

Université Mohamed khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : chimie industrielle  
Référence : .....

جامعة محمد خيضر - بسكرة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم الكيمياء الصناعية  
المرجع: .....



**Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
Doctorat en : Génie des Procédés  
Spécialité (Option) : Génie des Procédés de l'Environnement**

**Thème :  
Elimination d'un métal lourd toxique par des biomatériaux**

**Présentée par : Djezzar Zohra**

**Soutenue publiquement le 09 Octobre 2025**

**Devant le jury composé de :**

|                             |                   |                              |                             |
|-----------------------------|-------------------|------------------------------|-----------------------------|
| <b>Dr. Kaltoum Adaika</b>   | <b>MCA</b>        | <b>Président</b>             | <b>Université de Biskra</b> |
| <b>Pr. Amel Aidi</b>        | <b>Professeur</b> | <b>Directeur de thèse</b>    | <b>Université de Biskra</b> |
| <b>Dr. Hanane Rehali</b>    | <b>MCA</b>        | <b>Co-Directeur de thèse</b> | <b>Université de Biskra</b> |
| <b>Dr. Linda Toukal</b>     | <b>MCA</b>        | <b>Examinatrice</b>          | <b>Université de Sétif</b>  |
| <b>Dr. Fatima Ghebghoub</b> | <b>MCA</b>        | <b>Examinatrice</b>          | <b>Université de Biskra</b> |

**Promotion : 2024/2025**

# ***Remerciements***

Tout d'abord je dois remercier mon grand Dieu "**Allah Tout-Puissant**" et le louer pour m'avoir donné la santé, le courage, la volonté et la patience de surmonter les difficultés pour achever ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de sol et traitement des eaux de Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les Régions Arides CRSTRA, à l'Université Mohamed Khider-Biskra (Algérie).

Avant tout, je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude et reconnaissance à ma chère directrice de thèse, **Pr. Aidi Amel**. Plus qu'une simple encadrante, elle a été une véritable mère, une sœur et une amie tout au long de ce parcours. Je la remercie pour sa confiance, sa patience, sa tolérance et enthousiasme, son soutien indéfectible qu'il m'a accordée de réaliser ce travail dans de bonnes conditions jusqu'à la soutenance. Les mots me manquent Vraiment pour exprimer l'immense gratitude que je ressens envers elle.

Je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse, **Dr. Rehali Hanane**, pour ses conseils avisés, son guide, sa gentillesse, sa compétence et ses remarquables qualités scientifiques. Je lui suis reconnaissante pour sa grande valeur qui m'a permis de mener à bien ma thèse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude et mes respectueux vifs remerciements aux honorables membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté d'accepté de juger et d'évaluer ma thèse :

**Dr. Adaika Kalthoum**, de l'Université de Biskra qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce travail.

**Dr. Ghebghoub Fatima**, de l'Université de Biskra et **Dr. Toukal Linda** de l'Université de Ferhat Abbas-Sétif, qui nous ont fait l'honneur d'accepter d'être membre de jury et d'examiner ce travail.

Durant toutes ces années de préparation de ma thèse, ce travail n'aurait pu être mené sans l'aide précieuse de personnes que je tiens à les remercier ici.

Un grand merci pour Monsieur **Othmane Tarik**, directeur du laboratoire de sol au Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les Régions Arides CRSTRA, à l'Université Mohamed Khider-Biskra (Algérie), de m'avoir donné l'opportunité de travailler et de réaliser les essais expérimentaux au niveau de son laboratoire et pour son aide précieuse.

J'exprime mes remerciements aux tous les membres du Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les Régions Arides CRSTRA, à l'Université Mohamed Khider-Biskra (Algérie), en particulier **Dr. Benaoune Saliha** et Mme **Bouzidi Narimene**.

Ma gratitude va aussi au **Dr. Ziad Sabrina** directeur du laboratoire ADE à Biskra et Mme **Naili Radia** ingénieur au laboratoire de chimie industrielle, à l'université Mohamed Khider-Biskra, pour leur gentillesse et leurs services dans l'accès aux matériaux nécessaires à mes recherches.

Je n'oublie pas également d'adresser mes reconnaissances à tous les membres de l'équipe de CRAPC de Biskra (el-Hadjeb), de Alger (USTHB) sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Un grand merci à ma sœur et mon amie **Dr. Djeddar Rima**, ma collègue avec qui j'ai passé des années inoubliables durant la préparation de notre doctorat.

Je remercie également mes deux très chers collègues de travail, **Hamida Khadidja** et **Kaddouri Mebarka**.

Enfin, un immense merci du plus profond du cœur à ma famille et mes amies qui m'ont fait confiance, m'a aimé et comprise avec patience et amour pendant mes études malgré les moments de colère que j'ai vécus.

Notre reconnaissance s'adresse à toutes les personnes qui m'ont soutenue moralement au moment où j'avais vraiment besoin, et qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# ***Dédicace***

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes très chers parents*

*À mon très cher frère Aissa*

*À mes très chères sœurs Sana, Hana, Samia, Rima et Ahlem*

*À mes neveux Aness, Adem, Rassim, Djoud et Siradj Eddine*

*À mes nièces Layan et Miral*

*À tous mes amies*

*Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.*

**Djezzar Zohra** 

|                                              |          |
|----------------------------------------------|----------|
| <b>Remerciements</b>                         |          |
| <b>Dédicaces</b>                             |          |
| <b>Sommaire</b>                              |          |
| <b>Tableau des abréviations et acronymes</b> |          |
| <b>Liste des figures</b>                     |          |
| <b>Liste des tableaux</b>                    |          |
| <b>Résumé</b>                                |          |
| <b>Introduction générale.....</b>            | <b>1</b> |

## **Chapitre I : Généralités et synthèse bibliographiques**

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction .....</b>                                              | <b>6</b>  |
| <b>I.1. La pollution de l'eau .....</b>                                | <b>6</b>  |
| <b>I.2. La pollution par les métaux lourds .....</b>                   | <b>6</b>  |
| I.2.1. Généralité sur les métaux lourds.....                           | 6         |
| I.2.2. Sources de pollution par les métaux lourds .....                | 7         |
| I.2.2.1. Sources de pollution naturelles .....                         | 7         |
| I.2.2.2. Sources de pollution anthropiques .....                       | 7         |
| I.2.3. Risques des métaux lourds sur la santé et l'environnement ..... | 8         |
| <b>I.3. Généralité sur le cuivre (Cu) .....</b>                        | <b>9</b>  |
| I.3.1. Sources de cuivre .....                                         | 10        |
| I.3.2. Effets sanitaires du cuivre .....                               | 11        |
| I.3.3. Normes et réglementation du cuivre .....                        | 11        |
| <b>I.4. Généralité sur l'adsorption .....</b>                          | <b>11</b> |
| I.4.1. Types d'adsorption.....                                         | 12        |
| I.4.1.1. Adsorption physique (physisorption).....                      | 12        |
| I.4.1.2. Adsorption chimique (chimisorption).....                      | 12        |
| I.4.2. Mécanisme d'adsorption.....                                     | 13        |

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| I.4.3. Facteurs influant sur l'adsorption .....                                 | 14        |
| I.4.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....                          | 15        |
| I.4.4.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (PFO) .....                   | 15        |
| I.4.4.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre (PSO) .....                    | 15        |
| I.4.4.3. Modèle cinétique d'Elovich .....                                       | 16        |
| I.4.4.4. Modèle cinétique d'Avrami .....                                        | 16        |
| I.4.4.3. Modèle cinétique de diffusion intra- particulaire (Weber-Morris) ..... | 17        |
| I.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption .....                           | 17        |
| I.4.5.1. Modèle d'isotherme de Langmuir.....                                    | 18        |
| I.4.5.2. Modèle d'isotherme de Freundlich .....                                 | 18        |
| I.4.5.3. Modèle d'isotherme de Sips (Langmuir-Freundlich) .....                 | 18        |
| I.4.5.4. Modèle d'isotherme de Redlich-Peterson .....                           | 19        |
| I.4.6. Etude thermodynamique d'adsorption .....                                 | 19        |
| <b>I.5. Généralité sur le charbon actif .....</b>                               | <b>21</b> |
| I.5.1. Préparation du charbon actif .....                                       | 22        |
| I.5.1.1. Etape de pyrolyse .....                                                | 22        |
| I.5.1.2. Etape d'activation .....                                               | 22        |
| Activation physique.....                                                        | 22        |
| Activation chimique .....                                                       | 23        |
| <b>I.6. Généralité sur les algues.....</b>                                      | <b>24</b> |
| <b>Conclusion.....</b>                                                          | <b>26</b> |

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre II : Matériels et méthodes**

|                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction .....</b>                                                        | <b>27</b> |
| <b>II.1. Origine et préparation des biomatériaux bruts étudiées.....</b>         | <b>27</b> |
| <b>II.2. Procédure de préparation des charbons actifs .....</b>                  | <b>28</b> |
| <b>II.3. Méthodes de caractérisation des biomatériaux bruts et activés .....</b> | <b>30</b> |

|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.3.1. Méthodes de caractérisation physico-chimique.....                                    | 30        |
| II.3.1.1. La teneur en humidité .....                                                        | 30        |
| II.3.1.2. Le taux de cendre.....                                                             | 30        |
| II.3.1.3. L'indice d'iode .....                                                              | 30        |
| II.3.1.4. Le pH du point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) .....                                | 31        |
| II.3.2. Méthodes de caractérisation structurales .....                                       | 32        |
| II.3.2.1. Mesure de la surface spécifique (BET) .....                                        | 32        |
| II.3.2.2. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB/EDS) .....                     | 32        |
| II.3.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....                      | 33        |
| II.3.2.4. La diffraction des rayons X (DRX) .....                                            | 33        |
| <b>II.4. Procédure expérimentale du processus d'adsorption .....</b>                         | <b>33</b> |
| II.4.1. Préparation de la solution mère de cuivre .....                                      | 34        |
| II.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage du cuivre.....                               | 34        |
| II.4.3. Description des essais d'adsorption du cuivre sur les charbons actifs préparés ..... | 35        |
| II.4.4. Etude paramétrique de l'adsorption des ions de cuivre sur SPAC et THAC.....          | 35        |
| II.4.4.1. Cinétique d'adsorption .....                                                       | 36        |
| II.4.4.2. Effet de la dose de l'adsorbant .....                                              | 36        |
| II.4.4.3. Effet de teneur initiale des ions métalliques de cuivre .....                      | 37        |
| II.4.4.4. Effet du pH de la solution.....                                                    | 37        |
| II.4.4.5. Effet de la température .....                                                      | 37        |
| <b>II.5. Application au traitement des eaux du rejet industriel .....</b>                    | <b>37</b> |
| <b>Conclusion.....</b>                                                                       | <b>38</b> |

### **Chapitre III : Résultats et discussions : Caractérisation des adsorbants préparés**

|                                                                                               |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction .....</b>                                                                     | <b>39</b> |
| <b>III.1. Caractérisation des biomatériaux bruts et activés .....</b>                         | <b>39</b> |
| III.1.1. Analyses physico-chimiques .....                                                     | 39        |
| III.1.1.1. Détermination de l'indice d'iode, le taux d'humidité et la teneur en cendres ..... | 39        |

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1.1.2. Le pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) .....         | 40 |
| III.1.2. Analyses structurales.....                                                  | 41 |
| III.1.2.1. Analyse de la surface spécifique (BET) et la porosité .....               | 41 |
| III.1.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS) .....           | 42 |
| III.1.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) ..... | 44 |
| III.1.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....                           | 46 |
| <b>Conclusion</b> .....                                                              | 47 |

## **Chapitre IV : Résultats et discussions : Etude de l'efficacité d'adsorption du cuivre en solutions synthétiques**

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Introduction</b> .....                                                                                   | 48 |
| <b>IV.1. Etude préliminaire des performances d'adsorption du cuivre sur les algues et le thé vert</b> ..... | 48 |
| <b>IV.2. Application du SPAC et THAC dans l'adsorption des ions <math>\text{Cu}^{2+}</math></b> .....       | 49 |
| IV.2.1. Etude paramétrique des condition opératoires affectant le processus d'adsorption ....               | 49 |
| IV.2.1.1. Effet du temps de contact.....                                                                    | 49 |
| IV.2.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant.....                                                              | 50 |
| IV.2.1.3. Effet de la concentration initiale de cuivre .....                                                | 51 |
| IV.2.1.4. Effet de pH de la solution .....                                                                  | 52 |
| IV.2.1.5. Effet de la température .....                                                                     | 55 |
| IV.2.2. Etude de modélisation de la cinétique d'adsorption du cuivre sur SPAC et THAC ....                  | 55 |
| IV.2.3. Etude de modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur SPAC et THAC ....                   | 59 |
| IV.2.4. Etude thermodynamique d'adsorption du cuivre sur SPAC et THAC .....                                 | 62 |
| <b>Conclusion</b> .....                                                                                     | 64 |

## **Chapitre V : Résultats et discussions : Application pour l'élimination du cuivre par adsorption dans un rejet industriel**

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Introduction</b> .....                                                             | 66 |
| <b>V.1. Caractérisation des charbons actifs SPAC et THAC après l'adsorption</b> ..... | 66 |
| V.1.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS) .....                | 66 |

|                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| V.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) .....                                      | 67        |
| V.1.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....                                                                | 68        |
| <b>V.2. Étude comparative des performances d'adsorption entre le SPAC, le THAC et le charbon commercial CAC .....</b> | <b>69</b> |
| <b>V.3. Régénération et réutilisation du SPAC .....</b>                                                               | <b>73</b> |
| <b>V.4. Application SPAC dans le traitement des eaux usées de rejet industriel.....</b>                               | <b>74</b> |
| <b>Conclusion.....</b>                                                                                                | <b>76</b> |
| <b>Conclusion générale</b>                                                                                            |           |
| <b>Références bibliographiques</b>                                                                                    |           |
| <b>Liste de productions scientifiques</b>                                                                             |           |

## *Tableau d'abréviations et acronymes*

| <b>Code</b>             | <b>Signifiant</b>                                                                                                 |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>LARHYDE</b>          | Laboratoire de Recherche en Génie civil, Hydraulique, Développement Durable et Environnement                      |
| <b>CRSTRA</b>           | Laboratoire de sol et traitement des eaux de Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les Régions Arides |
| <b>Cu</b>               | Cuivre                                                                                                            |
| <b>SP</b>               | Algues vertes brutes (Spirogyra)                                                                                  |
| <b>SPAC</b>             | Charbons actifs d'algues vertes (Spirogyra Activated Carbon)                                                      |
| <b>TH</b>               | Thé verts bruts                                                                                                   |
| <b>THAC</b>             | Charbons actifs des résidus de thé (Tea Activated Carbon)                                                         |
| <b>CAC</b>              | Charbon actif commercial                                                                                          |
| <b>FTIR</b>             | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier                                                                 |
| <b>DRX</b>              | Diffraction des rayons X                                                                                          |
| <b>MEB</b>              | Microscopie électronique à balayage                                                                               |
| <b>EDS</b>              | Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie                                                                  |
| <b>BET</b>              | Brunauer-Emmett-Teller                                                                                            |
| <b>pH<sub>PZC</sub></b> | pH au point zero charge de l'adsorbant                                                                            |
| <b>JORA</b>             | Journal Officiel de la République Algérienne                                                                      |
| <b>OMS</b>              | Organisation Mondiale de la Santé                                                                                 |
| <b>PFO</b>              | Modèle du Pseudo-premier –ordre (Pseudo-first-order)                                                              |

## *Tableau d'abréviations et acronymes*

|                                    |                                                                                            |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PSO</b>                         | Modèle du Pseudo-Second-Ordre (Pseudo-second-order)                                        |
| <b><math>q_t</math></b>            | Capacité d'adsorption obtenue à l'instant $t$ d'expérience (mg/g)                          |
| <b><math>C_e</math></b>            | Concentration des ions métalliques du cuivre dans la solution traitée à l'équilibre (mg/L) |
| <b><math>q_e</math></b>            | Capacité d'adsorption obtenue à d'équilibre                                                |
| <b><math>q_{e, cal}</math></b>     | Capacité d'adsorption obtenue du modèle cinétique appliqué (mg/g)                          |
| <b><math>q_{e, exp}</math></b>     | Capacité d'adsorption à l'équilibre déterminée à partir d'expérience (mg/g)                |
| <b><math>q_{e, 1}</math></b>       | Capacité d'adsorption du modèle du pseudo-premier ordre obtenue à l'équilibre (mg/g)       |
| <b><math>q_{e, 2}</math></b>       | Capacité d'adsorption du modèle du pseudo-second ordre obtenue à l'équilibre (mg/g)        |
| <b><math>K_F</math></b>            | Constante de l'isotherme de Freundlich $((\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n})$               |
| <b><math>q_s</math></b>            | Capacité d'adsorption du modèle d'Avrami obtenue à l'équilibre (mg/g)                      |
| <b><math>\chi^2</math></b>         | Chi-carrée                                                                                 |
| <b><math>R^2</math></b>            | Coefficient de corrélation                                                                 |
| <b><math>T</math></b>              | Température                                                                                |
| <b><math>\Delta G^\circ</math></b> | Variation de l'énergie de Gibbs (J/mol)                                                    |
| <b><math>\Delta H^\circ</math></b> | Variation de l'Enthalpie (KJ/mol)                                                          |
| <b><math>\Delta S^\circ</math></b> | Variation de l'entropie (J/Kmol)                                                           |

**Partie I : Partie bibliographique**

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure.I-1:</b> Classification périodique des métaux lourds.                                       | 7  |
| <b>Figure.I-2:</b> Risques de la toxicité des métaux lourds sur la santé humaine.                     | 9  |
| <b>Figure.I-3:</b> Schéma de mécanisme de l'adsorption (les étapes de transfert adsorbat /adsorbant). | 14 |
| <b>Figure.I-4:</b> Les étapes de la préparation du charbon actif.                                     | 23 |
| <b>Figure.I-5:</b> (a) Les algues vertes (b) Les algues rouges (c) Les algues brunes.                 | 25 |

**Partie I : Partie expérimentale**

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure.II-1:</b> Carte de localisation géographique de la région de prélèvement d'algues brutes (SP).                                         | 28 |
| <b>Figure.II-2:</b> Procédure de préparation des charbons actifs (SPAC) et (THAC) au laboratoire.                                                | 29 |
| <b>Figure.II-3:</b> (a) La courbe d'étalonnage du cuivre (b) Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de cuivre.                              | 34 |
| <b>Figure.III-1:</b> Détermination des pH point zéro charge ( $pH_{pzc}$ ) des adsorbants préparés (bruts et a activés).                         | 40 |
| <b>Figure.III-2:</b> Isothermes d'adsorption du $CO_2$ à 30 °C des biomatériaux adsorbants préparés (bruts et activés) (a) Spirogyra et (b) Thé. | 41 |
| <b>Figure.III-3:</b> Images MEB et spectroscopie EDS des surfaces (a) SP et (b) SPAC.                                                            | 42 |
| <b>Figure.III-4:</b> Images MEB et spectroscopie EDS des surfaces (a) TH et (b) THAC.                                                            | 43 |
| <b>Figure.III-5:</b> Spectre FTIR des biomatériaux adsorbants préparés (bruts et activés) (a) Spirogyra et (b) Thé.                              | 44 |
| <b>Figure.III-6:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X des biomatériaux adsorbants préparés (bruts et activés) (a) Spirogyra et (b) Thé.    | 46 |

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure. IV-1:</b> Effet du volume d'imprégnation du citron sur le rendement d'adsorption du cuivre.                                                            | 48 |
| <b>Figure.IV-2:</b> Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du cuivre.                                                                            | 49 |
| <b>Figure.IV-3:</b> Effet de la dose d'adsorbant sur le rendement et la capacité d'adsorption du cuivre.                                                          | 51 |
| <b>Figure.IV-4:</b> Effet de la concentration initial sur le rendement et la capacité d'adsorption du cuivre (a) SPAC et (b) THAC.                                | 52 |
| <b>Figure.IV-5:</b> Effet de pH sur le rendement d'adsorption du cuivre (a) SPAC et (b) THAC (c) Les espèces existantes en solutions de cuivre en fonction du pH. | 53 |
| <b>Figure.IV-6:</b> Effet de la température sur le rendement d'adsorption du cuivre.                                                                              | 55 |
| <b>Figure.IV-7:</b> Ajustement non linéaires de modèles cinétiques aux points expérimentaux d'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ sur SPAC et THAC.                    | 56 |
| <b>Figure.IV-8:</b> Ajustement linéaire de modèle de diffusion intra-particulaire (Weber-Morris) pour l'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ sur (a) SPAC et (b) THAC.  | 58 |
| <b>Figure. IV-9:</b> Ajustement non linéaires de modèles d'isotherme aux points expérimentaux d'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ sur SPAC et THAC.                  | 60 |
| <b>Figure.IV-10:</b> Effet de la température sur l'équation de Van't Hoff et les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ .          | 63 |
| <b>FigureV-1:</b> Résultats de l'analyse MEB/EDS de SPAC et THAC avant et après l'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ .                                                | 67 |
| <b>Figure.V-2:</b> Résultats de l'analyse des spectres FTIR de SPAC et THAC avant et après l'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ .                                     | 68 |
| <b>Figure.V-3 :</b> Résultats de l'analyse des spectres DRX de SPAC et THAC avant et après l'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ .                                     | 69 |
| <b>Figure. V-4:</b> Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du cuivre.                                                                            | 69 |

## *Liste des Figures*

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure.V-5:</b> Effet de la dose d'adsorbant sur le rendement et la capacité d'adsorption du cuivre.          | 70 |
| <b>Figure.V-6:</b> Effet de la concentration initial sur le rendement d'adsorption du cuivre.                    | 70 |
| <b>Figure.V-7:</b> Effet de pH sur le rendement d'adsorption du cuivre.                                          | 71 |
| <b>Figure.V-8:</b> Effet de la température sur le rendement d'adsorption du cuivre.                              | 71 |
| <b>Figure.V-9:</b> Résultat comparatif de l'efficacité d'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ entre SPAC, THAC et CAC. | 72 |
| <b>Figure.V-10:</b> Evolution le rendement des cycles de réutilisation / régénération du SPAC.                   | 73 |

**Partie I : Partie bibliographique**

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau.I-1:</b> Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement. | 8  |
| <b>Tableau.I-2:</b> Les propriétés chimiques du cuivre.                                          | 10 |
| <b>Tableau.I-3:</b> Comparaison entre les propriétés de la physisorption et de la chimisorption. | 13 |

**Partie I : Partie expérimentale**

|                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau.III-1:</b> Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants préparés (bruts et activés).                                                                   | 39 |
| <b>Tableau.III-2:</b> Paramètres des propriétés texturales des adsorbants préparés (bruts et activés) obtenus par l'isotherme d'adsorption du CO <sub>2</sub> à 30 °C. | 42 |
| <b>Tableau.IV-1:</b> Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption des ions Cu <sup>2+</sup> sur SPAC et THAC.                                                   | 59 |
| <b>Tableau. IV-2:</b> Paramètres des modèles d'isotherme pour l'adsorption des ions Cu <sup>2+</sup> sur SPAC et THAC.                                                 | 62 |
| <b>Tableau. IV-3:</b> Les paramètres thermodynamique de l'adsorption Des ions Cu <sup>2+</sup> sur SPAC et THAC.                                                       | 64 |
| <b>Tableau.V-1:</b> Comparaison des conditions opératoires optimale et de l'efficacité maximale entre SPAC, THAC et CAC.                                               | 72 |
| <b>Tableau.V-2:</b> Paramètres caractéristiques physiques et chimiques des eaux usées d'ENICAB avant et après élimination du Cu <sup>2+</sup> par adsorption sur SPAC. | 75 |

### Résumé

Dans cette étude, quelques charbons actifs poreux et en poudre (SPAC et THAC) ont été préparés comme nouveaux adsorbants à partir d'algues vertes *Spirogyra* (SP) collectées dans El Oued El Abyadh de M'Chouneche, wilaya de Biskra et de résidus de thé (TH), en utilisant du citron naturel comme agent d'imprégnation et pyrolyses à 600 °C pendant 3 h, afin d'étudier leurs efficacités d'adsorption et de tester leurs performances de rétention des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution aqueuse. L'étude préliminaire de l'adsorption a montré que les deux charbons actifs de 40 % pour SPAC et de 80 % pour THAC présentaient la meilleure efficacité par rapport aux autres charbons actifs. Les résultats de la caractérisation physico-chimiques ont indiqué la présence des différents groupes fonctionnels de surface et que le SPAC et le THAC possédaient une structure hautement poreuse et une surface spécifique élevée par rapport aux SP et TH ( $S_{\text{BET, SPAC}} = 71.087 \text{ m}^2/\text{g}$  ;  $S_{\text{BET, THAC}} = 278.98 \text{ m}^2/\text{g}$ ). La DRX a indiqué que la phase principale des adsorbants était le  $\text{CaCO}_3$ . La valeur  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  était de 9.25 pour SPAC et de 9.5 pour THAC. Concernant l'optimisation des effets des paramètres opérationnels, l'efficacité d'adsorption maximale du  $\text{Cu}^{2+}$  a rapidement atteint 95.09 % après environ 20 min d'agitation pour SPAC et 92.39 % après 1 h pour THAC autour de pH 5.48 et pH 6. Les modèles non linéaires de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO) ont fourni une bonne description de la cinétique d'adsorption du SPAC et du THAC respectivement. Les données d'équilibre expérimentales correspondent légèrement mieux aux modèles Sips et Liu pour SPAC et au modèle Freundlich pour THAC que les autres modèles isothermes. Les paramètres thermodynamiques calculés  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  ont révélé que le processus d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  était spontané et exothermique pour tous les adsorbants. La physisorption était le mécanisme dominant pour l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur le SPAC, tandis qu'elle renforcée par une chimisorption sur THAC. L'étude appliquée du SPAC dans les eaux usées de l'industrie du câble a également été évaluée pour l'adsorption du cuivre, qui a montré une efficacité d'élimination de 96.30 %.

En conséquence, les résultats suggèrent que les charbons actifs préparés peuvent être utilisés comme des adsorbants rentables et prometteurs pour éliminer les ions  $\text{Cu}^{2+}$  toxiques des eaux usées et ouvrir la voie à la valorisation des algues vertes et du thé.

**Mots clés :** *Spirogyra*, Thé, Jus de citron, Charbon actif, Adsorption, Cuivre, Eaux usées.

**Abstract**

In this study, some porous and powdered activated carbons (SPAC and THAC) were prepared as new adsorbents from the green algae *Spirogyra* (SP) collected from El Oued El Abyadh of M'Chouneche, wilaya of Biskra and from tea waste (TH), using natural lemon as an impregnating agent, and pyrolysis at 600 °C for 3 h, in order to study their adsorption ability and investigate their retention performance of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in aqueous solution. The preliminary adsorption study showed that the two activated carbons (40% for SPAC and 80% for THAC) provided the best efficiency compared to other activated carbons. The physicochemical characterization results indicated the presence of different surface functional groups, and that SPAC and THAC possessed a highly porous structure and high specific surface area compared with those of SP and TH ( $S_{\text{BET, SPAC}} = 71.087 \text{ m}^2/\text{g}$  ;  $S_{\text{BET, THAC}} = 278.98 \text{ m}^2/\text{g}$ ). XRD indicated that the main phase of the adsorbents was  $\text{CaCO}_3$ . The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  value was 9.25 for SPAC and 9.5 for THAC. Regarding optimizing the effects of operational parameters, the maximum adsorption efficiency of  $\text{Cu}^{2+}$  rapidly reached 95.09% after about 20 min of stirring for SPAC and 92.39 % after 1 h for THAC at pH 5.48 and pH 6. The pseudo-first-order (PFO) and pseudo-second-order (PSO) nonlinear models provided a good description of the adsorption kinetics of SPAC and THAC, respectively. The experimental equilibrium data fit the Sips and Liu models for SPAC and the Freundlich model for THAC slightly better than other isotherm models. The calculated thermodynamic parameters  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ , and  $\Delta G^\circ$  revealed that the adsorption process of  $\text{Cu}^{2+}$  was spontaneous and exothermic for all adsorbents. Physisorption was the dominant mechanism for  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption onto SPAC, while it was enhanced by chemisorption onto THAC. The application study of SPAC in cable industry wastewater for copper adsorption was also evaluated, showing a removal efficiency of 96.30 %.

Consequently, the findings suggest that the prepared activated carbons can be used as cost-effective and promising adsorbents for removing toxic  $\text{Cu}^{2+}$  ions from wastewater and pave the way for the valorisation of green algae and tea.

**Key words :** *Spirogyra*, Tea, Lemon juice, Activated carbon, Adsorption, Copper, Wastewater.

## ملخص

في هذه الدراسة، تم تحضير بعض الكربونات النشطة المسامية والمسحوقة (THAC و SPAC) كمواد ماصة جديدة من الطحالب الخضراء سبيروجيرا (SP) التي تم جمعها من الوادي الأبيض بمشونش، ولاية بسكرة وبقايا الشاي (TH)، باستخدام الليمون الطبيعي كعامل تشريب والتحلل الحراري عند 600 درجة مئوية لمدة 3 ساعات، من أجل دراسة كفاءتها في الامتزاز واختبار أدائها في الاحتفاظ بأيونات  $\text{Cu}^{2+}$  في المحلول المائي. أظهرت دراسة الامتصاص الأولية أن كلاً من الكربون المنشط بنسبة 40 % لـ SPAC و 80 % لـ THAC كان لهما أفضل كفاءة مقارنة بالكربون المنشط الآخر. أشارت نتائج التوصيف الفيزيائي والكيميائي إلى وجود مجموعات وظيفية سطحية مختلفة وأن SPAC و THAC يمتلكان بنية مسامية للغاية ومساحة سطح نوعية عالية مقارنة بـ SP و TH، ( $S_{\text{BET,THAC}} = 278.98 \text{ m}^2/\text{g}$  ;  $S_{\text{BET,SPAC}} = 71.087 \text{ m}^2/\text{g}$ ). وأشار حيود الأشعة السينية إلى أن المرحلة الرئيسية للمواد الماصة كانت  $\text{CaCO}_3$ . بلغت قيمة  $\text{pHpzc}$  9.25 بالنسبة لـ SPAC و 9.5 بالنسبة لـ THAC. فيما يتعلق بتحسين تأثيرات المعلمات التشغيلية، وصلت كفاءة الامتصاص القصوى لـ  $\text{Cu}^{2+}$  بسرعة إلى 95.09 % بعد حوالي 20 دقيقة من التحريك لـ SPAC و 92.39 % بعد ساعة واحدة لـ THAC عند درجة الحموضة 5.48 ودرجة الحموضة 6. قدمت النماذج غير الخطية شبه الدرجة الأولى (PFO) وشبه الدرجة الثانية (PSO) وصفاً جيداً لحركية الامتصاص لـ SPAC و THAC على التوالي. تتناسب بيانات التوازن التجريبي مع نماذج Sips و Liu لـ SPAC ونموذج Freundlich لـ THAC بشكل أفضل قليلاً من نماذج درجة الحرارة المتساوية الأخرى. أظهرت المعلمات الديناميكية الحرارية المحسوبة  $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  أن عملية امتصاص  $\text{Cu}^{2+}$  كانت تلقائية وناشرة للحرارة لجميع المواد الماصة. كان الامتصاص الفيزيائي هو الآلية السائدة لامتصاص  $\text{Cu}^{2+}$  على SPAC، بينما تم تعزيزه عن طريق الامتصاص الكيميائي على THAC. كما تم تقييم الدراسة التطبيقية لـ SPAC في مياه الصرف الصحي لصناعة الكابلات من حيث امتصاص النحاس، والتي أظهرت كفاءة إزالة تبلغ 96.30 %.

وعليه، تشير النتائج إلى أن الكربون النشط المحضر يمكن استخدامه كممتازات فعالة من حيث التكلفة وواعدة لإزالة أيونات  $\text{Cu}^{2+}$  السامة من مياه الصرف الصحي وتمهيد الطريق لتتبع الطحالب الخضراء والشاي.

**الكلمات المفتاحية:** سبيروجيرا، الشاي، عصير الليمون، الكربون النشط، الامتزاز، النحاس، مياه الصرف الصحي.

# Introduction Générale

L'eau est l'élément le plus important et la ressource naturelle la plus primordiale et essentielle de la terre (**Khelifi, 2018 ; Messabih, 2022**), c'est une richesse inestimable à cause de son rôle clé et indispensable au développement de tous les processus socioéconomiques et la survie des humains, des animaux et des végétales (**Maimoun, 2020 ; Guellati, 2023**).

Cependant, la croissance démographique rapide (**Sedira, 2013**), la mondialisation et le développement technologique (**Soudani, 2024 ; Bettayeb, 2020**), la révolution industrielle et l'augmentation des activités agro-industrielles et anthropiques ont conduit à une augmentation des rejets industriels contenant des quantités marquantes d'effluents aqueux toxiques (**Babakhouya, 2020**), entraînant une diminution et un endommagement de la qualité et de la quantité de l'eau de la planète, quelle que soit d'eau potable (consommation humaine) ou d'eau utilisée pour l'irrigation et rejetée dans l'environnement (les lacs, les rivières, les mers et les océans) sans aucun traitement préalable (**Maimoun, 2020 ; Al-Qodah et al., 2017**).

Cette dégradation croissante de l'eau a exacerbé un problème environnemental planétaire catastrophique : la pollution, qui est une source de préoccupation menaçant sérieusement les écosystèmes aquatiques et la santé d'être vivants en raison de ses effets négatifs significatifs (**Singh et al., 2023**). La pollution de l'eau est associée à de nombreuses industries qui génèrent des rejets d'eaux usées dans le milieu récepteur, telles que la fabrication de papier, les textiles, la fabrication des produits vétérinaires et pharmaceutiques, les mines, la pétrochimie et les activités agricoles (**Athman, 2020 ; Djemai, 2021 ; Benyoub, 2022**). En effet, ces activités engendrent une accumulation de plus en plus des virus, des substances chimiques difficilement biodégradables et des micropolluants dangereux dans le cycle de l'eau (**Hammami, 2008**). Ces polluants dangereux peuvent être classés comme des substances organiques, telles que des colorants et des composés phénoliques, ou des ions de métaux lourds, notamment le nickel (Ni), le zinc (Zn), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le cuivre (Cu) (**Elkady et al., 2020**).

Ces dernières années, les métaux lourds sont devenus l'un des polluants aquatiques les plus importants et les plus toxiques au-delà d'une certaine concentration, et sont considérés comme la principale source de contamination de l'eau (**Niazi et al., 2018**). Bien que les êtres vivants aient besoin de traces de ces métaux lourds, en particulier de cuivre (Cu) et de zinc (Zn) comme éléments essentiels à leur métabolisme, ils présentent des risques croissants pour la santé de l'environnement, des humains et des autres organismes à des concentrations excessives qui dépassent les limites des normes légales et peuvent entraîner une intoxication grave (**Zhao et al., 2020 ; Salem et al., 2023 ; Humelnicu et al., 2015 ; Naserifard et al., 2022**). Ils possèdent

la capacité de s'accumuler dans les organes des humains et des animaux (**Zand et Abyaneh., 2020**) en raison de leur nature non biodégradable et leur forte persistants dans l'environnement. Parmi les véritables dangers et effets sanitaires néfastes posés par les métaux lourds en raison de leur toxicité, on peut citer : l'irritation de la bouche, la diarrhée, dommages du système nerveux, du rein et du foie et le cancer (**El Zayat et Smith., 2009**).

La présence de divers types et quantités des métaux lourds dans les effluents des industries augmente avec la croissance et le développement rapides de l'industrialisation et des activités humaines (**Qasem et al., 2021**), telles que l'exploitation minière, l'industrie pharmaceutique, la fabrication de batteries, d'engrais, de pesticides et de céramique, la peinture, le placage des métaux, l'industrie du plastique et du textile, et la galvanoplastie (**Almomani et Bhosale., 2021 ; Mandal et al., 2021 ; Ghrissi Bouaziz, 2023**).

