

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed khider –Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie civil et d'Hydraulique
Référence :/2021



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم الهندسة المدنية والري
المرجع...../2021

Mémoire de Master

Filière : Hydraulique

Spécialité : Hydraulique Urbaine

Thème

**Synthèse d'un charbon actif à partir des noyaux d'olive.
Application à l'élimination du cuivre et du zinc en systèmes
individuels et binaires**

Nom et Prénom de l'étudiant :
SMAILI Rabeh

Encadreur : Pr. YUCEF Leila
Co-Encadreur : Dr.SOUDANI Amina

Année universitaire : 2021 - 2022

Remerciements

Comme une ouverture à ce modeste travail, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné l'insistance, l'inspiration, la puissance et la patience pour mener à bien ces longues années d'études et pour m'aider à rédiger ce travail. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma famille et à toutes les personnes qui m'ont aidé pour m'avoir permis de mener cette mémoire à bien.

Ce travail n'aurait pas été achevé sans les efforts du professeur « Mm YOUCEF Leila », Pr au département de génie civil et d'hydraulique-Université Mohamed Khider Biskra, mon encadreuse de mémoire, Je voudrais lui exprimer mes sincères remerciements et ma gratitude pour son aide, sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant la préparation de ce mémoire, je la remercie.

J'adresse mes remerciements à « Mm Guergazi Saadia », Pr au département de génie civil et d'hydraulique et directrice du laboratoire LARHYSS Université Mohamed Khider Biskra qui a accepté avec spontanéité de me donner l'acquiescement de réaliser les analyses des échantillons.

Aussi, je me permets d'exprimer tout mon respect aux membres du jury qui me feront l'honneur d'apprécier ce travail.

Finalement, Je tiens à remercier également tous mes professeurs et des remerciements particuliers au professeur « Mm Cherhabil Sonia » pour ses encouragements et ses conseils.

Dédicace

C'est avec beaucoup de plaisir que je consacre ce modeste travail :

A mes chers parents pour leurs sacrifices, leur patience, leur confiance, leur amour pour arriver à ce jour

A tous mes frères et sœurs et toute ma famille.

A tous ceux qui m'ont aidé.

A ma très chère collègue Ibtihel pour son aide, sa présence et sa motivation.

A tous ceux que j'aime.....

Résumé

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de l'élimination des ions cuivre et zinc en système individuels et binaires par adsorption. L'adsorbant utilisé est un charbon actif (CNO) préparé au laboratoire à base de noyaux d'olive (activé en présence de H_3PO_4) et calciné pendant 2 heures à $700\text{ }^\circ\text{C}$. Le charbon préparé a présenté un grand nombre de micropores et une surface hétérogène. Les solutions traitées sont des solutions synthétiques d'eau distillée. Les essais d'adsorption ont montré que la rétention de Cu^{2+} et Zn^{2+} sur le CNO est un phénomène réversible. Le temps d'équilibre est de 1h avec un rendement optimal de 73 % pour le Cu^{2+} et de 56,89% pour le Zn^{2+} . Pour chaque ion métallique, le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption. La diffusion intraparticule est impliquée dans le processus d'adsorption en deux étapes présentées par une double linéarité. Les rendements sont améliorés avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (1 à 10 g/l). Le pH de traitement influe considérablement sur le rendement d'élimination du polluant, les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique. L'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale du polluant (1 à 100 mg/l). En systèmes binaire (Cu-Zn et Zn-Cu), l'efficacité d'élimination du métal de référence a diminué par rapport à son efficacité dans le système individuel. L'application de l'isotherme de Langmuir a montré une interaction antagoniste entre le cuivre et le zinc. Le modèle de Freundlich adéquat que celui de Langmuir indiquant que l'adsorption de chaque ion sur la surface hétérogène de CNO est de nature chimique.

Mots clés : Cuivre, Zinc, Charbon de noyaux d'olive, adsorption, binaire.

Abstract

The objective of this study is to test the efficiency of the removal of copper and zinc ions in single and binary systems by adsorption. The adsorbent used is an activated carbon (CNO) prepared in the laboratory on the basis of olive stones (activated in the presence of H_3PO_4) and calcined for 2 hours at $700\text{ }^\circ\text{C}$. The prepared charcoal presented a large number of micropores and a heterogeneous surface. The treated solutions were synthetic solutions of distilled water. Adsorption tests proved that the retention of Cu^{2+} and Zn^{2+} on the CNO is a reversible phenomenon. The equilibrium time is 1h with an optimum yield of 73% for Cu^{2+} and 56.89% for Zn^{2+} . For each metal ion, the pseudo-second order kinetic model is the best model describing the adsorption kinetics. Intraparticle diffusion is implicated in two-step adsorption process presented by a double linearity. Efficiencies are improved by increasing the dose of the adsorbent (1 to 10 g/l). The treatment pH has a considerable influence on the pollutant removal efficiency, with the best yields being obtained at basic pH. The efficiency of the treatment decreases with the increase of the initial content of the pollutant (1 to 100 mg/l). In binary systems (Cu-Zn and Zn-Cu), the removal efficiency of the reference metal decreased compared to its efficiency in the individual system. The application of the Langmuir isotherm showed an antagonistic interaction between copper and zinc. The Freundlich model is adequate to the Langmuir model indicating that the adsorption of each ion on the heterogeneous CNO surface is chemical in nature.

Key words: Copper, Zinc, Olive stone carbon, adsorption, binary.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو اختبار فعالية إزالة كل من شوارد النحاس والزنك عبر الإمتزاز في النظامين الفردي والتثنائي. المادة المستعملة في عملية الإمتزاز عبارة عن فحم منشط (ف ن ز) المحضر مخبريا من نوى الزيتون (تم تنشيطه بوجود حمض الفوسفور H_3PO_4) والذي تم إحراقه وكرينته لمدة ساعتين داخل فرن الإحراق تحت درجة حرارة 700 درجة مئوية. الفحم الناتج يحتوي على عدد كبير من المسامات المجهرية وله بنية سطحية غير متجانسة. المحاليل المعالجة كانت عبارة عن محاليل محضرة بواسطة الماء المقطر.

تجارب الإمتزاز أثبتت أن عملية حجز وتثبيت شاردتي Cu^{2+} و Zn^{2+} على الفحم المنشط هو ظاهرة قابلة للعكس. زمن توازن العملية فُدر بساعة واحدة حيث كان مردود الإزالة المثالي فيها هو 73 % بالنسبة لشوارد Cu^{2+} و 56.89 % بالنسبة لشوارد Zn^{2+} . اتضح إن النموذج ذو الرتبة الثانية لتمثيل حركية الإمتزاز هو النموذج الأفضل لوصف حركية الظاهرة بالنسبة لكلا الشاردتين. الانتشار داخل-الجزئي متدخل بخطوتين في عملية الإمتزاز وهو مُمثل بازدواجية خطية. لاحظنا وجود علاقة طردية بين مردود عملية الإمتزاز وتركيز المادة المازة (من 1 إلى 10 غ/ل).

لدرجة الحموضة أثناء المعالجة تأثير كبير على مدى فاعلية إزالة المادة الملوثة حيث تم ملاحظة أن أفضل النتائج تم الحصول عليها في وسط قاعدي. تم ملاحظة انخفاض في فعالية إزالة المادة الملوثة مع ازدياد الكمية الابتدائية للملوث (من 1 إلى 100 مع/ل). في النظام التثنائي (Cu-Zn و Zn-Cu)، لوحظ تناقص في فعالية الإزالة مقارنة بنفس النتائج في النظام الفردي. عند تطبيق متساوي الحرارة الخاص ب Langmuir أظهر تفاعل متضاد بين النحاس و الزنك. نموذج Freundlich مناسب أكثر من Langmuir للإستدلال على أن إمتزاز كل شاردة على السطح غير المتجانس للفحم هو ذو طبيعة كيميائية.

كلمات مفتاحية: نحاس، زنك، فحم نوى الزيتون، إمتزاز، تثنائي.

Remerciements.....	
Dédicace.....	
Résumé.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
Liste d'abréviation.....	
Introduction générale.....	01

Partie bibliographique

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur le cuivre et le zinc.

I.1 Introduction.....	04
I.2 Le cuivre.....	04
I.2.1 Propriétés physico-chimiques du cuivre.....	04
I.2.2 Origine du cuivre.....	05
I.2.3 Impact de la présence du cuivre sur l'environnement.....	06
I.2.4 Effet sur la santé.....	07
I.3 Le Zinc.....	08
I.3.1 Propriétés physico-chimiques du zinc.....	08
I.3.2 Source de pollution par le zinc.....	08
I.3.3 Principales utilisations du zinc.....	09
I.3.4 Effets du zinc sur l'environnement.....	10
I.3.5 Effets du zinc sur la santé.....	11
I.4 Normes de potabilité et de rejets liquides industriels pour le cuivre et le zinc...	12
I.5 Conclusion.....	13

CHAPITRE II : Synthèse bibliographique sur la théorie de l'adsorption.

II.1 Introduction.....	14
II.2 Généralités sur l'adsorption.....	14
II.2.1 Description du phénomène d'adsorption.....	14
II.2.2 Types de l'adsorption	14
II.2.2.1 Adsorption physique (ou physisorption).....	15
II.2.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption).....	15
II.2.3 Étapes de l'adsorption.....	16
II.2.4 Facteurs affectant l'adsorption.....	17
II.2.5 Cinétique d'adsorption et modélisation.....	18
II.2.5.1 Model pseudo-premier ordre.....	19
II.2.5.2 Model pseudo-second ordre.....	20
II.2.5.3 Model de diffusion intraparticulaire.....	20
II.2.6 Isothermes d'adsorption.....	21
II.2.6.1 Notation et types d'isotherme d'adsorption.....	21
II.2.6.2 Modèles des isothermes d'adsorption.....	23
II.2.6.2.1 Isotherme de Langmuir.....	23
II. 2.6.2.2 Isotherme de Freundlich.....	24
II.3 Analyse de la fonction d'erreur.....	25
II.4 Résultats des travaux antérieurs sur l'adsorption des ions cuivre et zinc sur les charbons actif préparés à base de noyaux d'olive.....	26
II.5 Conclusion.....	27

Partie expérimentale

CHAPITRE I : Méthodologie expérimentale.

I.1 Introduction.....	27
I.2 Préparation du charbon actif.....	27
I.3 Description des techniques de caractérisation de l'adsorbant préparé	29
I.4 Préparation des solutions.....	29
I.5 Méthode de dosage du cuivre dans les échantillons d'eau	29
I.6 Dosage du zinc dans les échantillons d'eau.....	31
I.7 Détermination du pH des échantillons d'eau.....	33
I.8 Description des essais d'adsorption.....	33
I.9 Conclusion.....	35

CHAPITRE II : Résultats et discussion des essais d'adsorption.

II.1 Introduction.....	37
II.2 Résultats et discussion.....	37
II.2.1 Caractérisation de l'adsorbant préparé.....	37
II.2.1.1 Morphologie de surface et analyse EDX.....	37
II.2.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	39
II.2.2 Résultats des essais d'adsorption	39
II.2.2.1 Cinétique d'adsorption du cuivre et du zinc.....	39
II.2.2.1.1 Evolution du rendement d'élimination du cuivre et du zinc.....	40
II.2.2.1.2 Application des modèles cinétique.....	40
II.2.2.2 Effet de la dose de l'adsorbant.....	44

II.2.2.3 Effet du pH.....	45
II.2.2.4 Isothermes d'adsorption en systèmes individuels et binaires.....	46
II.3 Conclusion.....	52
Conclusion générale.....	53
Références bibliographiques.....	

Liste des tableaux

Le tableau	titre	Page
Tableau 01	Propriétés chimiques du cuivre	04
Tableau 02	Principales caractéristiques physico-chimiques du Zinc	08
Tableau 03	Les valeurs limites du cuivre et du zinc dans les rejets d'effluents liquides industriels et selon les catégories d'installations	12
Tableau 04	Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	15
Tableau 05	Capacité maximale d'adsorption de Langmuir obtenue pour des charbons préparés à base de noyaux d'olive	26
Tableau 06	Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du cuivre.	30
Tableau 07	Donnée d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc.	32
Tableau 08	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption (PPO et PSO) pour le cuivre et le zinc sur CNO ($[Cu^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; $[Zn^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; adsorbant = 4 g/L ; pH initial $\approx 5,5$).	40
Tableau 09	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption pour le cuivre et le zinc sur CNO ($[Cu^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; $[Zn^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; adsorbant = 4 g/L ; pH initial $\approx 5,5$).	43
Tableau 10	Paramètres estimés pour le cuivre et le zinc à partir du modèle isotherme non linéaire de Langmuir dans les systèmes individuels et binaires.	49
Tableau 11	Paramètres estimés pour le cuivre et le zinc à partir du modèle isotherme non linéaire de Freundlich dans les systèmes simples et binaires.	50

Liste des figures

La figure	Titre	Page
Figure 01	Carte oléicole d'Algérie (ITAFV, 2008).	02
Figure 02	Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein de l'adsorbant.	16
Figure 03	Classification des isothermes d'adsorption.	22
Figure 04	Montage utilisé pour l'activation chimique des noyaux d'olives. (Laboratoire LARHYSS, U. Biskra).	27
Figure 05	Etapes de préparation du charbon actif.	28
Figure 06	Appareillage utilisé pour le dosage du cuivre dans les échantillons d'eau.	30
Figure 05	Courbe d'étalonnage pour la mesure des ions Cu^{2+} .	31
Figure 06	Spectrophotomètre utilisé pour le dosage du zinc.	32
Figure 07	Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par colorimétrie.	32
Figure 08	pH mètre utilisé pour mesurer le pH des échantillons d'eau.	33
Figure 09	Image MEB du charbon actif de noyaux d'olive (CNO).	37
Figure 10	Résultats de l'EDX du Charon actif de noyaux d'olive (CNO).	37
Figure 11	Spectre DRX du charbon de noyaux d'olive CNO préparé	38
Figure 12	Evolution du rendement d'élimination du cuivre et du zinc en fonction du temps d'agitation (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 \approx 5,5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)	39
Figure 13	Données expérimentales et ajustement non linéaire des modèles PPO, PSO pour le cuivre et le zinc ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; CNO = 4 g/L ; pH initial $\approx 5,5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).	40
Figure 14	Mécanismes possibles d'adsorption des métaux lourds sur les charbons actifs.	42
Figure 15	Données expérimentales et ajustement linéaire du modèle diffusion intra-particule pour le cuivre et le zinc ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; CNO = 4 g/L ; pH initial $\approx 5,5$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).	42
Figure 16	Evolution du rendement d'élimination du cuivre et du zinc en fonction de la dose de CNO ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; CNO = 1 g/L à 10 g/L ; temps de contact = 1h ; pH initial = 5,5 ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).	44
Figure 17	Evolution des rendement d'élimination du cuivre et du zinc en fonction du pH initial des solutions traitées ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, CNO = 1 g/L à 10 g/L ; temps de contact = 1h ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)	45
Figure 18	Evolution du rendement d'élimination du cuivre et du zinc en fonction de la teneur initiale de l'élément de référence en systèmes individuels (Cu et Zn) et binaires (Cu-Zn et Zn-Cu)	46
Figure 19	Modélisation des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption en systèmes individuels et binaires selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.	48

Liste des abréviations

LARHYSS :	Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface
Cu :	Cuivre
Zn :	Zinc
[Cu²⁺]₀ :	Concentration initiale de l'ion cuivre
[Zn²⁺]₀ :	Concentration initiale de l'ion zinc
pH :	Potentiel d'Hydrogène
CNO :	Charbon de noyaux d'olive
DRX :	Diffraction des rayons X
MEB :	Microscopie électronique à balayage
EDX :	Energy Dispersive X-ray (Rayon X à dispersion d'énergie)
R(%) :	Rendement d'élimination du polluant en %
χ^2 :	chi carré obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux
R² :	Coefficient de détermination, obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux
Origin 2018 :	Logiciel utilisé pour le traçage des courbes et pour l'adéquation des modèles empiriques aux points expérimentaux
Q_{max}^{individuel} :	Capacité maximale d'adsorption de Langmuir (mg/g) dans le système individuel
Q_{max}^{binaire} :	Capacité maximale d'adsorption de Langmuir (mg/g) dans le système binaire
q_{e,calc} :	Quantité de l'adsorption de l'ion métallique par gramme de l'adsorbant, obtenue à partir du modèle après l'utilisation de Origin 2018
q_{e,exp} :	Quantité de l'ion métallique adsorbée à l'équilibre par gramme de l'adsorbant, obtenue expérimentalement
PPO :	Modèle du Pseudo-premier-ordre
PSO :	Modèle du Pseudo-second-ordre
Cu-Zn :	Système binaire (Concentration initiale du cuivre variable et celle du zinc constante)
Zn-Cu :	Système binaire (Concentration initiale du zinc variable et celle du cuivre constante)

Introduction générale

Introduction générale

Le cuivre et le zinc sont classés parmi les métaux lourds, et sont présents naturellement dans l'environnement à l'état de trace. Cependant, ces deux éléments peuvent être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, rejets industriels, épandage de boues de stations d'épuration...) (O.M.S, 2015).

