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

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

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

Thèse présentée en vue de l'obtention

du diplôme de

Doctorat LMD en

Génie des Procédés

Option : Génie des procédés des matériaux

Intitulé :

Élimination des composés organiques de l'eau par des matériaux carbonés à faible coût : préparation d'adsorbants et modélisation des processus d'adsorption.

Présentée par :

Mohamed KHECHAI

Soutenue publiquement le: …../…../2026

Devant le jury composé de :

Pr. Djamel BARKAT	Professeur	Président	Université de Biskra
Pr. Amar FADEL	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Pr. Abdelkhader OUAKOUAK	Professeur	Co-Rapporteur	Université d'Eloued
Pr. Issam BOUDOUH	MCA	Examinateur	Université d'Eloued
Dr. Fatima GHEBGHOUB	MCA	Examinateur	Université de Biskra

Résumé

La contamination des ressources hydriques par les composés phénoliques, en particulier les nitrophénols, constitue un problème environnemental majeur en raison de leur toxicité élevée, de leur stabilité chimique et de leur persistance dans les milieux aquatiques. Parmi les méthodes de traitement disponibles, l'adsorption s'impose comme une technique efficace, économique et respectueuse de l'environnement, notamment lorsqu'elle utilise des matériaux dérivés de déchets agricoles.

Dans cette thèse, un biochar innovant, dénommé PF600, a été préparé à partir des fibres de palmier dattier par pyrolyse à 600 °C, puis caractérisé à l'aide de différentes techniques physico-chimiques afin d'évaluer ses propriétés structurales et sa capacité adsorptive. Les performances du PF600 ont été étudiées pour l'élimination des composés nitrophénoliques en milieu aqueux, en conditions discontinues et dynamiques.

Les résultats obtenus en mode discontinu ont montré que le processus d'adsorption est fortement influencé par les paramètres opératoires, notamment le pH, la concentration initiale et le temps de contact. Les modèles cinétiques et isothermes ont révélé que l'adsorption est dominée par des interactions physico-chimiques impliquant des interactions π–π, des liaisons hydrogène et des interactions électrostatiques. Le biochar PF600 a présenté une capacité d'adsorption élevée, confirmant son fort potentiel adsorptif.

Les études en colonne à lit fixe ont permis d'évaluer le comportement du PF600 en conditions dynamiques. Les courbes de percée ont démontré une efficacité élevée et un temps de saturation prolongé. Les modèles de Thomas et de Yoon–Nelson ont présenté une excellente concordance avec les données expérimentales, comme en témoignent des coefficients de corrélation élevés ainsi que des valeurs optimales pour les paramètres cinétiques et d'adsorption.

La comparaison avec les données de la littérature a confirmé la supériorité du PF600 par rapport à de nombreux biochars conventionnels, en raison de sa structure poreuse développée, de sa surface spécifique élevée et de la richesse de sa surface en groupes fonctionnels actifs.

Cette recherche prouve que le biochar PF600 est un adsorbant efficace, pérenne et économiquement viable pour l'assainissement des eaux polluées par les composés phénoliques , offrant une solution prometteuse pour les applications environnementales à grande échelle.

Mots-clés : Biochar, adsorption, nitrophénol, PF600, colonne à lit fixe, traitement des eaux, déchets agricoles.

الملخص

يُعد تلوث المياه بالمركبات الفينولية، وخاصة النيتروفينولات، من أهم المشاكل البيئية نظرًا لسميتها العالية وثباتها الكيميائي ومقاومتها للتحلل في الوسط المائي. وتُعتبر تقنية الامتزاز من أكثر الطرق فعالية واقتصادية وصديقة للبيئة لمعالجة هذه الملوثات، خاصة عند استخدام مواد ممتزة محضرة من النفايات الزراعية.

في هذه الأطروحة، تم تحضير الفحم الحيوي جديد يُعرف باسم PF600 انطلاقًا من ألياف نخيل التمر بواسطة عملية التحلل الحراري عند درجة حرارة 600 °م، وتم توصيفه باستخدام عدة تقنيات فيزيائية وكيميائية لتحديد خصائصه البنيوية وسعته الامتزازية. وقد تم تقييم كفاءة هذا الممتز لإزالة مركبات النيتروفينول من المحاليل المائية في النظامين المتقطع والمستمر.

أظهرت نتائج الامتزاز في النظام المتقطع أن العملية تتأثر بشكل كبير بعدة عوامل، مثل الرقم الهيدروجيني والتركيز الابتدائي وزمن التلامس. كما بينت النماذج الحركية ونماذج تساوي الحرارة أن عملية الامتزاز تعتمد على تفاعلات فيزيائية وكيميائية تشمل تفاعلات π–π والروابط الهيدروجينية والتفاعلات الكهروستاتيكية. وقد أظهر الفحم الحيوي PF600 سعة امتزازية عالية، مما يؤكد كفاءته الكبيرة في إزالة الملوثات.

أما في النظام المستمر باستخدام عمود ذو سرير ثابت، فقد أظهرت النتائج كفاءة عالية وزمن تشغيل طويل قبل التشبع. كما أظهرت نماذج Thomas و Yoon–Nelsonتوافقًا ممتازًا مع النتائج التجريبية، مما يؤكد دقة هذه النماذج في وصف عملية الامتزاز الديناميكي.

كما أظهرت المقارنة مع الدراسات الحديثة أن PF600 يتميز بأداء امتزازي متفوق مقارنة بالعديد من المواد الممتزة الأخرى، وذلك بفضل بنيته المسامية المتطورة ومساحته السطحية الكبيرة واحتوائه على مجموعات وظيفية نشطة.

تؤكد هذه الدراسة أن الفحم الحيوي PF600 يمثل مادة ممتزة فعالة ومستدامة ومنخفضة التكلفة لمعالجة المياه الملوثة بالمركبات الفينولية، مما يجعله خيارًا واعدًا للتطبيقات البيئية على نطاق واسع.

الكلمات المفتاحية :الفحم الحيوي، الامتزاز، النيتروفينول، PF600، العمود ذو السرير الثابت، معالجة المياه.

Abstract

Water contamination by phenolic compounds, particularly nitrophenols, represents a major environmental concern due to their high toxicity, chemical stability, and persistence in aquatic environments. Among the available treatment methods, adsorption has emerged as an efficient, cost-effective, and environmentally friendly technique, especially when using adsorbents derived from agricultural waste.

In this thesis, an innovative biochar, denoted PF600, was prepared from date palm fibers via pyrolysis at 600 °C and characterized using various physicochemical techniques to evaluate its structural properties and adsorption performance. The efficiency of PF600 was investigated for the removal of nitrophenol compounds from aqueous solutions under both batch and continuous flow conditions.

Batch adsorption results revealed that the adsorption process was strongly influenced by operational parameters such as pH, initial concentration, and contact time. Kinetic and isotherm modeling indicated that adsorption was governed by physicochemical interactions, including π–π interactions, hydrogen bonding, and electrostatic interactions. PF600 exhibited a high adsorption capacity, confirming its excellent adsorption potential.

Fixed-bed column studies demonstrated the high performance and stability of PF600 under dynamic conditions. Breakthrough curve analysis showed prolonged saturation time and high removal efficiency. The Thomas and Yoon–Nelson models showed excellent agreement with experimental data, as confirmed by high correlation coefficients and favorable kinetic and adsorption parameters.

Comparison with recent literature demonstrated that PF600 exhibits superior adsorption performance compared to many conventional biochars, due to its well-developed porous structure, high specific surface area, and abundance of active functional groups.

This study confirms that PF600 is a highly efficient, sustainable, and economically viable adsorbent for the removal of phenolic pollutants from water, offering strong potential for large-scale environmental applications.

Keywords: Biochar, adsorption, nitrophenol, PF600, fixed-bed column, water treatment, agricultural waste.

Remerciements

الشكر لله عز وجل أولا وآخرا الذي أنار وفتح لي أبواب العلم وأمدني بالصبر والإرادة لإتمام هذه الأطروحة، فله الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه.

Au terme de ce long parcours doctoral, parsemé de défis et d'apprentissages, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail de recherche.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de thèse, le **Pr. Amar FADEL**, pour sa direction experte, ses conseils précieux et son accompagnement constant. Sa rigueur scientifique et sa confiance m'ont permis de mener à bien ce projet dans les meilleures conditions. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au **Pr. Abdelkader OUAKOUAK**, pour son aide précieuse, son dévouement et son souci constant de la rigueur et de la qualité. Ses conseils avisés et ses efforts considérables ont été déterminants pour donner à ce travail un caractère distinctif. Je lui adresse mes plus sincères remerciements et l'expression de ma haute considération.

Je suis particulièrement honoré de soumettre mon travail à l'examen d'un jury d'exception. J'exprime ma vive reconnaissance aux :

- **Pr. Djamel BARKAT** (Université de Biskra),
- **Dr. Issam BOUDOUH** (Université d'El Oued),
- **Dr. Fatima GHEBGHOUB** (Université de Biskra),

qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer cette thèse. Je les remercie pour le temps précieux qu'ils ont consacré à la lecture de ce manuscrit et pour l'intérêt qu'ils portent à mes recherches.

Mes remerciements vont également au **Pr. Mohamed Seif Allah KECHEBAR**, Directeur du Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les Régions Arides (CRSTRA), pour son soutien institutionnel et son professionnalisme exemplaire tout au long de mon cursus.

Un immense merci à **Mme. Lynda HECINI** dont la présence bienveillante et les conseils avisés ont été un pilier essentiel dans les moments de doute ; sa patience et son écoute ont grandement contribué à maintenir ma motivation intacte.

Sur le plan personnel, je tiens à remercier chaleureusement mes amis et collègues pour leur soutien indéfectible : un merci tout particulier à **Amir DJELLOULI** pour son amitié sincère et ses encouragements constants, ainsi qu'à **Tarek OTHMANE** pour son aide précieuse et sa générosité intellectuelle."

À l'ensemble de mes collègues et amis qui ont partagé ce voyage avec moi, merci pour votre solidarité et la bonne humeur que vous avez su insuffler à chaque étape de ce parcours.

Enfin, les mots ne sauraient exprimer toute ma gratitude envers ma **famille.** Je vous dédie ce travail en hommage à votre amour inconditionnel, vos sacrifices et votre soutien sans faille. Votre fierté à mon égard a été mon plus grand moteur ; sans votre patience et votre compréhension, rien de tout cela n'aurait été possible.

À toutes et à tous, merci d'avoir cru en moi. Puisse ce travail apporter une modeste pierre à l'édifice de la connaissance scientifique.

Dédicace

C'est avec une émotion profonde que je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, *Aucun mot, aucune dédicace ne saurait exprimer mon amour et ma gratitude pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation. Vous avez été mon premier guide et ma source d'inspiration constante. Que ce travail soit le témoignage de ma reconnaissance éternelle.*

À ma famille, *merci pour votre soutien indéfectible, votre patience et vos encouragements, qui m'ont permis de tenir bon dans les moments de doute. Vous êtes mon havre de paix.*

À ma chère épouse, mon pilier dans la vie, à qui je dois tant, après mes parents.

À mes enfants, Ribel, Raslan et Jouayria, mon espoir dans la vie.

À mes amis et compagnons de route, *À ceux qui ont partagé mes doutes, mes joies et mes longues heures de travail. Votre présence à mes côtés a rendu ce voyage plus beau et plus humain.*

À tous ceux qui croient en la science, *Et qui œuvrent, dans l'ombre ou dans la lumière, pour un monde plus pur et une connaissance partagée.*

À mon pays, l'Algérie.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux et des figures

Table des matières

Introduction générale 1
Chapitre I : Synthèse bibliographique 4
I.1 La pollution de l'eau : Causes, impacts et enjeux 4
I.1.1 Introduction 4
I.1.2.Les sources de la pollution d'eau 4
I.1.2.1. Pollution d'origine naturelle 4
I.1.2.2. Pollution d'origine agricole 4
I.1.2.3. Pollution d'origine industrielle 5
I.1.2.4. Pollution d'origine urbaine 5
I.1.3.Pollution de l'eau : Types de polluants et leurs sources 5
I.1.3.1.Polluants physiques 6
I.1.3.2.Polluants biologiques 6
I.1.3.3. Polluants chimiques 6
I.2.Généralités sur le phénol 7
I.2.1 .Historique : 7
I.2.2.Définition :L'architecture moléculaire d'un composé unique 8
I.2.3.Propriétés chimiques: un comportement exceptionnel 8
I.2.4. Méthodes de production: l'excellence industrielle 10
I.2.5. Applications industrielles : un composé polyvalent 11
I.2.6. Toxicité et impact environnemental: une vigilance nécessaire 11
I.2.7. Cadre réglementaire: des limites strictes 11
I.2.8. Les nitrophénols: des dérivés complexes 12
I.2.8.1 Définition et structure 12
I.2.8.2 Origine et utilisation industrielle 12
I.2.8.3 Contamination environnementale 12
I.2.8.4 Toxicité des Nitrophénols 13
I.2.9. Techniques de traitement des eaux: 15
I.2.9.1 Traitements physico-chimiques 16
I.2.9.2 Traitements thermiques 16
I.2.9.3 Traitements biologiques 16

I.3.Processus d’adsorption 16
I.3.1.Introduction 16
I.3.2.Définition 17
I.3.3.Principe de l’adsorption 18
I.3.4.Les types d‘adsorption 19
I.3.4.1.Adsorption physique 19
I.3.4.2.Adsorption chimique 20
I.3.5.Mécanisme d'adsorption 21
I.3.5.1.Nature des forces de liaison adsorbat-adsorbant 24
I.3.5.2.Importance des liaisons adsorbat-adsorbant : 25
I.3.6.L'adsorption : facteurs d'influence 26
I.3.6.1. Caractéristiques de l'adsorbant : 26
I.3.6.2. Caractéristiques de l'adsorbat : 27
I.3.6.3. Conditions opératoires : 27
I.3.7.Isotherme 28
I.3.7.1.Capacité d’adsorption 28
I.3.7.2.Equilibres d’adsorption 29
A .Classification de Brunauer 30
B..Classification de Giles 31
I.3.7.3.Adsorption en procédé batch 33
I.3.7.3.1.Principaux modèles d’isothermes d’adsorption 33
A.Modèle de Langmuir 33
B.Modèle de Freundlich 35
C. Modèle de BET (Brunauer-Emmett-Teller) : 36
D.Modèle de Temkin 36
E. Modèle de Dubinin-Radushkevich : 37
F. Modèle de Liu 37
G.Modèle de Redlich-Peterson 38
I.3.8.Cinétiques d’adsorption 38
I.3.8.1.Modèle pseudo-premier ordre 40
I.3.8.2.Modèle pseudo-second ordre 40
I.3.8.3.Modèle d'Elovich 41
I.3.8.4.Modèle de diffusion intraparticulaire 42
I.3.9.Thermodynamique du processus d'adsorption 43
I.3.10.Etude d’adsorption du nitrophenol en mode continu 44
A.Adsorption sur lit fixe 45
B.Modélisation de l'adsorption continue 48

I.4.Charbon actif 49
a. Méthodes de production du charbon actif 49
b. Caractéristiques physicochimiques 49
Chapitre II : Matériels et Méthodes 51
II.1.Introduction 51
II.2.Préparation du PF600 51
II.3.Techniques de caractérisation des échantillons 51
II.3.1.Méthode BET 51
II.3.2.Diffraction des rayons X (DRX) 52
II.3.3.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) 53
II.3.4.Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) 54
II.3.5.pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) : 54
II.4.1.Expériences d'adsorption 55
II.4.1.1.Cinétique d'adsorption 56
II.4.1.2.Etudes thermodynamiques 56
II.4.2.Expérience d'adsorption sur colonne 57
II.4.2.1.Adsorption continue dans une colonne à lit fixe 57
II.4.2.2. Modélisation de l'adsorption continue 58
Chapitre III : Résultats et discussion 59
III.1.Introduction 59
III.2.Caractérisation du PF-600 59
III.2.1.Détermination de la surface spécifique: méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) 59
III.2.2.La microscopie électronique à balayage (MEB) 61
III.2.3.La spectroscopie infrarouge FTIR 62
III.2.4.Point de charge nulle (pH_{PZC}) et effet du pH 63
III.3.Etude de l'élimination du **2**-nitrophenol par adsorption en discontinu 65
III.3.1.Impact de l'étude cinétique et du temps de contact 65
III.3.2.Comportement des isothermes d'adsorption 68
III.3.3.Comportement thermodynamique de l'adsorption 71
III.4.Etude de l'élimination du **2**-nitrophénol par adsorption en continu 72
III.4.1.Effet de la hauteur du lit sur l'adsorption du 2-NP 72
III.4.2.Effet du débit du lit sur l'adsorption du 2-NP 74
III.4.3.Effet de la concentration initiale du 2-NP sur l'adsorption 76
III.4.4. Modélisation des courbes de percée 77
a. Modèle de Thomas 77
b. Modèle de Yoon et Nelson 78

III.5.Conclusion 82
Chapitre IV : Etude de l'élimination du **4**-nitrophenol par adsorption 83
IV.1.Introduction 83
IV.2.Caractérisation du PF-600 83
IV.2.1.La spectroscopie infrarouge FTIR 83
IV.2.2.Point de charge nulle (pH_{PZC}) et effet du pH 85
IV.2.3.L'adsorbat (**4**-nitrophénol) 87
IV.3.Etude de l'élimination du 4-nitrophenol par adsorption en discontinu 87
IV.3.1.Impact de l'étude cinétique et du temps de contact 87
IV.3.2.Etude de l'isotherme d'adsorption 91
IV.3.3Etude Thermodynamique 95
IV.4.Etude de l'élimination du **4**-nitrophenol par adsorption en continu 97
IV.4.1.Effet de la hauteur du lit sur l'adsorption du 4-NP 97
IV.4.2.Effet du débit du lit sur l'adsorption du 4-NP 99
IV.4.3.Effet de la concentration initiale du 4-NP sur l'adsorption 100
IV.4.4.Modélisation des courbes de percée 102
IV.5. Comparaison avec la littérature 107
IV.6.Conclusion 108
Conclusion générale 111
Références 113

Liste des acronymes et abréviations

Symbole	Signification
HCl	acide chlorhydrique
PF-600	Biochar de fibres de palmier dattier
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
DRX	Diffraction des rayons X.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.
BET	Brunauer-Emmett-Teller .
pH_{PZC}	pH au point de charge nulle de l'adsorbant.
PFO	Modèle du Pseudo-premier –ordre (Pseudo-first-order model).
PSO	Modèle du Pseudo-Second-Ordre (Pseudo-second-order).
qt	Capacité d'adsorption obtenue au temps t de l'expérience (mg/g)
C_0	Concentration initial du soluté dans la solution (mg/l)
Ce	Concentration du soluté dans la solution traitée à l'équilibre (mg/l)
qe	Capacité d'adsorption obtenue au temps d'équilibre de l'expérience (mg/g)

Liste des tableaux et figures

TableauI.1:Propriétés physicochimiques du phénol(INERIS ,2005),(Z. rappoport.2003)..... 9

Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques de l'ortho-nitrophénol (Syracuse.1992)..... 14

Tableau I.3 : Propriétés physicochimiques du 4-Nitrophénol (Gaffour, H. 2011)..... 15

Tableau I.4: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Kanouri 2013) 21

Tableau I.5 : Effet du paramètre d'équilibre R_L sur le type d'adsorption. 35

Tableau III.1 : Paramètres cinétiques calculés par ajustement non linéaire des modèles aux données expérimentales..... 67

Tableau III.2 : Paramètres isothermes d'adsorption du 2-nitrophénol sur le charbon PF-600 . 70

Tableau III.3 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du 2-nitrophénol sur le charbon-PF600 71

Tableau III.4 : Valeurs des courbes de percée d'élimination du 2-NP à différentes profondeurs de lit. 74

Tableau III.5 : Paramètres des courbes de percée à différents débits 75

Tableau III.6 : Variables pour les courbes de percée à différentes concentrations initiales 77

Tableau III.7 : Yoon-Nelson et Thomas ont défini les variables et les constantes du modèle dans diverses situations de fonctionnement..... 80

Tableau III.8 Comparaison de la capacité maximale d'absorption du 2-NP obtenue dans cette étude avec les résultats antérieurs. 82

Tableau IV.1 : Modèles cinétiques corrélés aux données calculées à partir des données expérimentale 90

Tableau IV.2: Paramètres isothermes d'adsorption du 4-nitrophénol sur le charbon PF-600 .. 94

Tableau IV.3 :Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du 4-nitrophénol sur le charbon-FP600 97

Tableau IV.4 : Valeurs des courbes de percée d'élimination du 4-NP à différentes profondeurs de lit. 99

Tableau IV.5 : Paramètres des courbes de percée à différents débits. 100

Tableau IV. 6 : Variables pour les courbes de percée à différentes concentrations initiales . 102

Tableau IV.7 : Yoon-Nelson et Thomas ont défini les variables et les constantes du modèle dans diverses situations de fonctionnement..... 105

Tableau IV. 8 : Comparaison des performances du PF600 avec des adsorbants carbonés pour l'élimination du 4-nitrophénol 107

Figure I.1 : Structure moléculaire du phénol..... 8

Figure I.2 : Stabilité thermodynamique et résonance de l'ion phénolate 9
Figure I.3 : Oxydation du cumène..... 10
Figure I.4 : Décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle 10
FigureI.5 : Fondamentaux de l'adsorption (Worch, 2012)..... 18
Figure I.6 : Mécanismes de sorption des contaminants sur le biochar. Wang, X et al. 2020)... 23
Figure I.7: Facteurs influençant adsorption (Tizaoui, K.2019)..... 26
Figure I.8 : Classification des courbes d'adsorption isotherme (Sun et Meunier, 2003)..... 30
Figure I.9 : Selon les quatre types principaux d'isothermes, Giles et al. (1974). 31
Figure I.10 : Courbe de rupture, relation entre les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne en fonction du temps..... 46
Figure III. 1: Isotherme d'adsorption/désorption d'azote gazeux du charbon-PF à 77 K. 61
Figure III.2: Images SEM du PF600 préparé. 62
Figure III.3 : Spectres FTIR du PF600 avant et après adsorption du 2-NP 63
Figure III.4 :Impact du pH sur la quantité de 2-NP adsorbée par le charbon FP, Condition ... 64
Figure III.5 : Investigation cinétique : effet du temps de contact et ajustement non linéaire des modèles de pseudo-premier ordre (PFO), pseudo-second ordre (PSO) et d'Elovich. 66
Figure III.6 Isotherme d'adsorption du 2-NP sur le charbon PF-600 et ajustement des modèles théoriques 69
Figure III.7 :Effet de la hauteur du lit dans un système à lit fixe sur l'adsorption du 2-NP sur PF600. 73
Figure III.8 :Effet du débit sur l'adsorption du 2-NP sur le PF600 dans un système de lit. Conditions : (C0 = 40 mg/L, m = 500 mg, Q = 2, 4 et 6 mL/min, T = 24 ± 1 °C, pH = 6,4). . 75
Figure III.9 : effet de la concentration initiale du 2-NP sur l'adsorption en lit fixe 76
Figure III.10 : Modèles de Thomas et de Yoon et Nelson non linéaire pour l'adsorption dynamique du 2-Nitrophenol sur PF600. 81
Figure IV. 1 : Spectres FTIR du PF600 avant et après adsorption du 4-NP. 85
Figure IV.2 :Effet du pH sur la quantité de 4-NP adsorbée par le charbon FP, Condition :.... 86
m/v = 1 g/L, C_0= 40 mg/L, T= 20 °C, t = 4 h..... 86
Figure IV.3 : Structure moléculaire de 4-nitrophénol 87
Figure IV.4 :effet du temps de contact et ajustement non linéaire des modèles cinétiques PFO, PSO et Elovich 88
Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption du 4-NP sur le charbon PF-600 et ajustement des modèles théoriques 93
Figure IV. 6 : Effet de la hauteur du lit dans un système à lit fixe sur l'adsorption du 4-NP sur PF600. 98
Figure IV.7 : Effet du débit sur l'adsorption du 4-NP sur le PF600 dans un système de lit. . 100
Figure IV.8 : effet de la concentration initiale du 4-NP sur l'adsorption en lit fixe 102

Figure IV.9 : Modèles de Thomas et de Yoon et Nelson non linéaire pour l'adsorption dynamique du 4-Nitrophenol sur PF60 106

Introduction générale

La pollution des ressources hydriques par les composés organiques aromatiques constitue aujourd'hui un défi environnemental majeur à l'échelle mondiale. Parmi ces contaminants, les phénols et leurs dérivés, notamment les nitrophénols tels que le 2-nitrophénol (2-NP) et le 4-nitrophénol (4-NP), occupent une place préoccupante en raison de leur forte toxicité, de leur stabilité chimique et de leur résistance à la biodégradation. Ces composés sont largement utilisés dans diverses industries, notamment la fabrication de pesticides, de colorants, de produits pharmaceutiques, de résines et d'explosifs, ce qui entraîne leur rejet fréquent dans les effluents industriels et leur accumulation dans les environnements aquatiques. Du fait de leur structure aromatique stable et l'existence de groupes fonctionnels nitro, ces polluants présentent une forte persistance dans l'environnement et peuvent exercer des effets toxiques, mutagènes et cancérigènes sur les organismes vivants, ce qui impose la mise en œuvre de stratégies efficaces pour leur élimination des eaux contaminées.

Face à cette problématique, plusieurs techniques physico-chimiques et biologiques ont été développées pour le traitement des eaux contaminées, telles que l'oxydation avancée, la coagulation-floculation, la filtration membranaire et la biodégradation. Toutefois, ces méthodes présentent souvent des limitations liées à leur coût élevé, à leur faible efficacité pour les faibles concentrations, ou à la production de sous-produits secondaires indésirables. Dans ce contexte, l'adsorption s'impose comme l'une des méthodes les plus prometteuses et les plus efficaces pour l'élimination des composés organiques toxiques, en raison de sa simplicité, de son efficacité élevée et de sa flexibilité opérationnelle. Cette technique repose sur l'utilisation de matériaux adsorbants possédant une surface spécifique élevée, une porosité développée et des groupes fonctionnels actifs capables d'interagir avec les molécules polluantes. Tan, et all 2016).

Parmi les matériaux adsorbants étudiés, les biochars dérivés de biomasses agricoles ont suscité un intérêt croissant en raison de leur faible coût, de leur disponibilité abondante et de leurs propriétés physico-chimiques remarquables. Le charbon est un matériau carboné obtenu par pyrolyse de biomasses en atmosphère contrôlée, présentant une structure poreuse développée et une grande diversité de groupes fonctionnels de surface favorisant les interactions physico-chimiques avec les polluants organiques. De nombreuses études récentes ont démontré l'efficacité des biochars dans l'élimination des nitrophénols, mettant en évidence l'importance des caractéristiques texturales et chimiques du matériau, telles que la surface spécifique, la

répartition des pores et la composition des groupes fonctionnels de surface, pour améliorer les performances d'adsorption. (Lee et al., 2024 ; Liu et al., 2025 ; Rangappa et al., 2025) .

Dans cette perspective, l'utilisation de biochars issus de déchets agricoles locaux représente une approche durable « Au-delà de ses performances épuratoires, cette approche se distingue par sa viabilité technico-économique, s'inscrivant ainsi comme une alternative durable pour le traitement des effluents aqueux contaminés. L'optimisation des coûts opératoires, alliée à l'utilisation de précurseurs à faible valeur marchande, renforce le potentiel de transfert industriel de ce procédé dans un contexte d'économie circulaire (Wang et al., 2024 ; Zhang et al., 2026). ». En particulier, les fibres de palmier dattier constituent une ressource abondante dans les régions arides et semi-arides, notamment en Algérie, et leur valorisation sous forme de biochar permet de transformer un déchet agricole en un matériau à haute valeur ajoutée pour des applications environnementales.

Le biochar PF600, obtenu par pyrolyse des fibres de palmier dattier à 600 °C, présente des propriétés structurales et chimiques favorables à l'adsorption, telles qu'une porosité développée et la présence de groupes fonctionnels actifs capables d'interagir efficacement avec les molécules aromatiques polluantes .

L'objectif principal de cette thèse est d'évaluer le potentiel du biochar PF600 pour l'élimination des nitrophénols en milieu aqueux, en étudiant de manière approfondie les mécanismes d'adsorption en conditions discontinues et continues. Cette étude vise notamment à caractériser les propriétés physico-chimiques du biochar, à analyser les paramètres influençant le processus d'adsorption tels que le pH, la concentration initiale, le temps de contact et la température, ainsi qu'à modéliser le comportement cinétique, isotherme et dynamique du système. Une attention particulière est accordée à l'étude de l'adsorption en colonne à lit fixe, qui représente une étape essentielle pour le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle.

Afin de répondre aux objectifs fixés, cette thèse est structurée en quatre chapitres complémentaires.

Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique. Il présente la problématique de la pollution des eaux, les principaux polluants organiques, les composés phénoliques et nitrophénoliques, ainsi que les différentes techniques de traitement des eaux. Une attention

particulière est accordée au phénomène d'adsorption, aux matériaux carbonés et aux principaux modèles cinétiques, isothermes et thermodynamiques utilisés pour son interprétation.

Le deuxième chapitre présente les matériaux et les méthodes expérimentales. Il décrit la préparation du biochar PF600 à partir de fibres de palmier dattier, sa caractérisation physicochimique et les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour étudier l'adsorption en systèmes discontinu et continu. Les différentes méthodes de modélisation des équilibres, de la cinétique et des courbes de percée y sont également détaillées.

Le troisième chapitre porte sur l'élimination du 2-nitrophénol (2-NP) par le PF600. L'étude examine son comportement adsorptif en mode batch à travers les effets des principaux paramètres opératoires, les cinétiques, les isothermes et la thermodynamique. Elle est ensuite étendue au fonctionnement en colonne à lit fixe afin d'évaluer l'influence de la hauteur du lit, du débit et de la concentration initiale, ainsi que l'applicabilité des modèles de Thomas et de Yoon–Nelson.

Le quatrième chapitre est consacré à l'élimination du 4-nitrophénol (4-NP) par le même adsorbant. Il combine l'étude en système discontinu et l'étude dynamique en colonne à lit fixe afin de caractériser les performances, les mécanismes d'adsorption et l'influence des conditions opératoires. Une comparaison des comportements du 2-NP et du 4-NP permet enfin de mettre en évidence l'influence des propriétés moléculaires des adsorbats sur leur interaction avec le PF600.

En définitive, cette recherche s'inscrit dans une démarche visant à développer des matériaux adsorbants à la fois efficaces, durables et économiquement accessibles pour le traitement des eaux contaminées. La synthèse des principaux résultats permettra de mettre en évidence les performances et les limites du biochar PF600, tout en contribuant à une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption des composés phénoliques sur les biochars. Les perspectives envisagées concernent notamment l'optimisation et la régénération du matériau ainsi que son éventuelle transposition vers des applications de traitement des eaux à plus grande échelle, notamment pour la dépollution des effluents industriels.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 La pollution de l'eau : Causes, impacts et enjeux

I.1.1 Introduction

L'eau constitue une ressource vitale indispensable à tout équilibre biologique et au développement des activités humaines. Cependant, sa qualité est aujourd'hui sérieusement compromise par une pollution d'origine aussi bien anthropique que naturelle, se traduisant par des altérations physicochimiques profondes des milieux aquatiques (Lin et al., 2022 ; Syeed et al., 2023). Les conséquences de cette dégradation sont multidimensionnelles : elles affectent la santé publique, la biodiversité aquatique et terrestre, ainsi que la disponibilité des ressources en eau potable (Zhang et al., 2024 ; Ubuoh et al., 2023). Face à l'ampleur de ces impacts, une compréhension approfondie des sources et des mécanismes de pollution s'avère indispensable pour orienter des politiques de gestion durable et des stratégies de remédiation efficaces (Ejiohuo et al., 2024).

I.1.2.Les sources de la pollution d'eau

La pollution des ressources en eau résulte de multiples origines, naturelles ou anthropiques, et constitue un enjeu majeur pour la qualité des milieux aquatiques.

I.1.2.1. Pollution d'origine naturelle

Certains phénomènes naturels contribuent à la dégradation de l'eau. Le contact avec des gisements minéraux peut entraîner des concentrations élevées en métaux lourds et en arsenic par érosion ou dissolution. Les éruptions volcaniques et les déversements sous-marins d'hydrocarbures sont également des sources naturelles de pollution (Arsenic and other geogenic contaminants, 2024; Zhang et al., 2024). Ces mécanismes soulignent la complexité des processus de pollution et l'importance de considérer les sources naturelles dans l'évaluation de la qualité de l'eau.

I.1.2.2. Pollution d'origine agricole

Les activités agricoles constituent une source majeure de pollution des eaux, essentiellement due à l'épandage intensif d'engrais et de pesticides sur de grandes surfaces cultivées, ainsi qu'aux effluents d'élevages à forte densité animale. Ces apports se traduisent par un enrichissement des eaux de surface et souterraines en composés azotés, favorisant parallèlement une contamination

d'ordre bactériologique. L'utilisation à grande échelle de nitrates et de phosphates aggrave par ailleurs la dégradation qualitative des eaux souterraines (Zhang et al., 2022 ; Akpor et al., 2023 ; Lama, 2022 ; Zhang et al., 2024).

I.1.2.3. Pollution d'origine industrielle

Les rejets industriels sont très divers, selon les procédés et secteurs. Les industries agro-alimentaires produisent des effluents riches en matières organiques et graisses, les industries pétrolières libèrent des hydrocarbures, la métallurgie et le traitement de surface génèrent des métaux lourds, et les industries chimiques et tanneries rejettent acides, bases et composés chimiques variés. D'autres sources incluent les eaux chaudes des centrales thermiques et les matières radioactives (Briffa et al., 2020; Rehman et al., 2024; Zhang et al., 2022; Singh et al., 2023). Ces effluents complexes nécessitent des stratégies adaptées de prévention et de traitement pour limiter leur impact sur l'eau.

I.1.2.4. Pollution d'origine urbaine

Les eaux usées urbaines constituent un mélange complexe d'effluents issus à la fois des zones résidentielles et des établissements recevant du public (infrastructures hospitalières, scolaires et commerciales). La charge polluante de ces effluents se subdivise classiquement en deux composantes distinctes : les eaux grises, résultant des usages domestiques et riches en agents tensioactifs (produits de nettoyage) et en matières grasses (lipides) ; et les eaux vannes (ou eaux noires), caractérisées par une forte teneur en matière organique biodégradable, en nutriments (azote et phosphore) ainsi qu'en une charge microbiologique complexe incluant des agents pathogènes). Avec une consommation moyenne de 150 L/jour par habitant, le volume quotidien produit atteint près de 40 millions de m³ pour la communauté européenne (Rodriguez et al., 2022; Li et al., 2023; UNEP, 2023; World Bank, 2022; Zhang et al., 2024). Ces effluents, non traités ou insuffisamment traités, peuvent provoquer eutrophisation, propagation de pathogènes et altération des écosystèmes aquatiques.

I.1.3.Pollution de l'eau : Types de polluants et leurs sources

La détérioration progressive de la qualité des ressources hydriques constitue, à l'échelle planétaire, une préoccupation environnementale majeure dont les ramifications s'étendent de la sphère sanitaire humaine aux équilibres écosystémiques aquatiques, en passant par la sauvegarde de la diversité biologique. Cette altération systémique trouve son expression dans

la présence ubiquitaire d'agents polluants, dont la taxonomie scientifique distingue trois catégories cardinales – chimique, biologique et physique – chacune caractérisée par des signatures moléculaires, des mécanismes d'action et des trajectoires d'émission qui lui sont propres.

I.1.3.1.Polluants physiques

Les polluants physiques altèrent les propriétés physiques de l'eau (couleur, turbidité, température, sédiments) et peuvent avoir des effets négatifs sur les écosystèmes et la santé humaine (Oludoun et al., 2024).

- **Plastiques** : déchets plastiques persistants libérant des substances toxiques et menaçant la vie aquatique (X. Liu et al., 2024).
- **Microplastiques** : particules <5 mm provenant de la dégradation des plastiques ou produits cosmétiques, ingérées par la faune aquatique (Xie et al., 2023).
- **Déchets solides** : ordures ménagères ou industrielles pouvant bloquer les cours d'eau et favoriser la prolifération d'organismes nuisibles (Moghimi et al., 2024).

I.1.3.2.Polluants biologiques

Les polluants biologiques sont des micro-organismes ou organismes vivants pouvant contaminer l'eau et nuire à la santé humaine, animale et environnementale (X. Liu et al., 2024).

- **Bactéries** : Escherichia coli, Salmonella, Shigella, issues des eaux usées domestiques et des déjections animales, indiquant souvent une pollution fécale (Cabral, 2010).
- **Virus** : responsables d'hépatites ou de gastro-entérites, transmis par l'eau non traitée (Kenmoe et al., 2024).
- **Parasites** : Giardia lamblia, Cryptosporidium, résistants aux traitements conventionnels et persistants dans l'eau douce (Robertson et al., 2024).

I.1.3.3. Polluants chimiques

Les polluants chimiques incluent des substances synthétiques ou naturelles présentes dans les eaux, susceptibles de provoquer des effets toxiques sur la santé humaine et l'environnement (Sridhar et al., 2025a; Agasti et al., 2022). Ils se trouvent dans les systèmes agricoles, industriels et urbains et peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire.

- **Pesticides** : Leur utilisation extensive en agriculture moderne favorise leur transfert vers les nappes phréatiques par infiltration et leur dissémination dans les réseaux hydrographiques par ruissellement, constituant ainsi une double menace pour la diversité biologique des écosystèmes aquatiques et la santé publique. (Blair et al., 2015; Akinnawo, 2025). Les herbicides (ex. glyphosate) et les insecticides (ex. chlorpyrifos) sont les plus fréquents.
- **Métaux lourds** : plomb, mercure, cadmium, provenant de l'industrie, de l'extraction minière ou des pesticides, sont persistants et bioaccumulables, perturbant les chaînes alimentaires (Adnan et al., 2024; Barfod et al., 2021; Bouloubassi et al., 2006).
- **Produits pharmaceutiques** : résidus de médicaments provenant des hôpitaux et des eaux usées urbaines, comme la carbamazépine et le triclosan, difficiles à éliminer par les traitements classiques, posant des risques écotoxicologiques (Crane et al., 2012; Ledezma-Espinoza et al., 2023; D et al., 2024).

I.2.Généralités sur le phénol

I.2.1 .Historique :

L'émergence historique du phénol s'inscrit au XVII^e siècle avec les travaux de Johann Rudolf Glauber (1650), qui réussit l'isolement de ce composé aromatique sous forme brute par traitement thermique du goudron de houille. La description organoleptique et thérapeutique qu'il en fit – substance oléagineuse rouge intense aux vertus asséchantes et vulnéraires sur les ulcérations humides – constitue la première caractérisation documentée de ce métabolite aromatique.témoigne de l'émerveillement scientifique de l'époque face aux propriétés curatives de ce nouveau composé. Près de deux siècles plus tard, en 1834, son compatriote Friedrich Ferdinand Runge franchit une étape décisive en réussissant le premier isolement du phénol, qu'il baptisa « acide carbolique ». Cette dénomination marqua une nouvelle ère dans la compréhension de ce composé chimique. En 1841, Auguste Laurent, chimiste français de renom, accomplit l'exploit de préparer le phénol pur pour la première fois, l'appelant « acide phénolique ». Deux années plus tard, en 1843, son confrère Charles Frédéric Gerhardt créa le terme « phénol », qui supplanta progressivement l'ancienne appellation d'« acide phénique ». Cette nomenclature moderne s'avère parfaitement conforme aux standards officiels actuels de la chimie organique. (A.balaska.2015)

I.2.2.Définition :L'architecture moléculaire d'un composé unique

Le phénol se présente comme un composé organique aromatique d'une élégante simplicité structurelle, constitué d'un noyau benzénique sur lequel est greffé un groupement hydroxyle (-OH). Malgré la présence de cette fonction hydroxyle caractéristique des alcools, le phénol se distingue par des propriétés chimiques remarquablement différentes qui le placent dans une catégorie à part. Sa structure moléculaire révèle une liaison directe entre le groupement hydroxyle et un atome de carbone du cycle benzénique, conférant au composé ses propriétés uniques. Cette architecture particulière explique pourquoi le phénol, naturellement présent dans de nombreux végétaux, occupe une position si importante en chimie organique. (A.balaska.2015)

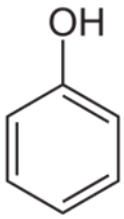


Figure I.1 : Structure moléculaire du phénol

I.2.3.Propriétés chimiques: un comportement exceptionnel

a) Propriétés de réactivité chimique

La molécule de phénol exhibe une sensibilité prononcée aux oxydants énergétiques de type peroxyde, engendrant des transformations réactionnelles intenses et spécifiques. Soumise à des conditions pyrolytiques extrêmes (≈ 800 °C) en présence de zinc métallique comme agent réducteur, elle subit une réduction aboutissant à l'élimination du groupement hydroxyle et à la régénération du noyau benzénique. Lorsqu'elle est portée à très haute température, la structure phénolique pure se fragmente intégralement selon un processus de craquage thermique, libérant du monoxyde de carbone, du carbone élémentaire et du dihydrogène. Son pouvoir corrosif se révèle particulièrement marqué à l'état liquide chauffé, où elle provoque une attaque chimique sévère de divers métaux (plomb, zinc, aluminium) et de polymères organiques tels que le polyéthylène (M.Ehtash, 2011).

b) Propriétés acido-basiques : la stabilisation par résonance

Les phénols présentent une acidité nettement supérieure à celle des alcools, phénomène fascinant qui s'explique par la stabilisation remarquable de l'ion phénolate grâce au phénomène

de résonance. L'arrachement du proton porté par la fonction hydroxyle induit une redistribution de la densité électronique par effet mésomère sur le noyau benzénique. Ce phénomène de conjugaison permet la délocalisation de la charge négative sur quatre positions carbonées du cycle, conférant ainsi une stabilité thermodynamique significative à l'ion phénolate formé. Cette délocalisation contraste fortement avec le comportement des alcools, où la charge négative, trop concentrée, tendrait à récupérer immédiatement le proton libéré, rendant l'ion beaucoup moins stable. (M.Ehtash, 2011).

