

**Pelures de fruits pour dépolluer l'eau :
capacité d'adsorption, régénération**



Étudiants :

Margot CAILLON

Djivaalakshmy DHANASEKARAN

Ameline TURPIN

Paul FAVERY

Emilie GUIGNON

Maxime LAMY

Enseignant-responsable du projet :

Isabelle DELAROCHE

Date de remise du rapport : 15/06/2024

Référence du projet : STPI/P6/2024 - 21

Intitulé du projet : Pelures de fruits pour dépolluer l'eau : capacité d'adsorption, régénération (suite projet 2023)

Type de projet : Expérimental

Objectifs du projet :

- Modéliser l'adsorption de polluants avec l'isotherme de Langmuir ou celle de Freundlich.
- Déterminer comment régénérer les écorces et suivi de l'efficacité après régénération.
- Apprendre à utiliser des articles scientifiques et à rédiger de la même façon.
- Progresser en chimie dans les compétences pratiques en manipulant et en découvrant de nouvelles machines d'analyse.
- Développer l'esprit d'équipe, l'autonomie et l'organisation.

Mots-clefs du projet : Pelures de fruits - Eau - Métaux lourds - Isotherme de Langmuir - Isotherme de Freundlich - Régénération

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE ROUEN
Département Sciences et Techniques Pour l'Ingénieur

avenue de l'Université - 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray - tél : +33 (0)2 32 95 97 00 - fax : +33 (0)2 32 95 98 60

Table des matières

Lexiques/Acronymes.....	4
Remerciements.....	5
Introduction.....	6
A. Contexte du projet :.....	6
B. Objectifs à atteindre :.....	7
Organisation du travail.....	8
Spectroscopie d'absorption atomique de flamme.....	10
Expériences préliminaires.....	11
A. Choix du Nickel :.....	11
B. Gamme de concentrations pour la spectroscopie d'absorption atomique :.....	11
C. Conservation des solutions dans le temps :.....	13
D. Choix des pelures (capacité et taux d'adsorption) :.....	13
Thermodynamique de l'adsorption des ions nickel II par les pelures d'avocat.....	16
Régénération des pelures d'avocat.....	19
Conclusion et perspectives de poursuites du projet.....	22
A. Conclusion générale :.....	22
B. Perspectives pour la poursuite de ce projet :.....	22
Conclusion sur l'apport personnel de cet EC projet.....	23
Annexes.....	27

Lexiques/Acronymes

- **CFI** : Département Chimie Fine et Ingénierie
- **Ni²⁺** : Formule de l'ion nickel II
- **Cu²⁺** : Formule de l'ion cuivre II
- **NiCl₂·6H₂O** : Formule chimique du chlorure de nickel hexahydraté
- **Eau milli-Q** : Eau ultra pure
- **B** : Pelures de fruits broyés, en poudre
- **SB** : Pelures de fruits non-broyés, en morceaux
- **HCl** : Formule chimique de l'acide chlorhydrique aussi appelé chlorure d'hydrogène
- **ln()** : Fonction logarithme népérien

Remerciements

Avant de commencer ce rapport, nous tenons à remercier les personnes qui nous ont accompagnés tout le long du projet.

En commençant par remercier Mme Delaroche qui nous a encadré tout le long du projet et qui nous a permis de découvrir le travail en laboratoire et les différents espaces au sein du bâtiment de Darwin.

Nous voudrions ensuite remercier les membres du personnel du bâtiment Darwin qui nous ont accueilli et qui nous ont permis d'avoir accès à nos travaux, hors planning.

Et nous tenons à remercier particulièrement Aude, Maxine, Camille, Samuel, et Cassandre les membres du second groupe pour leur aide sur certaines analyses.

Introduction

A. Contexte du projet :

L'eau est une ressource vitale pour la vie sur Terre, mais elle est de plus en plus menacée par la pollution, notamment par la présence de métaux lourds. Les métaux lourds, tels que le plomb, le nickel ou le cuivre, sont des polluants persistants qui peuvent avoir des effets dévastateurs sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine lorsqu'ils s'accumulent dans l'eau.

L'accumulation de métaux lourds dans l'eau résulte de diverses activités humaines, telles que l'industrie minière ou l'agriculture intensive, ainsi que les déchets industriels. Ces métaux sont souvent présents dans les sols et les sédiments et peuvent être entraînés dans les cours d'eau par les précipitations et l'érosion.

Une fois dans l'eau, ces métaux peuvent persister pendant de longues périodes, contaminant les écosystèmes aquatiques et s'accumulent dans les organismes vivants, ce qui entraîne des effets néfastes sur la biodiversité et la santé humaine.

Les conséquences de la pollution des eaux par les métaux sur la vie humaine sont multiples. Tout d'abord, l'ingestion ou l'inhalation de ces métaux peut entraîner des problèmes de santé graves, notamment des troubles neurologiques, des maladies rénales, des troubles du développement et même des cancers, ce qui cause dans certaines régions du monde les plus pollués, une pénurie d'eau potable pour la population. De plus, l'eau polluée peut contaminer les cultures irriguées, entraînant une accumulation des métaux dans les produits agricoles ou les aliments et aggravant ainsi les risques pour la santé.

En ce qui concerne la biodiversité, les métaux lourds présents dans l'eau peuvent avoir des effets dévastateurs sur les écosystèmes marins. Ils perturbent le développement des plantes aquatiques, des poissons et d'autres organismes, entraînant une diminution de la diversité des espèces, des mutations génétiques et même des extinctions locales. De plus, ces métaux peuvent altérer la qualité de l'eau, menaçant ainsi la survie de nombreuses espèces.

Face à cette problématique, il est important, pour l'avenir, de développer des solutions innovantes, durables et accessibles pour dépolluer les ressources en eau. Dans ce contexte, ce projet se concentre sur l'étude de l'adsorption des métaux dans l'eau et sur le potentiel de dépollution en utilisant des matériaux naturels respectueux de l'environnement, peu coûteux et accessibles à tous, tels que les pelures de fruits.

B. Objectifs à atteindre :

En tant que futur ingénieur, possiblement dans le département CFI, ce projet vise à explorer le potentiel des pelures de fruits comme adsorbants de métaux lourds dans l'eau et donc, à évaluer leur efficacité dans le processus de dépollution.

Une approche thermodynamique a été effectuée par une modélisation de l'adsorption des polluants avec l'isotherme de Langmuir et celui de Freundlich. L'étude de la régénération des écorces et le suivi de l'efficacité après régénération a été réalisée simultanément.

En combinant des approches scientifiques, technologiques et environnementales, ce projet vise à fournir des solutions innovantes et durables pour lutter contre la pollution des ressources en eau, et évidemment à faire un premier pas dans la manipulation et les projets de laboratoire, en découvrant de nouvelles machines d'analyse, tout en développant l'esprit d'équipe et le travail de groupe.

Dans un premier temps, seront présentées les expériences préliminaires. Ensuite, les études ont été divisées en deux parties, une sur la thermodynamique de l'adsorption des écorces et la seconde sur la régénération de ces dernières, avant de conclure sur les apports scientifiques et personnels de ce projet.

Organisation du travail

Afin de pouvoir étudier la thermodynamique de l'adsorption et la régénération des pelures, deux sous-groupes de 3 étudiants furent constitués. Pour assurer la coordination des différentes étapes du projet, ainsi que la communication sur les avancées avec Madame DELAROCHE, un chef de projet fut désigné. Un responsable qualité fut également nommé, ce dernier ayant à charge la planification et le suivi de la progression du projet. Ainsi, l'équipe de travail était répartie selon l'organigramme suivant :

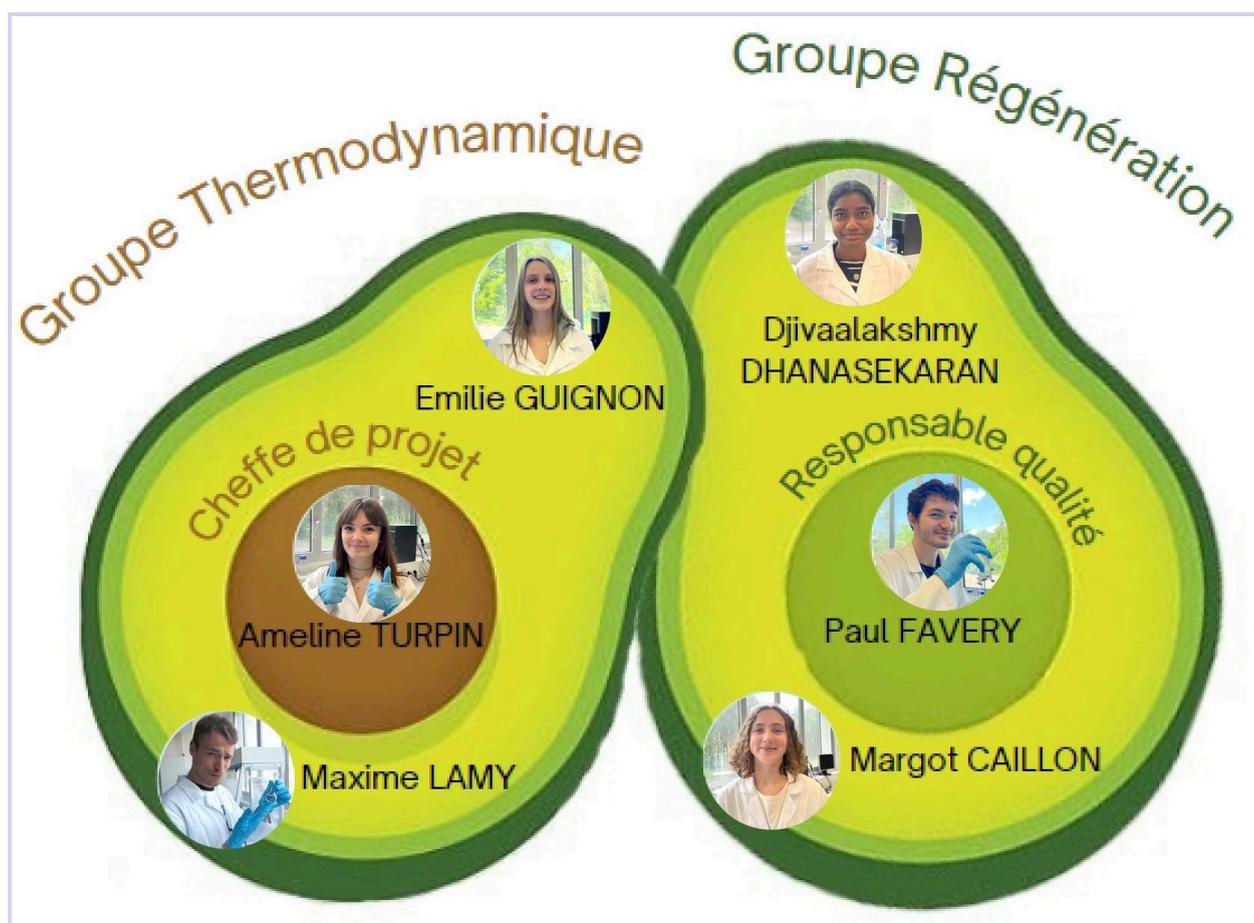


Figure 1 : Organigramme de la répartition des rôles au sein de l'équipe

La séance hebdomadaire dédiée au projet permettait le rassemblement du groupe afin de réaliser les expériences nécessaires, prévoir les prochaines et exploiter les résultats obtenus. Néanmoins, les manipulations étaient majoritairement réalisées sur d'autres créneaux dans la semaine par groupe de 2 ou 3 personnes. Ces derniers n'appartenaient pas forcément au même sous-groupe selon les disponibilités de chacun.