Le cuivre et le zinc, à très faible dose, sont des oligo-éléments indispensables à la vie (Alloway et Ayres, 1997). Ils sont aussi, à dose plus élevée et sous leurs formes oxydées, un puissant poison pour l'homme (Plumlee et Ziegler, 2003). Les métaux lourds comme le cuivre et le zinc peuvent entraîner des nuisances mêmes lorsqu'ils sont rejetés en quantité très faibles car leur toxicité se développe par bioaccumulation (Potelon et Zysman, 1998).

Il existe différentes techniques pour séparer les ions de métaux lourds des eaux usées, notamment la précipitation (Benalia et al, 2021), la galvanoplastie, l'échange d'ions, la séparation par membrane (Kavand et al, 2020) et l'adsorption (Song et al, 2014 ; Bohli et al, 2015 ; Youcef et al, 2022 ; Esfandiar et al, 2022).

Une grande attention a été accordée aux charbons actifs issus de déchets agricoles afin de réaliser la purification de l'eau et des eaux usées, comme les noyaux d'olive (Bohli et al, 2015 ; Youcef et al, 2022). Cependant, l'utilisation de résidus de biomasse permet de rendre le processus d'adsorption très pratique à un faible coût et d'éviter l'élimination des déchets dans l'environnement (Zhao et al, 2020). Comme les eaux usées peuvent contenir plus d'un métal lourd, plusieurs recherches comme (Kavand et al, 2020 ; Youcef et al, 2022) ont tenté d'étudier l'effet de la présence d'un mélange de plus d'un élément, afin de prédire et de comprendre l'effet de l'un sur l'autre sur la capacité d'adsorption du charbon actif.

L'olivier est principalement cultivé sur les zones côtières du pays à une distance de 8 à 100 km de la mer où il trouve les conditions favorables pour son développement. Il occupait, en 2009, une superficie de 310 000 hectares (Khoumeri, 2009).

La majorité des surfaces oléicoles se localisent dans des régions de montagne et les collines recouvrant une surface de 195 000 hectares, ainsi que dans les plaines occidentales du pays (Mascara, Sig, Relizane.) et dans les vallées comme la Soummam. Cette superficie a bien nettement augmenté par la mise en place d'un programme national pour le développement de l'oléiculture intensive dans les zones steppiques, présahariennes et sahariennes (Msila, Biskra, Ghardaïa...) en vue d'augmenter les productions et de minimiser

les importations. La **Figure 1** présente la carte oléicole de l'Algérie, on remarque l'expansion des superficies oléicoles vers les zones steppiques, présahariennes et même sahariennes (Khoumeri, 2009).

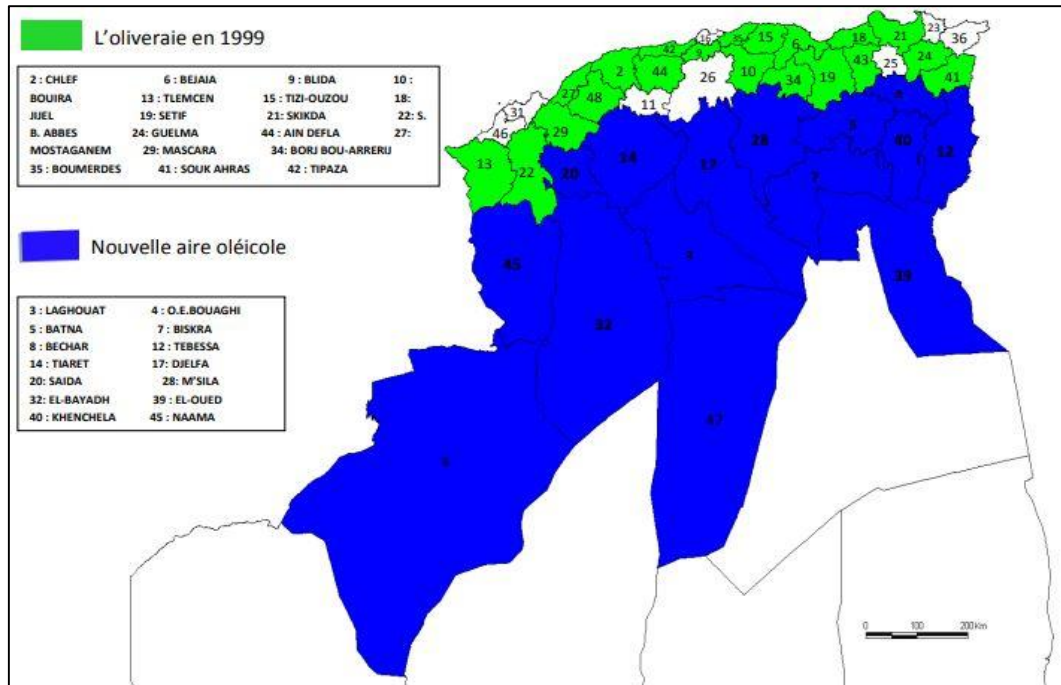


Figure 1 : Carte oléicole d'Algérie (ITAFV, 2008).

A partir de cela est venue l'idée principale de cette étude qui consiste à valoriser les noyaux d'olive comme charbon actif en vue de l'élimination du cuivre et du zinc des milieux aqueux. Nous avons choisi d'étudier l'efficacité du procédé d'adsorption par utilisation du charbon préparé au laboratoire en solutions synthétiques d'eau distillée.

Cette étude sera présentée en deux parties :

La première partie est une synthèse bibliographique sur les caractéristiques du cuivre et du zinc, la présence des deux métaux lourds dans les eaux et dans l'environnement, leurs effets sur l'organisme et sur l'environnement. Sans oublier de donner une idée sur la réglementation concernant ces deux éléments. Au cours de cette partie, dans un deuxième chapitre on donnera un aperçu sur le procédé d'adsorption et son application pour l'élimination du zinc et du cuivre des eaux polluées en systèmes individuels et binaires.

La deuxième partie du mémoire, concerne l'étude expérimentale qui sera réalisée au niveau du laboratoire (LARHYSS) du département de Génie civil et d'Hydraulique (Université de Biskra).

Un premier chapitre décrira le protocole expérimental suivi pour la préparation du charbon actif à base de noyaux d'olive et suivi au cours des essais d'élimination du cuivre et du zinc. Ainsi que les principales méthodes analytiques adoptées.

Dans un second chapitre nous présenterons les résultats des essais expérimentaux en essayant de donner des interprétations aux phénomènes observés.

Différents paramètres réactionnels seront étudiés, la cinétique de rétention du Cu^{2+} et Zn^{2+} par l'adsorbant, l'effet de la dose de l'adsorbant, l'effet du pH de traitement, et enfin l'effet de la teneur initiale de chaque ion métallique en système individuels et en systèmes binaires.

Partie bibliographique

Chapitre I :
Synthèse bibliographique sur le cuivre
et le zinc

I.1 Introduction

Le cuivre et le zinc sont des éléments chimiques naturellement présents dans la croûte terrestre, ils sont essentiels au développement de toute forme de vie. Naturellement, ces deux métaux lourds sont présents dans le corps humain et sont indispensables au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques. Ces deux éléments sont généralement considérés comme toxiques lorsqu'ils sont consommés à des teneurs dépassant la norme.

Nous donnerons donc dans ce chapitre un bref aperçu sur les principales caractéristiques physiques et chimiques du cuivre et du zinc, leur présence dans l'environnement et dans les eaux, leurs effets sur la santé ainsi que les normes de potabilité préconisées par les différentes législations.

I.2 Le cuivre

I.2.1 Propriétés physico-chimiques du cuivre

Le cuivre est un élément chimique de numéro atomique $Z = 29$ (**Tableau 1**). C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc) (<https://www.dictionnaire...>).

Tableau 1: Propriétés chimiques du cuivre(www.lenntech.fr)

Numéro atomique	29
Masse atomique	63,546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.).

En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (Potelon et Zysman, 1998).

Le cuivre est connu pour ne pas rouiller même lorsqu'il est mis en contact permanent avec l'eau. Largement utilisé en électricité ou pour la robinetterie, il a l'avantage de montrer une stabilité étonnante au fur et à mesure des années. Ceci explique son rôle toujours aussi important dans les différents secteurs industriels (<http://www.prix-cuivre.com/>).

Le cuivre fait partie des rares métaux qui se protègent tout seuls contre la rouille en créant une patine orange et verdâtre. Même lorsqu'un cuivre est ancien, cette couche de protection va permettre de le reconnaître immédiatement (<http://www.prix-cuivre.com/>).

I.2.2 Origine du cuivre

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70 mg/kg. Elle est de l'ordre de 50 ppm. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches magmatiques (Subramaniam et al, 2003).

On peut citer quelques exemples de **sources naturelles** : poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. On peut citer aussi : l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates.

Les teneurs les plus élevées (> 80mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens. Les roches granitiques contiennent en général beaucoup de cuivre (Baize, 1997). Parmi les roches sédimentaires, argiles et schistes présentent des concentrations plus fortes que les roches détritiques (grès, sable) (Kadem, 2005). Il est au contraire très peu représenté dans les roches carbonatées.

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante.

Dans l'environnement, il est généralement présent autour des sites sidérurgiques ou métallurgiques. Les sites d'électrolyse sont aussi des grands consommateurs de cuivre (Olivier, 2005).

C'est un métal qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs.

On l'utilise également dans la fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques.

Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, des quantités de cuivre ont augmenté dans l'environnement en polluant les eaux, le sol et l'air. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine (Edeline, 1993).

I.2.3 Impact de la présence du cuivre sur l'environnement

Le cuivre est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydé ou sulfurés. Il peut se trouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanure, ammoniacque, produits organiques) (Desbordes, 2000).

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. L'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates.

Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains ; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que ce soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre (Chaignon, 2001). C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets

sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des microorganismes et des vers de terre (Chaignon, 2001).

La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations (<https://www.lenntech.fr/periodique/elements/cu.htm>)

I.2.4 Effet sur la santé

L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé, mais des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux articles du sol (<https://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm>).

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort (Safa, 2015)

Chez les humains, la toxicité aiguë du cuivre se manifeste surtout dans des cas d'ingestion accidentelle; ses symptômes sont les suivants : goût métallique dans la bouche, nausée, vomissement, douleur épigastrique, diarrhée, jaunisse, hémolyse, hémoglobinurie, hématurie et oligurie. Dans les cas graves, les selles et la salive peuvent prendre une couleur verte ou bleue ; dans la phase terminale, il y a anurie, hypotension et coma précédant la mort (U.S. E.P.A, 1980).

I.3 Le Zinc

I.3.1 Propriétés physico-chimiques du zinc

Le zinc est un élément chimique, de symbole Zn et de numéro atomique 30. Son état d'oxydation courant est +2, donnant un cation de taille comparable à celle de Mg^{2+} . C'est le 24^{ème} élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Ces isotopes les plus stables : ^{64}Zn , avec une demi-vie supérieure à 4,3 milliards de milliards d'années (48,2 %), ^{66}Zn stable avec 36 neutrons (28 %), ^{68}Zn stable avec 38 neutrons (19 %), ^{67}Zn stable avec 37 neutrons (4,1 %), ^{70}Zn avec une demi-vie supérieure à 13 millions de milliards d'années (0,6 %) . Le zinc est un métal de couleur bleu-gris, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène ([https://www.futura-sciences.com/.](https://www.futura-sciences.com/)). Dans le **Tableau 2** sont présentées quelques caractéristiques du zinc.

Tableau 2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Zinc (www.lenntech.fr)

Paramètre	Valeur
Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	420 °C
Température d'ébullition	907 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,138 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)

I.3.2 Source de pollution par le zinc

Comme tout élément naturel, le zinc suit un cycle de vie. Les roches et les sols contenant du zinc sont érodés par l'eau, la neige, la glace ou le vent, puis l'eau et le vent transportent le zinc érodé jusqu'aux lacs, rivières, mers ou océans où le zinc peut être stocké sous la forme de sédiments. Les éruptions volcaniques, les feux de forêt, les embruns marins ou les tempêtes de poussières et d'autres phénomènes naturels participent aussi à ce cycle de

vie. Ils sont à l'origine des émissions naturelles de zinc dont la quantité annuelle est estimée à 5,9 millions de tonnes. Les émissions de zinc dues aux activités humaines sont quant à elles estimées à 57 000 tonnes par an, soit seulement 1 % des émissions naturelles (INERIS, 2000).

Les sources de zinc dans le ruissellement urbain ont été largement étudiées. Les principales sources identifiées sont les surfaces galvanisées (toits, gouttières, clignotants, clôtures, garde-fou et tuyaux de descente et système de drainage / tuyaux, ...) et les débris des pneus des véhicules (Org, 2012).

Les apports anthropiques de Zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minéral, raffinages, galvanisation du Fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones portuaires, le Zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures antisalissure (Moore, 1991; Larakeb et Youcef, 2016).

I.3.3 Principales utilisations du zinc

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels.... Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles, ...) représentent 14 % de la consommation de zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11% (Duverneuil et Chafott, 1999).

Le zinc est aussi utilisé en agriculture (Castillon, 2006), comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires, comme dans le cas de la culture de maïs.

I.3.4 Effets du zinc sur l'environnement (www.lenntech.fr).

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basiquement signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau.

Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines.

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer.

Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait.

I.3.5 Effets du zinc sur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques (www.lenntech.fr).

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac ; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires (www.lenntech.fr).

Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait (www.lenntech.fr).

La toxicité, la tératogénicité, la cancérogénicité et les fonctions immunologiques du zinc sont décrites, avec une référence particulière aux propriétés du zinc en tant qu'antioxydant et à son rôle dans la prévention du cancer ([Frassinetti et al, 2006](#)).

I.4 Normes de potabilité et de rejets liquides industriels pour le cuivre et le zinc

Selon le journal officiel de la république algérienne (JORA, 2014); la concentration limite en zinc ne doit pas dépasser 5 mg/L en eau de consommation. Le journal officiel JORA (2011) préconise une valeur maximale de 2 mg/L de cuivre dans les eaux de surface et de 0,05 mg/L dans les eaux souterraines. Selon le journal officiel de la république algérienne (JORA, 2014); la concentration limite en cuivre ne doit pas dépasser 2 mg/L en eau de consommation.

Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS, 2008), la teneur en zinc est fixée entre 3 et 5 mg/L dans l'eau potable et à 5 mg/l pour l'eau de rejet la valeur guide pour le cuivre est de 2 mg/L.

D'après les recommandations de la directive des communautés européennes, au-delà de 3mg/l peuvent apparaître des saveurs astringentes, des colorations et des corrosions (Potelon et Zysman, 1998). Cette même directive (CEE) indique comme niveau guide du cuivre dans l'eau destinée à la consommation humaine de 0,1mg/l (Potelon et Zysman, 1998).

La république algérienne a même fixé les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Selon (JORA, 2006), les valeurs limites d'effluents liquides industriels en cuivre et en zinc sont représentées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Les valeurs limites du cuivre et du zinc dans les rejets d'effluents liquides industriels et selon les catégories d'installations (JORA, 2006).

Annexe I : valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels			
Paramètre	Unité	Valeur limite	Tolérances aux valeurs limites anciennes Installations
Cuivre total	mg/L	0,5	1
Zinc total	mg/L	3	5

I.5 Conclusion

Le cuivre et le zinc sont des éléments minéraux essentiels et bénéfiques pour le métabolisme humain. Tous les deux sont classés parmi les métaux lourds.

L'exposition au cuivre et ou au zinc, peut être naturelle ou anthropique par certaines industries ou des rejets urbains et par des activités agricoles. Cette exposition contribue de façon considérable à la ration quotidienne du cuivre et ou du zinc chez l'homme à des degrés divers. Ces deux éléments s'accumulent dans les organismes vivants et chez l'homme en provoquant des effets indésirables.

Les différentes législations ont fixé une teneur limite concernant leur présence dans les eaux. Ce qui rend indispensable de l'éliminer des eaux de consommation dans le cas où leur teneur dépasse la norme.



