

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des sciences appliquées

Département de génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par :

***Benhaizia Oum Salma**

***Mazouzi Fatma Zahra**

Thème :

**Etude Cinétique et Thermodynamique de L'adsorption du Nickel (II) sur Un
Nano-adsorbant à Base de La Biomasse**

Soutenu publiquement :

Le 11/06/2024

Devant le jury composé de :

Dr. Mokhbi yasmina

MCB (UKM Ouargla)

Président

Dr. Hadji warda

MAB (UKM Ouargla)

Examinatrice

Mme. Akchiche Zineb

MAA (UKM Ouargla)

Encadrante

2023/2024

Remerciement

Nous remercions tout d'abord et en premier lieu Allah le Tout-Puissant de nous avoir gardé en bonne santé et de nous avoir accordé le courage et la volonté pour réaliser ce travail .

Nous exprimons également notre gratitude envers nos parents pour leur soutien constant et leurs encouragements tout au long de ce parcours.


Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance à notre encadrente bien-aimée, **Akchicche zineb**, pour ses conseils précieux et son soutien tout au long de l'élaboration de ce travail.

Nos sincères salutations sont réservées aux membres du Jury Mme : **Mokhbi Yasmina** et **Hdji warda** qui vont nous honorer de leurs critiques et jugement pour ce modeste travail

Nous tenons à exprimer une sincère gratitude aux ingénieurs du laboratoire GP, Mme **Hoda** , Mme **Zineb** et Mme **Assma**, pour nous avoir accueillis au laboratoire et pour la confiance qu'elles nous ont accordées.

Un grand merci à **M. Belfar**, Chef du Département Sciences des Matériaux, et **M. Mennouche djamel**, Chef du Département génie des procédés, pour leur grand soutien.

Dédicace



*Aux personnes les plus chères et les plus proches de mon cœur,
À qui, quoi que je fasse ou dis,
Je ne pourrai pas les remercier de manière appropriée.
À ma chère mère et à mon cher père, dont la présence à mes côtés
A toujours été une source de mon force. Leurs prières bénies
Ont eu le plus grand impact sur mon arrivée là où je suis maintenant.
À la chose la plus précieuse que j'ai au monde, mon frère Yahya
Et mes chères sœurs, Sabrina et Widad.*


À ceux que mon âme désirait et pour qui mes larmes ont coulé alors qu'ils étaient sous la terre, ma sœur Omaira et mon frère Mohammed, que Dieu ait pitié d'eux.

À mon fiancé et partisan, Houssam Al-Din Bel Hussein, qui m'a encouragé et qui s'est tenu à mes côtés dans mon épreuve et dans l'achèvement de ce travail.

À ma sœur, amie et colocataire universitaire, Haj Ibrahim Masouda.

À tous ceux qui m'ont aidé à atteindre ce jour, mes professeurs et mes superviseurs, et en particulier mon encadrent Akchiche Zeinab, pour tous ses efforts.

Ben haizia oum salma



Dédicace

Grace à la volonté de Dieu et avec beaucoup de courage et de patience

Je dédie ce travail :

À moi-même

À ma chère grand-mère

À mon cher père, Mazouzi Lakhdar

À ma chère mère, Arbaoui Houria

À mes chères sœurs

À mes chers frères

À mon encadreur, à mes professeurs, à mes amis et à mes camarades de classe.

À la Faculté des sciences appliquées de l'Université Kasdi Merbah.

À tous ceux qui m'ont soutenu et accompagné dans mon parcours éducatif, à tous

Ceux qui ont prié pour moi dans l'ombre, je vous souhaite une bonne santé.

Mazouzi Fatma Zahra

Résumé :

Cette étude vise à valoriser et exploiter des matériaux biologiques (déchets végétaux) pour préparer des nano-absorbants magnétiques. Ces adsorbants sont les nanoparticules d'oxyde de fer (NP) combinées au charbon actif préparé à base des déchets agricoles. Afin d'être utilisé pour éliminer les ions nickel(II). Afin d'identifier les mécanismes de la rétention de polluants sur l'adsorbant préparé, la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption seront utilisés. Le taux d'adsorption optimal a été estimé à 70% au bout de 30 minutes. Les meilleurs ajustements ont été obtenus pour l'isotherme de Freundlich et avec le modèle de cinétique du second ordre. L'évaluation des facteurs thermodynamiques a montré que le processus d'adsorption était possible, spontané et endothermique.

Mots-clés : Adsorption, nanoparticules, métaux lourds cinétique, mécanisme, thermodynamique.

Abstract:

This study aims to valorize and exploit biological materials (plant waste) to prepare magnetic nano-absorbers. These adsorbents are nanoparticles iron oxide (NP) combined with activated carbon prepared from agricultural waste. In order to to be used to remove nickel(II) ions. In order to identify the mechanisms of retention of pollutants on the prepared adsorbent, kinetics, thermodynamics and isotherms adsorption will be used. The optimal adsorption rate was estimated at 70% after 30 minutes. The best fits were obtained for the Freundlich isotherm and with the second order kinetics model. The evaluation of thermodynamic factors showed that the adsorption process was possible, spontaneous and endothermic.

Keywords: Adsorption, Nanoparticles, Heavy metals, Kinetics, The mechanism, thermodynamique.

ملخص

تهدف هذه الدراسة الى تثمين واستغلال المواد البيولوجية (المخلفات النباتية) لتحضير ماصات نانو مغناطيسية. هذه الممتزازات هي جسيمات نانوية اكسيد الحديد مع الكربون المنشط المحضر من المخلفات الزراعية يستخدم بغرض ازالة ايونات النيكل. من اجل التعرف على اليات احتفاظ الملوثات على الممتزازات المحضرة والحركية والديناميكية الحركية وتساوي الحرارة سيتم استخدام الامتزاز تم تقدير معدل الامتزاز الامثل بنسبة 70% بعد 30 دقيقة تم الحصول على افضل التوافقات مع ايزوتارم فراندليش ومع النموذج الحركي من الدرجة الثانية اظهر تقييم العوامل الديناميكية الحرارية ان عملية الامتزاز كانت ممكنة وعفوية وماصة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الجسيمات النانوية، المعادن الثقيلة، الحركية الآلية.الديناميكية .

Liste des tableaux

Tableau I.1: Classification périodique des éléments	5
Tableau I. 2: Normes de rejets pour l'Algérie.	6
Tableau I. 3: Les propriétés physico-chimique du nickel.....	7
Tableau II. 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	12
Tableau III. 1: Matériels et méthode utilisés.....	21
Tableau III. 2: Produit chimique utilisée.....	22
Tableau III. 3: Analyse physico-chimiques (Rebuts de deglet-Nour).....	23
Tableau III. 4: Caractérisation d'adsorbant physique.	25
Tableau IV. 1: Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir.....	32
Tableau IV. 2: Valeur des constantes de l'isotherme de Freundlich.	33
Tableau IV. 3: valeur des constantes cinétique du pseudo premier ordre.	34
Tableau IV. 4: Valeur des constantes cinétique du pseudo deuxième ordre.....	35
Tableau IV. 5: Paramètre thermodynamique d'adsorption des ions du Ni (II) par l'adsorbant préparé	37

Liste des figures

Figure II. 1: Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant.	13
Figure II. 2: Les isothermes d'adsorption en phase liquide.	15
Figure III. 1: Rebut de Deglet-Nour	23
Figure III. 2: Multi paramètre HANNA	26
Figure III. 3: la pareille de JAR TEST	27
Figure III. 1: La courbe d'étalonnage.....	27
Figure IV. 1: Variation du taux d'élimination en fonction du temps de contact.....	31
Figure IV. 2: Modélisation de l'isotherme de Langmuir.	32
Figure IV. 3: Modélisation de l'isotherme de Freundlich.....	33
Figure IV. 4: Modèle pseudo-premier-ordre.....	34
Figure IV. 5: Modèle pseudo-deuxième-ordre.....	35
Figure IV. 6: l'effet de température ($C_0= 20$ mg/l), ($t= 30$ min), ($V=170$ tr/min).....	36
Figure IV. 7: droite de paramètre thermodynamique d'adsorption.....	37

Liste des Symboles

Symbol	Définition
b	constante de Langmuir
C	Classe de l'isotherme de partitions Constante
C0 :	concentration initiale de soluté (mg/l)
Cae	La quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant par litre de solution (mg/l)
Ce	La concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/l)
H	Classe de l'isotherme de Haute affinité
K 1	constante de vitesse cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1})
K 2	constante de vitesse cinétique du pseudo seconde ordre ($g.mg^{-1} .min^{-1}$)
K f	constantes de Freundlich
Kc	constante d'équilibre
L	Classe de l'isotherme de Langmuir
m	masse d'adsorbant (g)
q e	capacité d'adsorption à équilibre (mg/g)
q e	quantité de soluté adsorbée à équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)
q m	quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)
q t	capacité d'adsorption l'instant t (mg/g)
R	La constante des gaz parfait
R	Le paramètre adimensionnel de Hall
S	Classe de l'isotherme de Sigmoide
T	La température d'adsorption
t	temps d'adsorption (min)
V	volume de la solution (l)
X	X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg)

Liste des Abréviations

Abréviation	Définition
AD :	Adsorbant
MES :	Matière en suspension
pH :	Potentiel d'hydrogène
OMS :	Organisation mondiale de la santé