Selon l'Organisation mondiale de la santé, le cuivre (Cu) est l'un des métaux lourds cancérigènes les plus courants et les plus toxiques, qui se retrouve dans les eaux usées provenant de nombreuses industries, notamment les déchets miniers, les appareils et équipements électroniques et électriques, le placage des métaux et la coloration du verre (**Al-Qodah et al., 2017**). Le cuivre est un oligo-élément essentiel nécessaire à la survie des organismes vivants et joue un rôle majeur dans la santé humaine et animale et dans le fonctionnement cellulaire (**Benalia et al., 2022 ; Jean Claude et al., 2022**) en raison de sa contribution au bon développement et au bon fonctionnement du cerveau, à la formation des globules rouges, au maintien du système nerveux et des fonctions immunitaires, et à l'amélioration des os et des tissus du corps humain (**Tavana et al., 2020**). Cependant, l'exposition aux ions cuivre à des concentrations élevées et des doses excessives provoque une accumulation qui peut entraîner de nombreux problèmes de santé graves, notamment des nausées, des diarrhées, un dysfonctionnement du foie, une insuffisance rénale, une anémie, cancer du poumon, perte d'appétit et des problèmes du système nerveux central suivis de dépression et même de décès (**Humelnicu et al., 2015 ; Chen et al., 2022 ; Huang et al., 2018**). Par conséquent, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé le niveau maximal admissible dans les eaux usées en Algérie à 0.5 mg/L afin d'éviter les rejets inappropriés et à 2 mg/L pour l'eau potable.

La protection de l'environnement est devenue de plus en plus impérative pour conserver les ressources en eau (**Uddin et Nasar., 2020**). Pour ces considérations, il est nécessaire de rechercher et de développer des méthodologies efficaces et spécialisées pour éliminer

totale des ions cuivre des milieux aqueux ou réduire leur concentration en dessous des normes maximales de rejet sécuritaire maximales autorisées.

Durant ces dernières années, plusieurs techniques de traitement et de séparation physique, chimique et biologique ont été suggérées et ont attiré l'attention des chercheurs pour éliminer efficacement les ions de métaux lourds des eaux usées en utilisant des procédés, il y a lieu de citer l'électrocoagulation, l'électrochimie (**Ouasfi et al., 2019**), l'oxydation photo-catalytique (**Sane et al., 2018**), la filtration membranaire, l'échange d'ions, la précipitation chimique (**Badescu et al., 2021**), l'extraction par solvant, l'osmose inverse et l'adsorption (**Kumar et al., 2023**). Néanmoins, ces méthodes présentent certains inconvénients tels qu'une faible efficacité d'élimination, des coûts élevés, une difficulté de réutilisation, une consommation énergétiques élevés, des équipements coûteux et une faible sélectivité. Dans ce contexte, des études récentes ont fait des efforts supplémentaires et se sont concentrées sur des techniques innovantes et peu coûteuses pour traiter le problème de la pollution par le cuivre, en tenant compte de tous les éléments mentionnés.

L'adsorption a récemment été considérée comme la technique et le processus alternative la plus convaincante et la plus favorable pour l'élimination des métaux lourds en raison de sa facilité et simplicité, de son efficacité élevée prouvée, de sa sélectivité, et de plus important de son faible coût énergétique et de sa nature respectueuse de l'environnement (**Salem et al., 2023 ; Ahmed et Dhedan., 2012**). En outre, l'efficacité du processus d'adsorption dans le traitement des eaux usées en piégeant les métaux lourds est largement liée à la recherche de matériaux économique et écologiques comme adsorbants solides avec une efficacité d'adsorption élevée afin de valoriser les déchets solides générés par diverses activités humaines.

Au cours de la dernière décennie, le charbon actif poreux et fonctionnel a été considéré comme le matériau adsorbant le plus largement efficace pour l'élimination de métaux lourds en raison de sa grande surface spécifique et sa capacité d'adsorption élevée. Le charbon actif commercial est disponible, mais il est coûteux et peu viable économiquement à cause de sa difficulté de régénération après la rétention de polluant (**Niazi et al., 2018 ; Koubaissy et al., 2012**), ce qui conduit à la recherche des matériaux alternatives moins coûteuses et plus efficaces. Récemment, dans la littérature, une grande variété de précurseurs abondantes dans la nature a attiré l'attention des chercheurs et ont été utilisées pour produire des matériaux poreux en tant que charbon actif économique pour la rétention des ions cuivre, tels que les copeaux de bois de hêtre et les résidus de déchets verts de jardin (**Fristak et al., 2014**), les fibres de palmier

(Zhou et al., 2018), les déchets de soja (Bulgariu et D. Bulgariu., 2018), les coques d'arachide (Salem et al., 2023 ; Zheng et al., 2021), les coques de noix (Najam et Andrabi., 2016), les noyaux d'olive (Youcef et al., 2022), les coques de pois (Venkata Ramana et Min., 2015), les branches de pommier (Di et al., 2022), les résidus de thé (Jean Claude et al., 2022), les coquilles d'œuf (Chou et al., 2023), les coques de chêne de liège (Soudani et al., 2022), les coques de mangue de mer (Sellaoui et al., 2017), les tiges de goji (Xu et al., 2023) et les tiges de fruits vides (Issa et al., 2020). La capacité d'adsorption de ces adsorbants est élevée, mais les chercheurs se concentrent toujours sur la recherche d'adsorbants plus faible coût et abondants dans la nature pour améliorer l'efficacité de cette élimination.

Par conséquent, pour combler cette lacune, et en raison de leurs nombreuses caractéristiques, une attention considérable a été accordée aux algues et au thé pour le traitement des eaux usées en tant qu'adsorbants rentables, respectueux de l'environnement, renouvelables et facilement disponibles tout au long de l'année, avec des étapes de préparation faciles et des capacités d'adsorption de métaux lourds élevées en raison de leurs bonnes propriétés de surface et de la diversité de leurs groupes fonctionnels (Almomani et Bhosale., 2021 ; Smjecanin et al., 2022). Les algues sont des plantes aquatiques multicellulaires dépourvues de véritables racines, tiges et feuilles et qui poussent naturellement dans les zones humides (Bhatt et al., 2022). Elles sont généralement classées en algues brunes (Phaeophyceae), rouges (Rhodophyta) et vertes (Chlorophyta) (Torres et De-la-Torre., 2022).

L'utilisation d'algues vertes « Spirogyra » et de résidus de thé mise en évidence comme adsorbants pour l'élimination des métaux lourds dans de nombreuses études antérieures a révélé que la capacité d'adsorption de ces matériaux à l'état brut n'était pas élevée (Al-Qodah et al., 2017). Par conséquent, pour améliorer l'efficacité d'adsorption et obtenir une plus grande surface, une activation physique ou chimique doit être effectuée. En revanche, il existe seules quelques revues de la littérature qui ont abordé l'application de Spirogyra et de résidus de thé pour éliminer les ions cuivre des eaux usées par l'adsorption ; par conséquent, des études supplémentaires sont nécessaires.

Dans ce contexte de ces considérations, l'objectif de ce modeste travail est de centre d'intérêt de valoriser les algues vertes « Spirogyra » (SP) de El Oued El Abyadh de M'Chouneche, la wilaya de Biskra et les déchets de thé (TH) après une activation au citron naturel afin de développer de nouveaux charbons actifs en poudre (SPAC et THAC, respectivement) comme adsorbants pour évaluer leurs pouvoir et leurs performances d'élimination vis-à-vis des métaux

lourds, notamment les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  par adsorption présents dans des solutions aqueuse synthétiques dans un premier temps puis dans un rejet des eaux usées industrielles. La thèse sera structurée en deux parties complémentaires.

- La première partie est un chapitre qui s'articule autour de tous les notions consacrées à l'étude et la revue bibliographique, qui rassemble les données essentielles de la pollution des eaux, les métaux lourds et tous les généralités de la technique de l'adsorption. Cette synthèse bibliographique se termine par un aperçu sur le charbon actif et les adsorbants.

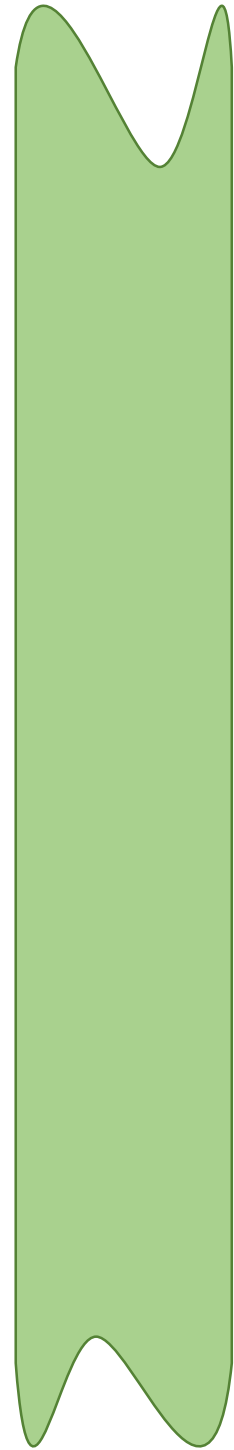
Quant à la deuxième partie de ce travail, consacrée à la méthodologie suivie dans l'étude expérimentale et l'ensemble de tous les résultats obtenus, est subdivisé en quatre chapitres :

- Le 1<sup>er</sup> chapitre est consacré à tous les protocoles et les méthodes expérimentaux utilisés pour préparer les charbons actifs à partir des biomasses brutes étudiées et la description des essais du processus d'adsorption de cuivre (II) sur chaque charbon actif.
- Le 2<sup>ème</sup> chapitre est dédié aux résultats des techniques analytiques utilisées pour la caractérisation physicochimique des échantillons telles que la mesure de la surface spécifique par la méthode (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB/EDS), la diffraction des rayons X (DRX) et le point de la charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ).
- Le 3<sup>ème</sup> chapitre présente les résultats et la discussion concernant l'adsorption du cuivre dans des solutions synthétiques par chaque adsorbant préparé, l'optimisation de certaines conditions opératoires influençant le processus d'adsorption, la modélisation cinétique et des isothermes ainsi que l'étude thermodynamique afin de s'adapter aux données expérimentales.
- Dans le 4<sup>ème</sup> chapitre, une évaluation des performances du SPAC comme adsorbant du cuivre dans les eaux usées industrielles de l'entreprise locale de l'industrie du câble (ENICAB) de Biskra, en Algérie et une comparaison avec le charbon commercial.

Enfin, une conclusion générale récapitule tous les résultats retenues en insistant sur l'efficacité du charbon actif préparé et ses perspectives.

# Chapitre I

*Généralités et  
synthèse  
bibliographique*



## **Introduction**

Ce chapitre sera consacré à la présentation de l'ensemble des notions et concepts bibliographiques permettant de donner une idée générale sur la pollution de l'eau par les métaux lourds, y compris le cuivre, et de ses effets dangereux et nocifs sur les êtres vivants. Une synthèse bibliographique sera compilée spécifiquement sur l'adsorption, méthode de traitement de ces eaux polluées et d'élimination des métaux lourds qui menacent l'environnement.

### **I.1. La pollution de l'eau**

L'eau est la deuxième ressource naturelle précieuse après l'air essentielle à la croissance de la vie humaine sur Terre (**Abed, 2022**).

La pollution de l'eau une modification inacceptable par des impacts directs ou indirects qui altèrent les normes de qualité et la nature de l'eau naturelle, rendant son utilisation dangereuse et entraînant une perturbation de l'écosystème aquatique (**Djemai, 2021**). Cette pollution peut généralement provenir de l'introduction de substances et d'éléments étrangers nocifs ou de produits industriels chimiques capables de se dissoudre dans l'eau, notamment les métaux lourds (**Abed, 2022**).

### **I.2. La pollution par les métaux lourds**

#### **I.2.1. Généralité sur les métaux lourds**

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels et des composés chimiques avec des densités élevées supérieures à  $5 \text{ g/cm}^3$  et un numéro atomique supérieur à 20 (**Khalfaoui, 2012**). Il existe actuellement 41 métaux et 5 métalloïdes dans la nature (**Khelifi, 2018**). Les métaux lourds sont divisés en deux types en fonction de leur toxicité : les métaux lourds essentiels et les lourds métaux toxiques (non-essentiels).

Les métaux essentiels sont des éléments trace métalliques (oligo-éléments) présents en très faible concentration tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le manganèse (Mn) et le nickel (Ni). Ils sont indispensables et nécessaires aux tout être vivant et organismes, en particulier à la croissance et au métabolisme mais peuvent devenir toxiques à des concentrations trop élevées (**Ghrissi Bouaziz, 2023**). En revanche, les éléments non essentiels sont des métaux dont la toxicité pour la santé humaine et l'environnement est avérée au-delà d'une certaine concentration, notamment le plomb (Pb), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni) et l'arsenic (AS) (**Medjdoub, 2022**).

En effet, la nature cumulative et non biodégradables des métaux lourds représentent un plus grand risque nuisible et dangereux vis à- vis la santé des organismes vivants et l'environnement et à cause de la croissance démographique rapide et les activités humaines industriels.

|             |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |    |    |    |    |    |    |
|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|
| H           |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |    |    |    |    |    | He |
| Li          | Be |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| Na          | Mg |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| K           | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni  | Cu  | Zn  | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb          | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd  | Ag  | Cd  | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| Cs          | Ba | La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt  | Au  | Hg  | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr          | Ra | Ac | Rf | Ha | Sg | Ns | Hs | Mt | Uun | Uun | Uub |    |    |    |    |    |    |
|             |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |    |    |    |    |    |    |
| Lanthanides |    |    | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd  | Tb  | Dy  | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |    |
| Actinides   |    |    | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm  | Bk  | Cf  | Es | Fm | Md | No | Lr |    |

**Figure.I-1** : Classification périodique des métaux lourds (**Athman, 2020**).

### I.2.2. Sources de pollution par les métaux lourds

La pollution de l'environnement aquatique par les métaux lourds peut généralement être provenir à cause des sources naturelles et des sources anthropiques.

#### I.2.2.1. Sources de pollution naturelles

La dispersion des métaux lourds de façon naturelle se trouvent à tous les niveaux de l'environnement, dans les milieux aquatiques, dans le sol et chez les animaux et plantes. Parmi les différentes importantes sources naturelles, citons les incendies de forêt, les volcans, les activités sismiques, l'érosion des sols, l'altération des roches et les embruns marins (**Soudani, 2024 ; Youcef, 2022 ; Fiala, 2022**).

#### I.2.2.2. Sources de pollution anthropiques

La majorité de la quantité de pollution les milieux aquatiques par les métaux lourds qui est introduite dans l'environnement est principalement liée aux sources anthropiques. Les activités humaines sont très vastes et comprennent : l'industrie sidérurgique, la fabrication des papiers, l'industrie du ciment et de céramique, la galvanoplastie, l'utilisation des pesticides, les industries de la peinture, la métallurgie du fer et alliages, la chimie, les incinérateurs, les activités pétrochimiques et les effluents des égouts et les eaux usées (**Ghrissi Bouaziz, 2023 ;**

**Youcef, 2022 ; Bellaloui, 2021).** De même, la pollution des sols par les déchets agricoles et domestiques peut libérer des métaux lourds dans l'écosystème (**Zamora-Ledezma et al., 2021**).

**Tableau.I-1** : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (**Sedira, 2013**).

| Utilisation                               | Métaux                                         |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Batteries et autres appareils électriques | Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni                         |
| Pigments et peintures                     | Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe |
| Alliages et soudures                      | Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu,                |
| Biocides (pesticides, herbicides)         | As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn,                    |
| Agents de catalyse                        | Ni, Hg, Pb, Cu, Sn,                            |
| Verre                                     | As, Zn, Sn                                     |
| Engrais                                   | Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu         |
| Matières plastiques Cd, Sn, Pb            | Cd, Sn, Pb                                     |
| Produits dentaires et cosmétiques         | Sn, Hg                                         |
| Textiles                                  | Cr, Fe, Al                                     |
| Carburants                                | Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd                     |
| Raffinerie                                | Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn                          |

### I.2.3. Risques des métaux lourds sur la santé et l'environnement

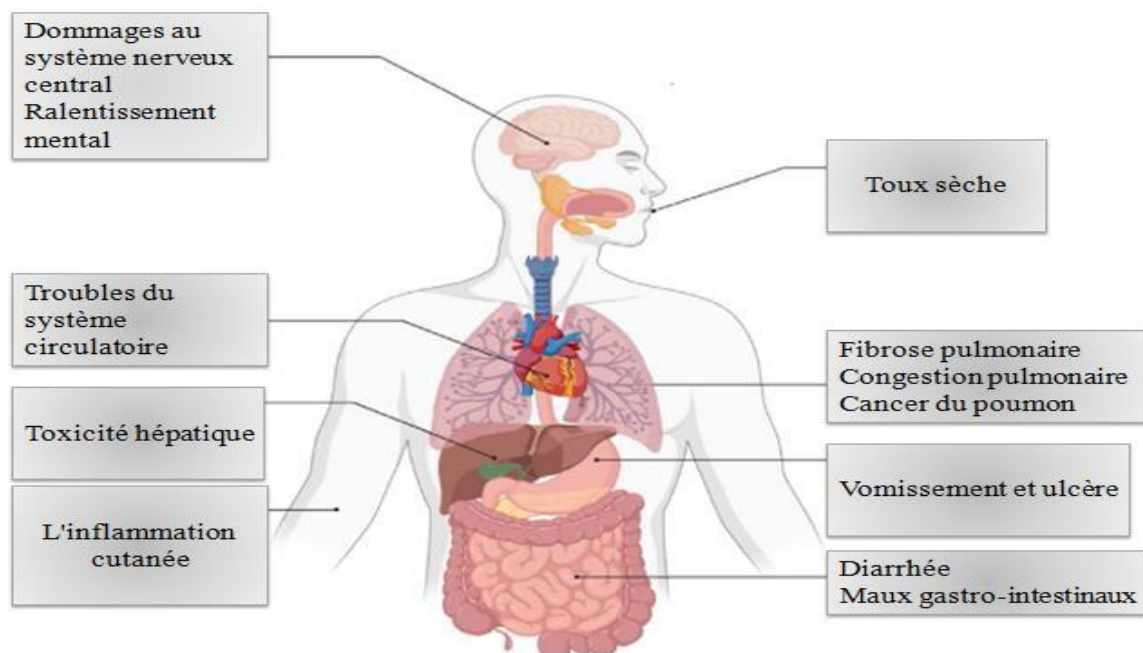
La pollution par les métaux lourds expose les humaines et l'environnement à des problèmes très dangereux, constituant une menace sérieuse pour la santé de tous les organismes vivants.

L'accumulation des métaux lourds dans le corps humain provoque des impacts nocifs et toxiques qui surviennent soit par le contact avec la peau, inhalation ou par nourriture et l'eau (**Soudani, 2024**). Les niveaux élevés de métaux lourds entraînent des risques majeurs, notamment un impact sur les le fonctionnement des reins, de la fois, des poumons, les dommages du système nerveux et le cancer (**Zamora-Ledezma et al., 2021**). Certains oligo-éléments des métaux lourds jouent un rôle dans le maintien de l'équilibre de l'organisme, comme le cuivre et le fer.

La contamination de l'environnement par les métaux lourds a un impact délétère et chronique sur la vie et la santé des différents milieux aquatiques par la bioaccumulation, ce qui

explique leur toxicité extrêmement élevée. Il est également associé à la pollution des sols arables qui contiennent des concentrations élevées des métaux dépassant à celles que l'on trouve acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS (Sedira, 2013), en perturbant les processus enzymatiques (Zamora-Ledezma et al., 2021). C'est pourquoi, ils peuvent affecter les espèces consommées par l'homme, notamment les produits agricoles et les poissons.

Pour cette raison, il est devenu obligatoire de contrôler la teneur en métaux lourds de la qualité de l'eau et du sol à travers des guides à l'échelle des organisations nationales et internationales ponctuels.



**Figure.I-2 :** Risques de la toxicité des métaux lourds sur la santé humaine (Zamora-Ledezma et al., 2021).

### I.3. Généralité sur le cuivre (Cu)

Le cuivre est un élément chimique avec une structure cristalline cubique à faces centrées, un numéro atomique  $Z = 29$  et un poids atomique de 63.54 g/mol dans le tableau périodique (Sedira, 2013). Il se caractérise par sa couleur rouge-orangée distinctive, qui provient de sa conductivité de chaleur élevée et de son excellente structure électronique. Bien qu'il résiste à l'air sec et à l'eau pure mais sa couleur change lentement en présence de carbonate ou sulfate (Youcef, 2022).

Le cuivre est également un métal lourd existe naturellement sous formes ioniques, minerais oxydés ou sulfurés, complexée et précipitée (Soudani, 2024). Les solutions acides ou

alcalines affectent la solubilité du cuivre, tandis que dans les alcalis, il précipite sous forme de précipité bleu clair ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) (**Khalfaoui, 2012**). Concernant l'oxydation du cuivre, il existe sous deux formes : le cuivre (I) et le cuivre (II).

Le cuivre est un métal micronutriment bio disponible dans l'environnement et essentiel aux processus métaboliques mais à des doses spécifiques (**Soudani, 2024**). A cet effet, ce métal est considéré comme un élément précieux comme l'or et l'argent et peut être utilisé dans de nombreuses industries, à condition de prendre leurs niveaux admissibles à Considération. Les propriétés chimiques du cuivre sont rapportées dans le **Tableau.I-2**.

**Tableau.I-2** : Les propriétés chimiques du cuivre (**Ghrissi Bouaziz, 2023 ; Youcef, 2022**).

| Caractéristique                | Valeur                |
|--------------------------------|-----------------------|
| Numéro atomique                | 29                    |
| Masse atomique                 | 63.546 g/mol          |
| Electronégativité de Pauling   | 1.9                   |
| Masse volumique                | 8.9 g/cm <sup>3</sup> |
| Température de Fusion          | 1083 °C               |
| Température d'ébullition       | 2595 °C               |
| Rayon atomique (Van der Waals) | 0.183 nm              |
| Conductivité électrique        | 59,6 105 S/m          |
| Conductivité thermique         | 401 W/m.K             |

### I.3.1. Sources de cuivre

Le cuivre est un métal ancien nécessaire abondant naturellement dans la croûte terrestre, en particulier dans les roches et le sol (**Athman, 2020**).

Ce métal est largement employé dans nombreuses industries, on peut citer : L'activité métallurgie et minière d'alliages comme (tels que le cuivre (cuivre - zinc), le bronze (cuivre - étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc)), le raffinage, la fabrication électriques et électroniques, l'agriculture (fongicides et pesticides) et l'industrie textile et photographique (**Sedira, 2013 ; Soudani, 2024**). Il est aussi utilisé dans la médecine (les produits dentaires et antimicrobiens) et la fabrication des tanneries, de peintures et de céramiques (**Athman, 2020**). Le cuivre est également très répandu en plomberie, l'industrie des câbles électriques et la fabrication des chaudières pour prévenir la corrosion (**Bellaloui, 2021**).

### **I.3.2. Effets sanitaires du cuivre**

Le cuivre est un métal nuisible et écotoxique qui s'accumule dans l'eau et le sol est entraîné des risques très graves à des concentrations élevées. Parmi les effets préjudiciables de l'exposition orale au cuivre, on trouve notamment plusieurs pathologies : des intoxications sévères, une atteinte hépatiques et rénales, endommage le cerveau, des maux de tête et d'estomac, des troubles gastro-intestinaux et la diarrhée (**Bellaloui, 2021**). Elle entraîne aussi des troubles de la reproduction, des impacts cardiovasculaires, des cancers et la mort (**Khelifi, 2018**).

En revanche, la carence des quantités en cuivre dans l'organisme provoque une croissance lente dû à une perte de poids et à une anémie (**Ghrissi Bouaziz, 2023**).

### **I.3.3. Normes et réglementation du cuivre**

La législation et réglementations concernant les normes environnementales relatives à l'eau polluée par des métaux lourds, en particulier le cuivre, sont devenues plus strictes afin de fixer leurs limites maximales admissibles en raison de leur toxicité et de leurs impacts nocifs sur la santé et l'environnement. A cet effet, plusieurs établissements ont mis en évidence des lois et des décrets qui précisent les concentrations liées à la pollution par le cuivre, qui doivent être respectées principalement les normes des eaux de consommations et des rejets d'effluents liquides industriels, afin de réduire cette contamination dangereuse.

Les valeurs limites de référence juridique courants pour le cuivre concernant la qualité de l'eau ont été fixées comme suit :

Selon le Journal Officiel de la République Algérienne (**JORA, 2014**) et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (**OMS, 2008**), la concentration maximale admissible en cuivre à une température de 30°C et un pH compris entre 5.5 et 8.5 dans l'eau de consommation ne doit pas dépasser 2 mg/L, et 0.5 mg/L pour les usées industriels (**JORA, 2006**).

## **I.4. Généralité sur l'adsorption**

D'une manière générale, l'adsorption est un phénomène d'interface physico-chimique et processus de fixation ou d'accumulation préférentiellement des molécules et substances chimiques se produisant entre deux phases, une phase liquide ou gazeuse appelée adsorbat et une phase solide appelée adsorbant par des forces d'interaction physiques (Van Der Waal et les interactions dipolaires) ou chimiques (les liaisons covalentes ou ioniques (**Babakhouya, 2020** ;

**Benhabiles, 2018**). Ces forces s'incarnent dans l'échange d'énergie thermique superficielle qui sont neutralisées lorsque l'adsorbant se lie avec l'adsorbat (**Sedira, 2013**).

Cette phénomène est se produit spontanément dès que le contact direct permet d'adhérer les deux phases jusqu'à atteindre un état d'équilibre avec une capacité d'adsorption maximale afin de former une couche d'interface dans certaines conditions thermodynamiques (**Sedira, 2013 ; Soudani, 2024**). L'attraction solide/liquide se produit dans des endroits spécifiques et identifiées sur la surface de l'adsorbant appelés pores ou sites actifs.

Notamment, l'adsorption est un processus prometteur et fondamentale dans le traitement de la pollution des eaux dans l'environnement.

#### **I.4.1. Types d'adsorption**

Selon la nature des interactions et des forces intervenant entre adsorbant et adsorbat sur la surface, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

##### **I.4.1.1. Adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique est un phénomène réversible et rapide résulte par des interactions faibles de la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant, qui sont assurées par des forces électrostatiques, notamment les forces de Van der Waals toujours présentes, la liaison hydrogène et les forces dipôles (**Messabih, 2022**). La physisorption se caractérise par sa rapidité à établir l'équilibre, une faible chaleur d'adsorption inférieures à 20 kcal/mol et également une faible énergie d'adsorption de liaison comprise entre 0 et 40 KJ/mol. Ce type d'adsorption est exothermique et se fait en plusieurs couches (multicouches) et à des températures basses (**Benhabiles, 2018 ; Selmani, 2021**).

##### **I.4.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)**

L'adsorption chimique implique essentiellement des réactions chimiques qui créent des liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre les molécule adsorbat et l'adsorbant (supérieures aux forces de Van der Waals). Ce type de phénomène est généralement irréversible avec un équilibre lent, peut être exothermique ou endothermique selon les changements d'énergie au cours du processus et se produit en une seule couche (monocouche) à haute température. La chimisorption libère durant le processus d'adsorption une chaleur d'adsorption très élevée et plus fortes que celle de physisorption comprise entre 20 et 200 kcal/mol et une énergie de liaison supérieures à 80 kJ/mole (**Sebati, 2023 ; Salih, 2018 ; Babakhouya, 2020**).

Dans les processus d'adsorption industriels, La chimisorption chevauche souvent la physisorption, mais dans la plupart des cas, cette dernière est largement dominante.

**Tableau.I-3** : Comparaison entre les propriétés de la physisorption et de la chimisorption (Khelifi, 2018).

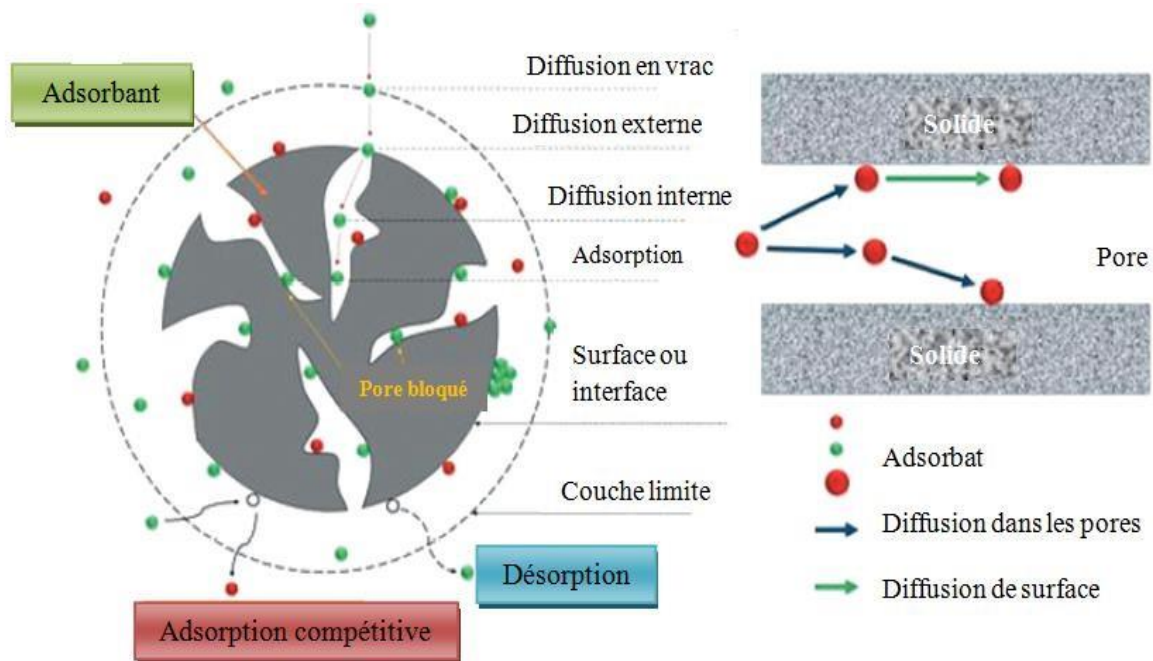
| Propriété                         | Physisorption | Chimisorption    |
|-----------------------------------|---------------|------------------|
| Température                       | Basse         | Elevée           |
| Cinétique                         | Rapide        | Lente            |
| Désorption                        | Facile        | Difficile        |
| Type d'interaction                | Réversible    | Irréversible     |
| Changement d'enthalpie (Kcal/mol) | < 20          | 20 – 200         |
| Energie d'adsorption (KJ/mol)     | 0 - 40        | supérieures à 80 |
| Spécificité                       | Faible        | Elevée           |
| Nature de liaisons                | Van der Waals | Chimique         |
| Etat de surface                   | Multicouches  | Monocouche       |

#### I.4.2. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme de transfert des molécules d'adsorbant dans la phase liquide vers la surface de l'adsorbant (phase solide) (**Figure.I-3**) se déroule selon les quatre étapes successives suivantes :

- **Etape 1 : Diffusion externe** : Correspond au transfert des molécules d'adsorbant de la phase liquide externe vers la surface externe de l'adsorbant (transfert de matière).
- **Etape 2 : Diffusion interne** : Transfert des molécules de la phase liquide (soluté) à travers le film liquide vers la surface externe d'adsorbant.
- **Etape 3 : Diffusion de surface** : Transfert ou diffusion intra particulaire de molécules de l'adsorbant au contact des sites actifs internes de la surface de l'adsorbant par la fixation sur la surface des pores.

- **Etape 4 : Adsorption** : Réaction d'adsorption sur les sites actifs internes de l'adsorbant (fixation très rapide des molécules d'adsorbat).



**Figure.I-3** : Schéma de mécanisme de l'adsorption (les étapes de transfert adsorbat/adsorbant) (Qili et al., 2021).

#### I.4.3. Facteurs influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres affectent le processus d'adsorption et la capacité de rétention des molécules de l'adsorbat sur la surface d'adsorbant, on cite :

- **Le pH initial** de la solution a un effet non négligeable sur les groupements fonctionnels des sites et la charge de la surface d'adsorbant, la nature des interactions des ions métalliques en solution ainsi que le mécanisme d'adsorption (Soudani, 2024).
- **La température** : la variation de la température (diminution ou augmentation) influe la capacité, la vitesse et la nature du processus d'adsorption ; si la capacité augmente avec l'augmentation de la température, la nature d'adsorption est endothermique (chimisorption), tandis que si la capacité diminue, le processus est exothermique (physisorption) (Benhabiles, 2018).
- **Le temps de contact** : afin de déterminer le temps suffisant pour atteindre l'équilibre et l'efficacité d'élimination maximale.

- **La teneur initiale en adsorbat** : a un effet significatif en raison de la limite des sites actifs d'adsorbant qui deviennent saturés si la concentrations initiale passe son maximum (Soufal, 2023).
- **Les facteurs influant la nature de l'adsorbant** : la surface spécifique, la densité et la porosité.
- **Les facteurs influant la nature de l'adsorbat** : la polarité, la solubilité et la taille des molécules.

#### I.4.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de fournir une idée du mécanisme et de la vitesse d'adsorption en termes de variation de la quantité de substance adsorbée par l'adsorbant au cours du temps de contact.

A cet effet, plusieurs modèles ont été rapportés dans la littérature afin de modéliser les données expérimentales et décrire la cinétiques d'adsorption : le modèle du pseudo-premier ordre (PFO) et du second ordre (PSO), modèle d'Elovich, modèle ordre fractionnel d'Avrami et le modèle Weber-Morris.

##### I.4.4.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (PFO)

Le modèle cinétique de pseudo- premier ordre a été proposé en 1898 par Lagergren (**Lagergren, 1898**) pour décrire la relation entre le temps et le taux d'adsorption sur la base de l'équation de Lagergren. Il a supposé que le processus était réversible et que la vitesse d'adsorption soit proportionnelle à la quantité adsorbée (**Babakhouya, 2020**). L'équation du pseudo-premier ordre (PFO) est exprimée par :

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

Où :

- ✓  $q_t$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (min).
- ✓  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre.
- ✓  $K_1$  (1/min) est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre.

##### I.4.4.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle cinétique du pseudo-second-ordre (PSO) est l'un des modèles les plus couramment utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption de divers adsorbats sur des adsorbants. Il repose sur l'hypothèse que l'étape limitant la vitesse est la chimisorption de

l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Le modèle PSO est largement utilisé dans la conception de systèmes d'adsorption, car il permet de prédire le taux d'adsorption pour un système donné. Ceci est important pour déterminer le temps de séjour de l'adsorbant et les dimensions du réacteur (Bettayeb, 2020). L'équation (I.2) définit le modèle du pseudo-second ordre (PSO) comme suit :

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot K_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t} \quad (\text{I.2})$$

Où :

- ✓  $q_t$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (min).
- ✓  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre.
- ✓  $K_2$  (g/ (min. mg)) est la constante de vitesse de pseudo-second ordre.

#### I.4.4.3. Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich a été largement décrit le processus d'adsorption de nature chimisorption (la cinétique de pseudo-second ordre) et sur des surfaces des adsorbants hétérogènes (Soufal, 2023). L'équation du modèle d'Elovich est la suivante :

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

Où :

- ✓  $q_t$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (min).
- ✓  $\alpha$  (mg/ (g. min)) est le taux d'adsorption initial.
- ✓  $\beta$  (mg/g) est la constante liée à l'énergie d'activation et à la surface externe de la chimisorption.

#### I.4.4.4. Modèle cinétique d'Avrami

Le modèle d'ordre fractionnel d'Avrami est également largement utilisé pour modéliser la cinétique d'adsorption. Il est représenté par l'équation (I.4) suivante :

$$q_t = q_e(1 - e^{(-K_{AV}t)^{n_{AV}}}) \quad (\text{I.4})$$

Où :

- ✓  $q_t$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (min).
- ✓  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre.
- ✓  $K_{AV}$  (1/min) est le coefficient d'Avrami.

- ✓  $n_{AV}$  (sans dimension) est la constante exposant d'Avrami.