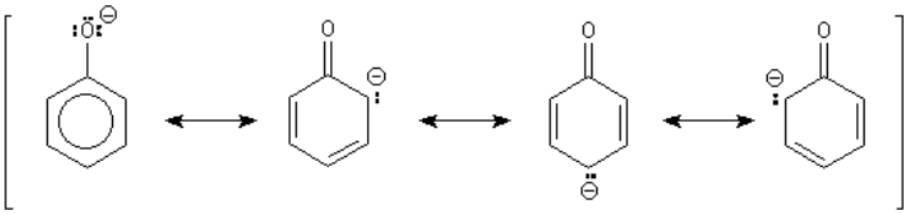


Figure I.2 : Stabilité thermodynamique et résonance de l'ion phénolate

TableauI.1: Propriétés physicochimiques du phénol(INERIS ,2005),(Z. rappoport.2003)

Nom IUPAC	phénol
Apparence	poudre cristalline blanche
Propriétés chimiques	
Formule brute	C_6H_6O
Masse molaire	94,11 g.mol^{-1}
pKa	9.94
Propriétés physiques	
Température de fusion	43 °C
Température d'ébullition	181.8 °C
Densité	1,495 à14 °C
Seuil olfactif	0,05 mg.L^{-1}
solubilité	Eau distillée : 85.7 g/L à 25°C Soluble dans : l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et l'éther.
Température d'auto-inflammation	715 °C

I.2.4. Méthodes de production: l'excellence industrielle

Le phénol peut certes être obtenu naturellement à partir de goudrons ou d'eaux résiduaires issues d'unités de craquage ; toutefois, sa production repose aujourd'hui principalement sur des procédés de synthèse afin de répondre aux exigences industrielles actuelles. La méthode la plus répandue, développée par Hock et Lang en 1944 et exploitée à l'échelle industrielle depuis les années 1950, repose sur l'oxydation du cumène (isopropylbenzène) par l'oxygène de l'air. Cette réaction est conduite dans des conditions contrôlées, généralement à une température comprise entre 90 et 130 °C, sous une pression de 5 à 10 bars, en phase liquide et à un pH voisin de 9,5. Elle conduit à la formation de l'hydroperoxyde de cumyle, qui constitue l'intermédiaire clé du mécanisme réactionnel (M. Ehtash, 2011).

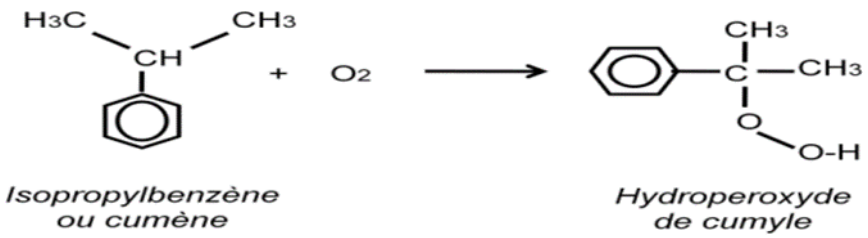


Figure I.3 : Oxydation du cumène

L'étape suivante consiste en la décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle à basse température, catalysée par un acide, produisant simultanément le phénol et l'acétone. Cette méthode remarquablement efficace assure plus de 85% de la production mondiale de phénol.

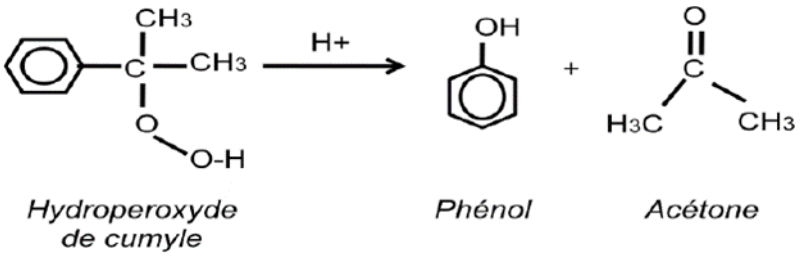


Figure I.4 : Décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle

I.2.5. Applications industrielles : un composé polyvalent

Le phénol s'impose comme un intermédiaire chimique fondamental dans la synthèse de nombreux composés industriels stratégiques. Sa transformation en bisphénol A ouvre la voie à la production d'oxyde de polyphénylène, essentiel pour les résines époxy et les polycarbonates. Les résines phénoliques, obtenues à partir du phénol, constituent la base de matériaux composites aux performances exceptionnelles. Le spectre d'applications du phénol s'étend remarquablement : fabrication pharmaceutique, synthèse de produits chimiques spécialisés, industrie du caoutchouc, production d'engrais, fabrication de coke, formulation de décapants pour peintures, parfumerie, désinfectants, bactéricides, fongicides et raffinage d'huiles. Cette polyvalence explique la présence généralisée des phénols dans l'environnement, principalement via les effluents de nombreux processus industriels. (M.ehtash.2011),(A.edwin vasu.2008)

I.2.6. Toxicité et impact environnemental: une vigilance nécessaire

Le phénol présente un profil toxicologique préoccupant, se caractérisant par une substance irritante et fortement corrosive. Sa capacité remarquable Infecter l'organisme en franchissant la barrière de la peau et des muqueuses en fait un composé particulièrement dangereux. Les systèmes cardiovasculaires et nerveux constituent des cibles privilégiées de cette substance.
L'Union européenne a classé le phénol comme mutagène de catégorie III, témoignant de ses effets potentiellement délétères sur le matériel génétique. (A.balaska.2015). (M.ehtash.2011)
Les études écotoxicologiques révèlent que le phénol et ses dérivés exercent une toxicité marquée sur la vie aquatique, provoquant des perturbations écosystémiques significatives. Sa présence dans l'environnement génère de multiples effets indésirables, notamment la modification des écosystèmes aquatiques et l'endommagement de ressources naturelles précieuses. (A. balaska.2015).(L.annad.2010)
Cette forte toxicité aquatique impose un traitement rigoureux des solutions aqueuses de phénol avant tout rejet dans le milieu naturel.

I.2.7. Cadre réglementaire: des limites strictes

Les instances internationales de régulation environnementale ont instauré des normes drastiques concernant les teneurs en phénol. L'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (US EPA) impose ainsi une limite de détection maximale de 0,001 $mg \cdot L^{-1}$. Pour les déversements d'effluents phénoliques dans les hydrosystèmes, le seuil réglementaire général s'établit à 0,05 $mg \cdot L^{-1}$. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) recommande quant à elle

une concentration ne dépassant pas 0,001 mg·L⁻¹ dans les ressources hydriques destinées à la consommation, reflétant la sévérité des risques sanitaires associés (Ehtash, 2011).

Le cadre normatif algérien, défini par le Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 relatif aux valeurs limites des rejets liquides industriels, fixe le plafond de concentration en composés phénoliques à 0,5 mg·L⁻¹ pour les effluents industriels (Journal officiel n° 26, 2006).

I.2.8. Les nitrophénols: des dérivés complexes

I.2.8.1 Définition et structure

Le 2-nitrophénol constitue un dérivé sophistiqué du phénol, combinant un noyau benzénique portant simultanément un groupement hydroxyle (-OH) et un groupement nitro (NO_2). Ce solide jaune clair, doté d'une odeur aromatique caractéristique, présente une solubilité très faible dans l'eau. .(F.bouaouina .2010) .(L.kachou.2011)

I.2.8.2 Origine et utilisation industrielle

L'omniprésence des nitrophénols dans les matrices environnementales trouve son origine dans leur utilisation plurisectorielle intensive à l'échelle industrielle et agricole. Ces composés aromatiques nitrosés sont déployés comme agents phytopharmaceutiques (herbicides, fongicides), dans les procédés de tannage du cuir, comme biocides (insecticides), explosifs nitroaromatiques, et surtout comme synthons clés dans l'élaboration de colorants et de plastifiants. Leurs applications dans le domaine de la défense élargissent considérablement leur champ de dissémination potentielle.(F.Bouaouina, 2010)

La voie de synthèse industrielle conventionnelle repose sur la substitution électrophile aromatique du phénol par nitration directe en présence d'acide nitrique dilué comme agent nitrant. Cette réaction conduit à un mélange d'isomères de position – le 2-nitrophénol (ortho) et le 4-nitrophénol (para) – dont la distribution dépend des conditions opératoires (température, concentration, temps de réaction). La purification de ces régioisomères s'effectue par distillation par entraînement à la vapeur, technique séparative exploitant les différences de pression de vapeur et de polarité entre les formes ortho et para. (F.Bouaouina, 2010)

I.2.8.3 Contamination environnementale

Les nitrophénols pénètrent dans les compartiments environnementaux (atmosphère, sols, ressources hydriques) par deux voies principales : une contamination directe résultant des rejets d'effluents issus des secteurs pétrochimique et pharmaceutique, et une contamination indirecte par formation de ces composés lors de la dégradation de molécules précurseurs. Le 4-nitrophénol se forme principalement par transformation des crésols et des aminophénols (Kachou, 2011).

I.2.8.4 Toxicité des Nitrophénols

Les autorités sanitaires internationales – l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (US EPA) et l'Organisation mondiale de la santé (OMS) – catégorisent le 2-nitrophénol comme un polluant organique hautement préoccupant, présentant simultanément une rémanence environnementale prolongée, un potentiel d'accumulation biologique et une nocivité marquée. La sévérité de l'action toxique varie en fonction du nombre de groupements nitro substitués sur le cycle benzénique ainsi que de leur position sur le noyau aromatique.

Les voies de contamination humaine incluent l'inhalation, l'ingestion et le contact dermique, induisant des réactions irritatives au niveau oculaire, cutané et des voies respiratoires. Lorsque la teneur dépasse le seuil réglementaire de 0,1 µg/L, ces composés nitroaromatiques déclenchent une symptomatologie systémique caractérisée par une hyperthermie, des vomissements et une gêne respiratoire.

Par voie aérienne, l'absorption génère un effet dépresseur sur le système nerveux central, initialement marqué par des algies céphaliques et des étourdissements susceptibles de progresser vers un état comateux. Une exposition chronique compromet particulièrement l'intégrité des tissus hépatiques et de la fonction rénale. Les travailleurs chroniquement exposés développent un tableau neuropsychiatrique complexe associant : déficits mnésiques, troubles de l'attention, syndrome dépressif majeur, désorientation, migraines récurrentes, dysarthrie, onirisme pathologique, accompagnés de dysrégulations du rythme circadien (hypersomnolence diurne et troubles du sommeil nocturne).

Les intoxications massives peuvent aboutir à une issue létale par décompensation respiratoire aiguë ou défaillance cardiaque brutale. Néanmoins, l'évaluation de l'OMS publiée en 1983 conclut que le corpus de données expérimentales et épidémiologiques alors disponible demeure insuffisant pour démontrer de façon irréfutable le potentiel cancérigène du 2-nitrophénol (Bouaouina, 2010 ; Syracuse, 1992).

Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques de l'ortho-nitrophénol (Syracuse.1992)

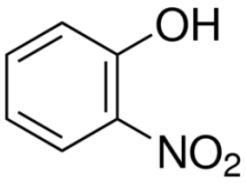
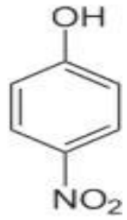
Structure chimique	
Nom IUPAC	2-Nitrophénol
Apparence	poudre cristalline de couleur jaune
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_6H_5NO_3$
Masse molaire	139.11 $g \cdot mol^{-1}$
pKa	7.21 – 7.23
Propriétés physiques	
Température de fusion	44-45 °C
Température d'ébullition	216 °C
Densité	1.495 à14 °C
Seuil olfactif	0.0012 mg/m^3dans l'air
solubilité	Eau distillée : 1400 mg/L à 25°C Eau de mer : 1160 mg/L à 20°C Soluble dans les solvants organiques : benzène, CS_2, éthanol et acétone.
Température d'auto-inflammation	541 °C

Tableau I.3 : Propriétés physicochimiques du 4-Nitrophénol (Gaffour, H. 2011)

Structure chimique	
Nom IUPAC	4-Nitrophénol
Apparence	poudre cristalline de couleur jaune pale
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_6H_5NO_3$
Masse molaire	139.11 $g{\cdot}mol^{-1}$
pKa	7.08
Propriétés physiques	
Température de fusion	111-116 °C
Température d'ébullition	279 °C
Densité	1.270 à 20 °C
Seuil olfactif	0.0012 mg/m³dans l'air
solubilité	Eau distillée : 1240 mg/L à 25 °C. Soluble dans les solvants organiques : benzène, CS_2, éthanol et acétone.
Température d'auto-inflammation	541 °C

I.2.9. Techniques de traitement des eaux:

Le traitement des eaux usées contenant du phénol est un domaine de recherche important face au développement industriel et social. Le phénol se retrouve dans les effluents de diverses industries telles que les pétrochimiques et les pharmaceutiques. C'est une substance toxique, causant des problèmes de santé chez l'homme, comme des nausées, une mauvaise vision et des troubles urinaires, et est également dangereuse pour les poissons. Les méthodes de traitement incluent l'adsorption, l'échange d'ions, l'extraction par solvant et l'utilisation de charbon actif dans des systèmes tels que des lits fixes ou fluidisés.

I.2.9.1 Traitements physico-chimiques

Les filières physico-chimiques reposent sur la mise en œuvre combinée de procédés physiques, tels que la décantation, la flottation et la filtration membranaire, ainsi que sur l'utilisation de réactifs chimiques adaptés, notamment des coagulants (comme le chlorure ferrique ou le sulfate d'aluminium) et des floculants. Les technologies membranaires modernes, incluant la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration, ont considérablement amélioré les performances des systèmes de potabilisation. Par ailleurs, d'autres approches complémentaires sont largement utilisées, telles que les procédés d'oxydation, les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption, qui jouent un rôle essentiel dans l'élimination des contaminants (C. Ayral, 2009).

I.2.9.2 Traitements thermiques

Ces techniques utilisent des températures élevées pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. L'incinération continue d'être le mode de traitement thermique industriel le plus courant, bien qu'elle génère des coûts énergétiques considérables, justifiant sa limitation aux effluents fortement concentrés. Ces technologies nécessitent souvent des dispositifs sophistiqués de traitement des fumées. (L.kachou, 2011).

I.2.9.3 Traitements biologiques

Les procédés biologiques constituent l'épine dorsale de l'épuration secondaire des eaux usées urbaines et industrielles. Ils excellent dans l'élimination des composés carbonés solubles (sucres, graisses, protéines) pour lesquels les solutions physico-chimiques s'avèrent souvent inefficaces, coûteuses ou complexes. Ces composés organiques menacent l'environnement aquatique en consommant l'oxygène dissous indispensable à la survie des organismes aquatiques. Les traitements biologiques visent l'élimination de cette pollution organique soluble grâce aux micro-organismes, principalement bactériens, transformant les contaminants en produits inoffensifs. (M.ehtash.2011)

I.3.Processus d'adsorption

I.3.1.Introduction

Lors de leur dégradation, certains contaminants génèrent des composés cancérigènes et nocifs pour l'eau.. Par conséquent, leur élimination ne dépend pas uniquement de la biodégradation. Dans le domaine du traitement des eaux polluées, les recherches actuelles se concentrent principalement sur deux tendances : un procédé à très faible coût et des eaux usées de qualité standard internationale (Kurniawan, T. A et al., 2006).

Dans le panorama contemporain des technologies de séparation, l'adsorption s'est affirmée comme une méthode de choix, notamment pour les applications critiques de production d'eau potable où l'excellence des performances épuratoires constitue un impératif sanitaire. Le principe physicochimique sous-jacent repose sur la capacité de matrices solides à établir des interactions préférentielles avec des espèces dissoutes ou volatiles, conduisant à leur accumulation interfaciale. La diversité des adsorbants exploitables – depuis les matériaux naturels comme les phyllosilicates jusqu'aux carbones activés de synthèse – offre une versatilité remarquable pour répondre aux exigences spécifiques de chaque application.

Cette section propose une exploration systématique de la phénoménologie de l'adsorption, articulée autour de trois dimensions complémentaires : l'élucidation des mécanismes régissant le transfert et la fixation des solutés, l'analyse paramétrique des facteurs modulant les performances d'adsorption, et une synthèse des développements en modélisation thermodynamique et cinétique des interactions solide-soluté, constituant les fondements théoriques indispensables à l'optimisation rationnelle des procédés.

I.3.2.Définition

L'adsorption est un phénomène interfacial d'accumulation d'espèces chimiques (solutés) à la surface d'un adsorbant solide, qu'il soit en contact avec une phase liquide ou gazeuse. Ce processus d'adhérence repose sur l'établissement d'interactions intermoléculaires, dont la nature dicte la distinction entre deux régimes principaux : la physisorption et la chimisorption (Ibañez, 2002 ; Wang et al., 2024).

La physisorption, régie par des forces de Van der Waals (interactions à faible énergie), est réversible, tandis que la chimisorption implique la formation de liaisons chimiques fortes (covalentes ou ioniques), conférant un caractère irréversible au processus. Quel que soit le régime, le transfert de matière se poursuit jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre thermodynamique, où la concentration du soluté en phase fluide demeure constante (Talidi, 2006 ; Zhang et al., 2025). Le processus de transfert de phase est largement utilisé dans la pratique pour éliminer des substances de phases fluides (gaz ou liquides).

Les polluants (des molécules ou des ions) des eaux à purifier se fixent à la surface de l'adsorbant employé selon divers processus (Boualla et Benziane, 2011).

Selon Worch (2012), les surfaces solides sont caractérisées par des sites actifs avec des énergies différentes, qui sont en mesure d'interagir avec des solutés dans la phase aqueuse adjacente.

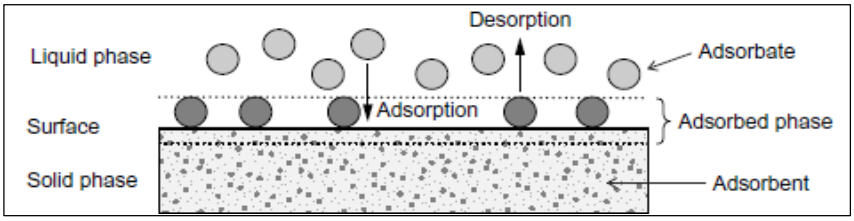
I.3.3.Principe de l'adsorption

La découverte du phénomène d'adsorption remonte à 1711, grâce aux travaux de Fantana et Scheele (S. T. Gregg et al., 1777). Ce processus fascinant se caractérise par l'adhésion de molécules à l'état gazeux, désignées sous le terme d'adsorbats, sur la surface d'un corps solide, appelé adsorbant. Cette adhésion est le résultat de forces attractives agissant entre ces deux entités. Il s'agit d'un mécanisme exothermique, c'est-à-dire qu'il s'accompagne d'un dégagement de chaleur. On distingue dans ce phénomène deux catégories d'interactions principales : les premières s'établissent entre l'adsorbant et l'adsorbat, tandis que les secondes se produisent entre les molécules adsorbées elles-mêmes.

En 1881, Kayser (H. Kayser,1881). introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externes et internes) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume. En 1909, McBain propose d'utiliser le terme "sorption" pour englober les deux phénomènes (J. W. McBain, 1909) mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité. Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la fois la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe.

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique. (R. M. Barrer.1966). (A. V. Kiselev.1965).

L'adsorption est un procédé de traitement qui permet d'éliminer de nombreux composés nocifs de notre environnement. Il est principalement utilisé pour le traitement de l'eau et de l'air. Dans ce procédé, des molécules de la phase fluide, liquide au gazeuse, appelées adsorbats, se fixent à la surface du solide, appelé adsorbant (Alaerts, L et al ., 2008 ; Keskin, S et al., 2010 ; Liu, Y et al., 2007). Ce procédé repose sur la capacité de certains matériaux à fixer, de manière plus ou moins réversible, diverses espèces à leur surface, telles que des gaz, des ions métalliques ou des molécules organiques. Ainsi, il se traduit par un transfert de matière depuis la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface du solide. (Mechati, F et al., 2015).



FigureI.5 : Fondamentaux de l'adsorption (Worch, 2012).

Toute modification des propriétés physicochimiques du solvant, telles que la concentration, la température ou le pH, est susceptible de provoquer le relargage des espèces fixées à la surface vers la phase liquide. Ce phénomène inverse de l'adsorption est désigné sous le terme de désorption (Worch, 2012).

De manière générale, l'étude de l'adsorption repose sur trois catégories de données expérimentales (Gherbi, 2008) :

- ✓ Les quantités adsorbées à l'équilibre, traduites par les isothermes d'adsorption, qui rendent compte de la répartition du soluté entre la phase solide et la phase liquide à l'état stationnaire.
- ✓ La cinétique d'adsorption, qui permet de déterminer les vitesses de fixation des molécules sur le matériau adsorbant.
- ✓ Les propriétés des molécules adsorbées, liées à leur structure chimique et à leur aptitude à se redissoudre en solution, caractérisant ainsi leur potentiel de désorption.

I.3.4.Les types d'adsorption

L'adsorption se définit comme un phénomène interfacial conduisant à l'accumulation préférentielle d'entités moléculaires ou atomiques à la surface d'une phase solide, résultant de l'établissement d'interactions spécifiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La typologie de ce processus se décline en deux modes distincts, différenciés par la nature des forces intervenant :

I.3.4.1.Adsorption physique

La physisorption, également appelée adsorption physique, se caractérise par des interactions de faible intensité, avec une énergie de liaison inférieure à 10 kcal/mol. La plupart de ces liaisons, électrostatiques, sont du type Van der Waals (El Azzouzi M ,1999, Mechrafi E ,2002). La caractéristique principale de cette forme d'adsorption réside dans deux aspects : d'une part, la durée de rétention des molécules sur la surface est relativement courte, et d'autre part, le matériau adsorbant peut accumuler plusieurs couches successives de molécules (El Azzouzi M ,1999).

Lorsqu'il s'agit d'adsorption physique, les molécules d'adsorbat sont principalement fixées sur la surface de l'adsorbant grâce aux forces de Van der Waals et aux forces liées aux interactions électrostatiques de polarisation, pour les adsorbants présentant une structure ionique. (Karge et Weitkamp, 2008).

I.3.4.2.Adsorption chimique

Selon (Sun et Meunier 2003), l'adsorption chimique est un processus qui se produit lors d'une réaction chimique où des liaisons chimiques se forment entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. En bordure de microcristaux de graphite, des composés ionisables et des groupements fonctionnels forment des liaisons chimiques de haute énergie (20 -400 kcal/mole) (Cardot, 2010).

Selon (Boulkrah 2008), Ce type d'adsorption est très important dans les réactions catalytiques hétérogènes et ne peut pas être reversé. Lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, la chimisorption est terminée.

Les mécanismes d'adsorption mettent en jeu des redistributions ou des transferts de densité électronique à l'interface solide-fluide, phénomènes intimement apparentés aux processus régissant l'établissement de liaisons chimiques (Karge et Weitkamp, 2008). La typologie de ces interactions permet de discriminer deux catégories fondamentales, se différenciant par le mode de partage électronique :

- Adsorption par liaison ionique (hétéropolaire) : Ce régime implique un transfert électronique complet du centre donneur vers le centre accepteur, générant une accumulation de charges à la surface du matériau carboné. Selon le sens du transfert, il se forme soit une couche d'ions positifs (sites donneurs), soit une couche d'ions négatifs (sites accepteurs), conférant à la surface un caractère électrostatique prononcé.
- Adsorption par liaison covalente (homopolaire) : Dans cette configuration, les électrons sont mutuellement partagés entre l'adsorbat et les atomes de surface, formant une liaison covalente localisée caractérisée par un recouvrement orbital significatif.

Ces interactions chimiques, énergétiquement fortes, se traduisent par des temps de résidence élevés et une quasi-irréversibilité du processus à température ambiante. Un aspect essentiel de la chimisorption réside dans sa limitation à la monocouche : seules les molécules en contact direct avec la surface établissent des liaisons chimiques. Les éventuelles couches supramoléculaires, lorsque la concentration le permet, résultent d'une physisorption secondaire impliquant des forces intermoléculaires de Van der Waals, mécanisme réversible et de plus faible énergie (Bouziane, 2007).

Tableau I.4: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Kanouri 2013)

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appreciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

I.3.5.Mécanisme d'adsorption

La Figure I.6 illustre les mécanismes de sorption des contaminants sur le biochar. Les scientifiques ont proposé différents mécanismes par lesquels le biochar élimine les colorants, qui comprennent le remplissage des pores, les interactions donneur-accepteur d'électrons (EDA), les interactions électrostatiques, les attractions hydrophobes et les liaisons hydrogène. Tous ces mécanismes contribuent collectivement à l'adsorption des polluants par le biochar. Il est important de noter que l'importance de ces mécanismes peut varier en fonction de divers facteurs, tels que le type de colorants, les conditions d'adsorption et les propriétés du biochar. L'influence combinée de ces mécanismes joue un rôle important dans la détermination de l'efficacité globale du biochar et du biochar modifié en tant qu'adsorbants pour l'élimination des colorants des eaux usées. (Joshi, M et al. 2023).

Le principal mécanisme d'adsorption dans le biochar est le remplissage des pores, attribué à sa structure poreuse. Ce mécanisme implique que les contaminants organiques résident à la surface du biochar, en particulier dans les mésopores (2 - 50 nm) et les micropores (< 2 nm), en utilisant le confinement physique ou l'action capillaire. L'efficacité du mécanisme de remplissage des pores est influencée par des facteurs tels que les propriétés et le type de biochar, ainsi que la polarité du contaminant organique. (Joshi, M et al. 2023, Ambaye, T. G et al. 2021).

Les interactions électron donneur-acceptor (EDA) π–π, ou simplement les interactions π–π, caractérisées par la formation de liaisons non covalentes par délocalisation aromatique des π, sont reconnues comme un mécanisme significatif pour la sorption. La densité électronique du biochar peut être influencée par la température de pyrolyse, entraînant soit un déficit, soit un enrichissement en π-électrons. Le biochar produit à basse température (300 °C) présente de

fortes caractéristiques d'accepteur de π en raison de la présence d'une quantité significative de groupes fonctionnels carboxyles. D'autre part, le biochar produit à haute température (600 °C) agit comme un donneur de π en raison de sa forte teneur en carbone graphitique et de sa quantité réduite de groupes fonctionnels carboxyles. (Zheng, H et al. 2013). À mesure que le nombre de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface du biochar augmente, sa capacité à adsorber les polluants organiques augmente également. Cela peut être attribué à la présence d'interactions π-π donneur-accepteur d'électrons. Les groupes contenant de l'oxygène, comme les acides carboxyliques, les nitro et les groupes cétoniques à la surface du biochar, agissent comme des accepteurs d'électrons et forment des interactions π-π avec les molécules aromatiques. Ces interactions améliorent l'adsorption des composés aromatiques. (Dai, Y et al. 2019).

Lorsque les charges de surface du biochar et du colorant sont opposées, une attraction électrostatique se produit. Comprendre la classification des colorants aide à sélectionner l'adsorbant approprié, car les adsorbants chargés positivement sont efficaces pour éliminer les colorants chargés négativement grâce aux interactions électrostatiques. La dépendance au pH observée dans l'adsorption des colorants ioniques à charges de polarité unique, tels que MO, MB et CV, est principalement dictée par le rôle dominant des forces électrostatiques. (Wei, F et al. 2022).

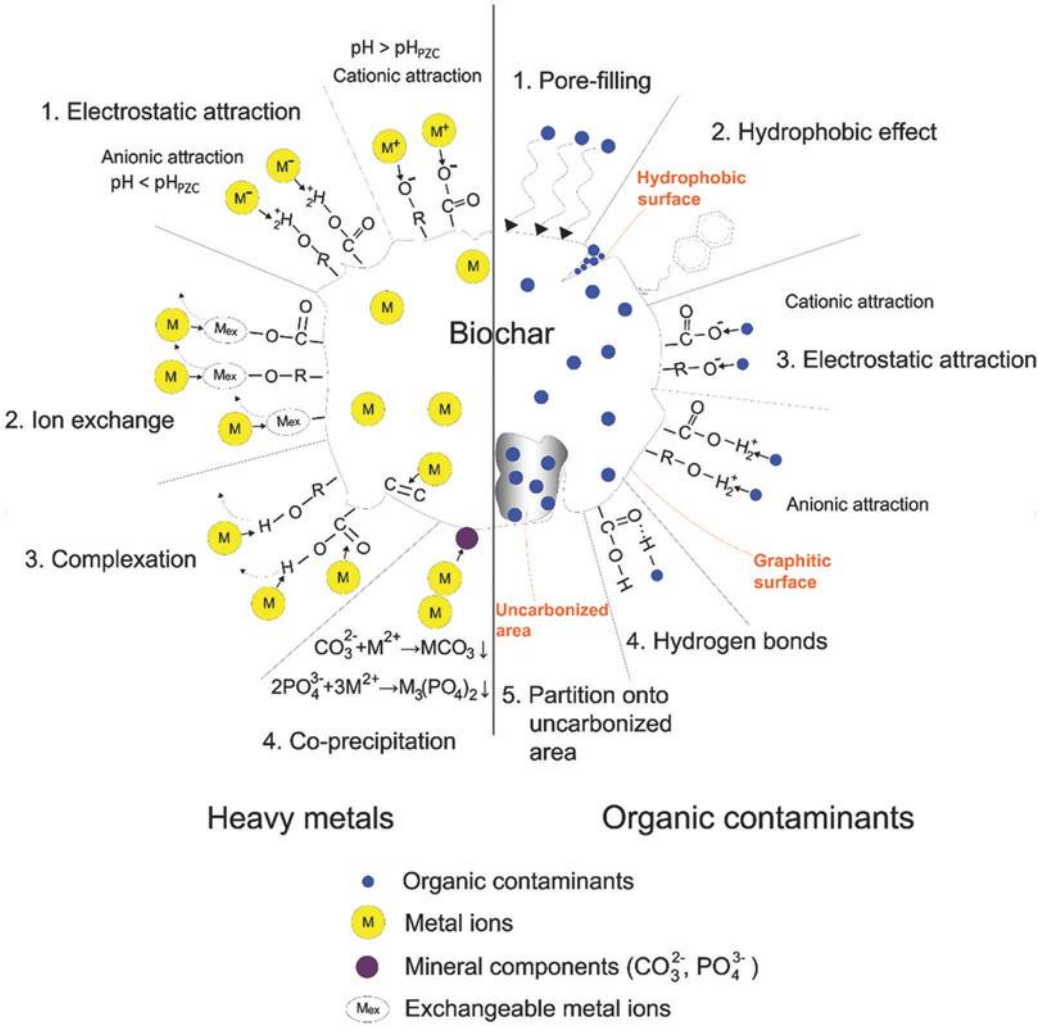


Figure I.6 : Mécanismes de sorption des contaminants sur le biochar. Wang, X et al. 2020).

Les polluants hydrophobes peuvent interagir avec les régions hydrophobes présentes à la surface du biochar par le biais d'interactions hydrophobes. Ce mécanisme repose sur l'attraction entre les régions non polaires du polluant et les domaines hydrophobes de la surface du biochar. (Joshi, M et al. 2023). La nature hydrophobe du biochar est principalement attribuée à ses faibles niveaux de groupes fonctionnels polaires, qui contribuent à ses caractéristiques hydrophobes globales. (Li, Y et al. 2014).

L'effet de liaison hydrogène dans l'adsorption fait référence à la liaison hydrogène intermoléculaire qui se produit entre un atome d'hydrogène lié de manière covalente à un atome hautement électronégatif, c'est-à-dire N, O ou F, et un autre atome hautement électronégatif dans une molécule différente. Cette interaction représente une force qui contribue au processus d'adsorption. (Nie, J et al. 2021). Par exemple, des liaisons hydrogène ont été établies entre Les groupes opérationnels qui incluent de l'oxygène dans l'adsorbant. et les groupes hydroxyles de

la molécule d'Eriochrome Black T. (Gu, L et al. 2021). Le biochar créé à des températures plus basses possède plus de groupes fonctionnels et adsorbe facilement les composés organiques polaires par liaison hydrogène. (Praveen, S et al. 2022).

I.3.5.1.Nature des forces de liaison adsorbat-adsorbant

De nombreux types d'interactions régissent l'adsorption d'une substance. En fonction de la nature des composants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, il est possible d'observer diverses formes de liaisons, telles que :

a. Interactions de Van der Waals:

- **Forces de dispersion de London (forces de Debye et de Keesom incluses):** Ce sont les interactions les plus faibles et les plus universelles. Elles résultent de fluctuations temporaires de la distribution électronique dans les atomes et les molécules, créant des dipôles instantanés qui s'attirent mutuellement. Elles sont présentes dans tous les systèmes, même entre des molécules non polaires. Ces forces augmentent avec la taille et la polarisabilité des molécules.
- **Interactions dipôle-dipôle (forces de Keesom):** Elles se produisent entre des molécules polaires possédant des dipôles permanents. L'extrémité positive d'une molécule est attirée par l'extrémité négative d'une autre. L'intensité de ces interactions dépend de l'amplitude des moments dipolaires.
- **Interactions dipôle induit-dipôle (forces de Debye):** Elles résultent de l'induction d'un dipôle dans une molécule non polaire par un dipôle permanent d'une molécule polaire voisine.

Caractéristiques générales des interactions de Van der Waals:

- Faibles énergies de liaison (généralement inférieures à 10 kJ/mol).
- Non spécifiques : elles agissent sur toutes les molécules.
- Décroissance rapide avec la distance (proportionnelle à $1/r^6$).
- Responsables de la physisorption (adsorption physique).

b. Liaisons hydrogène :

- Ce sont des interactions intermoléculaires plus fortes que les forces de Van der Waals, mais plus faibles que les liaisons covalentes. Elles se produisent entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (comme l'oxygène, l'azote ou le fluor) et un autre atome électronégatif portant un doublet non liant.
- Elles jouent un rôle crucial dans l'adsorption de molécules polaires comme l'eau sur des surfaces polaires.

Caractéristiques générales des liaisons hydrogène:

- Énergies de liaison intermédiaires (typiquement entre 10 et 40 kJ/mol).
- Plus directionnelles que les forces de Van der Waals.
- Importantes dans les systèmes biologiques et les interactions impliquant l'eau.

c. Liaisons ioniques :

- Elles résultent de l'attraction électrostatique entre des ions de charges opposées. Elles sont beaucoup plus fortes que les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène.
- Elles peuvent intervenir dans l'adsorption lorsque l'adsorbant et l'adsorbat portent des charges ioniques. Par exemple, l'adsorption d'ions métalliques sur des surfaces chargées. (Gourdon, 1997).

Caractéristiques générales des liaisons ioniques:

- Fortes énergies de liaison (typiquement entre 100 et 400 kJ/mol).
- Non directionnelles.
- Responsables d'une adsorption forte.

d. Liaisons covalentes :

- Ce sont les liaisons les plus fortes, résultant du partage d'électrons entre les atomes.
- Dans le contexte de l'adsorption, elles peuvent se former lors de la chimisorption (adsorption chimique), où une véritable liaison chimique se crée entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce processus est souvent irréversible. (Gourdon, 1997).

Caractéristiques générales des liaisons covalentes :

- Très fortes énergies de liaison (typiquement supérieures à 400 kJ/mol).
- Directionnelles.
- Responsables d'une adsorption très forte et spécifique.

e. Interactions hydrophobes : Ce sont des forces physiques qui se produisent parce que certains polluants sont des substances organiques, non chargées, peu polarisées et difficiles à dissoudre dans l'eau. L'adsorption par liaison hydrophobe est un moyen par lequel les molécules organiques se distribuent entre l'eau et une surface solide (Calvet, 1989).

I.3.5.2.Importance des liaisons adsorbat-adsorbant :

La nature des liaisons adsorbat-adsorbant influence considérablement les propriétés de l'adsorption, telles que :

La capacité d'adsorption : la quantité d'adsorbat qui peut être retenue par l'adsorbant.

La sélectivité : La préférence de l'adsorbant pour certains adsorbats par rapport à d'autres.

La cinétique d'adsorption : la vitesse à laquelle l'adsorption se produit.

La stabilité de l'adsorption : La force avec laquelle l'adsorbat est retenu sur l'adsorbant.

Il est important de noter que plusieurs types d'interactions peuvent coexister lors d'un processus d'adsorption. La compréhension de ces interactions est cruciale pour optimiser les processus d'adsorption dans diverses applications, telles que la purification de l'eau, la catalyse ou la séparation de gaz, le stockage d'énergie, etc.