Table de matière

Remercîment	I
Dédicace	II
Dédicace	III
Résumé	IV
Liste des tableaux	VI
Liste des figures	VII
Liste des Symboles	VIII
Liste des Abréviations	VIII
Table de matière	IX
<i>Introduction générale</i>	XII
Introduction	1
Chapitre I : pollution par les métaux lourds	III
I.1. Introduction	4
I.2. Pollution par les métaux lourds	4
I.2.1. Généralité sur les métaux lourds	4
I.2.2. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé humaine	5
I.2.3. Norme de rejets dans les eaux résiduaires	6
I.3. le nickel métallique	7
I.3.1. Généralité sur le nickel métallique	7
I.3.2. La source de nickel	7
I.3.3. Les propriétés physico-chimiques du nickel	7
I.3.4. Utilisations du nickel	8
Chapitre II : Phénomène d'adsorption	10
I.1. Introduction	11
I.2. Définition de l'adsorption	11
I.3. Types d'adsorption	11
I.3.1. Adsorption physique	11
I.3.2. Adsorption chimique	12

I.4. Description du phénomène d'adsorption	12
I.5. Isothermes d'adsorption	13
I.6. Classification des isothermes d'adsorption	14
I.7. Modèle d'isothermes d'adsorption	15
I.7.1. Modèle de Langmuir	16
<i>I.7.1.1. Selon le modèle de Stemm et Morgan</i>	16
<i>I.7.1.2. Selon le modèle Weber</i>	16
I.7.2. Modèle de Freundlich	17
I.8. Cinétique d'adsorption	17
I.8.1. Modèle de cinétique du pseudo premier ordre	18
I.8.2. Modèle de cinétique du pseudo seconde ordre	18
I.9. Etude thermodynamique	19
<i>Chapitre III : Matériel et méthodes</i>	20
III.1. Introduction	21
III.2. Matériel	21
III.2.1- Matériel et produits chimiques utilisés	21
III.2.2. Généralité sur le nano-adsorbant	22
III.2.3. Généralité sur Rebutis de Deglet-Nour (Hchef)	23
III.3. Méthodes	24
III.3.1. Préparation du l'adsorbant	24
III.3.3. Préparation de solution de nickel	25
III.3.4. Détermination de la concentration	26
III.4. Etude d'adsorption	27
III.5. Application de l'adsorbant préparé à l'adsorption des métaux lourds :	27
III.5.1. Détermination du taux d'élimination	27
III.5.2. Détermination de capacité d'adsorption	28
Conclusion	28
<i>Chapitre IV : Résultats et discussions</i>	30
IV.1. Introduction	31
IV.2. Etude de l'adsorption	31

IV.2.1. Effets du taux d'élimination d'adsorption en fonction du temps de contact	31
IV.3. Isotherme d'adsorption	32
IV.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir	32
IV.3.2. Isotherme de Freundlich	33
IV.4. Etude cinétique	34
IV.4.1. Modèle cinétique (pseudo-premier-ordre)	34
IV.4.2. Modèle cinétique (pseudo-deuxième-ordre).....	35
IV.5. Etude thermodynamique	35
IV.5.1. Influence de température sur le taux d'adsorption	36
IV.5.2. Les paramètres thermodynamiques	36
<i>Conclusion générale</i>	38
Conclusion générale	39
Référence bibliographique.....	40

Introduction générale

Introduction :

L'environnement occupe une place centrale dans notre vie. La responsabilité de chacun est de le préserver. Malheureusement, l'intercontamination par des produits chimiques, en particulier les métaux lourds, reste un problème majeur. Les chercheurs se concentrent sur la détection et l'impact de ces métaux sur l'environnement. Ces contaminants étant largement utilisés dans diverses industries telles que les colorants, les batteries, les pesticides et les hydrocarbures. En plus des sources industrielles, d'autres activités exposent également à la pollution par les métaux. Bien que présents naturellement en petites quantités depuis longtemps, leur utilisation accrue a entraîné des problèmes environnementaux et sanitaires jusqu'alors méconnus [1].

Notre attention a été orientée vers le Nickel qui est considéré comme l'un des métaux toxiques s'accumulant lentement dans les organismes vivants provenant de la chaîne alimentaire et qui a plusieurs effets nocifs sur la santé humaine.

L'adsorption, est l'une des méthodes alternatives et des techniques de purification efficaces utilisées dans le domaine de traitement des eaux. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, grâce à sa capacité élevée de l'élimination des polluants organiques, tel que : des pesticides, des colorants et des métaux lourds.

Ces dernières années, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude de la préparation de charbon actif à partir de déchets naturels, en particulier de déchets végétaux et alimentaires, disponibles localement et à faible coût, tels que : coques de noix et d'amandes, coques de riz, graines de canne à sucre transportées, noyaux de fruits, abricots, pêches, cerises, olives et noyaux de dattes...) . C'est ce que nous aborderons dans la présente étude. en préparant du charbon actif à partir de déchets végétaux le combinant avec des nanoparticules d'oxyde de fer dont l'efficacité s'est avérée efficace pour avoir une bonne capacité à absorber les polluants et les forces magnétiques.

La technologie d'adsorption sur nano-adsorbants magnétiques se caractérise par sa grande capacité à éliminer les composés organiques et inorganiques, ainsi que par la possibilité de renouveler ce matériau adsorbant poreux. Elle est adaptée et bien adaptée pour lutter contre la pollution en valorisant les déchets végétaux et en les valorisant de manière optimale, de celui-ci.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à la valorisation des déchets végétaux

(Rebut des dattes) et l'étude de leur pouvoir adsorbant, et la cinétique vis-à-vis des métaux lourds notamment les ions de nickel contenus dans des solutions simples de nitrate de nickel.

Ce mémoire comporte essentiellement quatre chapitres, dont le premier consacré à la présentation des généralités sur la pollution par les métaux lourds. Le deuxième chapitre consiste à l'étude de phénomène de l'adsorption. Le troisième chapitre présente la procédure expérimentale (protocoles et méthodes) mise en place au cours de cette étude. Le chapitre quatre regroupe les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

En fin, une conclusion générale et des recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données.

Chapitre I :
Pollution par les métaux lourds

I.1. Introduction :

Les métaux lourds, ou oligo-éléments, sont naturellement présents mais en très faible quantité dans le sol, l'eau et l'air. Cependant, certaines activités humaines, comme la combustion du charbon, du pétrole, des déchets et certains procédés industriels, rejettent des quantités importantes dans l'environnement. Ils sont souvent associés à des particules fines, à l'exception du mercure qui est majoré traitement gazeux. Si certains métaux lourds dérivent autour de la source d'émission, certains d'entre eux peuvent parcourir de longues distances. Les métaux lourds ne constituent pas seulement un problème de pollution atmosphérique, ils sont biologiquement résistants, perturbent les écosystèmes, endommagent les sols, les eaux de surface, les forêts et les cultures, et s'accumulent dans la chaîne alimentaire. Certains d'entre eux sont cancérigènes pour l'homme[2].

I.2. Pollution par les métaux lourds :**I.2.1. Généralité sur les métaux lourds :**

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$)[3]

Et sont des éléments naturels qui se trouvent dans l'air, l'eau et le sol. Ils peuvent être émis à la fois par des sources naturelles telles que les volcans et les incendies de forêt, ainsi que par des activités humaines telles que l'industrie pétrochimique, les transports routiers, l'incinération des déchets, etc. Par exemple, la combustion de produits fossiles contribue à leur présence dans l'atmosphère. Les activités humaines influencent également les concentrations de métaux lourds par le dépôt de poussières sur les sols et les eaux.

Il y a 41 éléments du tableau périodique qui répondent à cette définition et sont considérés comme des métaux lourds[4]

Tableau I.1: Classification périodique des éléments[5].

Bloc s												Bloc p					
H		Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

I.2.2. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé humaine :

- **Sur l'environnement :**

- **Pollution des sols :**

Plusieurs éléments chimiques considérés comme des métaux lourds se trouvent naturellement dans les sols. Il est donc normal qu'un test de sol révèle la présence de traces de métaux lourds. Toutefois, lorsqu'ils se trouvent en quantité trop importante, ils peuvent devenir dangereux et sont considérés comme des contaminants inorganiques[6].

Lorsqu'ils sont présents en grande quantité dans le sol, les métaux lourds représentent une double menace, ils peuvent être transférés par le haut (par les plantes) et par le bas (vers les nappes phréatiques)[6].

- **Pollution des eaux :**

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes[7].

- **Sur la santé humaine :**

Ces éléments métalliques sont considérés comme des toxiques systémiques connus pour induire des dommages au système nerveux et à de multiples organes, et contribuer à l'apparition de cancers chez les animaux et les humains, même à de faibles niveaux d'exposition. Leur toxicité dépend de plusieurs facteurs, dont la dose, la voie d'exposition et l'espèce chimique, ainsi que l'âge, le sexe, la génétique et l'état nutritionnel des personnes exposées[8].

I.2.3. Norme de rejets dans les eaux résiduaires :

Le tableau ci-dessous représente la réglementation nationale concernant les normes de rejets dans les effluents industriels[9] :

Tableau I. 2: Normes de rejets pour l'Algérie[9]

Paramètre	Unités	Valeurs maximales
Température	°C	30
pH	-	5,5 à 8,5
MES	mg/l	30
Phosphates	mg/l	02
Cyanures	mg/l	0,1
Aluminium	mg/l	5
Cadmium	mg/l	0,2
Chrome Cr (III)	mg/l	3 ,0
Chrome Cr (VI)	mg/l	0,1
Fer	mg/l	5
Manganèse	mg/l	1
Mercure	mg/l	0,01
Nickel	mg/l	5
Plomb	mg/l	1
Cuivre	mg/l	3
Zinc	mg/l	5
Huiles et graisses	mg/l	20
Hydrocarbures	mg/l	20
Phénols	mg/l	0, 5
Solvants organique	mg/l	20
Chlore actif	mg/l	1,0
Détergents	mg/l	2
Tensioactifs anioniques	mg/l	10

I.3. le nickel métallique :

I.3.1. Généralité sur le nickel métallique :

Le nickel métallique est un matériau magnétique de couleur blanche brillante, presque argentée. Contrairement au fer ou au cobalt, il n'est pas trouvé à l'état naturel. Il possède une dureté relativement élevée, est malléable et a un point de fusion de 1453°C, ainsi qu'un point d'ébullition de 2800°C.