#### I.4.4.3. Modèle cinétique de diffusion intra- particulaire (Weber-Morris)

Le modèle de Weber-Morris est le modèle cinétique le plus largement appliqué dans les études de processus d'adsorption qui permet de contrôler la vitesse de diffusion de masse de la phase liquide soit vers la surface interne de la phase solide (diffusion de la couche limite) ou bien vers les pores externes (diffusion de masse intra- particulaire) afin d'atteindre l'interface solide/liquide et mieux comprendre le mécanisme de ce processus (**Benyoub, 2022 ; Medjdoub, 2022**).

Le modèle de diffusion intra- particulaire est construit graphiquement par une multi-linéarité de variation de la quantité adsorbée proportionnellement avec la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) qui permet d'évaluer la valeur de la constante de diffusion sur la base de l'équation (I.5) suivante :

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

Où :

- ✓  $q_t$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (min).
- ✓  $C$  (mg/g) est la constante en fonction de l'épaisseur de la couche limite.
- ✓  $K_{int}$  (mg/ (g. min<sup>1/2</sup>)) est la constante de la diffusion intra- particulaire.

Les valeurs de  $K_{int}$  et de  $C$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'interception de la courbe de l'équation de Weber-Morris.

Cette équation est utilisée en prédire si la diffusion intra- particulaire est la seule étape limitante contrôlant le taux de l'adsorption (le trace passant par l'origine de la courbe) (**Bellaloui, 2021**). La multi-linéarité confirme la combinaison des plusieurs étapes affecte le processus d'adsorption (**Deng et Shi., 2015**).

#### I.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption est fournie pour optimiser et établir la capacité maximale de processus d'adsorption, décrire leurs performances ainsi que prédire le mécanisme du système (homogène/hétérogène, physisorption/chimisorption, monocouche/multicouche). Un certain nombre d'auteurs ont proposé plusieurs modèles empiriques courants pour ajuster les données expérimentales, notamment les modèle de Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-

Peterson afin de décrire la relation entre la capacité d'adsorption ( $q_e$ ) et la concentration ( $C_e$ ) du type  $q_e = f(C_e)$ .

#### I.4.5.1. Modèle d'isotherme de Langmuir

Langmuir est un modèle d'isotherme fondé sur la formation d'une monocouche des molécules d'adsorbat sur une surface homogène d'adsorbant où les sites actifs sont énergétiquement équivalents et n'hébergent qu'une seule molécule, alors qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules des solutés (Athman, 2020).

L'équation de Langmuir est décrite selon la formule suivante :

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

Où :

- ✓  $Q_{\max}$  (mg/g) est la quantité maximale adsorbée.
- ✓  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée de la soluté à l'équilibre.
- ✓  $C_e$  (mg/L) est la concentration de soluté dans la solution à l'équilibre.
- ✓  $K_L$  (L/mg) est la constante d'adsorption de Langmuir.

#### I.4.5.2. Modèle d'isotherme de Freundlich

Freundlich est un modèle d'isotherme empirique repose sur les hypothèses selon laquelle le soluté de la phase liquide est adsorbé sur une surface hétérogène de l'adsorbant avec des sites actifs énergétiquement différents formant une couche multimoléculaire (Maimoun, 2020).

Ce modèle est lié avec une expression mathématique qui donne l'équation (I.7) suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (I.7)$$

Où :

- ✓  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée de la soluté à l'équilibre.
- ✓  $C_e$  (mg/L) est la concentration de soluté dans la solution à l'équilibre.
- ✓  $K_F$  ((mg/g) / (mg/L)<sup>1/n</sup>) est la constante d'adsorption de Freundlich.
- ✓  $n_F$  (sans dimension) est le coefficient d'intensité de l'adsorption.

#### I.4.5.3. Modèle d'isotherme de Sips (Langmuir-Freundlich)

Sips est un modèle d'isotherme empirique qui combine les modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich et simule le comportement des deux simultanément.

Généralement, ce modèle est couramment adapté pour décrire les données expérimentales d'adsorption en raison de la combinaison d'homogénéité et hétérogénéité des molécules adsorbées sur la surface d'adsorption. A de faibles concentrations de solution, le modèle de Sips est compatible avec le modèle de Freundlich, tandis qu'à concentration élevées, il prédit les propriétés du modèle de Langmuir (Selmani, 2021 ; Benyoub, 2022).

L'équation de Sips est de la forme suivante :

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

Où :

- ✓  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée de la soluté à l'équilibre.
- ✓  $C_e$  (mg/L) est la concentration de soluté dans la solution à l'équilibre.
- ✓  $K_s$  (L/mg) est la constante d'équilibre de Sips.
- ✓  $n_s$  (sans dimension) est le coefficient d' hétérogénéité de la surface.

#### I.4.5.4. Modèle d'isotherme de Redlich-Peterson

Redlich-Peterson est modèle d'isotherme empirique hybride qui combine les paramètres de deux modèle de Langmuir et de Freundlich. Il pourrait être applicable sur une large gamme de concentration à des systèmes hétérogènes ou homogènes d'adsorption (Soudani, 2024).

Ce modèle est basé sur trois paramètres définis par l'équation (I.9) suivante :

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g} \quad (I.9)$$

Où :

- ✓  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée de la soluté à l'équilibre.
- ✓  $C_e$  (mg/L) est la concentration de soluté dans la solution à l'équilibre.
- ✓  $K_{RP}$  (L/g) est la constante d'isotherme de Redlich-Peterson.
- ✓  $a_{RP}$  (mg/L)<sup>-g</sup> est la constante d'isotherme de Redlich-Peterson.
- ✓  $g$  (sans dimension) est l'exposant de Redlich-Peterson qui doit être  $\leq 1$ .

#### I.4.6. Etude thermodynamique d'adsorption

L'étude thermodynamique est un outil utilisé pour étudier l'effet de la température et mieux comprendre le processus d'adsorption. Les paramètres de cette étude qui doivent être estimés

sur la base de la relation de Gibbs sont l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), les changements de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ). L'importance de ces paramètres thermodynamiques réside dans la prédiction du mécanisme et de la nature d'adsorption, qui sont calculés à partir du tracé linéaire  $\ln(K_C) = 1/T$  et dépend de la détermination correcte et précise de la constante thermodynamique d'équilibre ( $K_C$ ). Ce graphe est appelé diagramme de Van't Hoff.

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés selon les équations suivants :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (\text{I. 1})$$

Où :

- ✓ R (8.314 J/mol. K) est la constante universelle des gaz parfaits.
- ✓ T (K) est la température absolue.
- ✓  $K_C$  (sans dimension) est la constante thermodynamique d'équilibre.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{I. 2})$$

La combinaison des équations (I.1) et (I.2) nous permet d'arriver à l'équation (I.3) de Van't Hoff comme suit :

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{I. 3})$$

Après avoir représenté graphiquement l'équation de Van't Hoff, l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  (J/mol) est calculé à partir de la pente ( $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ ), tandis que l'entropie  $\Delta S^\circ$  (J/mol. K) est calculé à partir de l'interception ( $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ ).

La constante d'équilibre ( $K_C$ ) peut être déterminée selon l'équation (I.4) comme suit :

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I. 4})$$

Généralement, à partir de ces paramètres, il est possible de déduire les caractéristiques suivantes de processus d'adsorptions :

- La faisabilité et la spontanéité des réactions sont définie par l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  qui doit être négatif ( $\Delta G^\circ < 0$ ) (Djemai, 2021).
- L'exothermicité ou l'endothermicité du processus est vérifiée en mesurant la valeur de chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$  ; si la valeur est négative ( $\Delta H^\circ < 0$ ), le

processus exothermique, tandis que si la valeur est positive ( $\Delta H^\circ > 0$ ), le processus est endothermique. Ainsi qu'il définit la nature de l'adsorption (physisorption ou chimisorption) (**Djidel, 2011**).

### **I.5. Généralité sur le charbon actif**

Le charbon actif est matériau solide carboné de couleur noir légère composé principalement d'un pourcentage élevé de carbone (plus de 80 %) et d'une petite quantité de matières inorganiques (**Youcef, 2022**). Les charbons actifs sont généralement de deux types, soit sous forme de poudre (CAP) ou granulaire (CAG) en fonction de la taille granulométrique de leurs particules, qui est de 0.18 mm pour les charbons actifs en poudres et de 0.6 mm pour les charbons en graines (**Benamraoui, 2014**).

Le charbon actif est un adsorbant possède une structure cristalline de porosité très élevée et une grande surface spécifique développée avec une large gamme des pores. Ces derniers peuvent être divisés en 3 groupes selon leurs tailles : les macro pores (de large taille  $> 50$  nm), méso pores (de taille entre 2 et 50 nm) et micropores (de taille  $< 2$  nm) (**Sedira, 2013**).

Les charbons actifs est classifiés selon leurs propriétés (le volume et la taille des pores, la surface spécifique, les indices d'iodes et de bleu de méthylène, le taux d'activation, la friabilité, le taux de cendre, le taux d'humidité ...etc.), leurs origines, leurs aspect (poudres ou granulés) et la méthode de préparation (pyrolyse et activation) (**Bettayeb, 2020**).

Ces matériaux sont largement appliqués dans nombreux processus et technologies, notamment l'adsorption en tant qu'adsorbants les plus fabriqués couramment pour le traitement de la contamination de l'eau et de l'air et éliminer une grande variété de polluants en raison de leurs propriétés mentionnées précédemment qui augment leurs pouvoir adsorbant.

Les charbons actifs peuvent être fabriqués à partir de différents précurseurs par la valorisation des déchets tels que : le bois, les déchets d'abricot, les noyaux d'olives et des dattes, les résidus de thé et de café, les coques de noix et de noix de coco, et autres (**Bettayeb, 2020 ; Benhabiles, 2018**). Une fois ces précurseurs sélectionnées, le charbon actif est produit à travers deux étapes successives : l'activation (chimiquement ou physiquement) et la carbonisation, qui permet de développer et d'augmenter la structure poreuse et la surface spécifique des charbons actifs (**Benamraoui, 2014**).

Récemment, la recherche de précurseurs renouvelables et peu coûteuses a connu un essor significatif de la part de nombreux chercheurs pour la purification des eaux polluées et améliorer leur qualité.

### **I.5.1. Préparation du charbon actif**

Le principe de la préparation des charbons actifs repose dans l'obtention des matériaux plus poreux que les matières premières car ils possèdent une faible capacité d'adsorption et nécessitent un traitement complémentaire. La structure des charbons actifs se développe au cours du processus de préparation, qui est tout d'abord commencé par le lavage et le séchage des précurseurs sélectionnées puis un broyage et tamisage afin d'obtenir une poudre d'une certaine dimension spécifique prête à être traitée à travers deux étapes essentielles : l'activation et la pyrolyse.

#### **I.5.1.1. Etape de pyrolyse**

La pyrolyse ou la carbonisation, est un processus de transformation et dégradation thermique de la matière première en carbone carbonisé dans des conditions anaérobies (absence d'oxygène) dans une plage de température comprise entre 300 °C et 800 °C afin d'éliminer tous les substances sauf le carbone (dégagement de l'oxygène, de l'hydrogène et des substances volatiles et augmente la teneur en carbone) (Gabhane et al., 2020 ; Bettayeb, 2020).

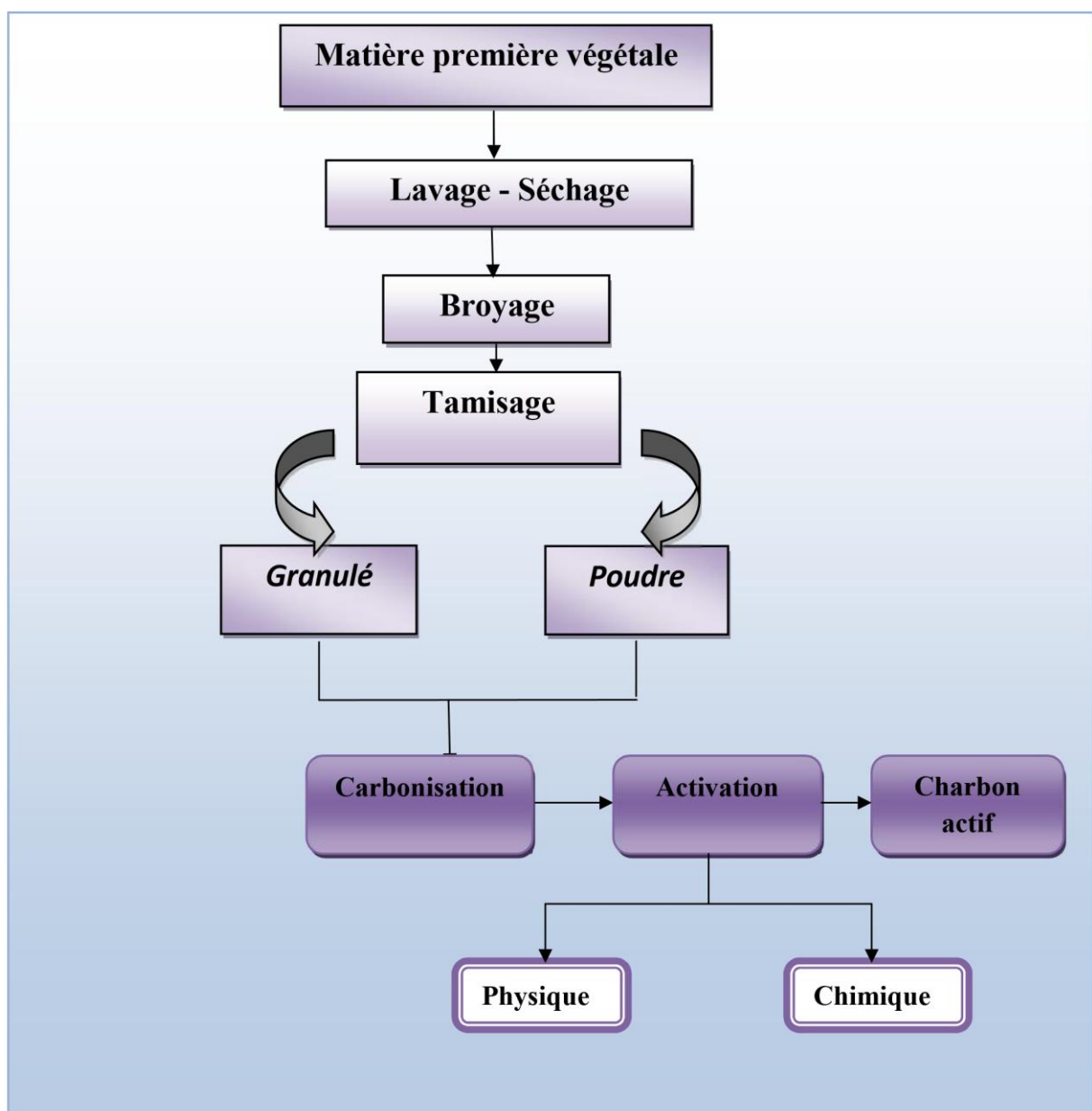
Le charbon actif issu présente une microporosité pour être développé par activation car la pyrolyse n'est que l'ouverture initiale de la structure des matières premières (Djidel, 2011).

#### **I.5.1.2. Etape d'activation**

L'activation est une étape qui consiste à générer une nouvelle microstructure poreuse par agrandissement de la taille des pores de la surface, ce qui augmente la surface spécifique et le pouvoir adsorbant à l'aide d'agents activateurs physiques ou chimiques (Bettayeb, 2020).

- **Activation physique** : est une méthode de production de charbon actif (carbonisation de la matière première) par oxydation principalement à haute température (750 - 1000 °C) pendant 24 à 72 heures en utilisant un agent gazeux faiblement oxydant ; la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ou l'oxygène (O<sub>2</sub>) dans une atmosphère inerte (Djidel, 2011). En générale, cette activation est effectuée afin d'éliminer les substances volatiles et de produire du charbon actif avec une structure poreuse fine.

- **Activation chimique** : est une méthode alternative de production de charbon actif se déroule par imprégnation de précurseurs bruts dans une solution concentrée d'agent d'activation chimique tels que l'acide phosphorique, chlorure de zinc, sels de cuivre ...etc. L'agent activant favorise la déshydratation de la matière première et permet de réorganiser la structure et de développer les pores de la surface du charbon actif préparé (pores ouverts), ce qui offre une surface spécifique et une taille des pores plus élevées que d'activation physique (Soudani, 2024 ; Djidel, 2011). Néanmoins, bien que les charbons actifs chimiquement soit très efficaces dans l'adsorption, ils conservent des traces de l'agent activant qui nécessite un lavage long et coûteux.



**Figure.I-4** : Les étapes de la préparation du charbon actif (Sedira, 2013).

## I.6. Généralité sur les algues

Les algues sont des organismes aquatiques photosynthétiques (responsables d'environ 50 % de ces activités dans le monde) (**Boukhatem, 2022**). Elles sont fréquentes, poussent et peuplent partout en grande quantité dans les eaux douces et les endroits humides de la terre où il y a de l'eau et du soleil, et sont plus rares dans les milieux aériens, alors qu'elles sont des organismes autotrophes qui produisent de l'oxygène (fixation de CO<sub>2</sub> et rejet de O<sub>2</sub>) (**Kord-Bourahla, 2020 ; Benzidane, 2021**).

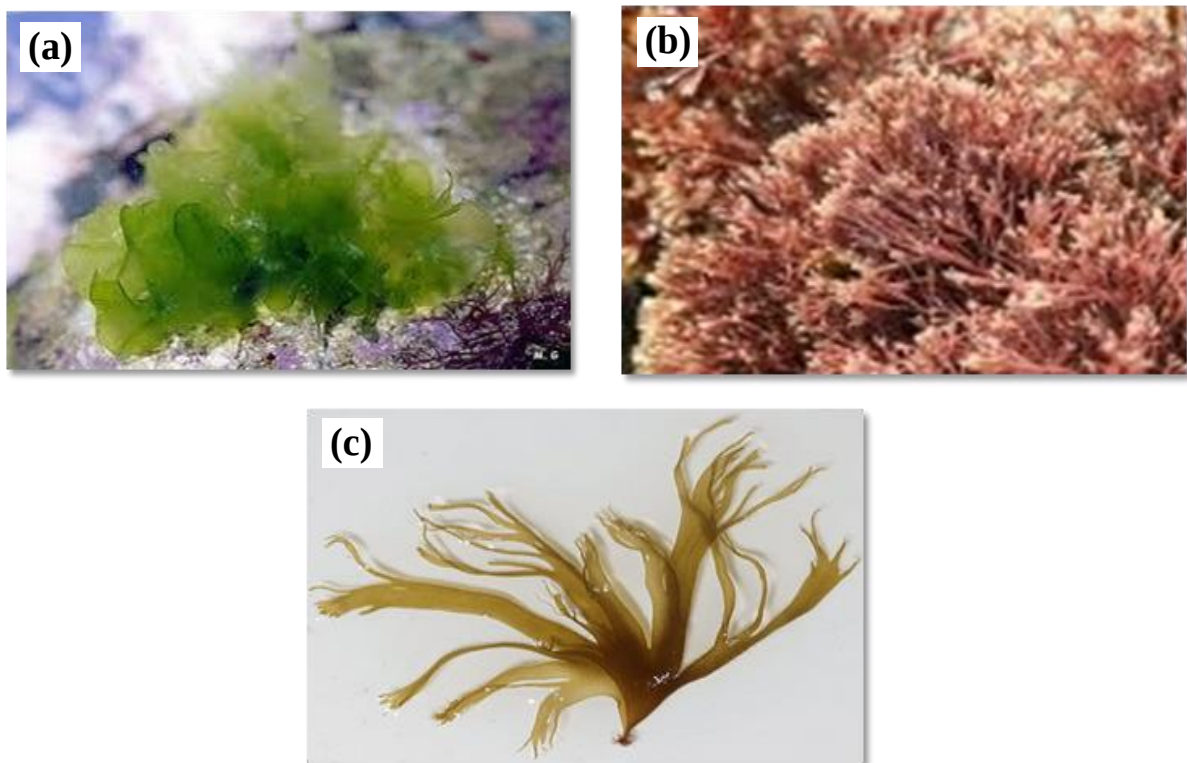
Les algues ou phycophytes, sont des plantes hétérogènes dépourvues de tige, de racine, de feuille ou de fleurs, et leurs systèmes végétatifs est les thalloïdes, d'origine polyphylétique appartenant à l'Arbre de vie Eubacteria et Eukarya. Elles sont des sources commerciales et écologiques extrêmement importantes, constituant le premier maillon des chaînes alimentaires pour les animaux et les végétales en raison de leurs composés essentiels tels que les vitamines, les sucres, les protéines et les minéraux, tandis qu'elles sont également utilisées dans médicaments et compléments alimentaires (**Kord-Bourahla, 2020 ; Ghellai, 2021**).

On estime que le nombre d'espèces d'algues varie entre un et dix millions, formant des structures de formes et de tailles différentes et variées, certaines algues microscopiques (micro algues) ne mesurent que quelques micromètres (2 à 3 µm) comme les Chlamydes et les Prochlorococcus, tandis que d'autres macroscopiques (macro algues) du genre macrocystis dépassent les dizaines de mètres (30 m à 60 m) comme les Laminariales (**Boutarfa, 2022**). Ce nombre d'algues est subdivisé en trois types principaux selon leurs couleurs et leurs pigmentsmasquants : les algues vertes (Chlorophycées), les algues rouges (Rhodophycées) et les algues brunes (Phéophycées) (**Kord-Bourahla, 2020**).

- **Les algues vertes (Chlorophycées) :** sont des plantes chlorophylliennes uni ou multicellulaires qui possèdent de la chlorophylle de type a et b et de caroténoïde en proportion égale, et présentant en environ 7000 espèces à des profondeurs inférieures à 5 mètres dans les milieux aquatiques. C'est le type d'algues le plus importantes en raison de leurs composés naturelles anti-inflammatoires, immun modulatrices et anti-âge (**René, 1997 ; Ghellai, 2021**).
- **Les algues rouges (Rhodophycées) :** sont des espèces photo autotrophes macroscopiques et unicellulaires de la catégorie de phylum Rhodofila qui contiennent les pigments de couleur rouge chlorophylle a, des phycobiliprotéines (allophycocyanine (bleu), R-phycocyanine (bleu) et R phycoérythrine) et des caroténoïdes. Elles sont

essentiellement marines, présentes dans les eaux saumâtres et salées, et regroupent environ 4000 à 6000 espèces (**René, 1997 ; Boutarfa, 2022**).

- **Les algues brunes (Phéophycées) :** sont des algues uni ou multicellulaire essentiellement marines de couleur brunâtre doré de l'association des pigments jaune orangé et le vert des chlorophylles (a) et (c). Il existe environ 1500 à 2000 espèces d'algues brunes. Ces algues sont considérées comme des espèces antioxydants et anticancéreux (**Boutarfa, 2022**).



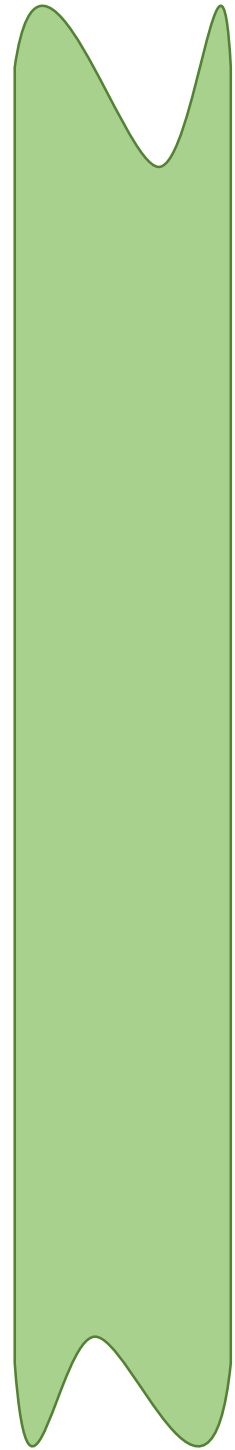
**Figure.I-5 :** (a) Les algues vertes (b) Les algues rouges (c) Les algues brunes (**René, 1997**).

## Conclusion

Du contenu présenté dans ce chapitre, il a été possible de conclure que :

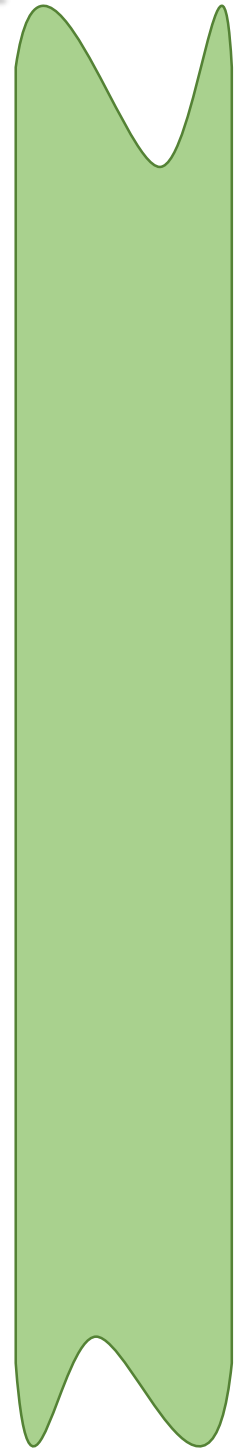
- ✓ La pollution des eaux est problème mondiale et planétaire catastrophique qui menace sérieusement les écosystèmes aquatiques et la santé des organismes vivants.
- ✓ Les métaux lourds sont les polluants les plus toxiques et plus dangereux résultant de la contamination des milieux aquatiques due à des sources naturelles ou à plusieurs activités humaines (sources anthropiques).
- ✓ Le cuivre est un élément indispensable à la santé humaine, mais au-delà de certaines concentrations il devient très toxique. Cette toxicité persiste en raison des diverses sources principalement industriels.
- ✓ Il était nécessaire de surveiller et de contrôler les teneurs et les niveaux croissants de contamination par le cuivre dans les eaux de consommations et les rejets industriels conformément aux valeurs limites autorisées par les réglementations et la législation.
- ✓ L'adsorption est le processus le plus efficace pour l'élimination du cuivre qui était soit physisorption ou chimisorption. Le mécanisme de ce phénomène est mis en œuvre en étudiant le développement des différents modèles cinétiques, isothermes et en déterminant les paramètres thermodynamique ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ , et  $\Delta G^\circ$ ).
- ✓ Le charbon actif est un matériau adsorbant à structure poreuse qui assure une bonne efficacité d'adsorption de manière économique. Il est produit à base d'une grande variété de matières premières abondamment disponibles dans la nature.
- ✓ Les algues considèrent comme des précurseurs respectueux de l'environnement pour la production des charbons actifs efficaces et efficients appliqués au processus d'adsorption du cuivre.

# Etude expérimentale



# Chapitre II

## *Matériels et méthodes*



## **Introduction**

L'objectif de cette présente étude est de valoriser les matériaux naturels locaux en Algérie pour produire des adsorbants efficaces. A cet effet, nous avons présenté la synthèse de deux adsorbants, les algues vertes connue sous le nom de "Spirogyra" et des résidus de thé vert, afin d'évaluer leurs capacités et efficacités à l'adsorption des ions de métaux lourds (Cu (II)) des milieux aqueux.

Ce chapitre s'attache à attribuer un protocole expérimental traite d'une approche globale des méthodes et techniques analytiques qui ont été utilisées au cours de ce travail, dont les résultats seront présentés dans le chapitre suivant, qui sont scindée comme suit :

- ✓ Méthodologie et étapes de préparation les charbons actifs à base des biomasses brutes étudiées.
- ✓ Caractérisation physico-chimique des biomatériaux synthétisés (brute et activées) pour évaluer leurs propriétés texturales et structurales par les techniques suivantes : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB/EDS) et la mesure de la surface spécifique par la méthode (BET). Ainsi que, la détermination des paramètres de surface préliminaire ; la charge de la surface (pH de point de charge zéro), le taux de cendre, le taux d'humidité et l'indice d'iode.
- ✓ Enfin, les détails du protocole expérimental utilisé pour les tests du processus d'adsorption de Cuivre (II) sur chaque charbon actif préparé dans des solutions synthétiques, ainsi que sur un rejet réellement polluée, prélevé de la décharge de l'entreprise locale des industries des câbles (ENICAB) situé à Biskra, Algérie. Les différents résultats obtenus seront examinés en appliquant de quelques modèles cinétiques, isothermes et thermodynamiques.

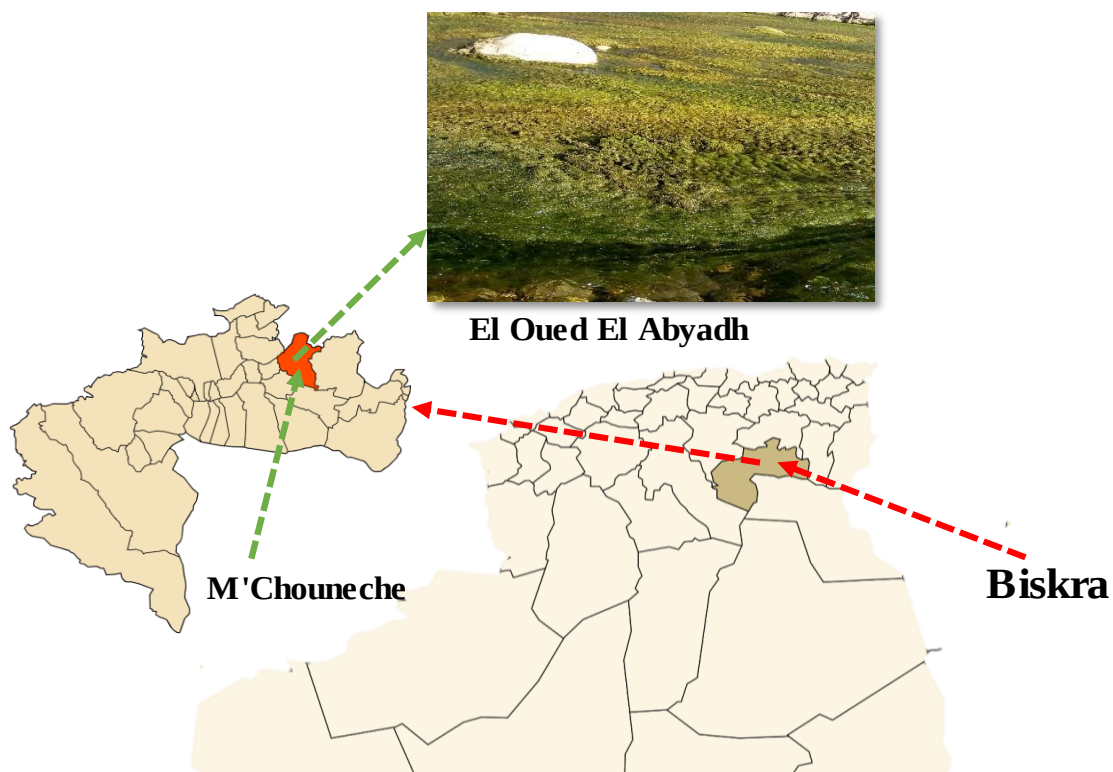
### **II.1. Origine et préparation des biomatériaux bruts étudiées**

Les matières premières brutes utilisée pour préparer les adsorbants dans cette recherche sont les algues (SP) et le thé (TH).

Les algues utilisées proviennent d'un type d'algues vertes appelées "Spirogyra", abondante naturellement et disponible localement sur *El Oued El Abyadh*, se trouve dans la région de *M'Chouneche*, commune dans l'est de la wilaya de *Biskra*, située au sud de *l'Algérie*,

le nord de l'Afrique, à 30 km de la ville de *Biskra* (**Figure.II-1**). Ces algues ont été récoltées en Mars, coïncidant avec le flux de El Oued.

Concernant le deuxième biomatériau utilisé, le thé, qui est été collecté dans cafétérias après l'ébullition des feuilles de thé vert sous forme de boisson.



**Figure.II-1:** Carte de localisation géographique de la région de prélèvement d'algues brutes (SP).

Les biomatériaux ont été soigneusement lavées plusieurs fois avec de l'eau du robinet, puis de l'eau distillée pour éliminer toutes impuretés, saletés, couleur ou matières solubles, et séchées à l'air libre à température ambiante pendant 2 à 3 jours, puis dans une étuve à 200 °C durant 1 heure jusqu'à atteindre un poids sec constant. Ensuite, les matériaux secs obtenues ont été broyées et tamisées pour obtenir une taille de poudre constante appropriée. Dans la présente étude, la taille des particules sélectionnées et utilisées pour les tests d'adsorption est uniquement comprise entre 63 et 90  $\mu\text{m}$ . Enfin, ces biomatériaux bruts nommés (SP) et (TH) sont stockées dans des bouteilles en verre dans un endroit sec et sont prêtes pour l'étape suivante.

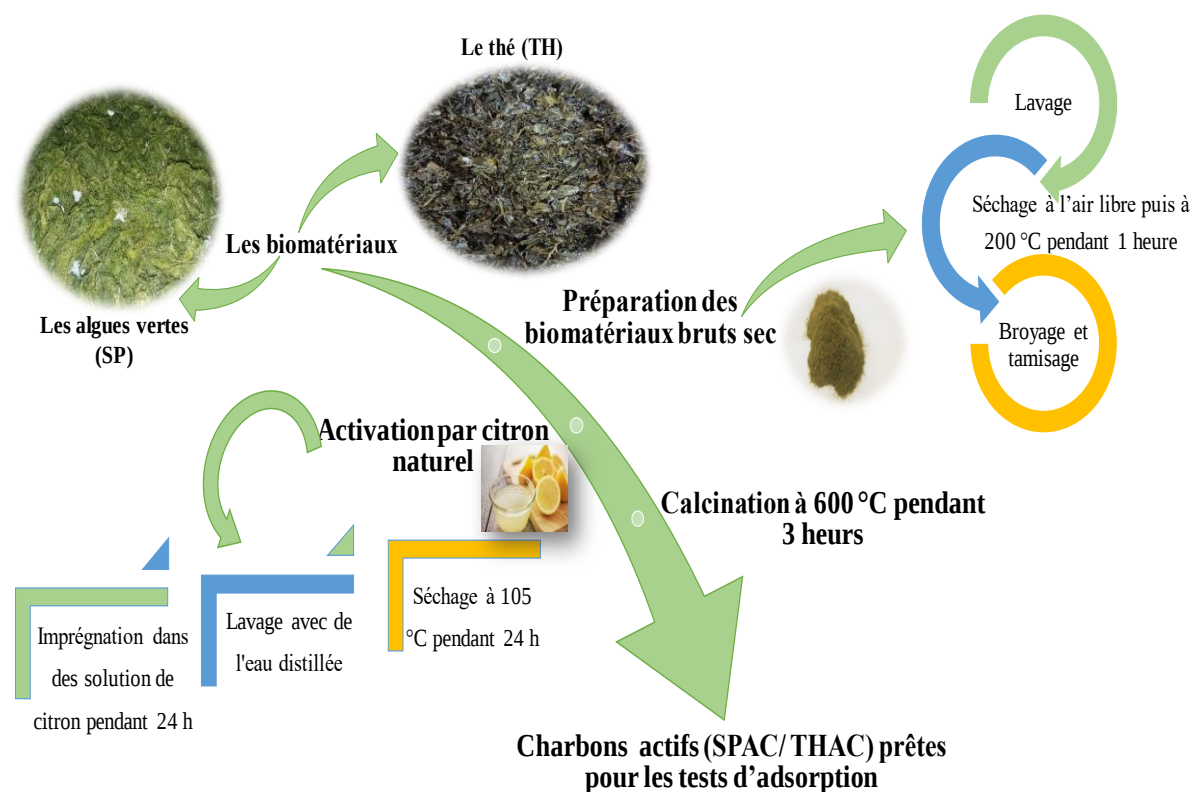
## II.2. Procédure de préparation des charbons actifs

Les biomasses retenues après séchage (SP et TH) ont été utilisées comme aliment pour préparer des charbons actifs dans le but d'augmenter leurs surfaces spécifiques par

imprégnation avec des solutions constituées des volumes purs différents de citron naturel (20 %, 40 %, 60 %, 80 % et 100 %) en diluant avec de l'eau distillée jusqu'à 100 mL. Environ 10 g de biomasse ont été versés à chaque solution et soigneusement mélangés sous agitation magnétique pendant 30 min à température ambiante. Les mélanges ont été laissés au repos dans des conditions anaérobies. Après 24 h de décantation, l'excès surnageant de solutions a été filtré et les biomasses immergées et activées (SPA et THA) ont été séchées dans une étuve à 105 °C pendant 24 h, puis placées dans des creusets en porcelaine fermés et pyrolysées à 600 °C pendant 3 h dans un four à moufle, avec un taux de chauffage d'environ 5 °C par minute.