I.3.6.L'adsorption : facteurs d'influence

L'adsorption peut être influencée par différents paramètres présentés sur la figure 24 :

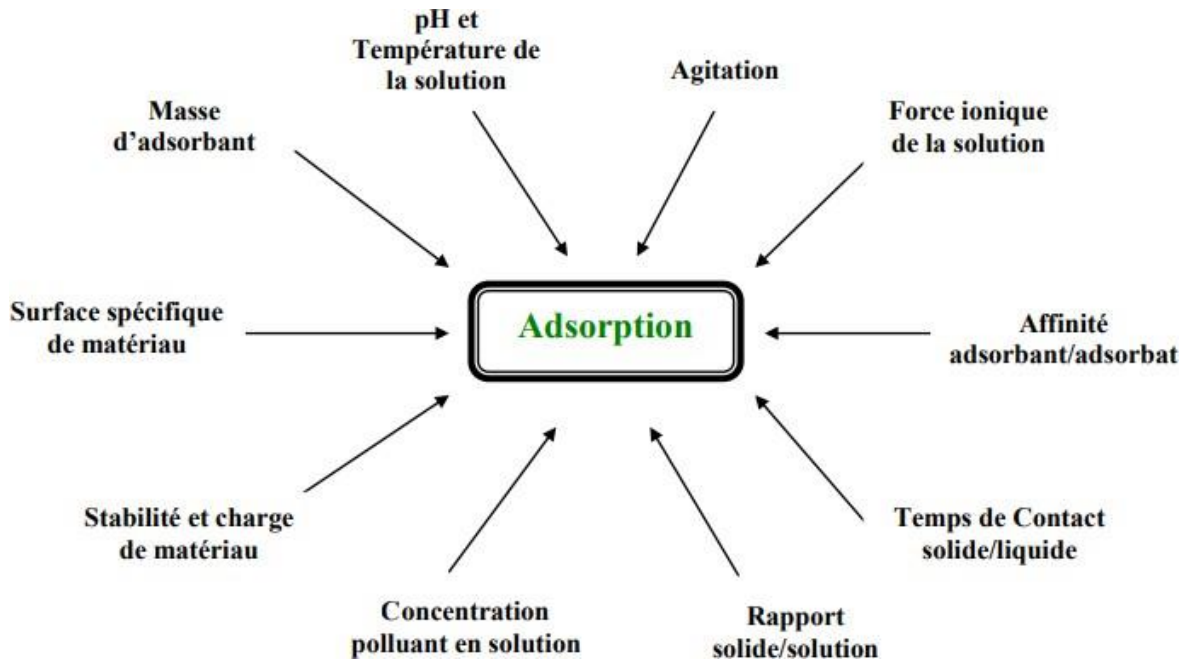


Figure I.7: Facteurs influençant l'adsorption (Tizaoui, K.2019)

L'adsorption est un phénomène complexe influencé par une multitude de facteurs. On peut les classer en quatre catégories principales : les caractéristiques de l'adsorbant, les caractéristiques de l'adsorbat, les conditions opératoires et les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Voici une description détaillée de ces facteurs avec des références :

I.3.6.1. Caractéristiques de l'adsorbant :

- **Surface spécifique (aire spécifique) :** Une surface spécifique élevée offre plus de sites d'adsorption, augmentant ainsi la capacité d'adsorption. Les matériaux poreux tels que

le charbon actif, les zéolithes et les argiles sont connus pour leurs surfaces spécifiques importantes. (Rouquerol et al., 1999)

- **Structure des pores :** La taille, la forme et la distribution des pores influencent l'accessibilité des molécules d'adsorbat aux sites d'adsorption. On distingue les micropores (< 2 nm), les mésopores (2-50 nm) et les macropores (> 50 nm). (Sing, 1985)
- **Nature chimique de la surface :** La présence de groupements fonctionnels (par exemple, -OH, -COOH, -NH2) sur la surface de l'adsorbant peut interagir spécifiquement avec l'adsorbat via des liaisons hydrogène, des interactions ioniques ou des liaisons covalentes. (Weber, 1972)
- **Hydrophobicité/Hydrophilicité :** La nature hydrophobe (repoussant l'eau) ou hydrophile (attirant l'eau) de la surface influence l'adsorption des molécules polaires et non polaires. (Adamson & Gast, 1997)

I.3.6.2. Caractéristiques de l'adsorbat :

- **Taille et forme des molécules :** Les petites molécules peuvent plus facilement pénétrer dans les pores étroits de l'adsorbant. La forme des molécules affecte également leur adaptation aux sites d'adsorption. (Ruthven, 1984)
- **Polarité :** Les molécules polaires sont plus facilement adsorbées sur des surfaces polaires, tandis que les molécules non polaires sont plus facilement adsorbées sur des surfaces non polaires. (Sposito, 2008)
- **Concentration :** Plus la concentration de l'adsorbat est élevée, plus la quantité adsorbée est importante, jusqu'à atteindre un plateau (l'équilibre d'adsorption). (Foo & Hameed, 2010)

I.3.6.3. Conditions opératoires :

- **Température :** L'adsorption est généralement exothermique. Une augmentation de la température tend à diminuer l'adsorption (physisorption). Pour la chimisorption, une augmentation de la température peut être nécessaire pour activer la réaction chimique. (Atkins & De Paula, 2006)
- **Pression (pour les gaz) :** Une augmentation de la pression favorise l'adsorption des gaz en augmentant la concentration des molécules d'adsorbat près de la surface de l'adsorbant. (Dąbrowski, 2001)

- **pH (pour les solutions) :** Le pH influence la charge de surface de l'adsorbant et l'état d'ionisation de l'adsorbat, affectant ainsi l'adsorption. (Stumm & Morgan, 1996)
- **Temps de contact :** Un temps de contact suffisant est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
- **Agitation/Mélange** : L'agitation facilite un contact optimal entre l'adsorbant et l'adsorbat, favorisant ainsi une cinétique d'adsorption améliorée..

Il est important de noter que ces facteurs interagissent et que leur importance relative dépend du système spécifique étudié. La compréhension de ces interactions est cruciale pour optimiser les processus d'adsorption dans diverses applications.

I.3.7.Isotherme

I.3.7.1.Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption représente la quantité de substrat (en masse ou volume) que peut fixer un adsorbant par unité de masse, à une température donnée. Cette mesure dépend de multiples facteurs : les propriétés de l'adsorbat (dimension moléculaire, solubilité aqueuse) et les caractéristiques de l'adsorbant (surface spécifique, structure et composition particulaire). Mathématiquement, la capacité d'adsorption peut être exprimée selon l'équation suivante(Lakhdhar, D.2017)

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \qquad \text{(Eq.I.1)}$$

Q: Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

V: Volume de la solution (substrat) (litre).

m: Masse du support (g).

La capacité d'adsorption est également modifiée par des facteurs tels que le pH, la température et la force ionique du milieu, cette dernière étant liée à la présence de sels (Bellir, Karima 2002)(Slejko, E.L et Dekker, M 1985).

I.3.7.2.Equilibres d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des représentations graphiques issues de données expérimentales, illustrant la quantité de substance adsorbée (gaz ou liquide) par unité de masse d'adsorbant, en relation avec la concentration en phase liquide ou la pression en phase gazeuse. Ces courbes sont généralement décrites par des modèles mathématiques, distincts des modèles cinétiques.

Ces modèles mathématiques sont dérivés d'expérimentations menées dans des réacteurs statiques. (Boucif Assia Epouse Allam 2009.Bellir, Karima 2002).

. Les isothermes d'adsorption servent principalement à :

• Évaluer le degré de recouvrement de la surface d'un matériau par une substance adsorbée.

• Identifier les différents types d'adsorption susceptibles de se produire.

• Sélectionner l'adsorbant le plus adapté pour capter un adsorbat spécifique.

Cependant, il est important de noter que les isothermes d'adsorption ne fournissent pas d'explications sur les mécanismes fondamentaux de l'adsorption. Leur utilité réside principalement dans la comparaison entre différents systèmes d'adsorption. (Bellir, Karima 2002).

La détermination expérimentale des isothermes d'adsorption en milieu aqueux repose sur la mise en contact contrôlée de l'adsorbat et de l'adsorbant. En modulant systématiquement la concentration initiale du soluté, il est possible d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique, lequel est caractérisé par une série de couples de données (Ce, Qe). Ces résultats expérimentaux sont ensuite confrontés à des modèles mathématiques rigoureux, conçus pour décrire le comportement des isothermes d'adsorption avec une précision optimale, et ce, sur un spectre étendu de concentrations et de conditions thermiques.

De nombreux modèles mathématiques ont été élaborés pour décrire les isothermes d'adsorption. Ces dernières ont fait l'objet d'une classification systématique selon leur morphologie, établie par Brunauer, Emmet et Teller en 1938, communément désignée sous l'appellation de classification BET. Les principaux types d'isothermes recensés dans ce cadre sont représentés à la figure 3. Il convient de souligner que la majorité de ces modèles ont été initialement formulés pour rendre compte de l'adsorption en phase gazeuse, avant d'être transposés à la description des phénomènes survenant en phase liquide (Wang et al., 2024 ; Zhang et al., 2023).

A .Classification de Brunauer

Selon Brunauer et al. (1943), on peut classer la plupart des isothermes d'adsorption observées en cinq catégories (figure).

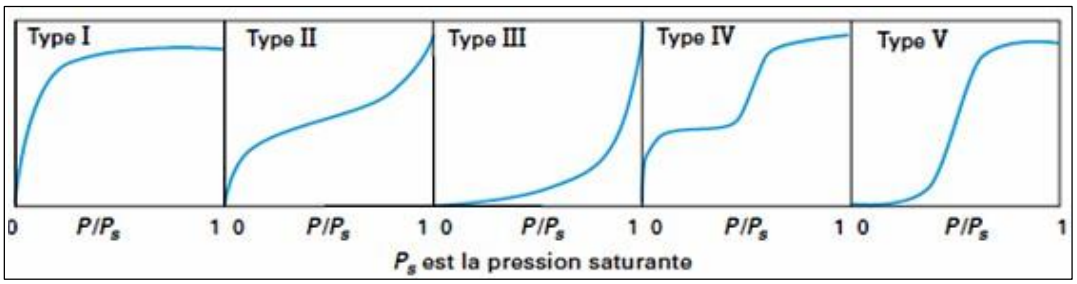


Figure I.8 : Classification des courbes d'adsorption isotherme (Sun et Meunier, 2003).

TYPE I : L'isotherme de Langmuir décrit la surface du solide comme un ensemble fini de sites d'adsorption spécifiques. Ces sites sont progressivement occupés par les molécules adsorbables présentes en solution jusqu'à la formation d'une monocouche complète, correspondant à la quantité maximale d'adsorbat pouvant être fixée. Une fois cette monocouche atteinte, toute augmentation supplémentaire de la concentration d'adsorbat en solution ne se traduit pas par une augmentation de la quantité adsorbée, ce qui indique que l'adsorbant a atteint un état de saturation. Langmuir, I. (1918).

Type II : décrivent le phénomène d'adsorption en multicouche, caractéristique des adsorbants non poreux ou macroporeux. Contrairement au modèle de Langmuir, qui postule une adsorption limitée à une monocouche homogène, le processus de type II permet la superposition de couches moléculaires successives. Le point « m » (communément désigné comme le point B dans la théorie BET) marque l'achèvement de la monocouche initiale. Au-delà de ce seuil, une augmentation de la concentration en adsorbat induit la formation de strates additionnelles, traduisant une adsorption physique progressive qui se poursuit jusqu'à la saturation (Brunauer et al., 1938 ; Thommes et al., 2015 ; Wang et al., 2025).

Type III : L'isotherme de type III est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle se caractérise par une énergie d'adsorption égale ou inférieure à l'énergie de liquéfaction du gaz. Cela signifie que les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont relativement faibles. Contrairement aux isothermes de type I et II, l'adsorption dans ce cas commence lentement et augmente progressivement à mesure que la pression ou la concentration du gaz augmente, sans formation claire d'une monocouche initiale. (Gregg, S.J., & Sing, K.S.W. 1982).

Types IV et V : Isothermes avec condensation capillaire

Les isothermes de type IV et V, comme celle de type III, sont observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces isothermes se caractérisent par des phénomènes de condensation capillaire, qui influencent la formation du plateau de saturation.

Type IV : L'adsorption commence par la formation d'une monocouche, suivie d'une adsorption multimoléculaire et d'une condensation capillaire dans les pores mésoporeux. Le plateau de saturation est atteint de manière retardée en raison de ces phénomènes.

Type V : similaire au type IV, mais avec des interactions plus faibles entre l'adsorbat et la surface. La condensation capillaire se produit à des pressions relatives plus élevées.

Lors de la désorption, l'isotherme peut différer de celle d'adsorption en raison de l'hystérésis, un effet causé par le retard ou la précocité de la condensation et de l'évaporation du gaz dans les pores de l'adsorbant.

B..Classification de Giles

Les courbes d'adsorption en phase liquide illustrent, à température constante, la relation d'équilibre entre la quantité de matière adsorbée et la concentration du soluté dans un solvant spécifique. Selon leur allure, ces isothermes se classent en quatre catégories (figure) .

Type S : forme sigmoïdale Type L : type Langmuir Type H : haute affinité Type C : partition constante.

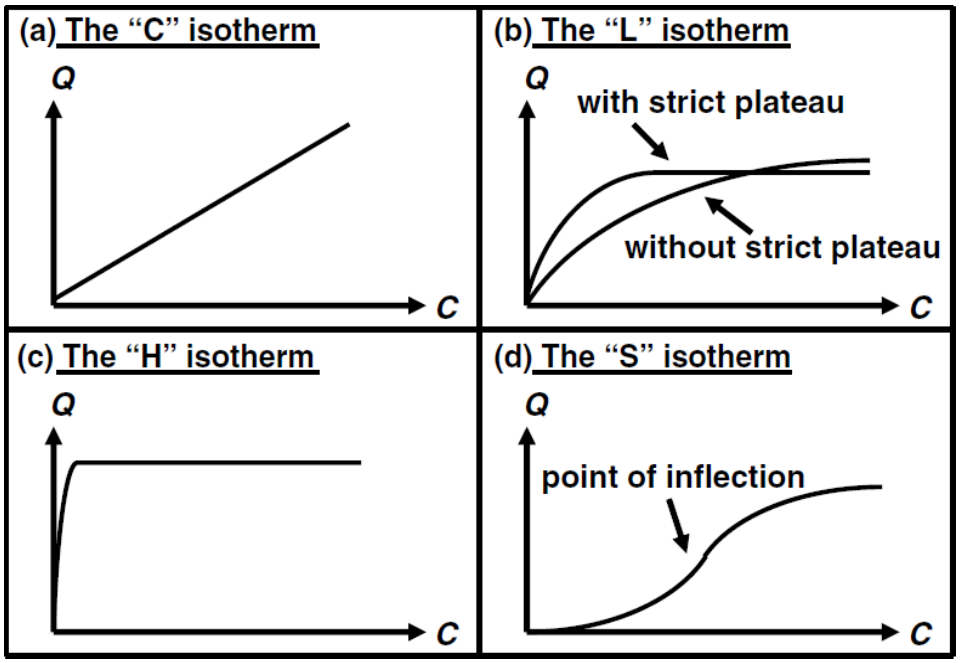


Figure I.9 : Selon les quatre types principaux d'isothermes, Giles et al. (1974).

Type S (Sigmoïde)

Les isothermes de type S se caractérisent par une courbe en forme de S. L'adsorption commence par une augmentation lente, puis s'accélère à des concentrations intermédiaires, et enfin ralentit à des concentrations élevées. Ce comportement indique la présence d'interactions coopératives entre les molécules adsorbées, où l'adsorption d'une molécule facilite l'adsorption des suivantes.

Parmi les applications courantes de ce type, on trouve l'adsorption de grosses molécules comme les protéines ou les polymères sur des surfaces. Par exemple, ce type peut être observé lors de l'adsorption de protéines sur des surfaces hydrophobes.

Type L (Langmuir)

Les isothermes de type L montrent une augmentation rapide de l'adsorption à faible concentration, suivie d'une phase de saturation où la courbe atteint un plateau. Ce type correspond à la formation d'une monocouche de molécules adsorbées à la surface.

Ce modèle suppose un nombre limité de sites d'adsorption sur la surface, sans interactions entre les molécules adsorbées. Parmi les applications courantes, on trouve l'adsorption de gaz ou de produits chimiques sur des surfaces homogènes comme le charbon actif ou la silice.

Type H (Haute affinité)

Les isothermes appartenant à la catégorie H exhibent une montée rapide de la capacité d'adsorption dans le domaine des concentrations réduites, puis évoluent vers un régime de saturation asymptotique. Ce comportement indique des liens très solides entre l'adsorbat et la surface, comme des liaisons chimiques ou des attractions électrostatiques très puissantes.

Parmi les applications courantes, on trouve l'adsorption d'ions métalliques sur des matériaux adsorbants comme les résines ou les oxydes. Par exemple, ce type peut être observé lors de l'adsorption d'ions de plomb sur l'oxyde de fer.

Type C (Partition constante)

Les isothermes appartenant à la catégorie C présentent une relation de proportionnalité linéaire entre la concentration résiduelle en adsorbat et la quantité fixée à l'équilibre, sans manifestation de phénomène de saturation. Cette linéarité témoigne d'un coefficient de partage constant entre la phase liquide et la surface adsorbante, révélant l'absence d'interactions spécifiques ou de sites d'adsorption préférentiels.Ce mode d'adsorption se manifeste typiquement dans plusieurs systèmes : fixation de substances organiques sur des matériaux à caractère hydrophobe, ou encore processus d'échange ionique où la sélectivité demeure faible. L'adsorption de pesticides sur les particules de sol constitue un exemple paradigmatique de ce comportement isotherme.

I.3.7.3.Adsorption en procédé batch

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non…

I.3.7.3.1.Principaux modèles d'isothermes d'adsorption

Les modèles d'isothermes d'adsorption sont des outils mathématiques utilisés pour décrire la relation entre la quantité d'adsorbée sur une surface solide et la concentration de solution à température constante. Ces modèles sont essentiels pour comprendre le comportement de l'adsorption dans de nombreuses applications industrielles et scientifiques, telles que la purification des gaz, le stockage d'énergie et la catalyse chimique. Les modèles varient en fonction de la nature de la surface absorbante et des interactions entre les molécules. Ces modèles peuvent représenter des adsorptions en mode statique ou dynamique.

La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (qe) est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{qe} = \frac{(\boldsymbol{C_0} - \boldsymbol{C_e}) \times \boldsymbol{V}}{\boldsymbol{m}} \qquad \text{(Eq.I.2)}$$

Avec :

V : volume de la solution (L) ;

m: masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

Ce : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

A.Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir 1918 est l'un des modèles d'adsorption les plus simples et les plus connus. Il suppose que l'adsorption se produit sur une surface homogène avec la formation d'une monocouche de molécules. Ce modèle est facile à utiliser et précis pour décrire l'adsorption chimique (chimisorption) sur des surfaces uniformes. Il est largement utilisé pour étudier les interactions entre les gaz et les solides. (Belmehdi .N ,2014)

. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface est homogène avec des sites d'adsorption équivalents.
- ✓ Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule.

- ✓ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- ✓ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- ✓ La surface est recouverte au maximum par une couche.
- ✓ La réaction d'adsorption est réversible.

Ce modèle s'est avéré utile dans de nombreux processus d'adsorption en monocouche. Voici l'équation qui représente le phénomène de l'adsorption :

$$\mathbf{q_e} = \mathbf{q_m} \frac{\mathbf{K_L}.\mathbf{C_e}}{1+\mathbf{K_L}.\mathbf{C_e}} \qquad \text{(Eq.I.3)}$$

L'équation suivante décrit la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{q_e}} = \frac{1}{\mathbf{K_L}.\mathbf{q_m}} + \frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{q_m}} \qquad \text{(Eq.I.4)}$$

avec

$\mathbf{q_e}$: la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$\mathbf{C_e}$: La concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre (mg/L).

$\mathbf{q_m}$: La capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$\mathbf{K_L}$: La constante d'adsorption de Langmuir à l'équilibre ($L.mg^{-1}$).

La formule obtenue correspond à celle d'une droite ayant une pente de $\frac{1}{q_m}$ et une ordonnée à l'origine de $\frac{1}{q_m . K_L}$; Cela permet d'établir les paramètres d'équilibre $q_m$et K_L.

Le modèle d'isotherme de Langmuir peut servir à anticiper si l'adsorption est bénéfique ou non, en se basant sur le paramètre d'équilibre R_L, défini par l'équation ci-dessous :

$$\mathbf{R_L} = \frac{1}{1+\mathbf{K_L}.\mathbf{C_i}} \qquad \text{(Eq.I.5)}$$

C_i(mg/L) représente la concentration initiale de l'adsorbat.

Tableau I.5 : Effet du paramètre d'équilibre R_L sur le type d'adsorption.

Valeur de R_L	type d'adsorption
$R_L=0$	Irréversible
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L > 1$	Défavorable

B.Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, le modèle de (Freundlich,1906) suppose que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène, ce qui le rend plus adapté pour décrire l'adsorption physique (physisorption). Ce modèle ne fixe pas de capacité d'adsorption maximale, ce qui le rend approprié pour les applications impliquant des surfaces complexes.

La forme non linaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(Eq.I.6)}$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorption en mg/g ;

K_F : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ($mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$) ;

C_e :Concentration à l'équilibre du soluté en mg/L;

1/n : constant de Freundlich qui traduise l'adsorption.

$$Lnq_e = lnK_F + \frac{1}{n} lnC_e \qquad \text{(Eq.I.7)}$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant ln (q_e) en fonction de ln(C_e), l'ordonnée à l'origine représente ln (K_f) et la pente (1/n)

Selon la valeur de 1/n, qui représente l'intensité d'adsorption, la forme de l'isotherme pourra fournir des informations essentielles sur les mécanismes qui régulent l'adsorption du composé sur l'adsorbant. En fonction de la valeur de 1/n, on peut distinguer les cas suivants :

- **1/n=1** l'isotherme est linéaire de type C.
- **1/n >1** l'isotherme est convexe de type S.
- **1/n<1** l'isotherme est concave de type L. (Bouchelkia. N , 2015)

C. Modèle de BET (Brunauer-Emmett-Teller) :

L'isotherme de BET étend le modèle de Langmuir à l'adsorption multicouche. Il suppose que la première couche est adsorbée sur des sites spécifiques, tandis que les couches suivantes se forment sur les couches précédentes, avec une énergie d'adsorption égale à l'énergie de condensation de l'adsorbat (Brunauer, 1944). L'équation de BET est plus complexe et est principalement utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux poreux. Elle est généralement exprimée sous une forme linéarisée :

$$\frac{Ce}{q_e\,(Cs-Ce)} = \frac{1}{q_m.k} + \frac{K-1}{q_m.k}\left[\frac{Ce}{Cs}\right] \qquad \text{(Eq.I.8)}$$

Avec, qe : capacité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

qm : capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

Ce : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

Cs : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat (mg/l).

D.Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin 1940 prend en compte les **interactions entre les molécules adsorbées** et suppose que l'énergie d'adsorption diminue linéairement avec la couverture de surface. Son équation, q=(RT /b) ln (A·P), relie la quantité adsorbée (q) à la pression (P) et à des paramètres comme la température (T) et une constante liée à l'énergie d'adsorption (b). Ce modèle est particulièrement utile pour décrire l'adsorption sur des surfaces où les interactions entre les molécules adsorbées ne peuvent pas être négligées, comme dans le cas de l'adsorption de gaz sur des catalyseurs. L'équation de Temkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique. Elle est donnée par la relation :

$$qe = B\ln K_T + B\ln Ce \qquad \text{(Eq.I.9)}$$

Où $B = RT / b$; b = constante d'énergie de Temkin (J / mol); et K_T = facteur qui prend explicitement en compte l'interaction entre l'adsorba et l'adsorbant. Le graphe entre q_e et C_e permet la détermination des constantes isothermes b, B et K_T . R est la constante des gaz parfaits (8.314 J / mol °K) et T est la température (°K).

E. Modèle de Dubinin-Radushkevich :

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) 1960 est principalement utilisé pour décrire l'adsorption dans les micropores, en particulier pour les adsorbants microporeux tels que les charbons actifs. Il est basé sur la théorie du potentiel d'adsorption et est souvent utilisé pour distinguer entre l'adsorption en volume et l'adsorption en monocouche.

L'isotherme D-R est exprimé par l'équation suivante:

$$\mathbf{\ln qe = \ln qs - K_{DR}\varepsilon^2} \qquad \text{(Eq.I.10)}$$

Où : **qe** (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre**,** et **qs** est la capacité théorique de saturation (mg/g). **β** ($mol^2.kJ^{-2}$) est une constante liée à l'énergie d'adsorption, et **ε** est le potentiel de *Polanyi* donné par :

$$\mathbf{\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{Ce}\right)} \qquad \text{(Eq.I.11)}$$

Avec: **R** est la constante universelle des gaz (8.314 J. $mol^{-1}.K^{-1}$), et **T**(K) est la température .

F. Modèle de Liu

Le modèle de Liu est une version du modèle de Langmuir-Freundlich, également appelé modèle de Sips, qui permet de représenter l'adsorption sur des surfaces inégales avec une meilleure adaptation. C'est particulièrement utile pour les systèmes où l'adsorption ne correspond pas exactement aux modèles classiques de Langmuir ou de Freundlich. Le modèle de Liu ajoute un paramètre en plus pour mieux s'ajuster aux résultats des expériences. (Liu, C., et al. 2006)

Caractéristiques du modèle de Liu

1. **Flexibilité** : Le modèle de Liu combine les avantages des modèles de Langmuir et de Freundlich, ce qui le rend adapté à une grande variété de systèmes d'adsorption.
2. **Hétérogénéité de la surface** : Le paramètre n permet de tenir compte de la distribution non uniforme des sites d'adsorption.
3. **Monocouche et multicouche** : Bien que principalement utilisé pour l'adsorption en monocouche, il peut être adapté pour décrire certains cas d'adsorption en multicouche.

G.Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson constitue une approche empirique hybride qui fusionne les fondements théoriques des modèles de Langmuir et de Freundlich. Sa prévalence dans la littérature scientifique s'explique par sa grande flexibilité et son applicabilité sur une vaste gamme de concentrations. Bien que proposé initialement par Redlich et Peterson (1959) pour caractériser l'adsorption en phase gazeuse, ce modèle a été transposé avec succès aux systèmes en phase liquide par analogie (Wang et al., 2024 ; Chen et al., 2025).

L'expression mathématique de ce modèle en phase liquide est définie comme suit :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1+(K_L C_e)^{nF}} \qquad \text{(Eq.I.12)}$$

Où :q_m: La capacité d'adsorption maximale en mg/g.

k_L: Constante de Langmuir en L.mg-1.

nF: Coefficient (de type " nf " de Freundlich) compris entre 0 et 1.

La linéarisation possible est :

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{K_L^{(nF-1)}}{q_m} C_e^{nF} \qquad \text{(Eq.I.13)}$$

I.3.8.Cinétiques d'adsorption

La maîtrise de la cinétique d'adsorption revêt une importance capitale sur le plan applicatif, tant pour optimiser l'emploi d'un adsorbant en contexte industriel que pour identifier les leviers d'amélioration permettant de concevoir des matériaux offrant une cinétique de fixation la plus rapide possible (Koller, 2009).

L'analyse cinétique renseigne sur le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption en fonction de la nature de l'adsorbant et des conditions opératoires (Oliveira, 2011). Elle fournit également des informations précieuses sur les caractéristiques énergétiques des transferts moléculaires et sur les réactions se produisant à proximité ou à la surface de l'adsorbant (Calvet, 1989).

Le processus d'adsorption d'une molécule sur un solide se déroule en plusieurs étapes successives. La première, dite transport externe, correspond au déplacement de la molécule dans la phase liquide jusqu'au contact avec l'adsorbant. S'ensuit une phase de diffusion intraparticulaire, au cours de laquelle l'adsorbat migre à l'intérieur de la structure poreuse. À cet égard, Vallerand (2010) précise que la diffusion dans les macropores est indépendante de la

surface de l'adsorbant, tandis que celle s'opérant dans les micropores ou au sein d'un gel en est directement influencée. Enfin, l'adsorption proprement dite correspond à la réaction entre la molécule et le site actif du solide, constituant l'étape terminale du mécanisme.

Les mécanismes d'adsorption sont conditionnés par la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que par les paramètres physicochimiques du système. De ce fait, leur classification selon le type de soluté demeure complexe. Une analyse rigoureuse des données expérimentales et des systèmes étudiés s'avère néanmoins indispensable pour appréhender et modéliser les phénomènes de diffusion et les mécanismes de transport cinétique régissant les taux d'adsorption (Ho et McKay, 2000).

La modélisation cinétique représente un outil analytique essentiel pour élucider les mécanismes de transfert de masse au sein de la matrice de l'adsorbant. Ces approches permettent de déterminer des paramètres cinétiques fondamentaux, tels que les constantes de vitesse et la capacité d'adsorption à l'équilibre, tout en caractérisant la dynamique globale du processus de sorption (Ouakouak, 2017 ; Chen et al., 2024).

La pertinence de ces modèles est étroitement liée à la morphologie et à la texture poreuse du matériau considéré. En fonction des propriétés structurales de l'adsorbant, trois configurations cinétiques distinctes peuvent être identifiées (Errais, 2011 ; Zhang et al., 2025) :

Matériaux non poreux : le transfert de masse se limite à la surface externe accessible, ce qui confère à ces matériaux une cinétique d'adsorption rapide avec saturation quasi immédiate des sites actifs.

Matériaux à porosité simple : l'accessibilité de certains sites de surface est restreinte. La cinétique globale résulte alors d'une combinaison entre le mécanisme d'adsorption de surface et la diffusion des molécules au sein des pores.

Matériaux à porosité hiérarchique : ces matériaux présentent une distribution de tailles de pores étendue, comprenant micropores, mésopores et macropores. Leur cinétique d'adsorption est gouvernée par plusieurs phénomènes simultanés, notamment la diffusion microporeuse et le transport par convection et dispersion dans les méso- et macropores.

Parmi les nombreux modèles cinétiques recensés dans la littérature, quatre ont été retenus pour la présente étude : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

I.3.8.1.Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle de premier ordre pseudo, également connu sous le nom de modèle de Lagergren (Lagergren, 1898), a été créé pour expliquer l'adsorption dans un liquide. Il s'applique largement à divers systèmes liquide-solide et s'appuie sur l'hypothèse que la vitesse d'absorption est à un instant donné (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée à cet instant (q_t) (Gherbi, 2008 ; Oliveira, 2011). Ce modèle n'est valable que pendant les premières minutes du processus d'adsorption et suppose que l'adsorption est un phénomène réversible.

Selon ce modèle, la vitesse de sorption est d'autant plus élevée que le système est éloigné de l'équilibre. Le modèle de pseudo-premier ordre s'exprime sous la forme différentielle suivante (Ho et al. 2000) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \qquad \text{(Eq.I.14)}$$

où :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t,

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre,

k1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre.

Cette équation met en évidence que la vitesse d'adsorption diminue au fur et à mesure que le système se rapproche de l'équilibre, c'est-à-dire lorsque qt se rapproche de **q_e**.

Après intégration, l'équation devient :

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \qquad \text{(Eq. I.15)}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

I.3.8.2.Modèle pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est souvent utilisé pour expliquer les processus d'adsorption. Il a fonctionné correctement pour l'adsorption sur différents matériaux comme le charbon actif, les argiles et d'autres substances. Selon Ho et McKay (2000), ce modèle s'appuie sur les hypothèses suivantes :

• L'adsorption a lieu sur des endroits spécifiques, et les molécules adsorbées ne s'interagissent pas les unes avec les autres.

• La vitesse à laquelle les molécules s'éloignent de la surface est très faible par rapport à celle avec laquelle elles s'attachent à la surface.

• L'adsorption maximale se produit lorsque une couche unique d'adsorbats s'attache à la surface de l'adsorbant.

Dans ce contexte, la cinétique de la chimisorption d'ordre pseudo-second peut être décrite par l'équation ci-dessous (Ho et McKay, 1998) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \left(q_e - q_t\right)^2 \qquad \text{(Eq. I.16)}$$

Ou :

k_2: la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

qt : la capacité d'adsorption à l'instant t

qe: la capacité d'adsorption à l'équilibre

Cette équation différentielle peut être intégrée pour donner une forme linéarisée souvent utilisée pour l'analyse expérimentale :

$$q_t = \frac{q_e^2 . k_2 . t}{1 + q_e . k_2 . t} \qquad \text{(Eq. I.17)}$$

Cette expression permet de déterminer les paramètres cinétiques, tels que la constante de vitesse (k_2) et la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e), à partir de données expérimentales. Le modèle de pseudo-second ordre est particulièrement utile pour décrire des processus d'adsorption contrôlés par des interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

I.3.8.3.Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich (Low, 1960) est une équation cinétique utilisée pour décrire les processus d'adsorption en phase gazeuse ou liquide, en particulier dans les systèmes hétérogènes. Il est souvent appliqué pour modéliser l'adsorption chimique (chimisorption) sur des surfaces solides, où l'adsorption ne suit pas un comportement linéaire ou simple. L'équation est exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha . \exp(-b . q_t t) \qquad \text{(Eq. I.18)}$$

Où : **qt** : la capacité de sorption à l'instant t (mg/g).

α : le taux d'adsorption initial (mg/g/min).

β : la constante de désorption (g/mg) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

Après intégration, l'équation devient :

$$q_t = 1 - \beta \, Ln \, t\left(1 + \alpha\beta t\right) \qquad \text{(Eq. I.19)}$$

I.3.8.4.Modèle de diffusion intraparticulaire

D'après Unuabonah et al. (2007), le transfert d'un soluté de la phase liquide vers la surface des particules adsorbantes s'opère selon trois étapes séquentielles :

- ✓ Transport externe (diffusion de film) : le soluté migre depuis la solution bulk à travers le film liquide stagnant entourant les particules adsorbantes jusqu'à atteindre leur surface externe.
- ✓ Diffusion intraparticulaire : le soluté se propage à l'intérieur de la structure poreuse de l'adsorbant. Cette étape englobe à la fois la diffusion à travers les pores et une adsorption partielle pouvant s'effectuer directement sur la surface externe, ainsi que la diffusion de surface au sein des particules.
- ✓ Adsorption sur les sites actifs : le soluté se fixe sur les surfaces internes des pores et des espaces capillaires de l'adsorbant.

La troisième étape est généralement considérée comme quasi instantanée et, de ce fait, négligeable dans l'analyse cinétique globale du processus. L'étape limitante, c'est-à-dire celle qui conditionne la vitesse globale d'adsorption, correspond à la phase la plus lente du mécanisme. Il s'agit le plus souvent soit de la diffusion externe à travers le film liquide, soit de la diffusion intraparticulaire au sein des pores de l'adsorbant. Selon Kumar et al. (2010), la cinétique globale peut être contrôlée par l'une de ces étapes individuellement — transfert de masse externe, diffusion intraparticulaire ou adsorption sur les sites — ou par une combinaison de deux ou trois d'entre elles. Le modèle de diffusion intraparticulaire est spécifiquement développé pour évaluer la contribution de ce mécanisme à la dynamique globale d'adsorption.
Le modèle de diffusion intraparticulaire est élaboré pour analyser l'impact de la diffusion intraparticulaire sur la dynamique d'adsorption. Il s'appuie sur la formule suggérée par Weber et Morris en 1962.

$$\mathbf{q_t = k_{int} t^{1/2} + Ci} \qquad \text{(Eq. I.20)}$$

Où : k_{int} : est la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg/g·min$^{1/2}$).
Le paramètre Ci représente l'ordonnée à l'origine (mg/g) et reflète l'influence de l'épaisseur de la couche limite sur le processus d'adsorption. Cette influence est d'autant plus marquée que la valeur de Ci est élevée.
Lorsque la diffusion intraparticulaire constitue l'étape limitante du mécanisme d'adsorption, le tracé de qt en fonction de `t1/2` doit présenter une relation linéaire. Si cette droite passe par l'origine (Ci = 0), cela indique que la diffusion intraparticulaire est le seul mécanisme contrôlant la cinétique d'adsorption (Deng et Shi, 2015).Cependant, une multi-linéarité indique une

influence combinée de plusieurs étapes (Kumar et al., 2010), suggérant que d'autres mécanismes, comme la diffusion externe, jouent un rôle significatif.

Calcul du coefficient de diffusion (D)

Le coefficient de diffusion intraparticulaire (D) peut être estimé à partir de cette formule (Gherbi, 2008) :

$$\mathbf{t_{1/2}} = \frac{(0,03\,\mathbf{r_0^2})}{\mathbf{D}} \qquad \text{(Eq. I.21)}$$

Où :

$\mathbf{t_{1/2}}$: Il s'agit du temps de demi-réaction (le temps requis pour obtenir la moitié de l'adsorption à l'équilibre). en secondes. *Attention : il faut prendre la valeur de t et calculer sa racine carrée, puis mettre le résultat au carré dans la formule.

$\mathbf{r_0}$:est le rayon des particules d'adsorbant en cm.

D :est le coefficient de diffusion intraparticulaire (cm^2/s).

I.3.9.Thermodynamique du processus d'adsorption

L'analyse thermodynamique du processus d'adsorption est un élément essentiel pour comprendre ce phénomène (Lakhdhar, 2017).Toute transformation d'un système s'accompagne d'une variation de son énergie libre de Gibbs (Everette, 1972 ; Soubeyrand, 2012). Cette énergie est déterminée par deux paramètres thermodynamiques essentiels (Everette, 1972 ; Sandler, 2006 ; Yan et Hino, 2011) : l'enthalpie et l'entropie, qui sont liés par l'équation :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \qquad \text{(Eq.I.22)}$$

L'énergie libre peut aussi être exprimée à l'aide de l'équation de Gibbs (Tanger et Helgeson, 1988 ; Jou et al., 1996 ; Crini et Badot, 2008)

$$\Delta G^0 = -RTLn(kD) \qquad \text{(Eq.I.23)}$$

La combinaison de ces équations permet d'obtenir la relation de Van't Hoff (1884), permettant de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'adsorption :

$$\ln(K_C) = -\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \qquad \text{(Eq. I.24)}$$

$$Ln\left(k_D\right) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \qquad \text{(Eq. I.25)}$$

Où :

- ΔG^0 représente la variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mole)
- ΔH^0 est la variation de l'enthalpie (kJ/mole)
- ΔS^0 correspond à la variation de l'entropie (kJ/mole/K°)
- R est la constante des gaz parfaits (8,31447 J/mole/K°)
- k_D est le coefficient de partage adsorbat/adsorbant (mL/g)
- T est la température (K°)

Ces paramètres thermodynamiques donnent des détails importants sur la façon dont l'adsorption se déroule. L'énergie libre de Gibbs, lorsqu'elle est négative, signifie que le processus est spontané (Crini et Badot, 2008). Les forces motrices s'améliorent à des températures élevées, comme le montrent plusieurs études (Crini et Badot, 2008 ; Arief et al., 2008 ; Li et al., 2011 ; Aliabadi et al., 2013, 2014).

Le pancasila varie car il met l'accent sur le fait que les droits individuels doivent être harmonisés avec la chaleur d'adsorption, quantifie l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé, et permet de déterminer la nature thermique du processus - endothermique ou exothermique (Michaelis, 1952). Elle permet aussi de déterminer le type d'adsorption, soit la physisorption ou la chimisorption (Sanjay et al., 2017 ; Kang et al., 2019 ; Huang et al., 2020).

L'entropie, quant à elle, indique le niveau de désordre à la surface entre la phase liquide et la phase solide, et aide à mieux comprendre le processus de sorption (Crini et Badot, 2008).

I.3.10.Etude d'adsorption du nitrophenol en mode continu

Les phénols et les nitrophénols constituent un groupe important de composés organiques récalcitrants, fréquemment retrouvés dans l'environnement en raison de leur large application industrielle. Ces polluants industriels sont courants dans les eaux usées et sont difficiles à dégrader en raison de leur structure aromatique complexe et de leur origine synthétique. Ils sont produits à grande échelle. Bien que le nombre exact de phénols et de nitrophénols produits dans le monde ne soit pas connu, il est estimé qu'il existe un nombre illimité de phénols disponibles dans le commerce. Beaucoup d'entre eux sont toxiques et/ou cancérigènes. (Hu, X., & Zhang, Y.2022) (Chen, H., & Li, X. 2023).

L'élimination des phénols et nitrophénols en système continu (lit fixe) a été étudiée pour mieux comprendre la méthode d'adsorption et pour passer de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle. Il est nécessaire d'atteindre une phase de transition, celle de l'échelle semi-pilote, qui repose sur l'optimisation des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire. L'avantage du

système continu réside dans la capacité à traiter de grandes quantités d'eaux usées de manière continue en un temps relativement court.

