qui est crucial pour garantir une activation efficace lors des étapes ultérieures.

✓ **Pyrolyse Contrôlée**

L'étape de pyrolyse, consiste à chauffer progressivement l'échantillon à $550^{\circ}C$, est réalisée sur une durée de 3 heures afin de décomposer les matières organiques et de carboniser le matériau. Le chauffage contrôlé favorise la formation de pores et l'élimination des composés volatils. Cette étape est essentielle pour conférer au charbon ses propriétés de haute porosité et sa capacité d'adsorption.

✓ **Lavage et Neutralisation**

Après la pyrolyse, le charbon activé obtenu contient encore des résidus chimiques issus de l'agent d'activation utilisé lors de l'imprégnation. Ces résidus doivent être éliminés pour garantir la pureté du produit final. Le charbon est rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée ou une solution acide diluée de HCl afin de neutraliser les éventuels restes d'activateurs chimiques. Le lavage est suivi d'un rinçage abondant à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du charbon activé soit neutre. À la fin de ce processus, on obtient un charbon activé de haute qualité, caractérisé par une grande surface spécifique et une porosité développée.

II.3 Caractérisation des matériaux retenus

La caractérisation des adsorbants est une étape cruciale pour comprendre leurs propriétés physiques, chimiques et structurales, et pour évaluer leur efficacité dans l'adsorption de polluants. Voici les principales techniques et paramètres utilisés pour caractériser les adsorbants :

II.3.1 Analyse de la Surface Spécifique

L'efficacité d'un adsorbant repose principalement sur sa surface spécifique et sa porosité, deux paramètres essentiels qui déterminent sa capacité à capturer et retenir les molécules cibles. Ces caractéristiques influencent directement les performances d'un adsorbant dans l'adsorption des contaminants. Pour analyser ces paramètres, plusieurs techniques sont utilisées, notamment la méthode d'adsorption/désorption d'azote. Une description détaillée de cette méthode et des informations qu'elles permettent d'obtenir :

✓ Adsorption/Désorption de N₂ (Méthode BET)

La méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est la technique la plus couramment utilisée pour déterminer la surface spécifique totale d'un adsorbant. Elle repose sur l'adsorption d'azote (N₂) à basse température, généralement à -196°C, correspondant à la température de l'azote liquide. En mesurant la quantité d'azote adsorbée, cette méthode permet de caractériser les propriétés de la surface de l'adsorbant.

- Surface spécifique (m²/g) : La surface spécifique est définie comme la surface totale accessible par gramme d'adsorbant. Plus cette valeur est élevée, plus l'adsorbant est performant pour capturer des molécules. Elle est particulièrement importante pour les applications nécessitant une adsorption rapide et efficace.

- Volume poreux (cm³/g) : Cette mesure indique la capacité des pores présents dans l'adsorbant à contenir des molécules. Un volume poreux élevé est souvent associé à une meilleure aptitude à adsorber des quantités significatives d'adsorbats.

- Distribution de la taille des pores : La taille des pores influence la capacité d'adsorption et la sélectivité de l'adsorbant. Les pores sont généralement classés en trois catégories :

- Micropores (< 2 nm) : Ces pores ultra-fins sont idéaux pour l'adsorption de petites molécules, comme les gaz.

- Mésopores (2-50 nm) : Ces pores intermédiaires sont adaptés pour des molécules de taille moyenne, souvent utilisées dans les applications de purification ou de séparation.
- Macropores (> 50 nm) : Ces grands pores facilitent le transport des molécules à l'intérieur du matériau, tout en permettant l'accès aux micropores et mésopores.

L'analyse BET fournit une compréhension détaillée de ces paramètres, permettant d'optimiser les adsorbants pour des objectifs spécifiques. Les résultats de la caractérisation de la méthode BET ont été obtenus en utilisant Micromeritics ASAP 2020 Plus Version 2.00 (figure II.4).

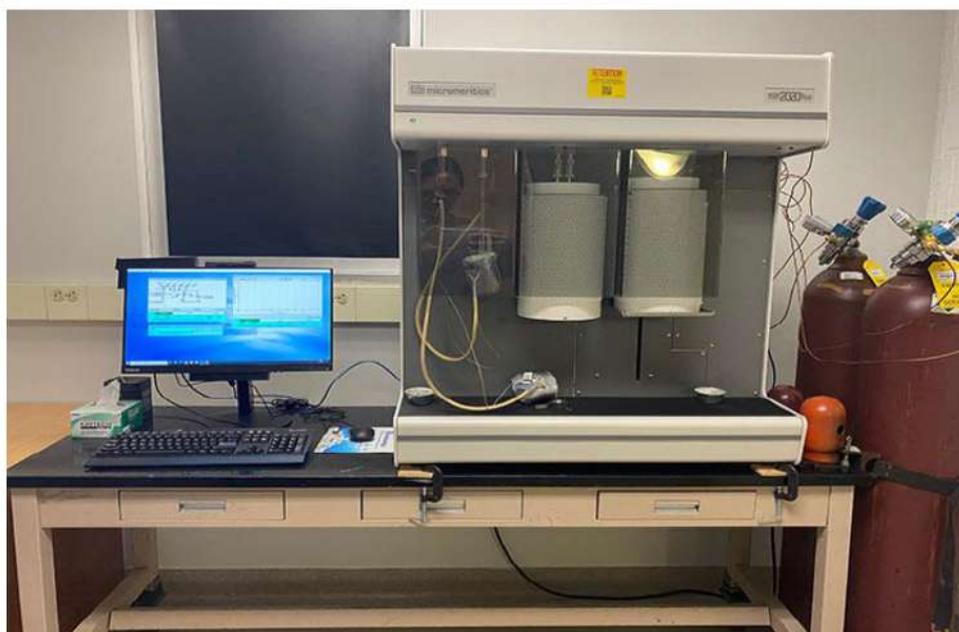


Figure II.4 : Micromeritics ASAP 2020 Plus Version 2.00

II.3.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique permettant d'étudier la structure cristalline des matériaux. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal, générant un motif de diffraction caractéristique. Cette méthode est couramment utilisée pour identifier les phases cristallines, déterminer les paramètres de réseau, et évaluer la taille des cristallites ou le degré d'ordre des matériaux. Cette technique repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal, selon la loi de Bragg, qui peut être exprimée par la relation :

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

Où :

- n est un entier correspondant à l'ordre de diffraction,
- λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés,
- d est la distance entre les plans cristallins,
- θ est l'angle de diffraction.

Lorsque les rayons X frappent un matériau cristallin, ils sont diffractés par les plans atomiques, produisant un motif spécifique appelé diagramme de diffraction. Ce diagramme est unique à chaque matériau et constitue une sorte "d'empreinte digitale" cristallographique qui permet l'identification et l'analyse du matériau (identification des phases cristallines, analyse de la taille des cristallites, détection des contraintes résiduelles et des défauts et étude des matériaux amorphes). La nature amorphe ou cristalline des adsorbants préparés a été analysée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance + (Figure II.3).



Figure II.5 : Diffractomètre Bruker D8 Advance +

II.3.3 Analyse Chimique des Adsorbants

L'analyse chimique des adsorbants est essentielle pour comprendre leur composition et leur comportement dans des processus d'adsorption. La composition chimique influence

directement les interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées, qu'elles soient de nature physique (adsorption physisorbée) ou chimique (adsorption chimisorption).

✓ **Analyse Élémentaire (CHNS)**

L'analyse élémentaire CHNS est une technique utilisée pour déterminer les quantités de carbone (C), hydrogène (H), azote (N) et soufre (S) présentes dans un matériau. Cette méthode consiste à brûler un échantillon dans un environnement contrôlé et à analyser les produits gazeux libérés.

• **Application aux matériaux carbonés**

Cette méthode est particulièrement utile pour les matériaux carbonés, comme le charbon activé, où la proportion de carbone est un indicateur clé de la qualité du matériau. Un taux élevé de carbone indique généralement une bonne capacité d'adsorption, tandis que les quantités d'hydrogène, d'azote et de soufre fournissent des informations complémentaires sur les impuretés ou les fonctionnalités spécifiques du matériau.

• **Signification des éléments :**

- ✓ Carbone (C) : Indicateur principal de la structure carbonée et de la capacité d'adsorption.
- ✓ Hydrogène (H) : Peut être lié à des groupes fonctionnels présents sur la surface.
- ✓ Azote (N) : Souvent lié à des groupes fonctionnels comme les amines, qui influencent les interactions chimiques avec des adsorbats spécifiques.
- ✓ Soufre (S) : Peut provenir d'impuretés ou être intentionnellement introduit pour des propriétés spécifiques.

Cette analyse fournit une base quantitative pour comprendre la composition chimique globale de l'adsorbant.

II.3.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode analytique puissante utilisée pour caractériser les propriétés chimiques des matériaux, en particulier les adsorbants. Elle joue un rôle central dans l'identification des groupes fonctionnels présents sur la surface de ces matériaux, ces derniers étant essentiels pour comprendre les mécanismes d'interaction chimique et physique entre l'adsorbant et les molécules adsorbées.

La FTIR repose sur l'interaction de la lumière infrarouge avec la matière. Lorsque la lumière infrarouge traverse ou est réfléchiée par un matériau, les liaisons chimiques présentes dans ce dernier absorbent certaines longueurs d'onde spécifiques. Ces absorptions correspondent aux vibrations moléculaires (étirements ou déformations) des liaisons chimiques. Chaque type de liaison chimique (par exemple, C=O, O-H, N-H, etc.) absorbe une longueur d'onde unique, créant un spectre infrarouge caractéristique. Ce spectre est représenté sous forme de transmittance (ou absorbance) en fonction du nombre d'ondes (cm^{-1}), une mesure inverse de la longueur d'onde. À l'aide de la transformée de Fourier, les données collectées sont converties en un spectre détaillé, permettant d'identifier les groupes fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant.

Les groupes fonctionnels détectés par FTIR influencent fortement les propriétés d'adsorption de l'adsorbant, notamment en déterminant son affinité pour des molécules spécifiques. Les groupes Hydroxyles (-OH). Les groupes carboxyles (-COOH). Les groupes Amines (-NH₂) et les Groupes aromatiques. La FTIR est utilisée pour évaluer les modifications chimiques apportées au charbon activé (par exemple, par imprégnation chimique ou activation thermique). Elle permet de déterminer si des groupes fonctionnels spécifiques ont été introduits ou modifiés pour améliorer les performances d'adsorption et pour analyser les modifications de la surface de l'adsorbant après adsorption, en identifiant les molécules adsorbées et leur mode d'interaction (chimique ou physique). Un spectromètre infrarouge AGILENT TECHNOLOGIES (Figure II.6) a été employé afin de caractériser la surface chimique des adsorbants élaborés. Les spectres FTIR ont été enregistrés dans la plage de nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .



Figure II.6 : Un spectromètre infrarouge AGILENT TECHNOLOGIES

II.3.5 Analyse Morphologique

L'observation directe de la morphologie et de la structure de l'adsorbant est importante pour évaluer son homogénéité et sa texture. Les outils couramment utilisés incluent :

✓ **Analyse Morphologique par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)**

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse puissante utilisée pour examiner la morphologie, la topographie et parfois la composition chimique des surfaces d'échantillons solides. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon, permettant d'obtenir des images détaillées à haute résolution, souvent à l'échelle micrométrique et nanométrique. Le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisé, généré par un canon à électrons (généralement une cathode thermionique ou une source à émission de champ). Ce faisceau est balayé (scanné) ligne par ligne sur la surface de l'échantillon. Lorsque les électrons interagissent avec l'échantillon, plusieurs signaux sont générés. Ces signaux sont détectés par des capteurs spécifiques et transformés en images ou spectres analysables. Le MEB permet de visualiser des détails tels que la porosité, la rugosité et la distribution des particules, tout en suivant les modifications induites par des traitements thermiques ou chimiques. Ces informations sont essentielles pour comprendre les mécanismes d'adsorption et optimiser les performances de l'adsorbant. Bien que la MEB fournisse des informations morphologiques détaillées, elle est couplée à la Spectroscopie à dispersion d'Énergie (EDS) pour obtenir des informations sur la composition élémentaire présents dans l'échantillon (C, O, Si, Ca, etc.) et leur distribution spatiale (figure II.7). La combinaison MEB-EDS permet de corréler les caractéristiques morphologiques avec la composition chimique.



Figure II.7 : La microscopie électronique à balayage

II.3.6 Analyse Thermique

Les propriétés thermiques des adsorbants sont essentielles pour évaluer leur stabilité à haute température et leur comportement en présence de gaz ou de liquides. L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique analytique utilisée pour étudier le comportement thermique d'un matériau en mesurant les variations de sa masse en fonction de la température ou du temps, sous une atmosphère contrôlée (inerte ou réactive). Cette méthode est particulièrement utile pour évaluer la stabilité thermique, la décomposition et la composition des matériaux. La TGA peut fournir des informations cruciales sur la dégradation thermique des composants organiques (cellulose, hémicellulose, lignine) et sur les résidus minéraux après pyrolyse. La TGA repose sur un échantillon est chauffé progressivement dans un four sous une atmosphère contrôlée (par exemple, azote (N₂) pour une atmosphère inerte ou air/oxygène pour une atmosphère oxydante). La masse de l'échantillon est mesurée en continu à l'aide d'une balance ultra-précise. Les variations de masse sont enregistrées en fonction de la température ou du temps, permettant d'identifier les phases de décomposition, d'évaporation ou d'oxydation. Les résultats sont généralement représentés sous forme d'un thermogramme, qui montre la variation de la masse relative (%) en fonction de la température (De Blasio & De Blasio, 2019).

II.3.7 Propriétés Acido-Basiques

Les propriétés acido-basiques de la surface de l'adsorbant influencent son interaction avec les molécules adsorbées :

✓ pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) :

Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) est une propriété fondamentale des surfaces solides, notamment des matériaux adsorbants. Il correspond au pH auquel la charge nette de la surface du matériau est nulle. Autrement dit, c'est le pH où la surface du matériau ne présente ni charge positive ni charge négative (neutralité électrique de surface). Ce paramètre est important pour prévoir le comportement de l'adsorbant dans différents milieux. La détermination du pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) repose sur la mesure du pH initial et du pH final d'une solution après interaction avec le solide. Préparer une série de solutions NaCl (0,01 M) avec des pH initiaux variés de 2 à 12 en ajustant le pH à l'aide d'un acide fort HCl et d'une base forte NaOH. Ajouter une masse fixe du matériau 10mg dans chaque solution 50 ml. Agiter les solutions à température ambiante pendant une durée suffisante pour atteindre l'équilibre 24 h. Après agitation, mesurer le pH final des solutions avec un pH-mètre calibré.

Tracer les données du pH final en fonction du pH initial. Il permet de comprendre et d'optimiser les mécanismes d'adsorption en fonction du pH de la solution (Bakatula et al., 2018).

II.4 Expériences d'Adsorption

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés physico-chimiques du produit étudié, le glyphosate, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisées pour son élimination à partir de solutions aqueuses.

II.4.1 Préparation des solutions pour les expériences

Les expériences d'adsorption en batch sont cruciales pour étudier la capacité d'adsorption d'un adsorbant et optimiser les conditions expérimentales. Ils consistent à mettre en contact un adsorbant (charbon non activé et charbon activé) avec une solution contenant un adsorbat (glyphosate), les principales propriétés physicochimiques de ce produit sont regroupées dans le (tableau II.1.1). Dans un premier temps, nous préparons une solution mère en suivant un protocole précis pour garantir des résultats fiables contenant le glyphosate à une concentration initiale connue 1g/l. Pour cela, nous dissolvons une quantité précise de glyphosate dans de l'eau distillée. Ensuite nous préparons des solutions filles, les concentrations du 10 mg/l à 50 mg/l pour la gamme d'étalonnage, nous diluons la solution mère avec de l'eau distillée (figure II.8). Nous manipulons toujours le glyphosate avec précaution, en portant des gants, des lunettes de protection et un masque si nécessaire, car il s'agit d'un herbicide potentiellement toxique.



Figure II.8 : Préparation des solutions filles

II.4.2 Présentation des tests adsorption

Les essais d'adsorption consistent à étudier la capacité d'adsorbant à fixer des molécules d'adsorbats à sa surface, dans un milieu liquide. Ces tests visent à caractériser les mécanismes d'interaction, la cinétique d'adsorption, la capacité maximale de rétention, ainsi que l'influence de paramètres expérimentaux le pH, la température, la concentration initiale et la dose.

Nous introduisons une masse d'adsorbant dans un volume de solution de glyphosate de 40 mL. Nous plaçons le mélange dans des flacons en verre appropriés, que nous agitions à une vitesse constante, 300 rpm, pour assurer un contact homogène entre l'adsorbant et la solution. Pendant toute la durée de l'agitation, nous maintenons la température constante, généralement à $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. La durée de contact varie de 30 minutes à 4 heures pour étudier la cinétique d'adsorption et atteindre l'équilibre. Une fois le temps de contact écoulé, nous séparons l'adsorbant de la solution par filtration sous vide à membrane. Nous veillons à utiliser des filtres de porosité fine $0,45 \mu\text{m}$, pour obtenir un filtrat clair et exempt de particules solides. Ce filtrat est ensuite analysé pour déterminer la concentration résiduelle de glyphosate (C_e) à l'aide de la technique spectrophotométrie UV-Vis. À partir des données obtenues, nous calculons la quantité de glyphosate adsorbée q_e (mg/g) en utilisant la formule suivante (Peng et al., 2018):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

Où

C_0 (mg/l) est la concentration initiale de glyphosate, C_e (mg/l) la concentration à l'équilibre, V (L) le volume de solution utilisé, et m (mg) la masse d'adsorbant.