En ce qui concerne l'organisation et la répartition des tâches, différents outils informatiques étaient à disposition. D'une part, le diagramme de Gantt offrait une

vue d'ensemble sur l'avancée du travail dans le temps à l'aide d'un code couleur spécifique. Permettant de prévoir sur le long terme les tâches à accomplir, afin de ne pas être submergé par le travail. Il était donc régulièrement mis à jour par le responsable qualité. Étaient également indiquées les personnes responsables de chaque tâche afin de simplifier le transfert d'informations.

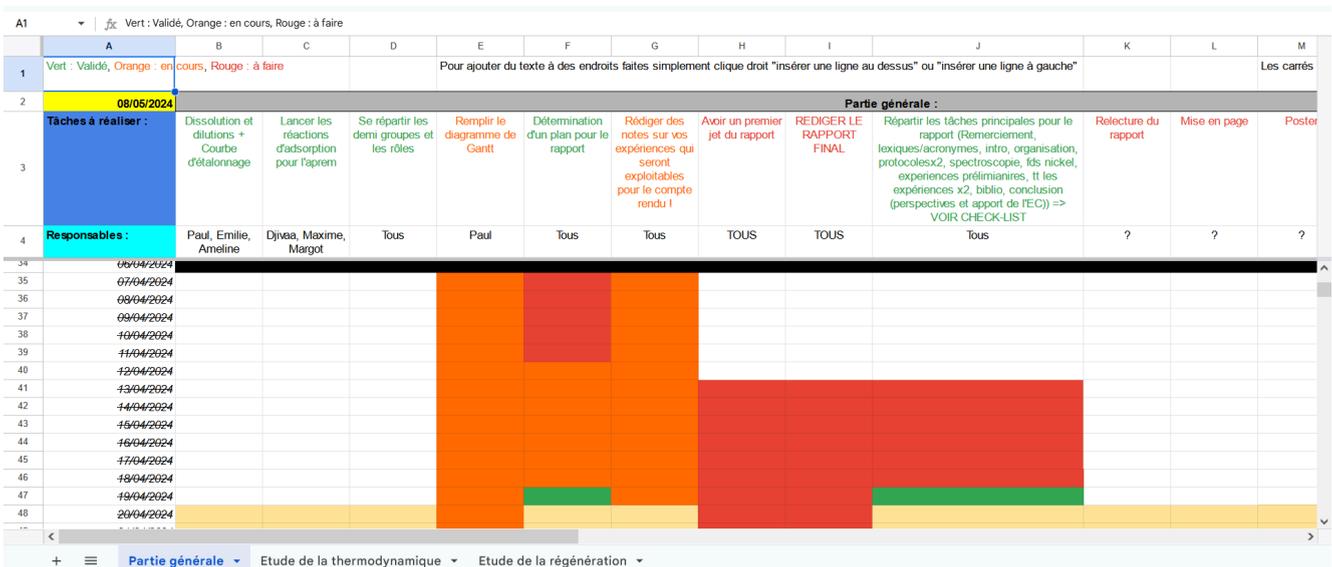


Figure 2 : Tableur Excel du diagramme de Gantt

D'autre part, l'application Trello fut également utilisée, afin de regrouper toutes les ressources documentaires, les protocoles expérimentaux, les résultats sous la forme de tableurs, et les comptes rendus d'expériences. Cette plateforme a également permis une communication grandement simplifiée entre les différents membres de ce projet.

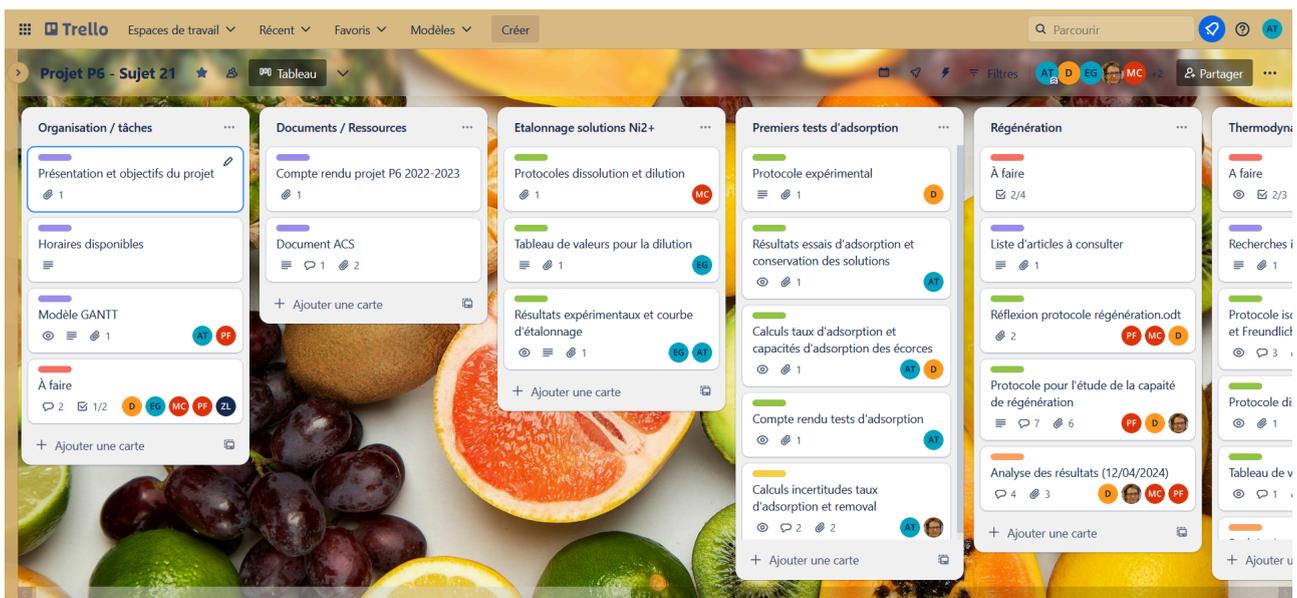


Figure 3 : Organisation du projet sous forme de cartes sur Trello

Spectroscopie d'absorption atomique de flamme

L'appareil utilisé pour les mesures de concentration est un spectromètre d'absorption atomique de flamme, plus précisément le modèle ICE 3000 SERIES fourni par l'entreprise THERMO. Le principe consiste à mesurer la quantité d'énergie lumineuse absorbée par l'échantillon, qui est préalablement nébulisé pour former un aérosol, déshydraté et atomisé dans une flamme. L'absorption atomique est le phénomène au cours duquel l'atome, à l'état fondamental, absorbe les ondes électromagnétiques à certaines longueurs d'onde, ce qui lui permet de passer à un niveau d'énergie accessible correspondant à un état excité. Le spectromètre est constitué d'une lampe à cathode creuse, qui émet les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément à doser, d'une flamme, d'un monochromateur et d'un détecteur.

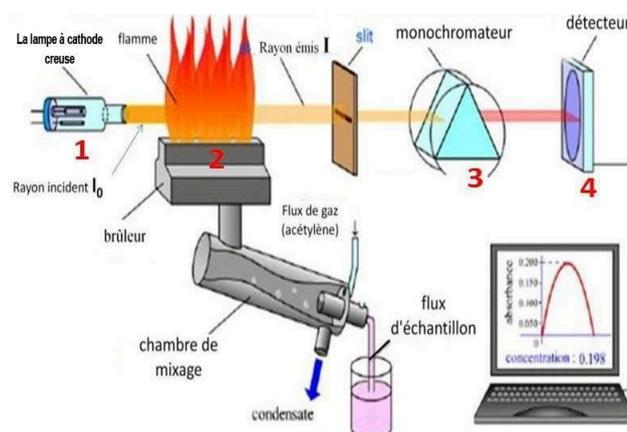


Figure 4 : Schéma général d'un spectromètre d'absorption atomique de flamme¹

L'échantillon est injecté dans la flamme afin d'obtenir un gaz d'atomes libres, donc les liaisons entre les différents atomes sont cassées. Ensuite, la source de lumière émet un rayonnement qui va être absorbé par les atomes à une longueur d'onde spécifique. Le monochromateur est un prisme ou un réseau qui permet de sélectionner la bonne longueur d'onde en fonction de l'échantillon. Le détecteur mesure ensuite l'intensité transmise.

Avant chaque manipulation, le spectromètre mesure l'intensité transmise à blanc. Il est alors possible de calculer la transmittance en faisant le rapport entre l'intensité avec l'élément à doser et l'intensité sans, puis l'absorbance, en appliquant la formule $A = -\log(T)$. Grâce à la loi de Beer-Lambert, nous savons que l'absorbance est directement reliée à la concentration de l'élément dans l'échantillon.²

¹ https://www.researchgate.net/figure/dispositif-experimental-dabsorption-atomique_fig15_329990910, consulté le 25/04/2024

² https://fac.umc.edu.dz/vet/Cours_Ligne/cours_21_22/Biochimie_med_A4/Les_spectroscopies.pdf, consulté le 25/03/2024

Expériences préliminaires

Les expériences préliminaires ont permis de déterminer que l'adsorbant approprié pour cette étude est l'ion nickel II Ni^{2+} , d'établir la gamme de concentrations en Ni^{2+} tolérée par le spectromètre d'absorption atomique de flamme, de vérifier la conservation des solutions concentrées et diluées dans le temps ainsi que d'identifier le meilleur adsorbant parmi 3 types de pelures différentes.