A.Adsorption sur lit fixe

Bien que les études d'adsorption en discontinu apportent des informations essentielles pour comprendre le processus, leur application à la purification de l'eau dans un contexte industriel requiert l'utilisation de colonnes à flux continu. Dans les systèmes d'adsorption continus, les concentrations dans les phases liquide et solide varient à la fois dans l'espace et dans le temps. Cette variabilité complique particulièrement la conception et l'optimisation des colonnes à lit fixe, à moins d'avoir recours à des modèles d'approximation quantitative. Dans ce cadre, le comportement dynamique d'une colonne à lit fixe est fréquemment modélisé à travers le profil « concentration-temps effluent », également connu sous le nom de courbe de percée ou de rupture. (A Aichour .2019)

La **figure II.9** illustre une courbe de rupture typique, qui relie les concentrations de polluants à la sortie et à l'entrée de la colonne en fonction du temps. Lors du passage du fluide à travers la colonne, celui-ci traverse un lit d'adsorbant vierge, où le soluté est capté au moment du premier contact. Le fluide qui sort de la colonne est pratiquement exempt de polluants. À mesure que le volume du fluide pénètre davantage dans la colonne, une zone de transfert de matière commence à se former. Cette zone évolue de 0 % de la concentration initiale, correspondant à un adsorbant sans soluté, à 100 % de la concentration initiale, signalant la saturation complète de l'adsorbant. (A Aichour .2019)

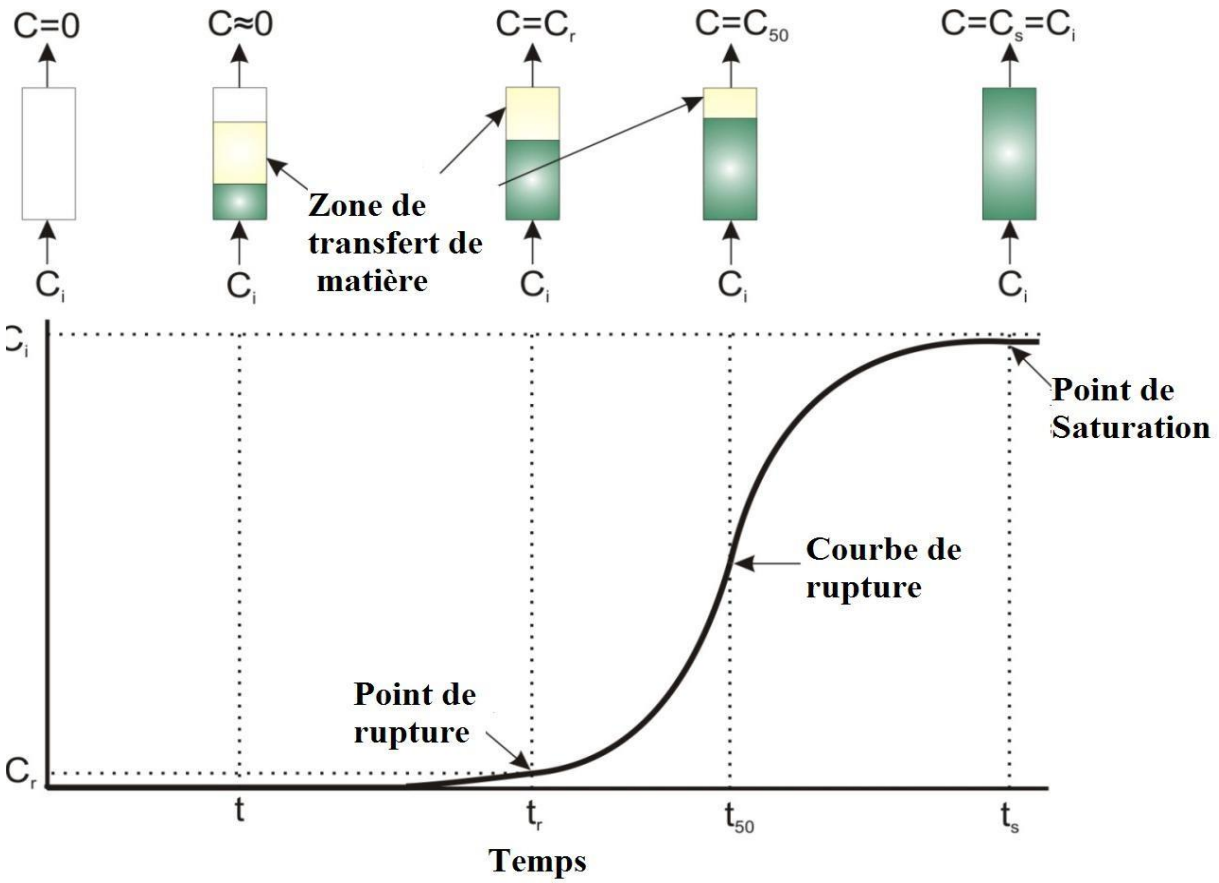


Figure I.10 : Courbe de rupture, relation entre les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne en fonction du temps.

Lorsque le polluant ne peut plus être entièrement retenu, il commence à apparaître dans le fluide effluent. Le moment où la concentration de polluant dans l'effluent atteint un seuil critique, souvent défini par la limite de rétention autorisée, marque l'arrivée du temps de rupture tr permettant de déterminer le volume d'effluent traité. À partir de ce point, la courbe de rupture permet d'observer l'évolution de la concentration durant la phase opérationnelle de la colonne. Dans la zone de transfert, lorsque l'adsorbant est saturé, les concentrations en entrée et en sortie deviennent égales. Sur le plan pratique, le temps de saturation ts est défini lorsque la concentration de l'effluent dépasse une valeur comprise entre 90 % et 95 % de la concentration initiale.

La profondeur de la zone de transfert de matière dépend d'un ensemble de paramètres, parmi lesquels la nature physicochimique de l'adsorbant, ses caractéristiques physiques, sa masse ou sa hauteur de lit, la taille des particules de l'adsorbant, ainsi que la concentration de l'adsorbat, le pH de la solution effluente et son débit. Parmi ces facteurs, la hauteur du lit, la concentration

de l'adsorbat et le débit sont des éléments déterminants dans la durée de vie de la colonne (Lopez-Cervantes et al., 2017).

De la courbe de percée, on peut déduire divers paramètres :

- **Le volume d'effluent traité** nommé V_t, peut être calculé par l'expression suivante :

$$V = Q \times t_e \qquad \text{(Eq. I.26)}$$

Où Q est le débit volumique de l'effluent (mL/min) et t est le temps d'épuisement de l'effluent.

- **La quantité adsorbée totale q_{totale} (mg)** est calculée en utilisant l'expression suivante :

$$q_{total} = \frac{Q * A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} Cdt \qquad \text{(Eq. I.27)}$$

Où: t_{totale} (min) c'est le temps d'écoulement totale; Q est le débit volumique (mL/min); A est la surface sous la courbe de percée.

- **La quantité d'adsorbat passée dans la colonne** est calculée comme suit :

$$w_{total} = \frac{C_0 * Q * t_{total}}{1000} \qquad \text{(Eq. I.28)}$$

- **Le pourcentage d'élimination R (%)**

$$R\% = \frac{q_{total}}{w_{total}} * 100 \qquad \text{(Eq. I.29)}$$

B.Modélisation de l'adsorption continue

Le comportement dynamique de la colonne a été prédit par l'utilisation de plusieurs modèles. Les modèles de Yoon-Nelson et de Thomas sont couramment utilisés dans les études d'adsorption en colonne en raison de leur linéarité et de leur facilité de développement. Grâce à l'utilisation de plusieurs modèles, le comportement dynamique de la colonne a été anticipé. En raison de leur facilité de formulation et de leur linéarité, les modèles de Yoon-Nelson et de Thomas sont fréquemment utilisés dans les recherches sur l'adsorption en colonne. Le modèle de Thomas est un outil précieux pour modéliser la dynamique de l'adsorption dans les systèmes à colonne à lit fixe. Sa simplicité et sa facilité d'application en font un choix populaire pour les évaluations initiales et la conception préliminaire (Thomas H C, 1944). C'est un modèle largement utilisé pour expliquer le fonctionnement des colonnes à lit fixe et anticiper les courbes de percée. De plus, il prend en compte le fait que l'adsorption est gouvernée à la fois par la réaction chimique et le transfert de masse à l'interface, et il respecte la cinétique réversible du deuxième ordre et la cinétique d'adsorption de Langmuir. Ce modèle s'exprime comme suit:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{\left(1 + exp\left(\left(\frac{k_{Th} * q_0 * m}{Q}\right) / \ - k_{Th} * C_0 * t\right)\right)} \qquad \text{(Eq.I.30)}$$

où Q est le débit du fluide effluent (mL/min) et m est le poids de l'adsorbant (g). q_0 est la concentration maximale du soluté à la surface de l'adsorbant (mg/g), et k_{Th} est la constante de Thomas (mL min^{-1} mg^{-1}).

Un modèle mathématique supplémentaire pour décrire la dynamique de l'adsorption dans un système à colonne à lit fixe est le modèle de Yoon-Nelson (Yoon Y H, Nelson J H, 1984). Comparé au modèle de Thomas, il offre une approche plus descriptive basée sur des données expérimentales. Ce modèle est moins complexe puisqu'il ne repose pas sur des informations spécifiques concernant la nature de l'adsorbant, les paramètres physiques du lit d'adsorption ou les propriétés de l'adsorbat. L'expression du modèle de Yoon-Nelson est décrite par l'Éq. 16 :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{\left(1 + exp\left(k_{YN} * \left(\tau - t\right)\right)\right)} \qquad \text{(Eq.I.31)}$$

où t (minutes) représente le temps au bout duquel la moitié du soluté qui a commencé à entrer dans la colonne est toujours présente à sa sortie, et k_{YN} désigne la constante de réaction du modèle.

I.4.Charbon actif

Le charbon actif est un matériau hautement poreux, élaboré à partir de diverses matières premières riches en carbone et caractérisées par une faible teneur en composés inorganiques. Parmi ces précurseurs figurent notamment le bois, le charbon de bois, les coques de noix de coco, le lignite, la tourbe, ainsi que certains polymères synthétiques et résidus issus de l'industrie pétrolière. Par ailleurs, l'exploitation de sous-produits industriels pour sa fabrication s'inscrit dans une approche durable visant la valorisation des déchets. De manière générale, le procédé de production du charbon actif repose sur deux étapes essentielles, à savoir la carbonisation suivie de l'activation (C. Ayral, 2009).

a. Méthodes de production du charbon actif

- **Carbonisation**

La carbonisation correspond à un traitement thermique des matières riches en carbone, au cours duquel les éléments non carbonés sont progressivement éliminés. Cette étape est généralement réalisée à des températures comprises entre 600 et 800 °C, en présence de sels métalliques et sous atmosphère inerte afin d'éviter toute oxydation. Elle s'effectue avec une vitesse de chauffage relativement élevée, permettant de limiter l'interaction entre les résidus solides et les composés volatils générés. Le matériau obtenu présente toutefois une porosité encore peu développée, ce qui restreint sa capacité d'adsorption. C'est lors de l'étape suivante d'activation que cette structure poreuse est significativement améliorée (C. Manole, 2007).

- **Activation**

L'activation chimique repose sur l'imprégnation préalable des précurseurs carbonés par des agents chimiques spécifiques, tels que la chaux, l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, le chlorure de magnésium ou encore l'acide phosphorique, ainsi que certains composés soufrés comme les sulfures et les thiosulfates. À l'issue de l'étape de carbonisation, le matériau obtenu est soumis à un lavage adéquat afin d'éliminer l'agent activant inorganique par dissolution, conduisant ainsi à un charbon activé purifié (F. Bouaouina, 2010).

b. Caractéristiques physicochimiques

- **Structure**

La structure du charbon actif se compose principalement de couches planes hexagonales constituées de carbone, similaire à celle du graphite. L'architecture texturale de l'adsorbant carboné, caractérisée par sa distribution poreuse et son étendue surfacique (S_BET), représente un facteur clé gouvernant à la fois la capacité maximale d'adsorption et les paramètres

cinétiques du processus de fixation (Annad, 2010).

- **les propriétés chimiques et physiques**

La matrice carbonée du charbon actif affiche un taux de pureté oscillant entre 80 et 95 %. Les éléments résiduels, essentiellement l'oxygène et l'hydrogène, se structurent en groupements fonctionnels de surface — tels que les radicaux carboxyliques ou hydroxyles — regroupés sous l'appellation de « fonctions oxygénées de surface ». Par ailleurs, le matériau peut contenir des impuretés métalliques, dont la teneur et la nature chimique sont intrinsèquement dépendantes de la source de carbone ainsi que des conditions opératoires du procédé d'activation mis en œuvre (Ayral, 2009 ; Manole, 2007)

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1.Introduction

Ce chapitre décrit la fabrication d'un adsorbant naturel (charbon) à partir de déchets des fibres de palmier dattier (PF), en vue de son potentiel d'adsorption pour l'élimination de 2-nitrophenol en milieu aqueux. Les caractéristiques physiques de l'adsorbant sont ensuite déterminées par des techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse BET, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) et la méthode du pH-point de charge zéro (pH-$_{PZC}$). Enfin, ce chapitre examine et analyse la cinétique, l'équilibre et le comportement d'adsorption (capacité et processus) de 2-nitrophenol sur l'adsorbant PF600.

II.2.Préparation du PF600

Des fibres de palmier dattier ont été collectées à partir de déchets de palmiers dans une oasis de palmiers dattiers près d'El Alia, à Biskra, en Algérie. Les fibres ont été soigneusement nettoyées à l'eau distillée pour éliminer les impuretés et les contaminants hydrophiles, puis séchées à l'air libre au soleil. Une fois sèches, les fibres ont été découpées en petits morceaux et soumises à un séchage supplémentaire de 48 heures à 110 °C. Le matériau séché a été broyé dans un broyeur et tamisé avec des diamètres désirés allant de 0,08 à 0,20 mm. Il a subi une pyrolyse dans un creuset en porcelaine sous atmosphère pauvre en oxygène. Le processus de chauffage a consisté à augmenter la température à une vitesse de 10 °C/min de la température ambiante à 600 °C, et à la maintenir pendant 3 heures. Après pyrolyse, l'échantillon de biochar a été immergé dans une solution de HCl 0,1 M et soigneusement lavé à l'eau chaude déminéralisée jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre. Afin de maintenir une teneur en humidité inférieure à 5 %, le biochar obtenu, appelé PF600-biochar, a été séché à 110 °C pendant 24 heures. Le biochar séché a ensuite été conservé dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation.

II.3.Techniques de caractérisation des échantillons

Après la fabrication de l'adsorbant PF600, les échantillons passent à la caractérisation en utilisant les techniques suivantes : BET ; SEM-EDS ; FTIR ; DRX ; pH$_{PZC}$.

II.3.1.Méthode BET

La méthode **Brunauer–Emmett–Teller (BET)** constitue l'approche la plus répandue pour l'évaluation de la **surface spécifique totale** des matériaux adsorbants. Elle est fondée sur l'**adsorption du gaz azote (N_2)** à très basse température, généralement **−196 °C**, correspondant

à la température de l'azote liquide. L'analyse de la quantité d'azote adsorbée permet ainsi de caractériser avec précision les propriétés superficielles de l'adsorbant.

- **Surface spécifique (m^2/g)** : Elle correspond à la surface totale accessible par unité de masse de l'adsorbant. Une valeur élevée traduit une meilleure efficacité du matériau pour la fixation des molécules, notamment dans les applications requérant une adsorption rapide et performante.
- **Volume poreux (cm^3/g)** : Ce paramètre renseigne sur la capacité des pores du matériau à accueillir des molécules. Un volume poreux important est généralement associé à une aptitude accrue à l'adsorption de quantités élevées d'adsorbats.
- **Distribution des tailles de pores** : La dimension des pores conditionne la capacité d'adsorption ainsi que la sélectivité de l'adsorbant. Les pores sont classiquement répartis en trois catégories :
    - **Micropores (< 2 nm)** : particulièrement adaptés à l'adsorption de petites molécules, notamment les gaz.
    - **Mésopores (2–50 nm)** : convenant aux molécules de taille intermédiaire, fréquemment impliquées dans les procédés de purification et de séparation.
    - **Macropores (> 50 nm)** : favorisant le transport des molécules au sein du matériau et facilitant l'accès aux micropores et mésopores.

L'analyse BET offre ainsi une compréhension approfondie de ces paramètres, permettant d'optimiser les performances des adsorbants en fonction d'objectifs spécifiques.

II.3.2.Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode analytique largement employée pour l'exploration de la structure cristalline des matériaux. Elle est fondée sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal, interaction qui engendre un motif de diffraction caractéristique. Cette technique permet notamment La reconnaissance des phases cristallines et la définition des paramètres de maille, ainsi que l'évaluation de la taille des cristallites et du degré d'ordre structural des matériaux.

Le principe de la DRX repose sur la **loi de Bragg**, qui décrit la condition de diffraction constructive des rayons X et s'exprime par la relation suivante :

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \qquad \text{(Eq.II.1)}$$

où :

- n représente l'ordre de diffraction,
- λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement X incident,

- d désigne la distance interplanaire entre les plans cristallins,
- θ est l'angle de diffraction.

Lorsque les rayons X interagissent avec un matériau cristallin, ils sont diffractés par les plans atomiques, générant un diagramme de diffraction propre à chaque matériau. Ce diagramme constitue une véritable signature cristallographique, permettant l'identification des phases présentes, l'analyse de la taille des cristallites, la détection des contraintes résiduelles et des défauts structuraux, ainsi que l'étude des matériaux amorphes.

II.3.3.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La technique d'analyse **(FTIR)** est une technique analytique largement utilisée pour l'étude des caractéristiques chimiques des matériaux, notamment des adsorbants. Elle occupe une place essentielle dans l'identification des groupes fonctionnels présents à la surface de ces matériaux, lesquels jouent un rôle déterminant dans la compréhension des mécanismes d'interaction, qu'ils soient chimiques ou physiques, entre l'adsorbant et les espèces adsorbées.

Le principe de la FTIR repose sur **l'**interaction du rayonnement infrarouge avec la matière. Lors du passage ou de la réflexion de la lumière infrarouge à travers un matériau, certaines longueurs d'onde sont absorbées par les liaisons chimiques présentes. Ces absorptions correspondent aux vibrations moléculaires, telles que les étirements ou les déformations des liaisons. Chaque type de liaison chimique (C=O, O–H, N–H, etc.) absorbe à des longueurs d'onde spécifiques, générant ainsi un spectre infrarouge caractéristique. Ce spectre est généralement exprimé en transmittance ou en absorbance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1})**.** L'application de la transformée de Fourier permet de convertir les données brutes en un spectre précis, facilitant l'identification des groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant.

Les groupes fonctionnels mis en évidence par la FTIR influencent fortement les performances d'adsorption**,** en conditionnant l'affinité du matériau pour certaines molécules. Parmi les groupes fréquemment identifiés figurent les groupes hydroxyles (–OH)**,** carboxyles (–COOH)**,** amines ($–NH_2$) ainsi que les groupes aromatiques. La FTIR est également employée pour évaluer les modifications chimiques apportées aux charbons activés, notamment à la suite de traitements d'activation thermique ou d'imprégnation chimique. Elle permet ainsi de vérifier l'introduction ou la transformation de groupes fonctionnels visant à améliorer les capacités d'adsorption, ainsi que d'analyser les changements de surface après adsorption, en identifiant les molécules fixées et leur mode d'interaction.

Dans ce travail, la caractérisation chimique de la surface des adsorbants a été réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge AGILENT TECHNOLOGIES. Les spectres FTIR ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}**.**

II.3.4.Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS)

La morphologie de surface et les caractéristiques microstructurales des échantillons mieux ont été examinées à l'aide de la Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisé et la surface des échantillons solides, permettant l'obtention d'images à haute résolution aux échelles micrométrique et nanométrique. Le faisceau d'électrons, généré par un canon à électrons, est balayé ligne par ligne sur la surface de l'échantillon, produisant divers signaux issus des interactions électron–matière.L'analyse MEB a permis d'observer la porosité, la rugosité, la distribution des particules ainsi que les modifications structurales induites par les traitements thermiques ou chimiques. La compréhension des processus d'adsorption et l'évaluation rigoureuse des capacités épuratoires des substrats adsorbants nécessitent impérativement l'acquisition de ces données caractéristiques.

Dans le but d'identifier la nature des éléments constitutifs et d'analyser leur répartition spatiale au sein de la matrice, la technique de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a été associée à la Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Énergie (EDS). Cette approche analytique couplée a permis d'obtenir une caractérisation qualitative et semi-quantitative des espèces atomiques détectées (notamment carbone, oxygène, silicium, calcium, entre autres). L'intégration des résultats issus du couplage MEB–EDS a établi des corrélations entre l'architecture morphologique et la signature chimique élémentaire des échantillons, conduisant ainsi à une élucidation approfondie de leurs propriétés physicochimiques intrinsèques.

II.3.5.pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) :

Le pH du point de charge zéro (pHpzc) est un paramètre fondamental caractérisant la surface des matériaux adsorbants. Il correspond au pH auquel la charge nette de la surface du solide est nulle, c'est-à-dire lorsque les charges positives et négatives présentes à la surface s'équilibrent. Ce paramètre joue un rôle clé dans la compréhension du comportement des adsorbants en solution aqueuse et permet de prédire leurs interactions électrostatiques avec les espèces ioniques en fonction du pH du milieu. (Azri et al., 2022).

Dans cette étude, le pHpzc a été calculé selon la méthode décrite précédemment . Une série de solutions de NaCl à une concentration de 0,01 M a été préparée, avec des valeurs de pH initiales comprises entre 2 et 12. Le pH des solutions a été ajusté à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH).

Une masse fixe de 30 mg du matériau adsorbant a été ajoutée à 30 mL de chaque solution. Les suspensions ont ensuite été agitées à température ambiante pendant 24 heures afin d'atteindre l'équilibre. Après agitation, le pH final de chaque solution a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre préalablement calibré.(khechai et al. ,2025).

Enfin, la valeur du pHpzc a été définie graphiquement en traçant le point d'intersection de la courbe ΔpH (pH_f – pHo) en fonction de pHo. Cette méthode permet de mieux comprendre et d'optimiser les mécanismes d'adsorption en fonction du pH de la solution. (Azri et al., 2022).

II.4.1.Expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à une température de 293 K en système discontinu (à l'exception des études portant sur l'effet de la température). Toutes les solutions de 2-nitrophénol (2-NP) ont été préparées à partir d'une solution mère de concentration 0,5 $g \cdot L^{-1}$.

À une concentration prédéterminée, une masse de 30 mg de l'adsorbant PF600 a été mise en contact avec 30 mL de solution de 2-NP dans des fioles Erlenmeyer de 50 mL. Les mélanges ont ensuite été agités à une vitesse constante de 300 $tr \cdot min^{-1}$ pendant le temps requis.

Après adsorption, l'adsorbant chargé a été séparé de la solution par filtration en utilisant d'une membrane de 0,45 µm. La concentration résiduelle de 2-NP dans la solution a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de 415 nm.

Chaque expérience a été menée afin d'évaluer la cinétique d'adsorption sur une plage de temps de contact comprise entre 0 et 4 heures. Les concentrations initiales en 2-nitrophénol (2NP) ont été préparées dans une gamme allant de 5 à 160 $mg \cdot L^{-1}$.

L'influence du pH initial sur le processus d'adsorption a été étudiée en faisant varier le pH de la solution entre 2 et 11. À des intervalles de temps prédéfinis, des échantillons ont été prélevés des fioles Erlenmeyer puis filtrés à l'aide de papier filtre.

La quantité de 2-NP éliminée ainsi que la capacité d'adsorption ont été calculées à l'aide de l'équation suivante : $q_t = (C_0 - C_t) * V / m$ (Eq. II. 2)

La quantité de 2-nitrophénol (2-NP) éliminée de la solution aqueuse à un temps donné qt ou à l'équilibre qe, exprimée en $mg \cdot g^{-1}$, ainsi que l'efficacité d'adsorption (R %), ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m \quad \text{(Eq. II.3)}$$

$$Removal(\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100 \quad \text{(Eq. II.4)}$$

où C_0 représente la concentration initiale du 2-NP ($mg \cdot L^{-1}$), C_t sa concentration au temps tt, et Ce sa concentration à l'équilibre. La masse de l'adsorbant est notée mmm (g), tandis que V (L) désigne le volume de la solution.

Des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption standards ont été appliqués afin de décrire le mécanisme d'adsorption. Les modèles d'isothermes sont largement utilisés pour caractériser la capacité d'adsorption des contaminants organiques. Dans cette étude, le processus d'adsorption a été évalué à l'aide de plusieurs modèles d'isothermes, notamment les modèles de Langmuir, Freundlich, Liu, Redlich-Peterson et Temkin (Azri et al., 2022), (Rahmat et al.,2019) .

II.4.1.1.Cinétique d'adsorption

La dynamique d'adsorption a été examinée à l'aide de versions non linéarisées(Lima S L.,2015)

NPFO model : $$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{(Eq. II.5)}$$

Elovich model : $$q_t = 1 - \beta ln t(1 + \alpha\beta t) \quad \text{(Eq. II.6)}$$

NPSO model: $$q_t = \frac{q_e^2 * k_2 * t}{1 + q_e * k_2 * t} \quad \text{(Eq.II.7)}$$

II.4.1.2.Etudes thermodynamiques

Les variables thermodynamiques, notamment les variations de l'énergie libre ΔG, de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS, sont généralement calculées à l'aide de l'équation de Van't Hoff. Ces calculs permettent d'évaluer l'efficacité des sites actifs de l'adsorbant dans l'élimination des polluants et d'apporter des informations précieuses sur le mécanisme d'adsorption. Les équations mathématiques suivantes sont utilisées à cet effet (Fadel A et al., 2021):

$$\Delta G^0 = -RT\, ln(K_C) \quad \text{(Eq.II.8)}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \quad \text{(Eq. II.9)}$$

$$K_C = \frac{Cads}{Ce} \quad \text{(Eq. II.10)}$$

$$\ln(K_C) = -(\frac{\Delta H^0}{RT}) + (\frac{\Delta S^0}{R}) \quad \text{(Eq. II.11)}$$

K_c : constante d'équilibre, ΔG° : enthalpie libre (J/mol), ΔH° : variation d'enthalpie (J/mol), ΔS° : variation d'entropie (J/mol.K), T : température absolue (K), C_{ads} : différence de concentration.

II.4.2.Expérience d'adsorption sur colonne

II.4.2.1.Adsorption continue dans une colonne à lit fixe

Pour réaliser l'adsorption continue du 2-nitrophénol (2NP) dans différentes conditions, une colonne en verre de laboratoire (5 cm de longueur et 1 cm de diamètre) a été utilisée à une température constante de 24 ± 1 °C. Le pH de la solution n'a pas été modifié initialement (pH ≈ 6,3). Une pompe péristaltique a permis d'alimenter la colonne avec des débits variant entre 1 et 400 mL/min. À intervalles de temps appropriés, des échantillons du 2-NP en sortie de colonne ont été prélevés et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis (DR 500) à λ_max = 415 nm.

L'étude a été menée selon trois conditions principales :

1. L'effet de la hauteur de l'adsorbant (1, 2 et 4 cm, correspondant respectivement à 125, 250 et 500 mg d'adsorbant),
2. La concentration initiale de l'adsorbat (40, 80 et 160 mg/L),
3. Le débit de la solution (2, 4 et 6 mL/min).

Des **courbes de percée** ont été tracées en représentant (C_t / C_0) en fonction du temps, où (C_t) est la concentration de l'effluent et (C_0) la concentration initiale. Ces courbes ont été analysées pour évaluer les performances d'adsorption de la colonne. Les paramètres clés extraits des courbes de percée sont les suivants (Aichour A et al.,2019) :

Volume d'effluent traité V_t:

$$V_t = Q \times te \quad \text{(Eq. II.12)}$$

où t_e est le temps d'épuisement de l'effluent et Q le débit volumique (mL/min).

Quantité totale adsorbée q_{total} (mg/g) :

$$q_{total} = \frac{Q * A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} Cdt \quad \text{(Eq. II.13)}$$

où A est l'aire sous la courbe de percée, Q le débit (mL/min) et t_{total} la durée totale de l'adsorption continue.

Quantité totale d'adsorbat utilisée dans la colonne W_{total} :

$$w_{total} = \frac{C_0 * Q * t_{total}}{1000} \quad \text{(Eq. II.14)}$$

Pourcentage d'élimination R(%) :

$$R\% = \frac{q_{total}}{w_{total}} * 100 \quad \text{(Eq. II.15)}$$

II.4.2.2. Modélisation de l'adsorption continue

Le comportement dynamique de la colonne a été étudié à l'aide de différents modèles mathématiques. Les modèles de **Thomas** et **Yoon-Nelson** sont couramment employés dans les études sur les colonnes à lit fixe, en raison de leur simplicité et de leur linéarité (Thomas H C 1944), (Yoon Y H, Nelson J H 1984).

L'approche de Thomas permet de modéliser les courbes de percée des systèmes d'adsorption en configuration à écoulement continu. Les fondements théoriques de ce modèle stipulent que la cinétique globale résulte de la combinaison de deux mécanismes : la réaction d'adsorption-désorption à l'interface solide-liquide et le transport de soluté vers la surface adsorbante. Le formalisme adopté s'appuie sur une loi cinétique de type Langmuir réversible du second ordre, traduite par l'équation suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{\left(1 + exp\left(\left(\frac{k_{Th} * q_0 * m}{Q}\right) / - k_{Th} * C_0 * t\right)\right)} \quad \text{(Eq. II.16)}$$

où Q est le débit volumique (mL/min), m la masse de l'adsorbant (g), q_0 la concentration maximale du soluté à la surface de l'adsorbant (mg/g) et k_{Th} la constante du modèle de Thomas ($mL \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$).

Le **modèle de Yoon-Nelson** constitue un autre outil pour décrire la dynamique d'adsorption dans une colonne à lit fixe. Comparé au modèle de Thomas, il fournit une approche plus descriptive basée sur les données expérimentales et ne nécessite pas d'informations spécifiques sur la nature de l'adsorbant, la géométrie du lit ou les propriétés de l'adsorbat. Le modèle de Yoon-Nelson est exprimé comme suit :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{\left(1 + exp\left(k_{YN} * (\tau - t)\right)\right)} \quad \text{(Eq. II.17)}$$

où t (min) représente le temps au cours duquel la moitié du soluté initial est encore présente à la sortie de la colonne, et k_{YN} est la constante de réaction du modèle.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à l'analyse et à l'interprétation des résultats relatifs à l'adsorption dynamique du 2-nitrophénol (2-NP) sur le biochar PF600 en régime continu à lit fixe. Après avoir établi les performances du matériau en mode discontinu, l'évaluation en colonne constitue une étape déterminante pour approcher les conditions réelles d'exploitation et juger du potentiel du biochar PF600 dans des applications environnementales à plus grande échelle.

Contrairement aux systèmes discontinus, l'adsorption en lit fixe permet d'intégrer simultanément les phénomènes hydrodynamiques, le transfert de masse et la saturation progressive de l'adsorbant. Les courbes de percée représentent ainsi un outil essentiel pour décrire l'évolution temporelle de la concentration du polluant en sortie de colonne et pour déterminer la durée de service effective du matériau avant régénération ou remplacement.

Dans ce contexte, ce chapitre vise à étudier l'élimination du 2-NP à l'aide du biochar PF600 dans un système continu, en mettant en évidence l'influence des principaux paramètres opératoires, à savoir la hauteur du lit, le débit d'alimentation et la concentration initiale de l'adsorbat. Les performances de la colonne sont ensuite évaluées à travers l'analyse des courbes de percée et la modélisation dynamique à l'aide des modèles de Thomas et de Yoon–Nelson, permettant d'élucider les mécanismes dominants du transport et de l'adsorption du 2-NP sur PF600.

Cette approche permet non seulement d'apprécier la capacité réelle du biochar PF600 dans des conditions dynamiques, mais aussi de fournir des bases fiables pour l'optimisation et la mise à l'échelle du procédé de traitement des eaux contaminées par les composés nitroaromatiques.

III.2.Caractérisation du PF-600

III.2.1.Détermination de la surface spécifique: méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La figure 2 présente l'isotherme d'adsorption/désorption de N_2 du biochar PF-600 à 77 K. Selon la classification de l'IUPAC, l'isotherme est de type II, ce qui indique que le matériau présente majoritairement des caractéristiques microporeuses, associées à une certaine surface externe (SBET). La présence d'une boucle d'hystérésis de type H3 à des pressions relatives supérieures à 0,4 suggère l'existence d'une structure mésoporeuse (Nguyen T T N et al ., 2017).

Le biochar PF-600 synthétisé présente une surface spécifique totale de 275,93 m^2/g et un volume poreux total de 0,176 cm^3/g, dont 56,75 % de la surface est attribuée aux mésopores. Le diamètre moyen des pores, estimé à 4,72 nm, situe le charbon PF-600 dans la gamme optimale des matériaux mésoporeux (2–50 nm) (Ahmad K N et al., 2023), assurant ainsi un compromis favorable entre une capacité d'adsorption élevée et une accessibilité aisée des sites actifs pour divers adsorbats. Cette structure mésoporeuse favorise la diffusion efficace de molécules de plus grande taille, telles que le nitrophénol, à l'intérieur du charbon (Liu L et al ., 2020) . La contribution combinée des différents types de pores confère ainsi au charbon PF-600 une grande efficacité pour l'adsorption de contaminants organiques, qu'ils soient de petite ou de grande taille.

La surface spécifique élevée obtenue dans cette étude peut être attribuée à l'influence marquée de la température de pyrolyse sur la structure et les propriétés adsorbantes de biochar. En effet, des températures plus élevées favorisent l'adsorption du p-nitrophénol par des mécanismes tels que les liaisons hydrogène et les interactions π–π, en rendant la structure de surface plus complexe et plus réactive (Chen Q et al ., 2020) ,(Feng S et al ., 2020) .

Comparé à d'autres charbons, tels que ceux dérivés du cactus, qui reposent principalement sur des groupes fonctionnels chimiques après activation et présentent une porosité naturelle limitée, ou encore ceux issus des noyaux de dattes, davantage orientés vers l'immobilisation des métaux lourds par la chimie de surface plutôt que par une surface spécifique élevée (Ehsan M et al ., 2014), (Hadjittofi L et al ., 2014) , le charbon PF-600 se distingue par sa surface spécifique supérieure et sa mésoporosité développée. Ces caractéristiques en font un matériau particulièrement prometteur pour des applications dans le traitement des eaux usées et la remédiation environnementale.

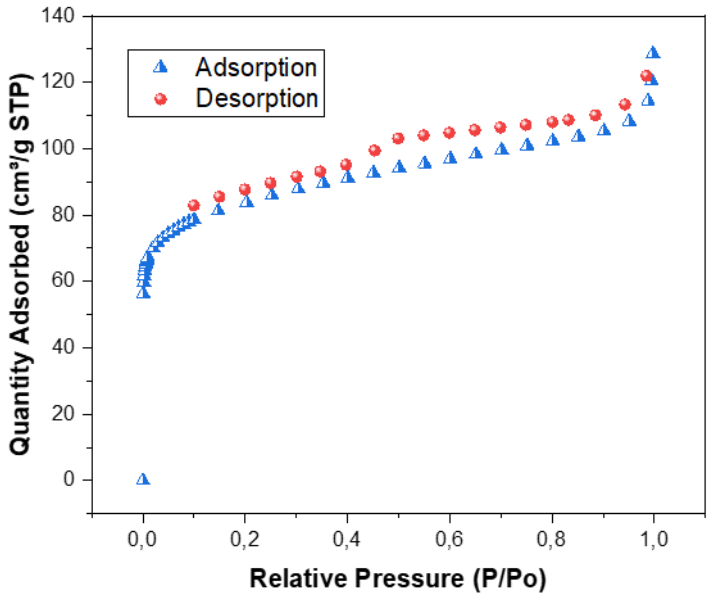


Figure III. 1: Isotherme d'adsorption/désorption d'azote gazeux du charbon-PF à 77 K.

III.2.2.La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les caractéristiques morphologiques du charbon PF-600 ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB), comme illustré à la Figure 3. Les images MEB mettent en évidence des traits structuraux marqués, révélant une architecture hautement hétérogène caractérisée par des pores de type tunnel et une porosité importante. Ces pores résultent principalement de la décomposition pyrolytique des composants lignocellulosiques, notamment la lignine et la cellulose, conduisant à la formation d'un réseau poreux complexe et interconnecté au sein de la matrice du charbon (Nouioua A et al ., 2023) .

Cette structure poreuse contribue de manière significative à la surface spécifique élevée du matériau, un paramètre clé confirmé par l'analyse de surface selon la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET), et qui sous-tend sa remarquable capacité d'adsorption. La transformation observée de la topographie de surface constitue une preuve directe de l'efficacité adsorptive du charbon, attestant de sa capacité à piéger et à retenir les contaminants à l'intérieur de sa structure poreuse.

L'analyse complémentaire par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDS) indique que le carbone (C) et l'oxygène (O) sont les éléments majoritaires du PF-600, confirmant ainsi sa nature de matériau riche en carbone et à structure mésoporeuse.

L'architecture poreuse distinctive de type tunnel, associée à une forte porosité, représente un atout majeur pour l'amélioration des performances d'adsorption du charbon, en particulier dans les systèmes de filtration à lit fixe destinés à l'élimination de polluants organiques tels que les NACs.

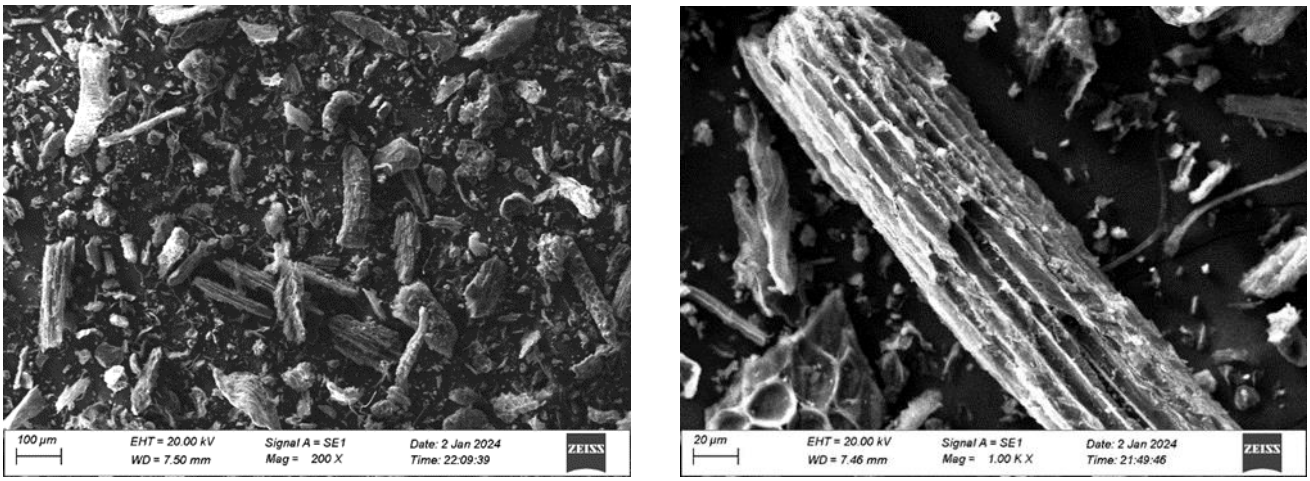


Figure III.2: Images SEM du PF600 préparé.

III.2.3.La spectroscopie infrarouge FTIR

Les spectres FTIR du charbon PF-600 avant et après adsorption sont présentés à la Figure 4. Les principales bandes d'absorption correspondant aux groupes fonctionnels présents à la surface du charbon ont été identifiées. Avant adsorption, une large bande intense observée dans la région comprise entre 3600 et 3700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons O–H, généralement associées aux groupes hydroxyles des acides carboxyliques, des phénols et de la cellulose (Liu L et al ., 2020) . Cette bande traduit le caractère hydrophile du PF-600 et sa capacité potentielle à interagir avec des contaminants polaires (Clurman A M et al.,2020) .

Un pic distinct situé aux environs de 2890 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation C–H des hydrocarbures aliphatiques, indiquant la présence de groupes alcaniques. La liaison C≡C des alcynes disubstitués est observée autour de 2352 cm^{-1}. Par ailleurs, la bande apparaissant à 1555 cm^{-1} est associée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C (Nouioua A et al., 2023) . La présence de liaisons C–O, caractéristiques des groupes carboxyliques ou phénoliques, est mise en évidence par une bande située autour de 1024 cm^{-1} (Chahinez, H.-O et al ., 2020) . En

outre, les bandes observées à 780 cm^{-1} et 660 cm^{-1} sont associées aux vibrations de déformation des liaisons C-H., révélant le caractère aromatique du charbon (Rambhatla N et al ., 2025) . Après adsorption, des modifications significatives du spectre FTIR sont observées. La diminution notable de l'intensité de la bande O–H suggère une implication directe des groupes hydroxyles dans le processus d'adsorption, probablement par la formation de liaisons hydrogène avec les composés nitroaromatiques (NACs). Ces interactions par liaisons hydrogène semblent constituer le mécanisme dominant gouvernant l'élimination des NACs, conformément aux résultats rapportés dans la littérature (Yang K et al ., 2018). De même, les variations observées au niveau des bandes situées à 2890 cm^{-1} et 1024 cm^{-1} indiquent des interactions entre les groupes fonctionnels C–H et C–O les molécules adsorbées et de la surface du charbon.