Après refroidissement à température ambiante, les échantillons ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer tous les restes de l'agent d'activation jusqu'à neutralisation des filtrats. Les biomatériaux récupérés ont ensuite été séchés à 105 °C pendant 24 h et stockés jusqu'à utilisation. L'humidité et le cendre des échantillons ont été immédiatement analysés. Les charbons actifs obtenus ont été dénommés SPAC (le charbon actif de Spirogyra) et THTA (le charbon actif de thé).

Les étapes de préparation des charbons actifs à partir de Spirogyra et du thé sont représentées selon le schéma de la **Figure.II-2** ci-dessous.



**Figure.II-2:** Procédure de préparation des charbons actifs (SPAC) et (THAC) au laboratoire.

## II.3. Méthodes de caractérisation des biomatériaux bruts et activés

### II.3.1. Méthodes de caractérisation physico-chimique

#### II.3.1.1. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport en pourcentage qui exprime la teneur en eau du charbon actif par rapport au poids du même charbon actif sec après séchage à l'étuve (**Selmani, 2021 ; Messabih, 2022**). Une masse de 10 g du charbon actif est placée dans un creuset et pesée. Ensuite, l'échantillon est séché à l'étuve pendant 24 h. A la sortie de l'étuve, on le laisse refroidir à température ambiante, puis on le repese. Le taux d'humidité (% H) est calculé selon la formule suivante :

$$H (\%) = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} 100 \quad (\text{II. 1})$$

Où :

$M_1$  : La masse initial du charbon actif en (g).

$M_2$  : La masse du creuset rempli après séchage en (g).

$M_3$  : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

#### II.3.1.2. Le taux de cendre

Le taux de cendre est le pourcentage de fraction inorganique présente dans le charbon actif (**Toumi, 2020**). Un échantillon de 10 g du biomatériau séché déjà à 105 °C dans l'étuve pendant 24 h est placé dans un creuset en céramique et introduit au four à moufle à 600 °C pendant 3 h. Après refroidissement à température ambiante, ce creuset est pesé. Le taux de cendre (C %) est calculé comme suit :

$$C (\%) = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} 100 \quad (\text{II. 2})$$

Où :

$M_1$  : La masse initial du biomatériau en (g).

$M_2$  : La masse du creuset rempli après pyrolyse en (g).

$M_3$  : La masse du creuset rempli avant pyrolyse en (g).

#### II.3.1.3. L'indice d'iode

L'indice d'iode est un trait caractéristique pour mesurer la teneur en micropores d'un adsorbant (**Benamraoui, 2014**). Il est exprimé en gramme d'iode adsorbé dans une solution de 0.1 N d'iode. Une masse de 0.05 de charbon actif a été placée dans un erlenmeyer contenant 15 mL de solution d'iode 0.1 N sous agitation durant 4 min. Après filtration, un volume de 10 mL du filtrat a été dosé par une solution de thiosulfate de sodium 0.1 N en ajoutant des gouttes d'amidon comme indicateur coloré.

D'autre part, un autre volume de 10 mL d'iode 0.1N a été dosé avec la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de gouttes d'amidon jusqu'au point d'équivalence. Les volumes de titrage permettant de calculer l'indice d'iode par la formule suivante :

$$ID = \frac{(V_B - V_S) * N * 12.69}{m} \quad (II.3)$$

Où :

$V_B$  : Le volume du titrage à l'essai à blanc en (mL).

$V_S$  : Le volume du titrage avec l'adsorbant en (mL).

$N$  : La normalité de la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en (mol/L).

12.69 : La masse atomique d'iode.

$m$  : La masse de l'adsorbant en (g).

#### II.3.1.4. Le pH du point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ )

Le point de charge zéro, noté  $pH_{PZC}$ , est défini comme étant le point isoélectrique qui désigne le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives, c'est-à-dire c'est la valeur pour laquelle la surface du charbon actif est porte une charge nulle. Le  $pH_{PZC}$  est un paramètre qui joue un rôle essentiel dans le phénomène d'adsorption, car il indique si la nature de la surface acide ou basique, permettant de connaître l'intervalle de pH favorable de la solution. Ainsi, lorsque le  $pH_{PZC} > pH$ , la surface de l'adsorbant sera chargée positivement par un excès des charges positives de proton  $H^+$ , et lorsque  $pH_{PZC} < pH$  la surface sera chargée négativement par la présence des ions  $OH^-$ .

Le pH au point de charge nulle  $pH_{PZC}$  a été déterminé en utilisant le protocole décrit par **Soudani, 2024** comme suit :

Une série des solutions de NaCl (0.01 M) de volume 50 mL sont ajustées dans des flacons à bouchons avec différentes valeurs de pH initial entre 2 à 12 en ajoutant des gouttes de HCl (0.1 M) ou NaOH (0.1 M). Pour chaque volume préparé, on introduit environ 0.1 g de l'adsorbant synthétisé, puis on laisse le mélange mise en agitation pendant 24 h à température ambiante. Après filtration, le pH des solutions a été mesuré est indiqué comme pH final ( $pH_f$ ). La valeur de  $pH_{PZC}$  est déterminée graphiquement en traçant la courbe  $pH_f = f(pH_i)$  et qui correspond à l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses passant par zéro où les pH initiale et finale ont la même valeur  $pH_i = pH_f$  (le point isoélectrique).

### II.3.2. Méthodes de caractérisation structurales

#### II.3.2.1. Mesure de la surface spécifique (BET)

L'analyse par mesure la surface spécifique est une technique très importante pour la caractérisation des adsorbant (liquide ou solide) et consiste à déterminer leurs propriétés texturales ; la surface spécifique, la texture poreuse et le volume poreux. En général, l'approche et la méthode de détermination de la surface spécifique a été estimée en appliquant l'équation BET (*Brunauer, Emmett et Teller*) en 1938 et développée selon la théorie de Langmuir, basée sur l'adsorption physique d'un gaz (l'azote  $N_2$  ou le dioxyde de carbone  $CO_2$ ) sur toute la surface exposée de l'adsorbant à basse température. Le tracé des données expérimentales est exploité pour calculer le volume de gaz adsorbé noté ( $V_{Total}$ ) et la surface spécifique exprimée en ( $m^2/g$ ).

La surface spécifique et le volume total des pores des adsorbants préparés dans cette étude ont été obtenus à partir des isotherme d'adsorption de  $CO_2$  à 30 °C à l'aide d'un appareil de type ASAP 2420 au sein de laboratoire du Plateau Technique d'Analyses Physicochimique (CRAPC) à l'Université des Sciences et de la Technologie *Houari-Boumediene-Alger* (USTHB).

#### II.3.2.2. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB/EDS)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur les interactions électrons-matière qui permet de visualiser et d'étudier l'état microstructural et la morphologie de surface des adsorbants analysés, et de mesurer la taille des grains par observation les images obtenir avec différents grossissements. Cette méthode permet d'évaluer l'épaisseur de la surface des échantillons, ainsi que de déduire la rugosité.

Les images de cette étude ont été effectuées au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique des Analyses Physico- Chimiques (CRAPC) à *Biskra*, en utilisant par

un microscope électronique à balayage de modèle ESEM Thermo Fisher Prisma EX couplée avec la microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB/EDS) afin de connaître les informations semi-quantitative sur les majeurs éléments chimiques des adsorbants.

### II.3.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une méthode spectrale extrêmement important dans le phénomène d'adsorption, qui permet d'identifier les principaux groupements fonctionnels et la nature des liaisons chimiques présentes à la surface des adsorbants. Cette technique est basée sur les interactions des radiations électromagnétiques d'un rayonnement infrarouge avec les molécules du matériau analysé. Chaque liaison présente des vibrations à sa propre longueur d'onde bien définie. Le domaine infrarouge s'étend dans la gamme spectrale des nombres d'ondes de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les analyses FTIR ont été effectuées au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique des Analyses Physico- Chimiques (CRAPC) à *Biskra* à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type AGILENT Cary 630 à une gamme de balayage de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , en transmission sur la pastille de KBr.

### II.3.2.4. La diffraction des rayons X (DRX)

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) non destructive permet d'examiner la position des pics sur le diffractogramme pour identifier la nature et la structure des phases cristallines et amorphe des matériaux et déterminer leurs propriétés telles que la texture, la composition de la phase, la minéralogie des produits et le degré de cristallinité. Les différents pics du diffractogramme de rayons X sont estimées par rapport aux bases de données ATSM ou JCPDS (American Society for Testing Materials) et ICDD-PDF2 (International Centre for Diffraction Data). L'indexation des pics a été réalisée en utilisant logiciel X'Pert High Score Plus.

La structure des adsorbants analysés a été réalisée au Centre de Recherche Scientifique et Technique des Analyses Physico- Chimiques (CRAPC) à *Biskra* par un diffractomètre de type Bruker D8 Advance utilisant la radiation monochromatique  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ \AA}$ , 40 kV, 40 mA), obtenu sur une plage de balayage  $2\theta$  comprise entre 10 et 90°.

## II.4. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

Pour tester l'efficacité des charbons actifs synthétisés dans l'adsorption des ions de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et l'effet des différents paramètres sur la quantité de cuivre éliminée, des tests

d'adsorption ont été réalisés dans des solutions de cuivre synthétisées de l'eau distillée ainsi que dans des solutions d'un rejet réel.

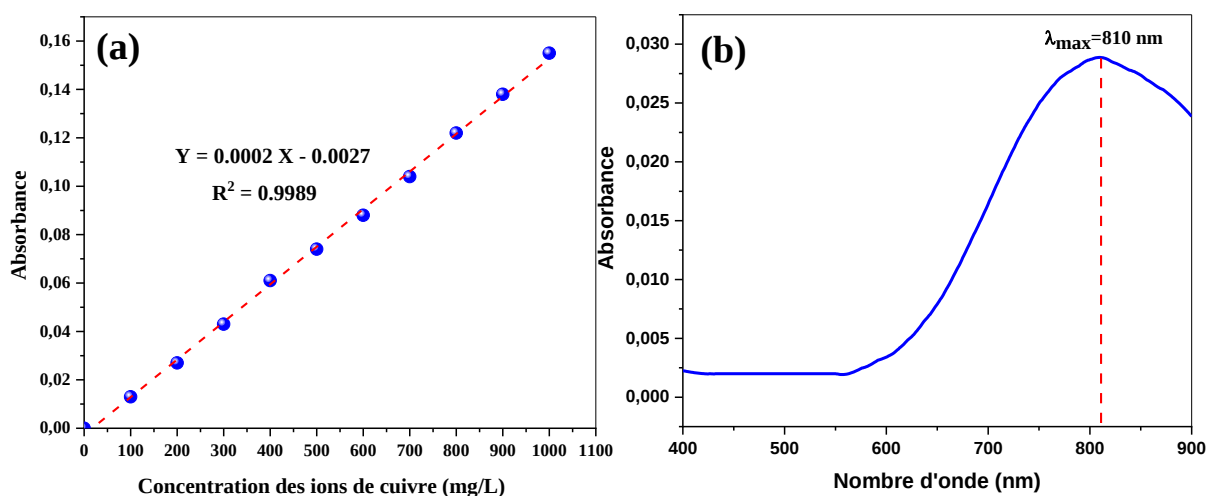
#### II.4.1. Préparation de la solution mère de cuivre

Une solution mère de cuivre d'une concentration de 200 mg/L a été préparée par dissolvant une masse de 0.5 g de sulfate de cuivre non hydraté ( $\text{CuSO}_4$ ) d'une masse molaire de 159.6086 g/mole dans un litre d'eau distillée.

#### II.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage du cuivre

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du cuivre par spectrophotométrie, il est nécessaire d'effectuer un balayage afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale qui est à  $\lambda = 810$  nm. La méthode utilisée consiste à préparer d'abord une solution mère de cuivre à une certaine concentration, puis à préparer une série des solutions filles de concentrations souhaitées et bien définies par la dilution successive, variant entre 100 et 1000 mg/L. Ils sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type (HACH DR-6000) (Laboratoire de Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les Régions Arides (CRSTRA), Université de Biskra) pour déterminer l'absorbance de chaque solution étalon en utilisant une cuve en quartz. Les concentrations inconnues de cuivre ont été déterminées à l'aide de l'équation de courbe d'étalonnage obtenue en traçant l'absorbance en fonction de la concentration  $A = f(C)$ .

La droite obtenue est représentée dans la **Figure.II-3**, avec une équation ( $A = 0.0002 X - 0.0027$ ) et un coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.9989$ ), ce qui confirme la bonne proportionnalité linéaire entre l'absorbance et la concentration du cuivre.



**Figure.II-3:** (a) La courbe d'étalonnage du cuivre (b) Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de cuivre.

### II.4.3. Description des essais d'adsorption du cuivre sur les charbons actifs préparés

Pour une étape préliminaire dans le processus d'adsorption, les charbons actifs collectés (les charbons actifs préparés à partir d'algues et de thé (SPAC et THAC) avec différents volumes de citron) ont été soumis au même protocole expérimental afin de connaître leur performance et efficacité dans la rétention des ions du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) par l'adsorption pour identifier le meilleur charbon parmi eux.

Dans chaque essais d'adsorption, une masse de 0.02 g de charbon actif a été placée dans un bécher de 100 mL contenant un volume de 50 mL d'une solution de cuivre à 200 mg/L, et soumise à une agitation vigoureuse sous un agitateur magnétique à 400 tr/min pendant 30 min à température ambiante ( $24 \pm 1$  °C) sans aucun ajustement du pH (le pH initial de la solution d'environ 5.48). Après le temps de contact précis, les échantillons sont introduits dans une centrifugeuse durant 10 min à une vitesse de 3000 rpm puis filtrés à l'aide d'un papier filtre de 0,45  $\mu\text{m}$  pour assurer la séparation du charbon actif de la solution, et le liquide surnageant est analysé par spectrophotométrie UV- visible à une longueur d'onde ( $\lambda = 810$  nm) afin de déterminer la concentration finale des ions du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

Le rendement d'élimination  $R$  (%) et la capacité d'adsorption des ions Cu (II) adsorbés par unité de masse d'adsorbant (SPAC et THAC)  $q_e$  (mg/g) à l'équilibre ont été déterminées, respectivement, à partir des équations (II.4) et (II.5) suivantes :

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

$$q_e (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{II.5})$$

Où :

$C_0$  : La concentration initial de la solution du cuivre en (mg/L).

$C_e$  : La concentration finale de la solution du cuivre à l'équilibre en (mg/L).

$V$  : Le volume de la solution en (L).

$m$  : La masse de charbon actif en (g).

### II.4.4. Etude paramétrique de l'adsorption des ions de cuivre sur SPAC et THAC

Afin d'obtenir une excellente élimination du métal toxique étudié ( $\text{Cu}^{2+}$ ) par les deux charbons actifs sélectionnés (SPAC et THAC) et d'améliorer leur pouvoir adsorbant, en les comparant vis-à-vis du charbon commercial, différents paramètres physico-chimique ont été

opté à l'optimisation des conditions opératoires affectant la capacité d'adsorption tel que: le temps de contact, la dose d'adsorbant, la concentration initial du polluant, le pH de la solution et la température, en variant un paramètre et en fixant les autres.

#### II.4.4.1. Cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption, il est important d'explorer l'effet du temps de contact à différents intervalles sur la capacité d'adsorption, au cours duquel le temps d'équilibre requis est déterminé pour les expériences suivantes comme temps optimal.

Cette étude a été réalisée dans un intervalle allant de 10 à 90 min en mélangeant 50 mL de la solution d'ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ) à 200 mg/L avec 0.1 g de chaque charbon actif préparé (SPAC et THAC) sous agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 400 tr/min et à une température ambiante ( $24 \pm 1$  °C) sans aucun ajustement du pH (le pH initial de la solution d'environ 5.48). La quantité de cuivre adsorbée à chaque instant  $t$  est calculée par l'équation (II.6) suivant :

$$q_t \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (\text{II. 6})$$

Où :

$C_0$  : La concentration initial de la solution du cuivre en (mg/L).

$C_t$  : La concentration de la solution du cuivre à l'instant  $t$  en (mg/L).

$V$  : Le volume de la solution en (L).

$m$  : La masse de charbon actif en (g).

#### II.4.4.2. Effet de la dose de l'adsorbant

L'influence du dosage de l'adsorbant est un autre facteur particulièrement important dans l'adsorption d'un point de vue économique, vue qu'il réduit la quantité du charbon actif utilisé en même temps améliore la capacité d'élimination.

Afin d'évaluer l'effet de la dose de SPAC et THAC sur l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ , une gamme de doses des adsorbants variant de 0.02 g à 0.1 g a été testée dans chaque volume de 50 mL de solution de cuivre à 200 mg/L et à une température constante ( $24 \pm 1$  °C) sans ajuster le pH de la solution. Les mélanges ont été agités pendant une durée déterminée selon l'essai cinétique à 400 rpm.

#### II.4.4.3. Effet de teneur initiale des ions métalliques de cuivre

Pour l'étude de l'impact de la concentration initiale en cuivre sur chaque charbon actif préparé, l'adsorption a été effectuée dans des solutions de 50 mL contenant différentes concentrations initiales entre 200 et 1000 mg/L, mélangées avec 0.1 g de charbon actif (SPAC et THAC) sous agitation à une vitesse de 400 tr/min pendant le temps d'équilibre optimal au pH de la solution et à température ambiante.

#### II.4.4.4. Effet du pH de la solution

Le pH initial de la solution aqueuse est l'un des facteurs très importants, notamment pour contrôler le mécanisme et la capacité d'adsorption (**Medjdoub, 2022**), en raison de son rôle capital dans l'influence sur la charge superficielle de l'adsorbant et éventuellement du degré d'ionisation des groupes fonctionnels de l'adsorbat (**Selmani, 2021**).

Les expériences d'adsorption de l'effet du pH ont été réalisées en agitant la dose optimale de chaque adsorbant durant le temps optimal dans une gamme de solutions avec une concentration connue de  $\text{Cu}^{2+}$  à un pH compris entre 2 et 12. Le pH des différentes solutions a été ajusté en ajoutant quelques gouttes d'une solution diluée de HCl (0.1 N) ou de NaOH (0.1 N) et mesuré à l'aide d'un pH-mètre WTW Inolab modèle pH 7310P.

#### II.4.4.5. Effet de la température

L'étude de l'influence de la température du milieu permet de déterminer les paramètres thermodynamiques qui sont très importants pour une meilleure compréhension du mécanisme et de la nature du phénomène d'adsorption. Cet effet a été effectué dans des béchers contenant un volume de solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  d'un pH spécifié et une dose optimale de chaque charbon, en agitant pendant un temps déterminé dans un bain marie à l'aide d'un thermostat dans une plage de température de 15 °C à 55 °C.

### II.5. Application au traitement des eaux du rejet industriel

Après avoir étudié entièrement l'adsorption des ions cuivre dans des solutions synthétiques et comparé l'efficacité de chaque charbon actif (SPAC et THAC), le meilleur charbon actif est appliqué dans des eaux usées issues des rejets industriels.

Afin d'atteindre l'efficacité pratique de ce charbon actif en tant qu'adsorbant pour éliminer les ions cuivre, le processus a été réalisé en utilisant un échantillon d'eaux usées industrielles sans aucun ajout de réactifs métalliques, provenant d'une entreprise locale de

l'industrie du câble (ENICAB) de Biskra, Algérie, qui est responsable de la fabrication de câbles électriques industriels.

## **Conclusion**

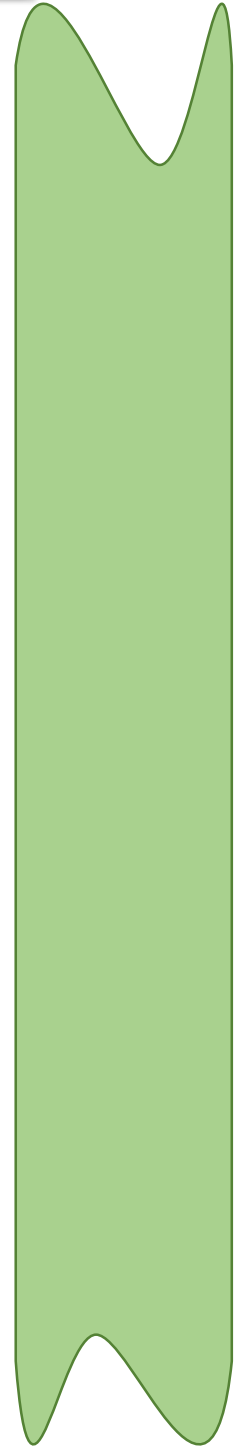
Au cours de ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur le protocole et les principales méthodes d'analyses adoptées et mises en œuvre au niveau du laboratoire pour réaliser tous les essais expérimentaux de la thèse. Des détails ont été donnés sur les étapes de préparation des charbons actifs obtenues à partir des algues vertes "Spyrogira" nommé (SPAC) et du thé (THAC) et les différentes techniques utilisées pour les caractériser et déterminer leur propriétés physico-chimiques.

On a donné également des précisions exhaustives sur le processus d'adsorption et l'influence des paramètres réactionnels utilisés pour éliminer les ions métalliques cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) des solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux usées industrielle (rejet de l'entreprise locale de l'industrie du câble (ENICAB) de Biskra) par chaque charbon actif préparés, ainsi qu'une comparaison avec le charbon commercial.

# Chapitre III

*Résultats et  
discussion :*

*Caractérisation  
des adsorbants  
préparés*



## Introduction

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'étude de l'adsorption des ions de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) par les biomatériaux adsorbants préparés bruts (SP et TH) et activés (SPAC et THAC) et de connaître leurs propriétés, ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats des analyses des caractérisations physico-chimiques et structurales effectuées pour chaque adsorbant.

A cet effet, diverses techniques d'analyse structurale ont été utilisées, comprennent l'analyse Brunauer-Emmett Teller des propriétés de surface et de la porosité (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS) et la diffraction des rayons X (XRD). Concernant les caractérisations physico-chimiques, le pH du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), l'indice d'iode, le taux d'humidité et la teneur en cendre ont été déterminés.

### III.1. Caractérisation des biomatériaux bruts et activés

#### III.1.1. Analyses physico-chimiques

##### III.1.1.1. Détermination de l'indice d'iode, le taux d'humidité et la teneur en cendres

L'ensemble des résultats de la détermination des propriétés physico-chimiques (indice d'iode, taux d'humidité et teneur en cendre) des biomatériaux synthétisés sont rassemblés dans le **Tableau.III-1** ci-dessous.

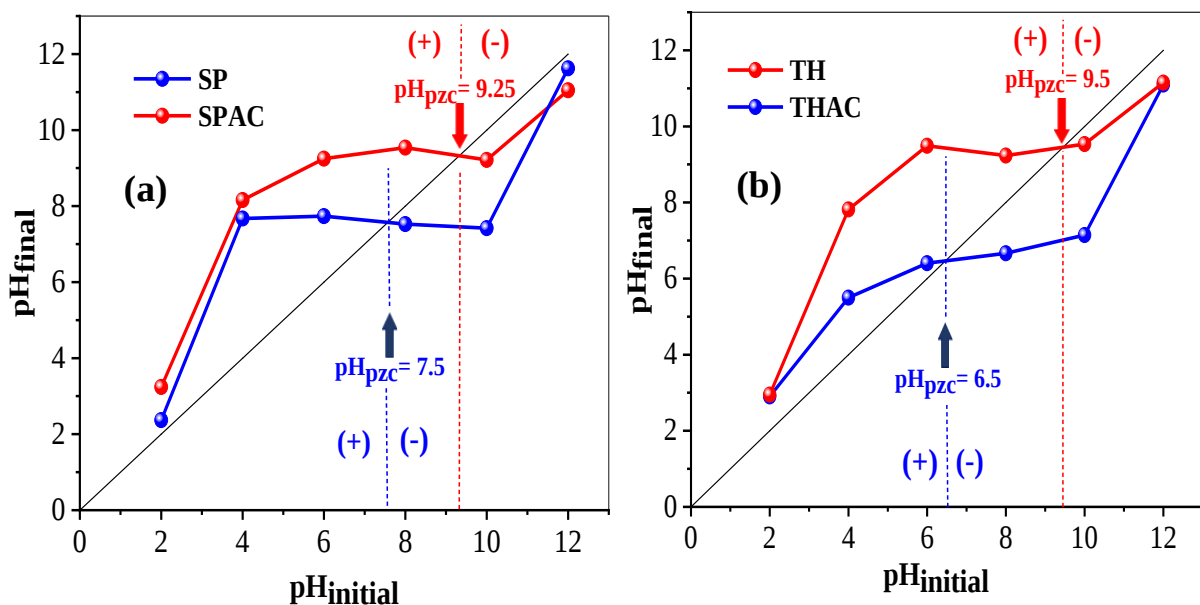
**Tableau.III-1:** Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants préparés (bruts et activés).

| Échantillon                        | Indice d'iode<br>(ID mg/g) | Teneur en humidité<br>(H %) | Teneur en cendre<br>(C %) |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| <b>Spirogyra brute<br/>(SP)</b>    | 1142.1                     | 6.68                        | —                         |
| <b>Spirogyra activé<br/>(SPAC)</b> | 2017.71                    | 0.1383                      | 3.39                      |
| <b>Thé brute<br/>(TH)</b>          | 1256.31                    | 7.04                        | —                         |
| <b>Thé activé<br/>(THAC)</b>       | 1827.36                    | 1.254                       | 6.49                      |

D'après les résultats du **Tableau.III-1**, on constate que les valeurs de pourcentage d'humidité sont assez faibles et ne dépassant pas 10 %. Les résultats de la teneur en cendres montrent un faible pourcentage, qui est élevé pour le THAC par rapport au SPAC (6.49 % et 3.39 %, respectivement), et cette augmentation peut conduire à une diminution de l'activité du charbon actif (**Messabih., 2022**). Concernant l'indice d'iode, les valeurs montrent une porosité élevée des biomatériaux adsorbants synthétisés.

### III.1.1.2. Le pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ )

L'analyse de la détermination du pH du point de charge zéro ( $pH_{pzc}$ ) est très importante dans le processus d'adsorption. La méthode de mesure des valeur  $pH_{pzc}$  des biomatériaux préparés a été présentée dans le chapitre précédent et les résultats sont présentés graphiquement sur la **Figure.III-1**. Le point zéro charge ( $pH_{pzc}$ ) des adsorbants bruts et activés s'est avéré être : 7.5 pour SP ; 9.25 pour SPAC (**Figure.III-1a**), 6.5 pour TH et 9.5 pour THAC (**Figure.III-1b**).



**Figure.III-1:** Détermination des pH point zéro charge ( $pH_{pzc}$ ) des adsorbants préparés (bruts et a activés).

La valeur de  $pH_{pzc}$  est liée à la valeur de pH à laquelle la charge nette à la surface de l'adsorbant est égale à zéro (**Medjdoub., 2022**). Ceci dit, que :

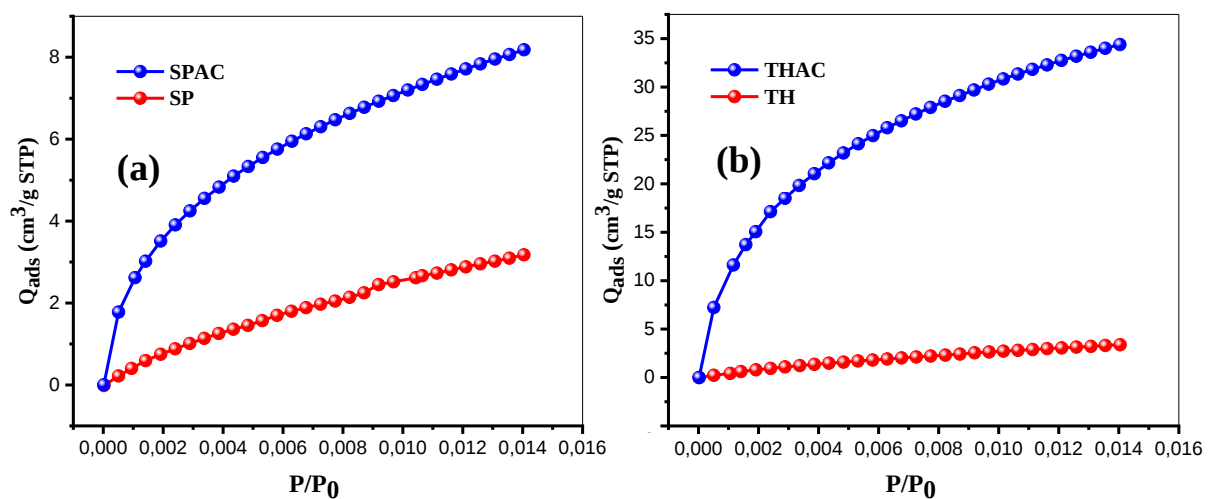
- ✓ Pour un pH inférieur à  $pH_{pzc}$  : la surface du matériau adsorbant est chargée positivement et affinité pour les ions métalliques chargés négativement.

- ✓ Pour un pH supérieur à  $pH_{pzc}$  : la surface du matériau adsorbant est chargée négativement, l'affinité sera pour les ions métalliques chargés positivement.

### III.1.2. Analyses structurales

#### III.1.2.1. Analyse de la surface spécifique (BET) et la porosité

Les isothermes d'adsorption du  $CO_2$  à 30 °C des spirogyra et de thé bruts et activés sont présentés dans la **Figure.III-2**. Les quatre tracés des isothermes montrent des isothermes similaires de type I (selon la classification IUPAC), où il n'y a pas d'hystérésis significative, qui s'accorde avec la caractéristique microporeuse du matériau et la présence de micropores < 2 nm.



**Figure.III-2:** Isothermes d'adsorption du  $CO_2$  à 30 °C des biomatériaux adsorbants préparés (bruts et activés) (a) Spirogyra et (b) Thé.

Les principales caractéristiques texturales calculées sont regroupées dans le **Tableau.III-2**. L'analyse texturale a révélé que les valeurs de surface spécifique sont comme suivies : (SP,  $S_{BET} = 40.9873 \text{ m}^2/\text{g}$  ; TH,  $S_{BET} = 49.7014 \text{ m}^2/\text{g}$  ; SPAC,  $S_{BET} = 71.087 \text{ m}^2/\text{g}$  ; THAC,  $S_{BET} = 278.9842 \text{ m}^2/\text{g}$ ). En outre, les valeurs de volume total sont : (SP,  $V_{Total} = 0.063 \text{ cm}^3/\text{g}$  ; TH,  $V_{Total} = 0.084 \text{ cm}^3/\text{g}$  ; SPAC,  $V_{Total} = 0.12019 \text{ cm}^3/\text{g}$  ; THAC,  $V_{Total} = 0.4717 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

A la lumière de ces résultats mentionnés, la comparaison de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et du volume total des pores ( $V_{Total}$ ) avant et après l'activation par le citron montre que les charbons actifs SPAC et THAC possèdent une amélioration et augmentation de surface et volume par rapport aux biomatériaux bruts SP et TH, où les valeurs étaient respectivement 1.8 fois et 5.6 fois plus élevées. Cette augmentation peut être attribuée à la production de plus de

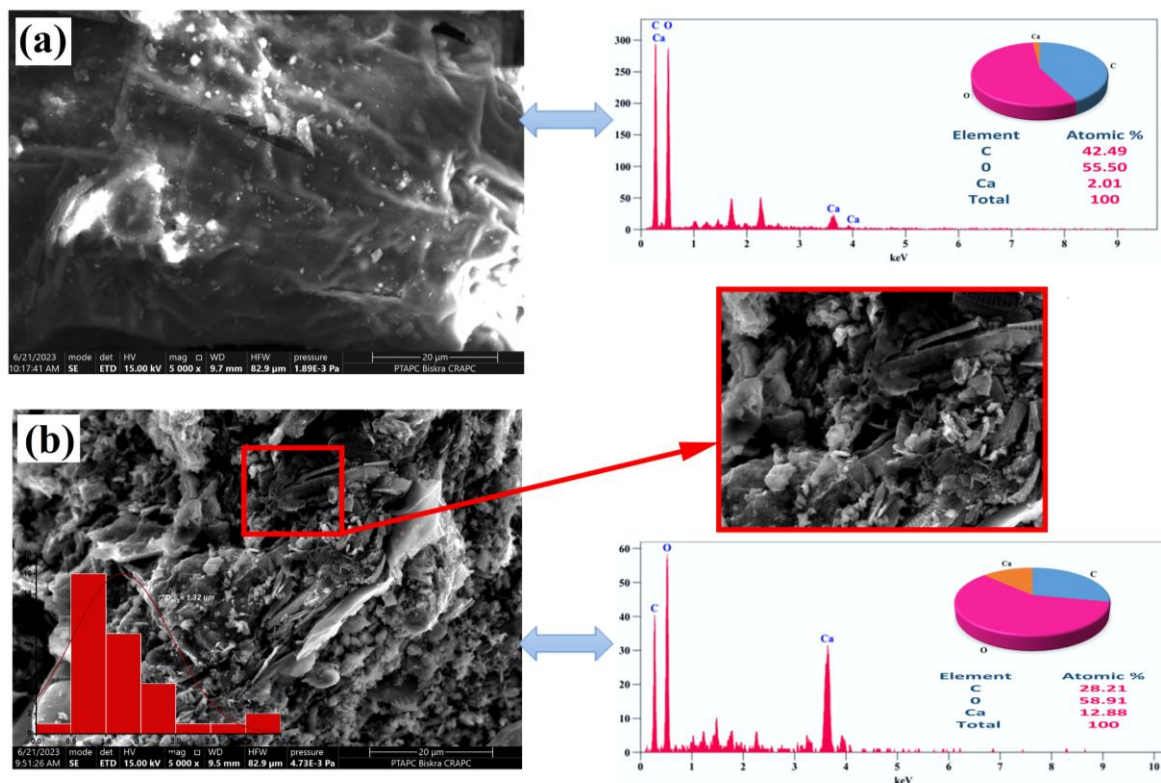
pores, ce qui peut améliorer l'adsorption du cuivre. Ce résultat montre que le processus d'activation a augmenté la porosité des matériaux (Niazi et al., 2018).