A. Choix du Nickel :

Afin d'étudier l'adsorption et la désorption des métaux lourds par les pelures de fruits, il a été décidé de travailler avec le Nickel. En effet, d'après la publication "Fruit Peels as Efficient Renewable Adsorbents for Removal of Dissolved Heavy Metals and Dyes from Water"³, la capacité d'adsorption q_t des pelures d'avocat est maximale en très peu de temps lorsque l'adsorbant utilisé est l'ion nickel II Ni^{2+} .

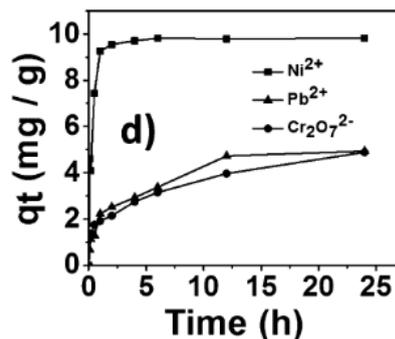


Figure 5 : Evolution de la capacité d'adsorption de l'avocat pour différents ions en fonction du temps ³

B. Gamme de concentrations pour la spectroscopie d'absorption atomique :

Tout d'abord, une solution mère de concentration $C=2,11$ g/L en Ni^{2+} est réalisée par dissolution du sel de Nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau milli-Q, de haute pureté. Les 8 solutions filles suivantes ont été obtenues par dilution de la solution mère avec de l'eau milli-Q :

³ Ramakrishna Mallampati, Li Xuanjun, Avner Adin, and Suresh Valiyaveetil - Fruit Peels as Efficient Renewable Adsorbents for Removal of Dissolved Heavy Metals and Dyes from Water. ACS Sustainable Chem. Eng. 2015, 3, 6, 1117–1124

Noms des solutions filles	Concentration des solutions (mg/L)
1	2,11
2	4,22
3	10,55
4	21,10
5	26,38
6	52,75
7	105,50
8	422,00

Figure 6 : Tableau donnant le nom des solutions filles en fonction de leurs concentrations en Ni^{2+} pour la partie expériences préliminaires

Une courbe représentant l'absorbance mesurée à l'aide du spectromètre d'absorption atomique de flamme en fonction de la concentration en Ni^{2+} a été tracée.

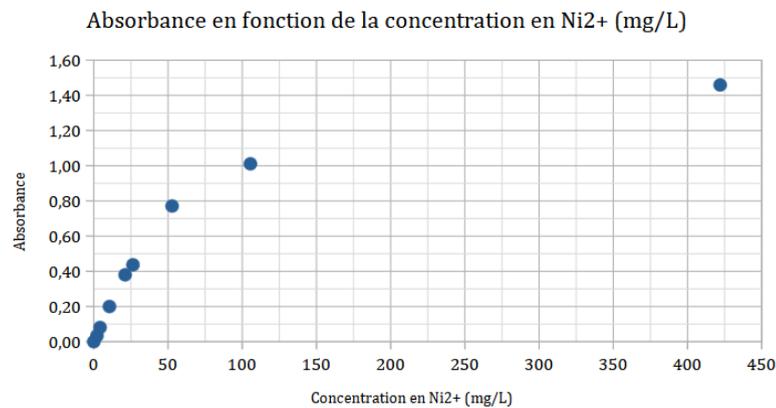


Figure 7 : Graphique représentant l'absorbance des solutions filles en fonction de leur concentration en Ni^{2+}

La courbe obtenue présente une portion linéaire pour les solutions 1 à 4 avec un coefficient de corrélation $R^2=0,99882$ proche de 1.

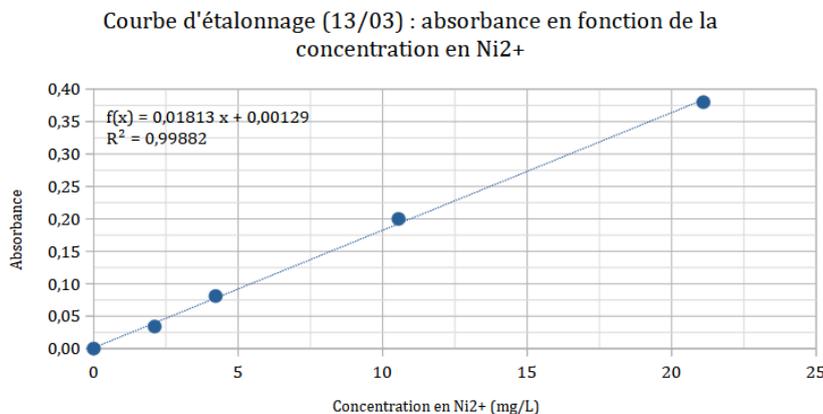


Figure 8 : Courbe d'étalonnage obtenue à partir des 5 solutions filles les moins concentrées en Ni^{2+}

Ainsi, pour exploiter la courbe d'étalonnage dans les prochaines expériences, les solutions passées au spectromètre d'absorption atomique de flamme devront avoir une concentration en Ni^{2+} inférieure ou égale à 21,1 mg/L. Cette première manipulation permet donc d'identifier les cas où une dilution avant l'analyse au spectromètre est obligatoire.

C. Conservation des solutions dans le temps :

Les essais de conservation des solutions ont été faits avec un intervalle de trois jours entre les mesures. L'absorbance a été mesurée une première fois au spectromètre d'absorption atomique pour les solutions 1 à 8, puis elle a été mesurée trois jours après. Les résultats montrent que la variation d'absorbance est comprise entre 0,5% et 2,9%. En moyenne, l'absorbance a varié de 1,1% après les trois jours. Cet écart minime peut s'expliquer par l'incertitude de l'appareil de mesure. Cette expérience permet de conclure qu'il est possible de réaliser des expériences avec les mêmes solutions pendant au moins 3 jours, car les variations de concentration ne sont pas assez élevées pour fausser les résultats.

13/03/2024		15/03/2024		Ecart relatif de l'absorbance entre e 13/03/2024 et le 15/03/2024
Concentration solutions filles (mg/L)	Absorbance	Concentration solutions filles (mg/L)	Absorbance	
0,00	0,000	0,00	0,000	0,000
2,11	0,034	2,11	0,035	2,941
4,22	0,081	4,22	0,082	1,235
10,55	0,200	10,55	0,201	0,500
21,10	0,380	21,10	0,376	1,053
26,38	0,437	26,38	0,434	0,686
52,75	0,771	52,75	0,759	1,556
105,50	1,011	105,50	1,026	1,484
422,00	1,459	422,00	1,450	0,617
				MOYENNE
				1,119

Figure 9 : Variation de l'absorbance des solutions de Nickel sur 3 jours

D. Choix des pelures (capacité et taux d'adsorption) :

Dans un premier temps, diverses pelures de fruits ont été préparées selon leur disponibilité (avocat, banane, orange) et sous 2 formes : broyées par un mixeur (noté B) et cassées en morceaux avec un mortier (noté SB) afin de voir si la forme influence la capacité d'adsorption.

Dans un deuxième temps, les pelures ont été mises en contact avec une solution de concentration initiale 105,5 mg/L en Ni^{2+} pendant 6h30, puis filtrées et diluées pour rentrer dans la gamme d'étalonnage du spectromètre, permettant ainsi d'obtenir la concentration en Ni^{2+} après adsorption grâce à la courbe d'étalonnage. Une fois que l'absorbance a été obtenue pour chaque échantillon d'écorce, la capacité d'adsorption ainsi que le taux d'adsorption du nickel ont été calculés suivant ces formules :

$$\text{Capacité d'adsorption des écorces : } q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{M}$$

$$\text{Taux d'adsorption des polluants : } \text{removal\%} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100$$

avec C_o : concentration initiale en Ni^{2+} de la solution (mg/L)

C_e : concentration de la solution du nickel après avoir mis les pelures (mg/L)

V : volume de la solution (L)

M : masse d'adsorbant introduit (g)

15/03/24						
Écorces	M (g)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	V (mL)	q_e (mg/g)	removal%
Avocat SB1	0,5067	105,5	44,27	50	6,042	58,03
Avocat SB2	0,4978	105,5	43,72	50	6,206	58,56
Avocat 3B	0,5054	105,5	44,27	50	6,057	58,03
Avocat 4B	0,5029	105,5	42,60	50	6,254	59,62
Banane SB	0,5036	105,5	58,78	50	4,638	44,28
Banane B	0,504	105,5	57,11	50	4,801	45,87
Orange SB	0,505	105,5	52,09	50	5,288	50,63
					q _e théorique de l'avocat pour Ni^{2+} : 9,82 mg/g	

Figure 10 : Tableau récapitulatif présentant les capacités et les taux d'adsorption obtenus pour les différentes pelures de fruits

Parmi les différentes pelures de fruits testées, les écorces d'avocat broyées et non broyées possèdent la capacité d'adsorption ainsi que le taux d'adsorption les plus élevés. Cependant, la capacité d'adsorption des pelures d'avocat obtenue expérimentalement est très éloignée de la valeur théorique fournie par la documentation³. Ceci peut être dû à l'état des écorces d'avocat utilisées qui étaient potentiellement abîmées ou aux conditions expérimentales. En effet, dans la documentation, une masse de 0,1 g de pelures d'avocat est placée dans 50 mL d'une solution de concentration 10 mg/L en Ni^{2+} tandis que dans cette étude, une masse de 0,5 g est placée dans 50 mL d'une solution de concentration 105,5 mg/L.

L'échantillon d'écorces d'avocat 4B semble avoir une meilleure efficacité d'adsorption des polluants comparé aux autres échantillons d'avocat. Afin de déterminer si les pelures d'avocat broyées adsorbent plus efficacement les polluants que celles non broyées, des calculs d'incertitudes basés sur la répétition des expériences ont été réalisés. Ainsi, la capacité et le taux d'adsorption des écorces d'avocat broyées sont :

$$q_e = 6,21 \pm 0,09 \text{ mg/L} \text{ et } \text{removal\%} = 58,8 \pm 0,9 \%$$

Pour les écorces d'avocat non broyées, la capacité et le taux d'adsorption sont :

$$q_e = 6,15 \pm 0,09 \text{ mg/L} \text{ et } \text{removal\%} = 58,3 \pm 0,9 \%$$

Les valeurs obtenues présentent une légère variation entre les pelures d'avocat en poudre et en morceaux, avec une meilleure efficacité d'adsorption pour celles broyées mais l'écart reste minime. Ainsi, l'étude thermodynamique de

l'adsorption se basera sur les pelures d'avocats en poudre afin de favoriser au maximum l'adsorption des polluants. Quant à l'étude de la régénération, elle utilisera des écorces d'avocat en morceaux pour faciliter leur récupération après adsorption.