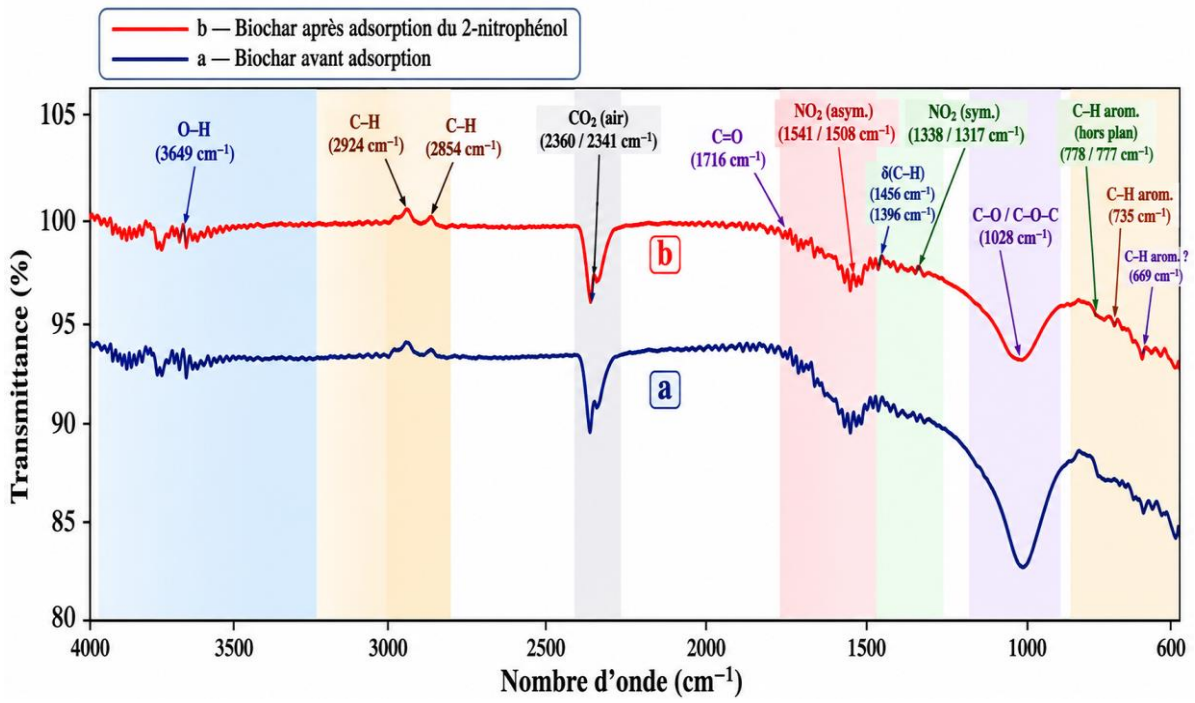


Figure III.3 : Spectres FTIR du PF600 avant et après adsorption du 2-NP

III.2.4.Point de charge nulle (pH_{PZC}) et effet du pH

Le pH constitue un paramètre déterminant dans les phénomènes d'adsorption, dans la mesure où il influence simultanément plusieurs aspects du système : la chimie de la solution, la charge superficielle de l'adsorbant, l'accessibilité des groupements fonctionnels, ainsi que la compétition entre les protons (H^+) et les molécules cibles pour l'occupation des sites d'adsorption (Lima E C et al., 2019). Dans ce contexte, l'influence du pH sur l'adsorption du 2-

nitrophénol (2-NP) par le biochar PF-600 a été analysée, et les données obtenues sont présentées à la figure 5a.

Ce paramètre gouverne en effet le degré d'ionisation à la fois de la molécule adsorbée (2-NP) et des fonctions chimiques exposées à la surface du matériau carboné. Les expériences ont été conduites sur une plage de pH allant de 3,0 à 11,0. En conditions acides (pH 3–5), le 2-NP existe principalement sous sa forme neutre non dissociée, ce qui facilite son interaction avec la surface du charbon via plusieurs voies, en particulier les liaisons hydrogène et les interactions de type π–π (Fang Q et al., 2014).

En revanche, à pH basique (pH > 7,0), le 2-NP est principalement sous sa forme anionique (déprotonée), laquelle est faiblement adsorbée en raison de la répulsion électrostatique avec la surface négativement chargée du charbon lorsque le pH dépasse la valeur du pH_{pzc} (Figure 5b) (Peng P et al ., 2016) . De plus, la présence accrue d'ions hydroxyle (OH^-) dans la solution entraîne une compétition avec les molécules de 2-NP pour les sites d'adsorption, ce qui contribue à une diminution supplémentaire de l'efficacité d'adsorption (Chen T et al ., 2015) .

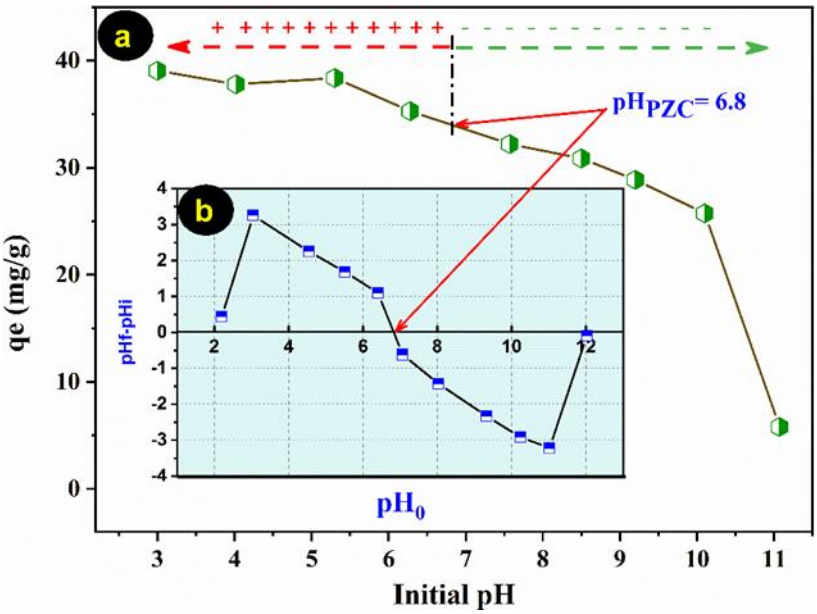


Figure III.4 : Impact du pH sur la quantité de 2-NP adsorbée par le charbon FP, Condition : m/v = 1 g/L, C_0= 40 mg/L, T= 20 °C, t = 4 hrs.

III.3.Etude de l'élimination du 2-nitrophenol par adsorption en discontinu

III.3.1.Impact de l'étude cinétique et du temps de contact

L'adsorption du 2-nitrophénol (2-NP) sur le charbon PF-600 a été étudiée afin d'évaluer l'effet du temps de contact et de déterminer les mécanismes cinétiques régissant le processus. Les expériences ont été réalisées en utilisant 30 mg de charbon PF-600 et 30 mL d'une solution de 2-NP de concentration initiale égale à 40 mg/L, placés dans des fioles Erlenmeyer de 100 mL. Après filtration des solutions à l'aide d'une membrane de 0,45 µm, la concentration résiduelle en 2-NP a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 415 nm.

Comme illustré à la Figure 6, l'adsorption du 2-NP sur le charbon PF-600 s'effectue en deux phases distinctes. La première phase correspond à une adsorption initiale rapide : au cours des 60 premières minutes, environ 90 % de la capacité totale d'adsorption (≈ 30 mg/g) est atteinte. Cette étape est attribuée à la forte disponibilité des sites actifs à la surface du charbon, favorisant une fixation rapide des molécules de 2-NP. La seconde phase correspond à l'établissement de l'équilibre, atteint après environ 120 minutes, au-delà duquel aucune augmentation significative de l'adsorption n'est observée. Ce comportement suggère une quasi-saturation des sites actifs, en particulier des mésopores, conduisant à un équilibre dynamique entre les vitesses d'adsorption et de désorption (Lahuri A H et al ., 2022) .

Les données cinétiques expérimentales ont été analysées à l'aide de trois modèles cinétiques couramment utilisés : le modèle du pseudo-premier ordre (PFO), le modèle du pseudo-second ordre (PSO) et le modèle d'Elovich. Les résultats de l'ajustement non linéaire sont présentés à la Figure 6, tandis que les paramètres cinétiques correspondants sont récapitulés dans le Tableau 1. Le modèle PFO présente un ajustement modéré, avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,9281 et une capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) calculée de 27,28 mg/g, légèrement inférieure à la valeur expérimentale. Les valeurs relativement élevées de l'erreur quadratique moyenne (RMSE = 2,4063) et du χ^2 (52,1134) indiquent que ce modèle ne décrit pas de manière satisfaisante le mécanisme d'adsorption du 2-NP sur le charbon PF-600.

En revanche, le modèle PSO offre un meilleur ajustement, avec un R^2 de 0,9761. La valeur de qe prédite (28,96 mg/g) est très proche de la valeur expérimentale, et les valeurs plus faibles de RMSE (1,3861) et de χ^2 (17,2929) confirment la pertinence de ce modèle. Le modèle cinétique PSO est souvent associé à un mécanisme d'adsorption contrôlé par la chimisorption, indiquant que les interactions chimiques constituent l'étape limitante du processus.

Le modèle d'Elovich présente le meilleur ajustement parmi les trois modèles étudiés, avec un R^2 de 0,9949, ainsi que les valeurs les plus faibles de RMSE (0,6374) et de χ^2 (3,6572). Ce modèle, généralement appliqué pour décrire la chimisorption sur des surfaces hétérogènes, est en adéquation avec les caractéristiques structurales du charbon PF-600. De plus, la valeur élevée de la vitesse initiale d'adsorption (A = 707,17) obtenue à partir du modèle d'Elovich confirme la capture rapide du 2-NP durant les premières étapes du temps de contact (Figure 6), soulignant l'importance de la chimisorption et le caractère hétérogène de la surface du charbon PF-600 dans le processus d'adsorption (Wang S et al ., 2020) .

Ainsi, la forte concordance des modèles PSO et d'Elovich indique que le mécanisme d'adsorption dominant est de nature chimique. Ce mécanisme est principalement gouverné par des interactions de type liaisons hydrogène et interactions π–π entre le 2-NP et le charbon PF-600, en accord avec les résultats rapportés dans la littérature (Deng J et al ., 2017). L'analyse cinétique démontre que le charbon FP constitue un adsorbant efficace et approprié pour l'élimination du 2-NP des solutions aqueuses. La rapidité de l'adsorption au cours des 60 premières minutes met en évidence le potentiel du charbon PF-600 pour des applications nécessitant une élimination rapide des polluants. Par ailleurs, l'excellent ajustement du modèle d'Elovich souligne l'importance de l'optimisation des propriétés de surface de l'adsorbant dans les systèmes d'adsorption hétérogènes.

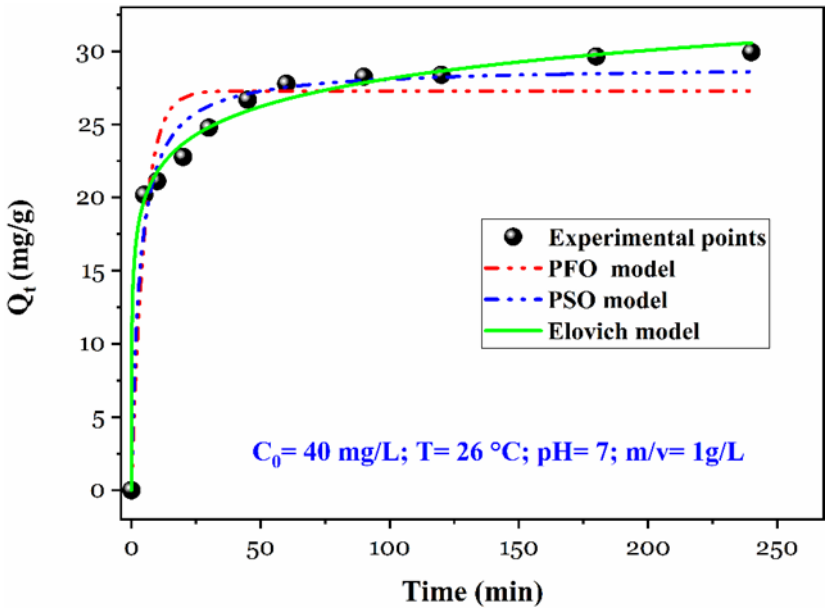


Figure III.5 : Investigation cinétique : effet du temps de contact et ajustement non linéaire des modèles de pseudo-premier ordre (PFO), pseudo-second ordre (PSO) et d'Elovich.

Tableau III.1 : Paramètres cinétiques calculés par ajustement non linéaire des modèles aux données expérimentales

modèles Cinétique	Paramèters	PF600
Modèle de Pseudo-premier ordre (PFO)	$K_1(min^{-1})$	0.2045 ± 0.0429
	$q_e(mg.g^{-1})$	27.28±0.87
	R^2	0.9281
	RMES	2.4063
	X^2	52.11
Modèle de Pseudo-second ordre (PSO)	$K_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$	0.0112±0.0023
	$q_e(mg.g^{-1})$	28.96 ± 0.65
	R^2	0.9761
	RMSE	1.3862
	X^2	17.29
Elovich	A $(g.mg^{-1}.min^{-1})$	707.17± 366.47
	B $(g.mg^{-1})$	0.3606± 0.0222
	R^2	0.9949
	RMSE	0.6375
	X^2	3.66

III.3.2.Comportement des isothermes d'adsorption

Les données d'adsorption à l'équilibre du 2-nitrophénol (2-NP) obtenues dans cette étude ont été analysées à l'aide de différents modèles d'isothermes, comme illustré à la figure 7. Les paramètres d'adsorption associés à ces modèles ont été estimés par une méthode d'optimisation non linéaire. La représentation de $q_e=f(Ce)$ met en évidence une isotherme de type L, traduisant une forte affinité d'adsorption du charbon pour le 2-NP. Ce type d'isotherme se caractérise par une adsorption importante à faibles concentrations d'adsorbat, confirmant ainsi la capacité élevée d'adsorption du charbon PF-600 (Giles C H et al ., 1974) .

Sur la base des coefficients de corrélation (R^2), les modèles de Langmuir, de Redlich–Peterson et de Liu présentent un meilleur ajustement aux données expérimentales que le modèle de Freundlich, comme indiqué dans le Tableau 2. Ces résultats suggèrent que les modèles de Langmuir, de Redlich–Peterson et de Liu décrivent plus fidèlement le comportement d'adsorption du 2-NP sur le charbon PF-600. Les valeurs élevées de R^2 indiquent que le processus d'adsorption implique à la fois une adsorption en monocouche, telle que décrite par le modèle de Langmuir, et une adsorption sur une surface hétérogène, telle que prise en compte par le modèle de Liu. Contrairement au modèle de Langmuir, qui suppose des sites d'adsorption énergétiquement homogènes, le modèle de Liu considère l'existence de sites présentant des énergies d'adsorption variables, suggérant ainsi la coexistence de mécanismes d'adsorption en monocouche et en multicouche (Lima S L et al ., 2015) (Grabi et al ., 2021).

La capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) prédite par le modèle de Langmuir atteint 61,99 mg/g à 293 K, ce qui confirme le fort potentiel du charbon PF-600 en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination du 2-NP à partir des milieux aqueux.

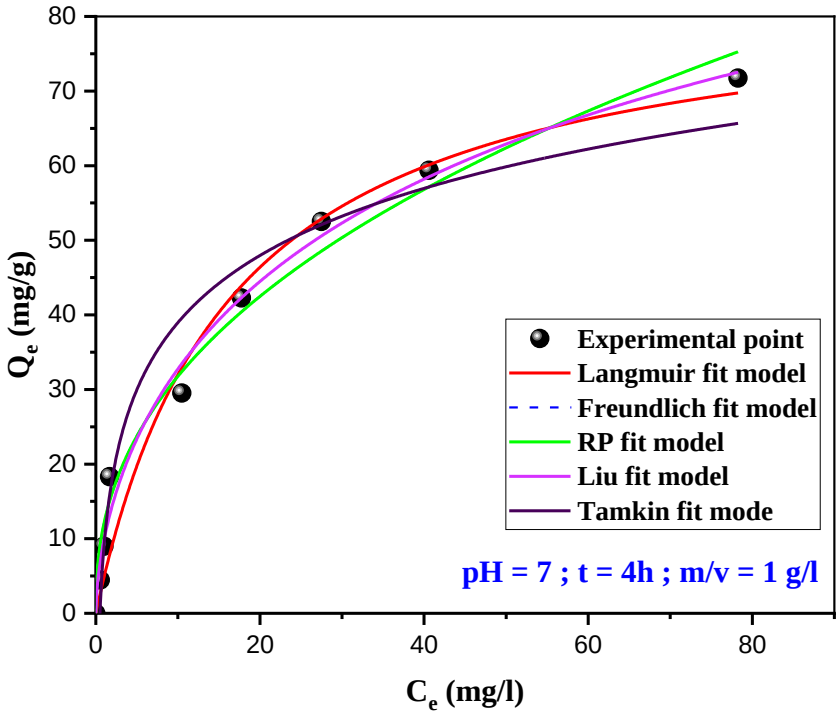


Figure III.6 Isotherme d'adsorption du 2-NP sur le charbon PF-600 et ajustement des modèles théoriques

Tableau III.2 : Paramètres isothermes d'adsorption du 2-nitrophénol sur le biochar PF-600

Modèle Isotherm	Paramètre	Unit	293 K	303 K	313 K
Langmuir	Q_{max}	mg/g	61.990	59.180	71.080
	KL	L/mg	0.136	0.109	0.102
	R^2	-	0.977	0.961	0.974
Freundlich	K_F	$(mg/g)(mg/L)^{-1}$	13.370	11.210	13.850
	n_F	-	2.820	2.650	2.766
	R^2	-	0.968	0.978	0.913
R-Peterson	K_{RP}	L/g	15.470	17.290	6.200
	a_{RP}	$(mg/L)\ g^{-1}$	0.535	0.896	0.062
	g	-	0.822	0.744	1.077
	R^2	-	0.991	0.987	0.975
Liu	q_m	mg/g	79.330	106.490	70.950
	k	-	0.062	0.016	0.103
	n	-	0.689	0.559	1.004
	R^2	-	0.988	0.983	0.974
Tamkin	A	-	2.230	1.957	1.476
	B	-	11.390	10.740	13.550
	R^2	-	0.995	0.984	0.969

III.3.3.Comportement thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption, notamment la variation de l'enthalpie (ΔH°), de l'entropie (ΔS°) et de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), ont été déterminés à l'aide de l'équation de Van't Hoff (Lima E C et al ., 2019) . Afin d'assurer une évaluation fiable de la constante d'équilibre adimensionnelle, des expériences isothermes ont été réalisées à trois températures différentes : 293 K, 303 K et 313 K (Tableau 3). L'isotherme de Langmuir, identifiée comme le modèle présentant le meilleur ajustement aux données expérimentales, a été utilisée pour le calcul des paramètres thermodynamiques.

Les résultats rassemblés dans le Tableau 3 montrent des valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), indiquant que le processus d'adsorption du 2-NP est thermodynamiquement favorable et spontané. Les valeurs de l'enthalpie standard (ΔH°) se situent dans l'intervalle de 0 à 20,9 kJ/mol, intervalle caractéristique des phénomènes de physisorption. Cela suggère que le mécanisme d'adsorption est principalement régi par des interactions intermoléculaires faibles, telles que les interactions π–π, les interactions anion–π et les liaisons hydrogène(Giles C H et al ., 1974) .

Par ailleurs, Les données indiquent que le processus d'adsorption est exothermique, comme en témoigne la diminution de la capacité d'adsorption lorsque la température augmente. Cette observation est en accord avec les valeurs négatives de ΔH°, confirmant que l'interaction entre le 2-NP et le charbon PF-600 s'accompagne d'une libération d'énergie. Enfin, les valeurs de la variation d'entropie (ΔS°) traduisent une diminution du désordre à l'interface solide–liquide au cours de l'adsorption, ce qui est cohérent avec la formation d'interactions stables entre l'adsorbat et l'adsorbant (Lima et al., 2015) (Grabi et al ., 2023).

Tableau III.3 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du 2-nitrophénol sur le charbon-PF600

Temperature (K)	Q_{max}(mg/g)	ΔS (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
293	79.37			-3.172
303	91.16	-26.84	-11.036	-2.903
313	72.35			-2.635

III.4.Etude de l'élimination du 2-nitrophénol par adsorption en continu

L'analyse en mode continu de l'adsorption du 2-nitrophénol sur lit fixe permet d'établir la courbe de percée, qui représente la réponse hydrodynamique caractéristique du système de traitement en régime dynamique.

La prédiction de cette courbe en fonction des différents paramètres opératoires s'avère indispensable pour optimiser les performances d'une colonne d'adsorption à lit fixe de charbon actif. Elle traduit l'évolution temporelle de la concentration du polluant en sortie de colonne, et constitue de ce fait un indicateur clé pour juger de l'efficacité du traitement.

Cette partie du travail porte sur les critères de dimensionnement des systèmes à lit fixe, et plus particulièrement sur la détermination de la durée d'utilisation optimale du matériau adsorbant avant qu'une régénération ou un remplacement du lit ne s'impose. Cette durée, communément appelée temps de service de la colonne, représente un paramètre central dans l'évaluation de la faisabilité technico-économique du procédé.

Préalablement à l'application des modèles mathématiques de description qui seront développés ultérieurement, il s'avère indispensable d'étudier l'influence des principaux paramètres opératoires sur le comportement de l'adsorption en mode dynamique et leur impact sur la morphologie des courbes de percée.

Les paramètres critiques investigués dans cette étude paramétrique sont :

- **Hauteur de lit : 1 cm, 2 cm et 4 cm, équivalentes à des masses** de l'adsorbant (PF-600) de 125, 250 et 500 mg, respectivement.
- **Débit de la solution d'alimentation :** 2, 4 et 6 mL/min.
- **Concentration de la solution de 2-NP:** 40, 80 et 160 mg/L.

Cette analyse paramétrique systématique constitue une étape préliminaire essentielle pour la compréhension des mécanismes gouvernant le processus d'adsorption en continu et pour l'optimisation rationnelle des conditions opératoires du système.

III.4.1.Effet de la hauteur du lit sur l'adsorption du 2-NP

La Fig. 8 illustre l'influence de la hauteur du lit sur l'adsorption dynamique du 2-NP dans un système à lit fixe. Les courbes de percée présentent des formes et des pentes distinctes en fonction de la hauteur du lit. Lorsque celle-ci augmente de 1 à 4 cm, la pente de la courbe de percée diminue, traduisant un élargissement de la zone de transfert de matière et une progression plus lente du front d'adsorption. Ce profil en « S » est caractéristique d'un système performant, dans lequel une plus grande hauteur de lit offre une surface spécifique plus élevée

et, par conséquent, un nombre accru de sites actifs disponibles pour la fixation des molécules de 2-NP.

Par ailleurs, l'augmentation de la hauteur du lit s'accompagne d'un allongement de la période de percée, ce qui reflète un temps de contact plus important entre l'adsorbat (2-NP) et l'adsorbant (PF600). Cette interaction prolongée favorise la diffusion des molécules au sein du matériau et améliore l'efficacité d'élimination du 2-NP dans la colonne, conduisant ainsi à une capacité d'adsorption plus élevée. Le Tableau 4 récapitule les paramètres caractéristiques des courbes de percée pour les différentes hauteurs de lit et met clairement en évidence cette tendance.

En effet, des hauteurs de lit plus importantes entraînent une augmentation de la quantité totale de 2-NP adsorbée, en raison du nombre plus élevé de sites de fixation actifs disponibles. À mesure que la masse d'adsorbant dans le lit augmente, les courbes de percée deviennent plus étalées, prolongeant le temps nécessaire pour atteindre la saturation du système. Ce comportement s'explique par la disponibilité accrue de sites de sorption, qui retarde l'épuisement du matériau, comme le confirment le temps de contact et les résultats issus de l'analyse BET. Ces observations sont en accord avec celles rapportées dans des études similaires sur l'adsorption en colonne à lit fixe (Fadzail F., 2022) (Fernandez M E., 2023). Ainsi, l'extension du temps de contact et l'augmentation du nombre de sites actifs contribuent de manière significative à l'amélioration de l'efficacité d'élimination du 2-NP lorsque la hauteur du lit est plus élevée.

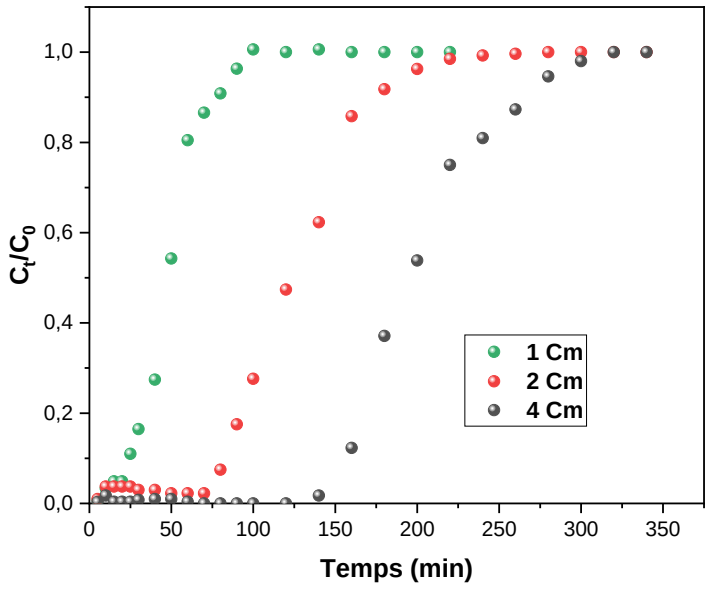


Figure III.7 : Effet de la hauteur du lit dans un système à lit fixe sur l'adsorption du 2-NP sur PF600. Conditions : C0 = 40 mg/L, m = 125, 250 et 500 mg, Q = 2 mL/min, T = 24 ± 1 °C, pH = 6,4.

Tableau III.4 : Valeurs des courbes de percée d'élimination du 2-NP à différentes profondeurs de lit.

C_0 (mg/L)	Q (ml/min)	m (mg)	A area	q_{tot} (mg)	q_e (mg/g)	W_{tot} (mg)	R%
40	2	125	43.732	3.49	27.9872	16	12.86
40	2	250	120.199	7.61	30.44	22.4	35.35
40	2	500	196.38	15.71	31.45	27.2	65.46

III.4.2.Effet du débit du lit sur l'adsorption du 2-NP

Afin d'évaluer l'influence du débit sur l'adsorption du 2-NP, des essais ont été réalisés à des débits de 2, 4 et 6 mL/min, tout en maintenant constante la concentration d'alimentation en 2-NP à 40 mg/L et la hauteur du lit à 4 cm. Les résultats présentés dans le Tableau 5 et la Fig. 9 mettent en évidence l'effet du débit sur les performances d'adsorption et le comportement des courbes de percée.

Les faibles débits favorisent un temps d'interaction plus long entre l'adsorbant et la solution, ce qui conduit à une adsorption plus efficace. À l'inverse, l'augmentation du débit accélère l'apparition de la percée en raison de la diminution du temps de contact entre le PF600 et la solution de 2-NP, entraînant ainsi une saturation plus rapide de la colonne (Lia Z., 2019) (Sellaoui L., 2021). En effet, lorsque le débit augmente, la durée de séjour de l'adsorbat dans le lit adsorbant se réduit, ce qui limite les échanges à l'interface solide-liquide.

Il est toutefois intéressant de noter que l'augmentation du débit de 2 à 6 mL/min s'accompagne également d'une hausse de la capacité d'adsorption (qe). Cette observation corrobore les conclusions d'études récentes démontrant qu'une augmentation du débit volumique favorise l'intensification des cinétiques de transfert interfacial, facilitant ainsi l'accès d'un nombre accru de molécules de soluté vers les sites d'adsorption disponibles à la surface du matériau carboné. (Lallan SY et al ., 2017) (Patel H 2019). À faible débit (2 mL/min), l'adsorbant dispose d'un temps plus long pour interagir avec le 2-NP, ce qui favorise une élimination plus importante dans la colonne grâce à une meilleure diffusion du polluant à l'intérieur des pores du matériau. En revanche, à des débits plus élevés, l'augmentation du taux de transfert de matière renforce le potentiel d'adsorption et modifie la pente des courbes de percée. Ces résultats montrent que

la dynamique d'adsorption dans une colonne à lit fixe est fortement dépendante du débit. Les faibles débits assurent un temps de contact suffisant pour une adsorption efficace, tandis que les débits élevés améliorent la capacité d'adsorption en intensifiant les phénomènes de transfert de masse.

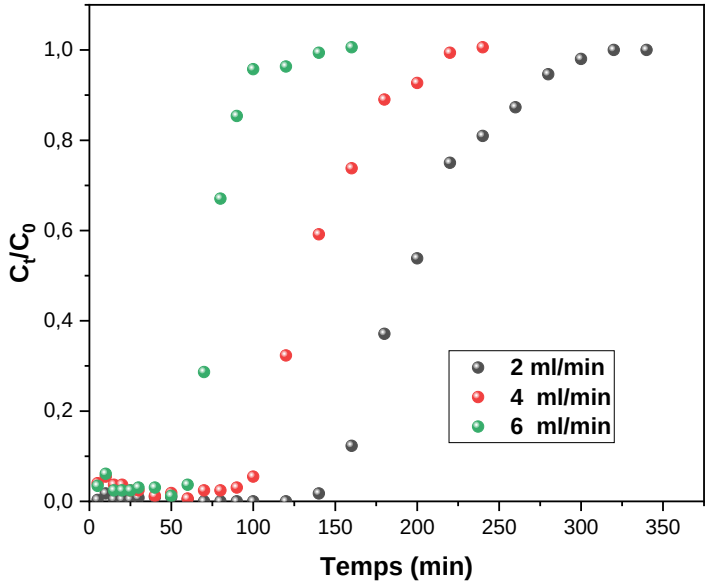


Figure III.8 : Effet du débit sur l'adsorption du 2-NP sur le PF600 dans un système de lit. Conditions : (C0 = 40 mg/L, m = 500 mg, Q = 2, 4 et 6 mL/min, T = 24 ± 1 °C, pH = 6,4).

Tableau III.5 : Paramètres des courbes de percée à différents débits .

C_0 (mg/L)	Q (ml/min)	m (mg)	A aerea	q_{tot} (mg)	q_e (mg/g)	W_{tot} (mg)	R%
40	2	500	196.38	15.71	31.45	27.2	65.46
40	4	500	140. 919	35.61	71.22	54.4	67.75
40	6	500	83. 372	57.95	115.91	81.6	71.02

III.4.3.Effet de la concentration initiale du 2-NP sur l'adsorption

L'influence de la concentration initiale d'alimentation sur les courbes de percée a été étudiée pour des valeurs comprises entre 40, 80 et 160 mg/L. Les données présentées sur la Figure 10 mettent en évidence une relation inversement proportionnelle entre la teneur initiale en polluant et la durée précédant l'apparition du phénomène de percée., accompagnée d'une pente plus marquée de la courbe de rupture. Le Tableau 6 indique qu'en faisant varier la concentration initiale du 2-NP de 40 à 160 mg/L, la quantité adsorbée (q_e) ainsi que la quantité totale adsorbée (Q_{tot}) augmentent. Les valeurs de Q_{tot} passent ainsi de 15,726 à 19,93 mg, tandis que celles de q_e évoluent de 31,45 à 39,87 mg/g.

À de faibles concentrations initiales, telles que 40 mg/L, la diffusion des molécules de 2-NP vers l'intérieur de l'adsorbant est relativement lente, ce qui conduit à des vitesses d'adsorption plus faibles.. Les valeurs obtenues, accompagnées des coefficients de corrélation (R^2), sont présentées dans le Tableau 6.

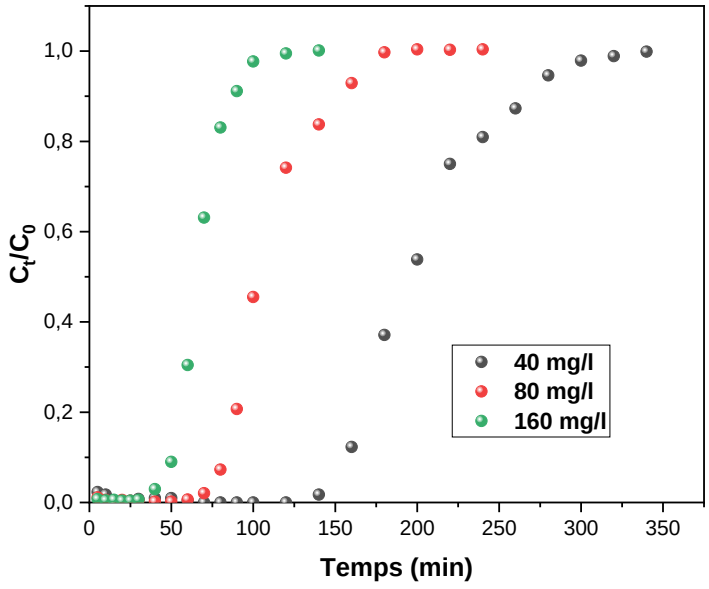


Figure III.9 : Effet de la concentration initiale du 2-NP sur l'adsorption en lit fixe**.**

Condition : (m = 500 mg, Q = 2 mL/min, C0 = 40,80 et 160 mg/L, T = 24 ± 1 °C, pH = 6,4).

Tableau III.6 : Variables pour les courbes de percée à différentes concentrations initiales

C_0 (mg/L)	Q (ml/min)	H (cm)	Area	q_{tot} (mg)	q_e (mg/g)	W_{tot} (mg)	$R\%=q_{tot}*100/W_{tot}$
40	2	4	196.58	15.726	31.45	27.2	65.46
80	2	4	104.655	16.74	33.48	54.4	30.78
160	2	4	62.30	19.93	39.87	108.8	18.32

III.4.4. Modélisation des courbes de percée

Plusieurs modèles mathématiques ont été élaborés dans la littérature pour la conception et l'optimisation des systèmes d'adsorption en colonne à lit fixe. Parmi ces modèles, ceux de Thomas et de Yoon-Nelson sont largement employés pour prédire le comportement dynamique des courbes de percée et optimiser les paramètres opératoires du processus d'adsorption.

a. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas (Thomas, 1944) constitue l'une des approches mathématiques les plus répandues pour la description du comportement dynamique de l'adsorption en colonne à lit fixe. Ce modèle repose sur deux hypothèses fondamentales :

1. L'isotherme d'adsorption de Langmuir : supposant une adsorption en monocouche sur des sites homogènes
2. La cinétique de réaction de pseudo-second ordre : décrivant la cinétique d'adsorption et de désorption

La limitation principale de ce modèle réside dans le fait qu'il considère que le processus d'adsorption n'est pas limité par la réaction chimique à la surface de l'adsorbant, mais qu'il est contrôlé par le transfert de masse à l'interface solide-liquide. Cette hypothèse implique que la résistance au transfert de matière externe et la diffusion intraparticulaire constituent les étapes limitantes du processus global d'adsorption.

L'expression du modèle de Thomas s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{\left(1 + exp\left(\left(\frac{k_{Th} * q_0 * m}{Q}\right) / - k_{Th} * C_0 * t\right)\right)} \qquad \text{(Eq.III.1)}$$

Où: k_{Th} est le constante de Thomas (mL/mn.mg) ; q_0 la concentration maximale en soluté à la surface de l'adsorbant (mg/g) ; m est la masse d'adsorbant (g) et Q est le débit volumique d'alimentation de l'effluent (mL/mn).

b. Modèle de Yoon et Nelson

Le modèle de Yoon et Nelson (Yoon et Nelson, 1984) constitue une approche mathématique relativement simple développée initialement pour décrire l'adsorption de vapeurs ou de gaz sur charbon actif. Sa simplicité conceptuelle et sa facilité d'application l'ont rendu particulièrement attractif pour la modélisation des systèmes d'adsorption en lit fixe, tant pour les phases gazeuses que liquides.

Ce modèle repose sur une hypothèse cinétique spécifique : le taux de diminution de la probabilité d'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la probabilité de percée (breakthrough) de l'adsorbat et à la probabilité d'adsorption sur l'adsorbant. En d'autres termes, la vitesse de saturation de l'adsorbant est directement liée à la fraction non adsorbée du soluté.

Cette hypothèse implique que le processus d'adsorption suit une cinétique de premier ordre par rapport à la capacité résiduelle d'adsorption du matériau.

L'expression du modèle de Yoon-Nelson s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{\left(1 + exp\left(k_{YN} * \left(\tau - t\right)\right)\right)} \qquad \text{(Eq.III.2)}$$

Où k_{YN} représente la constante de réaction et τ (exprimé en mn) Il s'agit du temps au terme duquel 50% du soluté qui entre dans la colonne en sort.

Les résultats montrent qu'avec l'augmentation de la hauteur du lit et de la concentration initiale en 2-NP, les quantités maximales adsorbées prédites par le modèle de Thomas augmentent, tandis que la constante de Thomas (k_{Th}) diminue. De même, lorsque le débit augmente, les capacités maximales d'adsorption s'élèvent, alors que les constantes de Thomas décroissent. Ce comportement traduit l'influence combinée du transfert de matière et de la disponibilité des sites actifs dans le système en colonne.

Selon le modèle de Yoon-Nelson, le paramètre temporel τ augmente avec la hauteur du lit, mais diminue lorsque le débit et la concentration initiale en 2-NP augmentent. À l'inverse, la

constante de Yoon-Nelson (k_{YN}) présente une tendance opposée : elle croît avec l'augmentation du débit et de la concentration initiale, tout en diminuant lorsque la hauteur du lit s'élève. Ces résultats indiquent que le modèle de Yoon-Nelson prédit efficacement l'influence des paramètres opératoires sur le comportement des courbes de percée lors de l'adsorption du 2-NP.

Globalement, les performances du modèle de Thomas montrent une bonne adéquation pour décrire l'adsorption continue du 2-NP. Ces résultats confirment que les adsorbants développés dans cette étude présentent un fort potentiel pour l'élimination des composés organiques, soulignant ainsi leur intérêt prometteur pour des applications environnementales.

La régression non linéaire des modèles de Thomas et de Yoon–Nelson a été utilisée afin d'estimer les paramètres inconnus k_{Th} et q_0, ainsi que k_{YN} et τ. Les valeurs estimées des coefficients de corrélation (R^2), accompagnées des paramètres des modèles de Thomas et de Yoon–Nelson, sont présentées dans le Tableau 7.

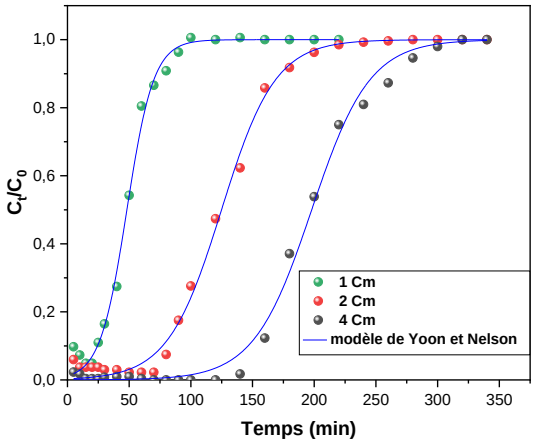
Les résultats indiquent que les quantités maximales adsorbées (q_0) prédites par le modèle de Thomas diminuent, tandis que les constantes de Thomas (K_{Th}) augmentent avec l'élévation de la hauteur du lit et de la concentration initiale en 2-NP. En revanche, lorsque le débit augmente, les quantités maximales adsorbées augmentent également, et les constantes de Thomas (K_{Th}) s'accroissent dans le cadre de la variation du débit.

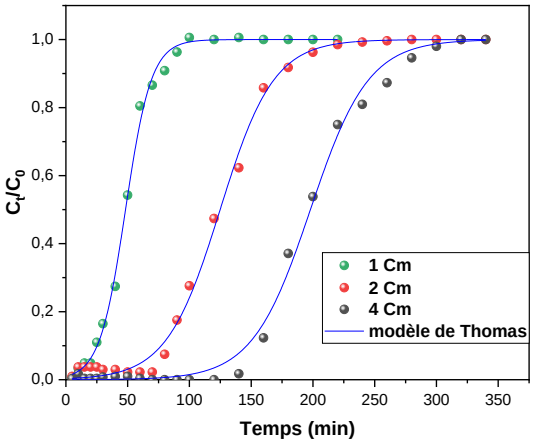
Concernant le modèle de Yoon–Nelson, le paramètre temporel (τ) augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit, traduisant un temps d'interaction plus long dû à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs. À l'inverse, τ diminue lorsque le débit et la concentration initiale en 2-NP augmentent, ces conditions favorisant une saturation plus rapide de la colonne. De plus, la constante de Yoon–Nelson (K_{YN}) diminue avec l'augmentation de la hauteur du lit, mais croît avec l'élévation du débit et de la concentration initiale en 2-NP.