Chapitre II :
Synthèse bibliographique sur la théorie
de l'adsorption

II.1 Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'objectif de ce chapitre est d'exposer quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption. Des données seront également présentées concernant la utilisation des charbons actifs à base de noyaux d'olive et leur utilisation pour l'élimination du cuivre et du zinc.

II.2 Généralités sur l'adsorption

II.2.1 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention comme la complexations de surface et la précipitation de surface (Robert, 1989).

II.2.2 Types de l'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

- Adsorption physique (ou physisorption).
- Adsorption chimique (ou chimisorption).

II.2.2.1 Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol (Calvet et al, 2003). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) (Senesi et al, 1989). La physisorption est rapide et réversible.

II.2.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche.

Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide (Calvet et al, 2003). La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol (Ferro-Garcia et al, 1998). Selon Elabed (2007), le **Tableau 4** présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 4 : Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Elabed, 2007)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
La cinétique	Très rapide	Lente

II.2.3 Étapes de l'adsorption

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption (Greanga, 2004) représenté sur la **Figure 2**, fait intervenir les étapes suivantes :

1. Diffusion externe : le Transfert de masse externe qui correspond au transfert du soluté (Molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de L'adsorbant.
3. Diffusion de surface : La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre, soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent.
4. Adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant.

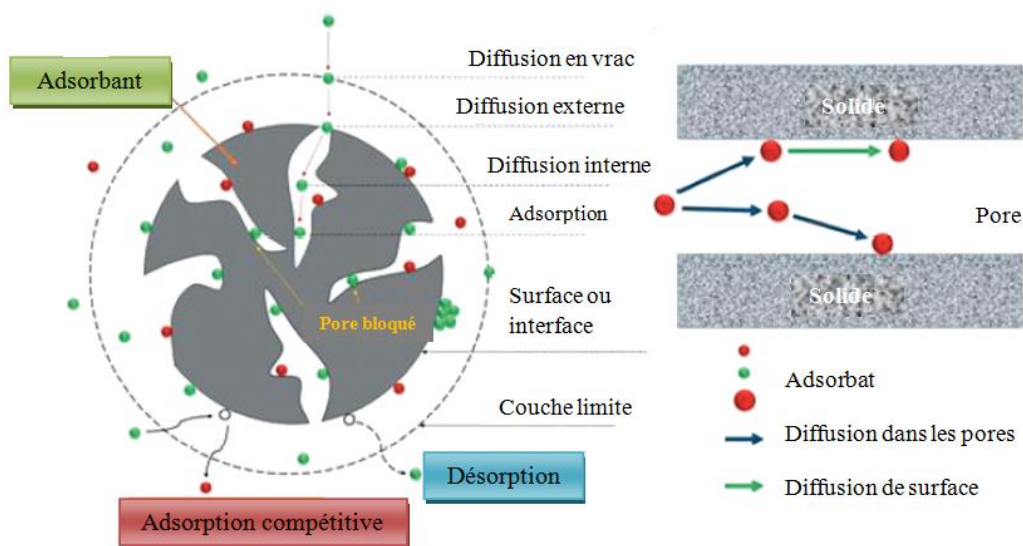


Figure 2 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein de l'adsorbant (Légende traduite par *Smaili Rabeh* de l'article de Qili et al, (2021))

La vitesse globale d'adsorption d'un composé est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide et /ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur de particule (Weeber et Van Vliet, 1980). La capacité d'adsorption d'une substance adsorbant est en fonction non seulement de sa surface spécifique et la nature de la substance adsorbée mais aussi de la concentration de celle-ci dans le milieu ambiant (Beaudry, 1984).

II.2.4 Facteurs affectant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbat et un adsorbant dépend de nombreux facteurs parmi lesquels on cite :

A. Nature et concentration de l'adsorbat

La règle de Lundelinus dit que la substance est mieux adsorbée lorsque celle-ci est moins soluble dans le solvant ([Memento, 1989](#)).

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la substance. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur même substance.

B. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât, ainsi que le mécanisme d'adsorption. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimum ([Stephen et al, 2008](#)).

C. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant avec lequel il entretient la polarité ([Ghatee et al, 2008](#)).

D. Température

Le phénomène d'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit lors d'une baisse de température et sa vitesse est une fonction du type d'Arrhenius. La hausse de la température provoque donc la désorption.

E. Ions adsorbés (ou mélange)

Une des caractéristiques de l'adsorption est la sélectivité qui comprend en ce qu'un adsorbant adsorbe des ions (ou substance) de préférence à tous les autres, sachant que toutes les autres conditions sont égales. La règle est justifiée d'après laquelle les ions formant avec l'ion à charge opposée du réseau sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique que l'ion à charge opposée soit composés difficilement solubles ou peu dissociés ([EECD, 2002](#)).

F. Surface spécifique de l'adsorbant

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle constitue une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux exprimée en (m^2/g) :

$$S_m(m^2/g) = 2 \cdot 10^3 \cdot W_0(cm^3 \cdot g^{-1}) / L (nm) \quad (1)$$

Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant. La surface microporeuse S_m , représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore W_0 , et à la largeur du pore L par une simple relation géométrique (Bansal et al, 1988).

G. Porosité de l'adsorbant

La porosité d'un adsorbant est déterminée par sa porosité totale et les fractions dues aux macropores (supérieur à 50 nm), aux mésopores (entre 50 et 2 nm) et aux micropores (ou nanopores) avec un rayon inférieur à 2 nm (Sun et Meunier, 2003).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre W_0 par unité de masse). De plus, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores (les micropores représentent jusqu'à 95% de la surface total du charbon). Par contre, l'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores (Cardot, 1999).

II.2.5 Cinétique d'adsorption et modélisation

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (Guignard, 1992).

L'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente (Degremont, 1996).

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en place le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire (Ho et McKay, 2000).

En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Ces modèles sont dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter (Errais, 2011) :

- Le matériau solide adsorbant est non poreux et il y'aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbants ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau poreux est complexe avec des pores de tailles différentes (micro-mésomacropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et les macropores.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer trois modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

II.2.5.1 Model pseudo-premier ordre

Dans le processus d'adsorption, la cinétique joue un rôle important car elle fournit des informations essentielles sur la voie de réaction et le mécanisme de contrôle du déroulement des réactions. Le pseudo premier ordre, le pseudo deuxième ordre, et les modèles de diffusion intra-particulaire sont utilisés dans cette étude pour examiner les taux d'adsorption du polluant sur l'adsorbant.

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren 1898) exprime le mécanisme d'élimination comme l'adsorption précédé par la diffusion à travers une frontière. La forme non linéaire du modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Où : q_e et q_t sont la quantité du polluant adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps t (min), respectivement, et k_1 (min^{-1}) est la constante du pseudopremier d'ordre.

II.2.5.2 Model pseudo-second ordre

Le modèle a été proposé par [Blanchard et al. \(1984\)](#), et repose sur l'hypothèse que l'adsorption suit un mécanisme cinétique de deuxième vitesse. Le modèle décrit le processus de sorption comme étant contrôlé par la chimisorption impliquant le partage ou l'échange d'électrons entre le soluté et l'absorbant. Il suppose l'adsorption d'une molécule d'adsorbat sur deux sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Elle peut être représentée sous la forme suivante:

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

où : q_e et q_t sont les quantités de l'adsorbat adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps t (min), respectivement, et k_2 (g/mg min) est la constante du pseudosecond ordre.

II.2.5.3 Model de diffusion intraparticulaire

Selon [Weber and Morris \(1963\)](#) la vitesse d'adsorption peut être contrôlée soit par l'étape de transfert de la masse externe, la diffusion intraparticule, l'adsorption sur les sites d'adsorption, ou par combinaison de deux ou trois étapes

Le modèle de la diffusion intraparticulaire a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption, et il est basé sur l'équation suivante donnée par Weber et Morris (1962) :

$$qt = k_p t^{1/2} + c \quad (4)$$

Où :

- K_p : est la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg/g. $\text{min}^{1/2}$).
- C : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection C.

Lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe $q_t=f(t^{1/2})$ sera linéaire. De plus, si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion intraparticulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus

d'adsorption. Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (Deng et Shi, 2015)

II.2.6 Isothermes d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange, constitue le facteur le plus déterminant pour la performance de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent, essentiel de bien connaître les propriétés de l'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (Sun et Meunier, 2003). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot V / m \quad (5)$$

Sachant que :

- **Q** : Capacité d'adsorption du support (mg/g).
- **C₀** : Concentration initiale du substrat (mg/L) à l'instant t = 0.
- **C_t** : Concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.
- **V** : Volume de la solution (L).
- **m** : Masse du support (g).

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué pour toutes les formules d'isothermes. Les trois isothermes les plus connues sont celles de **Langmuir**, de **Freundlich** (Dejardins, 1997).

II.2.6.1 Notation et types d'isotherme d'adsorption

Au bout d'un équilibre d'adsorption, les espèces du soluté qui reste en solution (non adsorbées) sont en équilibre avec les espèces adsorbées à la surface du solide. La représentation de ces points d'équilibre à température constante peut être faite grâce aux isothermes d'adsorption. Dans une isotherme d'adsorption, on représente les quantités adsorbées sur le solide à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelles du soluté (Brunauer et al, 1936). IL en résulte différents type d'isothermes, de forme caractéristique du système adsorbant-adsorbat. Ces différents types sont au nombre de cinq et sont représentés par la **Figure 3** (Abebe et al, 2018) :

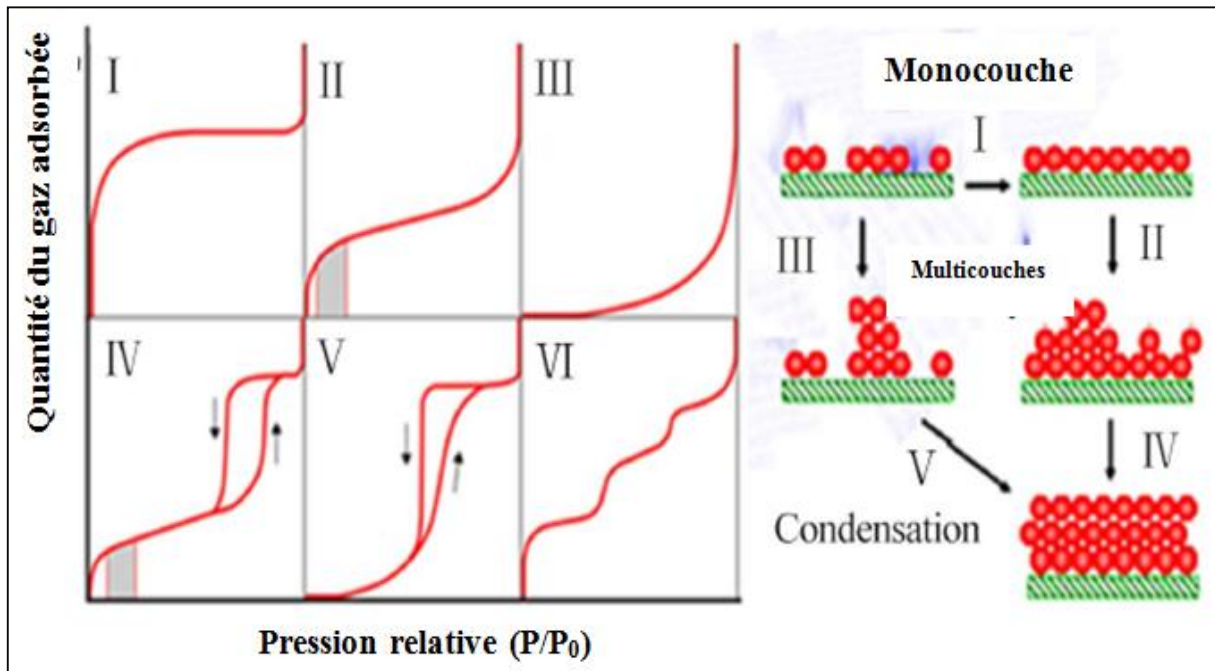


Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption
(Abebe et al (2018) la légende a été traduite par Smaili Rabeh)

- **L'isotherme type I :** appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche) caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux.
- **L'isotherme de type II :** caractérise l'adsorption du nitrogène sur plusieurs solides, elle est souvent exploitée pour la déduction de la surface spécifique d'un solide par la méthode de B.E.T. ; l'adsorption peut être en monocouche ou multicouche.
- **L'isotherme de type III :** caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface du charbon. À des pressions suffisamment élevées, l'adsorption peut se faire par condensation capillaire au niveau des mésopores.
- **L'isotherme de type IV et V :** décrivent le comportement de certains matériaux mésoporeux, montrant une condensation capillaire de l'adsorbat. Certains auteurs rapportent l'existence d'un sixième type d'isotherme (isotherme de type VI), où l'adsorption se fait sur plusieurs couches, qui deviennent plus marquées à de faibles températures. Un exemple est l'adsorption du butanol sur le silicate d'aluminium.

II.2.6.2 Modèles des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Parmi ces modèles on peut distinguer l'isotherme de Langmuir et celle de Freundlich.

II.2.6.2.1 Isotherme de Langmuir

La théorie de [Langmuir \(1916\)](#) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes ([Weber et al, 1991](#)) :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante qui a été développée par [Langmuir \(1916\)](#). Le modèle isotherme de Langmuir sous sa forme non linéaire est exprimé par l'équation :

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

Où :

- q_e : (mg/g) est la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre,
- Q_{max} : (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption à saturation de Langmuir,
- C_e : (mg/L) est la concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre,
- K_L : (L/mg) est la constante d'adsorption à l'équilibre de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption qui reflète quantitativement l'écart entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le modèle isotherme d'adsorption de Langmuir est incapable d'expliquer le mécanisme de l'adsorption mais il fournit des informations sur la capacité d'adsorption et le processus d'équilibre ([Puri et Sumana, 2018](#)). Graphiquement, il est caractérisé par un plateau, un équilibre au point de saturation où une fois qu'une molécule occupe un site, une adsorption supplémentaire ne peut se produire ([Allen et al, 2004](#)).

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai.

II. 2.6.2.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle isotherme de Freundlich est basé sur l'hypothèse que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène. Il est applicable à l'adsorption monocouche (chimisorption) et l'adsorption multicouche (adsorption de Van der Waals). L'isotherme de Freundlich est dérivé en supposant une surface hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface (Srivastava et al., 2009).

L'expression non linéaire de l'équation de Freundlich (Freundlich, 1906) est donnée comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Où

q_e : (mg/g) est la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre,

C_e : (mg/L) est la concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre,

K_F : ((mg/g)/(mg/L)^{1/n}) est la constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption

n : (sans dimension) est le facteur d'hétérogénéité.

Selon la théorie de Freundlich, l'isotherme d'adsorption devient linéaire lorsque $n = 1$, favorable lorsque $1/n < 1$ et défavorable lorsque $1/n > 1$ (Tran et al. 2017a).

Une grande valeur de K_F , indique une capacité d'adsorption élevée. Une adsorption favorable est déduite lorsque la magnitude de $1/n$ varie entre 0 et 1, devenant plus hétérogène car sa valeur tend vers zéro. L'équation de Freundlich est caractérisée par une isotherme d'adsorption sans plateau, indiquant une multicouche l'adsorption (Daifullah et al. 2004).

Par ailleurs, Yadav et al. (2015) ont indiqué que l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ($0 \leq n \leq 10$).

II.3 Analyse de la fonction d'erreur

Afin d'évaluer la pertinence d'une équation modèle aux résultats expérimentaux, une évaluation de la fonction d'erreur est généralement requis. Les fonctions d'erreur sont des équations statistiques utilisées pour mesurer l'écart entre les données prévues théoriquement et les valeurs des données expérimentales réelles. Les modèles de sorption cinétique et d'isotherme d'équilibre ont été validées à l'aide de trois fonctions d'erreur statistique différentes, à savoir le coefficient de détermination (R^2) et le chi carré (χ^2). Le meilleur est celui dont la valeur de χ^2 la plus proche de zéro et le modèle une dans laquelle la valeur de R^2 est la plus proche de l'unité.

Le coefficient de détermination (R^2) représente le pourcentage de variabilité de la variable dépendante (la variance sur la moyenne). Il est utilisé pour analyser le degré d'adéquation demodèles isothermes et cinétiques avec les valeurs expérimentales (Kumar et Sivanesan, 2006). Sa valeur varie de 0 à 1 et est donnée comme dans l'équation suivante. Il fournit la meilleure adéquation quand sa valeur est la plus proche de l'unité.

$$R^2 = \frac{\sum(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{\sum(q_{e,exp} - q_{e,mean})^2} \quad (8)$$

Où

- $q_{e,expl}$ (mg/g) est la quantité de l'élément adsorbée par unité de masse à l'équilibre obtenue à partir de l'équation
- $q_{e,calc}$ (mg/g) est la capacité de l'adsorption obtenue à partir du modèle après l'utilisation de Origine 2018.
- $q_{e,mean}$ (mg/g) est la moyenne des valeurs de $q_{e,exp}$.