Les recherches préliminaires ont permis de poser les fondations de cette étude. Par conséquent, les travaux ont pu être réalisés, en commençant par ceux sur la thermodynamique.

Thermodynamique de l'adsorption des ions nickel II par les pelures d'avocat

Cette partie est consacrée à l'étude thermodynamique de l'adsorption d'un métal lourd en solution par des pelures de fruits. L'objectif est de modéliser l'adsorption du métal par l'isotherme de Langmuir ou celle de Freundlich. Les isothermes d'adsorption déterminent la relation entre la masse d'adsorbant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, et la concentration d'équilibre de l'adsorbat. Ainsi, ces isothermes donnent un aperçu du processus d'adsorption.

Dans cette étude, le nickel Ni^{2+} est choisi comme adsorbat et les pelures d'avocat broyées comme adsorbants. L'expérience menée ici consiste à effectuer une série de réactions d'adsorption de Ni^{2+} par la poudre d'avocat en utilisant des solutions de concentrations différentes en Ni^{2+} afin de vérifier le modèle de l'isotherme de Langmuir ou de Freundlich. Ainsi, les manipulations sont réalisées à partir de 8 solutions filles obtenues par dilution d'une solution mère de concentration en Ni^{2+} $C=2,1$ g/L, élaborée par dissolution du sel de nickel. Les concentrations des solutions filles sont les suivantes :

Noms des solutions filles	Concentration des solutions (mg/L)
1	0,42
2	1,05
3	2,10
4	4,20
5	10,50
6	21,00
7	42,00
8	105,00
9	210,00
10	420,00

Figure 11 : Tableau donnant le nom des solutions filles en fonction de leur concentration (mg/L) pour la partie thermodynamique de l'adsorption du nickel par les pelures d'avocat

L'expérience nécessite 8 béchers, chacun associé à une des solutions filles préparées. Dans chaque bécher, une masse d'environ 0,5 g de pelures d'avocat broyées est introduite ainsi qu'un volume précis de 50 mL de la solution fille associée au bécher. Tous les béchers sont alors placés pendant 24h sur l'agitateur magnétique multi-positions avec un barreau aimanté à l'intérieur de chaque béchers. Ainsi, les réactions d'adsorption de Ni^{2+} par la poudre d'avocat sont lancées.

Au bout de 24h, temps suffisant pour considérer que le système est à l'équilibre, un volume d'environ 10 mL est prélevé de chaque solution contenue dans les béchers à l'aide d'une seringue munie d'un filtre. Pour les solutions filles 8 à 10,

les volumes prélevés sont respectivement dilués d'un facteur 5, 10 et 20 afin qu'ils ne soient pas trop concentrés en Ni^{2+} pour le spectromètre d'absorption atomique de flamme.

A partir des 6 premières solutions filles, une courbe d'étalonnage est tracée en représentant l'absorbance mesurée avec le spectromètre d'absorption atomique de flamme en fonction de la concentration en Ni^{2+} . En mesurant l'absorbance de chaque volume précédemment prélevé, la courbe d'étalonnage permet de déterminer la concentration en Ni^{2+} de chaque solution fille après adsorption par les pelures d'avocat. Ces concentrations correspondent aux concentrations à l'équilibre C_e en mg/L. La capacité d'adsorption de l'écorce d'avocat à l'équilibre q_e en mg/g peut alors être calculée grâce à la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

avec C_0 : concentration initiale en Ni^{2+} de la solution fille (mg/L)

V : volume de solution fille (L) donc ici 0,05 L

M : masse d'adsorbant introduit (g) donc ici 0,5 g

Les hypothèses du modèle de Langmuir sont que l'adsorption des polluants se fait de manière homogène sur des sites à la surface de l'adsorbant et que l'adsorption est totale lorsque tous les sites sont occupés par une molécule d'adsorbat. L'isotherme de Langmuir suppose une relation de linéarité entre $1/q_e$ et $1/C_e$ selon la relation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \times \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{1}{q_m}$$

avec q_m : capacité maximale d'adsorption monocouche de l'adsorbant en mg/g

K_L : constante de Langmuir en L/mg

Les hypothèses du modèle de Freundlich sont que les sites avec une meilleure affinité pour l'adsorbat sont occupés en premier, puis cette affinité avec l'adsorbat diminue lorsque le nombre de sites occupés augmente. L'isotherme de Freundlich suppose une relation de linéarité entre $\ln(q_e)$ et $\ln(C_e)$ selon la relation :

$$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \times \ln(C_e) + \ln(K_F)$$

avec K_F et n : constantes de Freundlich, K_F étant la capacité d'adsorption de l'adsorbant en $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n$

Diagramme représentant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$

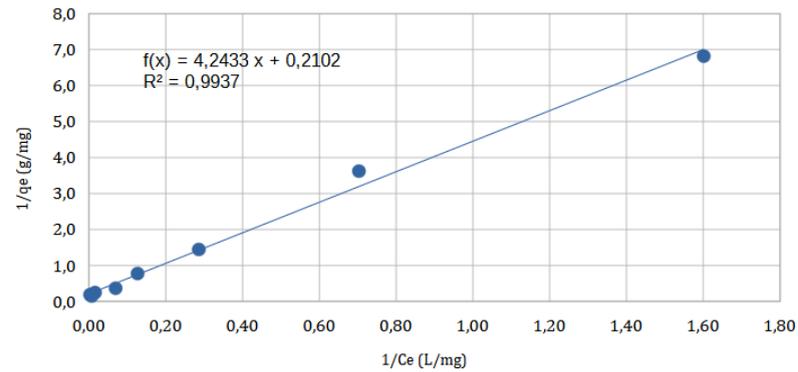
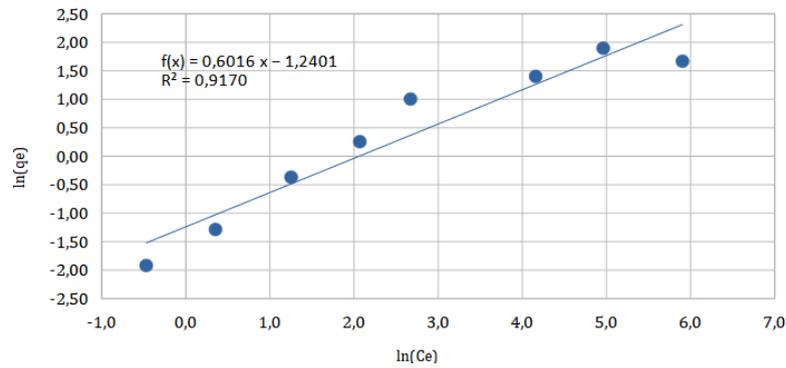


Diagramme représentant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$



Figures 12 et 13 : Graphiques représentant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ pour le modèle de Langmuir (gauche) et $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour le modèle de Freundlich (droite)

Le coefficient de corrélation de la droite du modèle de Langmuir est supérieur à 0,99 contrairement à celui du modèle de Freundlich. Le modèle de l'isotherme de Langmuir vérifie donc l'expérience. Ainsi, l'adsorption des ions Ni^{2+} par les pelures d'avocat se fait de manière homogène sur tous les sites à la surface de l'adsorbant.

La documentation³ conclut également que le modèle de Langmuir est plus favorable. De plus, les équations des droites obtenues pour les deux modèles permettent de calculer la constante de Langmuir K_L et celle de Freundlich K_F . La documentation indique une valeur de 0,0045 L/mg pour K_L tandis que l'expérience réalisée fournit une valeur de 0,0459 L/mg. Cet écart peut-être dû à l'état des pelures, potentiellement abîmées, et aux conditions expérimentales. Pour l'isotherme de Freundlich, la valeur de K_F indiquée par l'étude est de 0,3104 (mg/g)(L/mg)ⁿ et celle obtenue à partir de l'expérience est égale à 0,2894 (mg/g)(L/mg)ⁿ. Ainsi, l'écart entre la valeur théorique et l'expérimentale est beaucoup moins important pour la constante de Freundlich.

Suite à l'analyse thermodynamique du processus d'adsorption, l'étude porte à présent sur la méthode de régénération, permettant ainsi une recherche sur le traitement des pelures souillées.

Régénération des pelures d'avocat

Déterminer la capacité de régénération des pelures est une étape cruciale pour l'utilisation de ces dernières dans le traitement des eaux polluées à l'échelle mondiale. La régénération signifie ici, que des pelures utilisées pour dépolluer de l'eau peuvent être nettoyées de manière efficace. Ainsi, il est possible de dépolluer les pelures afin de ne pas déplacer la pollution. Ce nettoyage s'appelle la désorption. Cette dernière doit impérativement consommer beaucoup moins d'eau que la quantité d'eau dépolluée par l'utilisation de pelures. Sans cela la régénération perd son intérêt.

Dans un contexte industriel, il est aisé d'entrevoir l'intérêt d'isoler efficacement les pelures des métaux lourds, pour les réutiliser ou les détruire sans risque de pollution. L'intérêt est environnemental, économique et permet même la gestion d'une quantité plus limitée de déchets.

L'étude de la régénération nécessite de vérifier que les polluants se désorbent quantitativement et que les écorces régénérées adsorbent toujours les polluants de l'eau.

Une méthode utilisée par des chercheurs, dont les recherches scientifiques ont été publiées dans l'article "Theoretical studies on adsorption of Ni(II) from aqueous solution using *Citrus limetta* peels"⁴, était de souiller les pelures en utilisant des solutions artificiellement polluées, puis de les plonger dans une solution acide pendant une heure avant d'analyser cette solution par spectroscopie d'absorption atomique pour déterminer la quantité de Ni²⁺ désorbé.

Pour déterminer l'efficacité des pelures après régénération, il aurait été nécessaire de les nettoyer, les sécher, puis vérifier à nouveau leur efficacité à adsorber les ions Ni²⁺.