De même, la capacité d'adsorption à un instant donné t , q_t (mg/g), a été calculée en utilisant la même équation :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (3)$$

Nous évaluons également l'efficacité d'élimination $R(\%)$ avec la formule :

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Pour optimiser les conditions d'adsorption, nous répétons les expériences en faisant varier plusieurs paramètres : la concentration initiale de glyphosate, la masse d'adsorbant, le pH, la température et le temps de contact. Chaque expérience est réalisée en triple pour garantir la

reproductibilité des résultats, le (tableau II.1) regroupe les caractéristiques physicochimiques du glyphosate.

Enfin, nous analysons les données obtenues en ajustant les résultats aux modèles d'adsorption classiques, les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R) pour décrire la capacité maximale d'adsorption, et les modèles cinétiques pseudo-premiers ordres et pseudo-second ordre pour comprendre la dynamique du processus.

Pour évaluer la précision des modèles d'adsorption, le coefficient de détermination (R^2) et le test du chi carré (χ^2) ont été utilisés (Peng et al., 2018):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{e,exp} - q_{e,mean})^2} \quad (5)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (6)$$

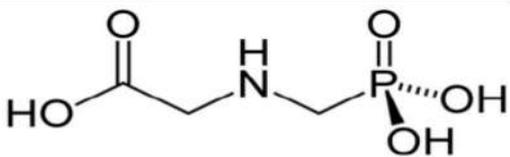
Où

$q_{e,exp}$ et $q_{e,cal}$ sont les capacités d'adsorption expérimentales et calculées, respectivement. Une valeur inférieure de χ^2 et une valeur de R^2 plus proche de 1 indiquent un meilleur ajustement du modèle aux données expérimentales.

Nous calculons également les paramètres thermodynamiques ΔG , ΔH et ΔS pour évaluer la spontanéité de l'adsorption.

Cette approche nous permet d'étudier en détail les performances de *Tamarix gallica* dans l'élimination du glyphosate, tout en identifiant les conditions optimales pour maximiser son efficacité. Les résultats obtenus fournissent des informations cruciales pour développer des solutions pratiques et durables pour le traitement des eaux contaminées.

Tableau II.1 Les caractéristiques physicochimiques du glyphosate

Caractéristiques	Valeur
Nom chimique	C ₃ H ₈ NPO ₅
Structure chimique	
Aspect physique	Cristaux solides blancs inodores
Masse molaire	169,07 g/mol
Densité	1,74 g/ml
Point de fusion	184,5°C
Acidité (pKa)	<p>pKa₁ = 2,6 : Correspond à la dissociation du groupe phosphonate (PO(OH)₂).</p> <p>pKa₂ = 5,6 : Correspond à la dissociation du groupe amine secondaire (NH).</p> <p>pKa₃ = 10,6 : Correspond à la dissociation du groupe carboxyle (COOH).</p>
Solubilité dans l'eau à 25°C	12 g/l
Solubilité dans les solvants organiques	Insoluble dans les plupart des solvants organiques

II.4.3 Dosage du glyphosate

Nous utilisons la spectrophotométrie UV-Visible pour quantifier la concentration de glyphosate dans des solutions aqueuses. Cette méthode repose sur la loi de Beer-Lambert (Kocsis et al., 2006), qui relie l'absorbance d'une solution à sa concentration. Pour commencer, nous préparons une série de solutions étalons contenant des concentrations connues du glyphosate. Ces solutions nous permettent de tracer une courbe d'étalonnage, essentielle pour déterminer les concentrations inconnues. Ensuite, nous mesurons l'absorbance de chaque solution étalon à une longueur d'onde spécifique (265 nm). Nous traçons ensuite la courbe d'étalonnage en représentant l'absorbance en fonction de la concentration, et nous ajustons une

droite de régression linéaire pour obtenir une équation reliant ces deux paramètres. Une fois la courbe établie, nous mesurons l'absorbance des échantillons inconnus à la même longueur d'onde. En utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, nous déduisons la concentration de glyphosate présente dans ces échantillons. Cette méthode présente plusieurs avantages, elle est simple à mettre en œuvre, rapide et précise. Ainsi, grâce à cette technique, nous pouvons suivre efficacement la diminution de la concentration du glyphosate après traitement avec le charbon active, tout en obtenant des résultats fiables et reproductibles.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés ainsi que les différentes méthodologies adoptées pour mener à bien nos expériences. Les techniques expérimentales et analytiques décrites permettent non seulement de garantir la fiabilité des résultats, mais également d'assurer une reproductibilité optimale des essais. Ces bases méthodologiques solides constituent un cadre essentiel pour l'étude du processus d'élimination du glyphosate dans les solutions aqueuses, tout en assurant la rigueur scientifique nécessaire à l'interprétation des résultats obtenus.

II.6 Références

- Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619–1640.
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 7823–7833.
- Bencherif, K., Trodi, F., Hamidi, M., Dalpè, Y., & Hadj-Sahraoui, A. L. (2020). Biological overview and adaptability strategies of Tamarix plants, *T. articulata* and *T. gallica* to abiotic Stress. *Plant Stress Biology: Strategies and Trends*, 401–433.
- Bencherif, K., Trodi, F., Hamidi, M., Dalpè, Y., & Hadj-Sahraoui, A. L. (2021). Biological Overview and Adaptability Strategies of Tamarix Plants, *T. articulata*. *Plant Stress Biology: Strategies and Trends*, 401.
- De Blasio, C., & De Blasio, C. (2019). Thermogravimetric analysis (TGA). *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*, 91–102.
- Guerrache, N., Akkouche, S., & Kadik, L. (2014). Evaluation of the biodiversity and stabilization of the soil after the fixating of the dunes by *Retama retam* Webb., *Tamarix gallica* L. and *Tamarix aphylla* (L.) Karst in the dunes cordon of El-Mesrane (W. Djelfa) in Algeria. *African Journal of Agricultural Research*, 9(19), 1467–1479.
- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966–2005.
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789–805.
- Kocsis, L., Herman, P., & Eke, A. (2006). The modified Beer–Lambert law revisited. *Physics in Medicine & Biology*, 51(5), N91.
- Meddour, R., Sahar, O., & Médail, F. (2021). Checklist of the native tree flora of Algeria. *Plant Ecology and Evolution*, 154(3), 405–418.
- Neme, I., Gonfa, G., & Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. *Heliyon*, 8(12).

- Peng, M., Nguyen, A. V, Wang, J., & Miller, R. (2018). A critical review of the model fitting quality and parameter stability of equilibrium adsorption models. *Advances in Colloid and Interface Science*, 262, 50–68.
- Terras, M., Labani, A., Benabdeli, K., & Anteur, D. (2014). *Ecological role of Tamarix gallica* *Whal in an arid region (Algeria)*.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons les résultats obtenus au cours de notre étude. Ces résultats sont essentiels pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors du processus d'adsorption du glyphosate à partir de solutions aqueuses sur le charbon actif. Ils permettent également d'évaluer les performances des matériaux utilisés ainsi que l'influence des différents paramètres expérimentaux.

Dans un premier temps, les données expérimentales seront exposées de manière structurée, en tenant compte de l'influence des paramètres tels que le pH, la concentration initiale en glyphosate, la température, la durée de contact et la masse de charbon actif. Ces résultats seront décrits à l'aide de tableaux, de graphiques et d'autres outils visuels afin d'assurer une interprétation claire et exhaustive. Les caractéristiques des matériaux adsorbants intègrent leurs propriétés texturales, structurales, les groupements fonctionnels présents à leur surface, ainsi que leur morphologie. Ces caractéristiques sont déterminées grâce à diverses analyses, l'analyse BET, la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces analyses combinées offrent une vision complète des caractéristiques des matériaux adsorbants, essentielle pour optimiser leur performance à l'adsorption.

Ensuite, une discussion approfondie des résultats sera menée pour interpréter les tendances observées et identifier les mécanismes d'adsorption prédominants. Cette analyse s'appuiera sur des modèles théoriques, tels que les isothermes d'adsorption (modèles de Langmuir, Freundlich, etc.) et les cinétiques d'adsorption (modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, etc.). Ces outils permettront de comparer nos résultats avec ceux de la littérature et de vérifier la cohérence des données expérimentales avec les hypothèses théoriques.

Enfin, nous mettrons en lumière les implications de ces résultats, en tenant compte des propriétés physico-chimiques du glyphosate et du charbon actif, ainsi que des contraintes environnementales. Cette section permettra de dégager des conclusions sur l'efficacité du processus d'élimination du glyphosate et d'orienter des perspectives pour des applications pratiques ou des études futures.

Ainsi, ce chapitre constitue une étape cruciale de notre travail, en reliant les observations expérimentales aux concepts théoriques, tout en évaluant leur pertinence et leur applicabilité dans un contexte scientifique et environnemental.

III.2 Caractérisation des adsorbants

III.2.1 Propriétés texturales

➤ Adsorbant B-TG

En observant l'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 à 76,79 K pour le B-TG (figure III.1), nous remarquons qu'elle fournit des informations précieuses sur les propriétés texturales du matériau. Cette isotherme appartient au type IV selon la classification de l'IUPAC, ce qui est typique des matériaux mésoporeux, caractérisés par des pores de taille comprise entre 2 et 50 nm. Dans les faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0,1$), nous constatons une augmentation modérée de la quantité adsorbée. Cela reflète principalement l'adsorption dans les micropores, c'est-à-dire des pores de diamètre inférieur à 2 nm. Le volume microporeux, estimé à 0,0914 cm^3/g , montre que la contribution des micropores dans ce matériau est relativement faible.

Lorsque la pression relative augmente ($0,1 < P/P_0 < 0,8$), l'adsorption devient plus progressive et linéaire. Cette région est associée à l'adsorption sur les parois internes des mésopores, ce qui est une caractéristique typique des matériaux ayant une structure mésoporeuse bien développée. Nous observons ensuite, dans les pressions relatives élevées ($P/P_0 > 0,8$), une augmentation rapide et marquée de la quantité adsorbée. Ce phénomène est dû à la condensation capillaire dans les mésopores, confirmant leur présence significative dans la structure du matériau. La boucle d'hystérésis que nous voyons sur cette isotherme est également une caractéristique importante des matériaux mésoporeux. Ici, elle adopte une forme de type H4, qui est typique des matériaux présentant des mésopores à géométrie étroite ou des pores en forme de fentes. Cela indique que la structure poreuse de ce B-TG est hétérogène, avec une distribution variée des tailles et des formes des pores.

En ce qui concerne la surface spécifique, elle est calculée à 247,01 cm^2/g selon la méthode BET. Cette valeur relativement élevée démontre que le B-TG possède une structure poreuse bien développée, offrant une grande surface disponible pour des processus d'adsorption. Cette caractéristique est particulièrement intéressante pour des applications impliquant le stockage ou l'adsorption de molécules.

Enfin, nous pouvons conclure que ce matériau est principalement mésoporeux, avec une contribution limitée des micropores. La combinaison d'une surface spécifique élevée et d'une structure mésoporeuse bien développée rend ce B-TG particulièrement intéressant pour des applications variées comme l'adsorption, la catalyse ou encore la purification. Les propriétés

révélées par cette isotherme montrent que ce matériau pourrait être utilisé dans des processus nécessitant une grande surface active et une porosité adaptée.

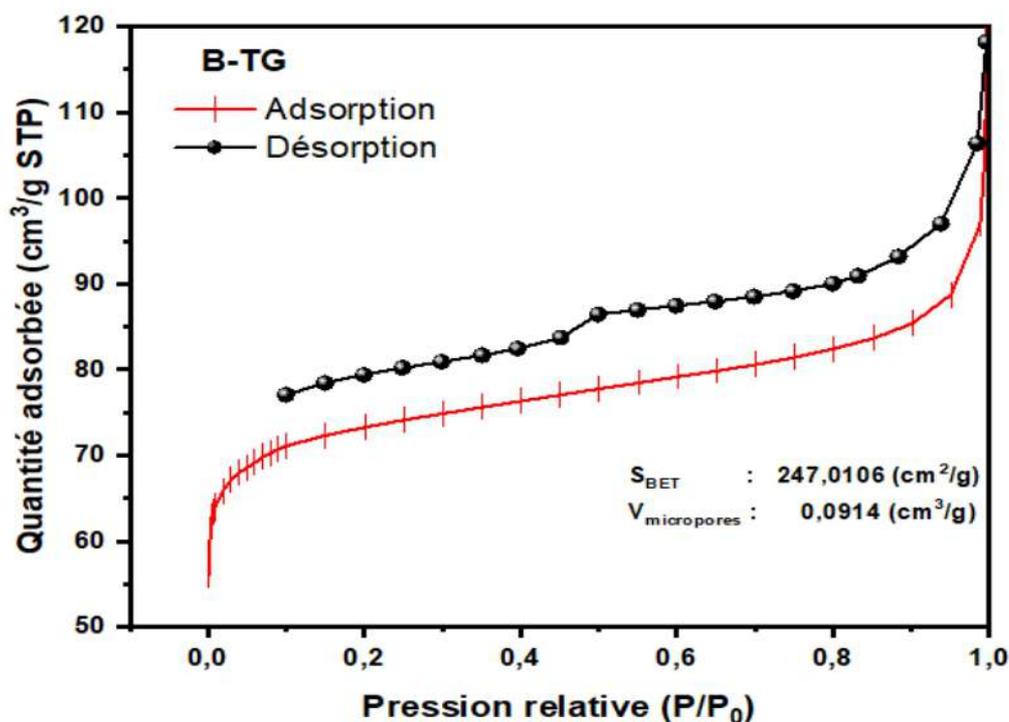


Figure III.1 : L'isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 76,79 K de B-TG

➤ AC-H₃PO₄

En analysant l'isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 76,79 K pour le AC-H₃PO₄ (figure III.2), nous observons plusieurs caractéristiques importantes qui décrivent les propriétés texturales et la structure poreuse de ce matériau. Nous remarquons d'abord que l'isotherme est de type IV selon la classification de l'IUPAC, ce qui est typique des matériaux mésoporeux, caractérisés par des pores dont les diamètres sont compris entre 2 et 50 nm. Cependant, la présence de micropores (pores de diamètre < 2 nm) reste significative, comme en témoigne le volume microporeux (V_{micropores} = 0,1751 cm³/g). Dans la région des faibles pressions relatives (P/P₀ < 0,1), nous remarquons une augmentation modérée et rapide de la quantité adsorbée. Cela reflète l'adsorption dans les micropores, qui jouent un rôle important dans la structure poreuse de ce charbon activé. Une fois cette région dépassée (P/P₀ entre 0,1 et 0,8), l'adsorption devient plus progressive, indiquant une adsorption dans des mésopores plus larges, où les molécules d'azote interagissent avec les parois des pores.

À des pressions relatives élevées (P/P₀ > 0,8), nous observons une augmentation brusque

de la quantité adsorbée. Ce phénomène est lié à la condensation capillaire dans les mésopores. Cette transition confirme que la structure mésoporeuse est bien développée dans ce matériau. La boucle d'hystérésis présente sur l'isotherme est une autre caractéristique importante. Elle adopte une forme de type H4, typique des matériaux présentant des mésopores en forme de fentes. Cela indique une structure poreuse complexe avec une distribution variée des tailles et formes des pores.

En ce qui concerne les propriétés texturales, la surface spécifique du matériau, calculée selon la méthode BET, atteint $580,37 \text{ cm}^2/\text{g}$. Cette valeur est très élevée, ce qui reflète une structure poreuse bien développée et une grande surface disponible pour l'adsorption. Ce charbon activé présente donc un potentiel remarquable pour une utilisation dans des applications nécessitant une grande capacité d'adsorption, comme le stockage de gaz, la purification ou encore la catalyse. Le volume microporeux, estimé à $0,1751 \text{ cm}^3/\text{g}$, est également notable. Cela confirme que ce matériau possède une fraction significative de micropores, en plus de sa contribution mésoporeuse dominante. Cette combinaison de micropores et mésopores rend ce charbon activé particulièrement versatile et performant pour des processus impliquant l'adsorption de molécules de tailles variées.

En résumé, que AC- H_3PO_4 présente une structure poreuse bien équilibrée, combinant micropores et mésopores, avec une surface spécifique élevée et une capacité d'adsorption significative. Ces caractéristiques en font un matériau idéal pour l'adsorption.

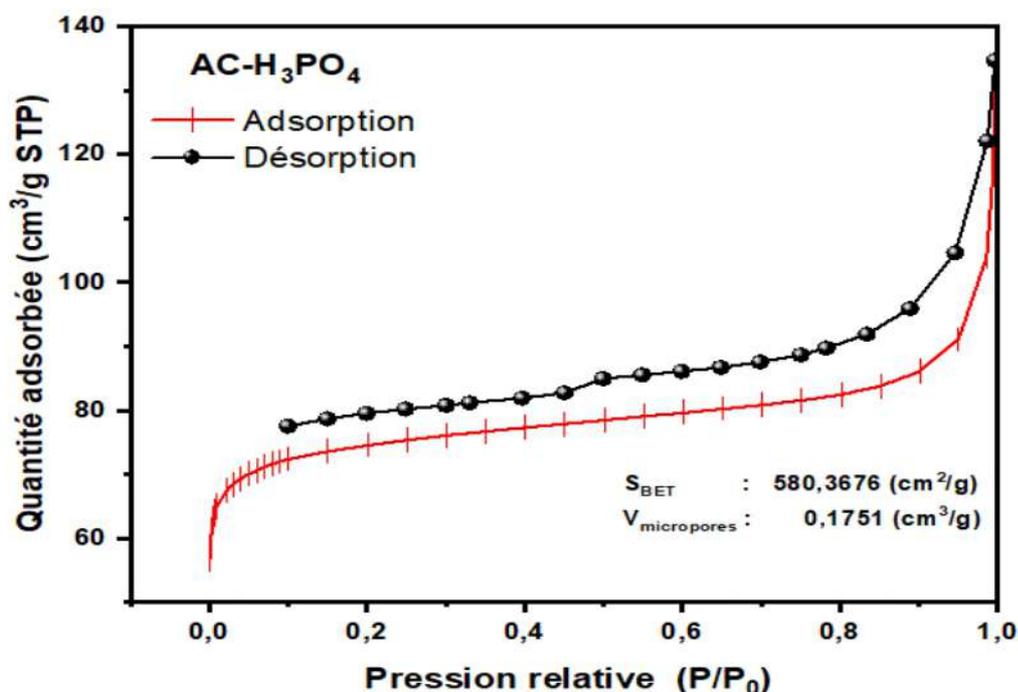


Figure III.2 : L'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 à $76,79 \text{ K}$ de AC- H_3PO_4

► **AC- H₂SO₄**

En examinant l'isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 76,79 K pour le AC- H₂SO₄ (figure III.3), nous pouvons identifier plusieurs caractéristiques qui décrivent la structure poreuse et les propriétés texturales du matériau.