Le test du Chi carré (χ^2) est la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données obtenues par calcul à partir de modèles, avec chaque différence au carré divisée par les données correspondantes calculées à partir des modèles tels que donnés dans l'équation si dessous. Si le q_e , des valeurs expérimentales sont similaires aux valeurs du modèle q_e , χ^2 est proche à zéro. Une valeur élevée pour χ^2 indique un écart important entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du modèle.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \quad (9)$$

II.4 Résultats des travaux antérieurs sur l'adsorption des ions cuivre et zinc sur les charbons actif préparés à base de noyaux d'olive.

Selon la synthèse bibliographique que nous avons réalisée, il en ressort que plusieurs recherches ont été menées sur la préparation du charbon actif à base de noyaux d'olive (Fiol et al. 2006; Bohli et al. 2015; Alslaibi et al. 2014; Gao et al. 2021 ; Youcef et al, 2022). Le mode de préparation diffère d'une recherche à une autre et les résultats de l'élimination du cuivre et/ou du zinc ont été appréciables (**Tableau 5**). De tous ces travaux, on a pu en conclure que l'adsorption des ions Cu^{2+} et ou Zn^{2+} est affecté par plusieurs paramètres comme, le type du charbon préparé (selon l'agent activant utilisé), le pH initial du traitement, la dose de l'adsorbant, la teneur initiale de l'élément métallique.

Tableau 5: Capacité maximale d'adsorption de Langmuir obtenue pour des charbons préparés à base de noyaux d'olive

Mode d'activation	Q_{\max} de Langmuir (mg/g)	Références
Activation avec H_3PO_4	Cu^{2+} : 14,552	Bohli et al, 2015
Activation avec H_3PO_4	Cu^{2+} : 2,027	Fiol et al, 2006
Poudre de noyaux d'olive délignifié	Cu^{2+} : 21,1 Zn^{2+} :16,62	Gao et al, 2021
Activation avec KOH	Cu^{2+} : 17,83 Zn^{2+} : 11,14	Alslaibi et al, 2014
Biocharbon (calciné à 700 °C pendant 2h)	Cu^{2+} : 16,16	Soudani et al, 2021
Activation avec NaOH	Cu^{2+} :50,29 Zn^{2+} :43,72	Youcef et al, 2022

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur la théorie de l'adsorption. Il semble que l'efficacité de l'adsorption est fonction de plusieurs paramètres réactionnels comme la nature et la dose de l'adsorbant, la teneur initiale en polluant dans l'eau et le pH du milieu.

Il est apparent que l'élimination du cuivre et du zinc des eaux par utilisation de charbons actifs à base de noyaux d'olive comme adsorbant a prouvé son efficacité. Et son efficacité est fonction de plusieurs paramètres réactionnels comme la dose de l'adsorbant, la teneur initiale en phosphates dans l'eau et le pH du milieu.

Partie expérimentale



Chapitre I : Méthodologie expérimentale

I.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présenterons la procédure expérimentale suivie lors de la réalisation des essais concernant notre étude. Nous décrirons la méthode de préparation de la solution synthétique en cuivre et en zinc ainsi que le mode de préparation et de caractérisation du charbon actif utilisé pour les essais d'adsorption. Nous décrirons également la méthode de mesure deux polluants. Ainsi que la mode de réalisation des essais d'adsorption.

I.2 Préparation du charbon actif

Un échantillon de noyaux d'olive est lavé jusqu'à obtention d'une eau claire avec l'eau de robinet puis l'eau distillée, puis séché à l'air ambiant. Après broyage des noyaux, on les a séchés à l'étuve pendant 24 heures à 105°-110 °C. Le matériau ainsi broyé est tamisé pour retenir les particules de tailles variant entre 1 et 2 mm.

Dans un réacteur de 500 cm³, muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit les noyaux séchés puis la solution d'acide phosphorique à 50 % pour un rapport massique de 0,6 g d'acide/g de noyaux. Pendant 24 heures d'imprégnation, le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 85 °C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation au moyen d'un bain marie. L'activation chimique est maintenue sous agitation constante d'une vitesse de 100 tr/min (**Figure 4**). Le solide imprégné est séparé par filtration simple de la solution. Après filtration, le produit imprégné séché à l'étuve à 105-110 °C jusqu'à poids constant.



Figure 4 : Montage utilisé pour l'activation chimique des noyaux d'olives (Laboratoire LARHYSS, U. Biskra).

La carbonisation est faite à une température de 700°C pour un temps de calcination ; et 2 heures. Les charbons obtenus sont refroidis à température ambiante dans un dessiccateur. Après refroidissement, le charbon actif est par la suite lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les phosphates résiduels jusqu'à pH constant. Après le rinçage du charbon, on le met en ultrason à 25 KHz pendant 30 min.

Le charbon ainsi lavé et rincé sont séchés à 110 °C pendant 24 heures dans une étuve, puis refroidis dans un dessiccateur et conservés à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais expérimentaux.

Les étapes suivies pour la préparation du charbon de noyaux d'olive (CNO) sont présentées dans la **Figure 5** :

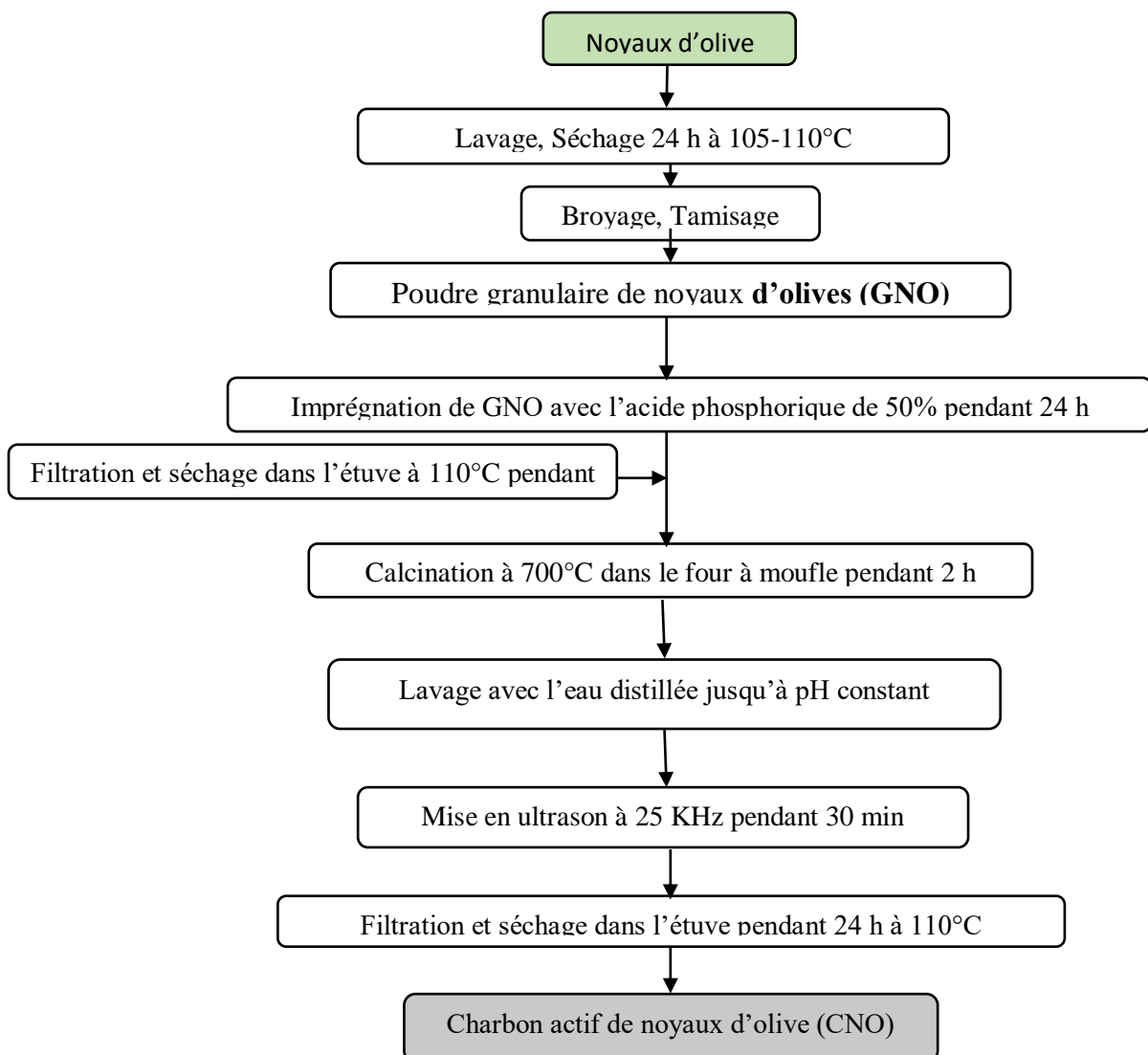


Figure 5 : Etapes de préparation du charbon actif

I.3 Description des techniques de caractérisation de l'adsorbant préparé

Le charbon actif préparé a été caractérisés en déterminant, la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) en complément de la spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray).

- Le spectre DRX du CNO a été obtenu par la diffraction des rayons X sur poudre (DRX) à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (Miniflex 600) sur une plage de 2θ de 2° - 70° .
- Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) du CNO ont été obtenus en utilisant un microscope électronique à balayage modèle VGA3 Tescan. Cette analyse a été utilisée pour étudier la morphologie de la surface de l'adsorbant ainsi que son EDX.

I.4 Préparation des solutions

De l'eau distillée a été utilisée pour la préparation des solutions synthétiques. Des solutions mères de 1000 mg/L de chaque ion métallique ont été préparées en utilisant des réactifs de qualité analytique, à savoir $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, et $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ces solutions ont été utilisées pour préparer les dilutions nécessaires.

I.5 Méthode de dosage du cuivre dans les échantillons d'eau

Le dosage du cuivre dans les échantillons d'eau a été réalisé en utilisant une électrode combinée spécifique (CONSORT, ISE 25B) pour le dosage des ions Cu^{2+} . Cette électrode a été branchée à un multiparamètre (CONSORT P800) afin de mesurer le potentiel de l'échantillon (**Figure 6**).

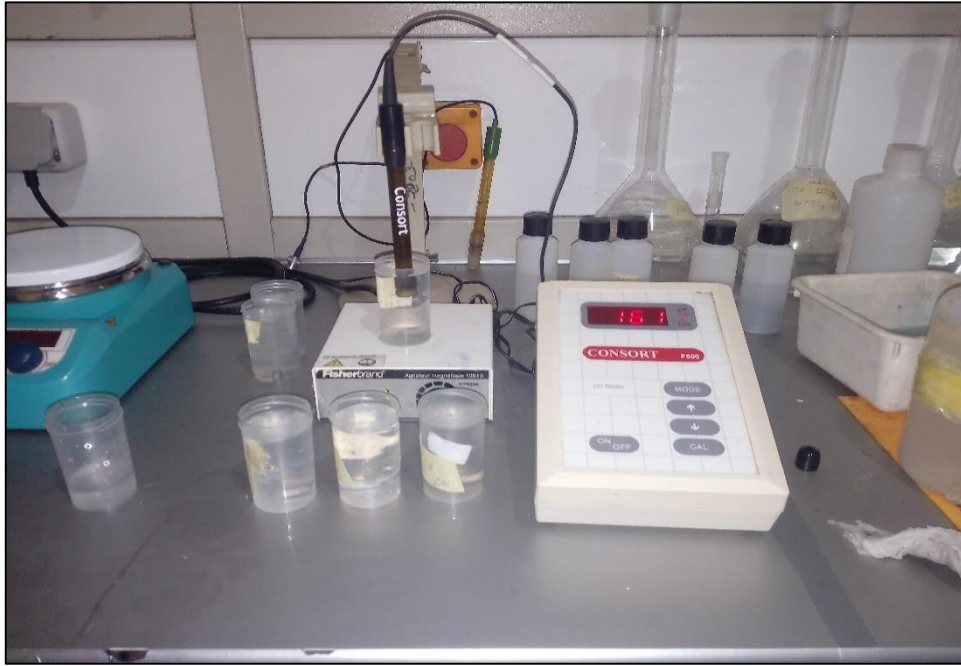


Figure 6 : Appareillage utilisé pour le dosage du cuivre dans les échantillons d'eau.

Pour mesurer la teneur de cuivre dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec des concentrations en cuivre allant de 0,1 à 20 mg/L. La force ionique de chaque étalon, ainsi que celle des échantillons, est maintenue constante en ajoutant 1 ml de la solution ISA25 à 50 ml de la solution. Cette solution (ISA25) permet également d'éviter les interférences dues aux ions suivants : Hg^{2+} , Ag^+ , fortes concentrations en Cl^- , Br^+ , Fe^{2+} , et Cd^+ .

La mesure du potentiel se fait en commençant par la plus faible concentration et en agitant à vitesse constante. Ensuite une courbe d'étalonnage sera tracée en utilisant une échelle semi logarithmique. Sur la (**Figure 7**), apparaît un exemple de courbe d'étalonnage obtenue, les données correspondantes sont présentées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6: Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du cuivre.

Cu^{+2} (mg/L)	0,1	0,2	1	6	8	10	20
Lecture (mV)	115,5	122,4	137,6	164	166,6	171,4	183

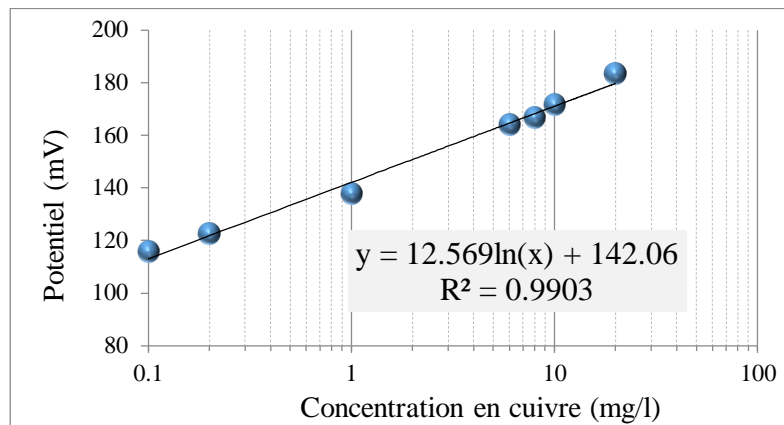


Figure 7 : COURBE d'étalonnage pour la mesure des ions Cu^{2+} .

Selon cet exemple la droite obtenue, en utilisant un ajustement des points par la méthode des moindres carrés, alors pour équation :

$$y = 12,569 \ln(x) + 142,06$$

Le coefficient de détermination est $R^2 = 0,9903$, où (x) est la concentration en cuivre ; (y) est la lecture du potentiel.

Pour déterminer la teneur en cuivre de l'échantillon à analyser, on procède de même que pour les étalons. On mesure le potentiel puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, on calcul la concentration inconnue en cuivre. L'établissement de la courbe d'étalonnage doit être répété avant chaque série d'essais.

I.6 Dosage du zinc dans les échantillons d'eau

Dans une série de béchers numérotés, on introduit les réactifs suivants (acide chlorhydrique (d=1,19), solution de chlorure d'ammonium à 10%, solution de sulfite de sodium à 10%, solution de ferrocyanure de potassium à 0,5%) en agitant après chaque addition (Rodier, 1996). La mesure de l'absorbance en UV à 650 nm permet une détermination rapide de la concentration en zinc dans les solutions.

Afin de mesurer la teneur du zinc dans un échantillon on a préparé à partir de la solution mère à 1000 mg Zn/Lune série de solutions étalons de zinc (0 à 10 mg/L) en eau distillée. Pour chaque solution on lit l'absorbance sur le spectrophotomètre UV (Optizen 2120 UV) (Figure 8) à une longueur d'onde 650 nm. Dans le Tableau 7 et sur la Figure 9 on a représenté un

exemple des données et de la courbe d'étalonnage qu'on doit refaire avant chaque série de mesure.



Figure 8 : Spectrophotomètre utilisé pour le dosage du zinc.

Tableau 7: Donnée d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc.