Aucune description précise d'expériences similaires ni aucun protocole ne furent trouvés. Les protocoles et conditions expérimentales ont donc été entièrement réfléchis :

- Les pelures devaient pouvoir être récupérées de façon quantitative après une mise en solution.
- Les pelures, après avoir été polluées, devaient être rincées à l'eau pour éviter que des résidus de la solution de pollution, restés sur la surface des pelures, ne faussent les calculs.

Pour ces deux raisons, ainsi que pour simplifier l'étape de filtration des peaux, les morceaux de pelures ont été préférés à la poudre. Il était nécessaire de s'assurer que l'acide était capable de concentrer les polluants. Il fut choisi d'ajouter dans certaines solutions des ions Cu²⁺ afin de ne pas fausser les résultats d'analyse d'adsorption du Ni²⁺. Pour permettre la réalisation des expériences, l'hypothèse selon laquelle, le rinçage des pelures à l'eau n'affectait pas les résultats de l'étude

⁴ [Theoretical studies on adsorption of Ni\(II\) from aqueous solution using Citrus limetta peels - Singh - 2017 - Environmental Progress & Sustainable Energy - Wiley Online Library](#), consulté le 03/04/2024

de désorption, en n'entraînant pas de métaux lourds dans l'eau de lavage, fut établie. Cette hypothèse a été confirmée après des discussions avec des chercheurs du laboratoire.

Pour réaliser une étude de la capacité de désorption des pelures la plus complète possible, furent utilisées des solutions de pH différents obtenues en faisant varier la concentration en HCl, ainsi que la concentration en Ni²⁺ des solutions de polluant. Les protocoles furent affinés au fur et à mesure des réflexions et des manipulations afin d'être les plus efficaces possibles (Annexe 11).

Ainsi, l'expérience nécessite 7 béchers, car plusieurs cas de régénération vont être étudiés en faisant varier les paramètres. Dans chaque bécher, une masse d'environ 0,5 g de pelures d'avocat en morceaux est mise en contact pendant une heure avec 50 mL d'une solution de concentration initiale en Ni²⁺ de 21 mg/L. L'expérience étant la même pour cette partie, l'absorbance d'un seul bécher est mesuré avant régénération, celle-ci est de 0,037. La concentration en Ni²⁺ après contact avec les pelures est déduite grâce à la courbe d'étalonnage ci-dessous :

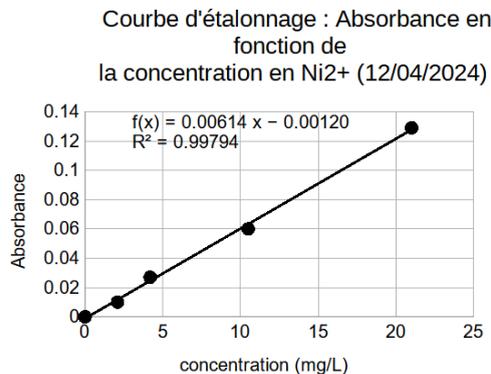


Figure 14 : Courbe d'étalonnage obtenue à l'aide des solutions étalons

La concentration en Ni²⁺ de la solution après contact avec les pelures est alors de 6,221 mg/L. La quantité d'ions Ni²⁺ adsorbés, notée q_a en mg, est alors calculée grâce à la relation suivante :

$$q_a = (c_{Ni\ initial} - c_{Ni\ après\ pelures}) \times 50 \times 10^{-3}$$

Après régénération des pelures dans 20 mL de chaque solution de régénération testée, l'absorbance est relevée pour chaque bécher. La quantité d'ions Ni²⁺ désorbés, notée q_d en mg, est alors calculée grâce à la formule :

$$q_d = \frac{A+0.0012}{0.0061} \times F \times 20 \times 10^{-3}$$

Enfin, la désorption a été calculée en utilisant la formule :

$$\% \text{ désorption} = \frac{q_d}{q_a} \times 100$$

pH	éléments présents	qa en mg	Absorbance après régénération	Facteur de dilution	qd en mg	Désorption (en %)
0	HCl	0.739	0.044	5	0.736	99.625
1	HCl		0.044	5	0.736	99.625
2	HCl		0.063	2	0.418	56.601
3	HCl		0.016		0.056	7.582
4	HCl		0.002		0.010	1.411
1	HCl + Cu (50 mg/L)		0.225		0.737	99.713
1	HCl + Cu (200 mg/L)		0.277		0.906	122.636

Figure 15 : Analyse des résultats après régénération

Les solutions à pH faible c'est-à-dire entre 0 et 1 sont très efficaces pour la régénération car pour ces solutions le pourcentage de désorption est presque de 100%. Effectivement plus le pH est faible, plus la concentration en H^+ est importante. Comme les ions H^+ sont en large excès par rapport aux ions Ni^{2+} pour les pH 0 et 1 et qu'ils prennent la place des ions Ni^{2+} sur les pelures de fruit cela explique que le pourcentage de désorption est presque de 100%. Plus le pH augmente, moins la régénération est efficace, car la concentration en H^+ sera plus faible.

L'objectif d'utiliser des solutions de HCl contenant déjà un métal, ici le cuivre, était de voir si une solution déjà polluée par un métal pouvait encore désorber du métal des pelures.

Ce qui a été vérifié avec la solution de HCl contenant déjà 50 mg/L de cuivre. Celle-ci montre que même si la solution contient déjà un métal, elle peut quand même adsorber du nickel en plus.

La dernière ligne du tableau indique un pourcentage de désorption supérieur à 100%, ce qui est impossible car on ne peut pas désorber une quantité de métaux plus importante que la quantité initialement adsorbés par les pelures, cette valeur est donc aberrante et n'a pas été prise en compte. Après réflexion il a été remarqué que l'absorbance de la solution de HCl + Cu (200 mg/L) en fonction de la concentration de Nickel sortait de la courbe d'étalonnage.

Il est important de noter qu'avant de contaminer les solutions de HCl avec les pelures, les solutions ont été passées au spectre d'absorption atomique pour voir si la présence du cuivre aurait une influence sur l'absorbance et donc aurait un impact sur la désorption du nickel dans la solution de HCl. Ceci a permis de confirmer que la présence des éléments parasites dans les solutions HCl aux concentrations testées, n'ont aucune influence sur la capacité d'adsorption en nickel pour un pH = 1.

Les études portées sur la régénération ont confirmé qu'il était possible de dépolluer les pelures avec une solution contenant des ions H^+ et que plus cette solution était concentrée plus la régénération était efficace, jusqu'à un pH compris entre 1 et 2 à partir duquel il n'a plus d'influence et où la régénération est presque de 100%. De plus, les ions Cu^{2+} déjà dans la solution régénérante ont montré que la solution acide peut accumuler des ions métalliques sans perdre de sa capacité. Ce qui peut-être intéressant dans l'industrie, le but étant d'avoir des quantités faibles d'eau contenant ces métaux.

Conclusion et perspectives de poursuites du projet

A. Conclusion générale :

Cette étude approfondie sur l'utilisation des pelures de fruits comme adsorbants pour la dépollution de l'eau a révélé des résultats significatifs et prometteurs. En effet, les expériences menées au cours de ce projet ont confirmé l'efficacité des écorces d'avocat pour l'adsorption du nickel contenu dans l'eau.

L'étude thermodynamique de cette adsorption a permis de tester deux modèles d'isothermes différents, respectivement celui de Langmuir et Freundlich. Ainsi, l'adsorption du nickel par les pelures s'est révélée être compatible avec la modélisation de l'isotherme de Langmuir. Par conséquent, les écorces d'avocat adsorbent le métal lourd de façon homogène sur l'ensemble des sites à la surface, jusqu'à ce qu'ils soient tous occupés par une molécule d'adsorbat.

L'étude du mécanisme de régénération via désorption a permis de confirmer qu'il était possible de retirer avec une grande efficacité le nickel adsorbé par des écorces d'avocat. Ce mécanisme est mis en évidence par le calcul de l'efficacité de la désorption des métaux lourds dans des solutions à faible pH. Si cette efficacité augmente drastiquement pour des solutions de pH 1 à 3, elle stagne entre les pH 0 et 1, mais n'est pas affectée par l'accumulation d'importantes quantités d'ions métalliques.

Les multiples avantages liés à l'utilisation de pelures pour dépolluer l'eau souillée par des métaux lourds ont été confirmés par les diverses expériences réalisées sur les pelures d'avocat avec le nickel, aussi bien par l'étude thermodynamique que par l'étude du mécanisme de la régénération.

Ainsi, cette méthode de dépollution de l'eau par les pelures de fruits valorise ces déchets qui deviennent des adsorbants naturels, renouvelables, à faible coût et performants.

B. Perspectives pour la poursuite de ce projet :

D'autres pistes de recherche pourraient grandement contribuer à optimiser l'utilisation des pelures de fruits pour la dépollution de l'eau telles que la détermination de l'efficacité des écorces après régénération et l'isolement des molécules responsables de l'adsorption des métaux lourds par les pelures. Il pourrait également être envisagé de réaliser des recherches sur l'usage d'autres biomatériaux pour dépolluer l'eau, comme les cheveux ou encore les champignons. Ces derniers suscitent déjà l'intérêt de nombreux chercheurs pour leurs capacités à dégrader aussi bien les pesticides que d'autres dérivés du pétrole, et à fixer les métaux lourds sous la forme de cristaux pour éviter le transport de ces derniers par les eaux de pluie.

L'exploration de nouvelles sources de matières premières pour les adsorbants pourrait élargir les possibilités d'applications de cette technologie. Ces perspectives d'avenir offrent ainsi des solutions écologiques et économiques aux problèmes environnementaux actuels.

De plus, un axe de progression pourrait être de rechercher si les pelures peuvent adsorber d'autres polluants, en particulier les pesticides. Ainsi, l'utilisation des écorces de fruits fournirait une méthode de purification abordable et efficace, pour les régions où l'accès à l'eau potable est limité.

D'autre part, modifier les pelures en les carbonisant pour produire du charbon actif pourrait augmenter leur capacité d'adsorption. En effet, le charbon actif est connu pour purifier l'eau en la débarrassant de ses impuretés et micropolluants.

Enfin, des études sur l'évaluation des impacts environnementaux et économiques de cette méthode de dépollution, ainsi que son intégration dans des systèmes de traitement de l'eau à grande échelle, seraient nécessaires pour une mise en œuvre pratique et efficace dans le monde de l'industrie.