Le nickel est un métal peu réactif. À température ambiante, il ne réagit ni avec l'eau ni avec les bases. Il est également insensible à la plupart des acides et ne s'oxyde pas en présence de dioxygène dans l'air. Cela est dû à la formation d'une mince couche d'oxyde qui le protège.

En plus de sa résistance à la corrosion, le nickel présente une bonne résistance générale. Sa réactivité ne se manifeste qu'à des températures élevées, où il peut réagir avec le dioxygène pour former de l'oxyde de nickel. Il peut également réagir avec l'eau à haute température, produisant de l'oxyde de nickel et du dihydrogène.

Le nickel est rarement utilisé sous sa forme pure, mais il est largement utilisé dans les alliages, en particulier dans la production d'aciers inoxydables[10].

I.3.2. La source de nickel :

Le nickel constitue environ 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre. La principale source naturelle de nickel est l'érosion éolienne des sols, qui représente 77 % des émissions naturelles. En ce qui concerne les sources d'émissions d'origine humaine, deux secteurs sont prédominants : la transformation de l'énergie, notamment le raffinage du pétrole et la production d'électricité, ainsi que l'industrie manufacturière, qui englobe la métallurgie, l'agroalimentaire, les minéraux non métalliques, les matériaux de construction et la chimie[11].

I.3.3. Les propriétés physico-chimiques du nickel :

Tableau I. 3: Les propriétés physico-chimique du nickel[12]

Symbole chimique	Ni
Aspect	Métal blanc brillant, relativement dur, malléable et ductile
Masse atomique	58.71 g/mole

Numéro atomique	28
Température de fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732°C
Masse volumique (20°C)	7,52 g/cm ³
Densité	8.9
Solubilité	Soluble dans l'acide nitrique dilué et ne réagit pas avec les bases
Minerais d'origine	Météorites
Rayon atomique	1,51 Angstrom

I.3.4. Utilisations du nickel :

Le nickel, métal blanc argenté situé dans la quatrième rangée du tableau périodique, trouve diverses applications :

1. Utilisations industrielles : Il est employé dans la peinture et la galvanoplastie pour protéger contre la corrosion, rendant l'acier inoxydable et d'autres alliages plus résistants aux environnements extrêmes.
2. Applications médicales : Il est utilisé dans les implants, les stimulateurs cardiaques, les prothèses et les instruments chirurgicaux pour sa résistance à la corrosion par les fluides corporels.
3. Industrie automobile : Il est utilisé dans la fabrication de pièces telles que les réservoirs de carburant et les systèmes de freinage, ainsi que dans les batteries des véhicules électriques.
4. Applications grand public : Des pièces de monnaie aux bijoux, en passant par les ustensiles de cuisine et les appareils électroniques, le nickel est apprécié pour sa résistance au ternissement et sa conductivité électrique[13].

I.3.4.1. Pollution par le nickel :

Sait que de hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent endommager les plantes et, de hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peut diminuer le taux de croissance des algues. Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel mais, en général, après un certain temps, il développe une résistance au nickel.

Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées. Il peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries[14].

I.3.4.2. Méthode d'élimination du nickel :

Les principales techniques d'élimination des métaux lourds comprennent[15] :

➤ Techniques physiques :

- décantation
- flottation
- filtration
- adsorption
- évaporation
- osmose inverse

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

I.1. Introduction :

Depuis le début de ce siècle, les scientifiques manifestent un grand intérêt pour le phénomène d'adsorption, qui est à l'origine de nombreux processus importants. Son importance technologique et ses applications pratiques dans l'industrie et la protection de l'environnement sont bien connues, notamment comme moyen d'éliminer les métaux lourds de l'environnement. Ces dernières années, de gros efforts ont été déployés pour mieux comprendre l'adsorption. Et pour une représentation théorique plus précise, grâce au développement de modèles mathématiques et à l'amélioration de la précision numérique facilitée par les progrès de l'informatique, qui ont permis de comprendre et d'analyser avec plus de précision le comportement de l'adsorption. Dans ce chapitre, divers concepts théoriques sur l'adsorption seront présentés, notamment le mécanisme et les types d'adsorption, en plus de certains modèles décrivant les équilibres d'adsorption en phase liquide, la cinétique et la thermodynamique[16].

I.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un processus physique et chimique de transfert de masse, dans lequel un ou plusieurs composants d'un liquide adhèrent à la surface d'un solide, conduisant à leur accumulation temporaire sur cette surface de manière quelque peu réversible. Ce processus se déroule sous l'influence de l'interaction physique ou chimique. Selon l'adsorbant, qu'il soit liquide ou gazeux, on distingue deux cas d'adsorption :

- L'adsorption liquide solide
- L'adsorption gaz solide[17].

La surface qui attire les composants de l'autre phase est appelée (adsorbant), et les molécules qui s'attachent à cette surface sont appelées (adsorbats)[17].

I.3. Types d'adsorption :**I.3.1. Adsorption physique :**

On l'appelle également adsorption naturelle, dans laquelle la surface de l'adsorbant est attachée aux matériaux adsorbés par des forces d'attraction naturelles appelées Vander Waals, ce qui entraîne la formation de plusieurs couches, en raison de l'inertie de la

saturation électronique de ses atomes en raison des liaisons formées par les atomes avec les molécules qui sont adsorbées[18].

I.3.2. Adsorption chimique :

Ce type se produit sur des surfaces actives qui ne sont pas saturées électroniquement. Les liaisons chimiques se forment avec des atomes, des molécules ou des ions adsorbés à la surface. Cette adsorption se traduit par la formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption est considéré comme sélectif car il se produit dans certaines conditions et ne se produit pas sur d'autres surfaces dans les mêmes conditions [18].

Tableau II. 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[19].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Relativement basse par rapport la température d'ébullition de l'adsorbant	Supérieur à la température d'ébullition de l'adsorbant
Équilibre d'adsorption Rapid	État d'équilibre d'adsorption lente
Adsorption physique réversible	Adsorption chimique irréversible
La chaleur d'adsorption est plus faible (< 40KJ/mol)	La chaleur d'adsorption est élevée (40-400 KJ/mol)
Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche
Non sélectif et moins spécifique	sélectif

I.4. Description du phénomène d'adsorption :

✓ Le processus d'adsorption se déroule principalement en 4 étapes, à savoir :

1) Diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la zone proche de la surface de l'adsorbant.

- 2) La diffusion et répartition des solutés à la surface du matériau l'adsorbant.
- 3) Transfert des solutés à travers les pores vers les sites actifs.
- 4) Contact des solutés avec des sites actifs, et un fois adsorbés, ils sont considérés comme immobiles[20].

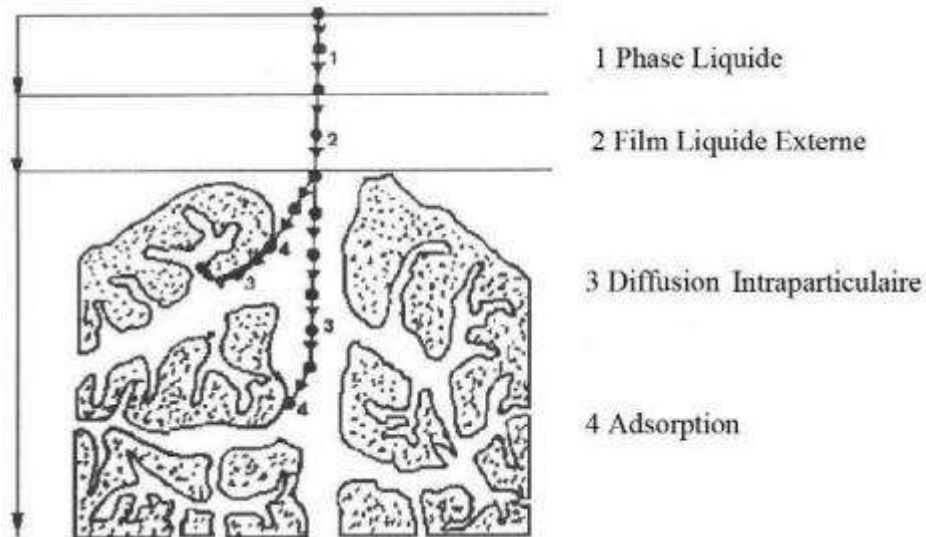


Figure II. 1: Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant.[21]

I.5. Isothermes d'adsorption :

Le processus d'adsorption est décrit à l'aide d'isothermes d'adsorption .C'est une courbe qui décrit la relation entre la quantité de soluté adsorbée x/m ou Q_e et la concentration de soluté dans la solution .Ces valeurs sont obtenues à partir des résultats d'expériences pratique menées à température constante, où des quantités connues de l'adsorbant sont placées dans les volumes d'eau à étudier, et après un certain temps, la concentration restante dans la solution est mesurée[5].