Zn (mg/L)	0	0,5	1	2	5	6	10
Absorbance à 650 nm	0	0,01	0,019	0,03	0,069	0,091	0,113

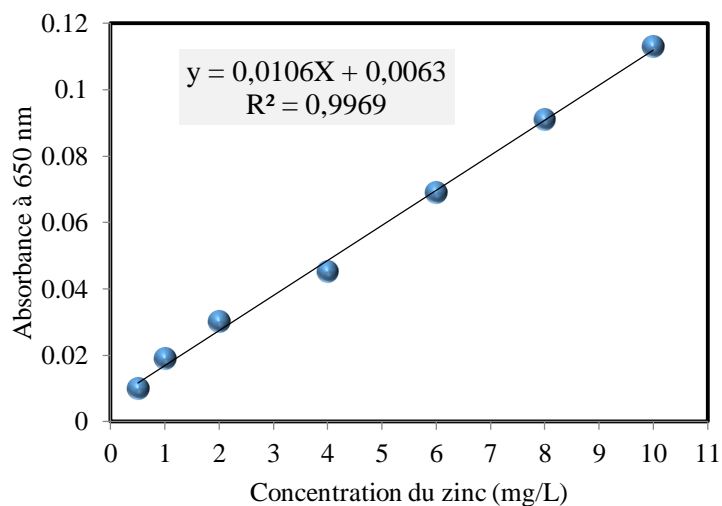


Figure 9: Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par colorimétrie.

On lit l'absorbance de l'échantillon sur le spectrophotomètre en UV et on détermine la teneur correspondante en zinc (mg/L) en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage tracée.

I.7 Détermination du pH des échantillons d'eau

On a mesuré le pH des échantillons d'eau à l'aide d'un pH mètre INOLAB instruments modèle pH 7310P (**Figure 10**). Avant chaque essai, nous procédions à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons 4 et 7.



Figure 10 : pH mètre utilisé pour mesurer le pH des échantillons d'eau.

I.8 Description des essais d'adsorption

Les essais ont été réalisés par agitation magnétique, en ajoutant une dose prédéterminée de l'adsorbant à 50 ml de la solution. L'échantillon recueilli a été filtré sous vide à l'aide d'une membrane à pores de 0,45 μm . Plusieurs paramètres influençant le processus ont été testés :

Dans les systèmes individuels :

- **La cinétique d'adsorption** a été suivie de 2 minutes à 6 heures pour une teneur initiale en ions métalliques de 10 mg/L et en présence de 4 g/L à pH initial égal à 5,5.
- **L'effet de la dose d'adsorbant** a été étudié pour des solutions contenant initialement 10 mg/L de l'ion métallique et en faisant varier la dose d'adsorbant de 1 à 10 g/L à pH initial égal à 5,5.

- *L'effet du pH initial des solutions* a été étudié dans la gamme 2 à 12 en utilisant du HCl 0,1 M et du NaOH pour l'ajustement du pH des solutions à la valeur désignée.
- *L'effet de la teneur initial de l'élément métallique et l'étude des isothermes d'adsorption* de Cu^{2+} et Zn^{2+} sur le CNO ont été étudiés en utilisant des solutions contenant de 1 mg/L à 100 mg/L pour chaque élément en présence de 4 g/L d'adsorbant à 20 °C au temps d'équilibre correspondant (tel que déterminé lors des tests cinétiques) et à pH initial égal à 5,5.

Dans les systèmes binaires :

Dans les systèmes binaires (Cu-Zn et Zn-Cu), l'équilibre a été étudié pour chaque élément (de 1 mg/L à 100 mg/L) en présence du second ion métallique, avec 10 mg/L comme concentration initiale. Ces essais ont été réalisés à un pH initial de 5,5, valeur ajustée avant l'ajout de l'adsorbant et en considérant un temps de contact de 1 h.

Les quantités d'ions métalliques adsorbées sur l'adsorbant au temps t (q_t ; mg/g), à l'équilibre (q_e ; mg/g), et le rendement d'élimination du métal (%), ont été calculées comme suit :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (10)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (11)$$

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (12)$$

Où C_0 (mg/L), C_e (mg/L) et C_t (mg/L) sont les concentrations initiales, à l'équilibre et au temps t de l'ion métallique, V (L) est le volume de la solution traitée et m (g) est la masse du charbon actif utilisé.

I.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie expérimentale de l'élimination du cuivre et du zinc en solutions synthétiques par utilisation du charbon actif des noyaux d'olives. Nous avons également décrit les différentes étapes d'activation chimique du charbon préparé (CNO).

Nous avons décrit la préparation des solutions synthétiques en eau distillée, les méthodes de dosage du cuivre, du zinc et de la mesure du pH. Puis on a fait une description des étapes des essais d'adsorption réalisés.

Chapitre II :
Résultats et discussion des essais
d'adsorption

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de la caractérisation du charbon préparés ainsi que les résultats des essais d'adsorption des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sur le charbon actif préparé. Dans un premier temps, une analyse de la caractérisation systématique de l'adsorbant préparé (CNO) sera effectuée. Le CNO a été caractérisé selon les moyens disponibles, en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) combinée à l'EDX pour évaluer les propriétés physico-chimiques.

En utilisant des solutions synthétiques d'eau distillée, les résultats de l'effet de nombreux paramètres réactionnels dans un système individuel tels que le temps de contact, le dosage de l'adsorbant, le pH initial des solutions et la concentration initiale du métal seront discutés. Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, des modèles cinétiques comme le pseudo-premier-ordre (PPO), le pseudo-second-ordre (PSO) et la diffusion intra-particulaire ont été appliqués aux données expérimentales. Afin de décrire l'équilibre de l'adsorption, les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été testés.

L'effet du mélange incluant Cu^{2+} et Zn^{2+} a été testé. La discussion et les résultats visent à de nouvelles considérations basées sur les données expérimentales obtenues et à fournir un aperçu de la performance du CNO dans l'adsorption du cuivre et du zinc dans les eaux usées.

II.2 Résultats et discussion

II.2.1 Caractérisation de l'adsorbant préparé

II.2.1.1 Morphologie de surface et analyse EDX

D'après l'image MEB (Microscope à balayage électronique) du CNO (**Figure 11**), il apparaît que l'échantillon présente un grand nombre de micropores qui sont clairement visibles, facilitant la diffusion de nombreux ions métalliques dans la structure des pores.

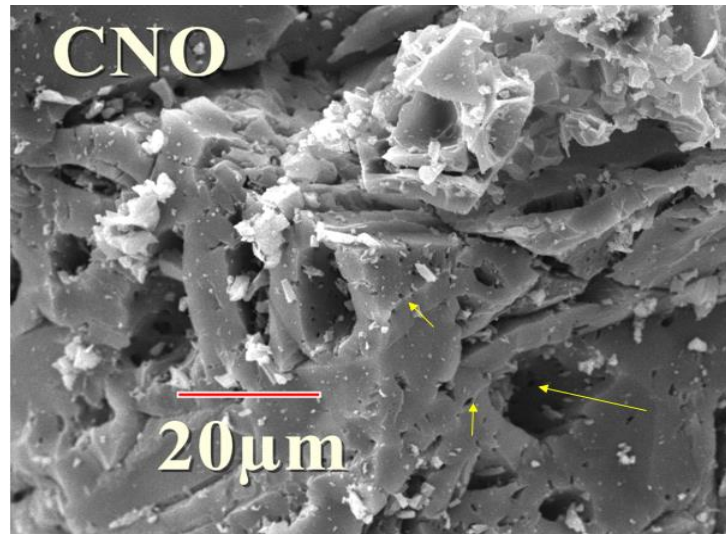


Figure 11 :Image MEB du charbon actif de noyaux d'olive (CNO)

L'analyse des résultats de l'EDX (Energie Dispersive de rayons X) est présentée dans la **Figure 12**. On peut remarquer que le CNO présente 11,90 % en poids de O et 84,14 % de C. Selon [Yakout et Sharaf El-Deen \(2016\)](#) et [TurkSkulic et al \(2019\)](#), pour les charbons préparés en utilisant H_3PO_4 comme agent d'activation, les valeurs élevées de O (% en poids) peuvent être attribuées à la libération de composés volatils, à la formation de liaisons ester phosphate et polyphosphate avec le contenu organique du matériau traité.

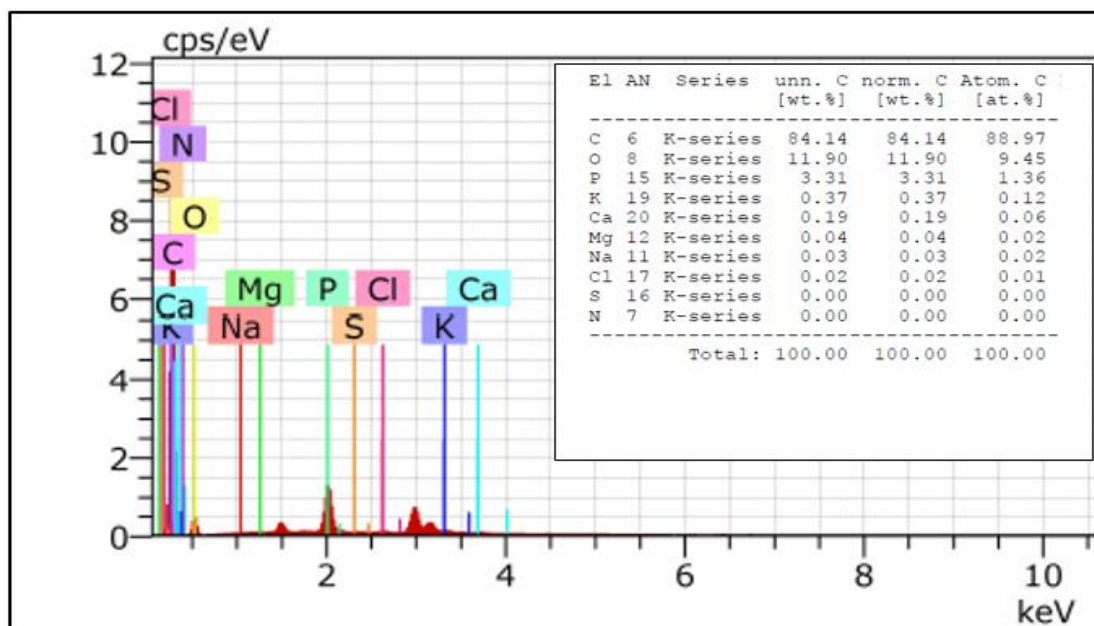


Figure 12 : Résultats de l'EDX du Charon actif de noyaux d'olive (CNO)

II.2.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline du CNO a été étudiée en analysant le diagramme DRX correspondant. Deux pics ont été clairement observés à environ 23° et 43° (**Figure 13**).

Selon les résultats de l'analyse DRX du charbon actif produit à partir de biomasse lignocellulosique, présentés dans plusieurs études (Zbair et al., 2018 ; Turk Sekulic et al., 2019 ; Youcef et al., 2022), ces deux pics indiquent des structures désordonnées du carbone aromatique et la présence de grandes quantités de carbone amorphe avec une large gamme de distribution de la taille des pores.

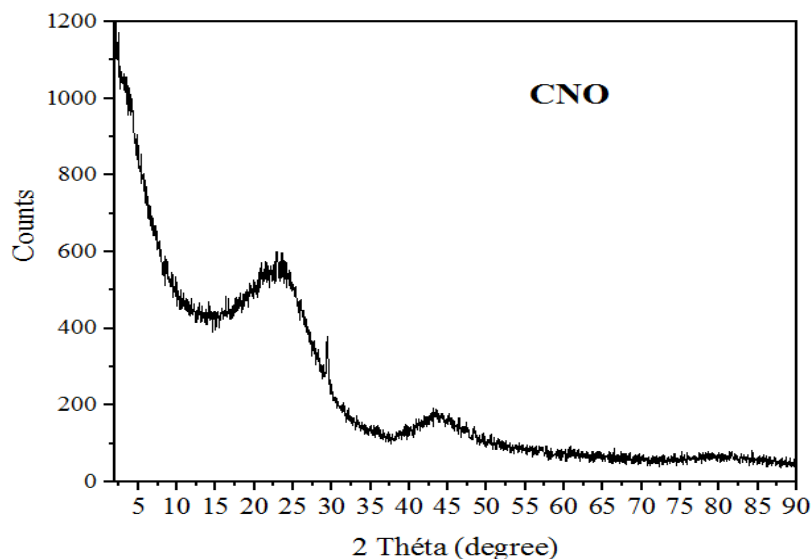


Figure 13 : Spectre DRX du charbon de noyaux d'olive CNO préparé

II.2.2 Résultats des essais d'adsorption

II.2.2.1 Cinétique d'adsorption du cuivre et du zinc

Le suivi de la cinétique d'adsorption de chaque ion Cu^{2+} et Zn^{2+} a été effectué en traitant des solutions contenant initialement 10 mg/L de l'ion métallique et dans un intervalle de temps entre 2 min à 6 heures. La dose de CNO introduite a été fixée à 4 g/L. L'étude de la cinétique nous a permis de suivre l'évolution de l'efficacité du traitement, le temps d'équilibre d'adsorption ainsi que l'application des modèles cinétique.

II.2.2.1.1 Evolution du rendement d'élimination du cuivre et du zinc

Comme le montre les résultats présentés dans la **Figure 14**, il est évident que dans l'intervalle de temps allant de 2 minutes à 60 minutes le rendement d'élimination de chaque métal lourd augmente avec l'augmentation du temps de contact de 0 à 73 % et de 0 à 56,89 % pour le cuivre et le zinc, respectivement. Au-delà de 60 minutes le rendement d'élimination de chaque ion métallique subit une légère diminution.

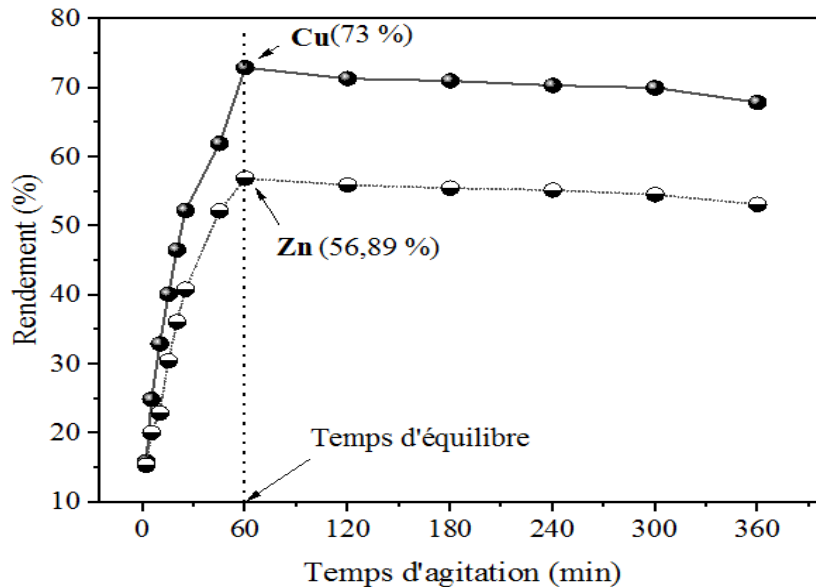


Figure 14 : Evolution du rendement d'élimination du cuivre et du zinc en fonction du temps d'agitation (Dose de l'adsorbant = 4 g/L, $[Cu^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 10$ mg/L, $pH_0 \approx 5,5$, $T = 20$ °C)

II.2.2.1.2 Application des modèles cinétique

Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} , nous avons ajusté aux résultats expérimentaux des modèles cinétiques les plus exploités dans le domaine de traitement des eaux. Rappelons que les équations de ces modèles (Eq (2) à Eq (4)) sont les suivantes :

$$\text{Modèle non linéaire du pseudo-premier ordre (PPO) : } q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$\text{Modèle non linéaire pseudo-second ordre (PSO): } q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

$$\text{Modèle linéaire de diffusion intraparticule : } q_t = K_{int} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4)$$

Où : q_e et q_t sont les quantités de métal adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps t (min), respectivement, k_1 (min^{-1}) est la constante du pseudo premier d'ordre et k_2 (g/mg min) est la constante du pseudo second ordre. k_{int} est la constante de la diffusion intraparticule en ($\text{mg/g. min}^{1/2}$) et C_i est l'ordonnée à l'origine (mg/g).

Comme le montre la **Figure 15**, les résultats de l'ajustement des modèles non linéaires du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre sont très satisfaisants. Ceci est prouvé par les valeurs du coefficient de détermination R^2 étant ≈ 1 et du Chi-carré χ^2 proche de 0 (**Tableau 8**).