Conclusion sur l'apport personnel de cet EC projet

Maxime LAMY :

Ce projet sur l'adsorption des pelures de fruit a été une expérience très enrichissante pour moi. Elle m'a permis de découvrir plus en profondeur le domaine de l'ingénierie chimique et de renforcer mon intérêt pour cette spécialité. Ainsi, j'ai pu développer mes compétences et techniques à travers nos manipulations afin d'effectuer des expériences fiables et des observations les plus précises et qualitatives possible dans un environnement adapté et encadré. De plus, ce projet m'a apporté les notions de travail d'équipe, notamment avec une communication efficace de nos résultats entre les deux groupes et une optimisation et une délégation efficace du temps de travail pour chaque membre de l'équipe. Enfin, ces compétences seront des caractéristiques très importantes pour une future carrière d'ingénieur, où rigueur, précision et esprit d'équipe sont des facteurs essentiels surtout dans le domaine de la chimie.

Margot CAILLON :

À l'issue de ce semestre de travail en groupe sur la dépollution de l'eau grâce à des pelures de fruits, je me sens valorisée par cette expérience. Travailler en groupe m'a permis de développer des compétences essentielles comme savoir se répartir les rôles. J'ai découvert des nouveaux outils collaboratifs tel que Trello pour travailler en groupe ce qui a permis que tout le monde soit à jour tout le temps et de regrouper notre travail. Ce projet m'a fait approfondir un sujet de la chimie vers lequel je voudrais m'orienter plus tard, qui est l'importance de trouver des solutions durables pour le monde de demain. En conclusion, cette expérience m'a doté de compétences en collaboration et en organisation, précieuses pour mes futures expériences en tant qu'ingénieure. J'ai apprécié travailler en groupe et je suis reconnaissante envers mes coéquipiers pour leur engagement.

Djivaalakshmy DHANASEKARAN :

Le traitement de la pollution de l'eau est un enjeu global faisant appel à plusieurs notions telles que : eau potable, santé, ressources etc. Par conséquent, dès que j'ai vu l'intitulé du projet, j'ai su que c'est un sujet d'actualité et d'avenir. Ce projet a été une expérience enrichissante sur de nombreux aspects. Dans un

premier temps, j'ai pu découvrir une démarche complète d'un projet en chimie à travers les diverses manipulations réalisées et les machines utilisées. Puis, ce projet m'a permis d'apprendre davantage sur le travail d'équipe. L'utilisation des dispositifs de gestion de projet comme Gant et Trello ont permis de suivre l'évolution du projet dans son ensemble ainsi que d'anticiper les futures tâches. Mais surtout, c'est grâce à une bonne écoute et entraide dans l'équipe qu'on a pu magnifiquement réaliser ce projet. Je remercie donc Madame DELAROCHE et mes coéquipiers, passionnés par la chimie, pour leur patience et leur aide tout au long du projet. En conclusion, ce projet a mis en évidence qu'une communication efficace et une bonne organisation dans une collaboration sont des clés essentielles de réussite dans l'ingénierie.

Ameline TURPIN :

En tant que futurs ingénieurs, je pense qu'il est primordial de mener des recherches et d'innover en faveur de l'environnement. Ainsi, l'intitulé de ce projet scientifique s'est démarqué des autres sujets puisqu'il établit un lien entre la chimie et les problématiques environnementales actuelles, avec la notion de dépollution de l'eau en utilisant des pelures de fruits. D'autre part, ce projet nous a permis de mener du début jusqu'à la fin une étude portée sur la chimie. Nous étions autonomes pour la rédaction des protocoles expérimentaux, les manipulations, l'analyse et l'interprétation des résultats. Ce projet a donc conforté mon choix d'intégrer le département CFI l'an prochain. Par ailleurs, la fonction de cheffe de projet m'a donné l'opportunité d'avoir une première approche sur la notion de management. Être en charge d'une équipe, savoir planifier et déléguer les tâches, assurer la coordination du groupe et anticiper les problèmes sont des compétences essentielles pour la formation d'ingénieur que j'ai pu développer à travers ce projet. Enfin, j'ai apprécié le travail en équipe basé sur les échanges et l'entraide. Ainsi, ce projet scientifique fut très enrichissant à tous les niveaux.

Paul FAVERY :

Ce projet représente vraiment tout ce que la chimie a de plus beau à offrir, il concerne une ressource indispensable, l'eau potable, et nous met en face d'un problème majeur, la pollution de l'eau par des métaux lourds. Dans ce contexte, la chimie transforme des matériaux viles, des pelures de fruits juste bonnes à être jetés à la poubelle, en or, car elle leur donne une utilité insoupçonnée : dépolluer l'eau. De plus, je dois dire que travailler sur ce projet a été pour moi une super opportunité de découvrir comment suivre une démarche scientifique complète, du début à la fin, allant bien au-delà des TP habituels. Nous avons rédigé nos propres protocoles, les avons réalisés, fait évoluer lorsque c'était nécessaire, pour finir par analyser nos propres résultats. Ce projet nous a montré la nécessité de s'organiser - notamment via Trello ou un diagramme de Gantt - de manière efficace afin d'optimiser le temps passé en laboratoire. J'ai particulièrement apprécié la liberté qui nous a été donnée, aussi bien au sein du labo qu'au niveau de notre approche du sujet. Mon choix d'orientation était déjà tout tracé, mais bon, un projet "nickel" comme celui-ci m'apporte toujours plus de raisons d'être impatient de venir en CFI.

Emilie GUIGNON :

La réalisation de ce projet a été une expérience positive. En premier lieu, il m'a permis d'acquérir des compétences techniques spécifiques, telles que la préparation de solutions et l'utilisation d'un spectromètre d'absorption atomique. Ces compétences se révéleront sans aucun doute précieuses dans mon parcours. De plus, le travail de groupe a été particulièrement enrichissant grâce aux échanges avec mes coéquipiers. Ces interactions m'ont permis de découvrir de nouvelles perspectives, d'apprendre des expériences et des connaissances des autres étudiants, et de renforcer mes capacités de collaboration et de communication. Ces échanges ont été essentiels pour la réussite du projet.

Références

- (1) [dispositif expérimental d'absorption atomique. | Download Scientific Diagram \(researchgate.net\)](#)
- (2) [Microsoft Word - Biochimie analytique 2.docx \(umc.edu.dz\)](#)
- (3) Ramakrishna Mallampati, Li Xuanjun, Avner Adin, and Suresh Valiyaveetil - Fruit Peels as Efficient Renewable Adsorbents for Removal of Dissolved Heavy Metals and Dyes from Water. ACS Sustainable Chem. Eng. 2015, 3, 6, 1117–1124
- (4) [Theoretical studies on adsorption of Ni\(II\) from aqueous solution using Citrus limetta peels - Singh - 2017 - Environmental Progress & Sustainable Energy - Wiley Online Library](#)
- (5) [Nickel et composés \(*\) \(FT 68\). Généralités - Fiche toxicologique - INRS](#)
- (6) [Nickel nitrate hexahydrate | H12N2NiO12 | CID 61630 - PubChem \(nih.gov\)](#)
- (7) [Cuivre et composés \(FT 294\). Généralités - Fiche toxicologique - INRS](#)
- (8) [Cupric Sulfate | CuSO4 | CID 24462 - PubChem \(nih.gov\)](#)

Annexes

Annexe 1 : Fiches de sécurité de la solution aqueuse de Nitrate de Nickel et celle de Sulfate de Cuivre

- **Nitrate de Nickel** :

Nom : Solution aqueuse de Nitrate de Nickel (II) (Ni^{2+})

Formule chimique : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Masse molaire : 290,8 g/mol pour les sels



5

Risques pour la Santé : Le nitrate de nickel peut être toxique ou causer des irritations en cas d'ingestion ou d'inhalation de vapeurs ou de particules. Une exposition prolongée peut entraîner des effets toxiques sur la peau, les poumons ou des cancers. En cas d'inhalation, transporter la personne à l'air frais. En cas de contact avec la Peau ou les yeux, rincer immédiatement et abondamment à l'eau. En cas d'ingestion, ne pas faire vomir. Donner à boire de l'eau et consulter immédiatement un médecin.⁶

Protections personnelles : Porter des gants, des lunettes de sécurité et une blouse lors de la manipulation de solutions de Nickel pour éviter tout contact direct avec la peau ou les yeux (EPI) et sous la hotte pour éviter toute inhalation.⁶

Élimination des déchets : Les déchets de solutions de Nickel sont éliminés dans des bidons dédiés aux produits dangereux pour l'environnement.⁶

- **Sulfate de Cuivre** :

Nom : Solution aqueuse de Sulfate de Cuivre (II) (Cu^{2+})

Formule chimique : CuSO_4

Masse molaire : 249,68 g/mol pour les sels



7

Risques pour la Santé : Le Cuivre (II) peut être toxique en cas d'ingestion ou d'inhalation de vapeurs ou de particules et peut causer des dommages aux yeux. Une exposition prolongée peut entraîner des effets toxiques sur la peau, les poumons, le système nerveux, le foie et les reins. En cas d'inhalation, transporter la personne à l'air frais. En cas de contact avec la peau ou les yeux, rincer immédiatement et abondamment à l'eau. En cas d'ingestion, ne pas faire vomir. Donner à boire de l'eau et consulter immédiatement un médecin.⁸

Protections personnelles : Porter des gants, des lunettes de sécurité et une blouse lors de la manipulation de solutions de cuivre pour éviter tout contact direct avec la peau ou les yeux.⁸

⁵ [Nickel et composés \(*\) \(FT 68\). Généralités - Fiche toxicologique - INRS](#), consulté le 17/05/2024

⁶ [Nickel nitrate hexahydrate | H12N2NiO12 | CID 61630 - PubChem \(nih.gov\)](#), consulté le 17/05/2024

⁷ [Cuivre et composés \(FT 294\). Généralités - Fiche toxicologique - INRS](#), consulté le 17/05/2024

⁸ [Cupric Sulfate | CuSO4 | CID 24462 - PubChem \(nih.gov\)](#), consulté le 17/05/2024

Élimination des déchets : Les déchets de solutions de cuivre sont éliminés dans des bidons dédiés aux produits dangereux pour l'environnement.⁸

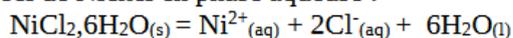
Annexe 2 : Protocoles de dissolution pour la solution mère et de dilution pour les solutions filles

- **Matériels :**

- balance analytique
- spatule
- verre de montre
- sel de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$)
- fioles jaugées (cf tableau de valeurs pour la dilution)
- pipettes jaugées
- eau ultra pure
- EPI (blouse, lunettes, gants)

- **Calculs de la masse de sel de Nickel à peser :**

Équation de dissolution du sel de Nickel en phase aqueuse :



1 mole de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ forme 1 mole de Ni^{2+} .