Tout d'abord, cette isotherme appartient au type IV selon la classification de l'IUPAC, ce qui est typique des matériaux mésoporeux (pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm). Cependant, nous notons également une contribution significative des micropores (pores de diamètre inférieur à 2 nm), comme l'indique le volume microporeux de 0,0948 cm³/g. Dans les faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0,1$), nous observons une augmentation modérée de la quantité d'azote adsorbée. Cette phase correspond à l'adsorption dans les micropores, où les petites molécules d'azote interagissent fortement avec les parois étroites des micropores. Une fois cette région dépassée, entre 0,1 et 0,8 P/P_0 , l'adsorption devient plus progressive. Cette partie de l'isotherme illustre l'adsorption sur les mésopores, où les molécules interagissent avec les surfaces internes des pores de taille plus importante. Dans les pressions relatives élevées ($P/P_0 > 0,8$), nous observons une montée rapide de la quantité adsorbée, qui est associée à la condensation capillaire dans les mésopores. Ce comportement confirme que le matériau possède une structure mésoporeuse bien développée.

La boucle d'hystérésis présente entre les courbes d'adsorption et de désorption est typique des matériaux mésoporeux. La forme de la boucle, qui est de type H4, est caractéristique des mésopores en forme de fentes ou de pores étroits. Cela suggère que la structure poreuse du AC- H₂SO₄ est hétérogène, avec une distribution variée des tailles et des formes des pores.

En ce qui concerne les propriétés texturales, la surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 241,58 cm²/g, ce qui est relativement élevé. Cela reflète une structure poreuse bien développée, offrant une grande surface disponible pour l'adsorption. Néanmoins, cette surface spécifique est légèrement inférieure à celle obtenue avec d'autres agents activateurs, comme le H₃PO₄. Cela peut être attribué à une distribution différente des tailles de pores ou à une moindre contribution des mésopores. Le volume des micropores, estimé à 0,0948 cm³/g, montre que ce matériau présente une fraction significative de micropores, mais leur contribution reste modérée par rapport aux mésopores, qui dominent la structure poreuse.

En résumé, le AC- H₂SO₄ présente une structure poreuse équilibrée, avec une combinaison de micropores et de mésopores. Sa surface spécifique relativement élevée et sa capacité d'adsorption en font un matériau intéressant pour des applications de la purification. Cependant, par rapport à d'autres agents d'activation, ce charbon activé pourrait être plus adapté pour des

processus nécessitant une structure mésoporeuse bien développée et une adsorption modérée dans les micropores.

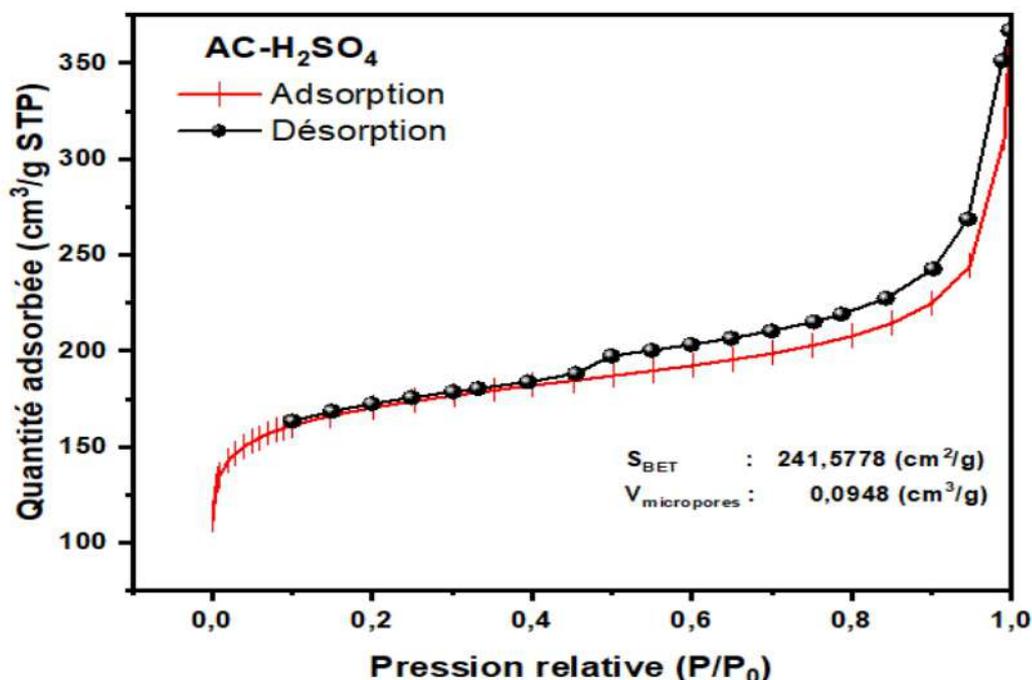


Figure III.3 : L'isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 76,79 K de AC-H₂SO₄

➤ AC-HNO₃

Nous avons analysé l'isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 76,79 K sur le AC-HNO₃ (figure III.4). À très basse pression ($P/P_0 < 0,1$), la quantité d'azote adsorbée reste faible. Cela nous indique que la contribution des micropores est limitée dans ce matériau. Les mesures quantitatives, telles que la surface spécifique ($S_{BET} \approx 41,83 \text{ cm}^2\text{/g}$) et le volume microporeux ($\approx 0,0033 \text{ cm}^3\text{/g}$), confirment que ces petits pores ne sont pas prédominants. Nous pouvons ainsi conclure que le charbon activé n'est pas principalement microporeux. Lorsque nous augmentons la pression relative, dans l'intervalle entre 0,1 et 0,8, nous remarquons une montée progressive de la quantité adsorbée. Ce comportement est typique de la présence de mésopores qui se remplissent progressivement par condensation capillaire. Ces pores de taille intermédiaire offrent un bon compromis entre accessibilité et capacité d'accueillir des molécules plus volumineuses, comme le glyphosate, ce qui représente un avantage pour des applications de dépollution.

Au-delà de $P/P_0 = 0,8$, nous observons une augmentation brutale de l'adsorption. Cette forte hausse indique que les pores de plus grand diamètre, qu'il s'agisse de mésopores larges

ou de macropores, se remplissent rapidement. La forme globale de l'isotherme correspond à une isotherme de type IV selon la classification IUPAC, typique des matériaux présentant une structure mésoporeuse. Nous notons également une boucle d'hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption. Cette différence suggère que la structure poreuse du charbon activé est complexe. La présence de pores en fente ou de canaux irréguliers, typiquement associés aux hystérésis de type H3 ou H4, retient le gaz lors de la désorption, provoquant ainsi un décalage entre la montée et la descente de l'adsorption. Le traitement à l'acide nitrique a un impact double sur ce matériau. D'une part, il modifie la structure poreuse en favorisant le développement de mésopores et, d'autre part, il modifie la chimie de surface en y incorporant des groupes oxygénés tels que les fonctions carboxyliques (-COOH) et carbonyles (C=O). Ces groupes augmentent l'hydrophilie du charbon activé et améliorent ses interactions avec des molécules polaires, facilitant ainsi l'adsorption de contaminants le glyphosate.

En résumé, nous pouvons dire que ce charbon activé présente majoritairement des mésopores avec une contribution limitée des micropores, et que le traitement par HNO₃ a permis d'enrichir la surface en groupes fonctionnels oxygénés. Cette configuration structurale et chimique rend le matériau particulièrement intéressant pour l'adsorption de molécules de grande taille et polaires, telles que le glyphosate, dans la dépollution en milieu aqueux.

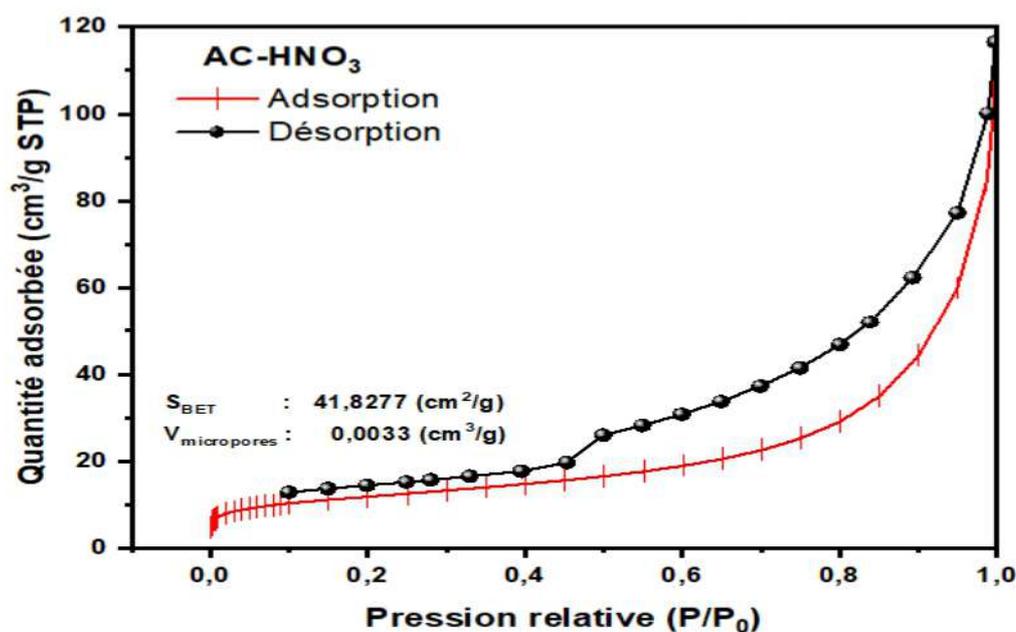


Figure III.4 : L'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à 76,79 K de AC-HNO₃

Les propriétés texturales des différents adsorbants présentées dans le (tableau III.1). Ces données nous ont permis de mieux comprendre la surface spécifique, le volume poreux et la taille moyenne des particules de chaque matériau. Nous avons constaté que le B-TG possède une surface spécifique totale. Cela signifie que ce matériau a une surface relativement élevée, grâce à ses nombreux pores. La surface externe (S_{ext}) est de $50,0221 \text{ m}^2/\text{g}$, tandis que la surface microporeuse (S_{mic}) atteint $196,9885 \text{ m}^2/\text{g}$. Cela indique que la majorité de la surface du B-TG est constituée de pores microporaires.

Concernant ($\text{AC-H}_3\text{PO}_4$), nous avons observé une augmentation significative de la surface spécifique totale (S_{BET}). La surface externe (S_{ext}) est passée à $200,6415 \text{ m}^2/\text{g}$, tandis que la surface microporeuse (S_{mic}) a grimpé à $379,7261 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce traitement a donc introduit de nombreux pores microporaires, augmentant ainsi considérablement la surface spécifique totale du matériau.

Le traitement par l'acide sulfurique ($\text{AC-H}_2\text{SO}_4$) a également amélioré la surface spécifique totale (S_{BET}). La surface externe (S_{ext}) est devenue $48,7805 \text{ m}^2/\text{g}$, tandis que la surface microporeuse (S_{mic}) s'est établie à $192,7973 \text{ m}^2/\text{g}$. Bien que cette amélioration soit notable, elle reste moindre que celle obtenue avec l'acide phosphorique.

Cependant, le traitement par l'acide nitrique (AC-HNO_3) a eu un effet inverse. Nous avons noté une diminution de la surface spécifique totale (S_{BET}). La surface externe (S_{ext}) est de $34,4103 \text{ m}^2/\text{g}$, tandis que la surface microporeuse (S_{mic}) n'est plus que de $7,4174 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce traitement a donc réduit la surface spécifique totale du matériau, en particulier la surface microporeuse.

Concernant le volume poreux, nous avons remarqué que le B-TG présente un volume total des pores (V_{total}) de $0,1371 \text{ m}^3/\text{g}$. Ce volume est principalement constitué de pores microporaires ($V_{micro} = 0,0914 \text{ m}^3/\text{g}$) et de pores mesoporaires ($V_{meso} = 0,0457 \text{ m}^3/\text{g}$). Le traitement par l'acide phosphorique a augmenté le volume total des pores (V_{total}) à $0,1751 \text{ m}^3/\text{g}$. Ce volume est principalement constitué de pores microporaires ($V_{micro} = 0,1571 \text{ m}^3/\text{g}$) et de pores mesoporaires ($V_{meso} = 0,0180 \text{ m}^3/\text{g}$). Ce traitement a donc introduit de nombreux pores microporaires, augmentant ainsi le volume total des pores du matériau. Le traitement par l'acide sulfurique a également augmenté le volume total des pores (V_{total}) à $0,1408 \text{ m}^3/\text{g}$. Ce volume est principalement constitué de pores microporaires ($V_{micro} = 0,0948 \text{ m}^3/\text{g}$) et de pores mesoporaires ($V_{meso} = 0,0460 \text{ m}^3/\text{g}$). Cela suggère que ce traitement a introduit de nombreux pores microporaires, mais dans une moindre mesure que le traitement par l'acide phosphorique. En revanche, le traitement par l'acide nitrique a réduit le volume total des pores (V_{total}) à $0,0929 \text{ m}^3/\text{g}$. Ce volume est principalement constitué de pores microporaires ($V_{micro} = 0,0033 \text{ m}^3/\text{g}$) et

de pores mesopores ($V_{\text{meso}} = 0,0896 \text{ m}^3/\text{g}$). Ce traitement a donc réduit le volume total des pores du matériau, en particulier le volume des pores micropores. Quant à la taille moyenne des particules, nous avons constaté que le B-TG présente une taille moyenne de 24,2905 nm. Cela indique que les particules du B-TG sont relativement petites, ce qui contribue à sa grande surface spécifique. Le traitement par l'acide phosphorique a légèrement augmenté la taille moyenne des particules à 30,3383 nm. Cela suggère que ce traitement a introduit de nouvelles particules ou a modifié la taille des particules existantes. Le traitement par l'acide sulfurique a également légèrement augmenté la taille moyenne des particules à 24,8367 nm. Cela suggère que ce traitement a introduit de nouvelles particules ou a modifié la taille des particules existantes, mais dans une moindre mesure que le traitement par l'acide phosphorique. Enfin, le traitement par l'acide nitrique a considérablement augmenté la taille moyenne des particules à 143,4456 nm. Cela indique que ce traitement a introduit a aggloméré les particules existantes.

En conclusion, notre analyse des propriétés texturales des différents adsorbants nous a montré que le traitement par les acides a considérablement modifié la structure poreuse et la taille des particules de ces matériaux. Le traitement par l'acide phosphorique a introduit de nombreux pores micropores, augmentant ainsi la surface spécifique totale et le volume total des pores du matériau. De plus, ce traitement a considérablement augmenté la taille moyenne des particules du matériau. Ces modifications pourraient avoir des implications importantes pour l'adsorption du glyphosate.

Tableau III. 1 : Propriétés texturales des adsorbants

Adsorbant	S_{BET} (m^2/g)	S_{lang} (m^2/g)	S_{micr} (m^2/g)	S_{exr} (m^2/g)	V_{total} (m^3/g)	V_{micro} (m^3/g)	Taille moyenne des particules (nm)
B-TG	247,0106	401,0074	196,9885	50,0221	0,1371	0,0914	24,2905
AC-H3PO4	580,3676	1107,4045	379,7261	200,6415	0,3785	0,1751	10,3383
AC-H2SO4	241,5778	416,3216	192,7973	48,7805	0,1408	0,0948	24,8367
AC-HNO3	41,8277	207,0057	7,4174	34,4103	0,0929	0,0033	143,4456

III.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

➤ FTIR des adsorbants avant l'adsorption du glyphosate

Nous examinons les spectres FTIR de quatre matériaux, le biochar brut issu de *Tamarix gallica* (B-TG) et trois charbons activés chimiquement (AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃), avant l'adsorption du glyphosate (figure III.5). Nous portons notre attention sur les principales bandes d'absorption, afin de comprendre les groupes fonctionnels présents sur chaque surface et de prédire leurs interactions potentielles avec le glyphosate. Nous observons tout d'abord une bande large autour de 3327 cm⁻¹, caractéristique des liaisons O–H. Cette bande, commune à tous les échantillons, peut être attribuée aux groupes hydroxyles présents sur la surface (phénols, alcools) ou à l'eau adsorbée. Nous remarquons que la bande est plus intense dans le cas du charbon activé avec H₃PO₄, ce qui laisse penser qu'un plus grand nombre de sites acides ou hydroxyles a été généré pendant l'activation. Nous voyons également une bande autour de 2930 cm⁻¹, associée aux liaisons C–H. Cette bande indique la présence de chaînes aliphatiques ou de restes de structures carbonées issues de la biomasse. Le B-TG présente une intensité plus marquée, tandis que les charbons activés montrent une légère diminution, signe d'une oxydation partielle ou d'une transformation des chaînes carbonées durant l'activation.