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad \text{(II.1)}$$

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/l)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ;

$$X = (C_0 - C_e) v \quad (\text{II.2})$$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

I.6. Classification des isothermes d'adsorption :

Les systèmes d'adsorption se comportent de différentes manières, et se répartissent en 4 grande catégories : L(Langmuir), S (Sigmoïde), H (Haute affinité), et C (partitions Constante)

Classe L : Des isothermes d'adsorption se caractérise par une concavité tournée vers le bas aux faibles concentrations de la solution .cette forme traduit une diminution des sites libres disponibles à mesure que l'adsorption progresses .Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. On observe souvent cette classe d'isothermes lorsque les molécules sont adsorbées à plat, ce qui réduit leur attraction latérale .De plus, cette concavité peut également apparaitre lorsque les molécules sont adsorbées verticalement, surtout lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules individuelles est suffisamment forte pour rendre les interactions latérales négligeables.

- **Classe S :** Les isothermes d'adsorption se caractérisent par une concavité tournée vers le haut à faible concentration. Dans cette classe ,les molécule adsorbées favorisent l'adsorption ultérieur d'autres molécules, ce qu'on appelle l'adsorption coopérative .ce phénomène est dû aux forces de VANDER WAALS qui attirent les molécules les unes vers les autre ,formant ainsi des îlots ou elles se regroupent et se tassent .Ce comportement est favorisé lorsque les molécules de soluté sont adsorbée verticalement ,notamment celles possédant un seul groupe fonctionnel .De plus ,il se produit lorsque les molécules sont en forte compétition d'adsorption avec le solvant .

En résumé, dans la classe S, l'adsorption coopérative est favorisée par l'orientation des molécules adsorbée et par une compétition d'adsorption intense avec le solvant.

Classe H : Des isothermes d'adsorption se caractérisent par une partie initiale presque verticale, ou la quantité adsorbée est importante lorsque les concentrations des solutions sont presque nulles. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. On observe également des isothermes de

classe H lors de L'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules du soluté.

Classe C : Les isothermes d'adsorption se distingue par un comportement unique ou la quantité d'adsorbat adsorbée reste constante malgré l'augmentation de la concentration de la solution .Cela se manifeste par un plateau dans le graphiques d'adsorption .Ce plateau suggère que les molécules de soluté interagissent avec le substrat d'une manière particulière, elles modifient sa structure ou sa texture, créant ainsi de nouveaux sites d'adsorption. Ces nouveaux sites sont alors disponibles pour l'adsorption des molécules de soluté, même lorsque la concentration de la solution augment.

En résumé, dans la classe C, les molécules de soluté sont capables de remodeler le substrat, ouvrant ainsi de nouveaux sites d'adsorption qui permettent une adsorption continue malgré l'augmentation de la concentration de la solution[22].

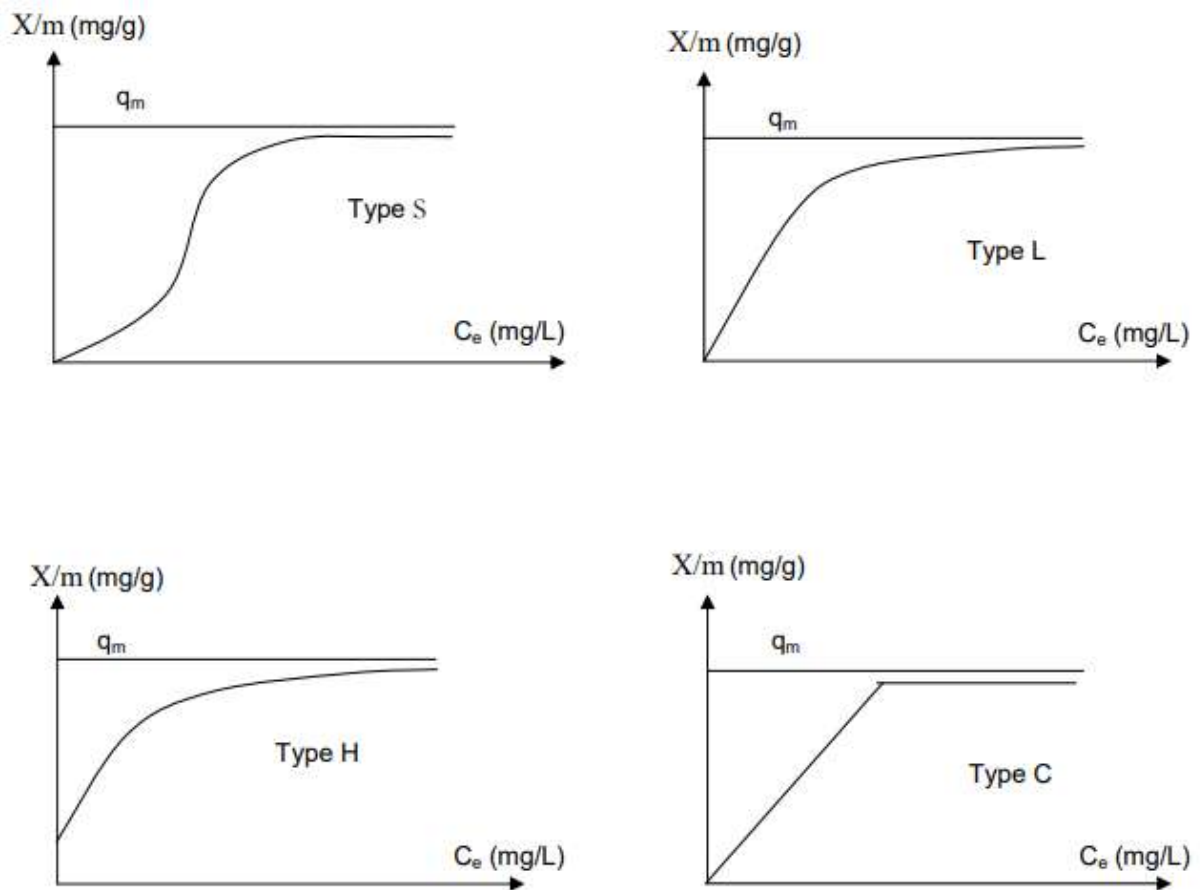


Figure II. 2: Les isothermes d'adsorption en phase liquide.[5]

I.7. Modèle d'isothermes d'adsorption :

De nombreux chercheurs ont composé des modèles théoriques ou expérimentaux r pour décrire la relation entre la masse d'un adsorbant à l'équilibre et la concentration à laquelle il se produit .Nous présentera les formules les plus couramment utilisées pour expliquer ce phénomène. [5]

I.7.1.Modèle de Langmuir :

Ce modèle a été proposé 1918, sur la base des hypothèses suivants :

- La surface est énergétiquement homogène.
- Chaque site actif possède une unité.
- L'efficacité du site sélectionné n'est pas affectée par les sites voisins.
- Les composés adsorbés n'interagissent pas entre eux.
- L'adsorption se produit en une seule couche à la surface de l'adsorbant[23].

L'équation de Langmuir est donnée par la relation[24] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (\text{II.3})$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ($be^{-G/RT}$) (L/mg)

R : constante des gaz parfait

T : la température d'adsorption.

La relation ci-dessus tracée linéairement sous deux formes :

I.7.1.1. Selon le modèle de Stemm et Morgan [5]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{II.4})$$

I.7.1.2. Selon le modèle Weber :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (\text{II.5})$$

Si l'équation de Langmuir correspond aux données expérimentales, nous pouvons l'obtenir en substituant ces données dans les coordonnées $\left\{\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)\right\}$ (modèle 1), ou les coordonnées $\left\{\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)\right\}$ (modèle 2). Pour tracer la courbe et déterminer la valeur de q_m et b .

La favorabilité de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel R de Hall, qui est donné par la relation suivante

$$R = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{II.6})$$

C_0 : la concentration initiale (mg/L).

b : constante de Langmuir (L/mg).

Lorsque la valeur de la constante R est comprise entre (0 et 1), l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque ($R=1$), défavorable pour ($R>1$) et irréversible si ($R=0$) à [5].

I.7.2. Modèle de Freundlich :

Il s'agit d'une équation expérimentale qui décrit l'adsorption multicouche sur une surface hétérogène avec plusieurs sites de liaison [1]. Son équation est donnée par la relation suivante [25] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{II.7})$$

K : constantes de Freundlich

n : il exprime l'intensité de l'adsorption

l'expression linéaire du modèle de Freundlich est donnée comme suite [25]:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{II.8})$$

I.8. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est un concept qui décrit la vitesse de retrait des molécules adsorbées de la solution et leur fixation à l'adsorbant après avoir surmonté toutes les forces. Cela dépend de facteurs tels que la concentration en adsorbant, l'emplacement des surfaces, la température et la présence de cofacteurs. Il existe plusieurs modèles cinétiques qui décrivent le mécanisme de contrôle de ce processus et testent les données expérimentales.[26].

I.8.1. Modèle de cinétique du pseudo premier ordre :

Le modèle établi par le scientifique Lagergren[1] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.9})$$

L'intégration de cette expression nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.10})$$

K_1 : constante de vitesse cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1})

t : temps d'adsorption (min)

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

I.8.2. Modèle de cinétique du pseudo seconde ordre :

La vitesse dans ce modèle est liée à la quantité adsorbée sur la surface adsorbant et à la quantité adsorbée à l'équilibre. L'expression de la vitesse est donnée par la relation suivante[1] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.11})$$

L'intégration de cette expression nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_f q_e^2} \quad (\text{II.12})$$

K_2 : constante de vitesse cinétique du pseudo seconde ordre ($g \cdot \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_t : capacité d'adsorption à un instant donnée (mg/g)

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g)

I.9. Etude thermodynamique :

L'étude thermodynamique signifie comprendre comment l'énergie et la chaleur changent dans le système au cours du processus d'adsorption .cette étude comprend l'analyse de variables telles que l'énergie libre (G), la modification de l'enthalpie (H),et la modification de l'entropie (S).Ces variables sont utilisées pour estimer l'ampleur dans laquelle le processus d'adsorption se produira et la direction que prendra le processus dans les diverses condition thermique [27].