On souhaite réaliser $V=100\text{mL}$ de solution mère de concentration $C=2\text{g/L}$ en Ni^{2+} .

Ainsi, la solution mère contient $m(\text{Ni}^{2+}) = C * V = 2 * 0,1 = 0,2\text{g}$.

$$\begin{aligned} m(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) &= n(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) * M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \\ &= n(\text{Ni}^{2+}) * M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \\ &= (m(\text{Ni}^{2+}) / M(\text{Ni})) * M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \\ &= (0,2/58,7) * 290,81 \\ &= 0,9908\text{g} \end{aligned}$$

- **Manipulation :**

Dissolution : 100mL de solution mère de concentration $C_{\text{théo}} = 2\text{g/L}$ en Ni^{2+}

- Peser avec précision une masse proche de 1g de sel de nickel sous sorbonne, à l'aide d'un verre de montre et d'une balance. (*masse pesée $m = 1,045\text{g}$*)

$$\begin{aligned} C &= m(\text{Ni}^{2+})/V = (m(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) * M(\text{Ni})) / (M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) * V) \\ &= (1,045 * 58,7) / (290,81 * 0,1) \\ &= 2,11\text{g/L} \end{aligned}$$

- Transférer le solide dans une fiole jaugée de 100mL avec un entonnoir. Bien rincer l'entonnoir et récupérer les eaux de rinçage.

- Remplir la fiole jaugée d'eau ultra pure jusqu'au deux tiers et agiter jusqu'à complète dissolution. Compléter jusqu'au trait de jauge, boucher puis homogénéiser la solution.

- Ne pas oublier de noter à quoi correspond la solution obtenue (date, nom solution, P6, concentration).

Dilution : cf. Tableau de dilution

- Prélever ... mL de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de ... mL.
- Transférer dans une fiole jaugée de ... mL.
- Remplir d'eau ultra pure jusqu'au deux tiers et agiter. Compléter jusqu'au trait de jauge, boucher puis homogénéiser la solution.
- Ne pas oublier de noter à quoi correspond la solution obtenue (date, nom solution, P6, concentration).

Annexe 3 : Tableau de dilution pour les solutions filles des expériences préliminaires

Solutions obtenues par dilution								
Concentration de la solution mère (mg/L)	2110	2110	105,5	105,5	105,5	105,5		
Volume de solution mère à prélever (mL)	10	25	10	5	4	5		
Concentration de la solution fille (mg/L)	422	105,5	21,1	10,55	4,22	2,11		
Volume de solution fille (mL)	50	500	50	50	100	250		
								Volume de solution fille (C=105,5mg/L) à préparer au minimum (mL)
								374
Solutions pour premiers tests d'adsorption								(Somme de tous les termes en rouge)
Nombre de solutions	7							
Concentration en Ni ²⁺ (mg/L)	105,5							
Volume des solutions (mL)	50							
Volume total de solution fille (C=105,5mg/L) à préparer	350							

Annexe 4 : Protocole de l'expérience préliminaire pour le choix des pelures comme adsorbants

- **Matériels :**

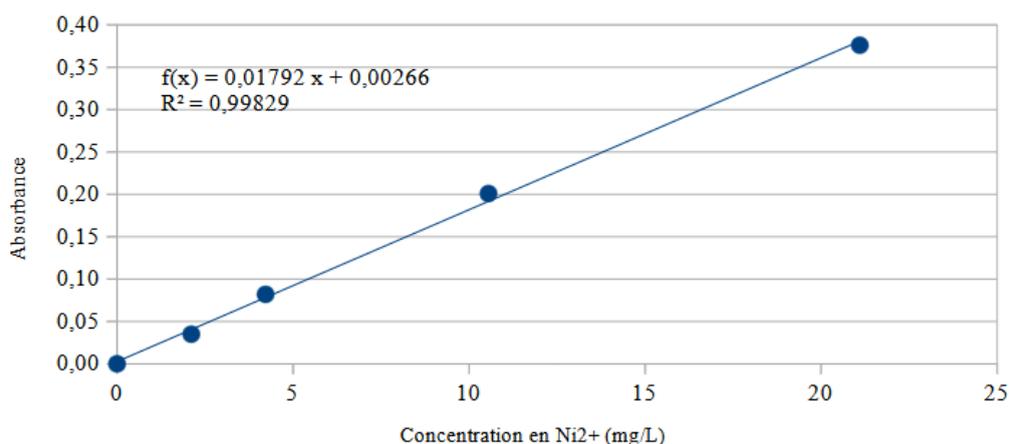
- pelures de fruits (avocat, banane, orange)
- balance électronique
- mortier
- broyeur électronique
- spatule
- 7 barreaux aimantés
- agitateur magnétique à 15 positions
- 7 béchers de 100 mL
- 1 bécher de 150 mL
- 1 pipette jaugée de 50 mL
- EPI (blouse, gants, lunettes de protection)
- Solution d'ions Ni²⁺ de concentration 105,5mg/L
- eau dé-ionisée
- chronomètre

• **Protocole :**

1. Préparer les pelures avec un mortier ou un broyeur en poudre.
2. Peser avec précision une masse proche de 0,5g de pelures dans un bécher de 100 mL à l'aide de la balance et d'une spatule.
3. Verser la solution de nickel dans le bécher de 150mL.
4. Prélever 50 mL de la solution de nickel à l'aide d'une pipette jaugée.
5. Transférer ce qui a été prélevé dans le bécher de 100 mL contenant les pelures.
6. Rincer le barreau aimanté avec de l'eau dé-ionisée et le mettre dans la solution.
7. Répéter les étapes précédentes (4 à 6) jusqu'à que tous les béchers soient prêts à être mis sur l'agitateur magnétique.
8. Activer l'agitateur et déclencher le chronomètre.
9. Éteindre l'agitateur magnétique après environ 6h30.

Annexe 5 : Courbe d'étalonnage et concentrations à l'équilibre obtenues pour l'expérience préliminaire du choix des pelures comme adsorbants

Courbe d'étalonnage (15/03) : absorbance en fonction de la concentration en Ni²⁺



15/03/24			
Noms des solutions	Absorbance	C_e F10 (mg/L)	C_e (mg/L)
Avocat SB1 F10	0,082	4,427	44,27
Avocat SB2 F10	0,081	4,372	43,72
Avocat 3B F10	0,082	4,427	44,27
Avocat 4B F10	0,079	4,260	42,60
Banane SB F10	0,108	5,878	58,78
Banane B F10	0,105	5,711	57,11
Orange SB F10	0,096	5,209	52,09

Annexe 6 : Calculs d'incertitudes (ici pour les pelures d'avocat B) pour l'expérience préliminaire du choix des pelures comme adsorbants

Couleur bleue pour les cellules à vérifier/compléter				Couleur jaune pour les cellules calculées			
Courbe d'étalonnage							
c		Signal (Absorbance, aire de pic ou ...)					
mg/L		uA					
0	0						
2,11	0,035						
4,22	0,082						
10,55	0,201						
21,1	0,376						
Plage de sortie de la régression¹ :				nombre d'étalons : 5			
a1	0,0179223	0,0026626	a0	t critique : 2,571 (table de Student, (prendre v=nb étalons-2,P=0,975))			
sa1	0,0004284	0,0046087	sa0	Passage par zéro de la droite d'étalonnage			
r2	0,9982891	0,0072982	s	a1 =	1,7922E-02	a0 =	2,6626E-03
	1750,5135	3	n-2 deg lib	sa1 =	4,2836E-04	sa0 =	4,6087E-03
	0,093239	0,0001598		t.sa1 =	1,1013E-03	t.sa0 =	1,1849E-02
La droite d'étalonnage passe par 0 si 0 fait partie de l'intervalle [a0-t.sa0;a0+t.sa0]							
Intervalle de confiance sur l'inconnue avec la méthode de la courbe d'étalonnage							
Valeurs de signal obtenues				0,082	0,079		
x calculé = (c inconnu)				4,343060513			
\bar{x}				7,60			
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$				290,27692			
k : nb de répétitions inconnu				2			
n : nb d'étalons				5,00			
amplitude int de conf INCONNU				0,898459005			
taux d'adsorption des écorces q _e (mg/g)				6,206939487	removal (%)	58,83354964	
incertitude q _e				0,0898459	incertitude removal	0,85161991	
Présentation du résultat final²				6,21±/0,09 mg/L	Présentation du résultat final² 58,8±/0,9 %		
$x_{\text{calculé}} \pm \frac{t(1-\frac{\alpha}{2}, n-2) s}{ a_1 } \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$							
¹ : Pour remplir les cellules B26-C30 en bleu, il faut les sélectionner toutes les 10 puis utiliser la formule =droitereg(plage des y; plage des x; VRAI; VRAI) enfin appuyer en même temps sur les 3 touches CONT+ SHIFT + ENTREE							
² : la dernière décimale est la première décimale de l'incertitude arrondie par excès. Dans notre exemple 0,3							

Annexe 7 : Protocole de l'étude thermodynamique de l'adsorption des ions Ni^{2+} par les pelures d'avocat

- **Matériels :**

- sel de nickel $NiCl_2 \cdot 6H_2O_{(s)}$
- balance analytique
- spatule
- verre de montre
- fioles jaugées (cf. *Tableau_dilution_étude_thermo*)
- pipettes jaugées (cf. *Tableau_dilution_étude_thermo*)
- eau milli-Q
- 1 pipette jaugée de 50,0 mL
- 8 béchers de 100 mL
- broyeur électronique
- 8 barreaux aimantés
- agitateur magnétique
- 8 seringues avec filtres
- 8 béchers de 50 mL
- EPI (blouse, gants, lunettes de protection)