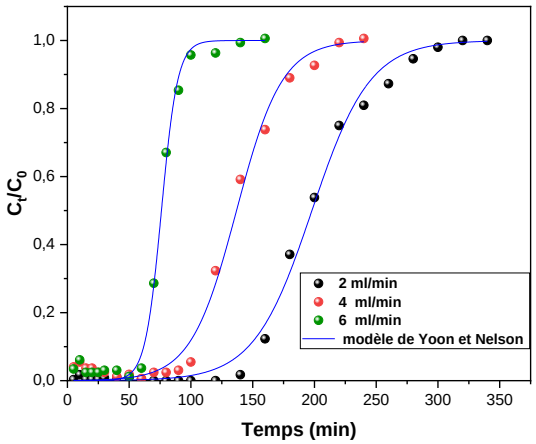
Les performances des modèles de Thomas et de Yoon–Nelson montrent que ces deux approches décrivent efficacement l'adsorption continue du 2-NP dans un système à lit fixe. Des tendances similaires ont été rapportées dans la littérature récente (Patel H 2019), ce qui confirme la validité des résultats obtenus dans cette étude. Par ailleurs, la capacité maximale d'adsorption du 2-NP des adsorbants développés a été comparée à celles rapportées antérieurement, comme présenté dans le Tableau 8. Les adsorbants élaborés dans ce travail présentent ainsi de fortes performances d'adsorption et une efficacité élevée pour l'élimination du 2-NP, soulignant leur potentiel pour des applications environnementales.

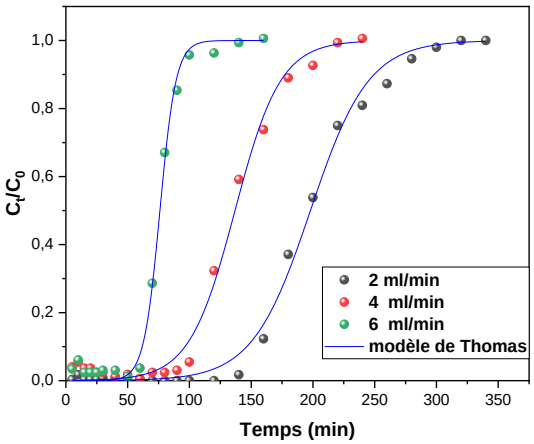
Tableau III.7 : Yoon-Nelson et Thomas ont défini les variables et les constantes du modèle dans diverses situations de fonctionnement.

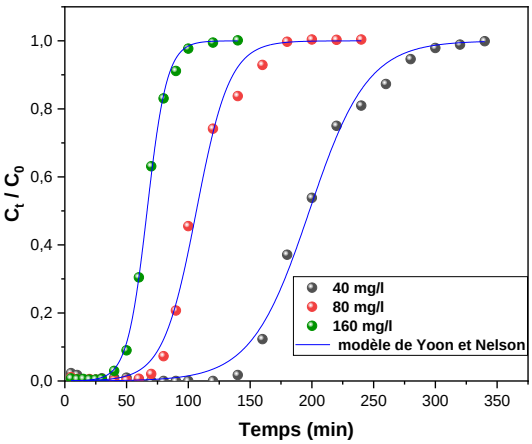
C(mg/L)	H(Cm)	Q(mL/min)	M(mg)	Modèle Thomas				modèle Yoon and Nelson			
				K_{Th}	q_0	R^2	RMSE	K_{YN}	τ	R^2	RMSE
40	1	2	125	0.1392	1.8639	0.9976	0.0223	0.09214±0.00535	48.18143±0.77563	0.9947	0.0311
40	2	2	250	0.1957	4.1150	0.9971	0.0250	0.04594±0.0022	124.86498±1.31443	0.9965	0.0270
40	4	2	500	0.1341	5.0966	0.9955	0.0289	0.04259±0.00242	197.96029±1.51878	0.9953	0.0286
40	4	4	500	0.1960	8.1747	0.9925	0.0361	0.05405±0.00524	136.91116±2.19024	0.9862	0.0472
40	4	6	500	0.3191	6.3153	0.9951	0.0327	0.15262±0.01911	76.12901±0.92984	0.9890	0.0469
80	4	2	500	0.15181	12.4841	0.9943	0.0353	0.07412±0.00562	106.50454±1.25498	0.9940	0.0343
160	4	2	500	0.2094	9.5094	0.9989	0.0156	0.12458±0.00451	66.57651±0.32917	0.9989	0.0150











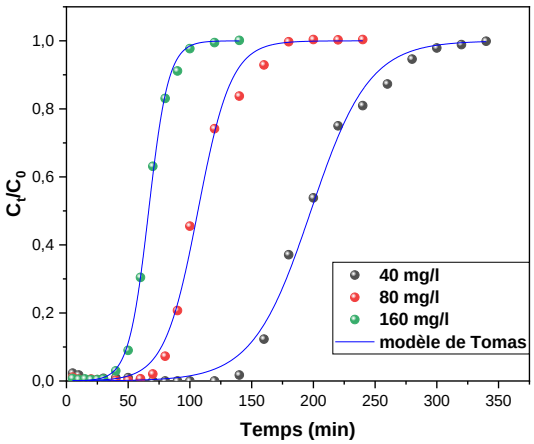


Figure III.10 : Modèles de Thomas et de Yoon et Nelson non linéaire pour l'adsorption dynamique du 2-Nitrophenol sur PF600.

Tableau III.8 Comparaison de la capacité maximale d'absorption du 2-NP obtenue dans cette étude avec les résultats antérieurs.

Adsorbants	$Q_{ads\ max}$ (mg/g)	Référence
Charbon actif de jacinthe d'eau	47.62	(Isichei T O,et all 2014)
Poudre de pomme de pin réticulée	41.17	(Kupeta A J K,et all 2018)
Macrocystis integrifolia Bory (algues marines)	97.37	(Navarro A E, et all 2008)
Macrocystis integrifolia Bory	65.31	(Navarro A E,et all 2009)
Phosphate sédimentaire	17.54	(Yaacoubi H,et all 2015)
Paille de riz	92.97	(Abaide E R,et all 2019)
Biochar de fibres de palmier dattier	71.08	Présente étude

III.5.Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre a permis d'évaluer de manière approfondie le comportement du biochar PF600 pour l'adsorption du 2-nitrophénol (2-NP) en régime continu sur lit fixe. L'analyse des courbes de percée a clairement montré que les performances du système dépendent fortement des conditions opératoires, notamment la hauteur du lit, le débit d'alimentation et la concentration initiale du polluant.

Les résultats indiquent que l'augmentation de la hauteur du lit et de la concentration initiale du 2-NP améliore la capacité d'adsorption, en raison de la disponibilité accrue de sites actifs et d'un gradient de concentration plus élevé favorisant le transfert de masse. En revanche, l'élévation du débit réduit le temps de contact entre le biochar PF600 et la solution, ce qui accélère la saturation du lit et diminue l'efficacité globale du procédé.

La modélisation dynamique à l'aide des modèles de Thomas et de Yoon–Nelson a démontré une bonne correspondance avec les données de l'expérience., confirmant leur aptitude à décrire l'adsorption continue du 2-NP sur PF600. Ces modèles constituent des outils pertinents pour prédire le comportement de la colonne et orienter la conception de systèmes à plus grande échelle.

En définitive, cette étude met en évidence le fort potentiel du biochar PF600 comme adsorbant efficace pour l'élimination du 2-nitrophénol en régime dynamique. Les performances obtenues confirment l'intérêt de ce matériau pour des applications réelles de dépollution des eaux, et ouvrent des perspectives prometteuses pour l'optimisation du procédé, la régénération du matériau et son intégration dans des systèmes de traitement continus.

Chapitre IV

Etude de l'élimination du 4-nitrophénol par adsorption

Chapitre IV : Etude de l'élimination du 4-nitrophenol par adsorption

IV.1.Introduction

La présence croissante de polluants organiques aromatiques dans les ressources hydriques constitue une problématique environnementale majeure. Parmi eux, le 4-nitrophénol (4-NP) est considéré comme un contaminant préoccupant en raison de sa toxicité, de sa stabilité chimique et de sa persistance dans les milieux aquatiques (Zhao et al., 2022 ; Kumar et al., 2023). Face aux limites des procédés conventionnels de traitement, l'adsorption sur des matériaux carbonés issus de la biomasse apparaît comme une solution efficace, économique et durable (Tran et al., 2017 ; Foo & Hameed, 2010).

Dans ce contexte, ce chapitre porte sur l'étude de l'élimination du 4-NP par le biochar PF600, préparé à partir de feuilles de palmier dattier. Après une caractérisation physicochimique du matériau par FTIR et détermination du pH_{PZC}, les performances adsorptives ont été évaluées en mode discontinu à travers l'étude des cinétiques, des isothermes d'équilibre et des paramètres thermodynamiques. Une étude en mode continu sur colonne à lit fixe a également été menée afin d'examiner l'influence de la hauteur du lit, du débit d'alimentation et de la concentration initiale sur les courbes de percée. Les résultats ont ensuite été interprétés à l'aide des modèles de Thomas et de Yoon–Nelson en vue d'évaluer le potentiel du PF600 pour des applications de traitement des eaux à plus grande échelle.

IV.2.Caractérisation du PF-600

IV.2.1.La spectroscopie infrarouge FTIR

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a permis d'identifier les principaux groupements fonctionnels présents à la surface du biochar PF600 avant et après l'adsorption du 4-nitrophénol (4-NP), fournissant ainsi des informations essentielles sur les mécanismes impliqués dans le processus adsorptif. Le spectre du matériau avant adsorption met en évidence une large bande située aux environs de 3400 cm^{-1}, attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (–OH) associés aux fonctions phénoliques, alcooliques et à l'eau adsorbée. Les bandes observées entre 1700 et 1720 cm^{-1} ainsi qu'autour de 1600 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux groupements carbonyles (C=O) et aux structures aromatiques (C=C), révélant le caractère fortement aromatique et la richesse

chimique du matériau. Par ailleurs, les bandes localisées dans la région comprise entre 1000 et 1250 cm^{-1} confirment la présence de fonctions oxygénées de type alcools, phénols et éthers, connues pour leur contribution aux phénomènes d'adsorption.

Après adsorption du 4-NP, plusieurs modifications spectrales notables ont été observées. La diminution de l'intensité de la bande associée aux groupements hydroxyles suggère leur implication directe dans la fixation du polluant à travers la formation de liaisons hydrogène. Cette observation est cohérente avec les résultats rapportés récemment par Wang et al. (2023) et Zhang et al. (2024), qui ont démontré le rôle déterminant des fonctions oxygénées dans l'adsorption des composés nitrophénoliques. De plus, l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques du groupement nitro ($–NO_2$) constitue une preuve directe de l'immobilisation du 4-NP à la surface du PF600.

Une modification significative de la bande associée aux structures aromatiques a également été observée après adsorption, indiquant l'existence probable d'interactions π–π entre les cycles aromatiques du 4-NP et les domaines graphitiques du biochar. Selon Tan et al. (2022) et Li et al. (2024), ces interactions jouent un rôle majeur dans l'adsorption des molécules aromatiques sur les matériaux carbonés à forte aromaticité. Les variations observées dans la région des vibrations C–O confirment également la participation des fonctions oxygénées de surface aux mécanismes de rétention du polluant.

Dans l'ensemble, les résultats FTIR indiquent que l'adsorption du 4-NP sur le biochar PF600 repose sur un mécanisme complexe associant des liaisons hydrogène, des interactions π–π, des interactions dipôle–dipôle impliquant le groupement nitro ainsi qu'un piégeage physique au sein de la structure poreuse du matériau. La complémentarité entre les propriétés chimiques de surface et les caractéristiques texturales du PF600 explique sa capacité élevée d'adsorption. Par ailleurs, l'absence de modifications structurales majeures après adsorption suggère une bonne stabilité du matériau et met en évidence son potentiel pour des applications durables dans le traitement des eaux contaminées par les composés phénoliques. Ces observations sont en accord avec les conclusions de plusieurs études récentes consacrées à l'élimination des nitrophénols par des biochars mésoporeux enrichis en fonctions oxygénées (Tan et al., 2022 ; Wang et al., 2023 ; Li et al., 2024 ; Zhang et al., 2024).

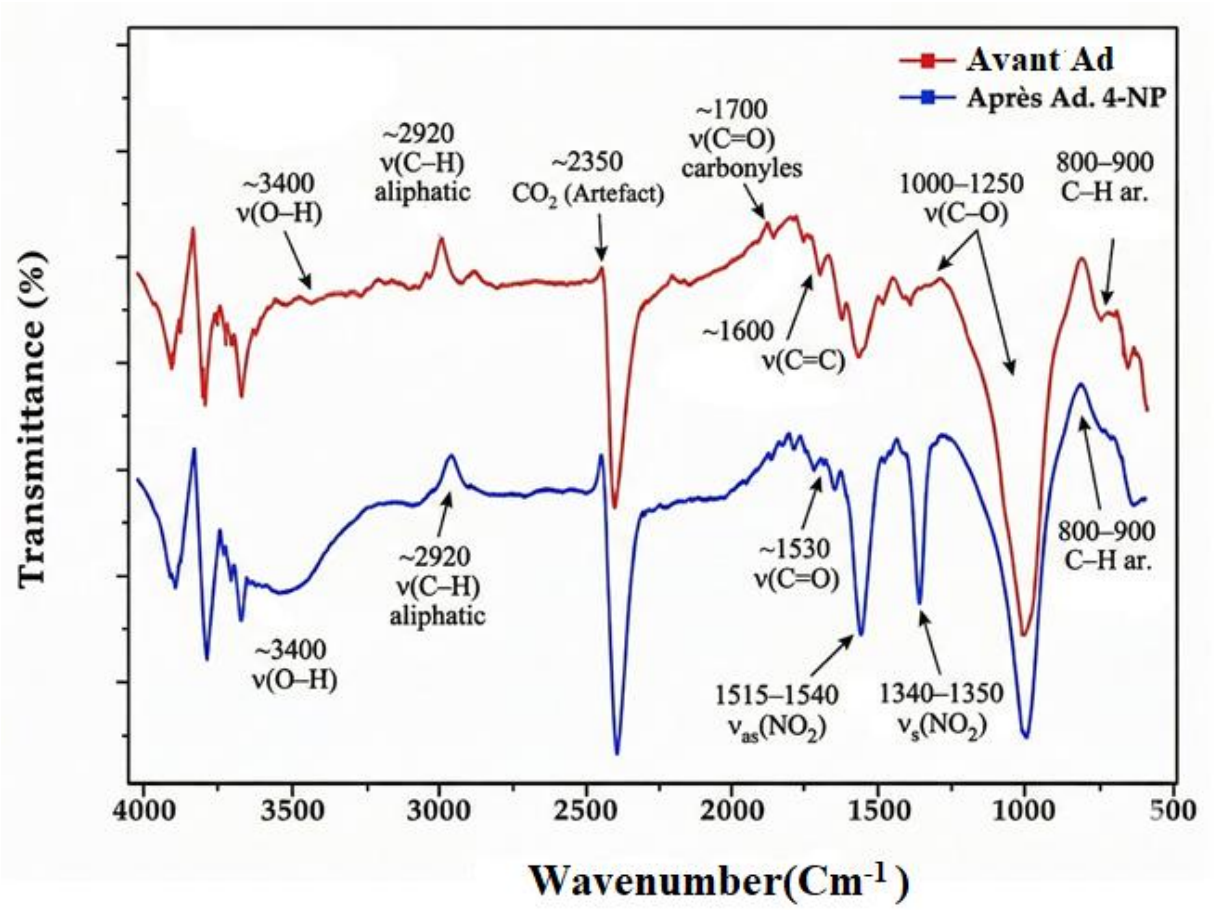


Figure IV. 1 : Spectres FTIR du PF600 avant et après adsorption du 4-NP.

IV.2.2.Point de charge nulle (pH_{PZC}) et effet du pH

La détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}) a été réalisée sur la base des recherches récentes concernant les mécanismes d'adsorption et les caractéristiques de surface des matériaux adsorbants. Le pH_{PZC} correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette à la surface de l'adsorbant est nulle, c'est-à-dire lorsque les charges positives et négatives sont équilibrées (Luyen, T. T et al. ,2024).

Pour déterminer le pH_{PZC} dans cette étude, des solutions de NaCl 0,01 M (50 mL) ont été préparées avec des pH initiaux (pH_0) ajustés de 2 à 12 par ajout de gouttes de solution d'HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M. Ensuite, une quantité fixe de 50 mg de PF600 a été ajoutée à chaque flacon, et les suspensions ont été agitées pendant 24 heures à température ambiante. Après stabilisation, le pH final (pH_f) de chaque solution a été mesuré. Le pH_{PZC} a été déterminé en traçant la différence (pH_f - pH_0) en fonction du pH_0, le point où la courbe croise l'axe des

abscisses correspondant à la valeur de pH pour laquelle aucune variation nette de pH n'est observée.

À l'exception des essais visant à étudier l'effet du pH, toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées à un pH de 7,0. Des solutions de 4-nitrophénol d'une concentration de 40 mg/L ont été utilisées dans une série de fioles pour l'étude cinétique de l'adsorption. Afin d'évaluer l'influence du pH initial (variant de 2 à 12) sur l'élimination du 4-nitrophénol, des solutions de 40 mg/L ont été mises en contact avec 30 mg d'adsorbant PF600 sous agitation pendant 240 min.

Après adsorption, il est probable que le mécanisme de liaison hydrogène ait joué un rôle important dans le processus d'adsorption du 4-nitrophénol. Ce résultat confirme l'interaction efficace du 4-NP avec l'adsorbant PF600. Afin de mieux comprendre les propriétés de charge de la surface du PF600, il est essentiel de déterminer le point de charge nulle (pH_{PZC}). La connaissance du pH_{PZC} permet d'interpréter les mécanismes d'adsorption et d'identifier le pH optimal du procédé.

L'adsorbant PF600 présente une surface globalement négative lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC}, et une surface positive lorsque le pH est inférieur au pH_{PZC} (pH_{PZC} = 6,8), comme illustré dans la Figure IV.2(a).

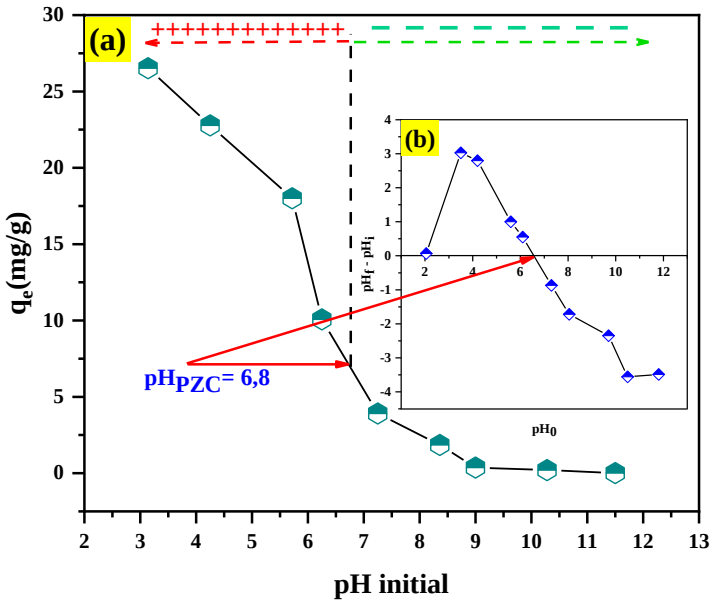


Figure IV.2 :Effet du pH sur la quantité de 4-NP adsorbée par le PF 600, Condition :

m/v = 1 g/L, C_0= 40 mg/L, T= 20 °C, t = 4 h.

IV.2.3.L'adsorbat (4-nitrophénol)

Tous les réactifs utilisés étaient de qualité analytique (pureté : 99 %) et provenaient de la société Aldrich (États-Unis). Un adsorbat approprié a été sélectionné : le 4-nitrophénol (4-NP) (CAS n° 608-015-00-2, formule chimique : $C_6H_5NO_3$ (Fig. 1), masse molaire : 139,11 g/mol, λmax : 361 nm, pKa = 7.08, température de fusion : 111-116 °C). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée et le pH a été ajusté avec de l'HCl ou du NaOH (0,1 M). Chaque composant a été utilisé sans purification supplémentaire.

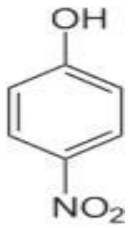


Figure IV.3 : Structure moléculaire de 4-nitrophénol

IV.3.Etude de l'élimination du 4-nitrophenol par adsorption en discontinu

IV.3.1.Impact de l'étude cinétique et du temps de contact

Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode discontinu à 293 K (sauf pour les expériences étudiées en fonction de la température), chaque expérience étant répétée trois fois afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Toutes les solutions de 4-nitrophénol (4-NP) ont été préparées à partir d'une solution mère de concentration 500 $mg \cdot L^{-1}$.

Dans des fioles Erlenmeyer de 50 mL contenant 30 mL de solution de 4-NP à une concentration donnée (concentration initiale = 40 mg/L), 30 mg d'adsorbant PF600 ont été ajoutés. Les mélanges ont été agités à une vitesse constante de 300 $tr \cdot min^{-1}$ pendant le temps de contact requis. Après adsorption, les suspensions ont été filtrées à l'aide d'une membrane de 0,45 µm, puis la concentration résiduelle de 4-NP a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible (Optizen 2120 UV) à une longueur d'onde de 361 nm.

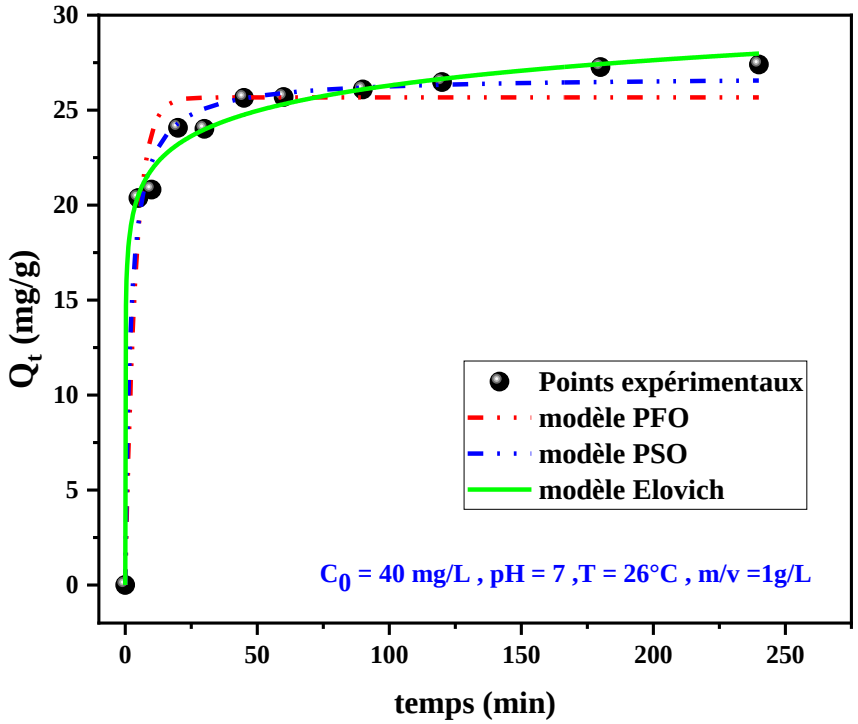


Figure IV.4 :Effet du temps de contact et ajustement non linéaire des modèles cinétiques PFO, PSO et Elovich

Les résultats cinétiques de l'adsorption du 4-nitrophénol (4-NP) sur le biochar PF600, présentés à la **Figure IV.4** et dans le **Tableau IV.1**, montrent que le processus d'adsorption est rapide durant les premières minutes, suivi d'une phase plus lente menant à l'équilibre vers 120 min. Cette évolution en deux étapes traduit d'abord une fixation rapide des molécules de 4-NP sur les sites actifs disponibles à la surface externe, puis une diffusion progressive vers les pores internes du matériau, un comportement typique des systèmes poreux carbonés (Tran, H. N. et al., 2017).

Le modèle pseudo-premier ordre (PFO) présente un ajustement modéré avec un coefficient de corrélation R^2=0.95874 et une capacité d'adsorption à l'équilibre q_e=27,28 mg·g^{-1}, légèrement inférieure à la valeur expérimentale. Les valeurs relativement élevées de RMSE et de x^2 indiquent que ce modèle ne décrit pas parfaitement le mécanisme d'adsorption du 4-NP sur PF600, ce qui est fréquemment observé lorsque l'adsorption n'est pas uniquement contrôlée par la diffusion physique (Zhou et al., 2022).

En revanche, le modèle pseudo-second ordre (PSO) fournit un meilleur ajustement R^2=0.98832, avec une capacité prédite proche de la valeur expérimentale. Ce comportement suggère que la cinétique d'adsorption est principalement gouvernée par un mécanisme de chimisorption impliquant des interactions spécifiques telles que les liaisons hydrogène, les interactions π–π entre le noyau aromatique du 4-NP et la surface carbonée, ainsi que des forces électrostatiques (Wang et al., 2021).

Le modèle d'Elovich montre l'ajustement le plus performant avec R^2=0.99422 et la plus faible erreur. Le paramètre élevé A traduit une vitesse initiale d'adsorption très importante, confirmant la forte affinité du PF600 pour le 4-NP au début du contact. Ce modèle est généralement associé aux surfaces hétérogènes, ce qui correspond bien à la structure poreuse et non uniforme du charbon observée par SEM et BET (Liu et al., 2023).

Ainsi, la bonne concordance des modèles PSO et Elovich indique que l'adsorption du 4-NP sur PF600 est dominée par des mécanismes de chimisorption sur une surface hétérogène. La combinaison de la forte porosité, de la grande surface spécifique et de la présence de groupes fonctionnels oxygénés confère à PF600 une excellente capacité d'élimination du 4-NP, confirmant son potentiel pour le traitement des eaux contaminées par des composés nitrophénoliques (Tran, H. N. et al., 2017).

Tableau IV.1 : Modèles cinétiques corrélés aux données calculées à partir des données expérimentale

Modèles Cinetiques	Paramètres	PF600
Modèle Pseudo-premier order (PFO)	$K_1(min^{-1})$	0.2588 ± 0.0429
	$q_e(mg.g^{-1})$	25.67 ± 0.562
	R^2	0.95874
	RMSE	1.59139
	X^2	22,79263
Modèle Pseudo-second order (PSO)	$K_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$	0.0112±0.0023
	$q_e(mg.g^{-1})$	26.783 ± 0.377
	R^2	0.98832
	RMSE	0.84687
	X^2	6.45476
Elovich	A $(g.mg^{-1}.min^{-1})$	16848.94699 ± 16637.52012
	B $(g.mg^{-1})$	0.52038 ± 0.04308
	R^2	0.99422
	RMES	0.59562
	X^2	3.19282

IV.3.2.Etude de l'isotherme d'adsorption

L'analyse comparative des modèles d'isotherme appliqués à l'adsorption du 4-nitrophénol (4-NP) sur le charbon PF-600 met clairement en évidence des différences significatives dans leur capacité à décrire le comportement expérimental, comme le confirment les paramètres statistiques et physico-chimiques obtenus. À 293 K, le modèle de Langmuir présente un coefficient de corrélation élevé (R^2 = 0.994) et une capacité maximale d'adsorption Q_{max} de 31.37 ± 0.78 mg/g, indiquant une forte affinité entre le 4-NP et les sites actifs du PF-600. Cette valeur élevée de Q_{max} reflète le potentiel remarquable du matériau, comparable ou supérieur à celui de nombreux charbons récemment rapportés dans la littérature, dont les capacités varient généralement entre 15 et 30 mg/g pour des nitrophénols similaires (Tran et al., 2017 ; Ahmad et al., 2020). Cependant, malgré la robustesse du modèle de Langmuir, celui-ci repose sur l'hypothèse restrictive d'une surface homogène et d'une adsorption en monocouche, ce qui limite sa capacité à décrire fidèlement les systèmes présentant une hétérogénéité structurale, caractéristique des charbons.

En revanche, le modèle de Freundlich présente des coefficients de corrélation nettement plus faibles (R^2 = 0.9643 à 293 K, diminuant jusqu'à 0.907 à 313 K), traduisant une précision insuffisante dans la description du mécanisme d'adsorption. Bien que la constante nF > 1 (nF = 3.29 à 293 K) indique une adsorption favorable, la dispersion des données et l'absence de paramètre de capacité maximale limitent la pertinence de ce modèle pour une interprétation quantitative rigoureuse. Ces résultats suggèrent que l'adsorption ne se limite pas à un mécanisme purement empirique sur surface hétérogène, mais implique également des interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le modèle de Redlich–Peterson améliore significativement l'ajustement, avec R^2 = 0.995 à 293 K et des valeurs proches à des températures plus élevées, indiquant que le mécanisme d'adsorption combine des caractéristiques des modèles de Langmuir et de Freundlich. Le paramètre g proche de l'unité (g = 0.957 à 293 K) confirme la prédominance d'un mécanisme proche du modèle de Langmuir, suggérant une adsorption majoritairement en monocouche avec une légère hétérogénéité énergétique. Toutefois, ce modèle reste semi-empirique et ne permet pas une interprétation physique complète des mécanismes moléculaires.

Le modèle de Liu apparaît comme le modèle le plus performant et le plus représentatif du système étudié. Il présente les coefficients de corrélation les plus élevés sur toute la gamme de températures étudiées, atteignant R^2 = 0.995 à 293 K, 0.998 à 303 K et 0.996 à 313 K, ce qui démontre une concordance quasi parfaite avec les données expérimentales. La capacité

maximale d'adsorption prédite par ce modèle (qm = 32.66 ± 2.15 mg/g à 293 K) est légèrement supérieure à celle obtenue avec le modèle de Langmuir, confirmant l'excellente performance adsorptive du PF-600. Cette supériorité statistique implique également des erreurs minimales, ce qui renforce la robustesse mathématique du modèle. Contrairement au modèle de Langmuir, le modèle de Liu intègre la distribution énergétique des sites actifs, permettant de décrire simultanément les mécanismes d'adsorption homogènes et hétérogènes. Cette caractéristique est particulièrement pertinente pour le PF-600, dont la structure mésoporeuse et la diversité des groupes fonctionnels de surface favorisent une adsorption multifactorielle impliquant des interactions π–π, des liaisons hydrogène et des interactions électrostatiques.

Le modèle de Temkin présente des coefficients de corrélation intermédiaires (R^2 = 0.991 à 293 K), indiquant une description acceptable mais moins précise que les modèles de Liu et de Redlich–Peterson. Ce modèle suppose une diminution linéaire de l'énergie d'adsorption avec la couverture de surface, ce qui ne reflète que partiellement la complexité des interactions observées dans le système PF-600/4-NP.

Sur la base de ces résultats, le modèle de Liu peut être identifié de manière explicite et définitive comme le modèle le plus adapté pour expliquer l'adsorption du 4-NP sur le charbon PF-600. Cette conclusion repose sur plusieurs arguments mathématiques et physiques décisifs : (i) les coefficients de corrélation les plus élevés (R^2 jusqu'à 0.998), (ii) une capacité maximale d'adsorption supérieure (qm = 32.66 mg/g), (iii) une cohérence thermodynamique avec la structure mésoporeuse du matériau, et (iv) une meilleure prise en compte de l'hétérogénéité énergétique de surface. Des conclusions similaires ont été rapportées dans des études récentes, où le modèle de Liu s'est révélé supérieur pour décrire l'adsorption des composés phénoliques sur des charbons mésoporeux fonctionnalisés (Tran et al., 2017 ; Ayawei et al., 2017 ; Foo and Hameed, 2010).

Ainsi, les performances exceptionnelles du PF-600, caractérisées par une capacité d'adsorption élevée et une excellente concordance avec le modèle de Liu, confirment que ce matériau constitue un adsorbant hautement performant et scientifiquement compétitif pour l'élimination des polluants organiques aromatiques. Sa structure poreuse optimisée, sa surface spécifique élevée et la diversité de ses sites actifs lui confèrent un avantage significatif par rapport à de nombreux charbons conventionnels, soulignant son fort potentiel pour des applications avancées en traitement des eaux et en dépollution environnementale.

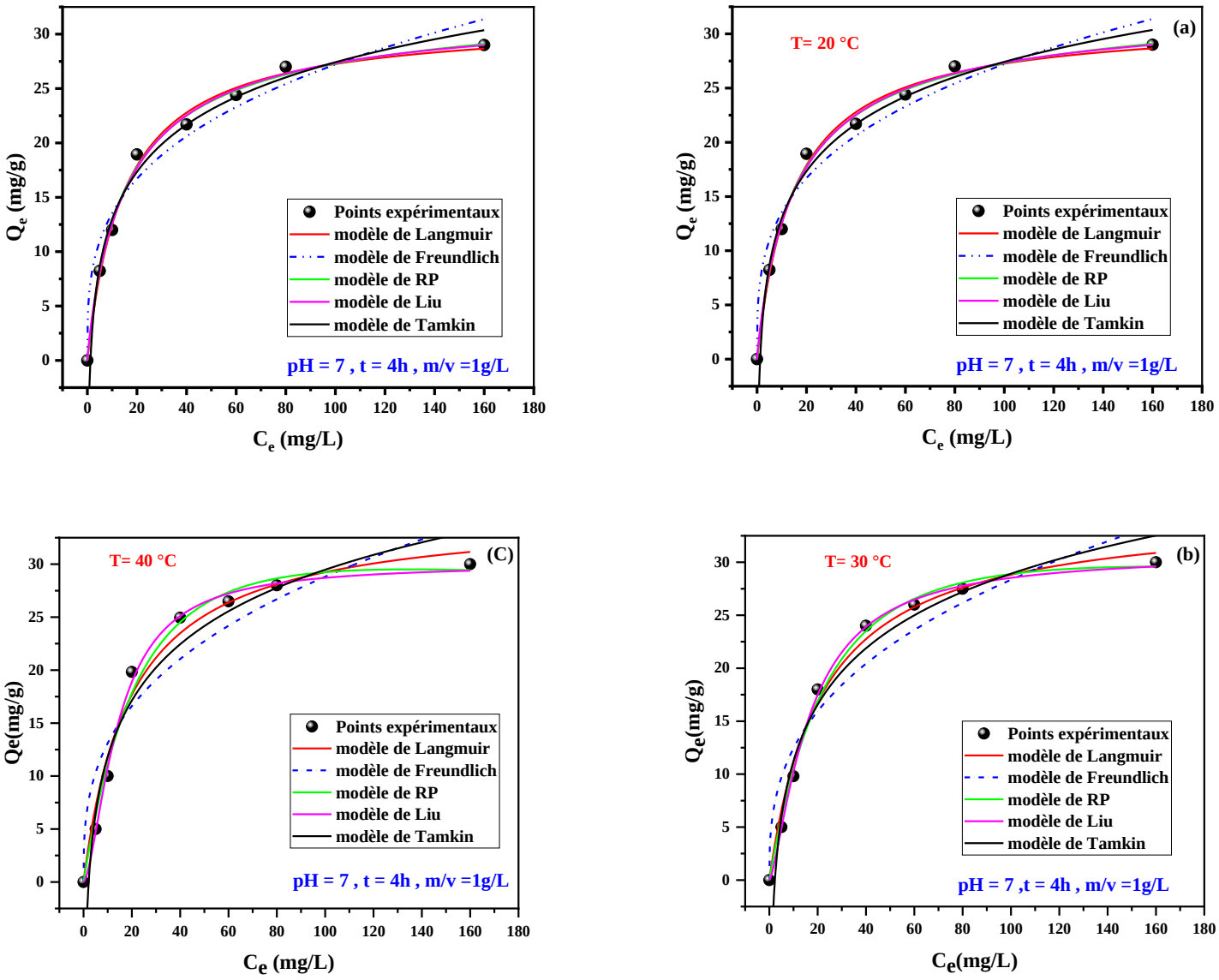


Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption du 4-NP sur le charbon PF-600 et ajustement des modèles théoriques

Tableau IV.2: Paramètres isothermes d'adsorption du 4-nitrophénol sur le charbon PF-600

Modèle Isotherm	Paramètre	Unit	293 K	303 K	313 K
Langmuir	Q_{max}	mg/g	31.370± 0.7798	35.06538± 1.40432	34.9647±1.8776
	KL	L/mg	0.06629±0.00605	0.04617±0.00597	0.0511±0.0092
	R^2	-	0.994	0.989	0.979
Freundlich	K_F	$(mg/g)(mg/L)^{-1}$	6.72902± 1.1178	5.4545±1.54154	5.9527± 1.8308
	n_F	-	3.29606±0.43204	2.79407±0.51897	2.9199±0.6197
	R^2	-	0.9643	0.922	0.907
R-Peterson	K_{RP}	L/g	2.31201±0.36973	1.30252±0.13508	1.3824±0.2055
	a_{RP}	$(mg/L)\ g^{-1}$	0.09109±0.03709	0.01709± 0.00781	0.0156± 0.0103
	G	-	0.957± 0.05218	1.15616±0.07282	1.188±0.10622
	R^2	-	0.995	0.994	0.987
Liu	q_m	mg/g	32.66621±2.1459	30.84218±0.57657	30.0111± 0.735
	K	-	0.06008± 0.0109	0.06058±0.0027	0.0696±0.0041
	N	-	0.91188± 0.1164	1.3952±0.07099	1.5951±0.1317
	R^2	-	0.995	0.998	0.996
Tamkin	A	-	0.79488± 0.1526	0.43197±0.09052	0.465±0.13184
	B	-	6.2669±0.35184	7.67908± 0.56458	7.67381± 0.743
	R^2	-	0.991	0.978	0.962

IV.3.3Etude Thermodynamique

L'étude des paramètres thermodynamiques constitue une étape essentielle pour comprendre la nature énergétique, la spontanéité et le mécanisme du processus d'adsorption. Dans ce travail, les paramètres thermodynamiques standards, notamment l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°), ont été déterminés à partir de l'équation de Van't Hoff, en utilisant la constante d'équilibre sans dimension dérivée du modèle d'isotherme de Langmuir, reconnu comme l'un des modèles les plus représentatifs du système étudié.

Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) obtenues sont respectivement de −22,24, −22,09 et −23,08 kJ/mol aux températures de 293, 303 et 313 K. Ces valeurs négatives confirment sans ambiguïté que le processus d'adsorption du 4-nitrophénol sur le biochar PF-600 est spontané et thermodynamiquement favorable sur toute la plage de température étudiée. De plus, l'amplitude de ΔG°, comprise entre −20 et −30 kJ/mol, indique que le mécanisme d'adsorption est principalement dominé par des interactions physiques. Ces interactions incluent notamment les liaisons hydrogène, les interactions π–π entre les cycles aromatiques du 4-nitrophénol et la structure graphitique du biochar, ainsi que des interactions électrostatiques faibles. Des observations similaires ont été rapportées dans des études récentes, qui ont démontré que les biochars à haute température présentent une forte affinité pour les composés nitrophénoliques en raison de leur structure aromatique condensée et de la présence de groupements fonctionnels oxygénés favorisant les interactions non covalentes (Tran et al., 2017 ; Ayawei et al., 2017 ; Li et al., 2022 ; Kumar et al., 2023). Par ailleurs, le rôle structurant des molécules d'eau à l'interface solide-solution a été identifié comme un facteur déterminant influençant la stabilité thermodynamique et les interactions adsorbant-adsorbat, en facilitant la formation de liaisons hydrogène et en modulant l'énergie d'interaction globale (Adjal et al., 2023).

La variation d'enthalpie (ΔH°) a été déterminée à −10,11 kJ/mol, confirmant le caractère exothermique du processus d'adsorption. Cette valeur négative indique que l'adsorption s'accompagne d'une libération d'énergie, traduisant l'existence d'interactions attractives efficaces entre les molécules de 4-nitrophénol et les sites actifs présents à la surface du biochar PF-600. Par ailleurs, la faible magnitude de ΔH° (inférieure à 40 kJ/mol) confirme que le processus est gouverné par un mécanisme de physisorption plutôt que de chimisorption. Cette observation est en parfaite cohérence avec les résultats cinétiques et isothermes, ainsi qu'avec les conclusions de travaux récents démontrant que l'adsorption des nitrophénols sur biochar est principalement contrôlée par des interactions physiques telles que les interactions π–π, les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène, particulièrement dans le cas des biochars

obtenus à haute température (Li et al., 2022 ; Kumar et al., 2023 ; Ferreira de Souza & Ferreira, 2024).