La relation de constante d'équilibre K_c est donnée comme suit [27]:

$$K_c = C_a / C_e \quad (\text{II.13})$$

C_a : La quantité adsorbée sur la surface de l'absorbant par litre de solution (mg/L)

C_e : La concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

- Les paramètres dynamiques sont calculés à l'aide des relations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln kc \quad (\text{II.14})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.15})$$

$$\ln Kc = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (\text{II.16})$$

Le phénomène d'adsorption s'accompagne généralement d'un échange de chaleur ,et le processus peut être endothermique($\Delta H > 0$) ,ou exothermique ($\Delta H < 0$), selon la nature de l'adsorption et les conditions environnantes[28]

Chapitre III : Matériel et méthodes

III.1. Introduction :

Ce chapitre présente la préparation d'un nano-adsorbant à partir d'une biomasse (Rebuts de Deglet-Nour) de combiner avec l'oxyde de fer et de l'appliquer à l'adsorption des métaux lourds et En particulier, dans cette étude, on choisit le nickel (Ni) comme polluant. Ce chapitre présente aussi l'étude cinétique et thermodynamique.

- ❖ Les principaux objectifs de ce travail :
- Préparation d'un non-adsorbant à différentes températures (AD_{700°C}, AD_{500°C}, AD sans brûler)

III.2. Matériel :

III.2.1- matériel et produits chimiques utilisés :

Tableau III. 1: Matériel utilisés

Matériel
-Balance
-Pipette
-Etuve
-Cristalliseur
-Verre de montre
-Béchers
-Agitateurs magnétiques
-Barreaux magnétiques
-Eprouvette (100ml)
-Fioles 10ml ou 100ml
-Papiers filtre
-Thermomètre
-Broyeur (Robot)
-Balance électrique
-Etuve
-Multi paramètre
-Jar test

Tableau III. 2: Produit chimique utilisé

Produit	Propriétés chimiques et physiques
Acide phosphorique	Formule : H_3PO_4 Masse molaire : 97.99 g/mol T° fusion : 42.35°C T° ébullition : Se décompose au –dessous du point d’ébullition à 213°C Masse volumique : 1.834 gcm ⁻³ à 18°C
Nickel (II)-nitrat-Hexahydrat	Formule : $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Masse molaire : 290.81 g/mol T° fusion : 56°C T° ébullition : 137°C
Iron(III) chloride	Formule : $FeCl_3$ Masse molaire : 162.20g/mol T° fusion : 306°C T° ébullition : 315°C
Iron (II) chloride dihydrate	Formule : $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ Masse molaire : 162.75 g/mol
Sodium Hydroxide	Formule : NaOH Masse molaire : 40 g/mol T° fusion : 318°C T° ébullition : 1390°C Masse volumique : 1.00045 g.l ⁻¹ (gaz)
Eau	Formule : H_2O Masse molaire : 18.0153 g/mol T° fusion : 0°C T° ébullition : 100°C Masse volumique : 0.99705 g.cm ⁻³ (25°C)

III.2.2. Généralité sur le nano-adsorbant :

Ils constituent une classe distincte de très petits matériaux, qu'ils soient préparés en laboratoire ou déjà existants dans la nature, avec des dimensions de grains internes comprises entre 1 et 100 nanomètres. La réduction de la taille et de l'échelle de ces matériaux les amène à présenter des comportements complètement différents de ceux des matériaux traditionnels de grandes tailles, leur conférant des propriétés uniques qui ne sont pas disponibles dans ces

matériaux traditionnels. Alors que les matériaux traditionnels tels que les métaux, les semi-conducteurs, le verre et les polymères sont les principales sources de nanomatériaux [29].

III.2.3. Généralité sur Rebut de Deglet-Nour (Hchef) :

Dans cette étude, le nano-adsorbant (utilisé comme adsorbant) ont été préparé à partir de biomasses issues des déchets agricoles des palmeraies traditionnelles d'Ouargla, Nous avons choisi, ces biomasses à cause de leur disponibilité au période de la récolte annuelle des dattes (Hchef).

Tableau III. 3: Analyse physico-chimiques (Rebut de deglet-Nour).[30]

Paramètres	(Rebut de Deglet-Nour)
pH	5.9
Densité	1.04
Le taux d'humidité ()	18.09
Sels minéraux MF	1.10
La teneur en sucres	23.20
Sucres réducteurs (Fructose et glucose) MF	18.15
Saccharose	5.05
L'acidité titrable	0.52



Figure III. 1: Rebut de Deglet-Nour

III.3. Méthode :

Ce travail présenté a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique de génie des procédés de l'UKMO, Faculté des Sciences Appliquées, Département de génie des procédés

III.3.1. Préparation du l'adsorbant :

Un adsorbant préparé et fabriqué en laboratoire à partir d'une biomasse issues des déchets agricoles Rebutts de Deglet-Nour (Hchef) d'Ouargla, Cette dernière a été lavé, séchées, puis broyées pour faciliter le processus et améliorer la carbonisation.

✓ *L'activation (activation chimique :*

Un adsorbant est activé chimiquement avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) selon les étapes suivantes :

- On mesure 150g de biomasse broyée (Hchef) à l'aide d'une balance, puis on la met dans un récipient en verre.
- On ajoute la solution d'acide phosphorique préparée (15ml d'acide phosphorique concentré (H_3PO_4) + 15ml d'eau distillée (H_2O)), progressivement jusqu'à obtenir une pâte que nous mettons dans une étuve sous température $105^\circ C$ pendant 4h.

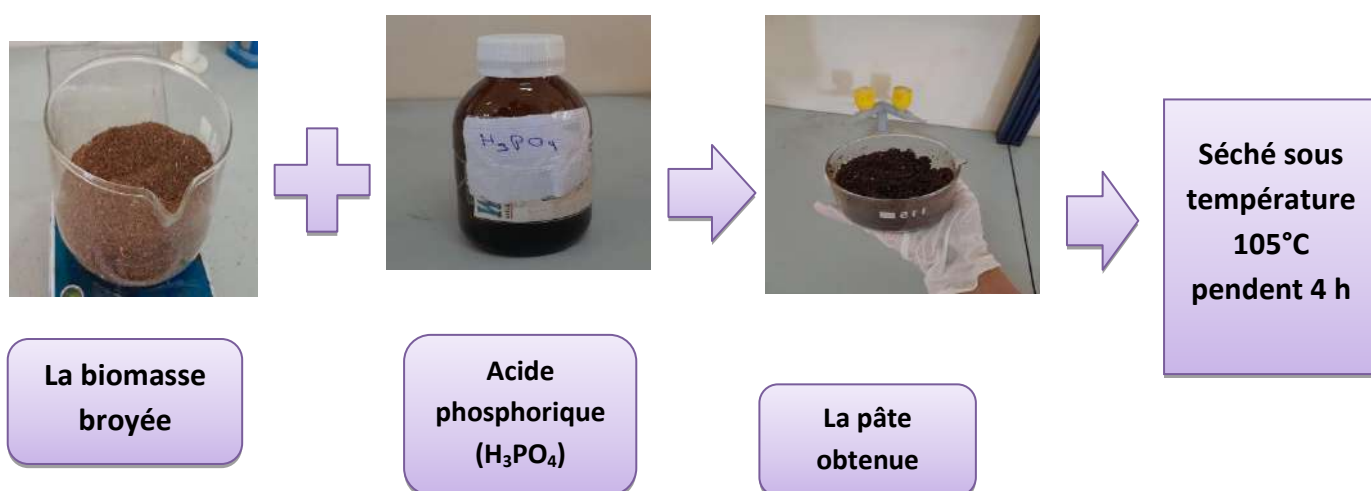


Figure III. 1: Les étapes de l'activation chimique

✓ *Carbonisation :*

On a fait le broyage de la pâte séchée, L'avons divisée en trois échantillon, puis on a la met dans un four à moufle sous la température 400 °C pendant 1 h, On suivie la même procédure pour le deuxième échantillon avec une température 500 °C et la même pour le troisième échantillon avec une température de carbonisation 700 °C.

✓ **Combinaison charbon actif et d'oxyde de fer (CA) :**

- 100ml d'eau distillée est placé dans un bécher de 500ml au bain-marie et agités.
- Lorsque l'eau est chauffée, ajouter 2g de (FeCl₂), et 3.9 de (FeCl₃).
- Après 7 min de l'agitation, on ajoute 2g de charbon actif préparé, et laissez-le pendant une 1h sous la température de (85-90°C).
- Au cours de 15 dernières minutes, on ajoute des gouttes de la solution d'hydroxyde de sodium préparé NaOH (5g). Jusqu'à la formation d'un précipité noir.
- On l'avons laissé reposer un moment pour faciliter le processus de séparation, après l'avoir filtré.
- Après la filtration, nous avons mis le matériau obtenu (le précipité) dans des verres de mentre à étuve à une température de 650°C pendant 4h, une fois les récupérons complètement secs, nous les pesons puis les broyons et les récupérons dans une boîte fermée.

✚ **Remarque :** Les étapes sont effectuées trois fois, pour l'échantillon de l'adsorbant carbonisé à 700°C et pour l'échantillon carbonisé à 500°C et l'autre pour l'échantillon non carbonisé.

III.3.2. Caractérisation du l'adsorbant Préparé :

Tableau III. 4: Caractérisation d'adsorbant physique.

	AD (700°C)	AD (sans bruler)	AD (500°C)
La masse volumique (Kg/cm ³)	17.85	17.24	20

III.3.3. Préparation de solution de nickel :

On prépare une solution de nickel afin de préparer la solution mère. On pèse 0,1 g de nitrate de nickel et on le met dans 100 ml d'eau distillée (solution mère de concentration 200 mg/l).