- **Protocole :**

- Préparer une solution mère de concentration $C = 2 \text{ g/L}$ en Ni^{2+} par dissolution de sel de nickel $NiCl_2 \cdot 6H_2O_{(s)}$. (cf. *Protocole_dissolution*)
- Préparer 10 solutions filles par dilution à partir de la solution mère. (cf. *Tableau_dilution_étude_thermo*)
- A l'aide du spectromètre d'absorption atomique de flamme, mesurer l'absorbance des 6 solutions filles les moins concentrées afin de tracer la courbe d'étalonnage.
- Verser un volume $V = 50,0 \text{ mL}$ (prélevé à l'aide d'une pipette jaugée de 50,0 mL) des solutions filles de concentrations 2,1 à 420 mg/L dans chacun des 8 béchers de 100 mL.
- Broyer $m = 5 \text{ g}$ d'écorce d'avocat à l'aide d'un broyeur électronique.
- Introduire une masse proche de $M = 0,5 \text{ g}$ d'écorces d'avocat broyées dans chaque bécher.
- Mettre un barreau aimanté dans chaque bécher et les placer sur l'agitateur magnétique pendant environ 24h.
- Filtrer approximativement 10 mL de chacune des 8 solutions et les verser dans chacun des 8 béchers de 50 mL afin de mesurer l'absorbance des solutions à l'aide du spectromètre d'absorption atomique de flamme.
- Diluer au préalable les 3 solutions les plus concentrées afin de mesurer leur absorbance. (cf. *Tableau_dilution_étude_thermo*)

- A partir de la courbe d'étalonnage, calculer la concentration à l'équilibre C_e en Ni^{2+} pour chacune des 8 solutions.
- Calculer la capacité d'adsorption de l'écorce d'avocat à l'équilibre pour chacune des 8 solutions à l'aide de la formule : $q_e = (C_0 - C_e) * V / M$
- A partir de l'équation du modèle de l'isotherme de Langmuir $q_e = (K_L * q_m * C_e) / (1 + K_L * C_e)$, tracer la courbe représentant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ afin d'obtenir une fonction affine d'équation :

$$1/q_e = 1/C_e * 1/(K_L * q_m) * 1/q_m$$

- A partir de l'équation du modèle de l'isotherme de Freundlich $q_e = K_F * C_e^{1/n}$, tracer la courbe représentant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ afin d'obtenir une fonction affine d'équation :

$$\ln(q_e) = \ln(C_e) * 1/n + \ln(K_F)$$

Annexe 8 : Protocole dissolution pour l'étude thermodynamique

- **Manipulation :**

Dissolution : 100mL de solution mère de concentration $C_{théo} = 2g/L$ en Ni^{2+}

- Peser avec précision une masse proche de 1g de sel de nickel sous sorbonne, à l'aide d'un verre de montre et d'une balance. (*masse pesée $m = 1,041g$*)

$$C = m(Ni^{2+})/V = (m(NiCl_2, 6H_2O) * M(Ni)) / (M(NiCl_2, 6H_2O) * V)$$

$$= (1,041 * 58,7) / (290,81 * 0,1)$$

$$= 2,10 g/L$$

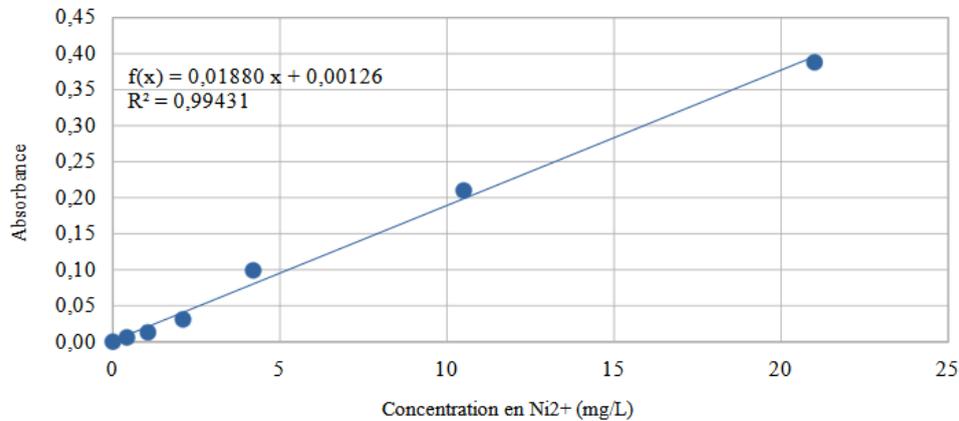
- Transférer le solide dans une fiole jaugée de 100mL avec un entonnoir. Bien rincer l'entonnoir et récupérer les eaux de rinçage.
- Remplir la fiole jaugée d'eau ultra pure jusqu'au deux tiers et agiter jusqu'à complète dissolution. Compléter jusqu'au trait de jauge, boucher puis homogénéiser la solution.
- Ne pas oublier de noter à quoi correspond la solution obtenue (date, nom solution, P6, concentration).

Annexe 9 : Tableau de dilution pour les solutions filles de l'étude thermodynamique

Solutions filles obtenues par dilution initiale											
Concentration de la solution mère (mg/L)	2100	2100	2100	210	2100	210	21	21	10,5	4,2	Besoin de 25 mL pour préparer les autres solutions filles et 50 mL pour l'expérience
Volume de solution mère à prélever (mL)	20	10	5	20	5	5	20	10	5	5	
Concentration de la solution fille (mg/L)	420	210	105	42	21	10,5	4,2	2,1	1,05	0,42	Besoin de 30 mL pour préparer les autres solutions filles, 50 mL pour l'expérience thermo et plus de 200 mL pour l'expérience régénération.
Volume de solution fille (mL)	100	100	100	100	500	100	100	100	50	50	
Solutions filles obtenues par dilution après adsorption											
Concentration initiale de la solution mère (mg/L)	420	210	105	La concentration des solutions filles obtenues sera inférieure à la moitié de celles calculées ici puisque le taux d'adsorption de l'avocat au bout d'environ 6h30 est de 59,62% d'après les expériences préliminaires.							
Volume de solution mère à prélever (mL)	2,5	2,5	5								
Concentration maximale de la solution fille (mg/L)	21	21	21								
Volume de solution fille (mL)	50	25	25								

Annexe 10 : Courbe d'étalonnage et résultats obtenus pour l'étude thermodynamique

Courbe d'étalonnage (12/04) : Absorbance en fonction de la concentration en Ni²⁺



12/04/24					
C ₀ (mg/L)	M (g)	Absorbance	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	removal%
2,1	0,503	0,013	0,62	0,147	70,26
4,2	0,503	0,028	1,42	0,276	66,13
10,5	0,506	0,067	3,50	0,692	66,70
21	0,507	0,150	7,91	1,291	62,33
42	0,505	0,273	14,45	2,727	65,59
105	0,504	0,242	64,03	4,065	39,02
210	0,503	0,270	142,95	6,665	31,93
420	0,502	0,346	366,74	5,304	12,68

Annexe 11 : Protocole pour l'étude de la capacité de régénération des pelures

• **Matériels :**

Adsorption du Nickel par les pelures :

- une balance électronique
- une spatule
- 7 barreaux aimantés
- un agitateur magnétique à 15 positions
- 7 béchers de 100 mL
- 1 bécher de 150 mL
- 1 pipette jaugée de 50 mL
- EPI (blouse, gants, lunettes de protection)
- Solution de nickel Ni²⁺ de concentration 21,1 mg/L
- eau désionisée
- un chronomètre

Régénération des pelures :

- une spatule
- x barreaux aimantés
- un agitateur magnétique à 15 positions
- x béchers de 100 mL
- 1 bécher de 150 mL
- 1 pipette jaugée de 50 mL
- EPI (blouse, gants, lunettes de protection)
- Solution de HCl à pH=0 ;1 ;2 ;3 ;4
- Solution de HCl à pH
- eau désionisée
- un chronomètre

• **Protocole :**

Adsorption du Nickel par les pelures :

1. Préparer des morceaux de pelures de taille fine à la main.
2. Peser une masse proche de 0,5g de pelures dans un bécher de 100 mL à l'aide de la balance et d'une spatule.
3. Prélever 50 mL de la solution de nickel à l'aide d'une pipette jaugée
4. Transférer la solution dans le bécher de 100 mL contenant les pelures
5. Rincer le barreau aimanté avec de l'eau désionisée et le mettre dans la solution
6. Répéter les étapes précédentes (2 à 5) jusqu'à que tous les béchers soient prêts à être mis sur l'agitateur magnétique
7. Activer l'agitateur et déclencher le chronomètre.
8. Éteindre l'agitateur magnétique après environ 5h.
9. Filtrer environ 10mL d'une des solutions et la verser un bécher de 20mL afin de mesurer l'absorbance à laide du spectromètre d'absorption atomique de flamme. Pour ensuite calculer la quantité d'ions Ni²⁺ adsorbés avec la formule : $q_a = (c(\text{Ni initial}) - c(\text{Ni après pelures})) \times 50.10^{-3}$

Régénération des pelures :

1. Récupérer les pelures contaminées et les rincer à l'eau désionisé de pH 7.
2. Rincer et filtrer les pelures contaminées provenant de l'expérience d'extraction des polluants par les écorces, à l'aide d'un filtre buchner et d'eau déionisé.
3. Diluer le HCl pour obtenir les autres valeurs de concentration (ainsi, les 4 autres valeurs de pH) (on a 1 mol/L, on fait 0,1 mol/L, 0,01 mol/L, 0,001 mol/L, 0,0001 mol/L, multipliez par 36,453 pour avoir en g/L)
4. Verser la solution de HCl dans le bécher de 150mL.
5. Prélever 20 mL de la solution de HCl à l'aide d'une pipette jaugée
6. Transférer la solution dans le bécher de 100 mL contenant les pelures rincées.
7. Rincer le barreau aimanté avec de l'eau désionisée et le mettre dans la solution
8. Répéter les étapes précédentes (4 à 6) en faisant varier les solutions de HCl jusqu'à ce que tous les béchers soient prêts à être mis sur l'agitateur magnétique
9. Activer l'agitateur et déclencher le chronomètre
10. Éteindre l'agitateur magnétique après environ 1 heure
11. Filtration des solutions et dilution si nécessaire
12. Analyse en absorption atomique
13. Calculer le taux de désadsorption tel que: $D (\%) = (q_d/q_a) * 100$ avec q_a la quantité d'ions Ni²⁺ adsorbés et q_d la quantité de Ni²⁺ désadsorbés

Faire la même avec les solutions de HCl + Cu