Nous relevons ensuite une bande autour de 1731 cm⁻¹, associée aux vibrations des groupes carbonyles (C=O) que l'on retrouve dans les acides carboxyliques, cétones ou esters formés par la dissociation de la cellulose et de l'hémicellulose. Les charbons activés affichent une intensité plus élevée que le B-TG, ce qui suggère une formation ou une augmentation des groupes carbonyles lors de l'activation chimique. Ces fonctions C=O peuvent jouer un rôle important dans l'adsorption du glyphosate qui est une molécule polaire. Nous remarquons par ailleurs une bande autour de 1630 cm⁻¹, généralement liée aux vibrations des doubles liaisons C=C dans les structures aromatiques ou à la déformation de l'eau adsorbée. Nous observons peu de différences notables entre les adsorbants, suggérant que la structure aromatique du charbon a globalement été préservée après l'activation. Nous prêtons une attention particulière à la bande autour de 1023 cm⁻¹, qui peut être attribuée aux liaisons C–O, caractéristiques des alcools, éthers ou acides carboxyliques. Les charbons activés présentent une intensité plus forte dans cette région que le B-TG, ce qui indique une introduction de groupes oxygénés pendant l'activation, notamment pour AC-H₃PO₄ où cette bande est particulièrement marquée. Ces groupes oxygénés favorisent la formation de liaisons hydrogène et d'interactions électrostatiques, susceptibles d'améliorer l'adsorption du glyphosate.

Nous concluons que le B-TG dispose d'une surface carbonée avec des groupes fonctionnels limités, alors que les charbons activés (AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃) présentent davantage de groupes oxygénés (hydroxyles, carbonyles). Cette fonctionnalisation accrue est particulièrement évidente pour le charbon activé avec H₃PO₄, qui montre des bandes plus intenses dans les régions O–H et C–O. Ces modifications de surface se traduisent par une amélioration potentielle des propriétés d'adsorption.

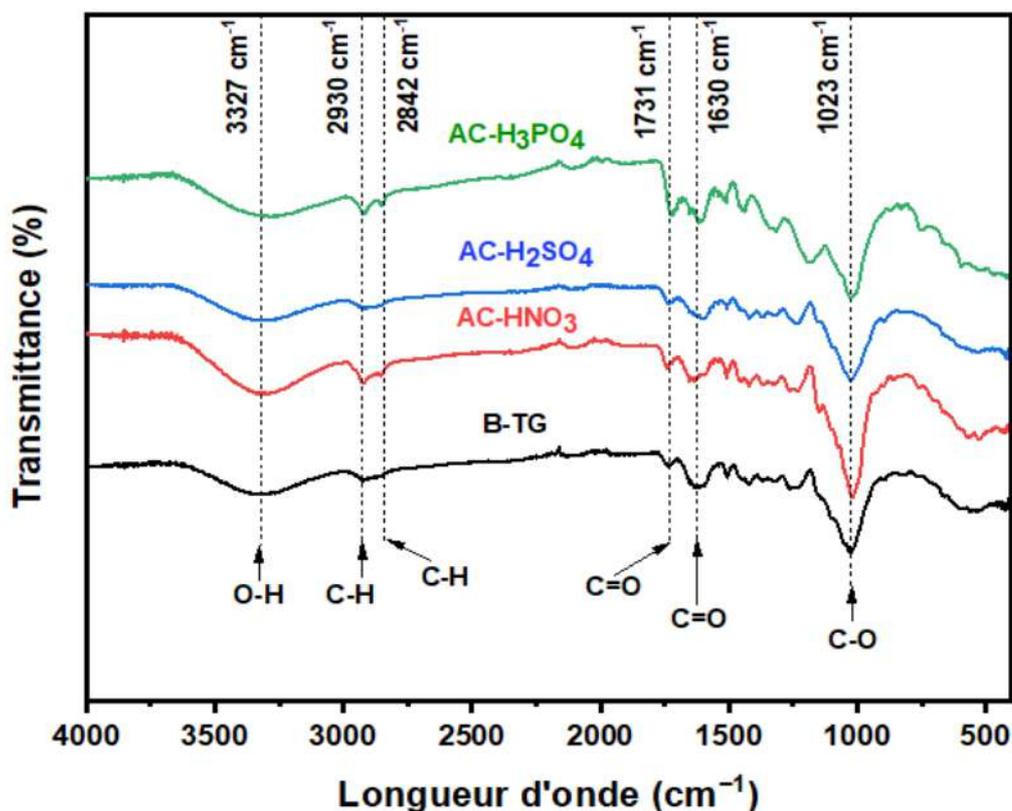


Figure III.5 : Spectres FTIR des adsorbants B-TG, AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃ avant l'adsorption du glyphosate

➤ **FTIR des adsorbants après l'adsorption du glyphosate**

Nous comparons les modifications spectrales avant et après l'adsorption afin de comprendre les interactions entre le glyphosate et la surface des adsorbants (figure III.6). Nous observons tout d'abord des variations dans la large bande située entre 3200 et 3600 cm⁻¹, associée aux liaisons O–H. Cette bande peut changer d'intensité ou légèrement se déplacer, ce qui indique que le glyphosate interagit par liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles ou les sites acides présents sur la surface. Nous constatons également des changements dans la

zone 1700–1750 cm^{-1} , caractéristique des groupes carbonyles (C=O). L'intensification ou le décalage de cette bande suggère que les groupes carbonyles contribuent à la fixation du glyphosate, possiblement via des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques.

Nous prêtons ensuite attention à la région 1600–1650 cm^{-1} , qui peut correspondre à la fois aux vibrations des doubles liaisons C=C dans les structures aromatiques et à celles de l'eau adsorbée. Les modifications que nous y relevons traduisent une réorganisation de l'eau de surface ou une légère interaction entre le glyphosate et les parties aromatiques du charbon. Nous remarquons des indices de la présence de groupes carboxylates ou de déformation O–H/N–H dans la zone 1400–1450 cm^{-1} . Le glyphosate étant doté de fonctions acides (carboxylate et phosphonate), l'apparition ou le renforcement de bandes dans cette région peut révéler des interactions directes entre ces groupes et la surface de l'adsorbant. Nous portons enfin une attention particulière à la zone située entre 1000 et 1100 cm^{-1} , où se situent les bandes attribuées aux liaisons P–O, C–O ou S–O. Le glyphosate possédant un groupement phosphonate, nous notons souvent un décalage ou un changement d'intensité, révélant une interaction directe avec les sites de surface. Dans le cas des charbons activés, nous retrouvons également les signatures des groupes introduits lors de l'activation (phosphates, sulfonates ou fonctions oxygénées), qui peuvent se superposer aux signaux du glyphosate. Nous comparons finalement le B-TG et les charbons activés. Le premier présente moins de changements spectraux, probablement en raison d'un nombre limité de sites fonctionnels. Les charbons activés, en revanche, affichent des modifications plus marquées, reflétant une surface enrichie en groupes oxygénés ou en fonctions phosphates/sulfonates, ce qui renforce la fixation du glyphosate.

Nous concluons que l'activation chimique améliore nettement l'adsorption du glyphosate en introduisant davantage de groupes fonctionnels sur la surface du matériau. Ces groupes, qu'il s'agisse de sites acides, de liaisons O–H ou de fonctions phosphates/sulfonates, interagissent avec les groupements carboxylate et phosphonate du glyphosate, comme le confirment les modifications observées dans les spectres FTIR.

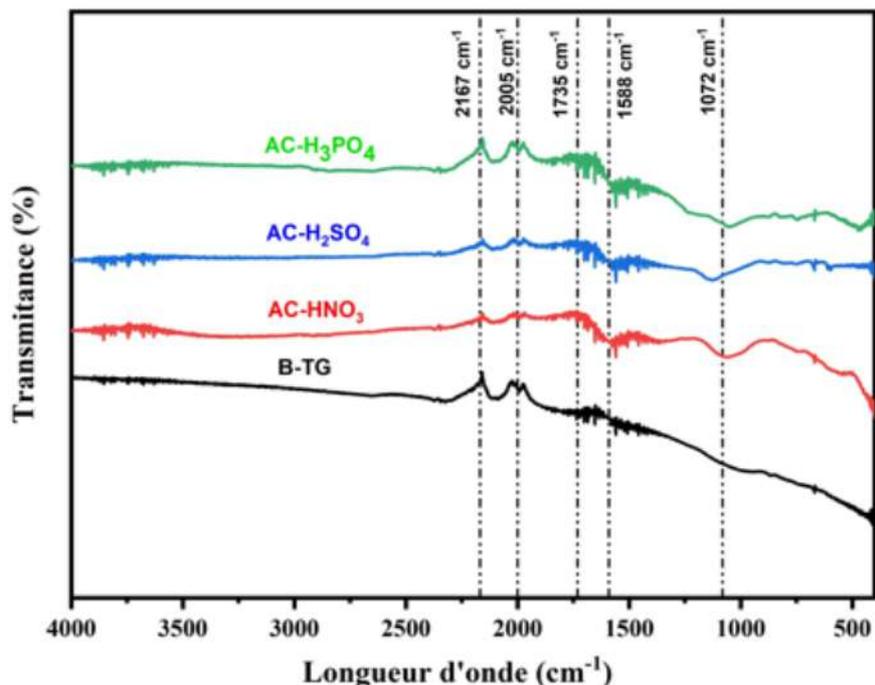


Figure III.6 : Spectres FTIR des adsorbants B-TG, AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃ après l'adsorption du glyphosate

III.2.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X (DRX) de quatre matériaux, le B-TG et trois charbons activés chimiquement (AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃), avant l'adsorption du glyphosate montré dans la (figure III.7). Nous remarquons d'abord que tous les diffractogrammes présentent une ligne de base relativement élevée, ce qui indique un caractère majoritairement amorphe. Ce comportement est typique des matériaux carbonés, en particulier du biochar et des charbons activés, où la structure cristalline est peu développée et la majeure partie du carbone est disposée de manière désordonnée. Nous constatons la présence de deux pics larges autour de $2\theta = 20-25^\circ$ et $40-45^\circ$, que l'on peut associer aux plans (002) et (100) de la structure graphitique (ou turbostratique) du carbone. Pour le biochar brut (B-TG), ces pics sont peu intenses et larges, signe d'un faible ordre cristallin. Après activation chimique, nous voyons que la forme et l'intensité de ces pics peuvent légèrement varier, traduisant des modifications dans l'empilement des feuillets de carbone, souvent dues à l'attaque acide et à la création de défauts structuraux.

Nous portons également attention à d'éventuels pics plus fins et plus nets, susceptibles d'indiquer la présence de phases minérales (silicates, phosphates, sulfates ou oxydes métalliques). Dans le cas du charbon activé avec H₃PO₄ (AC-H₃PO₄), nous pouvons repérer des pics faibles dans la zone $2\theta = 25-35^\circ$, potentiellement attribuables à des phosphates résiduels

formés lors de l'activation. De même, pour AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃, nous vérifions la présence de tout pic caractéristique de sulfates ou de nitrates, même si ces phases sont souvent amorphes ou en très faible quantité, rendant leur détection difficile. Nous comparons enfin le biochar brut avec les charbons activés. Le biochar brut présente essentiellement une structure carbonée amorphe avec de faibles pics liés à des minéraux naturellement présents dans la biomasse (par exemple la silice ou des oxydes métalliques). Après activation, nous observons un léger élargissement et une intensification des pics liés à la structure carbonée désordonnée, traduisant l'élimination de certaines fractions volatiles et l'apparition de défauts cristallins supplémentaires. Ces changements structuraux, induits par l'acide, peuvent contribuer à l'amélioration de la surface spécifique et de la réactivité chimique du matériau.

Nous concluons que, malgré un caractère amorphe prédominant, la diffraction DRX révèle certaines différences entre le biochar brut et les charbons activés, liées à la réorganisation partielle de la structure carbonée et à la possible formation de phases minérales résiduelles. Ces modifications sont cohérentes avec les processus d'activation acide et expliquent en partie l'augmentation de la capacité d'adsorption que l'on peut attendre de ces charbons pour des molécules comme le glyphosate.

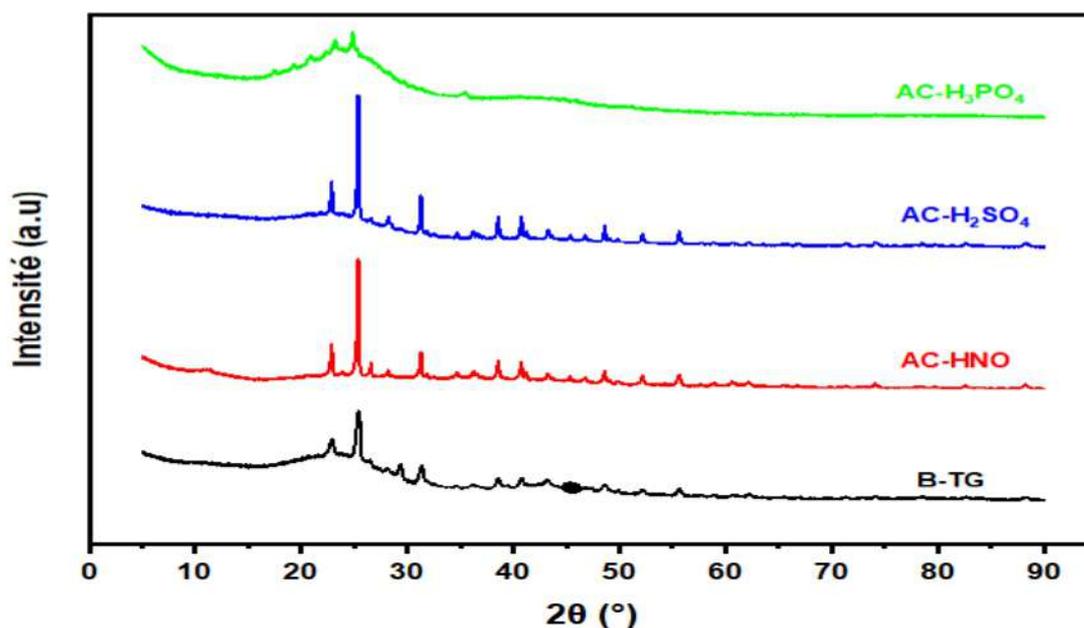


Figure III.7 : La diffraction DRX des adsorbants B-TG, AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃

III.2.4 Analyse morphologique MEB

➤ MEB de B-TG

Les images MEB (Microscopie Électronique à Balayage) de l'adsorbant B-TG avant et après l'adsorption du glyphosate (figure III.8), nous ont permis de mieux comprendre les modifications morphologiques du matériau suite à l'adsorption. Nous avons observé une surface rugueuse et irrégulière avec des structures poreuses bien visibles dans l'image MEB avant l'adsorption. Nous avons noté plusieurs caractéristiques importantes, la présence de nombreux pores de différentes tailles, attribués à la structure naturelle du biochar et aux traitements chimiques précédents ; une texture rugueuse avec des aspérités et des irrégularités, contribuant à augmenter la surface spécifique du matériau et favorisant ainsi l'adsorption ; et une échelle de 30 μm permettant d'observer les structures macroscopiques du matériau.

Après l'adsorption du glyphosate, nous avons remarqué des changements significatifs par rapport à l'image avant l'adsorption. Nous avons constaté que certains pores semblent être partiellement ou complètement remplis, suggérant que le glyphosate a été adsorbé dans les pores du matériau. De plus, la surface du B-TG après l'adsorption apparaît plus lisse et moins rugueuse, ce qui pourrait indiquer la formation d'une couche de glyphosate sur la surface du matériau. L'image est prise à une échelle de 10 μm , permettant d'observer les structures microscopiques du matériau après l'adsorption.

En comparant les deux images MEB, nous avons constaté les différences suivantes : avant l'adsorption, les pores sont bien visibles et accessibles, tandis qu'après l'adsorption, certains pores semblent être partiellement ou complètement remplis, suggérant que le glyphosate a été adsorbé dans les pores du matériau. Avant l'adsorption, la surface du B-TG est rugueuse et irrégulière, tandis qu'après l'adsorption, la surface apparaît plus lisse et moins rugueuse, ce qui pourrait indiquer la formation d'une couche de glyphosate sur la surface du matériau. Enfin, l'image avant l'adsorption est prise à une échelle de 30 μm , tandis que l'image après l'adsorption est prise à une échelle de 10 μm , permettant d'observer les modifications morphologiques du matériau à différentes échelles.

Nos observations montrent clairement que l'adsorption du glyphosate a modifié la morphologie du B-TG. Les pores du matériau semblent être partiellement ou complètement remplis, et la surface apparaît plus lisse et moins rugueuse. Ces modifications pourraient avoir des implications importantes à l'adsorption du glyphosate. Nous concluons que le passage d'une surface poreuse et irrégulière à une surface plus recouverte après l'adsorption du

glyphosate suggère que le B-TG retient efficacement le polluant. Cela confirme l'importance de la structure poreuse et des interactions de surface dans le processus d'adsorption..