On prépare une solution de concentration 200 mg/L et d'un volume de 50 ml à partir de la solution précédente (solution mère) et on la dilue plusieurs fois selon la relation suivante :

$$C1 \times V1 = C2 \times V2 \quad \text{(III.1)}$$

C1 : la concentration initiale.

V1 : le volume initial

C2 : la concentration finale.

V2 : le volume final

III.3.4. Détermination de la concentration (courbe d'étalonnage):

On met 50 ml de la solution préalablement préparé dans le bécher (la solution mère de concentration de 20 mg/l) et on la dilue plusieurs fois, et à chaque fois en mesuré la conductivité électrique à l'aide de Multi paramètre HANNA (figure III.2).



Figure III. 2: Multi paramètre HANNA

Après avoir mesuré la conductivité électrique, nous avons obtenu les résultats suivants :

✚ La courbe d'étalonnage :

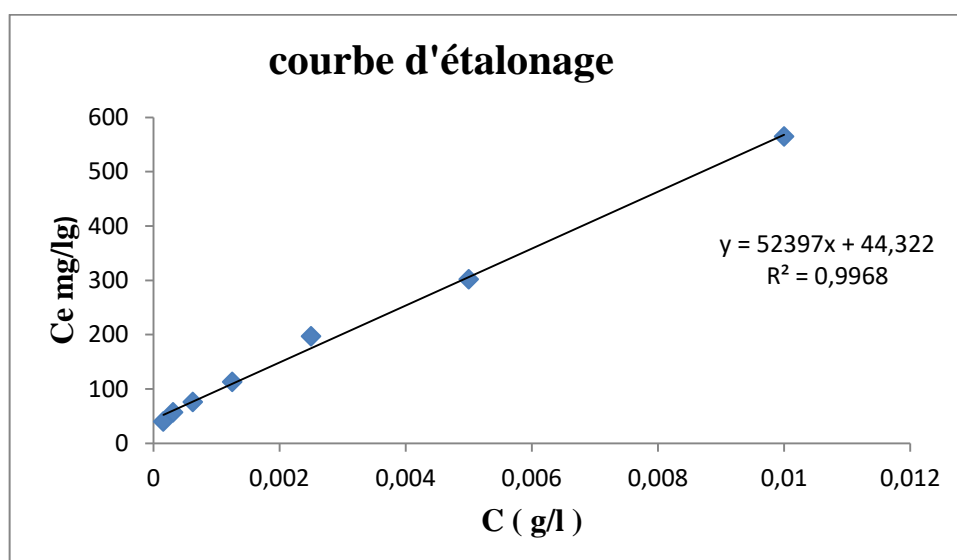


Figure III. 1: La courbe d'étalonnage**III.4. Etude d'adsorption :**

Des expériences d'adsorption ont été réalisées dans un dispositif de (jar test) dans des bécher, chaque bécher contenu de 0.06g d'adsorbant et 100 ml de solution de nickel avec une concentration de 20 mg/l. Les mélanges sont agités pendant une durée allant de 0 à 60 minutes. Le nombre de tours est de 170 tr/min. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

**Figure III. 3:** la pareille de JAR TEST**III.5. Application de l'adsorbant préparé à l'adsorption des métaux lourds :**

Pour déterminer l'étendue de la capacité d'absorption des métaux lourds (le métal choisi dans cette étude est le nickel), nous mesurons la conductivité électrique et calculons le taux d'élimination.

III.5.1. Détermination du taux d'élimination :

Pour calculer le taux d'élimination (E), nous avons utilisé l'expression suivante :

$$E\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

Avec :

C_0 : C'est la concentration initiale de la solution

C_f : C'est la concentration résiduelle de la solution

III.5.2. Détermination de capacité d'adsorption :

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau, noté q_e et exprimée en mg de métal/g d'adsorbant, elle est définie par la formule suivante [31]:

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

Avec :

q_t : C'est la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_0 : Concentration initiale en polluant (mg/L)

C_t : Concentration en polluant à l'instant t (mg/L)

V : Volume de la solution traitée (L)

m : masse d'adsorbant introduite en solution (g)

Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons discuté de la biomasse utilisée dans la préparation de l'adsorbant, des matériaux et produits, ainsi que des équipements utilisés dans les expériences.

***Chapitre IV : Résultats et
discussions***

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux précédents seront discutés et le type d'isothermes, la cinétique de réaction et la thermodynamique adaptée à ce processus seront déterminés.

IV.2. Etude de l'adsorption de nickel :

IV.2.1. Effets du temps de contact :

La figure (IV.1) représentant l'évolution de la quantité adsorbée du nickel par 0.06 g de différents adsorbants préparés en fonction du temps de contact à de concentrations initiales ($20, \text{mg.L}^{-1}$) en ions de nickel. Les expériences sont maintenues à la température ambiante, avec une agitation à 170 tr/min permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution.

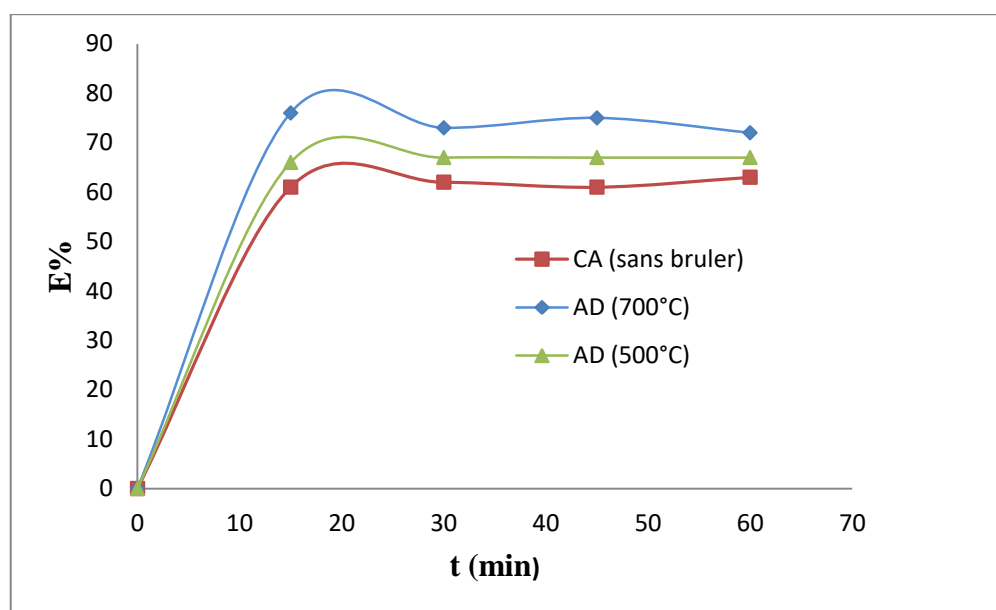


Figure IV. 1: Variation du taux d'élimination en fonction du temps de contact.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente pendant les 15 premières minutes, puis augmente lentement à la 30^{ème} minute, puis reste quasiment constante. On remarque que l'adsorbant carbonisé sous 700 °C présente le plus grand taux d'élimination, atteignant 80. %, tandis que le taux d'élimination de l'adsorbant préparé à 500 °C atteint 70. % et l'adsorbant sans carbonisation atteint 65 %.

IV.3. Isotherme d'adsorption :

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention pour les concentrations initiales ($C_0 = 5$ à 20 mg/L) et la masse d'adsorbant de (0.02 à 0.08 g), et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des ions nickel, deux modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Freundlich. Langmuir.

IV.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir :

Les résultats expérimentaux ont été représentés selon le modèle de Langmuir sur la courbe suivante :

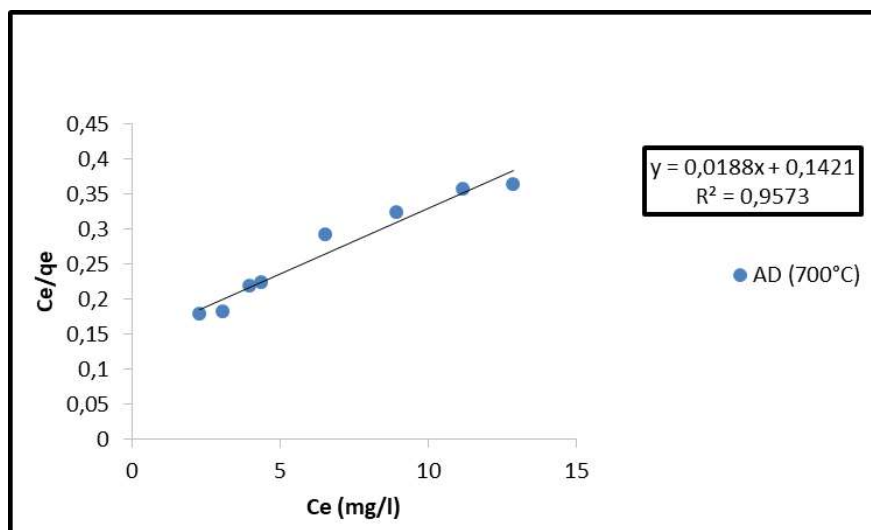


Figure IV. 2: Modélisation de l'isotherme de Langmuir.

Tableau IV. 1: Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir.