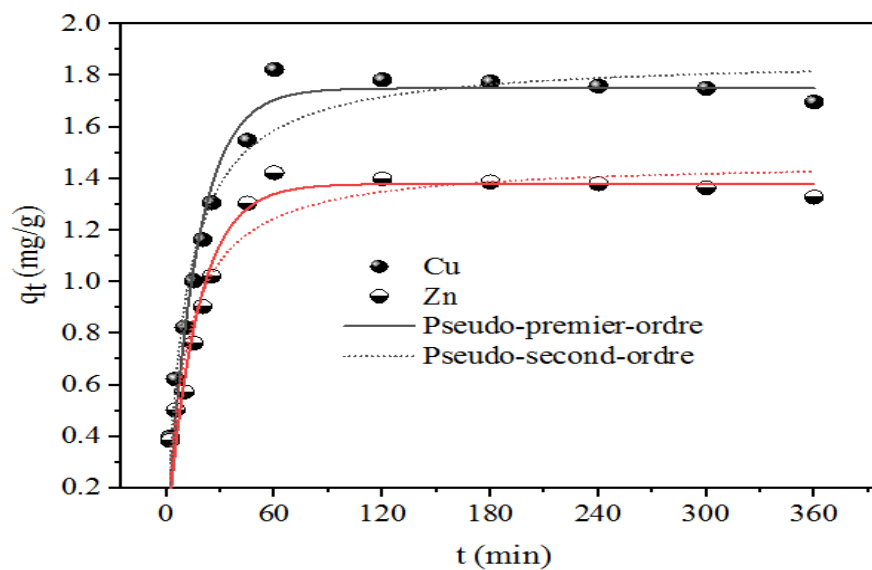


Figure 15 : Données expérimentales et ajustement non linéaire des modèles PPO, PSO pour le cuivre et le zinc
 ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; CNO = 4 g/L ; pH initial $\approx 5,5$, T= 20 °C).

Tableau 8 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption (PPO et PSO) pour le cuivre et le zinc sur CNO ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; adsorbant = 4 g/L ; pH initial $\approx 5,5$).

Métal	Pseudo-premier-ordre					Pseudo-second-ordre			
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,1,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	χ^2	$q_{e,2,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2
Cu	1,825	1,75	0,061	0,962	0,010	1,83	0,050	0,963	0,010
Zn	1,422	1,38	0,059	0,947	0,009	1,43	0,063	0,936	0,011

Pour faire le choix entre le modèle le plus ajusté, on doit passer à la comparaison entre la capacité d'adsorption calculé par ajustement du modèle aux points expérimentaux ($q_{e,2,cal}$) et la capacité maximale d'adsorption obtenus expérimentalement ($q_{e,exp}$) et qui correspond au temps d'équilibre (q_e à 1 h). Selon les résultats obtenus et présentés dans le tableau on peut remarquer ce qui suit :

- Cu^{2+} : $q_{e,1,cal}$ (PPO) (1,75 mg/g) < $q_{e,2,cal}$ (PSO) (1,83 mg/g) \approx $q_{e,exp}$ (1,825mg/g)
- Zn^{2+} : $q_{e,1,cal}$ (PPO) (1,38mg/g) < $q_{e,2,cal}$ (PSO) (1,43 mg/g) \approx $q_{e,exp}$ (1,422mg/g)

Il semble alors que le modèle Pseudo-second-ordre est mieux adéquat que le modèle pseudo-premier-ordre pour la modélisation de la cinétique d'adsorption des deux ions métallique car $q_{e,2,cal}$ est plus proche à celle obtenue expérimentalement ($q_{e,exp}$). Ce qui mène à suggérer que l'adsorption de chaque'un de ces ions sur le CNO est en grande partie chimique. Alors, comme le montre le schéma présenté dans la **Figure 16**, la rétention de ces ions à la surface du charbon actif peut se produire par complexation, échange ionique et/ou par précipitation de surface (Tran et al, 2017).

Une comparaison entre $q_{e,exp}$, $q_{e,1,cal}$ et $q_{e,2,cal}$ obtenues pour les ions Cu^{2+} et des ions Zn^{2+} (**Tableau 8**) mène à conclure que l'ordre d'affinité du CNO pour ces deux ions est comme suit :

$Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

A ce qui précède, on ajoute que un certain nombre de chercheurs (Sdiri et Higashi, 2013 ; Dai et al, 2017 ; Loganathan, 2018) ont rapporté que certaines propriétés des métaux lourds ont une contribution importante à leur rétention sur le matériau adsorbant. Sur la base de cet effet, la différence d'adsorption peut être justifiée par le fait que Cu présente une électronégativité plus élevée (1,90), un rayon ionique hydraté plus faible (4,19 Å) et un potentiel d'ionisation plus faible (7,73) que Zn (1,65, 4,30 Å, 9,39).

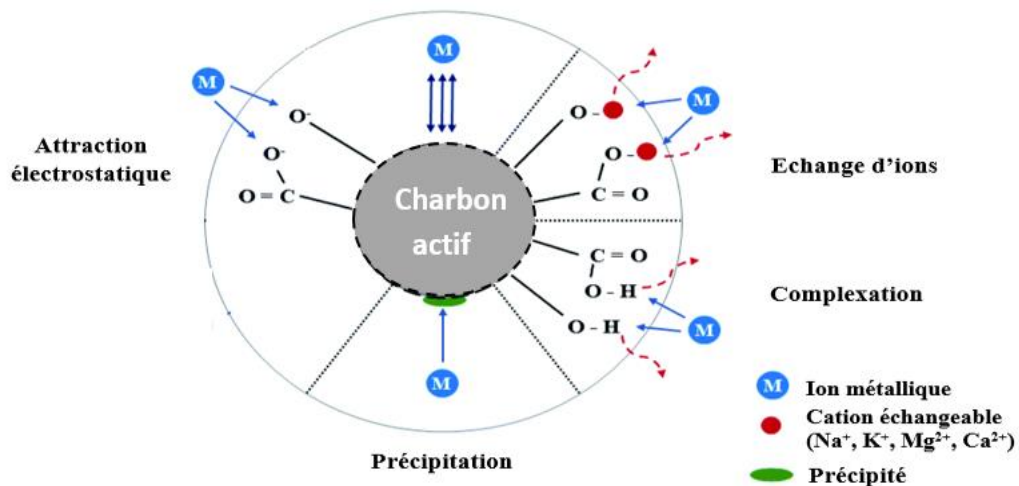


Figure 16 : Mécanismes possibles d'adsorption des métaux lourds sur les charbons actifs (Legende traduite par [Smali Rabe](#) à partir de [Fei et Hu \(2022\)](#))

Comme le montre la **Figure 17**, les tracés de diffusion intraparticule sont en deux lignes. Il est également évident que toutes les premières lignes ne croisent pas l'origine (**Figure 17**). Ce résultat suggère que la diffusion intraparticule n'est pas le mécanisme exclusif impliqué dans l'adsorption, et que il existe plus d'un processus de sorption qui peuvent avoir lieu au cours de l'adsorption de ces métaux lourds sur le charbon actif ([Martins et al, 2015](#) ; [Cruz-Lopes et al, 2022](#)).

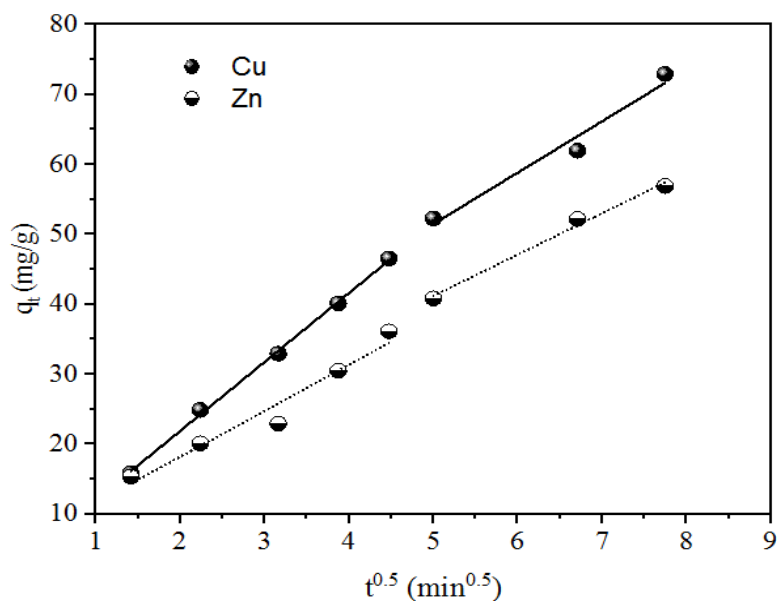


Figure 17 : Données expérimentales et ajustement linéaire du modèle diffusion intra-particule pour le cuivre et le zinc ($[Cu^{2+}]_0 = 10$ mg/L ; $[Zn^{2+}]_0 = 10$ mg/L; CNO = 4 g/L ; pH initial $\approx 5,5$; T = 20 °C).

En utilisant le modèle cinétique diffusion intraparticule pour chaque ion métallique, les valeurs obtenues du taux de diffusion intraparticule peuvent être classées dans l'ordre suivant : $k_{int,1} > k_{int,2}$ (**Tableau 9**). Les pentes élevées des premières lignes ($k_{int,1}$), comparées à celles des deuxièmes lignes ($k_{int,2}$), permettent de conclure que le passage des ions métalliques de la solution vers les surfaces externes de l'adsorbant se produit rapidement au début de l'adsorption. Les dernières parties linéaires, avec des pentes plus faibles, indiquent que les taux de diffusion intraparticule des ions métalliques diminuent et que l'équilibre est progressivement atteint.

Tableau 9 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption pour le cuivre et le zinc sur CNO ($[Cu^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; $[Zn^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; adsorbant = 4 g/L ; pH initial $\approx 5,5$).

Métal	Diffusion Intraparticule					
	$K_{int,1}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_1 (mg/g)	R^2	$K_{int,2}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_2 (mg/g)	R^2
Cu	9,85	2,21	0,999	7,33	14,81	0,969
Zn	6,585	5,04	0,954	5,92	11,59	0,991

II.2.2.2 Effet de la dose de l'adsorbant

Afin d'étudier l'effet de la dose de l'adsorbant sur l'efficacité de l'élimination de chaque élément métallique, nous avons réalisé des essais d'adsorption en solutions synthétiques contenant initialement 10 mg/L de l'élément métallique et en introduisant des doses variables de l'adsorbant (1 à 10 g/L). L'agitation a été maintenue à 1 heure.

Les résultats présentés dans la **Figure 18** montrent que l'efficacité d'élimination de Cu^{2+} et Zn^{2+} augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant pour les deux ions métalliques. Ce résultat peut être expliqué par le fait que lorsque la quantité de l'adsorbant est faible, les sites actifs pour la liaison des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sur la surface du CNO sont moins nombreux, donc l'efficacité d'adsorption est faible. Lorsque la dose de l'adsorbant augmente, davantage de sites actifs se lient aux ions métalliques, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité d'adsorption jusqu'à saturation (Song et al., 2014, Slimani et al, 2017). Comme

il a été remarqué à partir des résultats cinétique, Les résultats (**Figure 18**) montrent également que l'efficacité d'élimination de Cu^{2+} est supérieure à celle de Zn^{2+} .

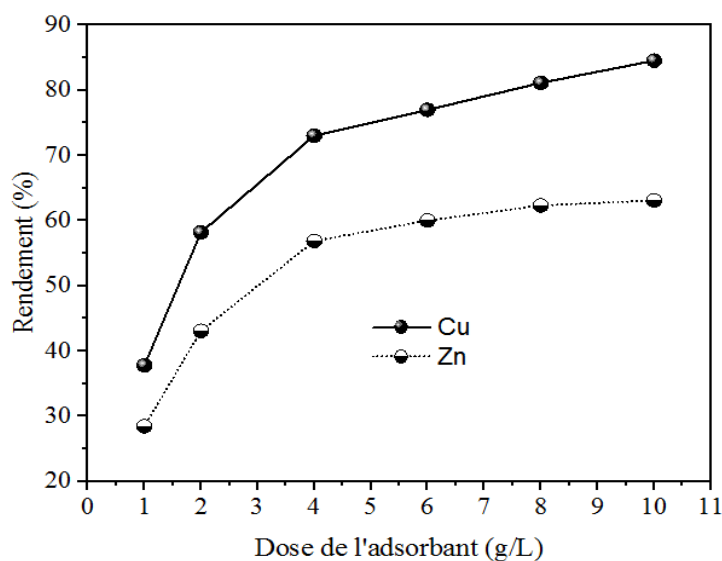


Figure 18: Evolution du rendement d'élimination du cuivre et du zinc en fonction de la dose de CNO ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$; CNO = 1 g/L à 10 g/L ; temps de contact = 1 h ; pH initial = 5,5 ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.2.2.3 Effet du pH

L'effet du pH initial de la solution (allant de 2 à 12) sur l'adsorption de Cu^{2+} et Zn^{2+} sur le CNO a été étudié dans la gamme de pH allant de 2 à 12 et pour des teneurs initiales de chaque ion métallique de 10 mg/L et en présence de 4 g/L de CNO à 1 heure de temps de contact. Selon les résultats obtenus qui sont présentés dans la **Figure 19**, on peut distinguer que l'efficacité de l'élimination des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} par la CNO a été significativement influencée par le pH initial de la solution. L'efficacité de l'adsorption des de chaque ion a relativement augmenté avec l'augmentation du pH de 2 à 12. Des études ont montré que le pH est un facteur important dans l'adsorption des métaux lourds sur charbons actifs ([Chen et al, 2011](#) ; [Song et al, 2014](#) ; [Youcef et al, 2022](#) ; [Esfandiar et al, 2022](#)).

La faible efficacité d'adsorption à pH acide peut être attribuée à l'abondance des ions H^+ , car ils entrent en forte compétition avec Cu^{2+} et Zn^{2+} pour les sites d'adsorption disponibles du CNO. Au contraire, lorsque le pH augmente, la charge nette sur les surfaces des adsorbants devient négative en raison de la déprotonation des groupes OH de surface et les charges négatives augmentent avec le pH de la solution. Les surfaces avec des charges nettes négatives attirent les ions métalliques dans les solutions par attraction électrostatique.

En outre, l'hydroxyde métallique commence à former un précipité et augmente l'élimination de la teneur en métal à un pH basique (Chen et al, 2011 ; Youcef et al, 2022 ; Esfandiar et al, 2022).

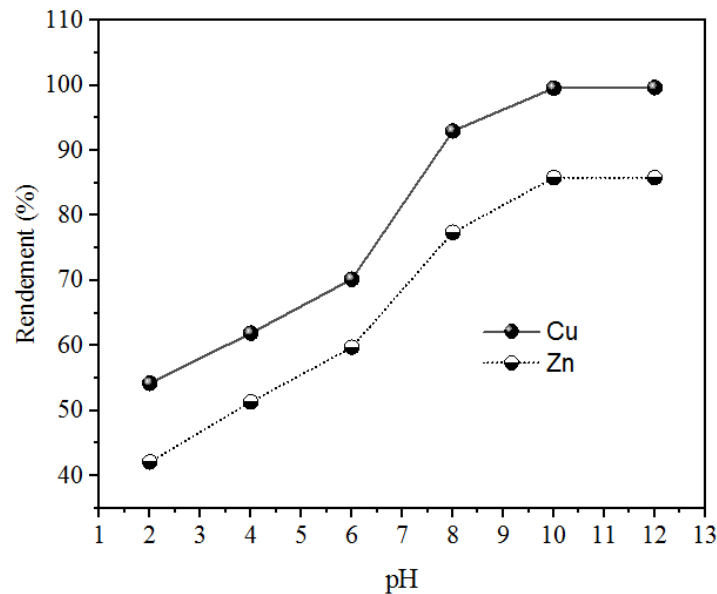


Figure 19: Evolution des rendements d'élimination du cuivre et du zinc en fonction du pH initial des solutions traitées ($[Cu^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[Zn^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, CNO = 1 g/L à 10 g/L ; temps de contact = 1 h ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

II.2.2.4 Isothermes d'adsorption en systèmes individuels et binaires

Deux combinaisons (Cu-Zn et Zn-Cu) ont été étudiées. La concentration initiale du métal de référence a été variée de 1 mg/L à 100 mg/L et la concentration de l'autre ion métallique a été initialement fixée à 10 mg/L. Les résultats présentés dans la **Figure 20** indiquent que l'efficacité d'élimination du métal de référence a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale (1 mg/L à 100 mg/L). À des concentrations initiales de métal plus élevées, l'adsorbant est devenu saturé et les sites de surface deviennent peu disponibles pour une sorption supplémentaire (Dai et al, 2017).