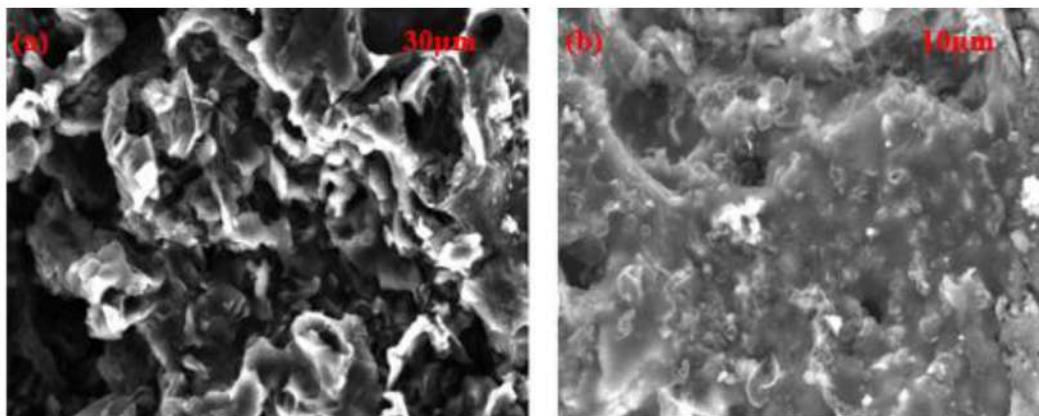


Figure III.8 : (a) et (b) Image MEB montrant la morphologie de l'adsorbant B-TG, avant et après adsorption.

➤ **MEB de AC-H₃PO₄ (figure III.9)**

Dans l'image (a), avant l'adsorption, nous observons une structure poreuse et relativement ouverte. Nous remarquons la présence de cavités et de canaux de tailles diverses, caractéristiques d'un charbon activé où l'acide phosphorique a créé ou agrandi des pores pendant l'activation. Les parois poreuses semblent assez fines et irrégulières, suggérant que le matériau dispose d'une bonne surface spécifique et d'une accessibilité favorable pour des molécules comme le glyphosate. Dans l'image (b), après l'adsorption, la surface paraît recouverte de dépôts ou de particules plus denses. Nous constatons que certains pores semblent partiellement bouchés ou recouverts d'un film, suggérant que le glyphosate s'est déposé ou a réagi à la surface du charbon activé. Cette accumulation peut être due à plusieurs mécanismes: interactions acide-base entre les groupes fonctionnels du glyphosate (carboxylate, phosphonate) et les sites acides générés par l'activation au H₃PO₄, formation de complexes ou précipitation locale dans les pores. La comparaison entre les deux micrographies nous permet d'identifier les modifications suivantes : Une réduction apparente de la porosité de surface, plusieurs zones poreuses étant comblées ou recouvertes après adsorption. Une augmentation de la rugosité ou de l'hétérogénéité superficielle, liée à la présence de dépôts ou d'agrégats de glyphosate. Une consolidation ou un enrobage localisé de certaines parois, traduisant l'interaction entre le polluant et la surface fonctionnalisée. Ces observations confirment que le glyphosate a bien été adsorbé par le charbon activé AC-H₃PO₄ et qu'il s'est fixé de manière suffisamment importante

pour modifier l'aspect général de la surface. Nous pouvons en déduire que la porosité créée par l'acide phosphorique, ainsi que la présence de nombreux groupes oxygénés (phosphates, hydroxyles, etc.), favorise l'interaction et la rétention du glyphosate.

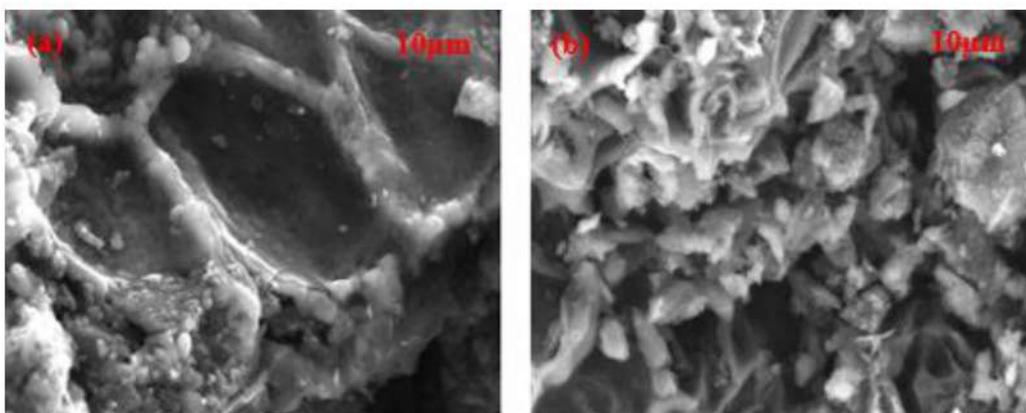


Figure III.9 : (a) et (b) Image MEB montrant la morphologie de l'adsorbant AC-H₃PO₄, avant et après adsorption.

➤ **MEB de AC-H₂SO₄ (figure III.10)**

Dans l'image (a), avant adsorption, nous observons une surface irrégulière, parsemée de fragments et de particules de tailles variées. Les contours et les reliefs laissent deviner la présence de pores et de canaux, typiques d'un charbon activé. La surface présente une certaine rugosité, signe que l'activation à l'acide sulfurique a créé ou agrandi des pores et introduit des groupes fonctionnels soufrés sur la matrice carbonée. Dans l'image (b), après adsorption, la surface semble plus enrobée ou recouverte de petits dépôts. Nous constatons que certains pores ou cavités visibles dans l'image (a) apparaissent moins nets ou partiellement comblés. Cette évolution suggère que le glyphosate s'est fixé sur la surface et, possiblement, à l'intérieur de la porosité. Nous pouvons également remarquer des amas plus compacts ou des dépôts granulaires, qui peuvent correspondre à des agrégats de glyphosate ou à des complexes formés lors de l'interaction entre le polluant et les sites acides (groupes sulfonés, par exemple) du charbon. La comparaison entre les deux images met donc en évidence plusieurs changements : Une diminution apparente de la porosité accessible en surface, suggérant que le glyphosate a pu boucher ou recouvrir certains pores. L'apparition de zones plus denses ou agglomérées, témoignant d'un dépôt ou d'une précipitation locale du glyphosate ou de complexes. Une modification globale de la rugosité, liée à la formation d'un film ou d'agrégats adsorbés. Ces observations confirment l'efficacité de l'adsorption du glyphosate par le charbon activé AC-

H₂SO₄. L'acide sulfurique, en plus de développer la porosité, a introduit des groupes fonctionnels (sulfonés, hydroxyles) qui favorisent les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène avec les groupements acides du glyphosate. Le recouvrement partiel de la surface que nous observons est la preuve visuelle de cette interaction entre le polluant et le matériau.

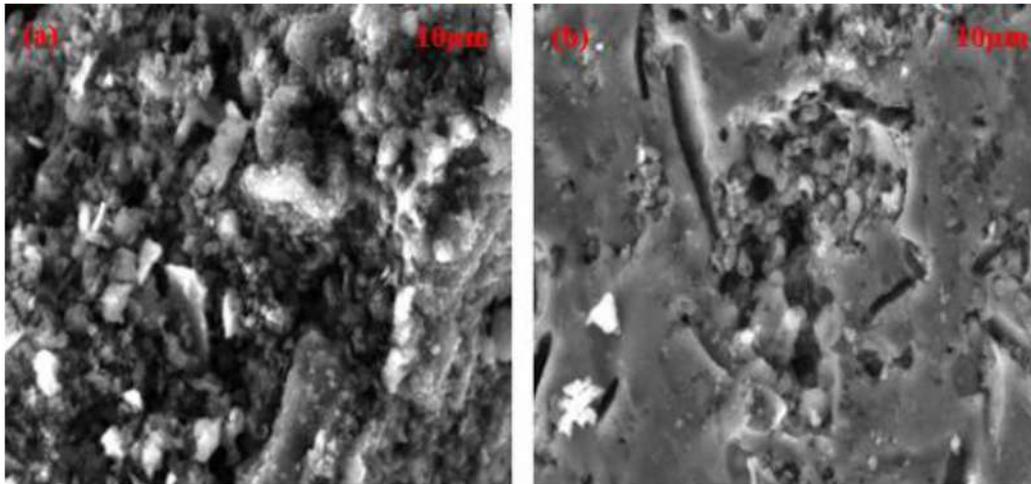


Figure III.10 : (a) et (b) Image MEB montrant la morphologie de l'adsorbant AC-H₂SO₄, avant et après adsorption.

➤ **MEB de AC-HNO₃ (figure III.11)**

Dans l'image (a), avant l'adsorption, nous remarquons une surface très irrégulière, composée de fragments et de feuillets de carbone entrelacés. La structure poreuse, bien que partiellement visible, est masquée par de multiples aspérités et crevasses. L'activation à l'acide nitrique est connue pour introduire des groupes oxygénés (carboxyles, carbonyles, etc.) et créer des défauts dans la matrice carbonée, ce qui accroît la rugosité de surface et favorise l'adsorption de molécules polaires. Dans l'image (b), après l'adsorption du glyphosate, nous constatons que la surface semble plus encombrée ou recouverte par des dépôts. Certains pores ou cavités présents dans l'image (a) paraissent partiellement obstrués, suggérant que le glyphosate s'est fixé ou a précipité localement, possiblement en formant des complexes avec les groupes fonctionnels oxygénés introduits par HNO₃. Nous remarquons également des amas plus denses, qui traduisent l'accumulation du polluant et son interaction avec les sites de surface. Ces observations confirment l'efficacité de l'adsorption du glyphosate sur le charbon activé AC-HNO₃. Les groupes oxygénés générés par l'activation à l'acide nitrique favorisent en effet les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques avec les groupements

carboxylate et phosphonate du glyphosate, aboutissant à un recouvrement partiel de la surface et à une modification notable de la morphologie globale.

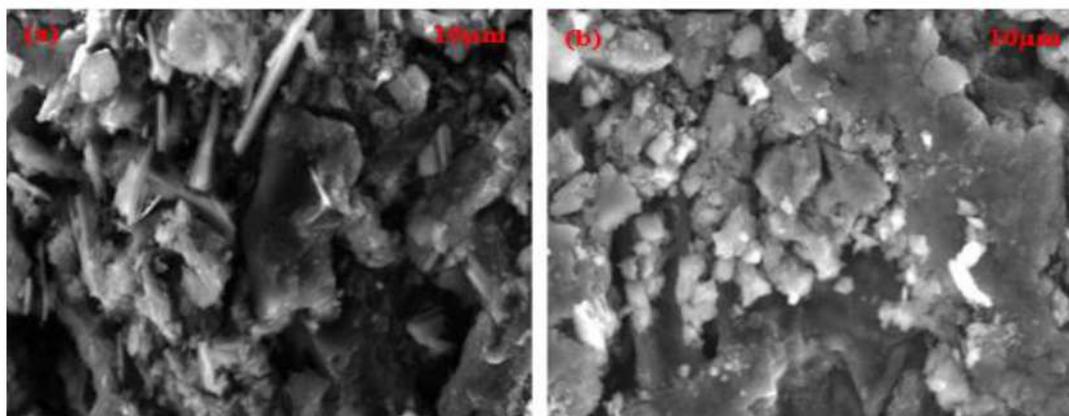


Figure III.11 : (a) et (b) Image MEB montrant la morphologie de l'adsorbant AC-HNO₃, avant et après adsorption.

➤ Composition élémentaire

Les données proviennent d'analyses EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et donnent une indication sur la teneur en carbone (C), oxygène (O), azote (N), phosphore (P), soufre (S) et certains éléments minéraux (Mo, Ca, Si) dans chaque matériau (tableau III.2). Nous observons tout d'abord que le (B-TG) est majoritairement constitué de carbone (72,42 %) et d'oxygène (26,83 %), avec une petite quantité de molybdène (0,75 %). L'absence de N, P et S indique qu'avant activation, la surface du biochar ne présente pas ou très peu de ces éléments. La présence de Mo peut provenir de la biomasse ou du milieu de croissance de la plante, tandis que les faibles traces d'autres minéraux. Lorsque nous regardons le charbon activé avec H₃PO₄ (AC-H₃PO₄), nous constatons que le taux de carbone diminue (60,15 %), tandis que la proportion d'oxygène (22,11 %) reste élevée et que l'on détecte désormais une teneur notable en azote (16,32 %), ainsi qu'une fraction de phosphore (1,42 %). L'introduction de phosphore s'explique par le traitement à l'acide phosphorique, qui peut également entraîner une légère incorporation d'azote (selon les conditions de synthèse ou la matière première). De plus, l'activation par H₃PO₄ favorise la formation de groupes oxygénés (C–O, C=O, etc.), d'où une teneur en O significative. Pour le charbon activé à l'acide sulfurique (AC-H₂SO₄), la part de carbone (58,20 %) et d'oxygène (20,56 %) est comparable à celle d'AC-H₃PO₄, mais on observe

6,29 % de soufre (S). Ce soufre provient directement de l'acide sulfurique, qui peut introduire des groupes sulfonés ($-\text{SO}_3\text{H}$) ou sulfates sur la surface. La présence d'azote (12,22 %) suggère que la matière première ou le procédé d'activation laissent subsister ou incorporent un certain pourcentage d'azote. Cette fonctionnalisation soufrée est souvent recherchée pour des applications d'adsorption de polluants, car elle augmente la polarité et la réactivité de la surface. Le charbon activé à l'acide nitrique (AC- HNO_3) se démarque par une teneur en carbone nettement plus faible (21,20 %) et une proportion d'oxygène très élevée (54,65 %). L'oxydation forte due à HNO_3 peut en effet détruire une partie de la matrice carbonée et introduire de nombreux groupes fonctionnels oxygénés (acides carboxyliques, lactones, etc.). On note aussi 12,47 % d'azote, cohérent avec l'apport de l'acide nitrique, ainsi que la présence de 0,76 % de phosphore et 0,89 % de soufre, qui peuvent provenir d'impuretés ou de la biomasse initiale. Par ailleurs, AC- HNO_3 contient 2,86 % de Mo, 6,08 % de Ca et 1,08 % de Si, soit un enrichissement en éléments minéraux ou un effet de concentration relatif après la perte d'une partie du carbone. Ces minéraux peuvent être d'origine naturelle (provenant du végétal) et sont parfois mis en évidence de façon plus marquée lorsque la fraction carbonée diminue. Dans l'ensemble, l'activation chimique modifie la composition de base du biochar : Le carbone baisse généralement au profit de l'oxygène et/ou de l'introduction d'hétéroatomes (N, P, S). Chaque acide laisse sa « signature » : P pour l'acide phosphorique, S pour l'acide sulfurique et une forte proportion d'O et N pour l'acide nitrique. Les éléments minéraux (Mo, Ca, Si) peuvent se concentrer ou apparaître plus clairement après élimination de certaines fractions carbonées.

Tableau III. 2 : Pourcentage atomique (EDS) des adsorbants.

Elément % Adsorbant	C	O	N	P	S	Mo	Ca	Si	Total
B-TG	72,42	26,83	–	–	–	0,75	–	–	100
AC-H_3PO_4	60,15	22,11	16,32	1,42	–	–	–	–	100
AC-H_2SO_4	58,36	20,56	12,22	0,32	8,53	–	–	–	100
AC-HNO_3	21,20	54,65	12,47	0,76	0,89	2,86	6,08	1,08	100

III.2.5 Analyse thermique

Nous avons analysé les courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) de la biomasse *Tamarix gallica* (figure III.12) pour comprendre son comportement thermique et énergétique. La courbe ATG, montre la perte de masse en fonction de la température. Nous observons une première phase de déshydratation en dessous de 150°C, où l'eau libre et une partie de l'eau liée sont éliminées. Cette étape est essentielle pour réduire le contenu en humidité et préparer la biomasse à la pyrolyse. Entre 200°C et 350°C, nous constatons une perte significative de masse correspondant à la décomposition thermique de la cellulose et de l'hémicellulose, qui libèrent des gaz légers tels que le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO), le méthane (CH₄) et des goudrons. À partir de 400°C, la lignine commence à se dégrader lentement, contribuant à la formation du squelette carboné. Enfin, au-delà de 550°C, la masse restante devient presque constante, indiquant que le matériau est principalement composé de carbone pur avec une structure poreuse bien développée.

La courbe DSC, nous montre les transitions énergétiques associées à ces étapes. Nous observons un pic endothermique en dessous de 150°C lié à l'élimination de l'eau. Entre 200°C et 350°C, un pic exothermique marqué reflète les réactions chimiques associées à la décomposition des constituants organiques. Au-delà de 400°C, les transitions énergétiques deviennent moins marquées, correspondant à la dégradation progressive de la lignine et à la stabilisation du squelette carboné. À partir de 550°C, le flux thermique devient constant, indiquant que le matériau atteint un état thermiquement stable.

Ces analyses confirment que *Tamarix gallica* subit une décomposition thermique complexe en plusieurs étapes, conduisant à un matériau riche en carbone avec des propriétés texturales idéales pour l'adsorption du glyphosate.

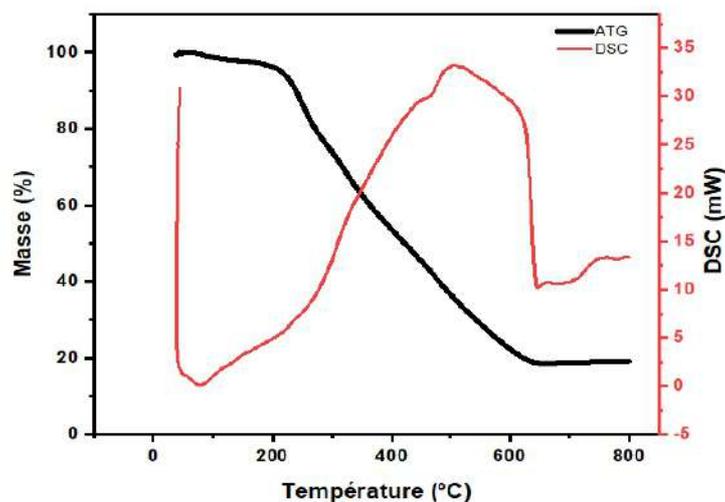


Figure III.12 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et de l'analyse calorimétrie différentielle à balayage de la biomasse *Tamarix gallica*.