**Tableau.III-2:** Paramètres des propriétés texturales des adsorbants préparés (bruts et activés) obtenus par l'isotherme d'adsorption du CO<sub>2</sub> à 30 °C.

| Paramètres                                                   | Biomatériaux adsorbants préparés |         |         |          |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------|---------|----------|
|                                                              | SP                               | SPAC    | TH      | THAC     |
| Surface spécifique<br>(S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)) | 40.9873                          | 71.087  | 49.7014 | 278.9842 |
| Volume total<br>(cm <sup>3</sup> /g)                         | 0.063                            | 0.12019 | 0.084   | 0.4717   |

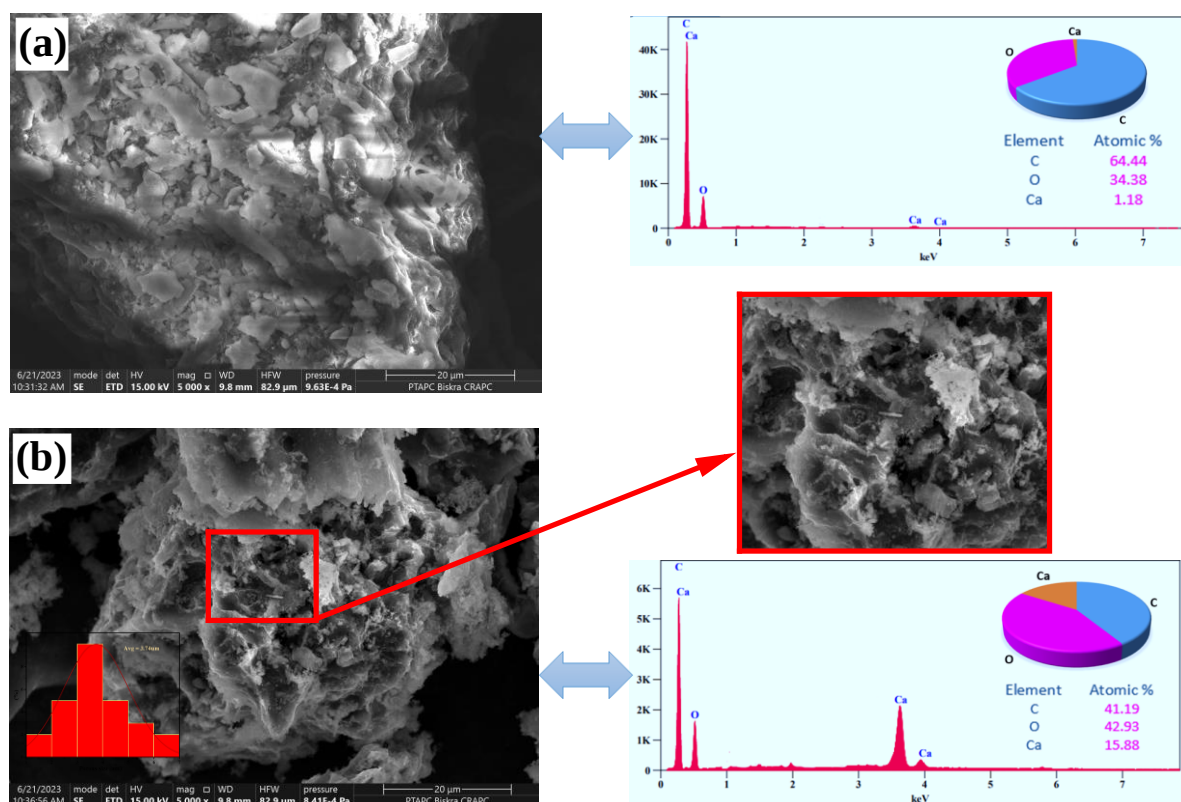
### III.1.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS)

Les images de la morphologie externe des surfaces des biomatériaux bruts (SP et TH) et des charbons actifs (SPAC et THAC) obtenues et déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB) au même grossissement de 20 µm et leurs principaux composants (obtenus par EDS) sont présentés dans la **Figure.III-3** (SP et SPAC) et **Figure.III-4** (TH et THAC).



**Figure.III-3:** Images MEB et spectroscopie EDS des surfaces (a) SP et (b) SPAC.

La **Figure.III-3a** montre que les algues brutes (SP) sont relativement lisses, obscure et indéfinie à l'exception de quelques fissures sans aucune structure poreuse évidente, ce qui contribue à la faible surface BET ( $S_{\text{BET}} = 40.9873 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Alors que, la **Figure.III-4a** montre que la morphologie de la surface du thé brut (TH) est relativement rugueuse et irrégulière, qui donne une forme grumeleuse et quelque peu poreuse par rapport aux spirogyra brut (SP) ( $S_{\text{BET}} = 49.7014 \text{ m}^2/\text{g}$ ). La surface des charbons actifs (SPAC et THAC) a montré des changements significatifs (**Figure.III-3b** et **Figure.III-4b**) ; elle était rugueuse, creux et hétérogène, pleine de cavités et d'agglomérats irréguliers de particules inégales, qui forme des composites dispersés de structure poreuse avec des pores de formes et de tailles variées. Ce changement dans la morphologie est cohérent avec l'augmentation de la surface spécifique (SPAC :  $S_{\text{BET}} = 71.087 \text{ m}^2/\text{g}$  ; THAC :  $S_{\text{BET}} = 278.9842 \text{ m}^2/\text{g}$  ;). Le diamètre moyen des pores a été déterminé à partir de la distribution de la taille des pores sur la surface des deux charbons actifs, à l'aide du programme ImageJ, à environ  $1.32 \mu\text{m}$  pour SPAC et  $3.74 \mu\text{m}$  pour THAC, confirmant la présence de micropores (**Figure.III-3b** et **Figure.III-4b**). Cette structure poreuse a été provenue par l'évaporation de l'agent d'activation (citron) au cours de la pyrolyse, laissant des cavités qui peuvent être propice à une adsorption efficace des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

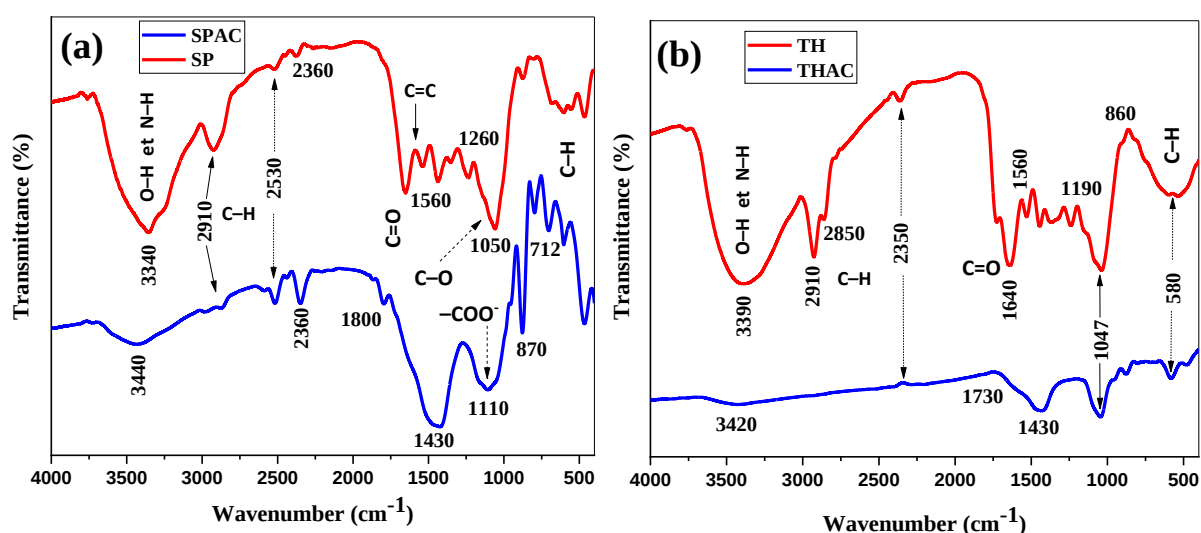


**Figure.III-4:** Images MEB et spectroscopie EDS des surfaces (a) TH et (b) THAC.

La spectroscopie EDS utilisée pour évaluer qualitativement la composition chimique élémentaire en pourcentages massiques et atomiques des biomatériaux bruts et activés utilisés dans cette étude, qui sont exprimés dans la **Figure.III-3** et **Figure.III-4**. Les résultats ont indiqué la présence de C, O et Ca dans tous les adsorbants, qui ont été attribués aux adsorbants bruts (SP et SPAC) avec leurs pourcentages atomiques décroissants comme suit : O (SP : 55.50 % ; TH : 34.38 %), C (SP : 42.49 % ; TH : 64.44 %), Ca (SP : 2.01 % ; TH : 1.18 %). Cependant, la spectroscopie des charbons actifs (SPAC et THAC) a montré que le pourcentage atomique de O et Ca a augmenté à (SPAC : 58.91 % ; THAC : 42.93 %) et (SPAC : 12.88 % ; THAC : 15.88 %), respectivement, tandis que le carbone a diminué à 28.21 % et 41.19 % par rapport au SP et TH respectivement. Il semble que C et O soient les principaux composants des biomatériaux ou l'oxygène est dominant, suggérant la présence de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres études (Naserifard et al., 2022 ; Tavana et al., 2020 ; Smjecanin et al., 2022).

### III.1.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR obtenus pour les biomatériaux adsorbants préparés (bruts et activés) avant le processus d'adsorption sont présentés dans la **Figure.III-5**. Les trois spectres de SP, SPAC et TH sont pratiquement semblables, présentant des formes et des intensités similaires. Les pics caractéristiques correspondants sont identifiés et attribués aux bandes d'adsorption et aux groupes fonctionnels suivants :



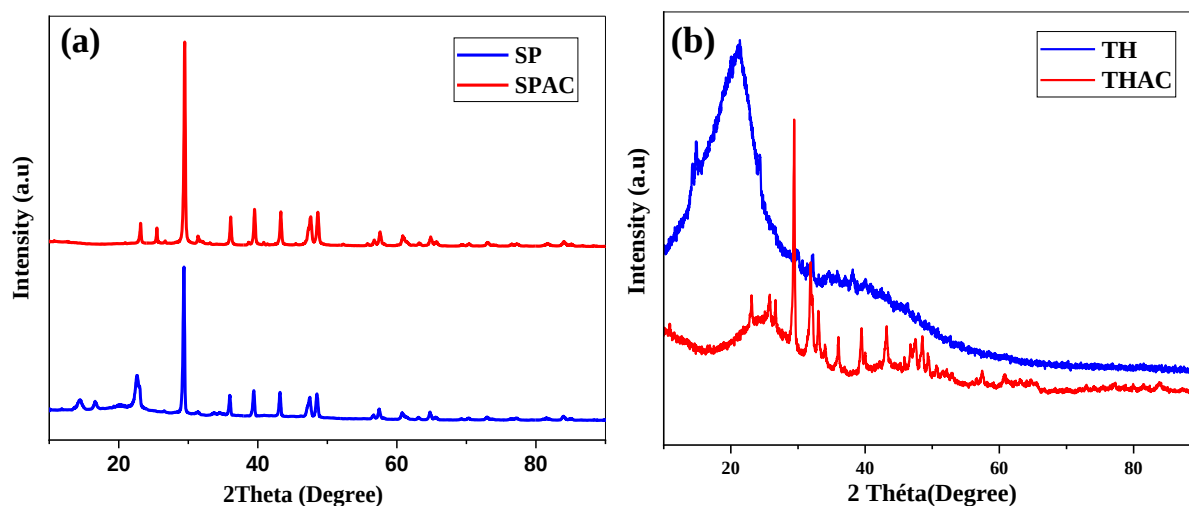
**Figure.III-5:** Spectre FTIR des biomatériaux adsorbants préparés (bruts et activés) (a) Spirogyra et (b) Thé.

- ✓ La large bande d'absorption autour de  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  est liée à la présence de vibrations d'étirement des liaisons hydrogène (groupes hydroxyles  $\text{-OH}$  provenant de carboxyles, de phénols ou d'alcools), ou d'étirement des groupes  $\text{N-H}$  dans les amines primaires, les amines secondaires et/ou les amides (**Smjecanin et al., 2022 ; Zaib et Kyung, 2022 ; Guo et al., 2022**). Les pics de faible intensité étaient d'environ  $3340 \text{ cm}^{-1}$  dans SP et  $3390 \text{ cm}^{-1}$  dans TH, qui sont décalés vers  $3440 \text{ cm}^{-1}$  et  $3420 \text{ cm}^{-1}$  dans SPAC et THAC, respectivement. Cela peut être dû au processus de pyrolyse, qui a affaibli l'interaction de liaison hydrogène (**Wang et al., 2020**).
- ✓ Les pics très faibles à environ  $2910 \text{ cm}^{-1}$  et  $2850 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres de SP, TH et THAC ont été attribués aux groupes méthylène  $\text{-CH}_2$  et méthyle  $\text{-CH}_3$  des composants alcanes linéaires longs (étirement asymétrique et symétrique dans les composants aliphatiques) (**Chen et al., 2011 ; Turk Sekulic et al., 2019 ; Nie et al., 2021**).
- ✓ Aucune différence significative n'a été observée dans les trois spectres à  $2530 \text{ cm}^{-1}$ , indiquant aucun changement dans les groupes fonctionnels, qui a été attribué à l'étirement symétrique de la chaîne aliphatique ( $\text{-CH}$ ) (**Smjecanin et al., 2022**).
- ✓ Le pic à  $2360 \text{ cm}^{-1}$  dans tous les spectres pourrait être lié au dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) dans l'air (**Hamida et al., 2024 ; Aidi et al., 2023 ; Rehali et al., 2020**), ou aux carbone-oxygène groupes  $\text{C=O}$  (**Al-Qodah et al., 2017**).
- ✓ Ce dernier pic est également apparu à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure.III-5a**) et à  $1730 \text{ cm}^{-1}$  et  $1630 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure.III-5b**) en raison du groupe fonctionnel dans les acides carboxyliques, les anhydrides, les cétones et les esters (**Soudani et al., 2022 ; Zhang et al., 2023 ; Giraldo et al., 2020**).
- ✓ Certains pics (petits et prononcés) ont été observés pour SP et TH entre  $1600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ , attribué à la vibration d'étirement du cycle aromatique  $\text{C=C}$  ( $1560 \text{ cm}^{-1}$ ) (**Mandal et al., 2021 ; Chahinez et al., 2020 ; Zhang et al., 2023 ; Kamsonlian et al., 2011**), aux groupes carboxyliques ioniques  $\text{-COO-}$  ( $1420 \text{ cm}^{-1}$ ) (**Tavana et al., 2020 ; Smjecanin et al., 2022 ; Rouahna et al., 2023**), aux groupes d'étirement  $\text{C-O}$  ( $1260 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ ) (**Mandal et al., 2021 ; Chen et al., 2024 ; Nie et al., 2021 ; Gue et al., 2022**) et  $\text{C-O-C}$  (**Salem et al., 2023 ; Chen et al., 2024 ; Li et al., 2021**).
- ✓ Dans les spectres des charbons actifs (SPAC et THAC), deux pics à  $1430$  et  $1110 \text{ cm}^{-1}$  ( $1047 \text{ cm}^{-1}$  pour THAC) ont été attribués respectivement aux amines aliphatiques ( $\text{-COO-}$ ) et  $\text{C-N}$  (**Zhu et al., 2019 ; Bai et al., 2023**).

- ✓ Les pics d'absorption en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  ont confirmé la présence de vibrations de flexion aromatiques C–H et d'halogénures d'alkyle (Tavana et al., 2020 ; Qurtulen et Ahmad., 2023 ; Giraldo et al., 2020 ; Zhang et al., 2023).

#### III.1.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des quatre biomatériaux sont illustrés dans la **Figure.III-6**. Pour SP et SPAC (**Figure.III-6a**), les diagrammes présentent des pics de réflexion nets, indiquant les structures cristallines fines des échantillons. Les positions des pics coïncidaient complètement et correspondaient étroitement à la carte JCPDS (01-086-2334), confirmant que la phase principale présente dans SP et SPAC est le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). Le SP a montré trois pics caractéristiques évidents autour de  $14.2225^\circ$ ,  $16.8625^\circ$  et  $22.8625^\circ$ . Un nouveau petit pic de diffraction pour SPAC a été observé à  $2\theta = 25.4952^\circ$ , tandis que le pic situé à  $2\theta = 22.8625^\circ$  pour SP a été légèrement décalé dans SPAC à  $23.1456^\circ$ . En outre, les diagrammes de DRX des deux échantillons étaient cohérents et similaires en position dans les parties exposées après  $2\theta = 29^\circ$  et aucun nouveau pic caractéristique n'est apparu. Les pics à  $2\theta = 23^\circ$ ,  $29.4957^\circ$ ,  $36.106^\circ$ ,  $43.3070^\circ$ ,  $47.6271^\circ$ ,  $57.5746^\circ$ ,  $60.8495^\circ$  et  $64.8742^\circ$  correspondent à ( $\text{CaCO}_3$ ) (Badescu et al., 2021). Des résultats de DRX similaires ont été rapportés par d'autres chercheurs (Abdel-Galil et al., 2015 ; Kumar et al., 2023).



**Figure.III-6:** Diagrammes de diffraction des rayons X des biomatériaux adsorbants préparés (bruts et activés) (a) Spirogyra et (b) Thé.

Le diffractogramme de la **Figure.III-6b** montre que la nature de la structure du thé brut (TH) est principalement amorphe. Il est important de noter qu'il existe un large pic à  $2\theta = 21.1601^\circ$  au sein de cette structure suggère la présence des groupes fonctionnels et des composés organiques (on suppose que sont la lignine et la cellulose) (Safa et Koohestani.,

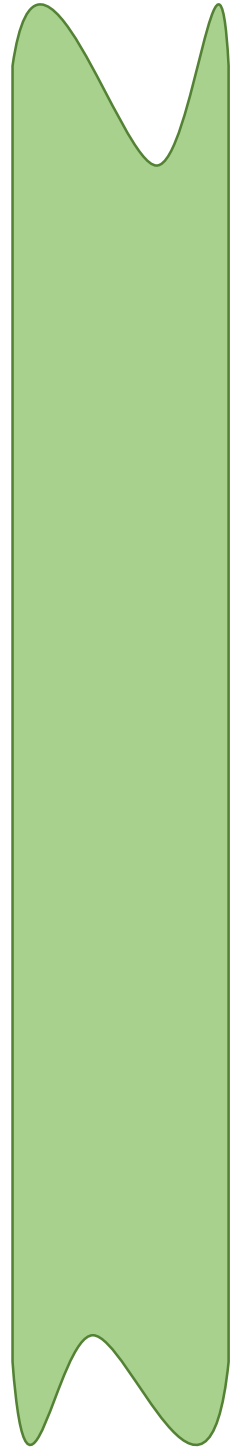
2024 ; Lin et al., 2020). Pour le charbon actif (THAC), le spectre montre une structure cristalline composée essentiellement de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) par comparaison avec le fichier de la banque de données JCPDS, où il correspond à la carte JCPDS (96-901-6707). La série de pics de diffraction les plus significatifs d'intensité variables caractérisant la structure THAC correspondent à la calcite apparaissent à  $2\theta = 23.0789^\circ$ ,  $29.4372^\circ$ ,  $36.0232^\circ$ ,  $39.4701^\circ$ ,  $43.2047^\circ$ ,  $47.5266^\circ$  et  $48.5226^\circ$ .

## Conclusion

Les résultats des analyses mentionnés dans ce chapitre caractérisent ont révélé le potentiel prometteur des biomatériaux bruts spirogyra (SP) ou thé (TH) comme précurseurs pour la synthèse des charbons actifs qui peuvent être des bons adsorbants dans le processus d'adsorption des métaux lourds. Cela est essentiellement dû à leurs propriétés texturales et morphologiques rapportées au cours des différentes techniques de caractérisation physico-chimique et structurale, qui ont révélé l'amélioration de la surface spécifique des charbons actifs (SPAC et THAC), la morphologie poreuse développée et la présence des fonctions superficielles contenant de l'oxygène.

# Chapitre IV

*Etude de  
l'efficacité  
d'adsorption du  
cuivre en solutions  
synthétiques*



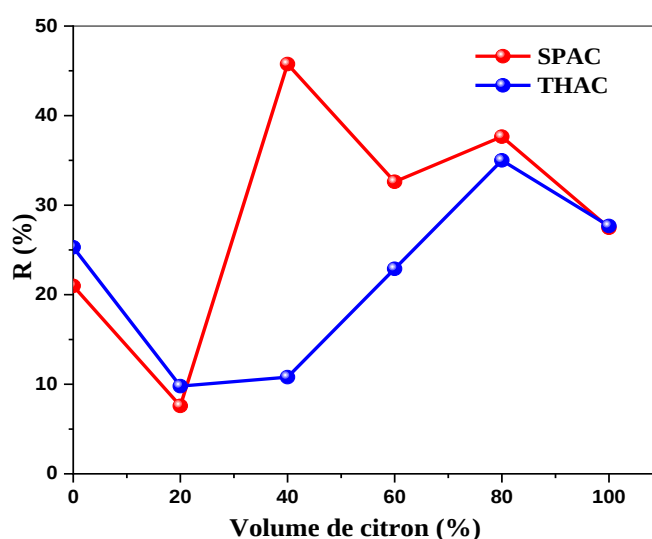
## Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus pour examiner et évaluer les performances d'adsorption des ions de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  en solutions synthétiques d'eau distillée par les deux charbons actifs préparés à base d'algues vertes (spirogyra SP) et de résidus du thé vert (TH) sont présentés et bien discutés.

Selon le protocole mentionné auparavant, ce chapitre comporte trois volets, la première partie est consacrée aux résultats préliminaires de l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  afin de sélectionner les deux meilleurs charbons actifs parmi les charbons préparés. Pour chaque charbon actif, une étude a été menée considérant l'effet de certains paramètres réactionnels sur la rétention et la capacité d'adsorption des ions de cuivre tels que : le temps de contact, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , le pH et la température. Quant au troisième volet, nombreux modèles théoriques ont été tenté d'être appliqués pour déterminer la nature de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption, suivie d'une étude thermodynamique.

### IV.1. Etude préliminaire des performances d'adsorption du cuivre sur les algues et le thé vert

L'étude a été menée pour évaluer la performance d'adsorption des charbons actifs préparés à partir d'algues vertes (SP) et du thé vert (TH) avec différents volumes de citron pour retenir les ions du cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  et identifier le meilleur charbon dans chaque biomatériau, qui a permis d'aboutir les résultats comme indiqués dans la **Figure.IV-1**.



**Figure. IV-1** : Effet du volume d'imprégnation du citron sur le rendement d'adsorption du cuivre.

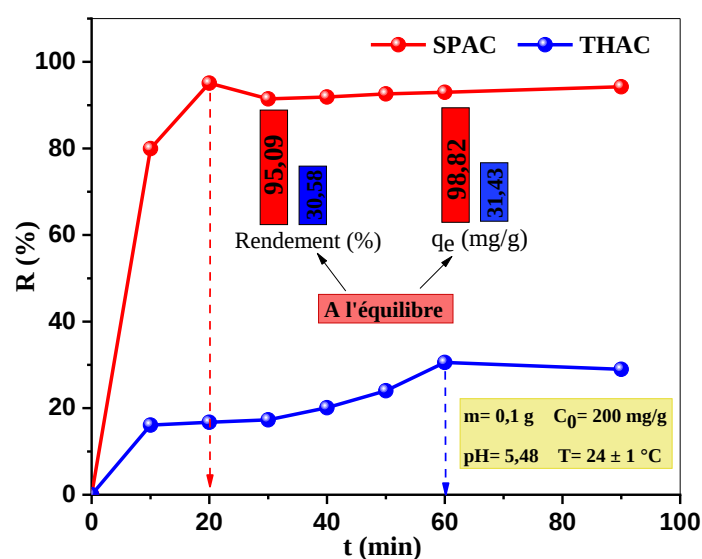
À partir de la figure et les résultats obtenus, les deux charbons activés au citron à volume de 40 % pour les algues vertes et 80 % pour le thé vert ont montré une meilleure efficacité par rapport aux autres charbons actifs avec un rendement de  $R = 45.75\%$  pour SPAC et  $R = 35\%$  pour THAC. Ces deux charbons actifs sélectionnés sont soumis à une série des essais d'adsorption afin d'améliorer leur pouvoir adsorbant.

## IV.2. Application du SPAC et THAC dans l'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$

### IV.2.1. Etude paramétrique des condition opératoires affectant le processus d'adsorption

#### IV.2.1.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est l'un des paramètres opérationnels les plus importants affectant le processus d'adsorption pour un traitement économique des eaux contaminées (Abdel-Galil et al., 2015 ; Baby et al., 2019). Les résultats d'adsorption obtenus à partir de ces expériences sont représentés dans la **Figure.IV-2**.



**Figure.IV-2** : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du cuivre.

La figure indique que l'augmentation du temps d'agitation (0 à 90 min) a augmenté l'efficacité d'élimination des ions métalliques de cuivre de chaque charbon actif jusqu'à atteindre le temps d'équilibre. Cependant, la comparaison entre les deux charbons actifs a permis de conclure les observations suivantes :

- ✓ Pour le charbon SPAC, l'adsorption de ions  $\text{Cu}$  (II) est très rapide pendant les 20 premières minutes, où l'élimination maximale atteignant un rendement d'environ  $R = 95.09\%$  ; ensuite, le rendement a diminué relativement lentement d'environ 3 à 10 %

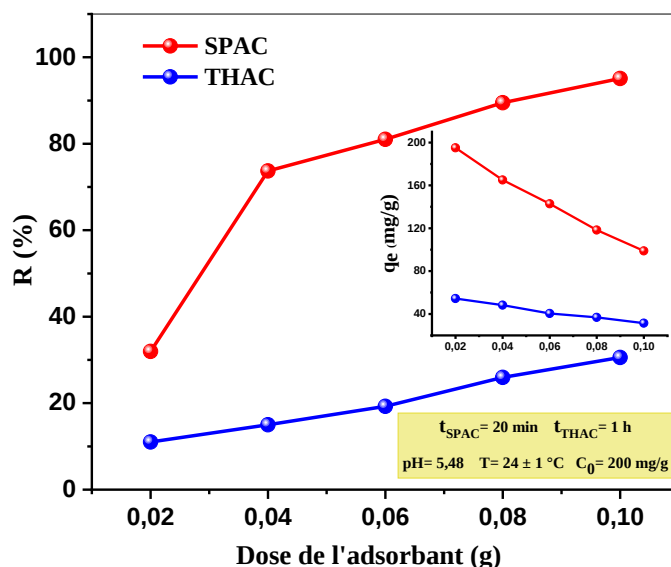
jusqu'à atteindre l'équilibre avec une différence négligeable à 20 minutes et 90 minutes (95.09 % et 94.25 %, respectivement). Ce temps d'adsorption court rend ce charbon actif préparé efficace et économique à l'échelle industrielle.

- ✓ En outre, la cinétique d'adsorption du THAC est lente avec un rendement maximal très faible ( $R = 30.58 \%$ ) atteinte en 1 h, et aucune amélioration de l'efficacité n'a été observée après ce palier de saturation.
- ✓ Des études antérieures ont indiqué que l'adsorption des métaux lourds peut être décomposée en deux étapes. Au début, le taux d'élimination était extrêmement rapide car les molécules d'adsorbat adhéraient à la surface extérieure de l'adsorbant en raison de l'existence de sites actifs d'adsorption facilement accessibles (**Athman, 2020**). En deuxième étape, les sites actifs de la surface d'adsorbant ont diminué de sorte que l'adsorption devient plus lente ; ceci est dû au transport des ions métalliques de la solution vers l'intérieurs de pores des sites actifs plus éloignés et plus profonds des particules adsorbants (la diffusion) (**Tavana et al., 2020 ; Crist et al., 1981 ; Jamiu et al., 2015 ; Bettayeb, 2020**). Les résultats de cette présente étude sont cohérents avec ces études antérieures.

Par conséquent, le temps d'équilibre suffisant pour effectuer les essais d'adsorption suivants est de 20 minutes pour SPAC et de 1 h pour THAC.

#### **IV.2.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant**

Pour atteindre une élimination élevée et efficace des polluants, le paramètre de dosage des adsorbants a été étudié. Les résultats de l'étude de l'impact de la dose d'adsorbant SPAC et THAC sur le processus d'adsorption des ions Cu (II) sont présentés graphiquement dans la **Figure.IV-3**. On constate clairement que l'augmentation de la masse de SPAC et THAC (0.02 g à 0.1 g) a conduit à une augmentation progressivement du rendement d'adsorption du cuivre de 31.96 % à 95.05 % pour SPAC et de 11.01 % à 30.58 % pour THAC afin d'atteindre le palier maximal. Selon de nombreux chercheurs, ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la surface spécifique d'adsorbant, donc plus grande disponibilité des groupes fonctionnels, permettant par conséquent une augmentation du nombre de sites d'adsorption réactifs disponibles et vacants peuvent attirer les ions cuivre, ce qui réduit la compétition entre eux (**Ghrissi Bouaziz, 2023 ; Slimani et al., 2017 ; Youcef, 2022**).



**Figure.IV-3:** Effet de la dose d'adsorbant sur le rendement et la capacité d'adsorption du cuivre.

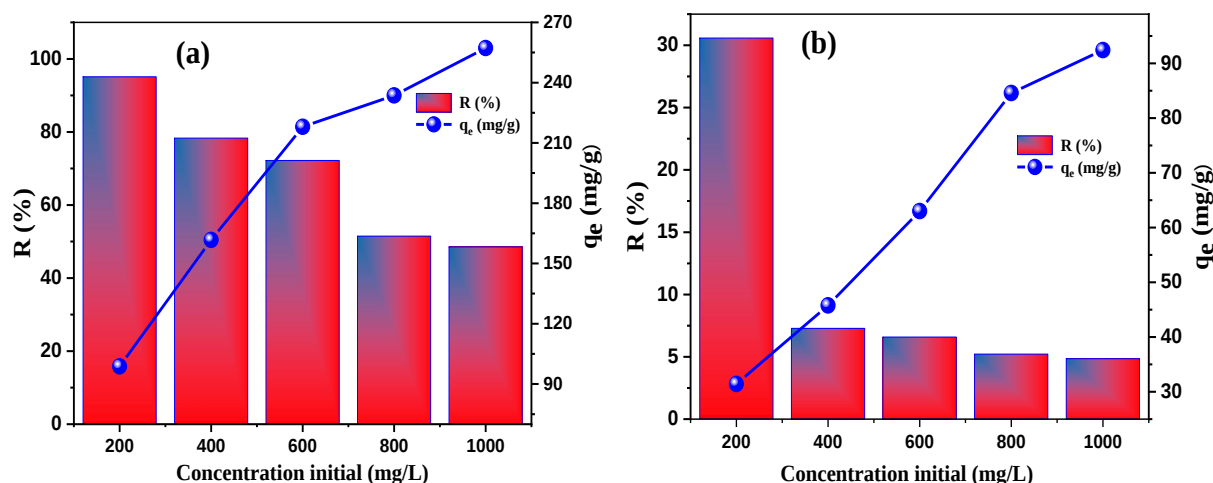
En revanche, la variation de la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g) se produit inversement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, qui diminue de 195.01 mg/g à 98.09 mg/g pour SPAC et de 54.35 mg/g à 31.43 mg/g. Ceci peut s'expliquer par le nombre insuffisant de molécules d'ions métalliques dans la solution par rapport à la teneur en adsorbant excédentaire, ce qui entraîne à encombrement de liaison avec les sites (Soufal, 2023 ; Benhabiles, 2018).

Le dosage d'adsorbant optimal suffisant pour les expériences d'adsorption ultérieures a été choisie à 0.1 g.

#### IV.2.1.3. Effet de la concentration initiale de cuivre

L'effet de la concentration initiale sur le processus d'adsorption du Cu (II) (capacité d'adsorption et rendement d'élimination) en solution aqueuse sur les deux charbon actifs, SPAC et THAC, a également été étudié comme le montrent les courbes de la **Figure.IV-4**. En analysant les résultats obtenus, on constate que la capacité d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbés ( $q_e$  (mg/g)) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de cuivre dans la solution jusqu'à une valeur maximale de 257.52 mg/g pour SPAC et 78.44 mg/g pour THAC. Cette constatation peut s'expliquer par l'effet de gradient de concentration, qui fournit la force motrice importante pour surmonter la résistance au transfert de masse entre l'adsorbant (SPAC ou THAC) et la solution de cuivre, permettant de la diffusion des ions métallique Cu (II) dans les sites actives excessive vacants et disponibles sur la surface des adsorbants (Fiala, 2022 ; Bettayeb, 2020 ; Khelifi, 2018). Une autre raison est que dans les solutions de faible concentration, les ions

cuivre ont une mobilité élevée et l'adsorbant a une charge de surface plus positive, de sorte que leurs collisions et interactions sont élevées (Humelnicu et al., 2015 ; Hilbrandt et al., 2019).



**Figure.IV-4:** Effet de la concentration initiale sur le rendement et la capacité d'adsorption du cuivre (a) SPAC et (b) THAC.

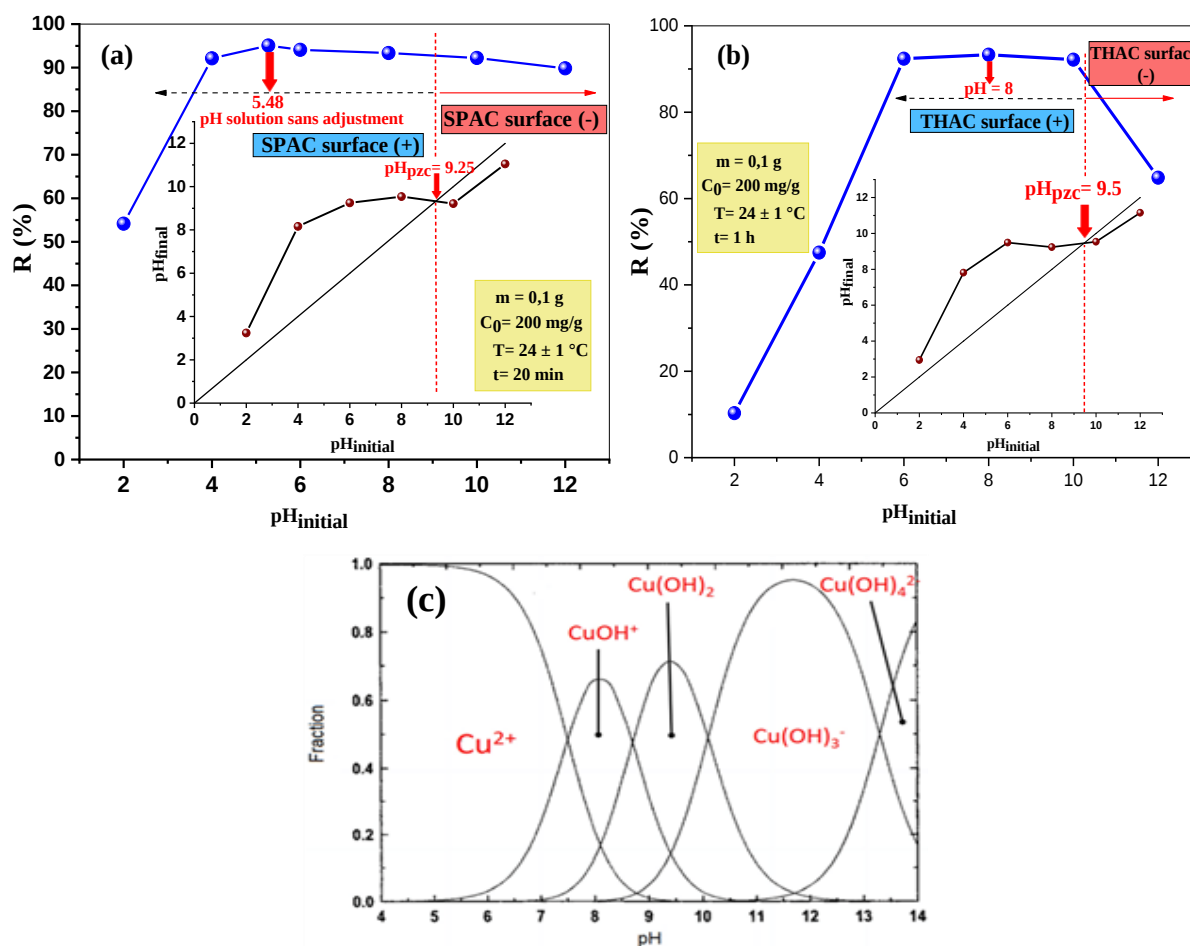
Par contre, la **Figure.IV-4** révèle que l'efficacité d'élimination (R %) diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale dans la solution. Une explication possible qu'à des faibles concentrations, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont rapidement adhéré aux sites d'adsorption à la surface du SPAC et THAC qui sont limités. Cependant, à des concentrations initiales élevées, le nombre de sites actifs superficiels des adsorbants devient saturés et insuffisants disponibles pour accueillir tous les ions cuivre. Alors que l'ajout d'ions Cu (II) supplémentaires n'entraîne pas d'adsorption ultérieure (Bouchher, 2021 ; Sebati, 2023 ; Ghrissi Bouaziz, 2023).

Par conséquent, comme le montrent les résultats, le processus d'adsorption dans cette étude a été favorisé à une concentration de 200 mg/L d'ions cuivre.