Dans le système binaire, il semble que l'efficacité d'élimination du métal de référence ait diminué par rapport à son efficacité dans le système individuel. Ceci conduit à confirmer qu'il existe une compétition entre Zn^{2+} et Cu^{2+} pour les sites de CNO. On peut également noter que l'effet inhibiteur de la présence de Cu^{2+} dans l'adsorption de Zn^{2+} est plus significatif dans l'autre cas.

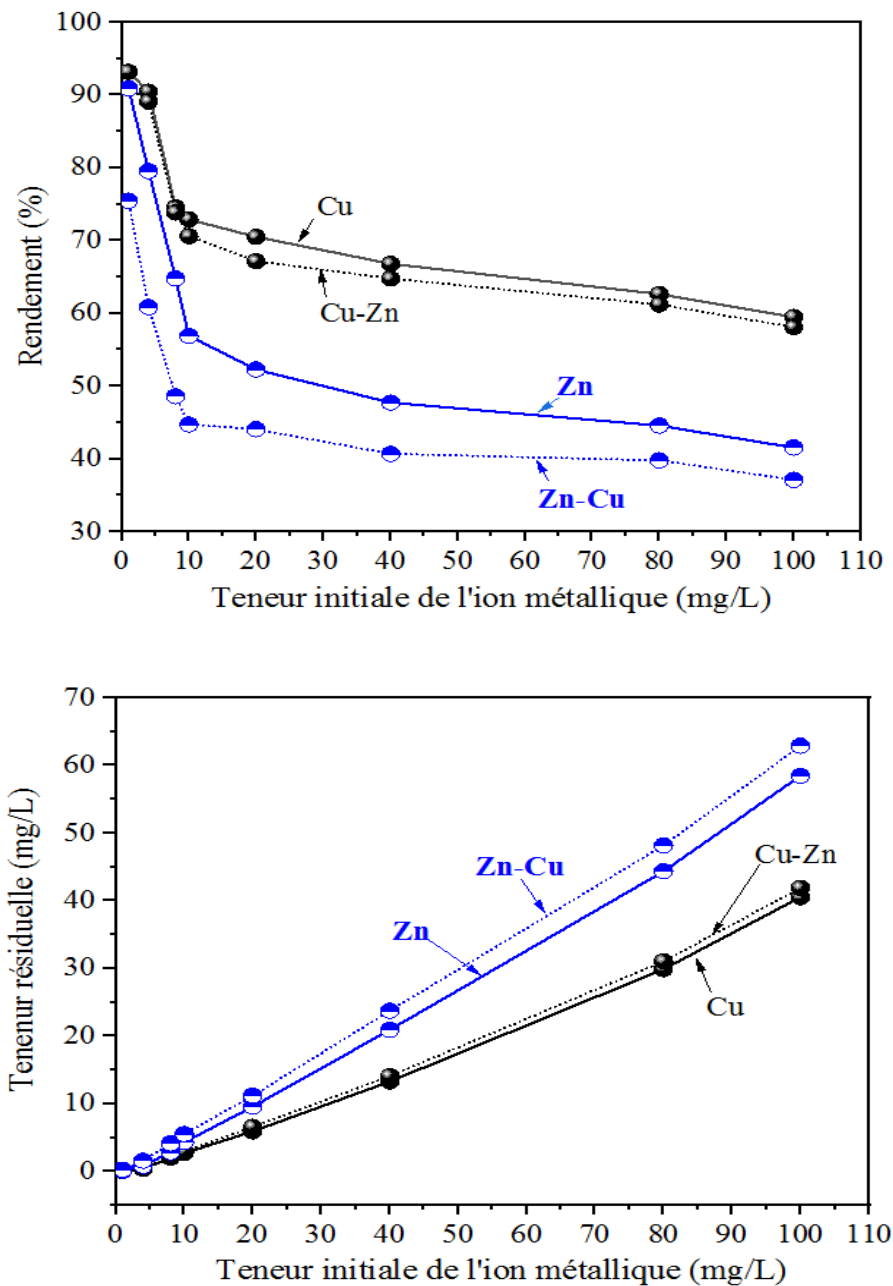


Figure 20 : Evolution du rendement d'élimination du cuivre et du zinc en fonction de la teneur initiale de l'élément de référence en systèmes individuels (Cu et Zn) et binaires (Cu-Zn et Zn-Cu)

(CNO = 4 g/L, Temps de contact = 1 h, $\text{pH}_0 \approx 5.5$; $T^\circ = 20^\circ \text{C}$. En system individuel : $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = 1-100 \text{ mg/L}$. En système binaire : Cu-Zn et Zn-Cu, pour chaque ion métallique (de 1 mg/L à 100 mg/L), concentration initiale de l'autre élément = 10 mg/L)

Nous avons tenté la modélisation des équilibres d'adsorption par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui sont couramment utilisés par les chercheurs

pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/polluant en solutions aqueuses. Rappelons que les équations de ces modèles sont les suivantes :

- Modèle non linéaire de l'**isotherme de Langmuir** : $q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (6)

- Modèle non linéaire de l'**isotherme de Freundlich** : $q_e = K_F C_e^{1/n}$ (7)

Où :

q_e : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre.

C_e : est la concentration de l'adsorbat (mg/L) en solution à l'équilibre.

Q_{max} : est la capacité maximale d'adsorption à saturation de Langmuir.

K_L : est la constante d'adsorption à l'équilibre de Langmuir (L/mg).

K_F : est la constante de Freundlich ((mg/g)/(mg/L)^{1/n}).

n : est le facteur de Freundlich (sans dimension).

Les données d'équilibre pour Cu^{2+} et Zn^{2+} sur CNO dans les systèmes individuels et binaires sont présentées en utilisant ces deux modèles dans la **Figure 21**. Les paramètres obtenus par ajustement de ces modèles aux points expérimentaux sont regroupés dans les **Tableaux 10 et 11**.

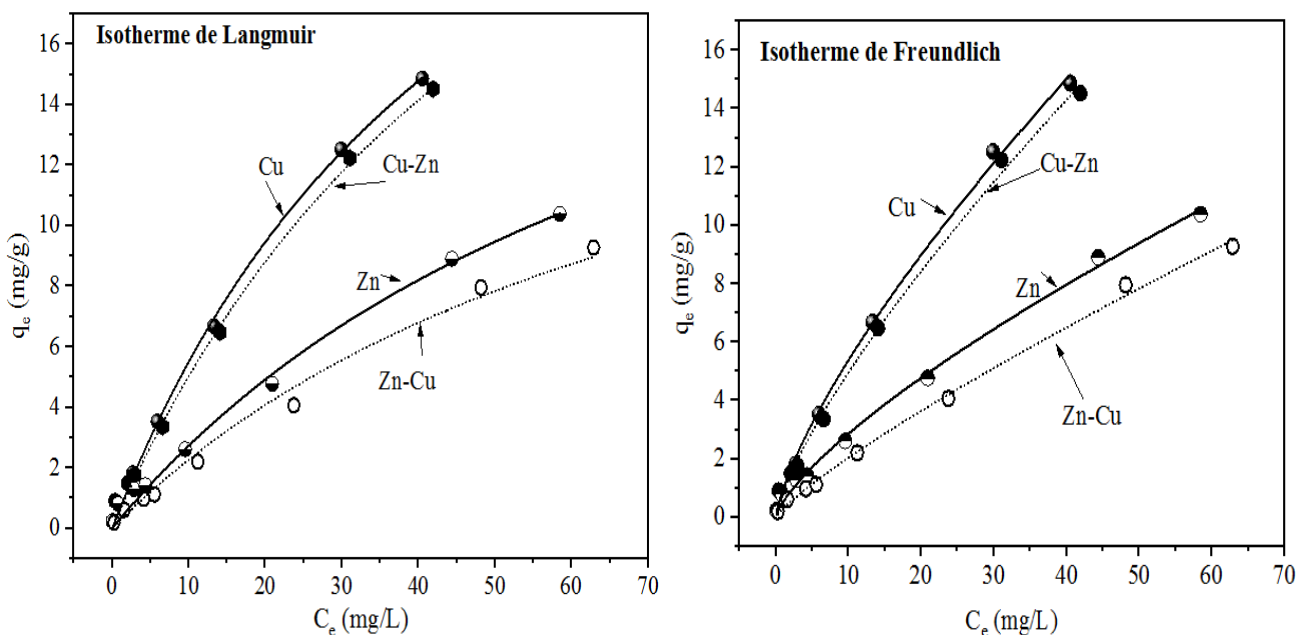


Figure 21 : Modélisation des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption en systèmes individuels et binaires selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

(CNO = 4 g/L, Temps de contact = 1 h, $pH_0 \approx 5.5$; $T^\circ = 20^\circ C$).

En system individuel : $[Cu^{2+}]_0 = [Zn^{2+}]_0 = 1-100$ mg/L. En système binaire : Cu-Zn et Zn-Cu, pour chaque ion métallique (de 1 mg/L à 100 mg/L), concentration initiale de l'autre élément = 10 mg/L)

Comme on peut l'observer dans le **Tableau 10**, la capacité d'adsorption maximale obtenue à partir de l'ajustement de l'isotherme de Langmuir, pour les systèmes binaires ($Q_{max}^{binaire}$) s'est avérée être réduite par rapport à la capacité d'adsorption maximale dans les systèmes individuels ($Q_{max}^{individuel}$). La capacité d'adsorption à l'équilibre de Cu^{2+} et Zn^{2+} a diminué de 33,787 mg/g et 24,785 mg/g dans les systèmes individuels à 32,876 mg/g et 20,428 mg/g dans les systèmes binaires, respectivement. Ceci peut être expliqué par la compétition et l'interaction entre les deux métaux dans les systèmes binaires.

Plusieurs recherches (Mohan et Singh, 2002 ; Bohli et al, 2015 ; Girish, 2017 ; Hernández-Hernández et al, 2017) ont mentionné que dans une solution contenant divers polluants, les interactions entre les molécules d'adsorbant peuvent être discutées sur la base du rapport entre la capacité d'adsorption d'un adsorbant dans le système à plusieurs composants ($Q_{max}^{binaire}$) et la capacité d'adsorption du polluant dans une solution contenant un seul composant ($Q_{max}^{individuel}$).

- $\frac{Q_{max}^{binaire}}{Q_{max}^{individuel}} > 1$, l'adsorption de l'élément de référence est favorisée par la présence d'autres composants dans une solution.

- $\frac{Q_{max}^{binaire}}{Q_{max}^{individuel}} < 1$, l'adsorption du composant de référence diminue en association avec d'autres composants.

- $\frac{Q_{max}^{binaire}}{Q_{max}^{individuel}} = 1$, il n'y a pas d'interaction observable entre les composants en solution pour les sites d'adsorption.

Pour l'adsorption de Cu^{2+} et Zn^{2+} , le rapport $\frac{Q_{max}^{binaire}}{Q_{max}^{individuel}}$ s'est avéré être inférieur à 1 et est égal à 0.973 pour Cu^{2+} et à 0,824 pour Zn^{2+} (Tableau 5), indiquant une interaction antagoniste entre le cuivre et le zinc. En outre, le rapport obtenu pour Zn^{2+} (0,824) est inférieur à celui obtenu pour Cu^{2+} (0,973), ce qui confirme que l'effet inhibiteur du cuivre sur le zinc est plus prononcé.

Tableau 10 : Paramètres estimés pour le cuivre et le zinc à partir du modèle isotherme non linéaire de Langmuir dans les systèmes individuels et binaires.

Metal	Langmuir (système individuel)				Langmuir (système binaire)				$\frac{Q_{\max}^{\text{binaire}}}{Q_{\max}^{\text{individuel}}}$
	$Q_{\max}^{\text{individuel}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	χ^2	$Q_{\max}^{\text{binaire}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	χ^2	
Cu	33,787	0,019	0,997	0,101					0,973
Cu (Cu-Zn)					32,876	0,016	0,997	0,106	
Zn	24,785	0,012	0,993	0,116					0,824
Zn (Zn-Cu)					20,428	0,010	0,992	0,121	

On peut vérifier si par le calcul du paramètre adimensionnel R_L (Tran et al., 2017) si l'adsorption est favorable ou non. Le calcul de ce paramètre est possible en introduisant la constante K_L obtenu après ajustement de l'isotherme de Langmuir aux points expérimentaux. R_L est calculé selon l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (10)$$

Où : C_0 (mg / L) est la concentration initiale en ion métallique et K_L (L/mg) est la constante de Langmuir.

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

- En systèmes individuels l'adsorption de chaque ion métallique sur le CNO est favorable car :

$$\text{Pour Cu}^{2+} : 0 < R_L(0,98 \text{ à } 0,34) < 1$$

$$\text{Pour Zn}^{2+} : 0 < R_L(0,99 \text{ à } 0,45) < 1$$

- En systèmes binaires l'adsorption de chaque ion métallique sur le CNO est favorable car :

$$\text{Pour Cu}^{2+} : 0 < R_L(0,98 \text{ à } 0,38) < 1$$

$$\text{Pour Zn}^{2+} : 0 < R_L(0,99 \text{ à } 0,50) < 1$$

Cette hypothèse est également confirmée par l'application de l'isotherme de Freundlich en système individuel et en système binaire. Selon les résultats présentés dans le **Tableau 11**, les

valeurs de $1/n$ sont inférieures (< 1) (Günay et al., 2013 ; Tran et al., 2017), indiquant une adsorption favorable de l'ion métallique sur le CNO.

On comparant les valeurs du coefficient de détermination R^2 et de χ^2 obtenus en appliquant l'isotherme de Langmuir (Tableau 10) et celle de Freundlich (Tableau 11) en systèmes individuels et en systèmes binaire, on peut admettre que $R^2 \approx 1$ et χ^2 est plus proche de 0 dans le cas de l'application de l'isotherme de Freundlich. Ce résultat nous mène à conclure que le modèle de Freundlich est plus applicable que celui de Langmuir indiquant que l'adsorption de chaque ion sur la surface hétérogène de CNO est de nature chimique.

Tableau 11 : Paramètres estimés pour le cuivre et le zinc à partir du modèle isotherme non linéaire de Freundlich dans les systèmes simples et binaires.

Metal	Freundlich (système individuel)				Freundlich (système binaire)			
	K_F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n	R^2	χ^2	K_F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n	R^2	χ^2
Cu	0,979	1,351	0,998	0,091				
Cu (Cu-Zn)					0,857	1,311	0,997	0,097
Zn	0,524	1,345	0,997	0,058				
Zn (Zn-Cu)					0,297	1,195	0,997	0,042

II.3 Conclusion

Les essais expérimentaux réalisés ont été consacrés à l'élimination des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} en solutions synthétiques d'eau distillée par adsorption sur un charbon actif préparé au niveau du laboratoire à base de noyaux d'olive.

L'étude comparative des différents paramètres étudiés et de l'application des modèles cinétiques et isothermes d'adsorption a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'élimination des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} est assez rapide car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 1 heure. Le modèle cinétique non linéaire du pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption par rapport au premier ordre. Il semble également que le traitement est influencé par la dose de l'adsorbant, le pH de traitement et de la teneur initiale en élément métallique. L'applicabilité de l'isotherme de Freundlich en système individuel et binaire confirme que la surface du CNO est hétérogène est que l'adsorption de chaque ion métallique à sa surface est de nature chimique.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la synthèse d'un charbon à partir des noyaux d'olive et son utilisation comme adsorbant pour éliminer le cuivre et le zinc des solutions aqueuses en systèmes individuel et binaire.

Les adsorbants utilisés pour réaliser l'étude est un charbon actif en poudre préparés au laboratoire à partir des noyaux d'olives du village Ghoufi (wilaya de Batna) (activés en présence de H_3PO_4 . Et calciné à $700\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.

L'étude bibliographique, présentée en deux chapitres, a permis dans le premier chapitre de faire une synthèse bibliographique sur le cuivre et le zinc concernant leurs propriétés physiques et chimiques, leur présence dans l'environnement et dans les eaux et leurs effets sur la santé. Il en ressort que ces deux métaux lourds peuvent présenter des effets indésirables et même toxiques pour la santé de l'être humain.

Dans le deuxième chapitre il nous a été possible de passer en revue des généralités sur l'adsorption puis de donner une idée générale sur le charbon actif et les résultats de quelques travaux antérieurs sur l'adsorption du cuivre et /ou du zinc sur charbon actif à base de noyaux d'olive.