III.2.6 Propriétés Acido-Basiques (pH_{pzc})

Nous présentons ici l'analyse des courbes de pH drift obtenues pour quatre adsorbants (figure III.13): AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄, AC-HNO₃ et B-TG. Dans ces courbes, l'axe horizontal représente le pH initial de la solution, tandis que l'axe vertical indique la différence entre le pH final et le pH initial ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$). Le pH_{pzc} correspond à la valeur de pH à laquelle la courbe croise $\Delta\text{pH} = 0$, indiquant que la surface de l'adsorbant est neutre. Nous savons que lorsqu'un solide est en contact avec une solution aqueuse, il peut libérer ou capter des protons selon les groupes fonctionnels présents à sa surface. Les groupes acides, tels que les carboxyliques, phénoliques, sulfonés ou phosphates, libèrent des protons et confèrent une charge négative à la surface, tandis que les groupes basiques peuvent capter des protons et donner une charge positive. Ainsi, pour un pH inférieur au pH_{pzc}, la surface est chargée positivement, et pour un pH supérieur, elle est négative. Pour AC-H₃PO₄, nous constatons que la courbe croise $\Delta\text{pH} = 0$ à un pH relativement acide, autour de 2 à 3. Cela montre que la surface de ce charbon activé atteint la neutralité à un pH bas, conséquence de l'introduction de nombreux groupes acides tels que les phosphates et les fonctions carboxyliques. De même, pour AC-H₂SO₄, nous observons un pH_{pzc} situé entre 1 et 3, ce qui reflète l'effet des groupes sulfonés et des fonctions oxygénées créés par l'activation à l'acide sulfurique. Concernant AC-HNO₃, nous relevons également un pH_{pzc} dans la même gamme de 2 à 3, résultat de l'oxydation intense qui génère de nombreux groupes carboxyliques et carbonyles.

En revanche, nous constatons que le biochar brut (B-TG) présente un pH_{pzc} beaucoup plus élevé, proche de 7. Cela s'explique par le fait que le biochar n'a pas subi de traitement acide et conserve donc des minéraux basiques ainsi que moins de groupes fonctionnels acides. Nous pouvons ainsi déduire que les charbons activés, ayant un pH_{pzc} acide, présentent une surface plus densément fonctionnalisée en sites acides, ce qui influence leur capacité à interagir avec les polluants. En effet, pour un polluant anionique, une surface chargée positivement (pH inférieur au pH_{pzc}) favorise l'adsorption, tandis que pour un polluant cationique, une surface négative (pH supérieur au pH_{pzc}) est préférable. Dans le cas de molécules complexes comme le glyphosate, qui comporte plusieurs sites ionisables, la connaissance du pH_{pzc} nous permet d'optimiser le pH de la solution afin d'augmenter les interactions électrostatiques et d'améliorer l'adsorption.

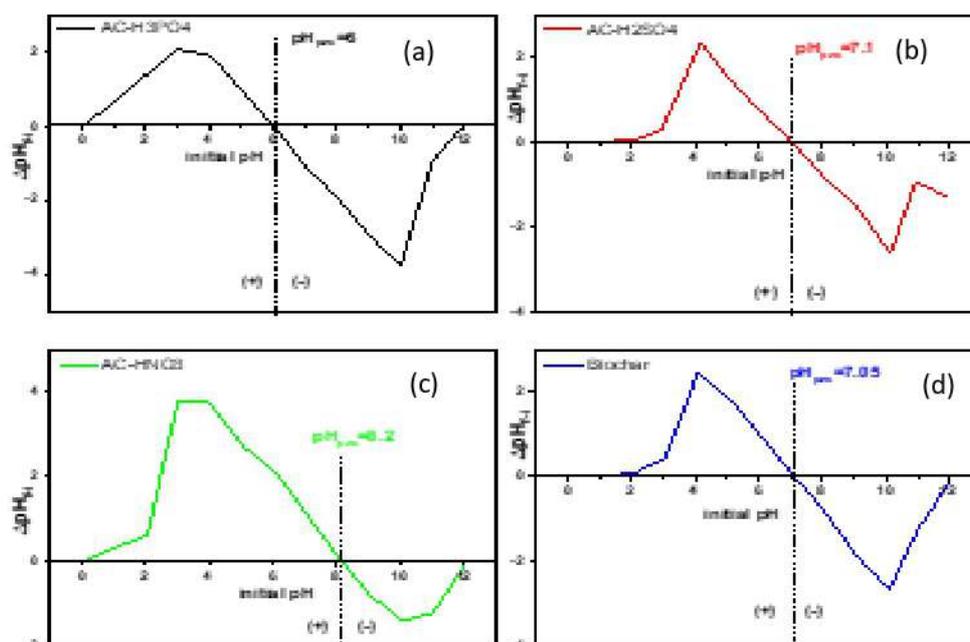


Figure III.13 : pH_{PZC} de: (a) AC-H₃PO₄, (b) AC-H₂SO₄, (c) AC-HNO₃ et (d) B-TG

III.3 Étude de l'adsorption du glyphosate

III.3.1 Effet des paramètres expérimentaux

III.3.1.1 Effet du pH de la solution

Nous observons que les graphiques (figure III.14) montrent clairement l'influence du pH sur le rendement (%) et le taux d'élimination (q_e mg/g) du glyphosate pour différents matériaux adsorbants : B-TG, AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃. Pour l'adsorbant B-TG, nous remarquons que le rendement augmente fortement entre un pH de 2 et 5, atteignant un maximum autour de 5 (80%). À partir de pH 6, le rendement diminue progressivement. La valeur de (q_e) suit la même tendance, avec un pic autour de pH 5 (40mg/g). Cela nous indique qu'à un pH acide (environ 5), les conditions favorisent une interaction optimale entre le glyphosate et l'adsorbant B-TG, probablement grâce à une meilleure disponibilité des groupes fonctionnels actifs sur la surface du matériau. En revanche, à pH plus élevé, la diminution du rendement pourrait être due à une répulsion électrostatique entre la surface négative de l'adsorbant et les molécules ionisées du glyphosate. Pour AC-H₃PO₄, nous constatons que le rendement atteint un maximum autour de pH 4-5 (90%), avant de diminuer significativement à pH neutre ou basique. La valeur de (q_e) (120 mg/g) suit une tendance similaire. Cela nous suggère que l'activation chimique par H₃PO₄ confère des propriétés acides au matériau, ce qui favorise une meilleure adsorption dans des conditions acides. À pH élevé, la diminution du rendement pourrait être attribuée à des interactions moins favorables entre les groupes fonctionnels du matériau et le glyphosate. Quand nous examinons les résultats pour AC-H₂SO₄, nous observons que le rendement et la quantité adsorbée (q_e) sont maximaux à un pH de 4-5 (\approx 100% et 40 mg/g), mais diminuent rapidement lorsque le pH dépasse 6. Cela nous montre que ce matériau présente une affinité élevée pour le glyphosate dans des conditions acides. À pH élevé, la baisse des performances pourrait être liée à un changement de charge de surface de l'adsorbant, ce qui affecte son interaction avec les molécules de glyphosate. Pour le matériau AC-HNO₃, nous observons que le rendement et la capacité (q_e) sont maximaux entre pH 4 et 6 (31% et 25 mg/g), mais diminuent plus lentement que pour les autres adsorbants lorsque le pH devient basique. Cela nous indique que ce matériau offre une fenêtre d'efficacité plus large en termes de pH, probablement grâce à la nature des groupes oxydés introduits par l'activation à l'acide nitrique.

En comparant tous les matériaux, nous constatons que le pH a un impact crucial sur le rendement et le taux d'élimination du glyphosate. Tous les adsorbants étudiés montrent une

performance optimale dans une plage de pH légèrement acide, entre 4 et 6. Lorsque le pH devient basique, le rendement et la capacité d'adsorption diminuent, ce qui pourrait être attribué à des interactions électrostatiques défavorables. Nous notons également que l'activateur chimique utilisé influence la nature des groupes fonctionnels à la surface des adsorbants, modifiant ainsi leur interaction avec le glyphosate. Parmi les matériaux étudiés, AC-H₃PO₄ et AC-H₂SO₄ semblent offrir les meilleures performances à pH acide.

Nous concluons que le pH est un facteur clé pour optimiser l'élimination du glyphosate et que la plage optimale de pH se situe entre 4 et 6, indépendamment de l'adsorbant utilisé. Le choix du matériau dépendra toutefois des conditions spécifiques du milieu et des objectifs de traitement.

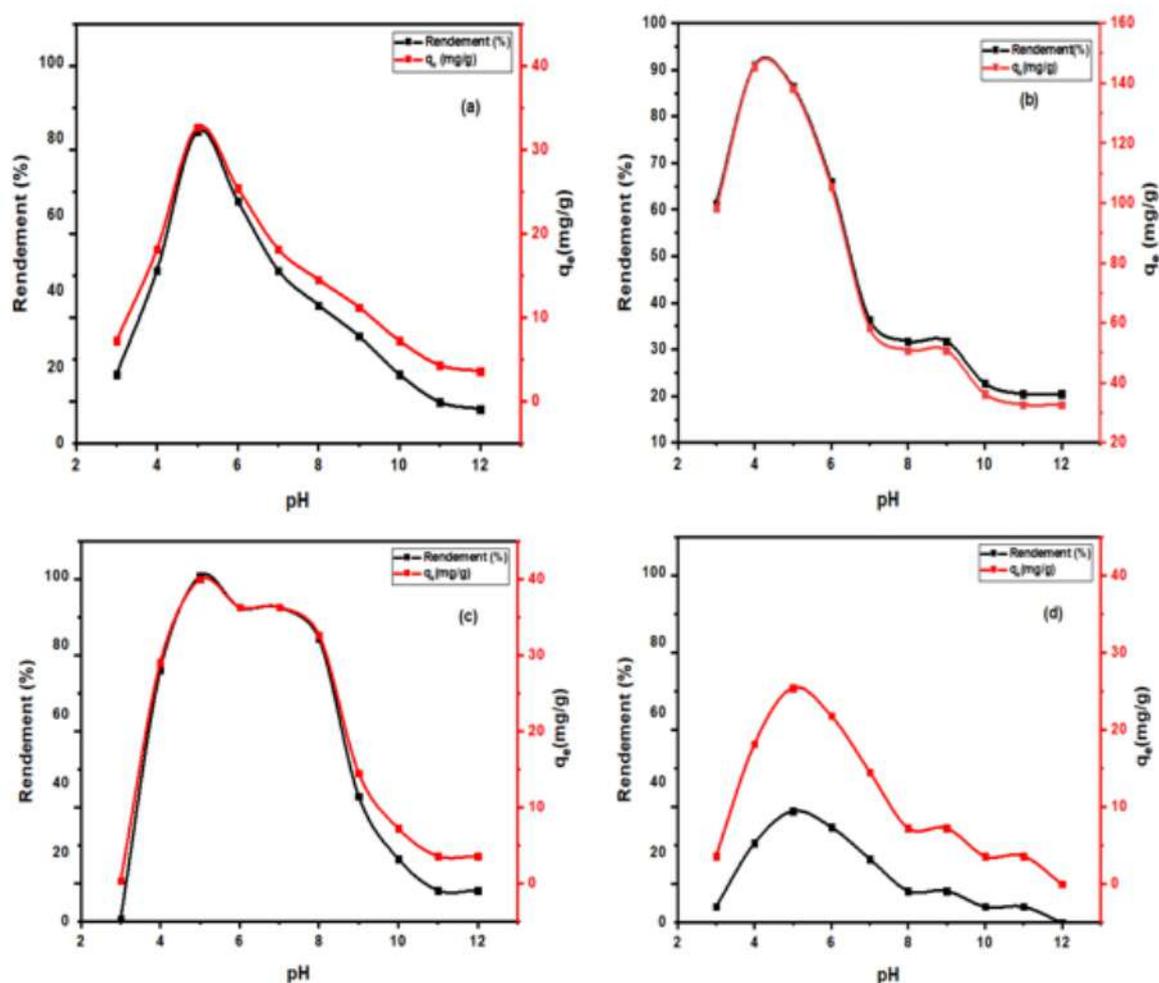


Figure III.14 : effet de pH de la solution : (a) B-TG, (b) AC-H₃PO₄, (c) AC-H₂SO₄ et (d) AC-HNO₃.

III.3.1.2 Effet de la dose de l'adsorbant

Nous avons traité l'effet de la dose de l'adsorbant sur le rendement et le taux d'élimination du glyphosate pour différents adsorbants : B-TG, AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃. Pour le B-TG (figure III.15), le rendement diminue rapidement avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Il atteint son maximum à environ 100% pour une dose inférieure à 5 mg, puis il diminue progressivement pour atteindre environ 0% à une dose de 100 mg. La quantité de glyphosate adsorbée par unité de masse (qe) présente une tendance similaire. Elle atteint son maximum à environ 0,04 mg/g pour une dose inférieure à 5 mg, puis elle diminue également avec l'augmentation de la dose. Ces observations suggèrent que le B-TG est le plus efficace pour l'adsorption du glyphosate à faible dose. À mesure que la dose augmente, la capacité d'adsorption du B-TG diminue probablement en raison de la saturation des sites d'adsorption ou de modifications structurales induites par la dose élevée. Pour l'AC-H₃PO₄, nous avons noté que le rendement diminue rapidement avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Il atteint son maximum à environ 100% pour une dose inférieure à 5 mg, puis il diminue progressivement pour atteindre environ 65% à une dose de 100 mg. La quantité de glyphosate adsorbée (qe) suit une tendance similaire, avec un maximum à environ 0,025 mg/g pour une dose inférieure à 5 mg. Elle diminue ensuite progressivement avec l'augmentation de la dose. Ces résultats indiquent que l'AC-H₃PO₄ est particulièrement efficace pour l'adsorption du glyphosate à faible dose. L'augmentation de la dose entraîne une diminution de la capacité d'adsorption, probablement en raison de la saturation des sites actifs sur l'AC-H₃PO₄. Concernant l'AC-H₂SO₄, nous avons constaté que le rendement diminue rapidement avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Il atteint son maximum à environ 70% pour une dose inférieure à 5 mg, puis il diminue progressivement pour atteindre environ 15% à une dose de 100 mg. La quantité de glyphosate adsorbée (qe) atteint son maximum à environ 0,007 mg/g pour une dose inférieure à 5 mg. Elle diminue ensuite avec l'augmentation de la dose. Ces observations suggèrent que l'AC-H₂SO₄ est le plus efficace pour l'adsorption du glyphosate à faible dose. Comme pour l'AC-H₃PO₄, l'augmentation de la dose entraîne une diminution de la capacité d'adsorption, probablement en raison de la saturation des sites actifs sur l'AC-H₂SO₄. Enfin, pour l'AC-HNO₃, nous avons remarqué que le rendement atteint son maximum à environ 100% pour une dose comprise entre 20 et 40 mg, puis il diminue progressivement pour atteindre environ 0% à une dose de 100 mg. La quantité de glyphosate adsorbée (qe) atteint son maximum à environ 0,025 mg/g pour une dose comprise entre 20 et 40 mg. Elle diminue ensuite avec l'augmentation de la dose. Ces résultats indiquent que l'AC-HNO₃ est également

efficace pour l'adsorption du glyphosate dans une plage de dose comprise entre 20 et 40 mg. Tout comme pour les autres adsorbants, l'augmentation de la dose entraîne une diminution de la capacité d'adsorption, probablement en raison de la saturation des sites actifs sur l'AC-HNO₃.

Nos observations montrent clairement que la dose de l'adsorbant a un impact significatif sur le rendement et le taux d'élimination du glyphosate pour chaque adsorbant. Les quatre adsorbants sont les plus efficaces à faible dose, avec un rendement maximal autour de 5 à 40 mg. Cela suggère que la dose optimale pour l'adsorption du glyphosate varie selon le type d'adsorbant utilisé. Nous concluons que le rendement augmente généralement avec la dose d'adsorbant, bien qu'il atteigne un plateau à une certaine dose. En revanche, la capacité d'adsorption (q) diminue systématiquement avec l'augmentation de la dose. Cela peut s'expliquer par une saturation des sites actifs et une surabondance d'adsorbant par rapport à la quantité de glyphosate disponible dans la solution. Cela signifie que le dosage optimal de l'adsorbant dépend d'un équilibre entre le rendement global et la capacité spécifique d'adsorption.