L'adsorbant	AD (700°C)
R^2	0.9573
Q_m	53.1914
B	0.1323

IV.3.2. Isotherme de Freundlich :

Les résultats expérimentaux ont été représentés selon le modèle de Freundlich, sur la courbe suivante :

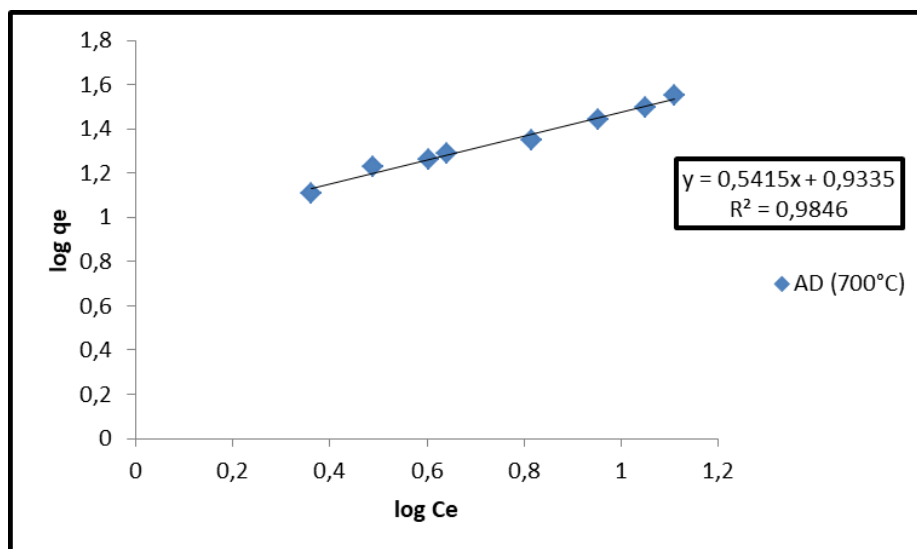


Figure IV. 3: Modélisation de l'isotherme de Freundlich

Tableau IV. 2: Valeur des constantes de l'isotherme de Freundlich.

L'adsorbant	AD (700°C)
R^2	0.9846
N	1.846
Kf	8.580

A partir des représentations graphiques (figure IV.2 et IV.3) et des tableaux (IV.1 et IV.2) ci-dessus qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme de rétention des ions de nickel est représenté par l'isotherme de Freundlich qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport à ce de Langmuir, et donc le mécanisme d'adsorption des ions nickel (II) favorise le modèle de Freundlich. Donc et d'après la théorie de Freundlich, le cas d'une formation de plus d'une monocouche

d'adsorption sur la surface peut être possible et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

IV.4. Etude cinétique :

Les données expérimentales du processus d'adsorption ont été représentées par les deux modèles les plus courants (ordre 1,2) pour AD (700°C), où nous avons obtenu les courbes suivantes :

IV.4.1. Modèle cinétique (pseudo-premier-ordre) :

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des deux modèles discutés précédemment dans le chapitre 2.

La cinétique du nickel a été étudiée pour l'adsorbant carbonisé à 700°C, pour une concentration de 10 mg/l et de 0.06 g masses d'adsorbant.

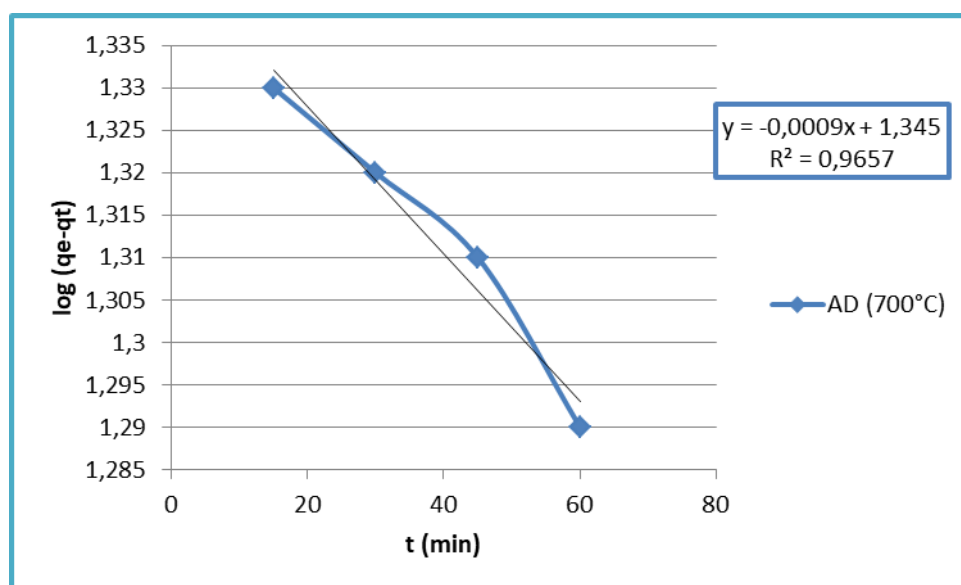


Figure IV. 4: Modèle pseudo-premier-ordre.

Tableau IV. 3: valeur des constantes cinétique du pseudo premier ordre.

L'adsorbant	AD (700°C)
R^2	0.9657
Q_e	3.838

K1	0.0009
----	--------

IV.4.2. Modèle cinétique (pseudo-deuxième-ordre) :

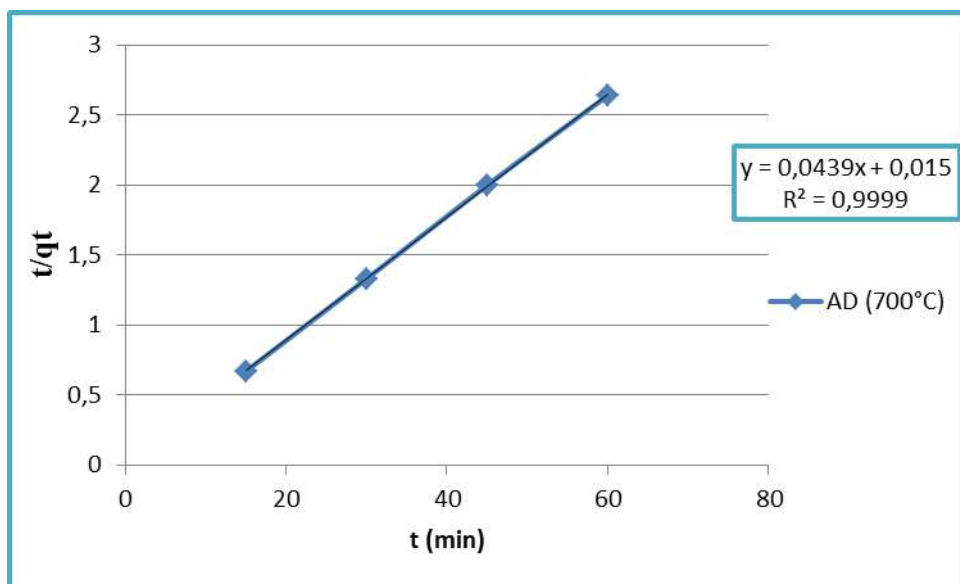


Figure IV. 5: Modèle pseudo-deuxième-ordre.

Tableau IV. 4: Valeur des constantes cinétique du pseudo deuxième ordre

L'adsorbant	AD (700°C)
R ²	0.9999
qe	22.779
K	0.1284

D'après les résultats présentés sur les figures (IV.4 et IV.5), montrent que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo deuxième ordre, et les valeurs des constantes sont montrées dans les tableaux (IV.3 et IV.4).

IV.5. Etude thermodynamique :

IV.5.1. Influence de température sur le taux d'adsorption :

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié en faisant varier la température de 20 à 45°C à l'aide d'un bain marie pour maintenir la température à la valeur désirée. Les essais ont été réalisés en agitant 0.06 g de l'adsorbant carboné (700 °C) dans 100 mL de la solution du Nickel (II) 20 mg.L-1.

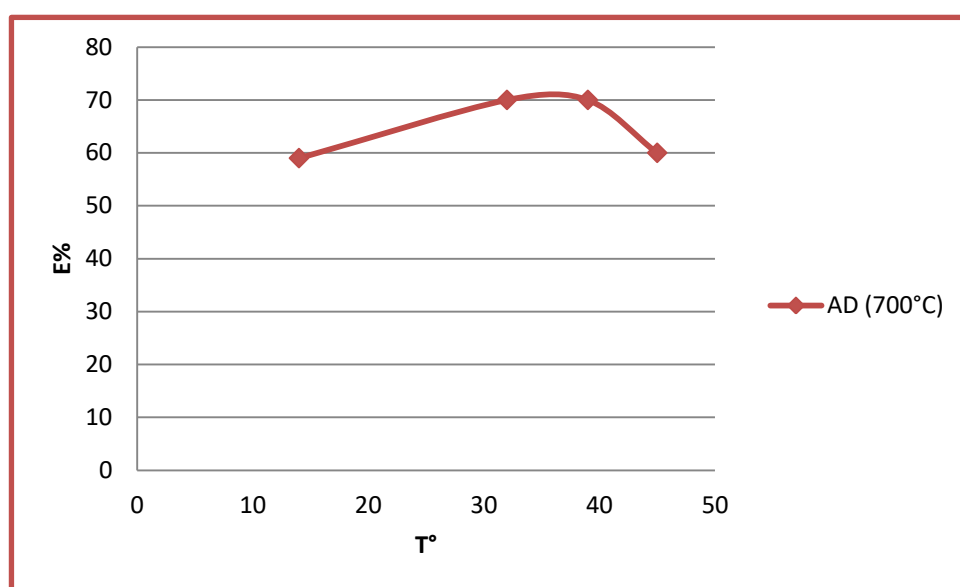


Figure IV. 6: l'effet de température sur le taux d'élimination de nickel ($C_0= 20$ mg/l), ($t= 30$ min), ($V=170$ tr/min)

Les résultats indiquent que la capacité d'adsorption et la température sont directement proportionnelles jusqu'à 45 °C, où le taux d'adsorption atteint 70 %. Nous notons que plus la température faible, le taux d'adsorption est mieux.