L'étude expérimentale que nous avons réalisée a été structurée en deux chapitres. Nous avons commencé par la description du mode opératoire suivi pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs et des essais d'adsorption. Dans le deuxième chapitre nous avons présenté et discuté les résultats de caractérisation de CNO préparé et ceux des essais réalisés. L'adsorbant utilisé est un charbon actif (CNO) préparé au laboratoire à base de noyaux d'olive (activé en présence de H_3PO_4) et calciné pendant 3 heures à $700\text{ }^\circ\text{C}$. Selon l'analyse MEB, le charbon préparé a présenté un grand nombre de micropores. L'analyse EDX nous a montré que le CNO présente 11,90 % en poids de O et 84,14 % de C. L'analyse du spectre DRX a confirmé que le CNO possède une surface hétérogène.

Au cours de cette étude expérimentale, les essais d'adsorption du cuivre et du zinc en été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillé. Nous avons commencé par l'étude de la cinétique d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que la cinétique d'adsorption du cuivre atteint son équilibre pendant 60 minutes d'agitation pour le CNO. Au-delà du temps d'équilibre on a constaté un phénomène de désorption. La cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sur le CNO suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Les valeurs q_e

expérimentale (1,825mg/g et 1,422 mg/g) ont été assez proche des quantités calculées par le modèle $q_{e, cal}$ (1,83 mg/g et 1,43 mg/g) pour les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} , respectivement.

En faisant augmenter la dose de l'adsorbant dans la gamme 1 à 8 g/l, nous avons constaté une amélioration des rendements d'élimination du cuivre ainsi que du zinc.

Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination des deux ions métalliques. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique.

Les phénomènes prédominants dans l'élimination des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} par adsorption sur le CNO seraient l'échange d'ions, la complexation à la surface de l'adsorbant et la précipitation.

Dans l'intervalle de concentration initiale de Cu^{2+} et Zn^{2+} allant de 1 à 100 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (4 g/l) l'efficacité du traitement a subi une nette diminution.

En systèmes binaires, l'interactions entre les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sur la surface de CNO ont été discutées sur la base du rapport entre la capacité d'adsorption d'un adsorbant dans le système à plusieurs composants ($Q_{max}^{binaire}$) et la capacité d'adsorption du polluant (dans une solution

contenant un seul composant $Q_{max}^{individuel}$). Le rapport $\frac{Q_{max}^{binaire}}{Q_{max}^{individuel}}$ s'est avéré être < 1 indiquant une

interaction antagoniste entre le cuivre et le zinc. Les paramètres R_L de Langmuir ($0 < R_L < 1$) et de Freundlich $1/n$ ($1/n < 1$) ont confirmé une adsorption favorable de chaque ion métallique sur le CNO que ce soit en systèmes individuels ou binaires. Les résultats de l'étude de l'équilibre d'adsorption nous ont mené à conclure que le modèle de Freundlich est plus applicable que celui de Langmuir indiquant que l'adsorption de chaque ion sur la surface hétérogène de CNO est de nature chimique.

Par ailleurs, selon les résultats de cette étude, quel que soit le paramètre réactionnel, l'efficacité $R(\%)$ de l'élimination de Cu^{2+} et Zn^{2+} par adsorption sur CNO testés varie selon l'ordre suivant:

$$R(\%)Cu^{2+} > R(\%)Zn^{2+}$$

Concernant les suggestions pour compléter l'étude expérimentale, il serait intéressant :

- D'étudier en solutions synthétiques l'influence d'autres paramètres tels que la présence d'éléments minéraux ou organiques compétitifs.
- De traiter des eaux naturelles polluées par les deux ions Cu^{2+} et Zn^{2+} .
- De tester la régénération du CNO préparé afin de mieux prouver son efficacité dans la rétention des métaux lourds

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Abebe, B., Murthy, H.C.A. and Amare, E. (2018) Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* , 8,225-255.<https://doi.org/10.4236/jeas.2018.84012>
- Allen S. J., McKay G., Porter J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J Colloid Interface Sci*, 280: 322–333.<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.078>
- Alloway, B.J., Ayres, D.C. (1997). *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic and Professional, London, Chapman and Hall, 394 pp.
- Alslaibi T.M, Abustan I., Ahmad M A., Abu Foul A. (2014). Preparation of Activated Carbon From Olive Stone Waste: Optimization Study on the Removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , and Zn^{2+} from Aqueous Solution Using Response Surface Methodology. *J Dispers Sci Technol* 35:913–925. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.809506>
- Baize D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols de France*. Ed. INRA. Paris, 406.
- Bansal R.C, Donnet J.B, Stoeckli F. (1988) *Active Carbon*, New York.
- Beaudry J.P (1984). *Traitement des eaux*, Edition le Griffon d'argile, Québec.
- Benalia, M.C., Youcef, L., Bouaziz, M.G., Achour, S., Menasra, H., 2021. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Chemical Precipitation: Mechanisms and Sludge Characterization. *Arab. J. Sci. Eng.* <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05525-7>
- Blanchard G, Maunaye M and Martin G (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water. Res.* 18 1501-07.
- Bohli T., Ouederni A., Fiol N., Villaescusa I. (2015). Evaluation of an activated carbon from olive stone used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *C R Chim* 18:88-99. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.009>
- Brunauer S. (1943). *The adsorption of gases and vapors*, Volume I, Physical Adsorption. Oxford University press, United States, pp511
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1936) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 309-319.
- Calvet R. (2003) *Le sol, propriétés et fonctions*. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris

- Cardot. C. (1999) Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris.
- Castillon P. (2006). Soufre, magnésium et oligo-éléments. Comment détecter et traiter les carences sur maïs ?, Perspectives Agricoles , N° 322 ,pp 70-75.
- Chaignon. V (2001). Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale. Sciences de l'Environnement : Système Terre. Université d'Aix-Marseille.
- Chen X, Chen G, Chen L, Chen Y, Lehmann J, McBride MB, Hay AG (2011) Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresour Technol* 102: 8877–8884. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.078>
- Cruz-Lopes L, Macena M, Esteves B, Santos-Vieira I (2022) Lignocellulosic Materials Used as Biosorbents for the Capture of Nickel (II) in Aqueous Solution. *ApplSci* 12:933. <https://doi.org/10.3390/app12020933>
- Dai Y., Zhang K., Li J., Jiang Y., Chen Y., Tanaka S. (2017). Adsorption of copper and zinc onto carbon material in an aqueous solution oxidized by ammonium peroxydisulphate. *Sep Purif Technol* 186:255–263. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.060>
- DaifullahAAM.,Girgis BS., Gad HMM. (2004). A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects* 235:1–10
- Degremont E.G. (1996) Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- Dejardins R.(1997). le traitement des eaux », 2^{ème} édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal.
- Deng L., Shi Z. (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *J. Alloys Compd.*, 637:188–196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.022>
- Desbordes A. (2000) - Pollutions des eaux souterraines en Picardie. Mém. Maîtrise BG, Fac. Sciences, Amiens, 50 p. + annexes.
- Duverneuil F. B., Chaffot C. (1999). Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LAVOISIER.
- Edeline F.(1993). Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, Tribune de l'eau N° 565,5^{éd} CEDEDOC, Liège.

- Elabed A. (2007) Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique. Mémoire de Doctorat Chimie. Université Mohammed V. Agdal Rabat, Maroc.
- Encarta En Cyclopédia Deluxe. (2002).
- 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.
- Esfandiar N, Suri R, McKenzie ER(2022) Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from storm water runoff by five low-cost sorbents; Effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH. J Hazard Mater 423:126938. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126938>
- Fei Y, Hu YH (2022). Design, synthesis, and performance of adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review, J. Mater. Chem. A, 10, 1047-1085. <https://doi.org/10.1039/D1TA06612A>
- Ferro-Garcia. M.A, Rivera-Utrilla. J, Bantista-Teled. I, Moreno-Castilla A.C, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- Fiol N., Villaescusa I., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J.(2006). Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. Sep Purif Technol50:132–140. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.016>
- Frassinetti, S., Bronzetti, G. L., Caltavuturo, L., Cini, M., & Della Croce, C. (2006). The role of zinc in life: a review. Journal of environmental pathology, toxicology and oncology, 25(3)).
- Freundlich H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem57:385-471.
- Gao Y., Tomas M. del C. A., Garemark J., Sheng X., Berglund L., Li Y. (2021). Olive Stone Delignification Toward Efficient Adsorption of Metal Ions. Front Mater.8:605931. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.605931>
- Ghatee M.H, Zolghadr A.R. (2008) Surface tension measurements of imidazolium-based ionic liquids at liquid vapor equilibrium.
- Girish CR.(2017) Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review. Int J CivEngTechnol, 8:80-86. <http://iaeme.com/Home/issue/IJCIET?Volume=8&Issue=10>
- Greanga M. (2004) Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable.
- Guignard D. (1992) L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.

- Günay A, Ersoy B, Dikmen S, Evcin A (2013) Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. *Adsorption* 19:757–768. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9509-4>
- Hernández-Hernández L.E., Bonilla-Petriciolet A.D.I., Mendoza-Castillo D.I., Reynel-Ávila H.E. (2017). Antagonistic binary adsorption of heavy metals using stratified bone char columns. *J Mol Liq* 241:334–346. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.148>
- Ho .Y.S, McKay .G, (1998) Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE, Vol 76 (Part B)*, pp. 332-340.
- INERIS(2000). Naturally oxidizing metal surfaces environmental effects of copper and zinc in building applications » Ed Heinz Hullmann, 2003 « Zinc » Fiches de Données Ecotoxiques et Environnementales.
- ITAF :Institut Technique des Arbres Fruitiers,ITAF, 2008.
- JORA . (2014).Journal officiel de la république Algérienne N °13, 7 Joumada ElAoula 1435 Correspondant au 23 avril 200609 Mars 2014. ANNEXE Paramètres de qualité de l. eau de consommation humaine .Imprimerie Officielle, Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.
- JORA. (2006). Journal officiel de la république Algérienne N °26, 24 Rabie El Aouel 1427 Correspondant au 23 avril 2006. Imprimerie Officielle, Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.
- JORA. (2011). Journal officiel de la république Algérienne N°34 du 17 Rajab Ethani 1432..Annexe Objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau potable des populations. Imprimerie Officielle, Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.
- Kadem D-El-D. (2005). Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique (El-Hadjar-Annaba-Est Algérien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux, Thèse de doctorat, université Constantine 1 (ex Mentouri), Algérie
- Kavand, M., Eslami, P., Razeh, L., 2020. The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon: Optimization of the single and binary systems. *J. Water Process. Eng.* 34, 101151. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101151>
- Khoumeri L (2009) Influence de la photopériode, des milieux de culture et des hormones de croissance sur le développement in-vitro des embryons et des microboutures de l'olivier(*Olea europaea*L.) VarChemlal. Thèse. Ing. 100p.

- Kumar K.V., Sivanesan S. (2006). Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: comparison of linear and non-linear method. *J Hazard Mater*, 129(1-3):147–150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.022>
- Lagergren S. (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24:1-39.
- Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larakeb M., Youcef L.(2016). Elimination du zinc par des procédés physico-chimiques : Application de l'adsorption et de la coagulation-floculation. Sarrebruck, Editeur Presses Académiques Francophones
- Martins AC, Pezoti O, Cazetta AL, Bedin KC, Yamazaki DAS, Bandoch GFG, Asefa T, Visentainer JV, Almeida VC (2015) Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *ChemEng J* 260:291–299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>
- Memento. Techniques de l'eau (1989) Tome1. Dégrément. Ed cinquantième. 9^{ème} Ed. France .
- Mohan D, Singh KP (2002) Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Res* 36:2304–2318. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(01\)00447-x](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00447-x)
- Moore J.W.(1991). Inorganic contaminants of surface water, research and monitoring priorities springer- verlag, new York, p1-334.
- O.M.S (2015). Intoxication au plomb et santé, N°379.
- O.M.S. (2008). Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating the first and second addenda. Volume 1. Recommendation, Geneva.
- Olivier A. (2005). Chimie et pollution des eaux souterraines, Tec et Doc Lavoisier.
- Org (2012). <http://pprc.org/index.php/2012/p2-rapid/possible-contributors-to-zinc-in-our-stormwater-other-than-atmospheric-deposition-from-nearby-freeway/>
- Plumlee, G.S., Ziegler, T.L. (2003). The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials, In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*, Oxford, Elsevier-Pergamon, pp. 264-310
- Potelon J. L., Zysman K. (1998). Le guide des analyses de l'eau potable, Edition La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France

- Puri C., Sumana G. (2018). Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonitenano composite. *Appl Clay Sci* 166:102–112. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.012>
- Qili Hu, Shuyue Pang & Dan Wang (2021): In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review, *Separation & Purification Reviews*, DOI: [10.1080/15422119.2021.1922444](https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444)
- Robert .L (1989). Opération unitaire- Adsorption, *Techniques de l'ingénieur* J2730
- Safa M(2015). Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse Docteur en sciences en sciences la Nature et de la Vie. Sciences Mascara. Algérie.
- Senesi. N, Chen. Y, Gerstl. Z, Chen. Y, Mingelgrin. U, Yaron. B (1989) Editors, springer-Verlag, Berlin, p. 37-90.
- Slimani R, El Ouahabi I, Elmchaouri A, Cagnon B, El Antri S, Lazar S (2017) Adsorption of copper (II) and zinc (II) onto calcined animal bone meal. Part I: Kinetic and thermodynamic parameters. *Chem Data Collect* 9-10:184–196. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2017.06.006>
- Song J, Zhang R, Li K, Li B, Tang C (2014) Adsorption of Copper and Zinc on Activated Carbon Prepared from TyphalatifoliaL. *Clean (Weinh)* 43:79–85. <https://doi.org/10.1002/clen.201300533>
- Soudani A, Youcef L., Youcef S., Bulgariu L.(2021). Synthesis of activated carbons based on oak fruit shells and olive stone: Application to copper removal in aqueous solutions. The 1st National Virtual Conference on Chemical Process and Environmental Engineering (NVCCPE'2021) 15-16 December 2021, University of Biskra, Algérie.
- Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. (2009). Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *ChemEng Processing* 48(1):370-379. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.05.001>
- Stephen Inbaraj. B, Chiu. C.P, Chen. B.H (2008). Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(c-glutamic acid). *Bioresource Technology* 99 -1026–1035
- Subramaniam K., Vithayaveroj V., Yiacoumi S., Tsouris C. (2003). Copper uptake by silicia and iron oxide under high surface coverage conditions: surface charge and sorption equilibrium modeling. *J. Colloid Interface Sci*, 268(1):12-22. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.012>.

- Sun. L.M., Meunier. F. (2003) Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1, pp.1-16.
- Sun. L.M., Meunier. F. (2003) Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1, pp.1-16.
- Tran, H.N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.-P., 2017a. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Turk Sekulic M, Boskovic N, Slavkovic A, Garunovic J, Kolakovic S, Pap S(2019) Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. *Process Saf Environ Prot* 125:50–63. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>
- U.S.E.P.A. Environmental Protection Agency. (1980). Ambient water quality for copper. Publ. No. PB81-117475.
- Weber W. J, McGinley R. M, Katz L. E. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *J. Water. Research.*25: 499-528. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90125-A](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90125-A)
- Weber W. J., Morris J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89(2):31–60. <https://doi.org/10.1061/jsedai.0000430>
- Weeber .w.J, Van vlietb.M. (1980) Fundamental concepts for application of activated carbon in water and waste water treatment, in activated adsorption of organics from the aqueous phase, Ed. by SUFFET I. Hand MAC GUIRE J.M, Ann. arbor Science, Michigan (USA), 1,15-41.
- Yadav D., Kapur M., Kumar P., Mondal M.K. (2015). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Saf. Environ. Protec*, 94:402-409.<https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.09.005>
- Yakout S.M., Sharaf El-Deen G. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stone. *Arab J Chem* 9(S2):S1155–S1162. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>
- Youcef S, Guergazi S, Youcef L (2022) Adsorption modeling of Cu and Zn in single and combined systems onto activated carbon of olive stone. *Model Earth Syst Environ.* <https://doi.org/10.1007/s40808-021-01335-w>
- Zbair M., Ainassaari K., Drif A., Ojala S., Bottlinger M., Pirilä M., Keiski R. L., Bensitel M., Brahmi R. (2018). Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenolA removal. *Environ SciPollutRes.* 25(2) :1869–1882. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0634-6>

- Zhao S, Ta N, Wang X (2020) Absorption of Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions onto Biochars Derived from Apple Tree Branches. *Energies* 13: 3498. <https://doi.org/10.3390/en13133498>

Liens consultés (Mai 2022):

- https://www.dictionnaire-environnement.com/cuivre_cu_ID809.html
- <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-zinc-14800/>
- <https://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm>
- <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/cu.htm>