#### IV.2.1.4. Effet de pH de la solution

Le pH des solutions aqueuses est l'un des facteurs opérationnels les plus critiques car il joue un rôle primordial et a un effet remarquable dans l'évaluation des propriétés du processus d'adsorption. Cela est en raison de son capacité significative à influencer la chimie des métaux lourds en solution et le degré d'ionisation, la charge de la surface ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) et la dissociation des groupes fonctionnels chimiques présents sur l'adsorbant qui affecte l'affinité avec les ions métalliques, et aussi l'ampleur de la compétition de  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  pour les sites d'adsorption disponibles à la surface des adsorbants (Morales-Barrera et al., 2020 ; Soudani, 2024 ;

Babakhouya, 2020 ; Laabed, 2023). Par conséquent, pour évaluer l'effet du pH sur l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur la surface du SPAC et du THAC, la relation entre le pH initial de la solution de cuivre et le pourcentage d'élimination de  $\text{Cu}^{2+}$  est examinée graphiquement dans la **Figure.IV-5**.



**Figure.IV-5:** Effet de pH sur le rendement d'adsorption du cuivre (a) SPAC et (b) THAC (c) Les espèces existantes en solutions de cuivre en fonction du pH (Soudani et al., 2022).

L'efficacité d'adsorption du Cu (II) a augmenté progressivement avec l'augmentation du pH de la solution pour les deux charbons actifs jusqu'à atteindre sa valeur maximale, puis inversement, elle a légèrement diminué à nouveau lorsque le pH était supérieur à 6 pour le SPAC et supérieur à 8 pour le THAC. L'élimination du cuivre était principalement plus élevée dans les solutions acides que dans le milieu basique pour le SPAC, tandis que l'inverse était pour le THAC. Cette tendance dans les courbes peut être attribuée aux explications suivantes :

La faible efficacité d'adsorption (SPAC :  $R = 54.15 \%$  ; THAC :  $R = 10.31 \%$ ) à bas pH ( $\text{pH} = 2$ ) est due à la concentration excessive d'ions  $\text{H}^+$ , ce qui entraîne une compétition pour les sites actifs disponibles de la surface de chaque charbon actif avec les ions métalliques de cuivre

en solution qui existent principalement sous forme de cations libres, créant une répulsion électrostatique entre eux (Sedira, 2013 ; Benyoub, 2021).

À mesure que le pH augmente, cette compétition diminue car la densité des ions hydrogène  $H^+$  réduit qui favorise l'attraction électrostatique des ions métalliques chargés positivement, ce qui associé à l'augmentation maximale de la rétention de Cu (II) jusqu'à  $R = 95.09 \%$  sur la surface du SPAC (Bellaloui, 2021 ; Youcef, 2022). En conséquence, l'élimination la plus élevée s'est produite à pH 5.48, qui était le pH de la solution de cuivre sans ajustement.

D'après le diagramme de distribution des espèces de cuivre dans la solution en fonction du pH (Figure.IV-5c), la dominance des ions  $Cu^{2+}$  en solution a été observée entre pH 2 et 6. À  $pH > 6$ , les ions hydroxydes  $OH^-$  peuvent exister dans la solution, conduisant à l'hydrolyse des ions cuivre et à la formation de complexes métalliques tels que  $CuOH^+$ ,  $Cu_3(OH)_4^{2+}$ ,  $Cu(OH)_3^-$  et  $Cu(OH)_4^{2-}$ , ainsi que la précipitation des hydroxydes  $Cu(OH)_2$  peuvent être générés sous forme de solides (Youcef, 2022 ; Hu et al., 2014). Ainsi, l'élimination des ions cuivre dans la solution aqueuse sur SPAC a progressivement diminué jusqu'à 89.84 %, tandis que dans le THAC, au-delà de pH 6 et surtout dans le pH = 8, l'élimination du  $Cu^{2+}$  a atteint un maximum de 93.32 % (Figure.IV-5b), ce qui révélé que les phénomène d'adsorption et de la précipitation seraient les mécanismes dans cette élimination. Pour éviter la précipitation du cuivre dans la solution, un pH de 6 a été choisi pour les expériences ultérieures, où le rendement d'élimination était déjà aussi élevé ( $R = 92.39 \%$ ) comme celle au pH 8 avec une faible différence.

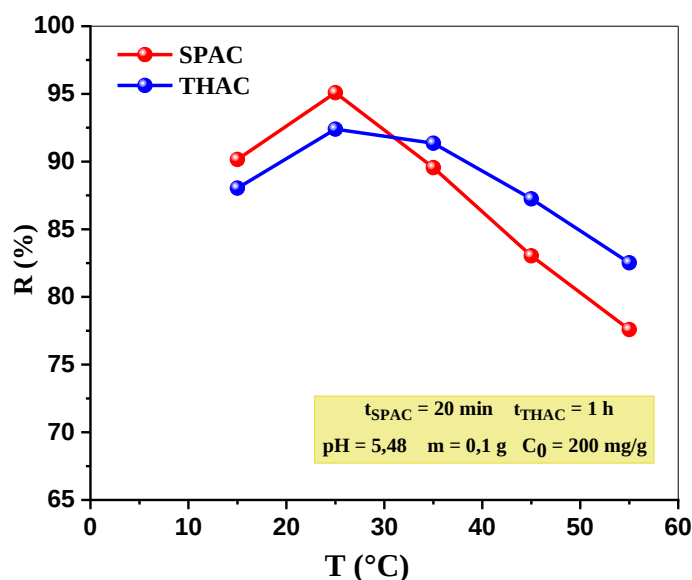
L'adsorption de Cu (II) peut également être comprise sur la base du  $pH_{PZC}$  en étudiant la propriété de charge des surfaces du SPAC et du THAC et en déterminant le pH optimal pour l'adsorption (Azri et al., 2022). Comme le montre la Figure.IV-5a et IV-5b, la valeur  $pH_{PZC}$  était d'environ 9.25 pour le SPAC et 9.5 pour le THAC, où la surface révélait une charge électrique nette nulle. Par conséquent, à un  $pH < pH_{PZC}$ , la surface du SPAC et THAC était plus chargée positivement et favorisaient l'adsorption des anions qui pouvait entraîner une répulsion électrostatique entre l'adsorbant et les ions métalliques (Chen et al., 2022). À un pH supérieur à  $pH_{PZC}$ , les groupes de surface du SPAC et THAC sont chargés négativement, ce qui peut conduire à une meilleure capacité d'adsorption du cuivre en raison de l'attraction électrostatique. Cependant, cela n'a pas augmenté l'élimination du cuivre et les adsorbants ont toujours bien adsorbé les ions  $Cu^{2+}$  lorsque le pH de la solution était inférieur à  $pH_{PZC}$ .

Tous ces résultats indiquent que l'attraction électrostatique n'était pas le seul mécanisme et que d'autres forces plus fortes étaient présentes dans le processus d'adsorption (Salem et al., 2023).

#### IV.2.1.5. Effet de la température

L'élimination du cuivre est également affectée par une autre variable d'influence très importante, la température, tandis que ses résultats ont été évalués dans la **Figure.IV-6**. Les tracés ont révélé que l'augmentation ou la diminution de la température à 25 °C affectait négativement sur l'évolution du taux et de la vitesse de processus d'adsorption en réduisant l'efficacité de rétention des ions  $\text{Cu}^{2+}$  de 95.09 % à 77.59 % pour SPAC et de 93.32 % à 82.52 % pour THAC. Cela indique la nature exothermique du processus d'adsorption de cette étude pour chaque adsorbant. La diminution de l'efficacité du processus pourrait être due à la diminution des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat en raison du rétrécissement des particules de SPAC et THAC (la diminution de l'épaisseur de la couche limite) à des températures plus élevées, entraînant une réduction du nombre de sites de liaison (Pelalak et al., 2021 ; Bettayeb, 2020).

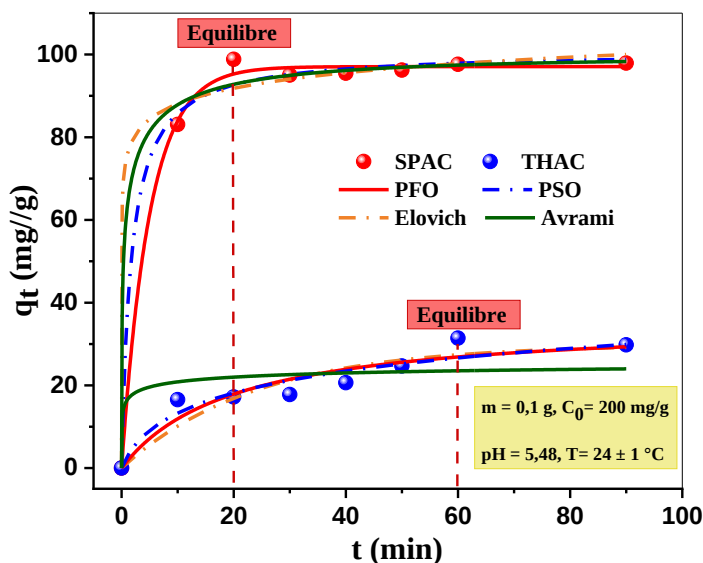
Par conséquent, la température ambiante (25 °C) est choisie comme température d'adsorption.



**Figure.IV-6:** Effet de la température sur le rendement d'adsorption du cuivre.

#### IV.2.2. Etude de modélisation de la cinétique d'adsorption du cuivre sur SPAC et THAC

Pour examiner et évaluer le processus cinétique d'adsorption de Cu (II) sur SPAC et THAC, les modèles non linéaires de pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898), de pseudo-second ordre (Blanchard, 1984), d'Elovich (McLintock, 1967) et d'Avrami (Hu et al., 2021), et aussi le modèle linéaire de Weber-Morris (modèle de diffusion intra-particulaire) (Weber et Morris, 1963) ont été appliqués pour ajuster les données expérimentales comme indiqué dans la Figure.IV-7 et Figure.IV-8, tandis que les paramètres cinétiques associés sont rapportés dans le Tableau.IV-1.



**Figure.IV-7:** Ajustement non linéaires de modèles cinétiques aux points expérimentaux d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur SPAC et THAC.

A partir de la comparaison des régressions non linéaires et tous les coefficients cinétiques statistiques obtenus, on constate que les données expérimentales de SPAC correspondaient parfaitement au modèle pseudo-premier ordre par rapport aux autres modèles appliqués, tandis que le modèle de pseudo-second ordre est mieux adapté pour THAC. Par conséquent, PFO et PSO sont les meilleures approches pour décrire le processus d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par SPAC et THAC respectivement. Cette évaluation de l'ajustement adéquat des modèles cinétiques est faite sur la base de signification statistique des valeurs les plus élevées et plus approches de (1) du coefficient de corrélation du modèle (SPAC :  $R^2 = 0.997$  ; THAC :  $R^2 = 0.906$ ), et des valeurs les plus faibles de  $\chi^2$  et plus proches de (0) (SPAC :  $\chi^2 = 3.425$  ; THAC :  $\chi^2 = 9.011$ ). Des résultats similaires ont été trouvés par autre chercheurs dans l'étude cinétique de l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  par les algues et thé (Nie et al., 2021 ; Tavana et al., 2021 ; Naserifard et al., 2022).

L'ordre d'ajustement adéquat des modèles non linéaires appliqués à chaque adsorbant était le suivant :

- ✓ SPAC : modèle PFO > modèle PSO > modèle Avrami > modèle Elovich.
- ✓ THAC : modèle PSO > modèle PFO > modèle Elovich > modèle Avrami.

En outre, la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_{e, \text{cal}}$ ) prédite et déterminée par les modèles PFO et PSO était cohérente et très proche au valeur de capacité expérimentale ( $q_{e, \text{exp}}$ ) pour SPAC et THAC, respectivement, comme indiqué dans le **Tableau IV-1** :

- ✓ SPAC :  $q_{e, \text{exp}}$  (98.82 mg/g)  $\approx$   $q_{e, \text{cal}}$  (PFO) (97.069 mg/g).
- ✓ THAC :  $q_{e, \text{exp}}$  (31.43 mg/g)  $\approx$   $q_{e, \text{cal}}$  (PSO) (29.869 mg/g).

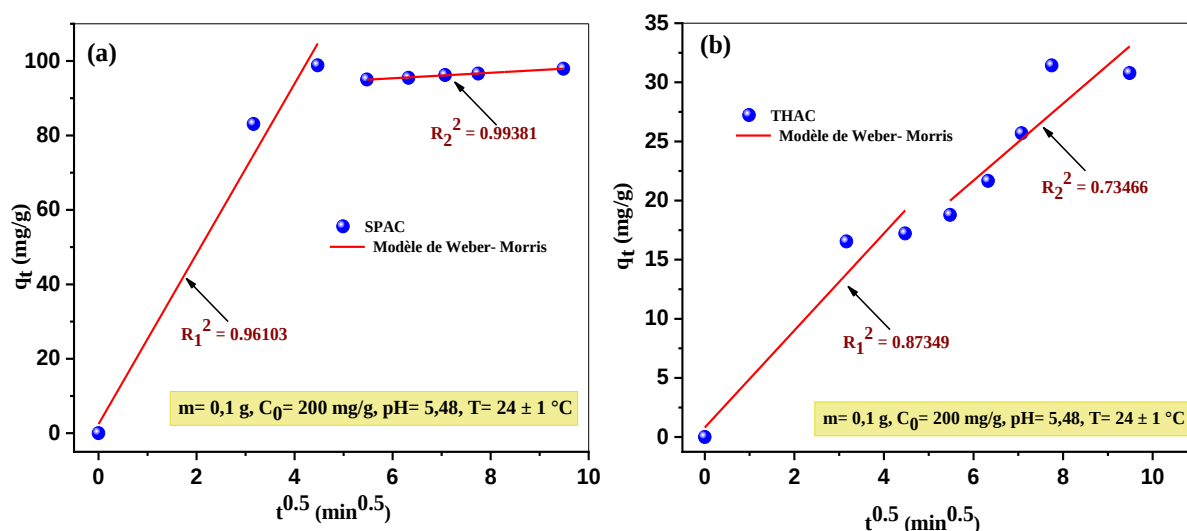
La performance supérieure de ces modèles implique que le processus d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur la surface du SPAC était la physisorption, tandis que celle sur la surface du THAC était une chimisorption.

La demi-vie ( $t_{0.5}$ ), qui est le temps nécessaire pour atteindre 50 % de la capacité d'adsorption totale du SPAC et THAC, a été calculée sur la base de l'équation des modèles PFO et PSO, respectivement, donnant les équations **Eq. IV-1** et **Eq. IV-2** suivantes :

$$t_{0.5} (\text{min}) = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (\text{IV. 1})$$

$$t_{0.5} (\text{min}) = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} \quad (\text{IV. 2})$$

Les demi-vies calculées sont 3,48 min pour SPAC et 16.74 min pour THAC, prouvant une fois de plus que le processus d'adsorption des ions métallique Cu (II) sur SPAC était très rapide que celui sur THAC.



**Figure.IV-8:** Ajustement linéaire de modèle de diffusion intra-particulaire (Weber-Morris) pour l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur (a) SPAC et (b) THAC.

Le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber-Morris a été évalué dans cette étude pour mieux comprendre les étapes limitantes du taux d'adsorption et pour déterminer la méthode de transport des ions  $\text{Cu}$  (II) de la solution vers les pores des adsorbants utilisés. Les tracés d'ajustement de courbe obtenus sont présentés dans la **Figure.IV-8**, qui montre pour chaque charbon actif une multi linéarité associée à l'existence de deux segments présentant deux étapes différentes et successives régissant le processus d'adsorption du cuivre. La première ligne s'écarte de l'origine, indiquant que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitant la vitesse de rétention des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et que d'autres processus d'adsorption peuvent jouer un rôle dans la cinétique d'adsorption du cuivre tels que les interactions électrostatiques et l'échange d'ions (**Cruz-Lopes et al., 2022**). Selon (**Youcef et al., 2022**), l'existence de divers groupes fonctionnels de surface (**Figure.III-5**) permet une interaction facile avec les ions métalliques. Les paramètres correspondants pour ces étapes ( $K_{\text{int}}$ ,  $C$  et  $R^2$ ) sont rapportés dans le **Tableau.IV-1**. La valeur élevée de la constante de Weber-Morris ( $K_{\text{int}}$ ) de la première étape ( $K_{\text{int}} = 22.867 \text{ (mg/g.min}^{-0.5}\text{)}$  (SPAC) ;  $K_{\text{int}} = 4.104 \text{ (mg/g.min}^{-0.5}\text{)}$  (THAC)) montre une diffusion très rapide et instantanée des molécules du cuivre vers la surface externe de l'adsorbant au début du processus.

Au fur et à mesure de processus d'adsorption, la deuxième linéaire segment des tracés a une pente plus faible ( $K_{\text{int}} = 0.736 \text{ (mg/g.min}^{-0.5}\text{)}$  (SPAC) ;  $K_{\text{int}} = 3.255 \text{ (mg/g.min}^{-0.5}\text{)}$  (THAC)), indique une diffusion intra-particulaire ralentit progressivement des ions métalliques dans les pores du SPAC et THAC correspond à l'équilibre.

On peut conclure que malgré les valeurs satisfaisantes de coefficient de corrélation  $R^2$  (SPAC :  $R^2 = 0.961$  et  $0.993$  ; THAC :  $R^2 = 0.873$  et  $0.734$ ), néanmoins, le modèle de Webber-Morris n'est pas adapté pour décrire la rétention des ions Cu (II) car il est inférieur à la valeur du pseudo-premier ordre ( $R^2 = 0.997$ ) pour SPAC et pseudo-second ordre ( $R^2 = 0.906$ ) pour THAC, indique que sont les modèles les plus influents dans l'adsorption.

**Tableau.IV-1** : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur SPAC et THAC.

|                                                    | Modèle de Pseudo-Premier-Ordre<br>(PFO) |                                                   |                                         |                       |          | Modèle de Pseudo-Second-Ordre<br>(PSO)            |                              |                |          |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|----------|---------------------------------------------------|------------------------------|----------------|----------|
|                                                    | $q_{e, \text{exp}}$<br>(mg/g)           | $q_{e \text{ 1, cal}}$<br>(mg/g)                  | $k_1$ (min <sup>-1</sup> )              | R <sup>2</sup>        | $\chi^2$ | $q_{e \text{ 2, cal}}$<br>(mg/g)                  | K <sub>2</sub><br>(g/mg.min) | R <sup>2</sup> | $\chi^2$ |
| SPAC                                               | 98.82                                   | 97.069                                            | 0.199                                   | 0.997                 | 3.425    | 100.729                                           | 0.006                        | 0.993          | 8.076    |
| THAC                                               | 31.43                                   | 35.898                                            | 0.042                                   | 0.883                 | 11.26    | 29.869                                            | 0.002                        | 0.906          | 9.011    |
| Modèle de Elovich                                  |                                         |                                                   |                                         |                       |          |                                                   |                              |                |          |
|                                                    | $\alpha$ (mg/g.min)                     |                                                   | $\beta$ (mg/g)                          |                       |          | R <sup>2</sup>                                    |                              | $\chi^2$       |          |
| SPAC                                               | $6.415 \times 10^6$                     |                                                   | 0.1848                                  |                       |          | 0.988                                             |                              | 13.227         |          |
| THAC                                               | 3.282                                   |                                                   | 0.12                                    |                       |          | 0.854                                             |                              | 14.04          |          |
| Modèle de Avrami                                   |                                         |                                                   |                                         |                       |          |                                                   |                              |                |          |
|                                                    | $q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)              | $q_{e, \text{AV}}$ (mg/g)                         | $k_{\text{AV}}$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $n_{\text{AV}}$       |          | R <sup>2</sup>                                    |                              | $\chi^2$       |          |
| SPAC                                               | 98.82                                   | 96.857                                            | 1.22                                    | 0.335                 |          | 0.991                                             |                              | 10.017         |          |
| THAC                                               | 31.43                                   | 25.074                                            | 0.438                                   | 0.186                 |          | 0.709                                             |                              | 27.979         |          |
| Modèle de diffusion intra particule (Weber-Morris) |                                         |                                                   |                                         |                       |          |                                                   |                              |                |          |
|                                                    | C <sub>1</sub> (mg/g)                   | $k_{\text{int, 1}}$<br>(mg/g.min <sup>1/2</sup> ) | R <sup>2</sup>                          | C <sub>2</sub> (mg/g) |          | $k_{\text{int, 2}}$<br>(mg/g.min <sup>1/2</sup> ) | R <sup>2</sup>               |                |          |
| SPAC                                               | 2.4379                                  | 22.867                                            | 0.961                                   | 90.949                |          | 0.736                                             | 0.993                        |                |          |
| THAC                                               | 0.807                                   | 4.104                                             | 0.873                                   | 2.163                 |          | 3.255                                             | 0.734                        |                |          |

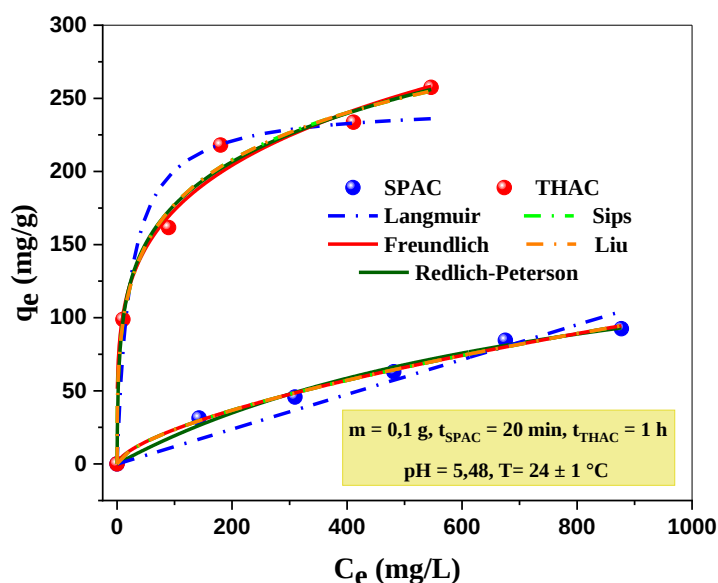
#### IV.2.3. Etude de modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur SPAC et THAC

En générale, l'isotherme d'adsorption a un impact significatif sur la faisabilité du processus d'adsorption en décrivant et en fournissant des informations sur la relation et l'interaction entre les ions adsorbat (phase liquide, à savoir, métal lourd) et l'adsorbant (phase solide) à

température constante dans les conditions données. Il est donc nécessaire d'expliquer la nature des sites d'adsorption et le nombre de couches qui peuvent s'y former afin de prédire le modèle d'équation isotherme le plus adapté pour décrire précisément le processus. Dans cette étude, les données d'isothermes d'adsorption ajustées des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  sur chaque charbon actif (SPAC et THAC) ont été décrites par des équations non linéaires de divers modèles : Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips et Liu, afin de déterminer les paramètres d'équilibre.

Le modèle isotherme de Langmuir suppose que tous les sites d'adsorption inoccupés sont équivalents aux interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat ; cela signifie qu'une fois qu'une molécule adsorbée occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut se produire au même site, ce qui décrit un processus de type monocouche sur des surfaces homogènes. Pour le modèle de Freundlich, les hypothèses de base stipulent que l'adsorption est un phénomène multicouche qui se produit sur des surfaces hétérogènes et ne peut être appliqué qu'à des concentrations faibles à moyennes.

Pour obtenir une compréhension détaillée et claire du processus d'adsorption de Cu (II) sur SPAC et THAC en comparant ces modèles d'équilibre considérés, les courbes sont illustrées dans la **Figure.IV-9**, et leurs paramètres estimés avec les coefficients correspondants sont indiqués dans le **Tableau.IV-2**. Les inserts de modélisation de ces résultats (**Figure.IV-9**) montrent que l'isotherme d'adsorption est de type « L » selon la classification de Gilles.



**Figure. IV- 9:** Ajustement non linéaires de modèles d'isotherme aux points expérimentaux d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur SPAC et THAC.

Selon les paramètres calculés (**Tableau.IV-2**), le modèle isotherme le plus ajusté a été sélectionné en fonction des valeurs les plus élevées des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) et du  $\chi^2$  le plus bas, ce qui a montré que le modèle de Langmuir créait le pire ajustement avec les données expérimentales (SPAC :  $R^2 = 0.943$  ; THAC :  $R^2 = 0.925$ ) ; d'autres modèles sont plus adaptés pour décrire l'adsorption des ions cuivre à l'aide de SPAC et THAC.

Les modèles de Sips et Liu montrent un bon ajustement, similaire aux données expérimentales du SPAC ( $R^2$  le plus élevé = 0.985) mais plus satisfaisant. En revanche, pour le THAC, Le modèle de Freundlich a fourni la description des données expérimentales la plus adéquate à cette adsorption avec un coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.995$ ). L'adsorption de Cu (II) par SPAC et THAC sont concordants avec les modèles d'isothermes appliqués selon l'ordre d'ajustement suivant :

- ✓ SPAC : Sips et Liu ( $R^2 = 0.985$ ) > Redlich–Peterson ( $R^2 = 0.984$ ) > Freundlich ( $R^2 = 0.96$ ) > Langmuir ( $R^2 = 0.943$ ).
- ✓ THAC : Freundlich ( $R^2 = 0.995$ ) > Sips et Liu ( $R^2 = 0.989$ ) > Redlich–Peterson ( $R^2 = 0.988$ ) > Langmuir ( $R^2 = 0.925$ ).

Il est supposé que le processus d'adsorption des ions cuivre tend à s'adsorber sur le SPAC et le THAC de manière hétérogène et implique un mécanisme multicouche. Par conséquent, les résultats concordent bien avec les modèles hybrides (Sips, Liu et Redlich–Peterson) qui combinent les modèles de Langmuir et de Freundlich (**Rojas et al., 2019**). L'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  par le modèle Sips et Freundlich a révélé que le processus d'adsorption se produisait à faible concentration d'ions cuivre (**Mohan et al., 2014**).

Sur la base du modèle d'isotherme de Freundlich,  $K_F$  est la constante empirique qui décrit la capacité ou l'énergie requise pour l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur SPAC et THAC. Le coefficient  $n_F$  est défini comme le taux lié à l'intensité d'adsorption et fait référence au facteur d'hétérogénéité de Freundlich ; il est souvent utilisé pour évaluer l'adéquation et si le processus d'adsorption est favorable. Selon certains chercheurs (**Al-Qodah et al., 2017 ; Martins et al., 2015**), si la valeur de  $n_F > 1$ , le processus d'adsorption est physique, chimique si  $n_F < 1$  et linéaire si  $n_F = 1$ . Les valeurs élevées de  $n_F$  de nos adsorbants indiquent que l'intensité d'adsorption est satisfaisante et favorable sur toute la gamme de concentration étudiée. Le rapport  $1/n_F$  fournit des informations sur l'hétérogénéité de surface. Ainsi, lorsque  $1/n_F < 1$  (plus proche de zéro), le mécanisme fonctionne facilement et l'hétérogénéité est plus grande. Dans cette étude, comme le montre le **Tableau.IV-2**, la valeur de  $n_F$  était de 4.2918 et  $1/n_F = 0.233 < 1$  pour SPAC, tandis

qu'elle était de 3.677 et  $1/n_F = 0.272 < 1$  pour THAC, indiquant que le processus d'adsorption est physique, favorable et facile à mettre en œuvre.

**Tableau. IV- 2 :** Paramètres des modèles d'isotherme pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur SPAC et THAC.

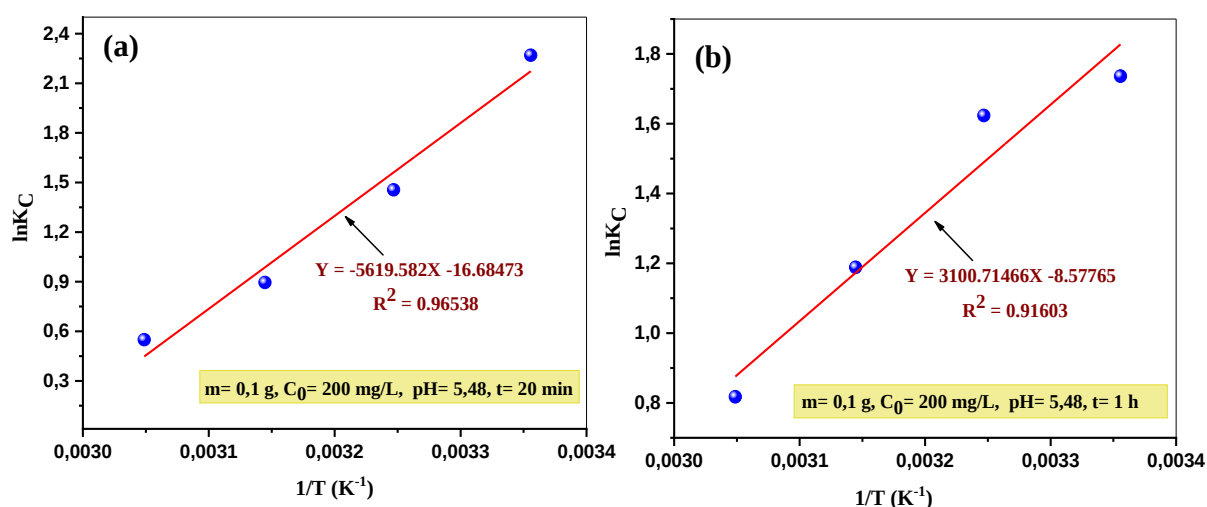
|      | Modèle de Langmuir            |                               |                 |       |          | Modèle de Freundlich |                                |       |          |
|------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|----------|----------------------|--------------------------------|-------|----------|
|      | $q_{e, \text{exp}}$<br>(mg/g) | $Q_{\text{max}}$<br>(mg/g)    | $k_L$ (L/mg)    | $R^2$ | $\chi^2$ | $k_F$<br>(mg/g)      | $n_F$<br>(mg/L) <sup>1/n</sup> | $R^2$ | $\chi^2$ |
| SPAC | 98.82                         | 245.86                        | 0.044           | 0.943 | 538.96   | 59.248               | 4.2918                         | 0.96  | 161.73   |
| THAC | 31.43                         | 183.23                        | 0.0018          | 0.925 | 57.28    | 1.242                | 3.677                          | 0.995 | 3.473    |
|      | Modèle de Redlich-Peterson    |                               |                 |       |          |                      |                                |       |          |
|      | $k_{RP}$ (L/g)                | $a_{RP}$ (mg/L) <sup>-g</sup> | $g$             | $R^2$ | $\chi^2$ |                      |                                |       |          |
| SPAC | 67.573                        | 0.955                         | 0.795           | 0.984 | 147.95   |                      |                                |       |          |
| THAC | 0.123                         | 0.786                         | 0.236           | 0.988 | 14.59    |                      |                                |       |          |
|      | Modèle de Sips                |                               |                 |       |          |                      |                                |       |          |
|      | $q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)    | $q_s$ (mg/g)                  | $k_s$<br>(L/mg) | $ns$  | $R^2$    | $\chi^2$             |                                |       |          |
| SPAC | 98.82                         | 546.35                        | 0.095           | 2.84  | 0.985    | 139.36               |                                |       |          |
| THAC | 31.43                         | 288.853                       | 0.0082          | 1.55  | 0.989    | 12.827               |                                |       |          |
|      | Modèle de Liu                 |                               |                 |       |          |                      |                                |       |          |
|      | $q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)    | $Q_{\text{max}}$<br>(mg/g)    | $k_g$ (L/mg)    | $n_L$ | $R^2$    | $\chi^2$             |                                |       |          |
| SPAC | 98.82                         | 545.94                        | 0.0012          | 0.35  | 0.985    | 139.36               |                                |       |          |
| THAC | 31.43                         | 288.032                       | 0.0004          | 0.64  | 0.989    | 12.827               |                                |       |          |

#### IV.2.4. Etude thermodynamique d'adsorption du cuivre sur SPAC et THAC

Afin de comprendre et évaluer le comportement d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur SPAC et THAC (processus spontané ou non), les paramètres thermodynamiques ont été calculés à partir de la pente et des interceptions de l'ajustement linéaire de van't Hoff (**Figure.IV-10**) et résumés dans le **Tableau.IV-3**.

Sur la base des résultats, le coefficient de corrélation  $R^2$  était d'environ 0.96538 % pour SPAC et 0.91603 % pour THAC, indiquant que les données expérimentales de cette étude

correspondent bien à l'équation de Van't Hoff. Les valeurs négatives de variation d'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) pour les deux charbons actifs à toutes les valeurs de température étudiées ont montré que le processus d'adsorption était thermodynamiquement favorable, faisable et se produisait spontanément. En outre, à mesure que la température diminuait, la valeur  $\Delta G^\circ$  devient de plus en plus négative, révélant que l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur chaque adsorbant est plus favorable à des températures plus basses (298 K). En revanche, les valeurs négatives du changement d'enthalpie  $\Delta H^\circ$  (SPAC :  $\Delta H^\circ = -46721.2053$  KJ/mol ; THAC :  $\Delta H^\circ = -25779.3419$  KJ/mol) suggèrent que le processus d'adsorption est exothermique. Ce comportement a été confirmé par la diminution de la constante d'équilibre thermodynamique ( $K_C$ ) avec l'augmentation de la température. Selon l'approche soutenue par **Tran et al., 2016** pour déterminer le type de processus d'adsorption est physique ou chimique, toutes les valeurs de  $\Delta H^\circ$  étaient inférieures à 10 KJ/mol (faible valeur d'enthalpie d'adsorption), démontrant que le mécanisme d'adsorption était de nature physisorption avec une interaction relativement faible entre les ions Cu (II) et la surface de l'adsorbant (la force de Van der Waals). Parallèlement, les valeurs négatives de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) expliquent la diminution du caractère aléatoire à l'interface adsorbant/solution au cours du processus d'adsorption lorsque la température augmente (**Guellati, 2023**).



**Figure.IV-10** : Effet de la température sur l'équation de Van't Hoff et les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ces résultats sont similaires aux recherches de **Ouasfi et al., 2019**, qui ont montré que les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des molécules de kétoprofène et d'aspirine sur un charbon poreux produit à partir des algues *Laminaria digitata* et activé par NaOH (PCLD) étaient négatifs pour toutes les températures étudiées.

**Tableau. IV- 3** : Les paramètres thermodynamique de l'adsorption Des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur SPAC et THAC.

| Adsorbant | T (K) | K <sub>C</sub> | Equation de Van't Hoff    | $\Delta G^\circ$ (KJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (KJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (J/(K.mol)) |
|-----------|-------|----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| SPAC      | 298   | 9.67577        | $Y = 5619.582X - 16.6847$ | -5623.1589                | -46721.205                | -138.7168                    |
|           | 308   | 4.28594        |                           | -3726.706                 |                           |                              |
|           | 318   | 2.44699        | $R^2 = 0.96538$           | -2365.8739                |                           |                              |
|           | 328   | 1.73123        |                           | -1496.6608                |                           |                              |
| THAC      | 298   | 5.67611        | $Y = 3100.715X - 8.57765$ | -4527.5970                | -25779.3419               | -71.31458                    |
|           | 308   | 5.07077        |                           | -3814.4512                |                           |                              |
|           | 318   | 3.2818         | $R^2 = 0.91603$           | -3101.3054                |                           |                              |
|           | 328   | 2.26517        |                           | -2388.1596                |                           |                              |

## Conclusion

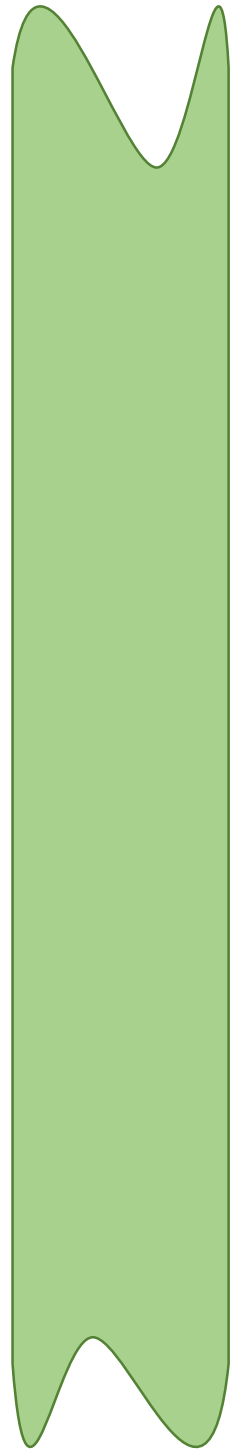
Dans ce chapitre, l'application des charbons actifs préparés a été effectué pour l'étude de l'adsorption des ions métalliques de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  à partir de solutions synthétiques. Les résultats achevés ont mis en évidence que :

- ✓ Les essais préliminaires d'adsorption du cuivre ont montré que le charbon activé au citron à volume de 40 % à partir d'algues vertes (SPAC) et celui activés à 80 % pour le thé (THAC) présentaient la meilleure efficacité par rapport aux autres charbons actifs avec des rendements de  $R = 45.75\%$  et  $R = 35\%$ , respectivement.
- ✓ L'étude cinétique d'adsorption sur deux adsorbants sélectionnés a révélé que l'équilibre était atteint à un temps court de 20 min pour SPAC et 1 h pour THAC, alors que la modélisation a constaté que les données expérimentales correspondaient parfaitement au modèle pseudo-premier ordre pour SPAC et le modèle pseudo-second ordre pour THAC. Deux étapes de diffusion intra-particulaire régissent la cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .
- ✓ Les paramètres fondamentaux optimisés pour l'adsorption des ions du Cu (II) sont un dosage d'adsorbant de 0.1 g, une concentration initiale de 200 mg/L, la température ambiante de 25 °C et un pH de la solution de 5.48 sans ajustement pour SPAC et pH = 6 pour THAC.