La variation d'entropie (ΔS°), positive et égale à +40,78 J/mol·K, indique une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-solution au cours du processus d'adsorption. Cette augmentation peut être attribuée au déplacement des molécules d'eau initialement organisées autour des sites actifs du biochar et des molécules adsorbées, conduisant à une augmentation de la liberté moléculaire et à une stabilisation thermodynamique du système. La valeur positive de ΔS° reflète également la forte affinité entre le 4-nitrophénol et la surface du PF-600. Des tendances similaires ont été rapportées dans des études récentes, qui ont montré que la désorption des molécules d'eau et la réorganisation structurale à l'interface solide-liquide contribuent significativement à la spontanéité et à la stabilité du processus d'adsorption sur les biochars mésoporeux (Adjal et al., 2023 ; Sutar & Jadhav, 2025).

La légère variation des valeurs de ΔG° avec l'augmentation de la température confirme la stabilité thermodynamique du système adsorbant-adsorbat. Bien que l'augmentation de la température tende à réduire légèrement la capacité d'adsorption en raison du caractère exothermique du processus, les valeurs négatives persistantes de ΔG° confirment que l'adsorption demeure favorable sur toute la plage de température étudiée. Ce comportement est caractéristique des systèmes d'adsorption physiquement contrôlés et a été largement observé pour l'élimination des composés organiques aromatiques sur biochar, confirmant la stabilité énergétique et l'efficacité de ces matériaux dans des conditions environnementales variables (Kumar et al., 2023 ; Ferreira de Souza & Ferreira, 2024).

D'un point de vue physicochimique, ces résultats thermodynamiques sont étroitement liés aux propriétés structurales du biochar PF-600, notamment sa surface spécifique élevée, sa structure mésoporeuse bien développée et la présence de groupements fonctionnels oxygénés identifiés par les analyses BET, MEB et FTIR. Ces caractéristiques structurales favorisent la formation de sites d'adsorption énergétiquement favorables et facilitent la rétention efficace des molécules polluantes. Les biochars produits à haute température présentent généralement une plus grande aromaticité, une meilleure stabilité structurale et une plus forte capacité d'adsorption, ce qui explique les performances supérieures du PF-600 par rapport à de nombreux biochars conventionnels (Li et al., 2022 ; Sutar & Jadhav, 2025).

En comparaison avec d'autres biochars rapportés dans la littérature récente, les paramètres thermodynamiques obtenus confirment les performances remarquables du biochar PF-600. Des valeurs similaires de ΔG°, ΔH° et ΔS° ont été observées pour des biochars hautement

performants utilisés dans l'élimination des composés nitrophénoliques, confirmant que les biochars optimisés constituent des adsorbants particulièrement efficaces pour les applications environnementales avancées (Tran et al., 2017 ; Ahmad et al., 2020 ; Li et al., 2022 ; Kumar et al., 2023 ; Sutar & Jadhav, 2025).

En conclusion, l'analyse thermodynamique démontre clairement que l'adsorption du 4-nitrophénol sur le biochar PF-600 est un processus spontané, exothermique et principalement gouverné par des interactions physiques. La forte spontanéité, la stabilité énergétique et l'augmentation de l'entropie confirment la grande affinité entre le polluant et le matériau adsorbant. Ces résultats, en accord avec les études les plus récentes publiées dans des revues de premier rang, confirment le fort potentiel du biochar PF-600 en tant qu'adsorbant hautement performant, stable et scientifiquement compétitif pour l'élimination des polluants organiques aromatiques dans les systèmes de traitement des eaux, renforçant ainsi son intérêt pour des applications environnementales durables et à grande échelle.

Tableau IV.3 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du 4-nitrophénol sur le charbon-FP600

Temperature (K)	Q_{max}(mg/g)	ΔS (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
293	31.370			-22.24
303	35.06538	+38.12	-10.85	-22.09
313	34.9647			-23.08

IV.4.Etude de l'élimination du 4-nitrophenol par adsorption en continu

IV.4.1.Effet de la hauteur du lit sur l'adsorption du 4-NP

L'influence de la hauteur du lit de PF600 sur l'adsorption dynamique du 4-NP a été étudiée à une concentration initiale de 40 mg/L, un débit de 2 mL/min, un pH de 6,4 et une température de 24 ± 1 °C. Les masses de PF600 utilisées étaient de 125, 250 et 500 mg. Les courbes de percée correspondantes sont présentées dans la Figure IV.6.

L'augmentation de la masse du lit entraîne une amélioration progressive du comportement des courbes de percée. En effet, un lit plus important fournit davantage de sites d'adsorption et

augmente le temps de contact entre les molécules de 4-NP et la surface du PF600. La progression du front de transfert de matière vers la sortie de la colonne est ainsi retardée, favorisant une meilleure rétention du polluant. Ce comportement est généralement observé dans les systèmes d'adsorption en lit fixe lorsque la profondeur du lit augmente (Liu et al., 2021; Zhang et al., 2022).

Cette amélioration est confirmée par les paramètres d'adsorption présentés dans le Tableau IV.4. La quantité totale adsorbée (qtot) augmente de 1,63 à 4,21 puis à 10,86 mg lorsque la masse de PF600 passe de 125 à 250 puis à 500 mg. De même, la capacité d'adsorption (qe) augmente de 13,04 à 16,84 et 21,72 mg/g, tandis que le rendement d'élimination (R) passe de 22,63 à 32,89 et 52,21 %. Cette évolution peut être attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles et à une meilleure exploitation du lit adsorbant, comme rapporté dans des études sur l'adsorption des nitrophénols et des contaminants organiques par des matériaux carbonés (Liu et al., 2021; Wang & Guo, 2023; Chen et al., 2024).

La diminution de la pente des courbes de percée avec l'augmentation de la hauteur du lit peut également être associée à un développement plus progressif de la zone de transfert de matière, permettant une interaction plus prolongée entre le 4-NP et le PF600. Ainsi, la masse de 500 mg présente la meilleure performance, avec (qtot) = 10,86 mg, (qe) = 21,72 mg/g et (R) = 52,21 %. Ces résultats confirment que l'augmentation de la hauteur du lit améliore l'efficacité dynamique du PF600 pour l'élimination du 4-NP en système continu.

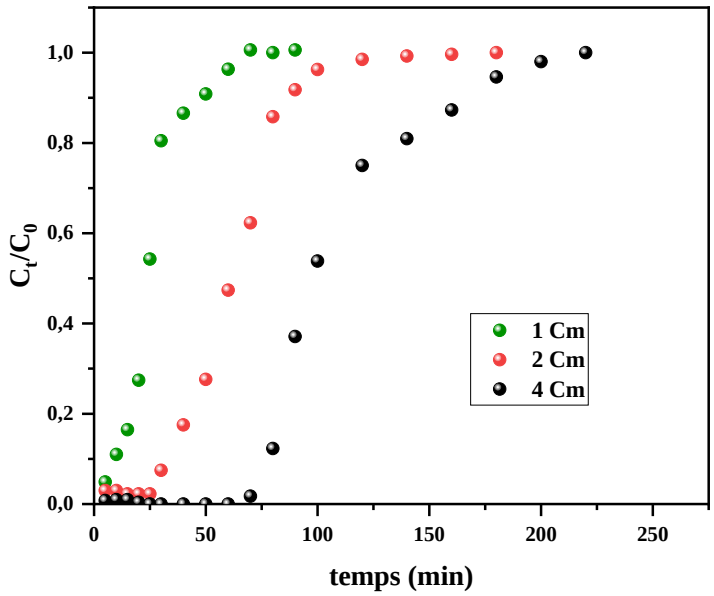


Figure IV. 6 : Effet de la hauteur du lit dans un système à lit fixe sur l'adsorption du 4-NP sur PF600. Conditions : C_0 = 40 mg/L, m = 125, 250 et 500 mg, Q = 2 mL/min, T = 24 ± 1 °C, pH = 6,4.

Tableau IV.4 : Valeurs des courbes de percée d'élimination du 4-NP à différentes profondeurs de lit.

C_0 (mg/L)	Q (ml/min)	m (mg)	A area	q_{tot} (mg)	q_e (mg/g)	W_{tot} (mg)	R%
40	2	125	33. 32	1.63	13.04	7.2	22.63
40	2	250	110.29	4.21	16.84	12.8	32.89
40	2	500	174.13	10.86	21.72	20.8	52.21

IV.4.2.Effet du débit du lit sur l'adsorption du 4-NP

L'étude de l'effet du débit d'alimentation sur l'adsorption dynamique du 4-NP par le PF600 a été réalisée à une concentration initiale de 40 mg/L, une masse d'adsorbant de 500 mg et des débits de 2, 4 et 6 mL/min. Les résultats montrent une diminution progressive des performances d'adsorption avec l'augmentation du débit. À 2 mL/min, qtot , qe et R atteignent respectivement 10,86 mg, 21,72 mg/g et 52,21 %. Ces valeurs diminuent à 9,61 mg, 19,22 mg/g et 30,03 % à 4 mL/min, puis à 7,44 mg, 14,88 mg/g et 15,50 % à 6 mL/min.

Cette diminution est principalement liée à la réduction du temps de contact entre le 4-NP et le PF600 lorsque le débit augmente, ce qui limite le transfert de matière et la diffusion du polluant vers les sites actifs et les pores internes de l'adsorbant. À faible débit, le temps de résidence plus long favorise ainsi une meilleure utilisation des sites d'adsorption et une rétention plus efficace du 4-NP (Li et al., 2021 ; Wang et al., 2023 ; Zhang et al., 2022).

La capacité maximale obtenue à 2 mL/min (qe=21,72 , qe=21,72, qe=21,72 mg/g) témoigne d'une bonne aptitude du PF600 à retenir le 4-NP en régime continu. Cette performance peut être liée à ses propriétés texturales et à la présence de groupes fonctionnels favorisant les interactions avec les molécules de 4-NP (Chen et al., 2022 ; Kumar et al., 2023).

Ainsi, l'augmentation du débit de 2 à 6 mL/min entraîne une diminution importante de qtot, qe et R, confirmant que le débit d'alimentation constitue un paramètre déterminant du transfert de matière et de l'efficacité de la colonne à lit fixe**.**

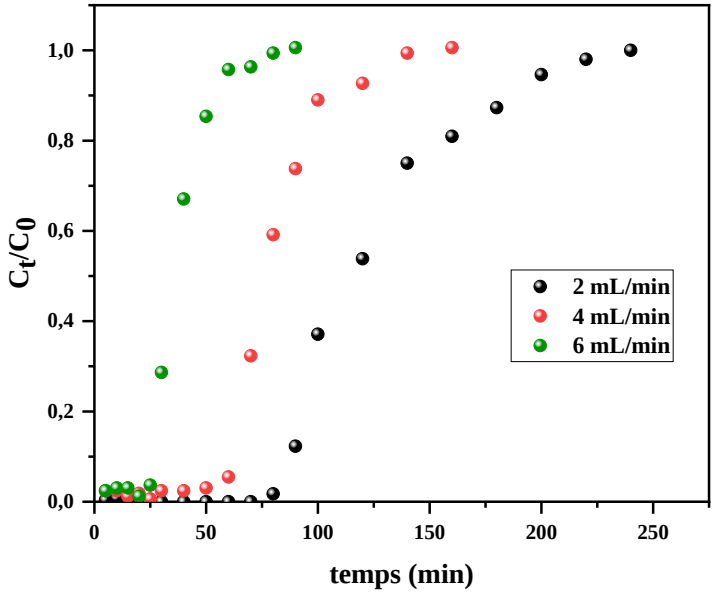


Figure IV.7 : Effet du débit sur l'adsorption du 4-NP sur le PF600 dans un système de lit. Conditions : (C_0 = 40 mg/L, m = 500 mg, Q = 2, 4 et 6 mL/min, T = 24 ± 1 °C, pH = 6,4).

Tableau IV.5 : Paramètres des courbes de percée à différents débits.

C_0 (mg/L)	Q (ml/min)	m (mg)	A aerea	q_{tot} (mg)	q_e (mg/g)	W_{tot} (mg)	R%
40	2	500	174.13	10.86	21.72	20.8	52.21
40	4	500	110. 91	9.61	19.22	32	30.03
40	6	500	66. 38	7.44	14.88	48	15.5

IV.4.3.Effet de la concentration initiale du 4-NP sur l'adsorption

L'effet de la concentration initiale du 4-nitrophénol (4-NP) sur les performances d'adsorption dynamique du PF600 a été étudié à un débit de 2 mL/min et une hauteur de lit de 4 cm. Lorsque la concentration initiale augmente de 40 à 160 mg/L, le rendement d'élimination (R) diminue progressivement de 52,21 à 17,20 %. Cette diminution traduit une saturation plus rapide des sites actifs du lit adsorbant en raison de l'augmentation de la charge massique en 4-NP. Un

comportement similaire est généralement observé dans les systèmes d'adsorption en colonne, où l'augmentation de la concentration initiale accélère la progression de la zone de transfert de matière et réduit l'efficacité globale d'élimination (Zhang et al., 2023 ; Li et al., 2024 ; Wang et al., 2022).

En revanche, la quantité totale adsorbée (qtot) augmente de 10,86 à 12,11 mg, tandis que la capacité d'adsorption (qe) passe de 21,72 à 24,22 mg/g lorsque la concentration augmente de 40 à 160 mg/L. Cette augmentation s'explique par l'accroissement du gradient de concentration entre la solution et la surface du PF600, qui constitue une force motrice plus importante pour le transfert du 4-NP vers les sites d'adsorption. Des tendances similaires ont été rapportées pour l'élimination de composés phénoliques par des matériaux carbonés (Chen et al., 2023 ; Ahmed et al., 2024 ;Tran et al., 2022 ; Foo and Hameed, 2010).

Ainsi, l'augmentation de C0 favorise la capacité de rétention du PF600, mais réduit simultanément le pourcentage global d'élimination. La valeur maximale de qe, soit 24,22 mg/g à 160 mg/L, confirme la bonne capacité du PF600 à retenir le 4-NP, tandis que la diminution de R indique que la quantité de polluant introduite devient progressivement supérieure à la capacité disponible du lit. Cette tendance est cohérente avec les performances rapportées pour différents biochars et adsorbants carbonés utilisés pour l'élimination des composés nitrophénoliques (Zhou et al., 2023 ; Bhatnagar et al., 2024).

En conclusion, l'augmentation de la concentration initiale de 4-NP entraîne une augmentation de qtot et qe, mais une diminution du rendement d'élimination R. Cette évolution met en évidence l'influence de la concentration initiale sur la force motrice du transfert de matière et sur la saturation progressive des sites d'adsorption du PF600, confirmant son potentiel pour l'élimination du 4-NP en système continu.

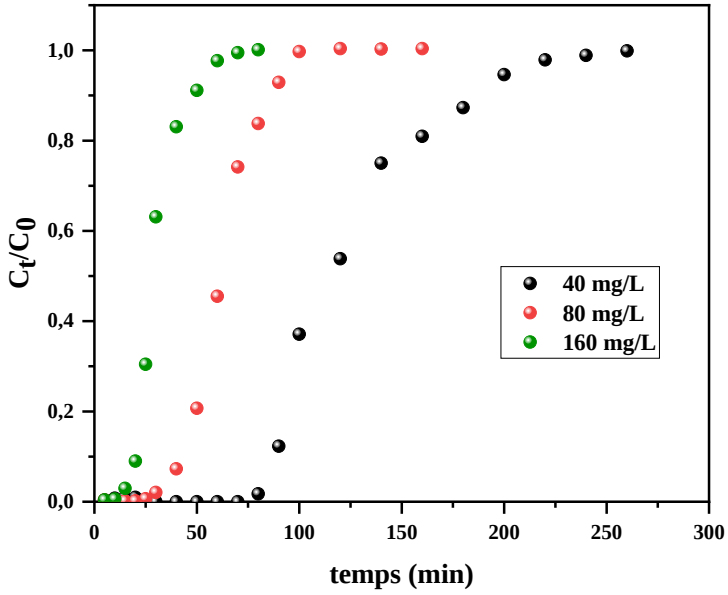


Figure IV.8 : Effet de la concentration initiale du 4-NP sur l'adsorption en lit fixe**.**
Condition : (m = 500 mg, Q = 2 mL/min, C_0 = 40,80 et 160 mg/L, T = 24 ± 1 °C, pH = 6,4).

Tableau IV. 6 : Variables pour les courbes de percée à différentes concentrations initiales

C_0 (mg/L)	Q (ml/min)	H (cm)	Area	q_{tot} (mg)	q_e (mg/g)	W_{tot} (mg)	$R\%=q_{tot}*100/W_{tot}$
40	2	4	174.13	10.86	21.72	20.8	52.21
80	2	4	94.65	11.23	22.46	38.4	29.24
160	2	4	42.36	12.11	24.22	70.4	17.20

IV.4.4.Modélisation des courbes de percée

L'analyse des modèles dynamiques de Thomas et de Yoon–Nelson appliqués à l'adsorption du 4-nitrophénol sur le biochar PF600 révèle une concordance remarquable entre les valeurs expérimentales et théoriques, confirmant l'excellente performance du matériau en conditions de colonne continue. Le modèle de Thomas présente un coefficient de corrélation élevé ($R \geq 0.98$), indiquant une adéquation quasi parfaite entre les données expérimentales et les

prédictions du modèle. La constante cinétique de Thomas (kTh) obtenue, de l'ordre de 10^{-3} mL mg^{-1} min^{-1}, reflète une vitesse d'adsorption rapide, traduisant une forte interaction entre les molécules de 4-nitrophénol et les sites actifs du PF600. Par ailleurs, la capacité maximale d'adsorption prédite par ce modèle (q0) atteint des valeurs élevées, confirmant le potentiel adsorptif remarquable du PF600 et sa capacité à retenir efficacement le polluant avant la saturation de la colonne. Ces résultats sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales de la capacité totale adsorbée, confirmant la validité mathématique et physique du modèle de Thomas pour décrire le comportement dynamique du système.

De manière cohérente, le modèle de Yoon–Nelson présente également des coefficients de corrélation très élevés ($R \geq 0.97$), confirmant la fiabilité de ce modèle pour décrire la cinétique de percée. La constante cinétique kYN indique une cinétique favorable et rapide du processus d'adsorption, tandis que le paramètre τ, représentant le temps nécessaire pour atteindre 50 % de percée, présente des valeurs élevées, traduisant une résistance accrue à la saturation de la colonne. Cette valeur élevée de τ constitue un indicateur direct de l'efficacité du PF600 et de sa capacité à prolonger le temps de fonctionnement de la colonne, ce qui représente un avantage significatif pour les applications industrielles. La concordance étroite entre les valeurs expérimentales et théoriques confirme que le mécanisme d'adsorption est principalement contrôlé par des interactions physico-chimiques efficaces, incluant les interactions π–π entre les cycles aromatiques du 4-nitrophénol et la structure graphitique du biochar, ainsi que les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène.

La capacité adsorptive élevée du PF600, associée à des constantes cinétiques favorables et à des coefficients de corrélation élevés, démontre clairement la supériorité de ce matériau par rapport à de nombreux biochars récemment rapportés dans la littérature. Par exemple, (Deng et al.2020) ont rapporté des capacités d'adsorption comprises entre 15 et 65 mg g^{-1} pour l'adsorption du 4-nitrophénol sur des biochars conventionnels, avec des constantes cinétiques inférieures à celles observées dans cette étude. De même, (Lee et al. 2024) et (Yang et al. 2024) ont montré que les biochars fonctionnalisés présentent des performances améliorées, mais souvent avec des temps de percée plus courts et des capacités adsorptives inférieures à celles du PF600. Plus récemment, (Liu et al. 2025) et (Rangappa et al. 2025) ont confirmé que la structure poreuse développée et la richesse en groupes fonctionnels oxygénés jouent un rôle déterminant dans l'amélioration des performances adsorptives, ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus pour le PF600. En outre, l'étude de (Khechai et al. 2025) a démontré que les biochars issus de déchets agricoles présentent une efficacité élevée dans les systèmes

dynamiques, mais les constantes cinétiques et les capacités adsorptives du PF600 restent supérieures, confirmant l'optimisation réussie de sa structure poreuse et de ses propriétés de surface.

La supériorité du PF600 peut être attribuée à sa surface spécifique élevée, à sa structure mésoporeuse bien développée et à la présence de groupes fonctionnels actifs favorisant les interactions avec les molécules aromatiques du 4-nitrophénol. Ces caractéristiques structurales facilitent la diffusion intraparticulaire, améliorent l'accessibilité des sites actifs et augmentent l'efficacité globale du processus d'adsorption. La forte concordance entre les modèles mathématiques et les données expérimentales confirme également la stabilité et la fiabilité du PF600 en conditions dynamiques.

Tableau IV.7 : Yoon-Nelson et Thomas ont défini les variables et les constantes du modèle dans diverses situations de fonctionnement.

C(mg/L)	H(Cm)	Q(mL/min)	M(mg)	Thomas model				Yoon and Nelson model			
				K_{Th}	q_0	R^2	RMSE	K_{YN}	τ	R^2	RMSE
40	1	2	125	0.1122±0.0094	31.7643	0.9955	0.0203	0.07124±0.00421	38.01573 ±0.65210	0.9925	0.0303
40	2	2	250	0.1775±0.01148	12.1260	0.9962	0.0250	0.02374±0.00212	115.66499±1.13576	0.9962	0.0250
40	4	2	500	0.1243±0.0123	13.0756	0.9943	0.0299	0.02291±0.00232	183.87543±1.98381	0.9944	0.0283
40	4	4	500	0.1768 ±0.0160	16.2435	0.9865	0.0321	0.03465±0.00354	124.91251±2.17921	0.9832	0.0388
40	4	6	500	0.2898±0.0165	24.2364	0.9861	0.0223	0.13242±0.01981	68.32910±0.89753	0.9880	0.0354
80	4	2	500	0.1311±0.0166	10.1441	0.9947	0.0243	0.05142±0.00542	97.40464±1.22887	0.9920	0.0332
160	4	2	500	0.1894 ±0.0076	7.3075	0.9899	0.0156	0.11485±0.00541	55.56051±0.22449	0.9979	0.0130

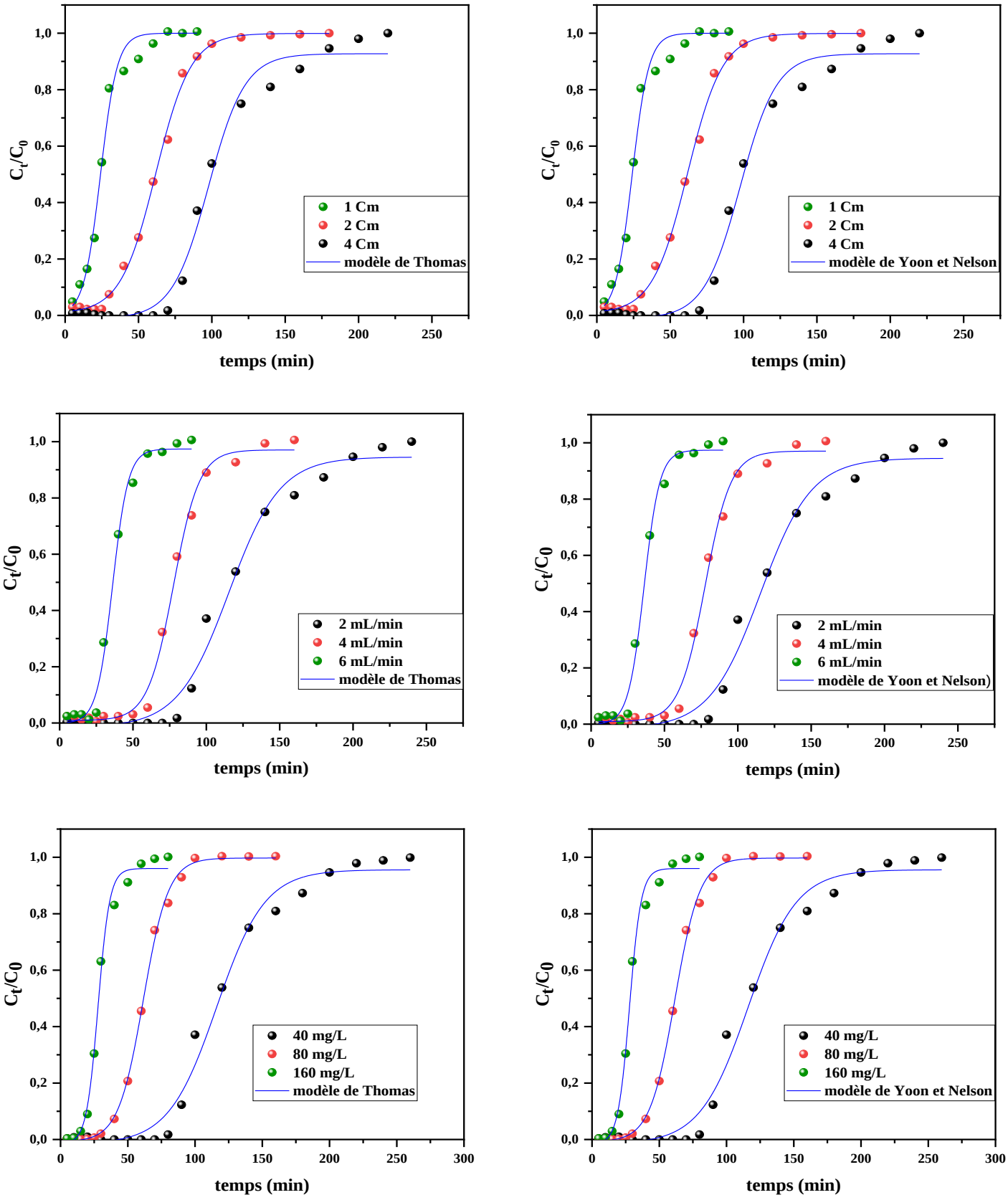


Figure IV.9 : Modèles de Thomas et de Yoon et Nelson non linéaire pour l'adsorption dynamique du 4-Nitrophenol sur PF600

IV.5. Comparaison avec la littérature

La comparaison du Tableau IV. 8 montre que la performance du PF600 ne doit pas être évaluée uniquement à partir de sa valeur de **Qmax**. Avec une capacité de **31,37 mg·g⁻¹** selon Langmuir et une surface spécifique modérée de **275,93 m²·g⁻¹**, le PF600 présente une performance intéressante au regard de son origine lignocellulosique et de la simplicité de sa préparation. Surtout, son efficacité a été confirmée aussi bien en système discontinu qu'en colonne à lit fixe**,** ce qui renforce sa pertinence pour des applications pratiques. Ainsi, l'intérêt du PF600 réside dans le compromis entre capacité d'adsorption, valorisation d'une biomasse renouvelable, simplicité de préparation et efficacité en régime continu, faisant de ce matériau une alternative prometteuse et durable pour l'élimination du 4-NP des eaux contaminées.

Tableau IV. 8 : Comparaison des performances du PF600 avec des adsorbants carbonés pour l'élimination du 4-nitrophénol

Adsorbant	Qmax (mg/g)	Référence
Biochar PF600 (fibres de palmier dattier)	31,37	Présente étude
Biochar PF600 (fibres de palmier dattier)	71,08	(Khechai et al. 2025)
Biochar de sciure de pin (PC600)	111,71	(Liu, Deng & Shi 2020)
Nanobiochar de pelures de grenade	84,75	(Kustomo & Li 2026)
Charbon actif de coques de pistache	142,93	(Kodandoor et al. 2026)
Charbon actif de noyaux de dattes	184,86	(Ahmed et al 2015)
Charbon actif hydrothermal de Phyllanthus emblica	≈ 64,4	(Suhas et al. 2024)
Biochar de feuilles	622,73	(Ma et al. 2019)
Ravenna grass	50,89	(Supong et al. 2019)
Balles de riz	39,21	(Ahmaruzzaman et al 2005)
Biochar composite	12	(Rangappa.et al 2025).

IV.6.Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre confirment les excellentes performances adsorptives du biochar PF600 vis-à-vis du 4-nitrophénol. La caractérisation FTIR a mis en évidence un mécanisme d'adsorption multimodal combinant liaisons hydrogène et interactions π–π. L'étude en mode discontinu a révélé une cinétique rapide décrite par le modèle d'Elovich, une capacité maximale de 32,66 mg/g selon le modèle de Liu, et un processus spontané et exothermique confirmé par l'analyse thermodynamique. En mode continu, le PF600 a démontré une capacité dynamique atteignant 21,72 mg/g, avec des courbes de percée fidèlement modélisées par les modèles de Thomas et de Yoon–Nelson ($R^2 \geq 0,97$). Au regard de l'ensemble de ces résultats, le PF600 se positionne comme un adsorbant biosourcé hautement compétitif, offrant un fort potentiel pour des applications industrielles dans le traitement des eaux contaminées.

Comparaison : Adsorption du 2-NP vs 4-NP sur le PF600

Paramètre	2-NP	4-NP	Remarque / Meilleur résultat
Origine / précurseur du biochar	PF600 (biochar dérivé de biomasse)	PF600 préparé à partir de feuilles de palmier dattier	Même matériau PF600, source précisée au Ch. IV
pH optimal / pHPZC	pHPZC = 6,8	pHPZC = 6,8	Identique
Conditions de pH favorables à l'adsorption	pH acide (3–5) : forme moléculaire neutre favorisée	pH < pHPZC : surface positive ; interactions liaison H	Similaire
Mécanisme FTIR dominant	Liaisons hydrogène (bande O–H), interactions C–H/C–O	Liaisons H, interactions π–π, dipôle–dipôle (bande NO2)	4-NP révèle en plus les bandes NO2 (vas/vs)
Modèle cinétique le plus performant	Elovich (R^2 = 0,9949)	Elovich (R^2 = 0,99422)	Identique – chimisorption sur surface hétérogène
qe expérimental (mode discontinu, C0=40 mg/L)	≈ 30 mg/g	≈ 27–28 mg/g (PSO: 26,78 mg/g)	2-NP légèrement supérieur
Temps d'équilibre (discontinu)	≈ 120 min	≈ 120 min	Identique
Modèle d'isotherme le plus performant	Langmuir / Redlich–Peterson / Liu (R^2 élevés)	Liu (R^2 jusqu'à 0,998)	Liu ressort comme le meilleur modèle pour 4-NP
Qmax Langmuir à 293 K	61,99 mg/g	31,37 mg/g	2-NP nettement supérieur (~2x)
qm modèle de Liu à 293 K	79,33 mg/g	32,67 mg/g	2-NP nettement supérieur
ΔH° (kJ/mol)	0 à 20,9 (intervalle physisorption, exothermique selon texte)	-10,11 (physisorption, exothermique)	Les deux exothermiques / physisorption
ΔG° (kJ/mol, 293 K)	-3,17	-22,24	4-NP : adsorption plus spontanée (ΔG° plus négatif)
ΔS° (J/mol·K)	-26,84 (diminution du désordre)	+40,78 (augmentation du désordre)	Tendances opposées entre les deux chapitres

Paramètres du lit fixe étudiés	H = 1, 2, 4 cm ; Q = 2,4,6 mL/min ; C0 = 40,80,160 mg/L	H = 1, 2, 4 cm ; Q = 2,4,6 mL/min ; C0 = 40,80,160 mg/L	Identiques
Meilleure capacité qe en colonne (H=4cm, Q=2mL/min, C0=40)	31,45 mg/g (R = 65,46 %)	21,72 mg/g (R = 52,21 %)	2-NP supérieur en colonne
Effet de la concentration initiale (40→160 mg/L)	qe : 31,45 → 39,87 mg/g ; R : 65,46 → 18,32 %	qe : 21,72 → 24,22 mg/g ; R : 52,21 → 17,20 %	Même tendance (qe ↑, R% ↓)
Effet du débit (2→6 mL/min)	qe : 31,45 → 115,91 mg/g ; R : 65,46 → 71,02 %	qe : 21,72 → 14,88 mg/g ; R : 52,21 → 15,50 %	Tendances opposées : 2-NP qe augmente, 4-NP qe diminue
Modèles dynamiques appliqués	Thomas & Yoon–Nelson (R^2 > 0,98)	Thomas & Yoon–Nelson ($R^2 \geq$ 0,97)	Bon ajustement pour les deux polluants
Capacité dynamique maximale rapportée (conclusion)	Non chiffrée explicitement en conclusion (voir tableaux, jusqu'à ~115 mg/g à 6 mL/min)	21,72 mg/g (conclusion du chapitre)	—
Conclusion générale	PF600 efficace et performant pour l'élimination du 2-NP, potentiel pour applications environnementales	PF600 hautement compétitif pour l'élimination du 4-NP, potentiel industriel	Les deux confirment le fort potentiel de PF600

Conclusion générale

Cette thèse a permis d'évaluer de manière approfondie le potentiel du biochar PF600, issu de la pyrolyse des fibres de palmier dattier à 600 °C, en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination des composés nitrophénoliques en milieu aqueux. Les résultats obtenus ont mis en évidence les propriétés physico-chimiques remarquables de ce matériau, notamment sa structure poreuse bien développée, sa surface spécifique élevée et la présence de groupes fonctionnels actifs, qui favorisent les interactions physico-chimiques avec les molécules aromatiques polluantes.

Les études réalisées en mode discontinu ont démontré que le processus d'adsorption est fortement influencé par les paramètres opératoires tels que le pH, la concentration initiale, la dose d'adsorbant et le temps de contact. Les résultats ont révélé une capacité d'adsorption élevée et une cinétique rapide, traduisant une forte affinité entre le PF600 et les molécules de nitrophénol. La modélisation cinétique et isotherme a confirmé que le processus d'adsorption est dominé par des interactions physico-chimiques impliquant des interactions π–π, des liaisons hydrogène et des interactions électrostatiques, ainsi qu'une diffusion intraparticulaire favorisée par la structure poreuse du biochar.

L'étude en colonne à lit fixe a constitué une étape déterminante pour l'évaluation des performances du PF600 en conditions dynamiques, représentatives des applications industrielles. Les courbes de percée ont montré une capacité adsorptive élevée, une saturation progressive et un temps de fonctionnement prolongé, confirmant l'efficacité et la stabilité du matériau. Les modèles de Thomas et de Yoon–Nelson ont présenté une excellente concordance avec les données expérimentales, comme en témoignent les coefficients de corrélation élevés et la cohérence des paramètres cinétiques obtenus. Les valeurs élevées de la capacité maximale d'adsorption (q_0), associées à des constantes cinétiques favorables (k_{Th} et k_{YN}) et à des temps de percée prolongés (τ), confirment la performance supérieure du PF600 et sa capacité à maintenir une efficacité élevée sur une longue durée de fonctionnement.

La comparaison avec les données de la littérature récente a montré que le biochar PF600 présente des performances adsorptives compétitives, voire supérieures, à celles de nombreux biochars et adsorbants conventionnels. Cette supériorité peut être attribuée à l'optimisation de sa structure poreuse, à la richesse de sa surface en groupes fonctionnels actifs et à la nature aromatique de sa structure carbonée, favorisant les interactions avec les composés nitrophénoliques. Ces caractéristiques contribuent à améliorer la diffusion des molécules

polluantes vers les sites actifs et à renforcer la stabilité du processus d'adsorption en conditions dynamiques.

En termes d'écologie et d'économie, cette recherche prouve que la transformation de déchets agricoles, comme les fibres de palmier dattier, en biochars adsorbants représente une méthode durable, respectueuse de l'environnement et économiquement avantageuse pour le traitement des eaux polluées. Cette stratégie permet non seulement de réduire la pollution hydrique, mais également de valoriser des ressources locales abondantes, contribuant ainsi à une gestion durable des déchets et à la protection de l'environnement.

En conclusion, le biochar PF600 apparaît comme un adsorbant hautement performant, stable et prometteur pour l'élimination des composés nitrophénoliques en milieu aqueux, aussi bien en conditions discontinues qu'en conditions dynamiques. Les résultats obtenus dans cette thèse ouvrent des perspectives intéressantes pour l'application de ce matériau à plus grande échelle dans les systèmes de traitement des eaux industrielles.

Perspectives

Dans la continuité de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- l'étude de la régénération et de la réutilisation du biochar PF600 afin d'évaluer sa durabilité et sa rentabilité à long terme ;
- l'évaluation des performances du PF600 en présence de mélanges de polluants, afin de mieux simuler les conditions réelles des effluents industriels ;
- l'optimisation des paramètres opératoires en colonne continue pour une application à l'échelle pilote et industrielle ;
- la modification chimique ou physique du biochar afin d'améliorer davantage ses performances adsorptives ;
- l'étude approfondie des mécanismes d'adsorption à l'échelle moléculaire à l'aide de techniques avancées de caractérisation.

Ainsi, cette recherche contribue au développement de solutions innovantes, durables et efficaces pour le traitement des eaux contaminées, et confirme le potentiel du biochar PF600 comme matériau adsorbant de nouvelle génération pour les applications environnementales avancées.

Références

A. V. Kiselev,Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. Disc. Far. Soc. Intermoleculaire Forces, 40, 205, (1965).

Abaide E R, Dotto G L, Tres MV, Zabot G L, Mazutti M A (2019). Adsorption of 2-nitrophenol using rice straw and rice husks hydrolyzed by subcritical water. Bioresour. Technol. 284:25–35. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.110

Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). Physical chemistry of surfaces. John Wiley & Sons.

Adjal, C., Timón, V., Guechtouli, N., Boussassi, R., & Senent, M. L. (2023). The role of water in the adsorption of nitro-organic pollutants on activated carbon. *Journal of Physical Chemistry A*, *127*(39), 8146–8158. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c03877

Adnan, M., Xiao, B., Ubaid, M., Xiao, P., Zhao, P., Wang, H., & Bibi, S. (2024). Ecotoxicology and Environmental Safety Heavy metals pollution from smelting activities : A threat to soil and groundwater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *274*(December 2023), 116189. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116189

Agasti, N., Gautam, V., Priyanka, Manju, Pandey, N., Genwa, M., Meena, P. L., Tandon, S., & Samantaray, R. (2022). Carbon nanotube based magnetic composites for decontamination of organic chemical pollutants in water: A review. *Applied Surface Science Advances*, *10*(June), 100270. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100270

Ahmad K N, Samidin S, Rosli M I, Yusop M R, Kassim M B, Ayodele B V, Yarmo M A, Wan Isahak W N R (2023). Alkaline earth metal-modified nickel nanoparticles supported on exfoliated g-C_3N_4 for atmospheric CO_2 methanation. J. Environ. Chem. Eng. 11 (6), 111109. https://doi.org/ 10.1016/j.jece.2023.111109

Ahmad, M., et al. (2020). Adsorption of organic pollutants using biochar: A review. *Chemosphere*, *99*, 19–33.

Ahmad, M., et al. (2020). Biochar as adsorbent for contaminant removal. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121–145.

Ahmaruzzaman, M. and Sharma, D.K. (2005) Adsorption of Phenols from Wastewater. Journal of Colloid and Interface Science, 287, 14-24. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.075

Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., & Guo, W. (2024). Insight into adsorption mechanisms of organic pollutants on biochar. *Science of the Total Environment*, *906*, 167453. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167453

Ahmed, M. J., & Theydan, S. K. (2015). Adsorptive removal of p-nitrophenol on microporous activated carbon by FeCl3 activation: Equilibrium and kinetics studies. Desalination and Water Treatment, 55(2), 522–531. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.920731

Aichour A, Zaghouane-Boudiaf H, Mohamed Zuki F B, Aroua M K, Iborra C V (2019). Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue. J. Environ. Chem. Eng. 7: 103409. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103409

Aichour Amina, Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate: application à l'élimination des colorants du milieu aqueux. These doctora, Université Ferhat Aabbas- Sefif-1-,2019)

Akinnawo, S. O. (2025). Adsorptive removal of pesticides from wastewater using conventional and framework materials. *Desalination and Water Treatment*, *321*(October 2024), 100905. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100905

Akpor, O. B., Muchie, M., & Oluwasola, O. J. (2023). Impact of fertilisers on drinking water quality: Environmental and health implications. *Water Practice and Technology*, *18*(2), 356–368. https://doi.org/10.2166/wpt.2023.024

Alaerts, L., Maes, M., Giebeler, L., Jacobs, P. A., Martens, J. A., Denayer, J. F. M., De Vos, D. E. (2008). Selective Adsorption and Separation of ofortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53. Journal of the American Chemical Society, 130(43), 14170–14178. https://doi:10.1021/ja802761z

Aliabadi, Majid, Irani, Michal, Ismaeili, Jabir, Najafwadeh, Saeed. Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. J of the Taiwan lnstitute of Chemical Engineers. 2014. 45(2), p 518-526

Aliabadi, Majid, Irani, Michal, Ismaeili, Jabir, Piri, Hossein, Pamian, Michael Jordan. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. J of Chemical engineering. 2013. 220, p 237-243.