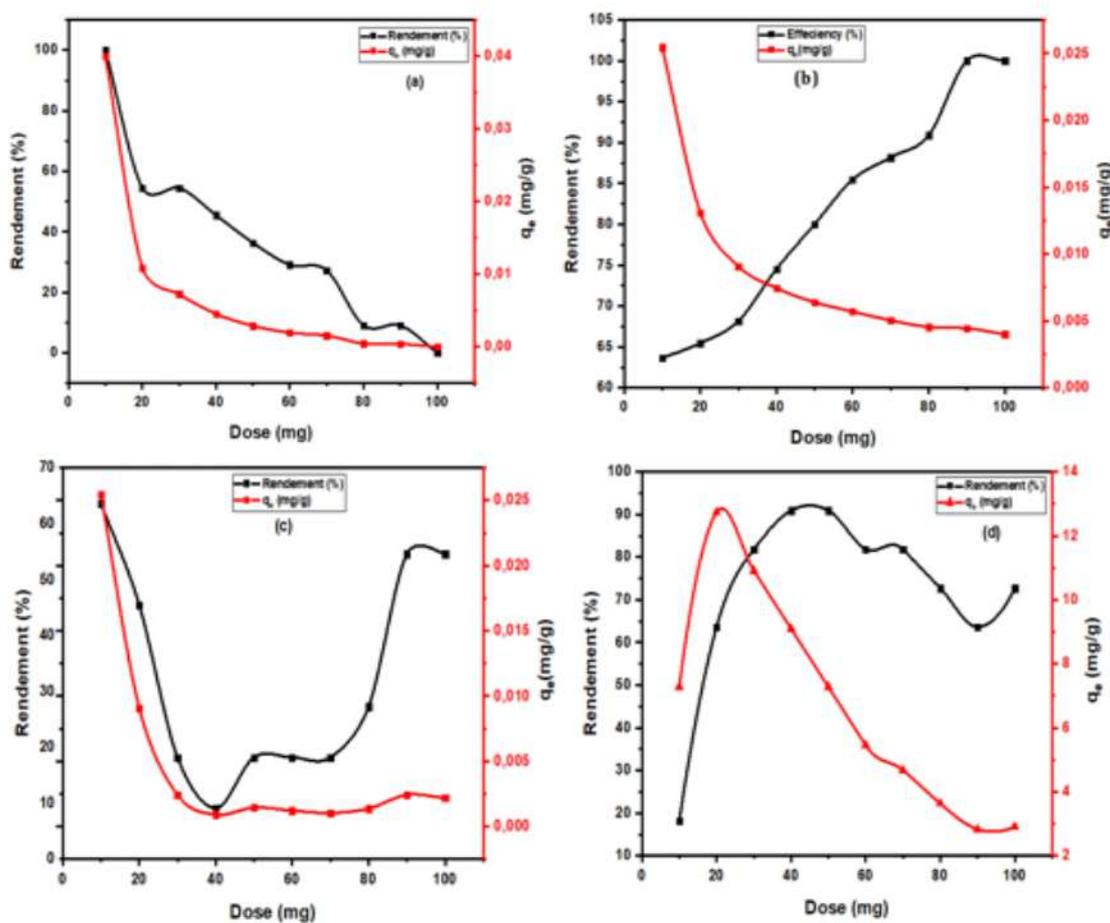


Figure III.15 : Effet de la dose de l'adsorbant : (a) B-TG, (b) AC-H₃PO₄, (c) AC-H₂SO₄ et (d) AC-HNO₃

III.3.2 Etude de la cinétique d'adsorption

Nous avons étudié la cinétique d'adsorption du glyphosate sur différents adsorbants dans le cadre de notre recherche. Cette étude nous a permis de mieux comprendre les mécanismes et les paramètres qui influencent le processus d'adsorption. Pour analyser la cinétique d'adsorption, nous avons utilisé plusieurs modèles cinétiques bien connus. Ces modèles nous ont aidés à déterminer les constantes cinétiques et à évaluer l'adéquation de chaque modèle aux données expérimentales. La (figure III.116) et le (tableau III.3) représentent les données expérimentales et les ajustements non linéaires des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO) pour l'adsorption du glyphosate sur les différents adsorbants : B-TG, AC-H₃PO₄, AC-H₂SO₄ et AC-HNO₃. Ces modèles permettent de caractériser la cinétique d'adsorption et de déterminer si l'adsorption est dominée par une interaction chimique ou physique. Le tableau III.3 résume les paramètres cinétiques dérivés des modèles PFO et PSO.

Pour l'adsorbant B-TG, nous observons que les données expérimentales suivent de manière très rapprochée le modèle PSO ($R^2=0,948$), tandis que le modèle PFO ($R^2=0,974$) s'écarte légèrement pour certaines valeurs intermédiaires. Cela indique que le processus d'adsorption sur B-TG est mieux décrit par le modèle PFO, suggérant que l'adsorption est principalement contrôlée par des interactions chimiques, telles que des échanges d'électrons entre les sites actifs de l'adsorbant et le glyphosate. Le temps d'équilibre est atteint après environ 210 minutes, ce qui montre une cinétique relativement rapide. Pour AC-H₃PO₄, les données s'ajustent également mieux au modèle PSO ($R^2=0,983$) qu'au modèle PFO ($R^2=0,989$), bien que les deux modèles soient globalement proches. Cela confirme que l'adsorption est majoritairement chimique, impliquant potentiellement des interactions spécifiques entre les groupes fonctionnels acides (introduits par H₃PO₄) et le glyphosate. Le temps d'équilibre est plus long, atteignant environ 240 minutes, ce qui peut être attribué à une diffusion plus lente des molécules de glyphosate jusqu'aux sites actifs en raison de la structure spécifique de l'adsorbant. Pour AC-H₂SO₄, nous remarquons que les données suivent également de près le modèle PSO ($R^2=0,968$), tandis que le modèle PFO ($R^2=0,975$) s'écarte légèrement. Cela confirme, ici aussi, que le mécanisme d'adsorption est principalement chimique. Le temps d'équilibre est atteint après environ 180 minutes. Les groupes fonctionnels introduits par l'activation avec H₂SO₄ semblent jouer un rôle essentiel dans l'adsorption du glyphosate. Pour AC-HNO₃, nous remarquons une cinétique beaucoup plus rapide par rapport aux autres adsorbants. Le temps d'équilibre est atteint après seulement 60 minutes, ce qui suggère que les

sites actifs sont très accessibles pour les molécules de glyphosate. Les données expérimentales s'adaptent presque parfaitement au modèle PSO ($R^2=0,979$), ce qui indique une adsorption chimique dominante. La rapidité de l'équilibre peut être attribuée à une surface hautement réactive et à une diffusion efficace grâce à la structure de l'adsorbant.

En comparant les différents adsorbants, nous constatons que le modèle PFO fournit un meilleur ajustement pour tous les matériaux, ce qui indique que l'adsorption du glyphosate est principalement contrôlée par des interactions chimiques plutôt que physiques. Les temps d'équilibre varient en fonction des adsorbants, avec des cinétiques plus rapides pour AC-HNO₃ (60 minutes) et plus lentes pour AC-H₃PO₄ (240 minutes). Cette variation peut être attribuée à des différences dans la structure de surface, la porosité et la nature des groupes fonctionnels introduits par les activateurs chimiques.

Nous concluons que les données expérimentales montrent que l'adsorption du glyphosate sur ces quatre adsorbants suit une cinétique relativement rapide, avec un temps d'équilibre allant de 30 à 240 minutes selon l'adsorbant. Les ajustements aux modèles PFO et PSO indiquent une préférence pour le modèle de pseudo-first ordre, suggérant que des interactions de surface fortes (chimiques) jouent un rôle déterminant dans la rétention du glyphosate. AC-H₃PO₄ apparaît comme le plus réactif, probablement grâce à sa porosité développée et à ses nombreux groupes fonctionnels, tandis que l'adsorbant (B-TG) montre une adsorption plus lente, liée à une surface moins fonctionnalisée. L'ordre de rapidité (AC-H₃PO₄ > AC-HNO₃ > AC-H₂SO₄ > B-TG) souligne l'importance de la fonctionnalisation de surface et de la structure poreuse pour optimiser l'adsorption du glyphosate.

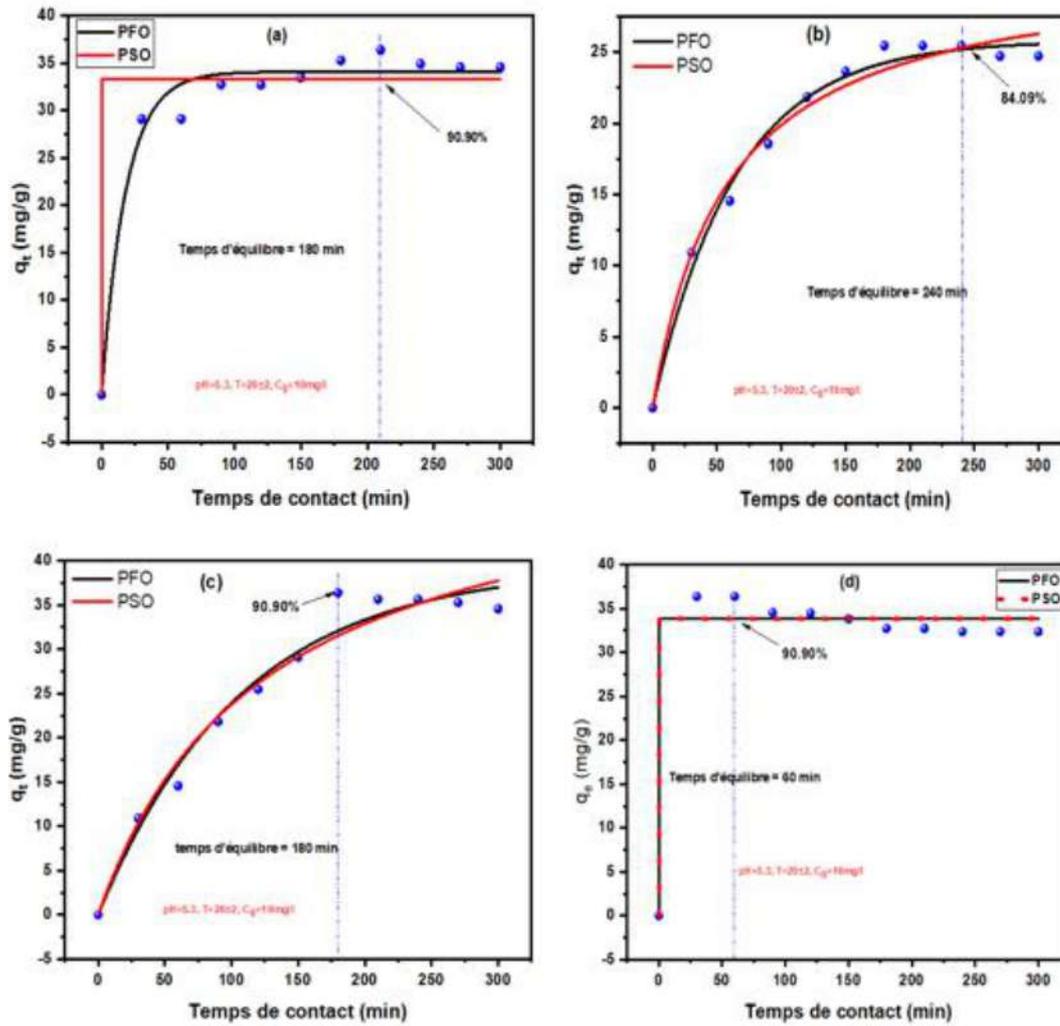


Figure III.16 : Données expérimentales et ajustement non linéaire des modèles cinétiques (PFO et PSO) pour l'adsorption du glyphosate sur les adsorbants : (a) B-TG, (b) AC-H₃PO₄, (c) AC-H₂SO₄ et (d) AC-HNO₃

Tableau III.3: les paramètres cinétiques dérivés des modèles PFO et PSO de l'adsorption du glyphosate sur les quatres adsorbants.

Modèle	Paramètres	B-TG	AC-H ₃ PO ₄	AC-H ₂ SO ₄	AC-HNO ₃
PFO	q _e (mg/g)	34.071	25.817	39.338	33.811
	k ₁	0.055	0.0155	9.4 × 10 ⁻³	0.064
	R ²	0.974	0.989	0.975	0.978
	χ ²	3.048	0.77	4.213	2.516
PSO	q _e (mg/g)	33.272	31.37	53.49	33.805
	K ₂	1.6 × 10 ⁻⁴	5.52 × 10 ⁻⁴	1.492 × 10 ⁻⁴	5.52 × 10 ⁻⁴
	R ²	0.948	0.983	0.968	0.978
	χ ²	6.119	1.244	5.408	2.502

III.3.2 Etude de l'isotherme d'adsorption

L'analyse isotherme de l'adsorption du glyphosate sur AC-H₃PO₄ et AC-H₂SO₄ permet de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption ainsi que les interactions de surface à l'équilibre. La (figure III.17) illustre le comportement d'adsorption, tandis que le (tableau III.4) regroupe les paramètres issus des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R). Pour AC-H₃PO₄, le modèle D-R offre le meilleur ajustement aux données expérimentales ($R^2 = 0,989$, $\chi^2 = 25,84$), suivi des modèles de Langmuir ($R^2 = 0,909$, $\chi^2 = 282,55$), Temkin ($R^2 = 0,889$, $\chi^2 = 196,18$) et Freundlich ($R^2 = 0,804$, $\chi^2 = 502,64$). La supériorité du modèle D-R suggère que l'adsorption est principalement gouvernée par un mécanisme de remplissage des pores, en accord avec la structure hautement poreuse de l'AC-H₃PO₄ révélée par l'analyse BET (surface spécifique de 580,37 m²/g). Par ailleurs, l'énergie libre moyenne d'adsorption ($E = 2,54 \times 10^{-2}$ kJ/mol) obtenue à partir du modèle D-R indique que la physisorption est le mécanisme prédominant, ce qui corrobore les résultats de l'analyse cinétique. À l'inverse, l'adsorption sur AC-H₂SO₄ s'adapte mieux au modèle de Freundlich ($R^2 = 0,974$, $\chi^2 = 50,32$), suivi des modèles de Temkin ($R^2 = 0,917$, $\chi^2 = 160,35$), D-R ($R^2 = 0,903$, $\chi^2 = 171,56$) et Langmuir ($R^2 = 0,893$, $\chi^2 = 394,19$). La meilleure adéquation au modèle de Freundlich indique une adsorption hétérogène avec formation de multicouches, ce qui concorde avec la topographie de surface plus homogène et les pores plus petits observés dans l'analyse SEM de AC-H₂SO₄.

Le facteur d'hétérogénéité de Freundlich ($n = 2,247$), supérieur à l'unité, confirme des conditions d'adsorption favorables. Par ailleurs, les capacités maximales d'adsorption (Q_{max}) du modèle de Langmuir sont de 247,58 mg/g pour AC-H₃PO₄ et 235,13 mg/g pour AC-H₂SO₄, traduisant un potentiel d'adsorption légèrement plus élevé pour AC-H₃PO₄, en accord avec sa plus grande surface spécifique et sa structure poreuse plus développée, comme révélé par l'analyse BET.

Cependant, la constante d'équilibre de Langmuir (k_L) plus élevée pour AC-H₂SO₄ (0,372 contre 0,153 pour AC-H₃PO₄) suggère des interactions adsorbat-adsorbant plus fortes, probablement en raison de son pH_{pzc} plus élevé et d'une plus grande présence de groupes fonctionnels basiques, comme confirmé par les études de caractérisation.

Les paramètres du modèle de Temkin fournissent des informations sur la chaleur d'adsorption et les interactions adsorbant-adsorbat. Une constante de Temkin (A) plus élevée pour AC-H₂SO₄ (6,66 L/mg contre 3,01 L/mg pour AC-H₃PO₄) suggère des énergies de liaison plus

importantes, ce qui pourrait être attribué à son pHpzc plus élevé et à des interactions électrostatiques renforcées avec les molécules de glyphosate.

L'énergie libre moyenne d'adsorption (E) du modèle D-R est de $2,54 \times 10^{-2}$ kJ/mol pour AC-H₃PO₄ et $4,11 \times 10^{-2}$ kJ/mol pour AC-H₂SO₄. Ces valeurs se situent dans la plage caractéristique des processus de physisorption (< 8 kJ/mol), confirmant que l'adsorption physique est le mécanisme prédominant dans l'élimination du glyphosate.

Ces résultats mettent en évidence l'impact significatif des méthodes d'activation sur les propriétés physico-chimiques et le comportement d'adsorption des charbons actifs. L'activation de l'AC-H₃PO₄ par l'acide phosphorique a conduit à une surface plus hétérogène, présentant une large gamme de tailles de pores, favorisant ainsi un mécanisme de remplissage des pores. En revanche, l'activation de l'AC-H₂SO₄ par l'acide sulfurique a généré une surface plus homogène avec des interactions adsorbat-adsorbant plus marquées, favorisant une adsorption en multicouches. Ces différences d'adsorption sont directement liées aux caractéristiques chimiques et structurales des matériaux, façonnées par les processus d'activation, comme le confirment les analyses de caractérisation approfondies.

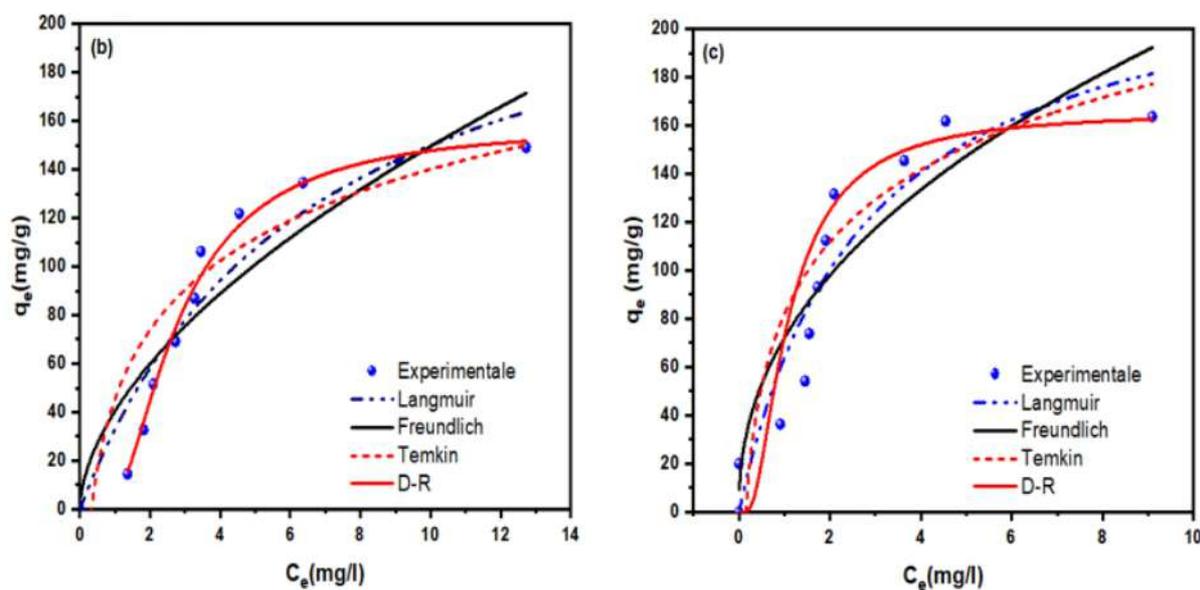


Figure III.17 : Isothermes d'adsorption du glyphosate sur : (b) AC-H₃PO₄ et (c) AC-H₂SO₄ (Adsorbant = 10mg, [glyphosate] = 05-50 mg/L, et T = 20±2°C).