IV.5.2. Les paramètre thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption peuvent être estimés à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. Les valeurs de ΔH° et ΔS° peuvent être calculées à partir de l'équation de Van'tHoff comme suit :

$$\ln kc = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV.7})$$

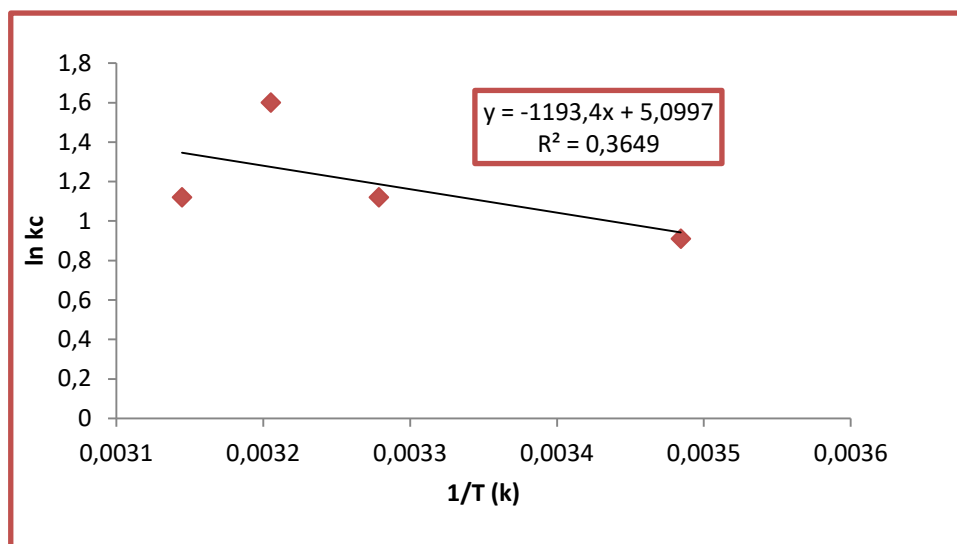


Figure IV. 7: droite de paramètre thermodynamique d'adsorption.

✚ Les valeurs des paramètres thermodynamique calculées sont résumées dans le tableau IV.3 :

Tableau IV. 5: Paramètre thermodynamique d'adsorption des ions du Ni (II)

Température(K)	Paramètre thermodynamique		
	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
287	-2245.33	9917.154	42.378507
305	-3008.13		
312	-3304.78		
318	-3559.05		

D'après le tableau IV.5, nous pouvons noter que les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est négative indiquent que le processus d'adsorption des ions du Ni(II) sur l'adsorbant préparé est spontané et faisable, et la valeur positive de ΔH° confirme la nature endothermique de l'adsorption des ions Ni(II) par l'adsorbant préparé.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

La pollution métallique est devenue un problème crucial pour l'environnement et l'écosystème, afin de remédier à ce fléau plusieurs méthodes sont proposées parmi lesquelles l'adsorption sur des nano-adsorbants à base des produits naturels qui offre des résultats efficaces avec un faible cout.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la cinétique et la thermodynamique du processus d'adsorption des ions nickel par le matériau absorbant préparé à partir des dattes faibles commercialisés (rebut des dattes) après avoir été activé et carbonisé à différentes températures (500°C et 700°C et échantillon non carbonisé). Les résultats ont montré que le matériau carbonisé à une température de 700°C a obtenu un taux d'élimination plus élevé allant jusqu'à 80% avec un temps d'équilibre de 30 minutes, Cet échantillon a été pris comme référence pour l'étude d'équilibre, cinétique et thermodynamique.

Les résultats obtenus des cinétiques et isothermes d'adsorption indiquent que l'équilibre d'adsorption des ions de nickel sont parfaitement décrits par le modèle de Freundlich, ce qui nous confirme l'adsorption en multicouches. La cinétique d'adsorption des ions nickel a été étudiée sur la base des quantités de matériau adsorbé en fonction de l'évolution du temps. Il a été constaté que le processus d'adsorption est conforme au modèle du pseudo-second ordre.

Les résultats de l'étude thermodynamique ont également montré que le taux d'élimination des ions nickel des solutions aqueuses augmente avec l'augmentation de la température. Les valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption ont également été calculées et les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est négative indiquent que le processus d'adsorption des ions du Ni(II) sur l'adsorbant préparé est spontané et faisable.

Les résultats obtenus après notre étude expérimentale confirment que les rebuts de dattes ont un grand potentiel à être transformées en nano-adsorbant de haute qualité. Ce matériau est peu coûteux et très efficace pour le traitement des eaux usées industrielles. Il a des capacités d'adsorption intéressantes qui lui confère une alternative aux supports commerciaux.

Référence bibliographie

Référence bibliographie

- [1] خولة, "دراسة إحصائية حول تآمين المخلفات الزراعية , غيلاني, ن. الهدى, شعوبي, لاتامن KASDI MERBAH UNIVERSITY-OUARGLA.
- [2] S. Boutaleb and N. E. Djamaa, "Analyse quantitative des métaux lourds (cuivre, nickel, plomb et étain) dans les eaux souterraines destinées à la consommation humaine dans quelques régions de la wilaya de Jijel," Université de Jijel, 2018.
- [3] M. B. Nacera, "Séparation de Bi (III) et Pb (II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé," UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN, 2015.
- [4] C. Bliefert and R. Perraud, *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*: De Boeck Supérieur, 2007.
- [5] N. J. M. E. c. p. e. a. Sedira, Option: Environnement et traitement des eaux, université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes," p. 45, 2013.
- [6] J.-B. Sirven, "Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2006.
- [7] C. Degbey, M. Makoutode, B. Fayomi, and C. De Brouwer, "La qualité de l'eau de boisson en milieu professionnel à Godomey en 2009 au Bénin Afrique de l'Ouest The quality of the drink water in professional environment with Godomey 2009 in Benin West Africa."
- [8] S. Barillet, "Toxicocinétique, toxicité chimique et radiologique de l'uranium chez le poisson zèbre (*Danio rerio*)," Université de Metz, 2007.
- [9] A. J. E. N. p. Bouaziz, "Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotusmutilus*," 2009.
- [10] R. J. H. de Van der Waals, "Infarctus du myocarde," vol. 7439, pp. 89-6.
- [11] P. Degobert, *Automobile et pollution*: Editions OPHRYS, 1995.
- [12] M. Madden, S. J. P. i. Fox, and A. l. project, "Riding the waves of "Web 2.0.", " vol. 5, pp. 1-7, 2006.
- [13] C.-É. Guillaume, *Les applications des aciers au nickel: avec un appendice sur la théorie des aciers au nickel*: Gauthier-Villars, 1904.
- [14] B. BELGUENDOUIZ and K. KOUCHIH, "Contribution à l'étude de l'impact du chrome sur l'environnement," Université Ibn Khaldoun-Tiaret-, 2019.
- [15] B. Sancey, N. Morin-Crini, L.-F. Lucas, F. Degiorgi, J.-F. Minary, P.-M. Badot, and G. J. R. d. s. d. l. e. Crini, "La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels," vol. 23, pp. 275-287, 2010.
- [16] S. Bousba and A. H. Meniai, "Préparation et caractérisation des adsorbants à base de boue résiduaire pour l'élimination des polluants

- organiques de l'eau," Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés ..., 2015.
- [17] N. Chaouch, "Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées," UB1, 2014.
- [18] عباس, "إستعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة ثمرة دقلة نور) كمرشوشو في معالجة المياه المستعملة الحضرية. دراسة مقارنة," جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
- [19] P. W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*: Oxford university press, 2023.
- [20] N. J. U. I. Z. F. d. S. d. A. Barka, Maroc, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté," 2008.
- [21] O. KHELIFI, "Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration," 2018.
- [22] N. Bouziane and A. Zertal, "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre," 2007.
- [23] T. Albanis, D. Hela, T. Sakellarides, and T. J. G. N. I. J. Danis, "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques," vol. 2, pp. 237-244, 2000.
- [24] C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, and D. J. J. o. t. C. S. Smith, "786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids," pp. 3973-3993, 1960.
- [25] A. Puziy, O. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suárez-García, and J. J. C. Tascón, "Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties," vol. 40, pp. 1493-1505, 2002.
- [26] A. Augustine, B. Orike, and A. J. E. Edidiong, "Adsorption kinetics and modeling of Cu (II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava (*manihot sculenta* cranz) wastes," vol. 6, pp. 2221-2234, 2007.
- [27] D. Chebli, A. Bouguettoucha, T. Mekhalef, S. Nacef, A. J. D. Amrane, and W. Treatment, "Valorization of an agricultural waste, *Stipa tenassicima* fibers, by biosorption of an anionic azo dye, Congo red," vol. 54, pp. 245-254, 2015.
- [28] I. BELBACHIR, "Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds," 23-10-2018, 2018.
- [29] مسعودي, حلفاوي, فريال, "Nanotechnology and environmental remediation Application of nanoparticles in the environmental field," جامعة قاصدي مرباح ورقلة.
- [30] R. Atriche and S. Bourekoua, "Valorisation des dattes sèche par la fabrication d'un sirop et leur caractérisation physico-chimiques et microbiologiques," Université de Jijel, 2019.

Référence bibliographique

- [31] Y. A. Yobouet, K. N. Aboua, K. Adouby, and K. B. J. A. S. Yao, "Élimination du plomb et du cuivre en solution aqueuse par des charbons à base de bois de *Pterygota macrocarpa*," vol. 14, pp. 38-47, 2018.