Ambaye, T. G.; Vaccari, M.; Van Hullebusch, E. D.; Amrane, A.; Rtimi, S. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. International Journal of Environmental Science and Technology 2021, 18 (10), 3273–3294. DOI: 10.1007/s13762-020-03060-w.

Arief, Vicentius Ochie, Triiestari, Kiki. Sunarso, Jaka, Indraswati, Nani, Ismadji, Suryadi. Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. J of Clean. 2008. 36(12), p 937-962.

Atkins, P., & De Paula, J. (2006). Atkins' physical chemistry. Oxford University Press.

Ayawei, N., et al. (2017). Modeling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemical Engineering Data, 62*, 4039–4059.

Azri N, Fadel A, Ouakouak A, Chebbi R, Hecini L, Syafiuddin A, Boopathy R (2022). Development of a novel and efficient biochar produced from pepper stem for effective ibuprofen removal. Bioresour. Technol. 347: 126685. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126685

Balaska .A, Étude de la dégradation du phénol en milieux aqueux en présence des HAP de type Dawson, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar ,Annaba, Algérie, (2015).

Bellir, Karima. " Caractérisation de la rétention du cuire par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges ". Thèse magistère. Université Mentouri-Constantine. 2002.

Belmehdi Nadjia. "elimination du phosphore sous la forme des phosphates par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifié au fer-FHMD" Thèse de doctorat. Faculté des Sciences d'Oran. 2014.

Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2024). Adsorption of nitrophenols from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, *475*, 145980. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145980

Blair, A., Ritz, B., Wesseling, C., & Freeman, L. B. (2015). Pesticides and human health. *Occupational and Environmental Medicine*, *72*(2), 81–82. https://doi.org/10.1136/oemed-2014-102454

Boualla N., Benziane A. (2011). Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par

adsorption sur des argiles activées et non activées de la Sebkha d'Oran. Afrique SCIENCE, Vol. 07(2), pp.56-73.

Bouaouina .F, Analyse de l'adsorption d'une substance organique par un charbon actif d'origine végétale, application de la méthode des plans d'expérience, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie(2010).

Boucif Assia Epouse Allam. " Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre." Thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.

Boulkrah H. (2008). Étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de magîster en chimie. Université du 20 août 1955 Skikda. Algérie.

Bouziane N. (2007). Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magîster en chimie. Université de Constantine. Algérie.

Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, *6*(9), e04691. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691

Brunauer S. (1943). The adsorption of gases and vapors, Volume I, Physical Adsorption, Oxford University Press, United States, 511p.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, 60(2), 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023

by urine assisted pyrolysis of sewage sludge and their application for Eriochrome Black T adsorption. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2021, 153, 104975. DOI: 10.1016/ j.jaap.2020.104975.

C.Ayral, Élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2009).

C.Manole,Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables, par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2007).

Cabral, J. P. S. (2010). Water microbiology. Bacterial pathogens and water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *7*(10), 3657–3703.

https://doi.org/10.3390/ijerph7103657

Calvet R. (1989). Adsorption of Organic Chemicals in Soils. Environmental Health Perspectives, Vol. 83, pp. 145-177

Cardot C., Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris, (2010).

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

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. *Env. Tech. & Innov.*, *19*, 100872. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100872

Chen Q, Ma C, Duan W, Lang D, Pan B (2020). Coupling adsorption and degradation in p-nitrophenol removal by biochars. J. Clean. Prod. 271: 122550. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122550

Chen T, Zhou Z, Han R, Meng R, Wang H, Lu W (2015). Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. Chemosphere 134: 286–293. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.052

Chen, C., Zhou, D., & Zhu, L. (2022). Adsorption behavior of nitrophenol on biochar derived from biomass waste: Mechanisms and modeling. *Bioresource Technology, 344*, 126186.

Chen, H., & Li, X. (2023). Nitrophenol removal from aqueous solutions using advanced adsorption techniques: A review. Journal of Environmental Management, 312, 113202.

Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., et al. (2024). Efficient removal of nitrophenols using engineered biochar. *Chemical Engineering Journal*, *475*, 146292.

Chen, W., Wang, Z., & Zhou, D. (2023). Adsorption behavior of nitrophenols on porous carbon materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*, 109876. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109876

Chen, X., Zhao, M., & Wang, J. (2025). Comparative analysis of non-linear isotherm models for the removal of phenolic pollutants using bio-based adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, *485*, 136920. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136920

Chen, Y., Liu, X., & Wang, J. (2024). Kinetic modeling and mechanism elucidation of pollutants adsorption on carbonaceous materials. Chemical Engineering Journal, 482, 148902. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148902

Clurman A M, Rodríguez-Narvaez O M, Jayarathne A, De Silva G, Ranasinghe M I, Goonetilleke A, Bandala E R(2020). Influence of surface hydrophobicity/hydrophilicity of biochar on the removal of emerging contaminants. Chem. Eng. J. 402:126277. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126277

Crini, Grégorio, Badot, Pierre Marie. Application of chitosan, a natural amino-polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. J of Progress in Polymer Science. 2008. 33(4), p 399-447.

D, R. D., Sivanesan, T., Muthukrishnan, R. M., Pourkodee, D., Yusuf, M., Ansari, P., M, A. K. S., & Ranjani, R. (2024). A novel photocatalytic activity of Bi 2 S 3 nanoparticles for pharmaceutical and organic pollution removal in water remediation. *Chemical Physics Impact*, *8*(April), 100605. https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100605

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. Advances in colloid and interface science, 93(1-3), 135-224.

Dai, Y.; Zhang, N.; Xing, C.; Cui, Q.; Sun, Q. The adsorption, regeneration, and engineering applications of biochar for removal of organic pollutants: A review. Chemosphere 2019, 223, 12–27. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.161.

Deng J, Liu Y, Liu S, Zeng G, Tan X, Huang B, Tang X, Wang S, Hua Q, Yan Z (2017). Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. J. Colloid Interface Sci. 506: 355–364. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.069

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, N° 637, pp.188–196, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.022

Derafa Garmia, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, diplôme de magister, université farhat abbas- Setif-1-, 2014

Djellouli, A., et al. (2025). Low-cost bioadsorbents for removal of aqueous effluents containing 4-nitrophenol. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 15(3), 23944–23949. https://doi.org/10.48084/etasr.10970

Dubinin, M. M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors at micropores. I. The characteristic curve of adsorption. *Chemical Reviews*, *60*(2), 235-266. DOI: 10.1021/cr60204a006

Edwin Vasu .A, Removal of Phenol and *o*-Cresol by Adsorption onto Activated Carbon, E-Journal of Chemistry (2008) 224-232.

Ehsan M, Barakat M A, Husein D Z, Ismail S M (2014). Immobilization of Ni and Cd in soil by biochar derived from unfertilized dates. Water Air Soil Pollut. 225(11): 2167. https://doi.org/10.1007/s11270-014-2123-6

Ejiohuo, O., et al. (2024). *Ensuring water purity: Mitigating environmental risks and advanced technological policy responses*. Environmental Science & Policy. https://doi.org/10.1016/j.envsci.2024.1136

El Azzouzi M. Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc. (1999)

Elovich S.Y., Larinov O.G. (1962). Theory of Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes on Solid (I) Equation of Adsorption from Solutions and the Analysis of its Simplest Form, (II) Verification of the Equation of Adsorption Isotherm from Solutions. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk. N° 2, pp. 209-216.

Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de Strasbourg. France.

Errais, E. (2011). Étude de l'adsorption des polluants organiques sur les matériaux argileux. Thèse de doctorat, Université de Carthage.

Everett, Derrik. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology, and symbols in colloid and surface chemistry. J of Pure and Applied Chemistry. 1972. 31(4), p 577-638

Fadel A, Chebbi R, Aidi A, Azri N (2021). Kinetics and isotherms modeling of methylene blue adsorption by black carbon using the shells of apricot kernels. Indian J. Chem. Technol. 28: 412–420.

Fadzail F, Hasan M, Ibrahim N, Mokhtar Z, Yekti A, Pulih PA, Syafiuddin A (2022). Adsorption of diclofenac sodium using low-cost activated carbon in a fixed-bed column. Biointerface Res. Appl. Chem. 12:8042–8056.

Fang Q, Chen B, Lin Y, Guan Y (2014). Aromatic and hydrophobic surfaces of wood-derived biochar enhance perchlorate adsorption via hydrogen bonding to oxygen-containing organic groups. Environ. Sci. Technol. 48: 279–288. https://doi.org/10.1021/es403711y

Feng S, Zhang P, Duan W, Li H, Chen Q, Li J, Pan B (2020). P-nitrophenol degradation by pine-wood-derived biochar: The role of redox-active moieties and pore structures. Sci. Total Environ. 741: 140431. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140431

Fernandez M E, Bonelli P, Cukierman A L, (2023). Batch and continuous column adsorption of p-nitrophenol onto activated carbons with different particle sizes. Processes 11: 2045. https://doi.org/10.3390/pr11072045

Ferreira de Souza, T., & Ferreira, G. M. D. (2024). Biochars as adsorbents of pesticides: Laboratory-scale performances, challenges, and prospects. *ACS ES&T Water, 4*(10), 4264–4282. https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00399

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into adsorption isotherm models. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2–10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

Freundlich, H. M. F., (1906). Over the Adsorption in Solution. Physical Chemistry, 57, 385-471.

Gaffour, H, Élimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister. Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen. 2011.

Gherbi N. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de

Constantine. Algérie.

Giles C H, Smith D, Huitson A (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. J. Colloid Interface Sci. 47: 755–765. https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5

Gourdon (1997).Étude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche

Grabi H, Lemlikchi W, Derridj F, Lemlikchi S (2021). Efficient native biosorbent derived from agricultural waste precursor for anionic dye adsorption in synthetic wastewater. Biomass Convers. Biorefin. 13: 1–18. https://doi.org/10.1007/s13399-021-01280-9

Grabi, H., Derridj, F., Lemlikchi, W., Guénin, E. (2021). Studies of the potential of a native natural biosorbent for the elimination of an anionic textile dye Cibacron Blue in aqueous solution, Fourier Transform InfraRed spectroscopy, French Association for Standardization 1–13. https://doi:10.1038/s41598-021-88657-y

Gregg, S.J., & Sing, K.S.W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press. ISBN: 978-0123008562

Gu, L.; Dong, G.; Yu, H.; Zhang, K.; Lu, X.; Wen, H.; Zou, T. Preparation of porous biochar

H. Kayser. Wield Ann, 451, (1881).

Hadjittofi L, Prodromou M, Pashalidis I (2014). Activated biochar derived from cactus fibers – Preparation, characterization, and application on Cu(II) removal from aqueous solutions. Bioresour. Technol. 159: 460–465. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.073

Hadj-Otmane, Chahinez (2024) Synthèse des charbons à base d'un biomatériau local : Caractérisation et propriétés d'adsorption des colorants synthétiques en milieux aqueux. these Doctora, Faculté des sciences et technologie université de Biskra.

Ho Y.S., NgJ Y., Mckay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, Vol. 29 (2), pp.189-232.

Hu, X., & Zhang, Y. (2022). Removal of phenolic compounds from industrial wastewater using activated carbon and its composites: A review. Environmental Science and Pollution Research, 29(7), 10023-10042.

Ibañez, M. E. F. (2002). *Adsorption science and technology: Fundamentals and applications*. Academic Press.

Isichei T O, Okieimen F E (2014). Adsorption of 2-nitrophenol onto water hyacinth activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. Environ. Pollut. 3: 45–50. https://doi.org/10.5539/ep.v3n4p99

J. W. McBain. Z. Physik Chem., 38, 471, (1909).

Joshi, M.; Bhatt, D.; Srivastava, A. Enhanced Adsorption Efficiency through Biochar Modification: A Comprehensive Review. Industrial & Engineering Chemistry Research 2023, 62 (35), 13748–13761. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c02368.

JOU, David, CASAS-VAZQUEZ, José, LEBON, Georgy. Extended Irreversible Thermodynamics. J of Classical and Continuum Physics. 1996, p 41-74.

Journal of Physical Chemistry A (2023). Adsorption mechanisms of nitrophenols on activated carbon. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c03877

Journal of Water Process Engineering (2024). Adsorption of phenol and 4-nitrophenol in fixed-bed column systems. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105825

Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire n° 26, 2006.

Kang, H., Kim, S., Lee, G., Lee, I., Lee, J. P., Lee, J., ... & Choi, K. (2019). Urinary metabolites of dibutyl phthalate and benzophenone-3 are potential chemical risk factors of chronic kidney function markers among healthy women. Environment international, 124, 354-360.

Karge H.G., Weitkamp J., Adsorption and Diffusion. Vol. 7, Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (2008).

Keskin, S., van Heest, T. M., & Sholl, D. S., (2010). Can Metal-Organic Framework Materials Play a Useful Role in Large-Scale Carbon Dioxide Separations? ChemSusChem, 3(8), 879–891. https://doi:10.1002/cssc.201000114

Khechai, M., Fadel, A., Ouakouak, A., Azri, N., Djellouli, A., Hecini, L., Samidin, S., & Wan Isahak, W. N. R. (2025). Agricultural waste–derived biochar for the adsorptive removal of 2-nitrophenol: A comparative study in batch and continuous columns. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 139(2), 1441–1466. https://doi.org/10.1007/s11144-025-03016-6

Kodandoor, A., Murugesan, G., Varadavenkatesan, T., & Vinayagam, R. (2026). Machine learning and mechanistic studies on p-nitrophenol remediation using sustainable activated carbon. Scientific Reports, 16, Article 12153. https://doi.org/10.1038/s41598-026-42718-2

Koller E., Aide-mémoire Génie chimique. 3eme édition. Edition Dunod. Paris, (2009).

Kumar P., Sudha S., Chand S., Srivastava V.C. (2010). Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. Separation Science and Technology, N° 45, pp. 1463-1470, doi: 10.1080/01496395.2010.485604

Kumar, A., Singh, S., & Sharma, P. (2023). Adsorptive removal of nitrophenols from aqueous solutions using engineered biochar: Mechanisms, kinetics, and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal, 468*, 143598. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143598

Kumar, R., Sharma, R., & Singh, A. P. (2023). Engineered biochar for efficient removal of phenolic contaminants from water: Advances and future perspectives. *Environmental Research, 216*, 114660.

Kumar, R., Verma, A., Rakib, M. R. J., Gupta, P. K., Sharma, P., Garg, A., Girard, P., & Aminabhavi, T. M. (2023). *Adsorptive behavior of micro(nano)plastics through biochar: Co-existence, consequences, and challenges in contaminated ecosystems*. Science of the Total Environment, 856, 159097. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159097

Kupeta A J K, Naidoo E B, Ofomaja A E (2018). Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass. J. Clean. Prod. 179: 191–209. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.034

Kurniawan. T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering Journal, 118(1-2), 8398. https://doi:10.1016/j.cej.2006.01.015 10.

Kustomo, & Li, S. F. Y. (2026). Nanobiochar from pomegranate peel biomass for enhanced 4-nitrophenol removal: Synthesis, characterization, and performance evaluation. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, Article 101123. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2026.101123

L.KACHOU, Contribution à l'élimination de composés organiques sur charbon actif d'origine végétale, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie (2011).

Lagergren S., et Svenska B.K. (1898). Zurtheorie der sogenannten adsorption geloesterstoffe.Veternskapsakad Handlingar, Nº 24 (4), pp. 1-39.

Lahuri A H, Yusuf A M, Adnan R, Rahim A A, Tajudeen N F W, Nordin N (2022). Kinetics and thermodynamic modeling for CO_2 capture using NiO-supported activated carbon by temperature swing adsorption. Biointerface Res. Appl. Chem. 12: 4200–4219.

Lakhdhar, D. (2017). Étude de l'adsorption de composés organiques sur des matériaux carbonés : caractérisation, modélisation et application au traitement des eaux (Thèse de doctorat). Université de Lorraine, France.

LAKHDHAR, Ichrak. Filtre adsorbant à base de nano fibres électro-filées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières. Thèse de doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières, Canada. 2017, p 30-34.

Lallan SY, Bijay KM , Arvind K (2017). Batch and column studies for phenol removal from aqueous solutions using laboratory-prepared low-cost activated carbon as an adsorbent. Chem. Technol. Ind. J. 12: 114–120. Patel H (2019). Fixed bed column adsorption study: A comprehensive review. Appl. Water Sci. 9: 45. 10.1007/s13201-019-0927-7

Lama, S. A. E. (2022). Groundwater contamination by agricultural practices: Sources, processes and impacts. *Journal of Hydrology: Regional Studies, 42*, 101120. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101120

Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. Journal of the American Chemical Society, 40(9), 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004

Ledezma-Espinoza, A. (2023). Evaluation of the occurrence, degradation, and ecotoxicological significance of pharmaceuticals as emerging contaminants of concern in wastewaters and surface waters of the urban area in Costa Rica.

Lee, S. Y., Park, J. H., & Kim, S. H. (2024). Tailored biochar derived from agricultural residues for enhanced adsorption of p-nitrophenol: Mechanism and performance evaluation. *Journal of Cleaner Production, 382*, 135291. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135291

Li, J., Hernández, P., Silva, R., & Torres, L. (2023). Municipal wastewater impacts on surface waters in Latin America. *Journal of Environmental Management, 336*, 117593. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117593

LI, Xiaoli, LI, Yanfeng, YE, Zhengfang. Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly (vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution. J of Chemical Engineering. 2011. 178, p 60-68.

Li, Y., Xing, B., Ding, Y., & Han, X. (2024). Adsorption of phenolic pollutants on biochar: Mechanisms and environmental applications. *Journal of Hazardous Materials, 462*, 132458. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132458

Li, Y., Xing, B., Ding, Y., Han, X., & Wang, S. (2021). A critical review of biochar-based materials for the removal of phenolic pollutants from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal, 417*, 129206.

Li, Y., Zhang, L., Chen, B., & Wang, X. (2022). Efficient removal of nitrophenols from water using high-temperature biochar: Adsorption performance and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials, 429*, 128330. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128330

Li, Y., Zhang, X., Wang, H., & Chen, J. (2024). Biochar-based adsorbents for efficient removal of phenolic pollutants from water: Mechanisms and recent advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 12*(2), 112345.

Li, Y.; Shao, J.; Wang, X.; Deng, Y.; Yang, H.; Chen, H. Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption. Energy & Fuels 2014, 28 (8), 5119–5127. DOI: 10.1021/ef500725c.

Lia Z, Sellaoui L, Dotto G L, Bonilla-Petriciolet A, Ben Lamine A (2019). Understanding the adsorption mechanism of phenol and 2-nitrophenol on a biopolymer-based biochar in single and binary systems via advanced modeling analysis. Chem. Eng. J. 371: 1–6. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.035

Lima E C, Hosseini-Bandegharaei A, Anastopoulos I (2019). Response to “Some remarks on a critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria: Wrong use of equilibrium constant in the van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption.” J. Mol. Liq. 280: 298–300. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048

Lima S L, Tamiozzo S, Palomino E C, Petter F A, Marimon-Junior B H (2015). Interactions of biochar and organic compound for seedlings production of seedlings of Magonia pubescens A. St. Hil. Rev. Árvore 39: 655–661. https://doi.org/10.1590/0100-67622015000400007

Lin, L., et al. (2022). *Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: A systematic review*. Frontiers in Environmental Science. https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246

Liu L, Deng G, Shi X (2020). Adsorption characteristics and mechanism of p-nitrophenol by pine sawdust biochar samples produced at different pyrolysis temperatures. Sci. Rep. 10: 1–11. https://doi.org/10.1038/s41598-020-62059-y

Liu, C., et al. (2006). Study on the Adsorption of Organic Pollutants from Aqueous Solutions Using Activated Carbon. Environmental Engineering Science, 23(5), 853-863.

Liu, L., Deng, G., & Shi, X. (2020). Adsorption characteristics and mechanism of p-nitrophenol by pine sawdust biochar samples produced at different pyrolysis temperatures. Scientific Reports, 10, Article 5149. https://doi.org/10.1038/s41598-020-62059-y

Liu, P., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., & Finfrock, Y. Z. (2021). Adsorption of organic contaminants on biochar. *Chemical Engineering Journal*, *420*, 127584.

Liu, Q., Huang, Y., Zhang, M., & Li, B. (2023). Adsorptive elimination of nitrophenols using biochar materials: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Chemosphere*, *318*, 137954. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137954

Liu, X., Sathishkumar, K., Zhang, H., Saxena, K. K., Zhang, F., Naraginti, S., Anbarasu, K., & Rajendiran, R. (2024). Journal of Hazardous Materials Advances Frontiers in environmental cleanup : Recent advances in remediation of emerging pollutants from soil and water. *Journal of Hazardous Materials Advances*, *16*(June), 100461. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100461

Liu, X., Shi, S., Wang, S., Ren, Z., Wang, Y., Guo, Q., Feng, S., Li, Y., Qu, J., & Zhang, Y. (2025). Magnetic biochar composites for efficient removal of p-nitrophenol from aqueous systems: Kinetics and adsorption mechanism. *Environmental Research*, *286*, 122761. https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.122761

Liu, Y., Eubank, J. F., Cairns, A. J., Eckert, J., Kravtsov, V. C., Luebke, R., & Eddaoudi.

M. (2007). Assembly of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks: A Porous MOF with soc Topology and High Hydrogen Storage. Angewandte Chemie International Edition, 46(18), 3278–3283. https://doi:10.1002/anie.200604306

López-Cervantes, J., Sánchez-Machado, D.I., Sánchez-Duarte, R.G., Correa-Murrieta, M.A., 2017. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. Adsorpt. Sci. Technol. 0(0), 1–18.

Low M.J.D., (1960). Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. Chem. Rev. N° 60, pp. 267–312, doi: 10.1021/cr60205a003

Luyen, T. T., Nguyen, T. T. H., & Tran, L. Q. (2024). *Fabrication of cellulose nanocrystals/carboxymethyl cellulose/zeolite membranes for methylene blue dye removal: Understanding factors, adsorption kinetics, and thermodynamic isotherms. Frontiers in Chemistry, 12,* Article 1330810. https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1330810

M. I. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta Physiochim.12, (1940) 327–356.

M.EHTASH, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, France (2011).

Ma E. F. Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse dotera, l'Université de Granada, (2002).

Ma, H., Xu, Z., Wang, W., Gao, X., & Ma, H. (2019). Adsorption and regeneration of leaf-based biochar for p-nitrophenol adsorption from aqueous solution. RSC Advances, 9(67), 39282–39293. https://doi.org/10.1039/c9ra07943b

Mechati, F., Bouchelta, C., Medjram, M. S., Benrabaa, R., & Ammouchi, N. (2015). Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N_2 /microwave radiation. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(3), 1928–1938. https://doi:10.1016/j.jece.2015.07.007

Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat. Maroc. (2002)

Mme BOUCHELKIA Nasma, épouse FELLAHI ,Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube ,Mémoire de magister ,Université A.MIRA-BEJAIA,2014-2015

Moghimi, M., Pournuroz, Z., Soleimani, K., Rasouli, R., & Ghaffarzadeh, M. (2024). Results in Engineering Soil , air , and water pollution from mining and industrial activities : Sources of pollution , environmental impacts , and prevention and control methods. *Results in Engineering*, *23*(June), 102729. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102729

Mukherjee, A., Coomar, P., Sarkar, S., Johannesson, K. H., Fryar, A. E., Schreiber, M. E., & Vengosh, A. (2024). Arsenic and other geogenic contaminants in global groundwater. *Nature Reviews Earth & Environment*, *5*(4), 312–328. https://doi.org/10.1038/s43017-024-00519-z

Nano-Structures & Nano-Objects (2024). Nanocomposite adsorbents for efficient removal of 4-nitrophenol. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101326

Navarro A E, Cuizano N A, Lazo J C, Sun-Kou M R, Llanos B P (2009). Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents. J. Hazard. Mater. 164: 1439–1446. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.077

Navarro A E, Cuizano N A, Portales R F, Llanos B P (2008). Adsorptive removal of 2-nitrophenol and 2-chlorophenol by cross-linked algae from aqueous solutions. Sep. Sci. Technol. 43: 3183–3199. https://doi.org/10.1080/01496390802221642

Nguyen T T N, Xu C Y, Tahmasbian I, Che R, Xu Z, Zhou X, Wallace H M, Bai S H (2017). Effects of biochar on soil available inorganic nitrogen: A review and meta-analysis. Geoderma 288: 79–96. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.11.004

Nie, J.; Zhi, D.; Zhou, Y. Chapter 8 - Magnetic biochar-based composites for removal of recalcitrant pollutants in water. In Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution. Núñez-Delgado, A., Ed.; Elsevier, 2021; pp 163−187. DOI: 10.1016/B978-0-12-820042-1.00015-8.

Nouioua A, Salem D B, Ouakouak A, Rouahna N, Baigenzhenov O, Hosseini-Bandegharaei A (2023). Production of biochar from Melia azedarach seeds for the crystal violet dye removal from water: Combining hydrothermal carbonization and pyrolysis. Bioengineered 14(1): 290–306. https://doi.org/10.1080/21655979.2023.2236843

Oliveira T.F. (2011). Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université d'Orleans. France.

Oludoun, O. Y., Salawu, S. O., Adesanya, S. O., & Abiodun, O. E. (2024). Heliyon Mathematical analysis and control optimization of soluble and insoluble water pollutants dispersion. *Heliyon, 10*(22), e40457. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40457

Ouakouak A.K. (2017). Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, Thèse de doctorat. Université de biskra, algeria.

Peng P, Lang YH, Wang X M (2016). Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: PH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment, and isotherms. Ecol. Eng. 90:225–233. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.01.039

Praveen, S.; Jegan, J.; Bhagavathi Pushpa, T.; Gokulan, R.; Bulgariu, L. Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview. Biochar 2022, 4 (1), 10. DOI: 10.1007/s42773-022- 00131-8.

R. M. Barrer. Specificity in physical sorption. J. Colloid Interface Sci., 21, 415, (1966).

Rahmat N A , Hadibarata T , Yuniarto A , Elshikh M S , Syafiuddin A (2019). Isotherm and kinetics studies for the adsorption of bisphenol A from aqueous solution by activated carbon of Musa acuminata. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 495: 012059. 10.1088/1757-899X/495/1/012059

Rambhatla N, Panicker T F, Mishra R K, Manjeshwar S K, Sharma A (2025). Biomass pyrolysis for biochar production: Study of kinetics parameters and effect of temperature on biochar yield and its physicochemical properties. Results Eng. 25: 103679. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103679

Rangappa, H. S., Mon, P. P., Jayaraman, B., Madras, G., Lin, C., & Challapalli, S. (2025). Industrial waste-derived biochar composites for removal of 4-nitrophenol from aqueous solution: Performance and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research, 32*, 22544–22559. https://doi.org/10.1007/s11356-025-36992-2

Redlich, O., & Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, *63*(6), 1024. https://doi.org/10.1021/j150576a611

Rehman, S., Khan, S., Shah, M. T., & Khan, A. (2024). Industrial effluents and water contamination: Sources, impacts and remediation strategies. *Environmental Monitoring and Assessment*, *196*, 214. https://doi.org/10.1007/s10661-024-12134-9

Removal performance, mechanisms, and influencing factors of biochar for air pollutants: A critical review. Science of the Total Environment Biochar, 4, 30. https://doi.org/10.1007/s42773-022-00156-z

Rodriguez, L., García, M., & Smith, J. (2022). Urban wastewater composition and treatment: Challenges and perspectives. *Water Science and Technology*, *85*(6), 1815–1828. https://doi.org/10.2166/wst.2022.098

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Sing, K. S. W., & Llewellyn, P. L. (1999). Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications. Academic Press.

Ruthven, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons.

S. T. Gregg et K. W. Sing. Adsorption, surface area, and porosity. 2nd Ed. Academic Press, London, (1777).

SANDLER, Stanley. Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics, 4th Edition. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey. 2006, p 59-152.

SANJAY, M. R. et YOGESHA, B. Studies on natural/glass fiber reinforced polymer hybrid composites: An evolution. Materials today: proceedings, 2017, vol. 4, no 2, p. 2739-2747.

Sellaoui L, Silva LFO, Badawi M, Ali J, Favarin N, Dotto G L, Erto A, Chen Z (2021). Adsorption of ketoprofen and 2-nitrophenol on activated carbon prepared from winery wastes: A combined experimental and theoretical study. J. Mol. Liq. 333:115906. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115906

Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure [1] and Applied Chemistry, 57(4), 603-619.

Singh, R., Kumar, P., & Singh, V. (2023). Chemical pollutants from tanneries and allied industries: Environmental risks and management approaches. *Journal of Cleaner Production, 389*, 136021. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136021

Slejko, E.L. et Dekker, M. Adsorption Technologie ; a step by step approach solutions to process evaluation and application. New York: M. Dekker, 1985.

Song, W. Insights into the pH-Dependent Adsorption Behavior of Ionic Dyes on Phosphoric Acid-Activated Biochar. ACS Omega 2022, 7 (50), 46288–46302. DOI: 10.1021/ acsomega.2c04799.

SOUBEYRAND, Estelle. Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides. Thèse de doctorat. Université d'Aix-Marseille, France. 2012.

Sposito, G. (2008). The chemistry of soils. Oxford University Press.

Sridhar, V. V., Turner, L. W., Reidenbach, L. S., Horzmann, K. A., & Freeman, J. L. (2025a). A review of the influence of pH on toxicity testing of acidic environmental chemical pollutants in aquatic systems using zebrafish (Danio rerio) and glyphosate toxicity as a case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *289*(August 2024), 117506. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117506

Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons.

Suhas, Kushwaha, S., Chaudhary, M., Chaudhary, S., Tyagi, V., Cansado, I. P. da P., & Dehghani, M. H. (2024). Effect of substituent groups on the adsorption efficiency of phenols by activated carbon developed by hydrothermally treated Phyllanthus emblica fruit stone. Toxics, 12(12), Article 874. https://doi.org/10.3390/toxics12120874

Sun L.M. et Meunier F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730−1, pp.1-16.

Supong, A., Bhomick, P. C., Sinha, U. B., & Sinha, D. (2019). A combined experimental and theoretical investigation of the adsorption of 4-nitrophenol on activated biocarbon using DFT method. Korean Journal of Chemical Engineering, 36(12), 2023–2034. https://doi.org/10.1007/s11814-019-0382-z (kiche.or.kr)

Sustainable Chemistry and Pharmacy (2025). Green technologies for removing 4-nitrophenol from water. https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101867

Sutar, S., & Jadhav, J. (2025). Biochar-based adsorbents for organic pollutant removal: Adsorption mechanisms and environmental applications. *Biochar, 7*(1), 1–15. https://doi.org/10.1007/s42773-024-00406-2

Syeed, M. M. M., et al. (2023). *Surface water quality profiling using the water quality index: taxonomy of prominent quality parameters*. Science of the Total Environment. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.171200

Syracuse Research Corporation, Toxicological Profile Nitrophenols: 2-Nitrophenol, 4-Nitrophenol,(1992).

Talidi .A , Étude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V – AGDAL, Rabat – Maroc. (2006).

Talidi, M. (2006). *Étude de l'élimination des polluants par adsorption*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier.

Tan, X. F., Liu, Y. G., Gu, Y. L., Xu, Y., Zeng, G. M., Hu, X. J., ... & Li, J. (2016). Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 212, 318–333. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.093

Tan, X., Liu, Y., Gu, Y., Xu, Y., Zeng, G., Hu, X., & Wang, X. (2022). Mechanisms of aromatic pollutants adsorption on biochar: A review. *Chemical Engineering Journal, 428*, 131158.

TANGER, John, HELGESON, Harold. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. J of Science. 1988. 288(1), p 19-98.

Temkin M.J., Pyzhev V., Recent modifications to Langmuir Isotherms, Acta Physiochim. USSR 12, 1940.

Thomas H C (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. J. Am. Chem. Soc. 66: 1664–1666.

Thomas H C (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. J. Am. Chem. Soc. 66: 1664–1666.

Tizaoui, K. Elimination des métaux lourds par une argile marneuse. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. 2019.

Tran, H. N., et al. (2017). Activated carbon derived from biomass for adsorption applications. *Chemical Engineering Journal*, *307*, 220–229.

Tran, H. N., You, S. J., & Chao, H. P. (2017). Insight into adsorption mechanism of cationic dye on biosorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 303–311. Ayawei, N., et al. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemical Engineering and Data*, 62, 3021–3033.

Tran, H. N., You, S. J., & Chao, H. P. (2022). Fast and efficient adsorption of nitrophenols onto activated biochars. *Chemical Engineering Journal*, *431*, 133969. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133969

Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharaei, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research, 120*, 88–116. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014

Ubuoh, E. A., et al. (2023). *Environmental pollution loads on surface water chemistry and ecological risk: A case study*. Environmental Systems Research. https://doi.org/10.1186/s40068-023-00302-x

United Nations Environment Programme. (2023). *Global wastewater management outlook 2023*. UNEP. https://www.unep.org/resources/report/global-wastewater-management-outlook-2023

Unuabonah E.I., Adebowale K.O., Olu-Owolabi B.I. (2007).Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. Journal of Hazardous Materials, Vol. 144, pp. 386–395.

Vallenard R. (2010). Adsorption d'acide polygalacturonique et d'acide abiétique sur des silices modifiées, de l'alumine et des résines échangeuses d'ions. Mémoire de fin d'étude en sciences de l'environnement. Université du Québec. Canada.

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

Wang, J., & Guo, X. (2023). Adsorption behavior of organic pollutants on biochar. *Journal of Hazardous Materials, 442*, 130056.

Wang, J., Guo, X., & Rinklebe, J. (2022). Biochar-based adsorbents for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials, 424*, 127315. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127315

Wang, J., Liu, G., Li, X., & Zhang, Y. (2021). Efficient removal of nitrophenols by carbon-based adsorbents: Adsorption behavior and mechanism. *Environmental Research, 197*, 111048. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111048

Wang, J., Liu, Y., & Chen, H. (2024). Advances in interfacial adsorption mechanisms of hazardous pollutants. *Chemical Engineering Journal, 485*, 148560.

Wang, J., Wang, S. (2023). Removal of nitrophenols from aqueous solution by biochar and modified biochar: A review. *Science of the Total Environment, 857*, 159551.

Wang, J., Zhao, L., Liu, F., & Chen, Z. (2023). Surface functional groups and adsorption mechanisms of nitrophenols onto engineered biochars. *Journal of Hazardous Materials, 452*, 131287.

Wang, L., Chen, Y., & Liu, X. (2024). Advanced characterization of activated carbon precursors and surface functional groups. *Journal of Hazardous Materials, 460*, 132456. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132456

Wang, X.; Guo, Z.; Hu, Z.; Zhang, J. Recent advances in biochar application for water and

Wang, Y., Zhang, L., & Liu, H. (2024). Recent advances in the modeling of multilayer adsorption for industrial wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, *480*, 148522. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148522

wastewater treatment: a review. PeerJ 2020, 8, e9164. DOI: 10.7717/peerj.9164.

Weber W.J. et Morris J.C., (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, Nº 89, pp. 31–60.

Weber, W. J. (1972). Physicochemical processes for water quality control. Wiley-Interscience.

Wei, F.; Zhu, Y.; He, T.; Zhu, S.; Wang, T.; Yao, C.; Yu, C.; Huang, P.; Li, Y.; Zhao, Q.;

Worch E. Adsorption Technology in Water Treatment. Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen, Germany, (2012).

World Bank. (2022). *Wastewater and sanitation statistics*. World Bank Group. https://www.worldbank.org/en/topic/water

Xie, Y., Wang, H., Chen, Y., Guo, Y., Wang, C., Cui, H., & Xue, J. (2023). Science of the Total Environment Water retention and hydraulic properties of a natural soil subjected to microplastic contaminations and leachate exposures. *Science of the Total Environment*, *901*(July), 166502. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166502

Yaacoubi H, Songlin Z, Mouflih M, Gourai M, Sebti S (2015). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of 2-nitrophenol on sedimentary phosphate. Mediterr. J. Chem. 4: 289–296. 10.13171/mjc.4.6/0151123/sebti

YAN, Xing, HINO, Ryutaro. Nuclear hydrogen production, handbook. CRC Press. 2011, p 115-177.

Yang K, Jiang Y, Yang J, Lin D (2018). Correlations and adsorption mechanisms of aromatic compounds on biochars produced from various biomass at 700°C. Environ. Pollut. 233:64–70. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.035

Yang, X., Qi, M., He, Z., Li, Q., Wu, L., Lv, F., Zhou, B., Huang, Z. H., & Wang, M. X. (2024). Nitrogen-doped biochar for efficient adsorption and catalytic removal of 4-nitrophenol:

Mechanism and performance. *Applied Surface Science, 647*, 158972. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.158972

Yoon Y H, Nelson J H (1984). Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45:509–516.

Yoon Y H, Nelson J H (1984). Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45:509–516.

Z. RAPPOPORT, The chemistry of phenols, John Wiley & Sons, Ltd,(2003).

Zhang, H., et al. (2025). Advanced characterization of porous adsorbents: Impacts on kinetic performance. Journal of Hazardous Materials, 488, 137450. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.137450

Zhang, H., Wang, J., & Li, M. (2023). Influence of activation processes on the physicochemical properties of carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal, 452*, 139215. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139215

Zhang, J., et al. (2024). *Surface water quality evaluation and pollution source apportionment: human-health risk assessment perspective*. Water, 16(14), 2035. https://doi.org/10.3390/w16142035

Zhang, L., et al. (2025). Thermodynamic and kinetic insights into wastewater treatment via carbon-based adsorbents. *Journal of Hazardous Materials, 490,* 137890.

Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., & Inyang, M. (2023). Removal of 4-nitrophenol using engineered biochars. *Bioresource Technology, 374*, 128769. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128769

Zhang, P., O'Connor, D., Wang, Y., Jiang, L., Xia, T., Wang, L., & Tsang, D. C. W. (2022). Biochar for the adsorption of phenolic compounds from water: Mechanisms and influencing factors. *Journal of Hazardous Materials, 424*, 127393.

Zhang, Q., Li, H., Sun, Y., & Liu, S. (2024). Enhanced adsorption of nitrophenolic compounds by oxygen-rich biochars: Spectroscopic evidence and adsorption mechanisms. *Bioresource Technology, 392*, 130112

Zhang, X., Liu, Y., Chen, H., & Wang, J. (2022). Impact of agricultural fertilizers on groundwater quality. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(18), 26540–26552. https://doi.org/10.1007/s11356-021-18045-6

Zhang, X., Wang, X., Jiang, Z., et al. (2022). Adsorption of phenolic compounds by biochar. *Journal of Hazardous Materials*, *423*, 127186.

Zhang, X., Wu, Y., Chen, L., & Sun, Q. (2024). Effects of untreated urban wastewater on aquatic ecosystems and biodiversity. *Ecological Indicators*, *156*, 110746. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2023.110746

Zhang, X., Zhao, Y., Liu, J., & Wang, H. (2022). Environmental impacts of industrial wastewater discharge on aquatic ecosystems. *Water Research*, *215*, 118260. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118260

Zhang, Y., Li, F., Wang, S., & Chen, Z. (2024). Nitrate leaching and groundwater quality: A global meta-analysis. *Science of the Total Environment*, *912*, 168921. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.168921

Zhao, Y., Yuan, P., Xu, X., & Yang, J. (2023). Removal of p-nitrophenol by adsorption with modified ZIF-8. *Molecules*, 28(10), 4195. https://doi.org/10.3390/molecules28104195

Zhao, Z., Wang, B., Theng, B. K. G., Lee, X., Zhang, X., Chen, M., & Xu, P. (2022).
Zheng, H.; Wang, Z.; Zhao, J.; Herbert, S.; Xing, B. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures. Environmental Pollution 2013, 181, 60–67. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.05.056.

Zhou, Y., Zhang, L., Cheng, Z., & Chen, Y. (2022). Adsorption of 4-nitrophenol from aqueous solution using biochar-based adsorbents: Kinetics, isotherms and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(2), 107243. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107243