- ✓ L'équilibre d'adsorption a été mieux adapté par le modèle isotherme de Sips et Liu pour SPAC et par le modèle de Freundlich pour THAC. Cela indique que le processus d'adsorption des ions Cu (II) tend à s'adsorber sur le SPAC et le THAC de manière hétérogène et implique un mécanisme multicouche.
- ✓ L'analyse des thermodynamiques a indiqué que le processus d'adsorption du SPAC et du THAC est favorable, faisable et spontané ( $\Delta G^\circ < 0$ ), exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) et de nature physisorption.

# Chapitre V

*Application pour  
l'élimination du  
cuivre par  
adsorption dans  
un rejet industriel*



## Introduction

Dans ce chapitre, la caractérisation des charbons actifs (SPAC et THAC) récupérés par filtration après leurs utilisations dans l'adsorption des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  a été réalisée par l'aide des techniques d'analyses MEB, FTIR et DRX afin de confirmer l'efficacité et les performances de ces deux adsorbants lors de la série des différents tests menés précédemment.

Il est évident de faire et obtenir des résultats d'une étude comparative entre ces deux charbons actifs (SPAC et THAC) et le charbon commercial (CAC) afin de connaître le meilleur charbon parmi eux dans la rétention des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

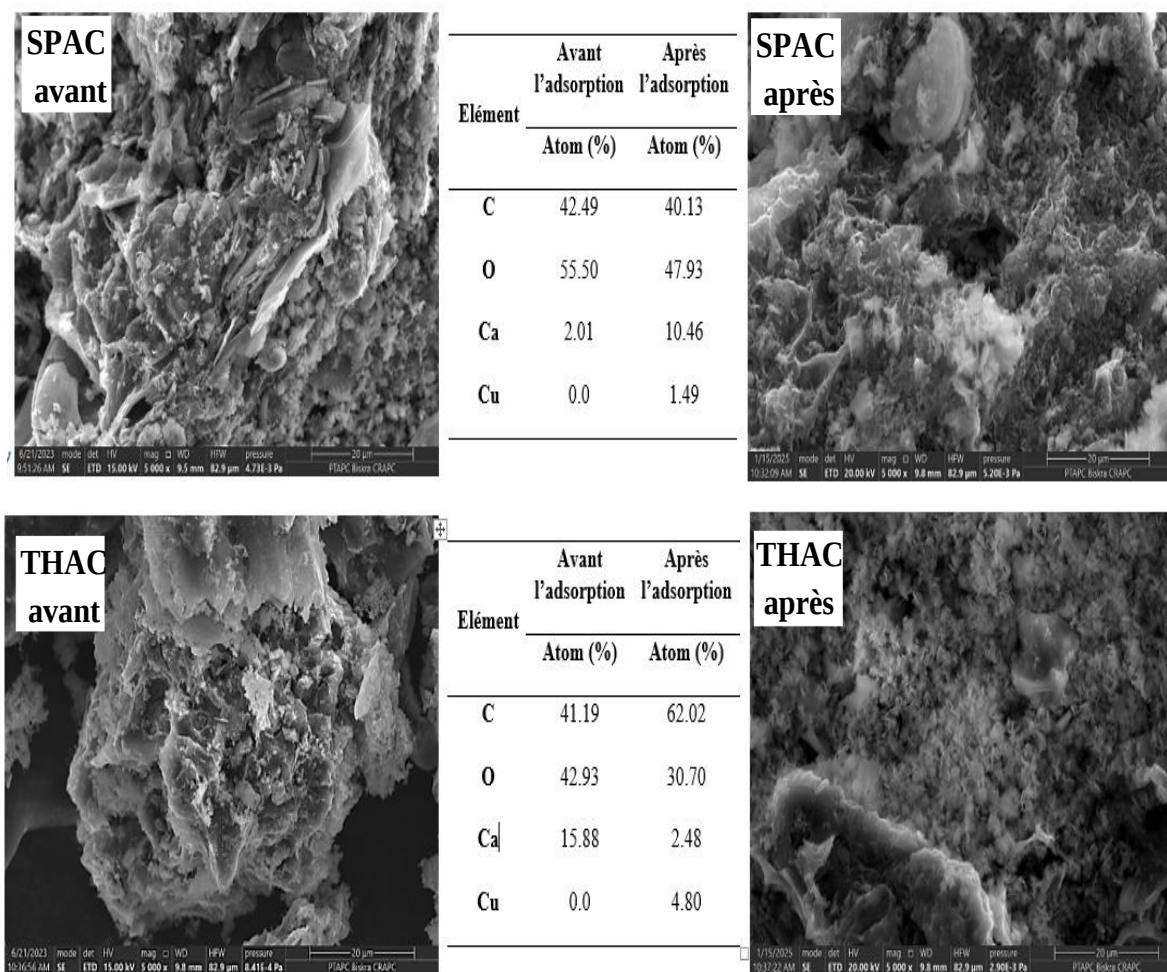
Le charbon actif sélectionné a été soumis à une application pour tester leur efficacité d'adsorption dans un rejet industriel réel contaminé par des métaux lourds (notamment du cuivre) provenant d'une entreprise locale de l'industrie du câble (ENICAB) de Biskra, en Algérie.

### V.1. Caractérisation des charbons actifs SPAC et THAC après l'adsorption

#### V.1.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS)

Les images déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse élémentaire par EDS de la morphologie externe des surfaces des charbons actifs (SPAC et THAC) obtenues après l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sont présentées dans la **Figure.V-1**.

La première observation notable est la différence d'aspect de la surface des adsorbants avant et après adsorption de Cu (II), qui peut lier aux pores masqués par l'occupation des sites actifs dans SPAC et THAC par les molécules d'ions de cuivre. Parallèlement, l'analyse élémentaire par EDS révèle clairement la présence de cuivre, confirmant une bonne adsorption par les deux adsorbants.

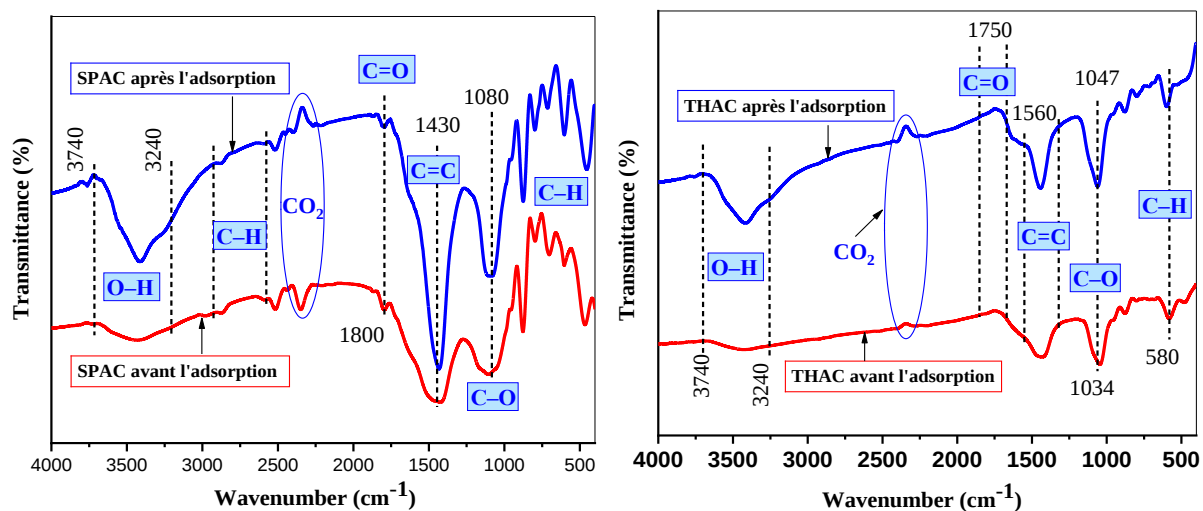


**Figure V-1:** Résultats de l'analyse MEB/EDS de SPAC et THAC avant et après l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### V.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

Afin de déterminer plus précisément les résultats du processus d'adsorption de cuivre par SPAC et THAC, une analyse FTIR de ces deux adsorbants avant et après adsorption a été réalisée (**Figure V-2**) pour obtenir des informations sur les groupes fonctionnels de leurs surfaces.

Les résultats des spectres FTIR avant et après l'adsorption pour les deux charbons actifs montrent clairement des spectres largement similaires et aucuns changements significatifs, seulement un léger décalage ou une petite diminution ou augmentation de l'intensité des pics d'absorption, indiquant qu'il s'agit des groupes fonctionnels impliqués dans le processus d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ .



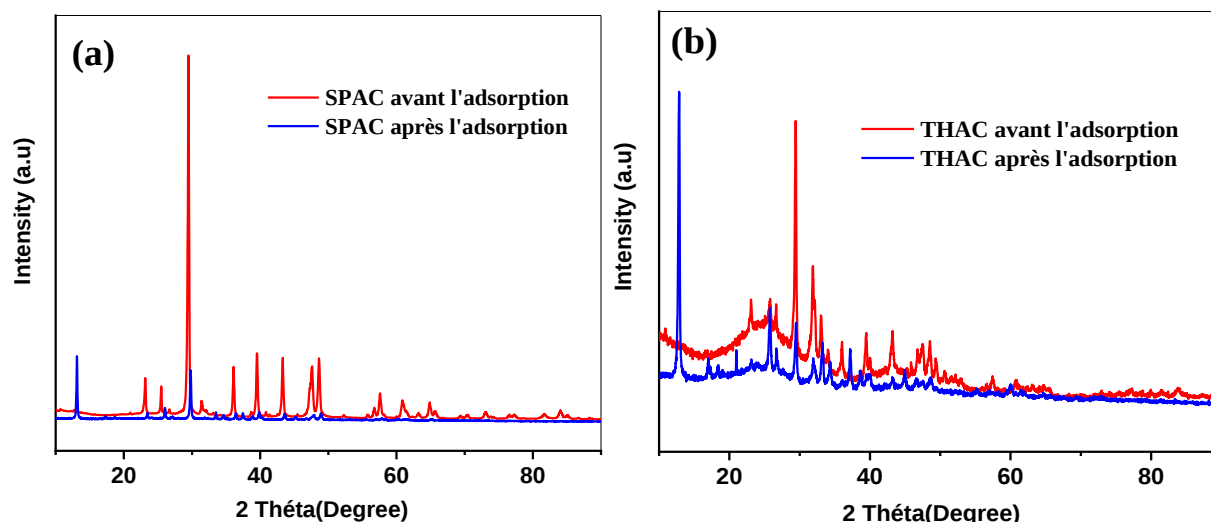
**Figure.V- 2 :** Résultats de l'analyse des spectres FTIR de SPAC et THAC avant et après l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### V.1.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Afin de confirmer l'adsorption des ions  $\text{Cu}(\text{II})$  sur SPAC et THAC, les diffractogramme de DRX ont illustrés dans la **Figure.V-3**.

Après adsorption, le spectre des rayons X du SPAC montre la présence de cuivre dans deux différentes phases : ténorite ( $\text{CuO}$ ) et l'oxyde de cuivre. Alors que dans THAC, le cuivre est présenté dans trois phases : ténorite ( $\text{CuO}$ ), cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et le dioxyde de cuivre ( $\text{CuO}_2$ ).

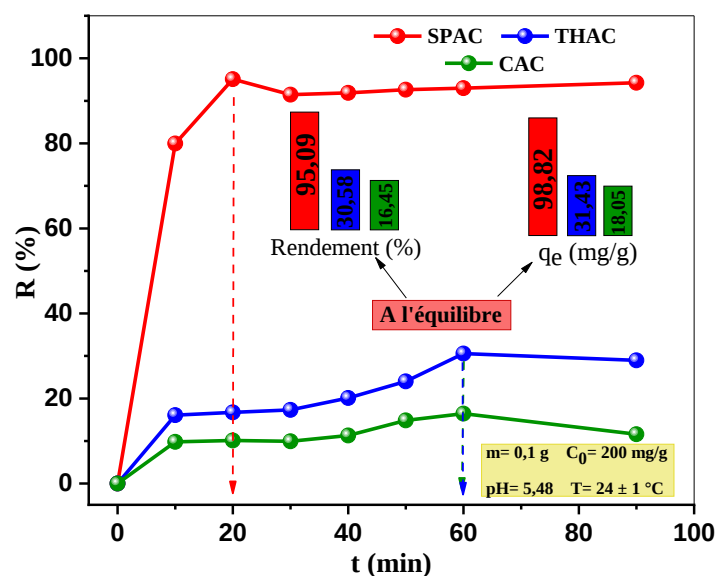
L'apparition de ces phases confirme la rétention des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  sur chaque charbon actif (SPAC et THAC).



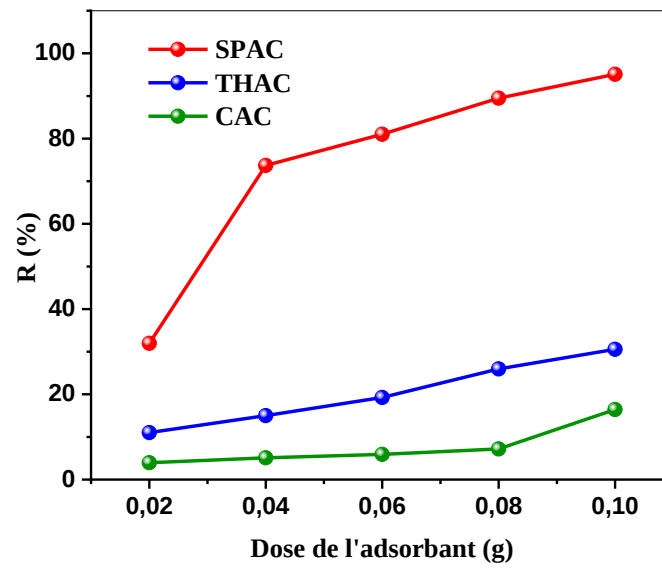
**Figure.V-3** : Résultats de l'analyse des spectres DRX de SPAC et THAC avant et après l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ .

## V.2. Étude comparative des performances d'adsorption entre le SPAC, le THAC et le charbon commercial CAC

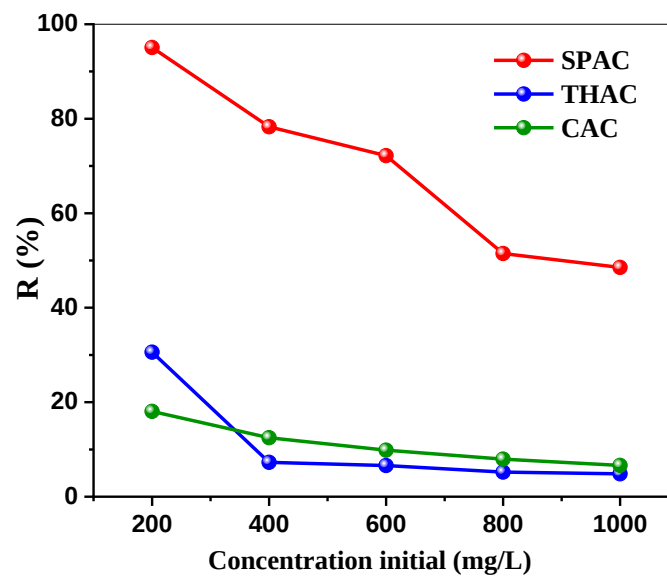
L'étude comparative a été menée entre le SPAC, THAC et le charbon commercial CAC pour évaluer leurs performances d'adsorption pour la rétention des ions du cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  et pour identifier le meilleur charbon actif parmi eux après une étude paramétrique des conditions opératoires affectant ce processus d'adsorption. Les résultats obtenus sont présentés dans les courbes des **Figure.V-4** à **Figure.V-8**.



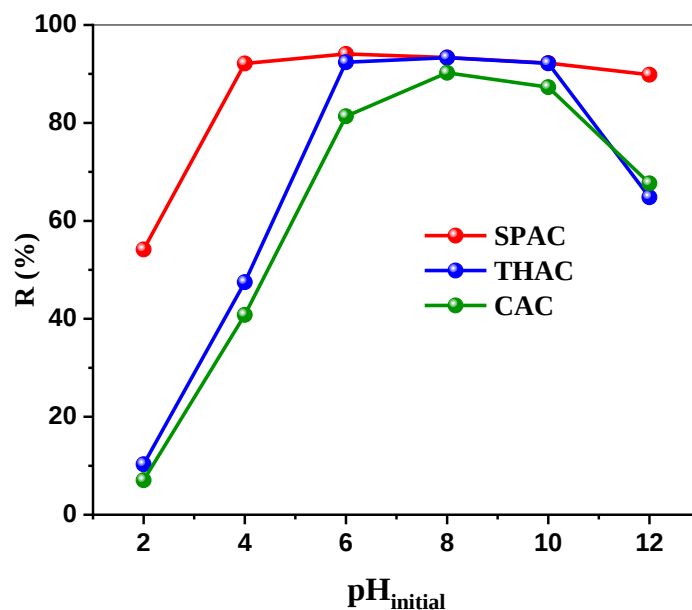
**Figure. V-4** : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du cuivre.



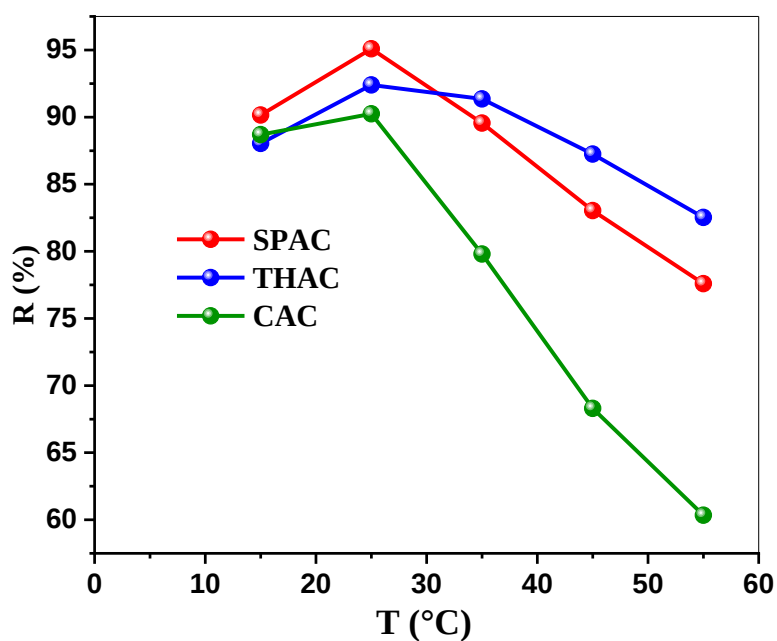
**Figure.V-5 :** Effet de la dose d'adsorbant sur le rendement et la capacité d'adsorption du cuivre.



**Figure.V-6:** Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du cuivre.



**Figure.V-7:** Effet de pH sur le rendement d'adsorption du cuivre.

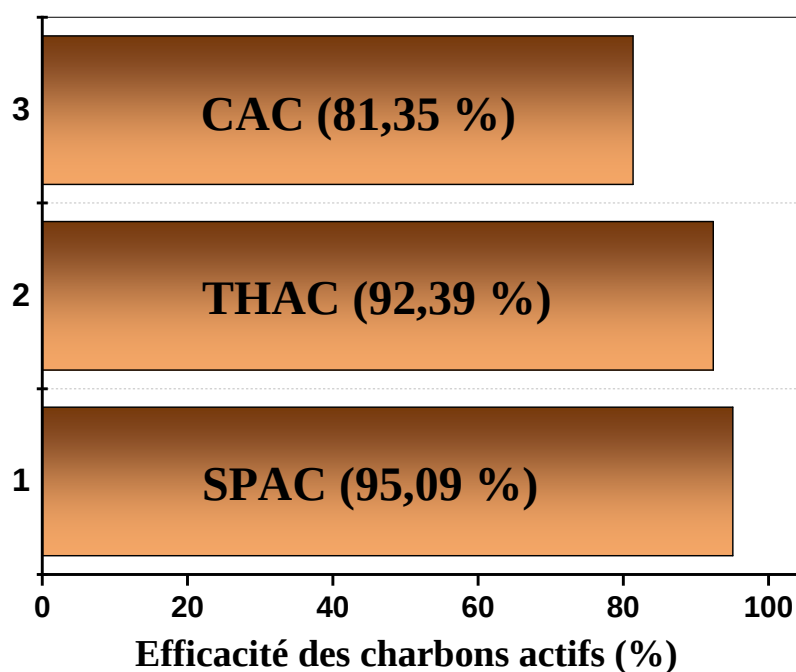


**Figure.V-8:** Effet de la température sur le rendement d'adsorption du cuivre.

À partir des figures précédentes, les résultats obtenus peuvent être résumés dans le **Tableau.V-1** et la **Figure.V-9** suivant :

**Tableau.V- 1:** Comparaison des conditions opératoires optimale et de l'efficacité maximale entre SPAC, THAC et CAC.

|             | Temps<br>d'équilibre | Dose<br>d'adsorbant<br>(g) | Concentration<br>initiale de<br>cuivre (mg/L) | pH   | Température<br>(°C) | Efficacité<br>maximale<br>(%) |
|-------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|------|---------------------|-------------------------------|
| <b>SPAC</b> | 20 min               | 0.1                        | 200                                           | 5.48 | 25                  | 95.09                         |
| <b>THAC</b> | 1 h                  | 0.1                        | 200                                           | 6    | 25                  | 92.39                         |
| <b>CAC</b>  | 1 h                  | 0.1                        | 200                                           | 6    | 25                  | 81.35                         |

**Figure.V-9:** Résultat comparatif de l'efficacité d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  entre SPAC, THAC et CAC (dose d'adsorbant = 0.1 g,  $t_{\text{SPAC}} = 20$  min,  $t_{\text{THAC}} = 1$  h,  $t_{\text{CAC}} = 1$  h,  $\text{Cu}^{2+} = 200$  mg/L,  $T = 25$  °C).

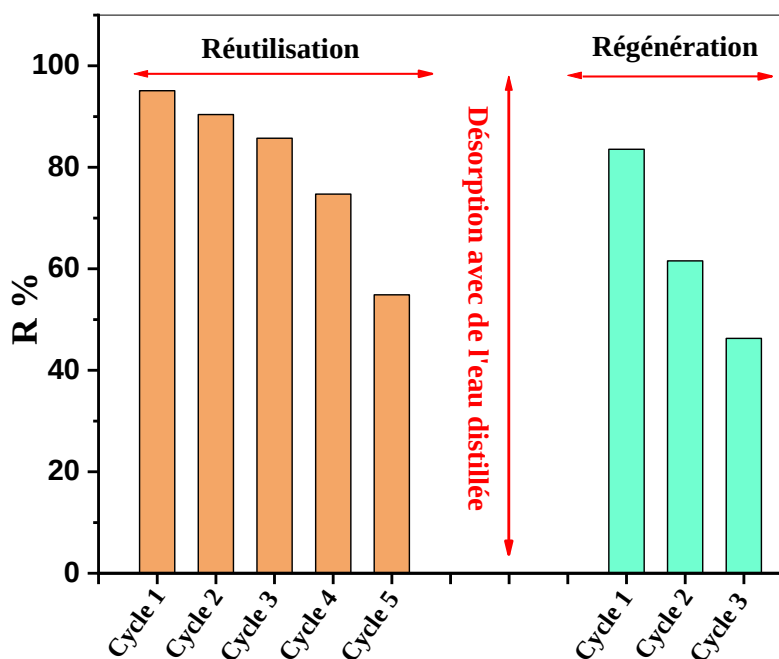
À la lumière de ces résultats, la comparaison de l'efficacité entre les trois adsorbants sélectionnés a mené que le charbon actif préparé à partir d'algues vertes "Spirogyra" (SPAC) a montré la meilleure efficacité dans la rétention des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  par adsorption que celle du charbon actif fabriqué à partir de résidus de thé (THAC) et le charbon commercial (CAC) sur toute la tests d'adsorptions effectués, avec des rendements d'adsorption maximales de  $R = 95.09$

%,  $R = 92.39\%$ , et  $R = 81.35\%$ , respectivement. Il faut noter que cette bonne efficacité du SPAC est achevée à un temps d'équilibre très court de  $t = 20$  minutes.

Par conséquent, les algues vertes (SP) semblent être constituer une nouvelle source potentielle dans la future pour la production des charbons actifs efficaces, alternatifs et concurrentielle au charbon commercial et les autres adsorbants pour l'élimination des ions métalliques.

### V.3. Régénération et réutilisation du SPAC

L'étude de réutilisabilité et régénération des adsorbants est un facteur cruciaux et essentiel dans le processus d'adsorption afin de déterminer leurs possibilités maximal d'élimination avants de rejetés dans l'environnement et de multiplier le nombre de cycles de régénération. Les tests de régénération (désorption) ont été réalisés en utilisant de l'eau distillée dans les conditions optimales prédéterminées pour éliminer les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  par SPAC.



**Figure.V- 10:** Evolution le rendement des cycles de réutilisation / régénération du SPAC.

La **Figure.V-10** montre qu'après trois cycles de réutilisation du SPAC, l'efficacité d'adsorption du Cu (II) présente une légère diminution de 95.09 % à 85.72 %, et après cinq cycles, elle atteint un rendement de 54.89 %, révélant une bonne réutilisabilité du SPAC. Alors que, après la régénération avec de l'eau distillée, l'efficacité du SPAC est récupérée à 83.57 %.

Ces résultats soulignent que le SPAC est un très bon adsorbant et qu'il a un potentiel économique d'être utilisé plusieurs cycles multiples de traitement des eaux.

#### **V.4. Application SPAC dans le traitement des eaux usées de rejet industriel**

La plupart des processus industriels génèrent des eaux usées contenant plus d'un ion métallique lourd. Bien que la nature exige un traitement efficace des métaux lourds, les charbons commerciaux utilisés sont des adsorbants très coûteux. A cet effet, cette étude a testé les performances d'adsorption du charbon actif préparé SPAC et son efficacité à éliminer les ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les eaux usées issues de l'entreprise locale de l'industrie du câble (ENICAB) à Biskra, en Algérie, dans des conditions identiques. Selon les résultats obtenus lors d'expériences précédentes en solutions synthétiques d'eau distillée, 50 mL de solution d'eaux usées contenant 0.1 g de SPAC ont été agités à 25 °C pendant 20 minutes. Les résultats des paramètres physiques et chimiques de l'échantillon d'eaux usées avant et après le processus de traitement sont présentés dans le **Tableau.V-2**.

Le pH de ces eaux usées industrielles était de 8.28 avec une concentration moyenne en ions  $\text{Cu}^{2+}$  de 22.42 mg/L et une conductivité de plus de 1 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (2 780  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), indiquant que ces eaux usées étaient fortement minéralisées. Cet effluent contenait des concentrations élevées de calcium (308 mg/L), de magnésium (84 mg/L), de chlorure (489 mg/L) et de sodium (240 mg/L).

Comme prévu, l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  a révélé des résultats satisfaisants avec une efficacité d'élimination remarquablement élevée ( $R = 96.30 \%$ ), ce qui peut être dû à la structure poreuse du SPAC préparé. Par conséquent, le SPAC préparé est adapté et présente un grand potentiel pour éliminer les ions cuivre des eaux usées générées par les industries de câbles électriques.

**Tableau.V- 2:** Paramètres caractéristiques physiques et chimiques des eaux usées d'ENICAB avant et après élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  par adsorption sur SPAC.

| Paramètre                           | Eaux usées initiales | Eaux usées traitées | Valeur maximale admissible (JORA, 2006) |
|-------------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| Température (°C)                    | 26                   | 26                  | $\leq 30$                               |
| pH                                  | 8.28                 | 8.34                | 6.5 – 8.5                               |
| Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )   | 2780                 | 1695                | —                                       |
| TH (mg/L)                           | 1050                 | 850                 | —                                       |
| Calcium $\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)     | 308                  | 140                 | —                                       |
| Magnésium $\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)   | 84                   | 96                  | —                                       |
| Chlorures $\text{Cl}^-$ (mg/L)      | 489                  | 380                 | —                                       |
| Ammonium $\text{NH}_4^+$ (mg/L)     | 2.48                 | 1.72                | —                                       |
| TAC (mg/L)                          | 186                  | 174                 | —                                       |
| Nitrate $\text{NO}_3^-$ (mg/L)      | 0.136                | 0.150               | —                                       |
| Nitrite $\text{NO}_2^-$ (mg/L)      | 25.5                 | 13.3                | —                                       |
| Sodium $\text{Na}^+$ (mg/L)         | 240                  | 192                 | —                                       |
| Phosphate $\text{PO}_4^{3-}$ (mg/L) | 1.379                | 1.668               | —                                       |
| Cuivre $\text{Cu}^{2+}$ (mg/L)      | 22.42                | 0.83                | 0.5                                     |

## Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats des analyses de caractérisation de deux charbons actifs récupérés par filtration après l'adsorption des ions cuivre Cu (II) montrent la présence du cuivre à leurs surfaces confirmant la bonne occurrence du processus adsorption.

La comparaison de l'efficacité d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  entre le charbon actif préparé à partir d'algues vertes "Spirogyra" (SPAC), le charbon actif préparé à partir de résidus de thé (THAC) et le charbon commercial (CAC) a montré que le SPAC est le meilleur avec un rendement maximal de  $R = 95.09 \%$ .

Les essais de réutilisation / régénération en utilisant le charbon actif SPAC ont été testées sur 5 cycles de réutilisation avec une légère diminution de l'efficacité de rétention du  $\text{Cu}^{2+}$  au cours du trois premiers cycles, et une récupération de l'efficacité à  $83.57 \%$  après la régénération avec de l'eau distillée.

L'application du SPAC dans le traitement des eaux usées a révélé qu'il atteint une efficacité d'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  très satisfaisante de  $R = 96.30 \%$ .

# Conclusion Générale

L'objectif de ce présent travail est de contribuer à mettre en évidence les deux nouveaux charbons actifs synthétisés à l'échelle laboratoire nommés SPAC et THAC traités par activation au citron naturel en tant qu'adsorbants issue respectivement à partir d'algues vertes « *Spirogyra* » (SP) et de résidus de thé (TH) qui sont des matériaux peu coûteux et fortement abondants dans la nature, et d'explorer leurs possibilités et leurs performances dans la dépollution de solutions aqueuses synthétiques ainsi que un rejet des eaux usées industrielles contaminées par les métaux lourds par adsorption, en particulier les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ .

Le démarche de thèse a commencé par une synthèse bibliographique qui a rassemblé toutes les informations et concepts disponibles liées à l'objectif de ce travail, en ressort que le cuivre constitue une menace pour l'environnement et la santé humaine dans les concentrations supérieures aux normes recommandées en raison de sa forte toxicité. Ainsi que l'adsorption est la technique la plus efficace pour lutter contre la pollution causée par ce métal toxique, en particulier l'adsorption sur le charbon actif, qui est produit à base des nombreux déchets faible coût, tels que les matériaux de notre choix : les algues et le thé.

Les résultats obtenus dans la partie expérimentale dans des solutions synthétiques d'eau distillée permettent de tirer des conclusions pertinentes suivantes :

- En première partie, ce travail consiste à l'élaboration des charbons actifs obtenus à partir d'algues vertes et de résidus de thé en présentant un ensemble détaillé d'étapes et de méthodes de préparation utilisant la technique d'activation au citron et de pyrolyse à 600 °C pendant 3 heures afin d'améliorer la structure de notre matériaux bruts et d'obtenir des adsorbants de meilleure qualité et poreux avec une surface spécifique plus élevée prêts pour des performances efficaces dans le traitement des eaux par l'adsorption.
- Ainsi qu'une étude préliminaire d'adsorption a été menée afin de connaître l'efficacité du meilleur charbon actif parmi la série des charbons actifs préparés avec différents volumes de citron à partir des algues vertes et de thé pour retenir les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ , ce qui a montré bien que sont les deux charbons activés à volume de 40 % pour les algues vertes (SPAC) et 80 % pour le thé vert (THAC) avec un rendement de  $R = 45.75\%$  et  $R = 35\%$ , respectivement.
- La caractérisation fonctionnelle des biomatériaux adsorbants préparés bruts (SP et TH) et activés (SPAC et THAC) afin de connaître leurs propriétés a été réalisé par plusieurs techniques d'analyses physico-chimiques et structurales :

## Conclusion Générale

- ❖ Les valeurs de détermination de la teneur en humidité, de la teneur en cendre et de l'indice d'iode des biomatériaux bruts (SP et TH) et des charbons actifs préparés (SPAC et THAC) étaient respectivement : (SP : 6.68 %, 1142.1 mg/g) ; (TH : 7.04 %, 1256.31 mg/g) ; (SPAC : 0.1383 %, 3.39 % et 2017.71 mg/g) ; (THAC : 1.254 %, 6.49 % et 1827.36 mg/g).
- ❖ La détermination du point zéro charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) des adsorbants activés SPAC et THAC s'est avérée être respectivement de 9.25 et 9.5.
- ❖ L'analyse texturale par la méthode de BET a montré que les charbons actifs SPAC et THAC possédaient une amélioration de surface spécifique et de volume totale des pores de manière significative (SPAC :  $S_{\text{BET}} = 71.087 \text{ m}^2/\text{g}$  ; THAC :  $S_{\text{BET}} = 278.9842 \text{ m}^2/\text{g}$ ) par rapport aux celles des biomatériaux bruts SP et TH (SP :  $S_{\text{BET}} = 40.9873 \text{ m}^2/\text{g}$  ; TH :  $S_{\text{BET}} = 49.7014 \text{ m}^2/\text{g}$ ), où les valeurs étaient respectivement 1.8 fois et 5.6 fois plus élevées. Cela dû à la mise en œuvre bonne correcte de la méthode d'activation et pyrolyse. Tandis que les résultats de l'analyse DRX ont indiqué que la structure cristalline des échantillons SPAC et THAC était essentiellement composée de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).
  - À la lumière de divers tests d'adsorption menés pour étudier l'efficacité de ces deux adsorbants issus vis-à-vis des ions cuivre  $\text{Cu}(\text{II})$  et l'effet de différents paramètres et conditions opératoires dans des solutions synthétiques, les résultats expérimentaux ont révélé ce qui suit :
- ❖ L'élimination maximale de  $\text{Cu}^{2+}$  a atteint d'environ 95.09 % pour SPAC et de 92.39 % pour le THAC dans des conditions optimales de temps d'agitation (SPAC = 20 minutes ; THAC = 1 h), une dose d'adsorbant suffisant de 0.1 g et de teneur initiale en ions cuivre de 200 mg/L à température ambiante  $T = 24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'effet du pH sur la rétention de cuivre par SPAC et THAC a montré une meilleure efficacité d'adsorption en milieu acide, ce qui indique pratiquement que le pH favorable du milieu respectivement est  $\text{pH} = 5.48$  de la solution sans aucun ajustement et  $\text{pH} = 6$ . La valeur  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  élevé du SPAC et THAC, autour de 9.25 et 9.5, a confirmé que les attractions électrostatiques n'étaient pas le seul mécanisme et que d'autres forces plus fortes que celles-ci étaient présentes dans le processus d'adsorption.
- ❖ La non-linéarité d'étude de la cinétique a révélé que les données expérimentales d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur les adsorbants sélectionnés correspondent parfaitement au modèle pseudo-premier ordre (PFO) pour SPAC, tandis que le modèle de pseudo-second ordre (PSO) est mieux adapté pour THAC, avec un coefficient de corrélation de

( $R^2 = 0.997$  ; THAC :  $R^2 = 0.906$ ) et de capacité d'adsorption ( $q_{e, \text{cal}}$ ) très proche au valeur de capacité expérimentale ( $q_{e, \text{exp}}$ ). Par conséquent, le processus d'adsorption sur la surface du SPAC était la physisorption, tandis que celle sur la surface du THAC était une chimisorption.