Tableau III.4: Données des modèles ajustés pour l'étude des isothermes d'adsorption du glyphosate sur la surface de l'AC-H₃PO₄ et de l'AC-H₂SO₄.

Modele	Paramètres	AC-H ₃ PO ₄	AC-H ₂ SO ₄
Langmuir	Q _{max} (mg/g)	247.58	235.13
	k _L	0.153	0.372
	R ²	0.909	0.893
	χ ²	282.55	394.19
Freundlich	k _F	40.42	71.95
	n	1.761	2.247
	R ²	0.804	0.974
	χ ²	502.64	50.32
Temkin	A (L/mg)	3.01	6.66
	b	59.39	56.66
	R ²	0.889	0.917
	χ ²	196.18	160.35
Dubinine– Radushkevish	q _m (mg/g)	158.43	165.54
	B _D (mol ² K/j)	7.698	1.719
	E = 1/√(2B _D) (KJ/mol)	2.54 × 10 ⁻²	4.11 × 10 ⁻²
	R ²	0.989	0.903
	χ ²	25.84	171.56

III.3.2 Étude Thermodynamique

Dans cette section, nous analysons les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du glyphosate sur les adsorbants dérivés de *Tamarix gallica* (AC-H₃PO₄ et AC-H₂SO₄). Ces paramètres permettent de mieux comprendre la nature du processus d'adsorption, les résultats sont représentés dans le (tableau III.5). L'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°) est négative pour les deux adsorbants, indiquant que l'adsorption est spontanée à toutes les températures étudiées (293-323 K). Pour AC-H₃PO₄, nous constatons que plus la température augmente, plus ΔG° devient négatif (-12,25 à -15,35 kJ/mol), ce qui signifie que l'adsorption est favorisée thermodynamiquement à haute température (Özsin et al., 2019) (Georgin et al., 2024). Pour AC-H₂SO₄, les valeurs de ΔG° suivent une tendance similaire (-14,42 à -15,59 kJ/mol),

confirmant également la spontanéité du processus. L'enthalpie standard (ΔH°) nous permet de déterminer la nature endothermique ou exothermique de l'adsorption. Pour AC-H₃PO₄, la valeur positive (18,19 kJ/mol) montre que l'adsorption est endothermique et nécessite un apport d'énergie, expliquant pourquoi elle est plus efficace à haute température. En revanche, pour AC-H₂SO₄, nous remarquons une valeur négative (-2,89 kJ/mol), ce qui signifie que le processus est exothermique et donc plus favorable à basse température. Enfin, l'entropie standard (ΔS°) nous renseigne sur le degré de désordre du système (Mahnashi et al., 2021). La valeur élevée pour AC-H₃PO₄ (103,84 J/K.mol) indique une augmentation du désordre lors de l'adsorption, ce qui peut être lié à une plus grande mobilité des molécules à la surface du charbon actif. Pour AC-H₂SO₄, la valeur plus faible (39,31 J/K.mol) suggère un processus plus structuré et ordonné. Nous en déduisons que AC-H₃PO₄ est plus efficace à haute température pour l'adsorption du glyphosate, tandis que AC-H₂SO₄ fonctionne mieux à basse température.

Tableau III.5: Données thermodynamiques de l'AC-H₃PO₄ et de l'AC-H₂SO₄.

Adsorbant	T (K)	Equation de Van't Hoff	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/Kmol)
AC-H ₃ PO ₄	293	$y = -2188,03 x + 12,49$ $R^2 = 0,998$	-12,25	18,19	103,84
	303		-13,23		
	313		-14,32		
	323		-15,35		
AC-H ₂ SO ₄	293	$y = 347,83 x + 04,73$ $R^2 = 0,998$	-14,42	- 2,89	39,31
	303		-14,79		
	313		-15,19		
	323		-15,59		

III.4 Comparaison avec la littérature

Les charbons activés étudiés ici sont comparables à ceux rapportés dans la littérature pour l'élimination du glyphosate. Par exemple dans l'étude de (D. Liu & Zhou, 2022), un charbon activé modifié par H₃PO₄ a montré une capacité d'adsorption élevée grâce à une surface spécifique augmentée (> 1000 m²/g) et à des groupes fonctionnels phosphatés. Les données expérimentales montrent que le charbon activé traité avec H₃PO₄ (AC-H₃PO₄) est le plus performant, suivi de AC-H₂SO₄. Les valeurs maximales d'adsorption (Q_{max}) obtenues pour

AC-H₃PO₄ (247,58 mg/g) sont comparables ou supérieures à celles rapportées dans la littérature pour des adsorbants biochar ou modifié.

Dans l'étude de (Sun et al., 2018), un charbon activé dérivé de coques de noix de coco traité avec H₃PO₄ a montré une capacité d'adsorption maximale de 230 mg/g pour le glyphosate, proche de celle obtenue pour AC-H₃PO₄ dans cette étude.

Les charbons activés modifiés par H₂SO₄ rapportés dans la littérature montrent généralement des capacités d'adsorption comprises entre 150 et 200 mg/g, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour AC-H₂SO₄. Le (tableau III.6) représente La capacité des divers adsorbants à fixer le glyphosate ainsi que leur adsorption maximale.

Tableau III.6 : La capacité des divers adsorbants à fixer le glyphosate ainsi que leur adsorption maximale.

Polluant	Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	Reference
Glyphosate	Feuille de tamarix gallica activé avec H ₃ PO ₄	247,58	Présente étude
	Feuille de tamarix gallica activé avec H ₂ SO ₄	235,13	Présente étude
	Chitosan-Bentonite	1,18	(Rissouli et al., 2025)
	coquille d'œuf	25,69	(Enderle et al., 2025)
	Poly(glycidyl methacrylate)	961,5	(Meng et al., 2025)
	Zr-MOF@201	72,40	(R. Wang et al., 2025)
	NaP1-Fe ₃ O ₄ -La(OH) ₃	1995	(Haghjoo et al., 2025)
	nanoparticules de goethite	277,77	(Doyle et al., 2023b)
	Sol forestier	161,29	(Sen et al., 2017)
	biochar de balle de riz	123,03	(Herath et al., 2016)
	Biochar de bois	44	(Mayakaduwa et al., 2016)
	Charbon activé à base de frondes de palmier à huile	104,2	(Salman et al., 2012)
	Boues d'alun	85,9	(Hu et al., 2011)

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés ainsi que les différentes méthodologies adoptées pour mener à bien nos expériences. Les techniques expérimentales et analytiques décrites permettent non seulement de garantir la fiabilité des résultats, mais également d'assurer une reproductibilité optimale des essais. Ces bases méthodologiques solides constituent un cadre essentiel pour l'étude du processus d'élimination du glyphosate dans les solutions aqueuses, tout en assurant la rigueur scientifique nécessaire à l'interprétation des résultats obtenus.

III.6 Références

- Doyle, S., Garvey, M., & Fowley, C. (2023). Removal of Glyphosate from water through adsorption onto Goethite Nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100839. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100839>
- Enderle, M. C., Grzybowski, P., Manica, M. A. P., Tochetto, G., Pasquali, G. D. L., Bassani, L., Kempka, A. P., Dervanoski, A., & da Luz, C. (2025). From waste to resource: Production and characterization of eggshell adsorbent for glyphosate removal by adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 72, 107464. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107464>
- Georgin, J., Stracke Pffingsten Franco, D., Gindri Ramos, C., Nguyen Tran, H., Benettayeb, A., Imanova, G., & Ali, I. (2024). Recent advances in removing glyphosate herbicide and its aminomethylphosphonic acid metabolite in water. *Journal of Molecular Liquids*, 402(April), 124786. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124786>
- Haghjoo, S., Kavand, M., Lengauer, C. L., Kazemian, H., & Roushani, M. (2025). Enhanced herbicide removal using an innovative NaP1-Fe₃O₄-La(OH)₃ zeolite: Advances in water treatment and experimental modeling. *Microporous and Mesoporous Materials*, 386(October 2024), 113483. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113483>
- Herath, I., Kumarathilaka, P., Al-Wabel, M. I., Abduljabbar, A., Ahmad, M., Usman, A. R. A., & Vithanage, M. (2016). Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.017>
- Hu, Y. S., Zhao, Y. Q., & Sorohan, B. (2011). Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*, 271(1–3), 150–156.
- Liu, D., & Zhou, S. (2022). Application of chemical coagulation to phosphorus removal from glyphosate wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(4), 2345–2352.
- Mahnashi, M. H., Abu-Alrub, S. S., Amer, M. W., & Alqarni, A. O. (2021). Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of E120 dye using activated carbon. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 30(3), 585–592.

<https://doi.org/10.4314/tjpr.v20i3.21>

- Mayakaduwa, S. S., Kumarathilaka, P., Herath, I., Ahmad, M., Al-Wabel, M., Ok, Y. S., Usman, A., Abduljabbar, A., & Vithanage, M. (2016). Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. *Chemosphere*, *144*, 2516–2521. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.080>
- Meng, Q., Wang, Y., Rong, M., Xing, H., Chi, R.-A., Chen, C., Liu, H., & Yang, L. (2025). Efficient adsorption and separation of glyphosate in aqueous solution by amino-functionalized Poly(glycidyl methacrylate). *Chemical Engineering Journal*, *505*, 158804. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158804>
- Özsin, G., Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., & Pütün, A. E. (2019). Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, *9*(3), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0942-8>
- Rissouli, L., Chabbi, M., Berradi, M., Eddaoukhi, A., Chaer, I., Znaoui, F., Yacoubi, A. El, Bachiri, A. El, Chafik, T., Zantar, S., & Benicha, M. (2025). Chitosan-Bentonite composite adsorption of herbicide glyphosate from water solution. *Environmental Monitoring and Assessment*, *197*(3), 245. <https://doi.org/10.1007/s10661-025-13677-4>
- Salman, J. M., Abid, F. M., & Muhammed, A. A. (2012). Batch study for pesticide glyphosate adsorption onto palm oil fronds activated carbon. *Asian Journal of Chemistry*, *24*(12), 5646.
- Sen, K., Mondal, N. K., Chattoraj, S., & Datta, J. K. (2017). Statistical optimization study of adsorption parameters for the removal of glyphosate on forest soil using the response surface methodology. *Environmental Earth Sciences*, *76*(1), 1–15. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6333-7>
- Sun, D., Hale, L., Kar, G., Soolanayakanahally, R., & Adl, S. (2018). Phosphorus recovery and reuse by pyrolysis: Applications for agriculture and environment. *Chemosphere*, *194*, 682–691.
- Wang, R., Huang, X., Wang, Y., Chen, Y., Xu, X., Deng, S., Yin, Z., Dai, Y., & Yang, W. (2025). Adsorption of phosphate and glyphosate by MOFs modified Resin: The role of metal centers and organic linkers. *Chemical Engineering Journal*, *507*, 160792.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160792>

Conclusion générale

Cette thèse a porté sur l'étude expérimentale et la modélisation de l'élimination des polluants organiques dans les effluents industriels, en mettant l'accent sur l'adsorption du glyphosate à l'aide de biomasses carbonées et activées. L'objectif principal était de développer des adsorbants efficaces, durables et économiquement viables, tout en explorant les mécanismes sous-jacents qui régissent l'adsorption du glyphosate.

L'étude a été menée en plusieurs étapes, allant de la préparation et de la caractérisation des matériaux adsorbants à l'analyse des performances d'adsorption et à la modélisation des isothermes et cinétiques d'adsorption. Deux types de charbons activés, AC-H₃PO₄ et AC-H₂SO₄, ont été synthétisés et caractérisés à l'aide de diverses techniques, notamment BET, DRX, FTIR, MEB et EDS, afin de comprendre leur structure poreuse, leur composition chimique et leurs propriétés de surface.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du glyphosate dépend fortement des propriétés physicochimiques des adsorbants, notamment leur surface spécifique, la distribution de leurs pores et la nature de leurs groupes fonctionnels. L'étude des isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) s'ajustait le mieux aux données expérimentales pour l'AC-H₃PO₄, suggérant un mécanisme d'adsorption gouverné par un remplissage des pores. En revanche, l'adsorption sur l'AC-H₂SO₄ était mieux décrite par le modèle de Freundlich, indiquant une adsorption hétérogène avec une couverture multicouche. L'analyse énergétique a confirmé que la physisorption était le mécanisme dominant dans tous les cas, ce qui implique une adsorption réversible et potentiellement régénérable.

Par ailleurs, l'introduction d'un charbon dérivé du *Tamarix gallica* comme adsorbant alternatif a ouvert de nouvelles perspectives. Ce matériau a démontré un potentiel intéressant pour l'élimination du glyphosate, grâce à sa structure poreuse et ses propriétés de surface adaptées. Son efficacité comparée aux charbons activés conventionnels montre que des solutions biosourcées et écologiques peuvent être développées pour la dépollution des eaux contaminées par des pesticides. Nous avons constaté que le *Tamarix gallica*, une plante résistante aux milieux arides, s'est révélé une ressource prometteuse pour produire des charbons activés à haute valeur ajoutée. La pyrolyse contrôlée (à 550°C avec un taux de montée en température de 10°C/min) a permis d'obtenir un biochar amorphe, tandis que l'activation

chimique (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) a significativement amélioré ses propriétés texturales et chimiques.

L'étude cinétique a montré que le modèle pseudo-second ordre décrivait le mieux les données expérimentales, suggérant que l'adsorption était limitée par la diffusion et la nature chimique des interactions entre le glyphosate et les adsorbants.

D'un point de vue environnemental et économique, les résultats obtenus soulignent le potentiel des biomasses carbonées et activées comme solutions alternatives et durables pour la décontamination des eaux industrielles. L'utilisation de matériaux naturels comme le *Tamarix gallica* pourrait constituer une approche prometteuse pour réduire les coûts tout en valorisant des ressources abondantes et peu exploitées.

Perspectives

Les travaux réalisés dans cette thèse ouvrent plusieurs pistes de recherche future :

- Optimisation avancée : Affiner davantage les paramètres de préparation des adsorbants afin d'améliorer leur performance.
- Études de régénération et de réutilisation : Évaluer la stabilité des adsorbants après plusieurs cycles d'adsorption-désorption.
- Applications à d'autres polluants : Tester ces matériaux pour l'adsorption d'autres pesticides ou contaminants émergents.
- Développement à l'échelle industrielle : Étudier la faisabilité technique et économique de l'utilisation de ces adsorbants dans des stations de traitement des eaux.

En conclusion, cette recherche contribue significativement à la compréhension des mécanismes d'adsorption du glyphosate et propose des solutions innovantes et respectueuses de l'environnement pour la dépollution des effluents industriels. Elle met en avant le potentiel des biomasses carbonées activées et encourage leur intégration dans les stratégies de traitement des eaux contaminées.

Production scientifique

Publications

Benaoune, S., Merzougui, A., Remmani, R., Bouzidi, N., Ruiz-Canales, A., Akacha, I., & Djellouli, A. (2025). Dual-Activated Tamarix Gallica-Derived Carbons for Enhanced Glyphosate Adsorption: A Comparative Study of Phosphoric and Sulfuric Acid Activation. *Materials*, *18*(3). <https://doi.org/10.3390/ma18030511>

Remmani, R., Yilmaz, M., **Benaoune, S.**, & Di Palma, L. (2024). Optimized pyrolytic synthesis and physicochemical characterization of date palm seed biochar: Unveiling a sustainable adsorbent for environmental remediation applications. *Environmental Science and Pollution Research*, *31*(50), 60065–60079.

Akacha, I., Merzougui, A., Bouzid, K., & **Benaoune, S.** (2025). Cypress cones solid waste derived biochar for efficient uptake of paracetamol from synthetic wastewater: characterization, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *0123456789*. <https://doi.org/10.1007/s13399-025-06787-z>

Communications

Saliha BENAOUNE and Abdelkrim MERZOUGUI, « Adsorption of herbicide from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass» 1st International seminar on: Valorization of Bioresources in Environment & Health on March, 05 - 07, 2023 (El Oued, Algeria).

Saliha BENAOUNE, Abdelkrim MERZOUGUI and Narimene BOUZIDI, « Efficient removal of glyphosate from aqueous solutions by adsorption » 1st International Seminar on Process Engineering & Environment (ISCPE2022) on December, 06-08-2022 (Biskra, Algeria).

Saliha BENAOUNE, Abdelkrim MERZOUGUI and Narimene BOUZIDI, « An efficient activated carbon derived from tamarix for glyphosate removal in aqueous environment » The 1st National Seminar: Environment and Public Spaces on 04th February 2025 (Biskra, Algeria).

Saliha BENAOUNE and Abdelkrim MERZOUGUI, « The adsorption behaviour of an herbicide from an aqueous solution using activated carbons and a composite material derived from an agricultural waste biomass » 1st Study Day on Characterization Methods of Materials and Biomaterials on November 18, 2023 (Biskra, Algeria).