- ❖ Les données d'isotherme d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  par SPAC correspond raisonnablement bien aux modèles Sips et Liu que les autres modèles isothermes appliqués, démontrant que le mécanisme tend principalement vers une adsorption hétérogène et implique une couverture multicouche de la surface SPAC. En revanche, le modèle de Freundlich est mieux adéquaté pour THAC.
- ❖ Les paramètres thermodynamiques calculés ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) ont révélé que le processus d'adsorption était réalisable, spontané et exothermique. Il a confirmé que le processus d'adsorption était exclusivement dominé par le mécanisme de physisorption pour SPAC, tandis que pour THAC, la chimisorption est également présente.
- ❖ Les résultats de l'analyse de caractérisation du SPAC et du THAC récupérés par filtration après l'adsorption à l'équilibre ont révélé l'apparition du cuivre à leurs surfaces, confirmant l'occurrence de la rétention de ces ions.
- ❖ L'étude comparative entre SPAC et THAC avec du charbon commercial a montré que l'efficacité du charbon actif préparé à base d'algues vertes (SPAC) pour retenir les ions  $\text{Cu}^{2+}$  est supérieure à celle des autres adsorbants, ce qui le constitue comme une nouvelle alternative dans le domaine d'adsorption.
- ❖ Les essais de réutilisation du charbon actif (SPAC) ont montré 5 cycles avec une légère diminution de l'efficacité de rétention des ions Cu (II) et 3 cycles de régénération.
  - L'applicabilité du charbon actif SPAC comme adsorbant à l'échelle industrielle pour éliminer les ions cuivre Cu (II) présents dans le rejet des eaux usées issues d'une entreprise locale de l'industrie du câble (ENICAB) à Biskra (Algérie) a donné lieu à des performances de traitement satisfaisantes.

En résumé, sur la base de ce qui précède, ce travail met en évidence une nouvelle méthode de recherche future pour valoriser l'algue verte « *Spirogyra* » et le thé en tant que matériaux potentiels alternatifs au charbon commercial à faible coût, respectueux de l'environnement et facilement disponibles dans la nature et ouvre la voie à une approche simple pour produire du charbon actif pour une application dans les processus de traitement des eaux usées ; il peut également être utilisé dans de nombreuses applications environnementales.

### **Suggestions et perspectives**

Dans le contexte des résultats intéressants et prometteurs obtenus par les algues vertes "Spirogyra" et le thé lors des essais antérieurs dans le traitement des eaux polluées par le cuivre, qui amènent un certain nombre de recommandations et de perspectives aux prochaines travaux de recherches en tant qu'amélioration des expériences de cette thèse, on suggère :

- ✓ Étude d'adsorption en système binaire ou ternaire pour mieux évaluer et tester les performances des charbons actifs sélectionnés.
- ✓ Étudier la possibilité de combiner avec d'autres techniques de traitement en tant que la photo catalyse.
- ✓ Activation de ces deux biomatériaux avec d'autres activateurs afin de mieux améliorer leurs surfaces spécifiques.
- ✓ Étude de l'adsorption d'autres métaux lourds par SPAC et THAC.
- ✓ Optimiser les conditions opératoires d'adsorption dans le rejet industriel pour mieux augmenter le taux de rétention du cuivre.
- ✓ Élargir cette recherche pour inclure l'application à d'autres contaminants, notamment les colorants et résidus pharmaceutiques.

# Références Bibliographiques

**A**

- Abed L. (2022).** Adsorption capacity of *Punica granatum* L. peels towards lead Pb(II) and antioxidant activities of its extracts. Application. Thèse de Doctorat en Biochimie. Université de Sétif, Algérie.
- Abdel-Galil, E. A., Rizk, H. E., & Mostafa, A. Z. (2016).** Production and characterization of activated carbon from *Leucaena* plant wastes for removal of some toxic metal ions from waste solutions. *Desalination and Water Treatment*, 57(38), 17880-17891. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1102768>
- Ahmed, M. J., & Dhedan, S. K. (2012).** Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria*, 317, 9-14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.026>
- Aidi, A., Rehali, H., & Barkat, D. (2023).** Thermodynamic study for the removal of Ni 2+ by liquid-liquid extraction in the purification of effluent. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 58(5), 897-905. <http://dx.doi.org/10.59957/jctm.v58i5.125>
- Almomani, F., & Bhosale, R. R. (2021).** Bio-sorption of toxic metals from industrial wastewater by algae strains *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris*: Application of isotherm, kinetic models and process optimization. *Science of the Total Environment*, 755, 142654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142654>
- Al-Qodah, Z., Al-Shannag, M., Amro, A., Bob, M., Bani-Melhem, K., & Alkasrawi, M. (2017).** Impact of surface modification of green algal biomass by phosphorylation on the removal of copper (II) ions from water. *Turkish Journal of Chemistry*, 41(2), 190-208. <https://doi.org/10.3906/kim-1605-38>
- Athman S. (2020).** Contribution à l'étude du mécanisme de l'élimination de métaux lourds par adsorption à l'interface solide (argile)/liquide. Application. Thèse de Doctorat en Analyse et Contrôle. Université de Houari Boumediene, Algérie.
- Azri, N., Fadel, A., Ouakouak, A., Chebi, R., Hassini, L., Syafiuddin, A., & Boopathy, R. (2022).** Development of a novel and efficient biochar produced from pepper stem for effective ibuprofen removal. *Bioresource Technology*, 347, 126685. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126685>

### B

- Babakhouya N.** (2020). Etude du potentiel d'utilisation des résidus agroalimentaires pour récupération et adsorption des métaux lourds. Thèse de Doctorat en Génie de L'Environnement. Université de Boumerdes, Algérie.
- Baby, R., Saifullah, B., & Hussein, M. Z.** (2019). Palm kernel shell as an effective adsorbent for the treatment of heavy metal contaminated water. *Sci Rep* 9 : 18955. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55099-6>
- Bădescu, I. S., Ciobanu, A. A., Bulgariu, D., & Bulgariu, L.** (2021). Equilibrium and kinetic study of Zn (II) ions biosorption on algae biomass and derived biochar. *TechHub Journal*, 1(2), 6-14. <https://www.researchgate.net/publication/357150660>
- Bai, X., Quan, B., Kang, C., Zhang, X., Zheng, Y., Song, J., ... & Wang, M.** (2023). Activated carbon from tea residue as efficient absorbents for environmental pollutant removal from wastewater. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(15), 13433-13442. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02316-4>
- Bellaloui M.** (2021). Caractérisation et étude de l'adsorption des métaux toxiques dans les argiles- cas du substratum de l'aquifère du site de Draria. Thèse de Doctorat en Science de l'Eau et de L'Environnement. Université de Houari Boumediene, Algérie.
- Benalia, M. C., Youcef, L., Bouaziz, M. G., Achour, S., & Menasra, H.** (2022). Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation : mechanisms and sludge characterization. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(5), 5587-5599. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05525-7>
- Benamraoui F.** (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister en Génie Chimique. Université de Setif, Algérie.
- Benhabiles S.** (2018). Étude de l'élimination de polluants dans l'eau sur des déchets valorisables par adsorption et catalyse hétérogène. Thèse de Doctorat en Génie des Matériaux. Université de Jijel, Algérie.
- Benyoub N.** (2022). Synthèses et modifications de matériaux mésoporeux : Application à l'adsorption des polluants organiques. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés de L'Environnement. Université de Oran, Algérie.

- Benzidane D.** (2021). Valorisation biotechnologique des microalgues : Production et biocarburants. Thèse de Doctorat en Production Aquatique et Contrôle de Qualité. Université de Oran, Algérie.
- Bettayeb A.** (2020). Adsorption d'un herbicide (Métribuzine) sur différents matériaux poreux. Thèse de Doctorat en Matériaux et Environnement. Université de Mascara, Algérie.
- Bhatt, P., Bhandari, G., Turco, R. F., Aminikhoie, Z., Bhatt, K., & Simsek, H.** (2022). Algae in wastewater treatment, mechanism, and application of biomass for production of value-added product. *Environmental Pollution*, 309, 119688. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119688>
- Blanchard G, Maunaye M, Martin G** (1984) Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*. 18 1501-07. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- Bouchher O.** (2021). Elimination des micropolluants des eaux usées par adsorption sur matériaux nanostructures de type zsm-5 et 13x. Thèse de Doctorat en Génie de l'Environnement. Université de Boumerdes, Algérie.
- Boukhatem T.** (2022). Evaluation des éléments nutritionnels contenus dans les algues marines Cas de *Cystoseira stricta* (Linné 1758) de la côte de Mostaganem. Thèse de Doctorat en Hydrobiologie Marine et Continentale. Université de Mostaganem, Algérie.
- Boutarfa S.** (2022). Caractérisation et Identification des algues microscopiques isolées des sources hydrothermales de l'Est Algérien et recherche d'une activité antimicrobienne de leur extrait. Thèse de Doctorat en Microbiologie appliquée. Université de Oum El-Bouaghi, Algérie.
- Bulgariu L, Bulgariu D** (2018) Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. *J Clean Prod* 197 :875–885. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.261>

## C

- Chahinez, H. O., Abdelkader, O., Leila, Y., & Tran, H. N.** (2020). One-stage preparation of palm petiole-derived biochar : Characterization and application for adsorption of crystal violet dye in water. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100872. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100872>

- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M. B., & Hay, A. G. (2011).** Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource technology*, 102(19), 8877-8884. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.078>
- Chen W-S, Chen Y-C, Lee C-H (2022) Modified Activated Carbon for Copper Ion Removal from Aqueous Solution. Processes 10 :150. <https://doi.org/10.3390/pr10010150>**
- Chen, H., Liu, X., Liu, J., Fan, H., Ren, J., Liu, H., & Liu, T. (2024).** Study on the structure and adsorption characteristics of the complex of modified *Lentinus edodes* stalks dietary fiber and tea polyphenol. *Food Chemistry*, 468, 142321. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.142321>
- Chou, M. Y., Lee, T. A., Lin, Y. S., Hsu, S. Y., Wang, M. F., Li, P. H., ... & Ho, J. H. (2023).** On the removal efficiency of copper ions in wastewater using calcined waste eggshells as natural adsorbents. *Scientific Reports*, 13(1), 437. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27682-5>
- Crist, R. H., Oberholser, K., Shank, N., & Nguyen, M. (1981).** Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environmental Science & Technology*, 15(10), 1212-1217. <https://doi.org/10.1021/es00092a010>
- Cruz-Lopes L, Macena M, Esteves B, Santos-Vieira I (2022) Lignocellulosic Materials Used as Biosorbents for the Capture of Nickel (II) in Aqueous Solution. Appl Sci 12 :933. <https://doi.org/10.3390/app12020933>**
- D**
- Deng L. et Shi Z. (2015).** Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 637 :188–196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.022>
- Di, J., Ruan, Z., Zhang, S., Dong, Y., Fu, S., Li, H., & Jiang, G. (2022).** Adsorption behaviors and mechanisms of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by magnetically modified lignite. *Scientific Reports*, 12(1), 1394. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05453-y>
- Djemai I. (2021).** Elimination des polluants organiques des eaux de surfaces par adsorption. Thèse de Doctorat en Sciences Hydrauliques. Université de Batna, Algérie.

**Djidel T.** (2011). Etude de la preparation d'un charbon actif à partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels. Mémoire de Magister en Gestion et Contrôle de l'Environnement. Université de Oran, Algérie.

### E

**Elkady, M., Shokry, H., & Hamad, H.** (2020). New activated carbon from mine coal for adsorption of dye in simulated water or multiple heavy metals in real wastewater. *Materials*, 13(11), 2498. <https://doi.org/10.3390/ma13112498>

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

### F

**Fiala H.** (2022). Adsorption des micropolluants organiques et minéraux par certains déchets d'origine naturelle et industrielle pour le traitement des eaux usées. Thèse de Doctorat en Chimie Analytique et Environnement. Université de Souk Ahras, Algérie.

**Frišták, V., Pipíška, M., Lesný, J., Soja, G., Friesl-Hanl, W., & Packová, A.** (2015). Utilization of biochar sorbents for  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  ions separation from aqueous solutions : comparative study. *Environmental monitoring and assessment*, 187, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4093-y>

### G

**Gabhane, J. W., V. P. Bhange, P. D. Patil, S. T. Bankar, S. Kumar.** (2020). Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review. *SN Applied Sciences* 2 :1-21. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3121-5>

**Giraldo, S., Robles, I., Ramirez, A., Flórez, E., & Acelas, N.** (2020). Mercury removal from wastewater using agroindustrial waste adsorbents. *SN Applied Sciences*, 2, 1-17. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2736-x>

**Ghellai M.** (2021). L'expansion, le contrôle et le suivi de l'algue marine invasive : *Caulerpa racemosa* Var. *cylindracea* (Forsskal) J.Agardh ; devant la côte ouest algérienne. Thèse de Doctorat en Ecologie et Environnement. Université de Mostaganem, Algérie.

- Ghrissi Bouaziz M.** (2023). Etude de la rétention du cuivre en solutions aqueuses par une bentonite de Mostaganem modifiée. Thèse de Doctorat en Sciences de l'Eau et de l'Environnement. Université de Biskra, Algérie.
- Guellati A.** (2023). Elimination par adsorption des polluants émergents des eaux en utilisant des sphères de carbone encapsulées d'une biomasse. Thèse de Doctorat. Université de Paris-Est et Tunis El Manar.
- Guo, S., Xiao, F., Shuqi, H., & Pengfei, Y.** (2022). Preparation of magnetically responsive carbonized tea waste and its efficient adsorption of uranyl ions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 331(6), 2667-2677. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08326-w>
- H**
- Hamida, K., Rehali, H., Menasra, H., Bekiri, F., & Aidi, A.** (2024). A low cost bio-composite derived from potato plant waste (PPW-ZnO) for the removal of Rhodamine B. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 137(2), 1189-1207. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-024-02567-4>
- Hammami S.** (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.
- Hilbrandt I, Lehmann V, Zietzschmann F, Ruhl A S, Jekel M** (2019) Quantification and isotherm modelling of competitive phosphate and silicate adsorption onto micro-sized granular ferric hydroxide. *RSC Advances*, 9(41), 23642–23651. <https://doi.org/10.1039/c9ra04865k>
- Hu, J. P., Liu, R. L., Liu, J. S., Zhao, S. Y., Lin, X., & Lai, W. L.** (2014). Thermodynamic behavior of adsorption of copper (II) ion on Wuyi Rock Tea Dreg. *Desalination and Water Treatment*, 52(37-39), 7196-7204. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.822332>
- Hu, Q., Pang, S., and Wang, D.,** (2021). In-depth insights into mathematical characteristics, selection criteria and common mistakes of adsorption kinetic models: A critical review. *Sep. Purif. Rev.*, 51(3), 281-299. <https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444>
- Huang J, Geng X, Tissue B M, Turner S R** (2018). Microgels from hydrophobic solid monomers via miniemulsion polymerization for aqueous lead and copper ion removal,

React. Funct. Polym. 133, 136–142,  
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.10.011>.

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

## I

**Issa, M. A., Abidin, Z. Z., Pudza, M. Y., & Zentou, H.** (2020). Efficient removal of Cu (II) from aqueous systems using enhanced quantum yield nitrogen-doped carbon nanodots. *RSC advances*, 10(25), 14979-14990. <https://doi.org/10.1039/D0RA02276D>

## J

**Jamiu, Z. A., Saleh, T. A., & Ali, S. A.** (2015). Synthesis of a unique cross-linked polyzwitterion/anion with an aspartic acid residue and its use for Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution. *RSC Advances*, 5(53), 42222-42232. <https://doi.org/10.1039/C5RA05447H>

**Jean Claude, N., Shanshan, L., Khan, J., Yifeng, W., dongxu, H., & Xiangru, L.** (2022). Waste tea residue adsorption coupled with electrocoagulation for improvement of copper and nickel ions removal from simulated wastewater. *Scientific Reports*, 12(1), 3519. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07475-y>

**JORA.** (2006). Journal officiel de la république Algérienne N °26, 24 Rabie El Aouel 1427 Correspondant au 23 avril 2006. Imprimerie Officielle, Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.

**JORA.** (2014). Journal officiel de la république Algérienne N °13, 7 Joumada El Aoula 1435 Correspondant au 23 avril 200609 Mars 2014. ANNEXE Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine. Imprimerie Officielle, Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.

## K

**Kamsonlian, S., Balomajumder, C., Chand, S., & Suresh, S.** (2011). Biosorption of Cd (II) and As (III) ions from aqueous solution by tea waste biomass. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 5(1), 1-7.

- KHalfaoui A.** (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université de Constantine, Algérie.
- KHELIFI O.** (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université de Guelma, Algérie.
- Kord-Bourahla A.** (2020). Contribution à l'étude de la composition chimiques des extraits d'algues marines. Thèse de Doctorat en Chimie organique Appliquée. Université de Houari Boumediene, Algérie.
- Koubaissy, B., Toufaily, J., El-Murr, M., Daou, T. J., Hafez, H., Joly, G., ... & Hamieh, T.** (2012). Adsorption kinetics and equilibrium of phenol drifts on three zeolites. *Open Engineering*, 2(3), 435-444. <https://doi.org/10.2478/s13531-012-0006-4>
- Kumar, P., Patel, A. K., Singhanian, R. R., Chen, C. W., Saratale, R. G., & Dong, C. D.** (2023). Enhanced copper (II) bioremediation from wastewater using nano magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) modified biochar of *Ascomyces nodosum*. *Bioresource Technology*, 388, 129654. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129654>

## **L**

- Laabed F.** (2023). Adsorption de polluants par des matériaux modèles. Thèse de Doctorat en Gestion des Déchets et la Pollution des Ecosystèmes. Université de Oran, Algérie.
- Lagergren, S.** (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Li, B., Huang, Y., Wang, Z., Li, J., Liu, Z., & Fan, S.** (2021). Enhanced adsorption capacity of tetracycline on tea waste biochar with KHCO<sub>3</sub> activation from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 44140-44151. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13817-6>

**M**

- Maimoun B.** (2020). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par adsorption sur le charbon actif de la ferula. Thèse de Doctorat en Génie Chimique. Université de Chlef, Algérie.
- Mandal, S., Calderon, J., Marpu, S. B., Omary, M. A., & Shi, S. Q.** (2021). Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red : Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 243, 103869. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103869>
- Martins AC, Pezoti O, Cazetta AL, Bedin KC, Yamazaki DAS, Bandoch GFG, Asefa T, Visentainer JV, Almeida VC** (2015) Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells : Kinetic and equilibrium studies. *Chem Eng J* 260 :291 299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>
- McLintock IS.** (1967). The Elovich Equation in Chemisorption Kinetics. *Nature* 216 :1204–1205. <https://doi.org/10.1038/2161204a0>
- Medjdoub A.** (2022). Utilisation des matériaux synthétisé à base de la biomasse marine dans l'adsorption des métaux lourds. Thèse de Doctorat en Génie Analytiques et Environnemental. Université de Mostaganem, Algérie.
- Messabih S.M.** (2022). Procédés de séparation couplant adsorption et ultrafiltration membranaire à la décontamination des effluents de rejets industriels. Valorisation des ressources minérales locales comme adsorbants. Thèse de Doctorat en Génie de L'Environnement. Université de Boumerdes, Algérie.
- Mohan, D., Kumar, H., Sarswat, A., Alexandre-Franco, M., Pittman, C. U** (2014). Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. *Chem.Eng. J.* 236, 513–528. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.057>
- Morales-Barrera., Flores-Ortiz, CM, Cristiani-Urbina E** (2020) Single and Binary Equilibrium Studies for  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  Biosorption onto *Lemna gibba* from Aqueous Solutions. *Processes*, 8(9), 1089. <https://doi.org/10.3390/pr8091089>

**N**

- Najam R, Andrabi SMA** (2016) Removal of Cu (II), Zn (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions by adsorption on walnut shell-Equilibrium and thermodynamic studies: treatment of effluents from electroplating industry. *Desalin Water Treat* 57 :27363–27373. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1166350>
- Naserifard, Z., Niad, M., & Zarei, S.** (2022). Investigation of nanomagnetic biocomposite sorbent extracted from *Cystoseria myricaas* algae for copper uptake. *Inorganic Chemistry Communications*, 139, 109404. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109404>
- Niazi L, Lashanizadegan A, Sharififard H** (2018) Chestnut oak shells activated carbon : Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. *J Clean Prod* 185 :554–561. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.026>
- Nie, L., Chang, P., Liang, S., Hu, K., Hua, D., Liu, S., ... & Shavandi, A.** (2021). Polyphenol rich green tea waste hydrogel for removal of copper and chromium ions from aqueous solution. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100167. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100167>

**L**

- Lin, D., Wu, F., Hu, Y., Zhang, T., Liu, C., Hu, Q., ... & Ko, T. H.** (2020). Adsorption of dye by waste black tea powder : parameters, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Chemistry*, 2020(1), 5431046. <https://doi.org/10.1155/2020/5431046>

**O**

- O.M.S.** (2008). Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating the first and second addenda. Volume 1. Recommendation, Geneva.
- Ouasfi N, Zbair M, Bouzikri S, Anfar Z., Bensitel M, Ait Ahsaine H, Sebbar E, Khamliche L** (2019) Selected pharmaceuticals removal using algae derived porous carbon : experimental, modeling and DFT theoretical insights. 9808. <https://doi.org/10.1039/c9ra01086f>

**P**

**Pelalak R, Heidari Z, Khatami S M, Kurniawan TA, Marjani A, Shirazian S.** (2021). Oak wood ash/GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorption efficiencies for cadmium and lead removal from aqueous solution : Kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluation. Arab. J. Chem 14(3) :102991. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.102991>

**Pérez R.** (1997). Ces algues qui nous entourent. In : Arbault, S., Barbaroux, O., Phliponeau, P., Rouxel, C. (Eds.). France, Plouzané, Editions IFREMER.

**Q**

**Qasem, N. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U.** (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater : A comprehensive and critical review. Npj Clean Water, 4(1), 1-15. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>

**Qili Hu, Shuyue Pang, Dan Wang** (2021) : In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models : A Critical Review, Separation & Purification Reviews, <https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444>

**Qurtulen, & Ahmad, A.** (2023). Green tea waste–derived carbon dots : efficient degradation of RhB dye and selective sensing of Cu<sup>2+</sup> ions. Environmental Science and Pollution Research, 30(58), 121630-121646. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30735-x>

**R**

**Rehali, H., Menasra, H., & Djebabra, S., Aidi, A., Bekiri, F., Benbrika, C., & Hamida, K.** (2023). Structural And Morphological Properties Of (Ns. Bc/ Zno) Bio-Composite Adsorption. Journal of Tobacco Regulatory Science, 9(2), 929-949. <http://dx.doi.org/10.18001/TRS.9.2.75>

**Rojas, J., Suarez, D., Moreno, A., Silva-Agredo, J., Torres-Palma, R.A.,** (2019). Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Modeling of Liquid Phase Adsorption of Crystal Violet Dye onto Shrimp-Waste in Its Raw, Pyrolyzed Material and Activated Charcoals. Appl. Sci. 9(24) :5337. <https://doi.org/10.3390/app9245337>

**Rouahna, N., Salem, D. B., Bouchareb, I., Nouioua, A., Ouakouak, A., Fadel, A., ... & Boopathy, R.** (2023). Reduction of crystal violet dye from water by pomegranate peel–

derived efficient biochar : influencing factors and adsorption behaviour. Water, Air, & Soil Pollution, 234(5), 324. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06338-0>

### S

**Safa, M. A. T., & Koohestani, H.** (2024). Green synthesis of silver nanoparticles with green tea extract from silver recycling of radiographic films. Results in Engineering, 21, 101808. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.101808>

**Salem, D. B., Ouakouak, A., Touahra, F., Hamdi, N., Eltaweil, A. S., Syed, A., & Tran, H. N.** (2023) Easy separable, floatable, and recyclable magnetic-biochar/alginate bead as super-adsorbent for adsorbing copper ions in water media. Bioresource Technology, 383, 129225. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129225>

**Salih, A.M.** (2018) The purification of industrial wastewater to remove heavy metals and investigation into the use of zeolite as a remediation tool. University of Wolverhampton. <http://hdl.handle.net/2436/621859>

**Sane, P. K., Tambat, S., Sontakke, S., & Nemade, P.** (2018). Visible light removal of reactive dyes using CeO<sub>2</sub> synthesized by precipitation. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(4), 4476-4489. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.046>

**Sebati F.** (2023). ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX ALPO<sub>4</sub>-n, SAPO-n ET mepso-n ET LEUR APPLICATION DANS LA RECUPERATION DES IONS TOXIQUES PAR ADSORPTION. Thèse de Doctorat en Génie des Surfaces. Université de Houari Boumediene, Algérie.

**Sedira N.** (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister en Environnement et Traitement des Eaux. Université de Souk-Ahras, Algérie.

**Sellaoui, L., Soetaredjo, F. E., Ismadji, S., Lima, É. C., Dotto, G. L., Lamine, A. B., & Erto, A.** (2017). New insights into single-compound and binary adsorption of copper and lead ions on a treated sea mango shell : experimental and theoretical studies. Physical Chemistry Chemical Physics, 19(38), 25927-25937. <https://doi.org/10.1039/C7CP03770H>

**Selmani F.** (2021). Etude de L'adsorption des Effluents Industriels sur des Adsorbants Naturels. Thèse de Doctorat en Génie des procédés. Université de Médéa, Algérie.

- Singh V, Singh N, Rai SN, Kumar A, Singh AK, Singh MP, Sahoo A, Shekhar S, Vamanu E, Mishra V** (2023) Heavy Metal Contamination in the Aquatic Ecosystem : Toxicity and Its Remediation Using Eco-Friendly Approaches *Toxics* 11, 147 :1-15. <https://doi.org/10.3390/toxics11020147>
- Slimani, R., El Ouahabi, I., Elmchaouri, A., Cagnon, B., El Antri, S., Lazar, S.,** 2017. Adsorption of copper (II) and zinc (II) onto calcined animal bone meal. Part I : Kinetic and thermodynamic parameters. *Chem. Data Collect.* 9-10, 184–196. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2017.06.006>
- Smječanin, N., Bužo, D., Mašić, E., Nuhanović, M., Sulejmanović, J., Azhar, O., & Sher, F.** (2022). Algae based green biocomposites for uranium removal from wastewater : kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Materials Chemistry and Physics*, 283, 125998. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125998>
- Soudani A.** (2024). Etude de la rétention des métaux lourds par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des résidus agricoles. Thèse de Doctorat en Ingénierie et Gestion de L'Eau. Université de Biskra, Algérie.
- Soudani, A., Youcef, L., Bulgariu, L., Youcef, S., Toumi, K., & Soudani, N.** (2022). Characterizing and modeling of oak fruit shells biochar as an adsorbent for the removal of Cu, Cd, and Zn in single and in competitive systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 188, 972-987. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.009>
- Soufal F.** (2023). Etude et caractérisation de l'adsorption d'un colorant par un géomatériau. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés de l'Environnement. Université de Mascra, Algérie.

## T

- Tavana, M., Pahlavanzadeh, H., & Zarei, M. J.** (2020). The novel usage of dead biomass of green algae of *Schizomeris leibleinii* for biosorption of copper (II) from aqueous solutions : Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104272. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104272>
- Torres, F. G., & De-la-Torre, G. E.** (2022). Green algae as a sustainable source for energy generation and storage technologies. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 53, 102658. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102658>

**Toumi Kh.H.** (2020). Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d'olives algériens par adsorption de polluants organiques : Etude expérimentale et modélisation. Thèse de Doctorat en Génie Chimique. Université de Setif, Algérie.

**Tran HN, You S-J, Chao H-P,** (2016) Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods : A comparison study. J Environ Chem Eng 4 :2671–2682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>

**Turk Sekulic M, Boskovic N, Slavkovic A, Garunovic J, Kolakovic S, Pap S** (2019) Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal : Adsorption performance and mechanisms. Process Saf Environ Prot 125 :50–63. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>

### U

**Uddin, M. K., & Nasar, A.** (2020). Walnut shell powder as a low-cost adsorbent for methylene blue dye : isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology examinations. Scientific Reports, 10(1), 7983. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64745-3>

### V

Venkata Ramana DK, Min K, (2015) Activated carbon produced from pigeon peas hulls waste as a low-cost agro-waste adsorbent for Cu(II) and Cd(II) removal. Desalination Water Treat 57 :6967–6980. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1013509>

### W

**Wang S, Kwak J-H, Islam MS, Naeth MA, Gamal El-Din M, Chang SX** (2020) Biochar surface complexation and Ni(II), Cu(II), and Cd(II) adsorption in aqueous solutions depend on feedstock type. Sci Total Environ 712 :136538. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136538>

**Weber WJ, Morris JC** (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng 89 :31–60 <https://doi.org/10.1061/jsedai.0000430>

### X

**Xu, Y., Lan, J., Wang, B., Bo, C., Ou, J., & Gong, B.** (2023). Simple fabrication of carbon quantum dots and activated carbon from waste wolfberry stems for detection and adsorption of copper ion. *RSC advances*, 13(31), 21199-21210. <https://doi.org/10.1039/D3RA04026G>

### Y

**Youcef S, Guergazi S, Youcef L** (2022) Adsorption modeling of Cu and Zn in single and combined systems onto activated carbon of olive stone. *Modeling. Earth. Sys. Environ* 8 :3927–3940. <https://doi.org/10.1007/s40808-021-01335-w>

**Youcef S.** (2022). Etude de la rétention individuelle et binaire des métaux lourds (Cu et Zn) par adsorption sur charbon actif. Thèse de Doctorat en Hydraulique Urbaine. Université de Biskra, Algérie.

### Z

**Zaib, Q., & Kyung, D.** (2022). Optimized removal of hexavalent chromium from water using spent tea leaves treated with ascorbic acid. *Sci Rep* 12 : 8845. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-12787-0>

**Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F., & Guerrero, V. H.** (2021). Heavy metal water pollution : A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101504. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>

**Zand, A. D., and Abyaneh, M. R.,** 2020. Adsorption of Lead, manganese, and copper onto biochar in landfill leachate : implication of non-linear regression analysis. *Sustain. Environ. Res.*, 30(1). <https://doi.org/10.1186/s42834-020-00061-9>

**Zhang, N., Reguyal, F., Praneeth, S., & Sarmah, A. K.** (2023). A green approach of biochar-supported magnetic nanocomposites from white tea waste : Production, characterization and plausible synthesis mechanisms. *Science of the Total Environment*, 886, 163923. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163923>

- Zhao S, Ta N, Wang X** (2020) Absorption of Cu (II) and Zn (II) from Aqueous Solutions onto Biochars Derived from Apple Tree Branches. *Energies* 13 : 3498. <https://doi.org/10.3390/en13133498>
- Zheng, L., Gao, Y., Du, J., Zhang, W., Huang, Y., Zhao, Q., ... & Pan, X.** (2021). Single and binary adsorption behaviour and mechanisms of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  onto modified biochar in aqueous solutions. *Processes*, 9(10), 1829. <https://doi.org/10.3390/pr9101829>
- Zhou L, Zhou J, Zhou X, Guo J, Liu Y** (2018) Highly efficient removal of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) by carboxyl-modified multi-porous biochar. *Sep Sci Technol* 53 :2860–2869. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1489417>
- Zhu, J., Zhang, H., Chen, R., Liu, Q., Liu, J., Yu, J., ... & Wang, J.** (2019). An anti-algae adsorbent for uranium extraction : l-Arginine functionalized graphene hydrogel loaded with Ag nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 543, 192-200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.045>

# Production scientifique dans le cadre de la thèse

## 1. Publication Internationale :

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

• **Djezzar Z.**, Aidi A., Rehali H., Ziad S., & Othmane T. (2024). Characterization of activated carbon produced from the green algae *Spirogyra* used as a cost effective adsorbent for enhanced removal of copper(II) : application in industrial wastewater treatment. **RSC Advances**, <https://doi.org/10.1039/D3RA08678J>.

RSC Advances



PAPER

[View Article Online](#)  
[View Journal](#) | [View Issue](#)



Cite this: *RSC Adv.*, 2024, 14, 5276

### Characterization of activated carbon produced from the green algae *Spirogyra* used as a cost-effective adsorbent for enhanced removal of copper(II): application in industrial wastewater treatment

Zohra Djezzar, \*<sup>a</sup> Amel Aidi,<sup>ab</sup> Hanane Rehali,<sup>ab</sup> Sbarina Ziad<sup>c</sup> and Tarik Othmane<sup>d</sup>

In this study, we prepared porous carbon (SPAC) derived from the green algae *Spirogyra* (SP), which was activated using natural lemon through pyrolysis at 600 °C for 3 h, and investigated its adsorption ability and performance towards copper ions in an aqueous solution. The physicochemical characteristics of SPAC were evaluated using FTIR, BET, SEM/EDS, XRD and pH<sub>PZC</sub> analyses and the results were compared with those of the raw algae (SP). The results indicated the presence of rich surface functional groups and that SPAC possessed a highly porous structure that increased the specific surface area by about 1.8 times compared to the SP surface ( $S_{\text{BET}} = 71.087 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $V_{\text{Total}} = 12.019 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). XRD

## 2. Communications Nationale et Internationale :

- 1- **Z. Djeddar, A. Aidi, F. Ammar, Séminaire International sur Les Sciences de la Matière (physique et chimie)** en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism, **Oran le 17 et 18 Septembre 2021.**



- 2- **Aidi, Z. Djeddar, A. Slimani, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Materials Chemistry**, Université M'hamed Bougara Boumerdes, **16-20 Mai 2021.**



- 3- Z. Djeddar, A. Aidi, A. Slimani, **Study Days on Separation Phenomena, Marerials and Bio-Materials**, Université Mohamed Khider Biskra, 8-9 December 2021.



- 4- Z. Djeddar, A. Aidi, S. Ziad, **First National Virual Conference On Chemical Process and Environnemental Engineering NVCCPEE**, Université Mohamed Khider Biskra, 15-16 December 2021.



- 5- Z. Djeddar, A. Aidi, H. Rahali, R. Djeddar, **Study Days on Materials : Synthesis and energie applications**, Université Mohamed Khider Biskra, 9-10 Novembre 2022.



- 6- Z. Djeddar, A. Aidi, H. Rahali, L. Hecini, **First National Conference On Material, energy and Environment**, Université Mohamed Khider Biskra, 23-24 November 2022.



- 7- **Z. Djeddar, A. Aidi, H. Rahali, First International Seminar On Chemical Process and Environment, Université Mohamed Khider Biskra, 14-15 March 2023.**



- 8- **Z. Djeddar, A. Aidi, H. Rahali, Séminaire Eaux, Environnement et Pollution SEEP23, USTHB, 2 et 3 juillet 2023.**



- 9- Z. Djeddar, A. Aidi, H. Rahali, 2<sup>nd</sup> Study Days on Materials : Synthesis and energie applications, Université Mohamed Khider Biskra, 03 Décembre 2023.



- 10- Z. Djeddar, A. Aidi, H. Rahali, 2<sup>nd</sup> National Conference On Material, energy and Environment, Université Mohamed Khider Biskra, 13-14 Février 2024.

