



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : **Chimie Analytique**

Par :

Mlles
BELDJILALI Anfal
MEKKAOUI Chahrazad

Sur le thème

Rétention du Cadmium par *Nigella Sativa* Magnétisée

Soutenu publiquement le 15 juin 2022. A Tlemcen devant le jury composé de :

Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme BENKELFAT-DIDI Amel	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr OUKEBDANE Khalil	MCA	Université de Tlemcen	Examinateur
Mme REKKAB-AMARA Afaf	MCA	C.U de Maghnia	Examinatrice

Dédicace

C'est avec profonde gratitude et sincère mots, que nous dédions ce modeste travail de fin d'étude à nos chers parents ; qui ont sacrifié leur vie pour notre réussite et nous ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux.

Nous espérons qu'un jour, nous pourrions leurs rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour nous, que dieu leur prête bonheur et longue vie.

Nous dédions aussi ce travail à nos frères et sœurs, nos familles, nos amis, tous nos professeurs qui nous ont enseigné et à tous ceux qui nous sont chers


Remerciements

Nous remercions tout d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la patience pour réaliser ce modeste travail, et d'exprimer notre profonde et sincère gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont œuvré pour la réalisation de cet ouvrage.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification «L.T.S.P» de l'Université Abou Bekr BELKAJD de Flemcen, sous la direction de Mr. Mohamed amine DJDI, Professeur à l'Université de Flemcen, qui a accordé une très grande importance à ce travail. La confiance qu'il nous a constamment témoigné ont été pour nous très motivantes. Nous lui adressons notre gratitude pour son attention, ses conseils, ses encouragements, sa patience, sa gentillesse pendant nos travaux.

Nos remerciements les plus sincères vont bien sûr à Mme Didi Amel, qui a dirigé ce travail. Elle a su être toujours à notre écoute et nous orienter dans la bonne direction. Pour tout cela, sa confiance, le






grand sérieux qu'elle nous a témoigné et son soutien, on vous exprime notre profonde gratitude. Nous remercions également le président du jury, Mr Abderrahim Omar Professeur à l'Université de Tlemcen ainsi que les maîtres de conférences, Mr Oukebdane Khalil et Mme Amara Afaf de bien vouloir porter intérêt à ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques.

Aussi, nous n'oublions pas tous les enseignants sans lesquels le savoir ne nous aurait pas été transmis et les ingénieurs de labo qui nous ont permis de mettre en pratique les connaissances acquises.

Enfin, une pensée particulière à la doctorante, Feddane Souad, qui nous a été d'une précieuse aide tout au long de nos recherches, pour ses conseils et explications, ses encouragements continus et sa disponibilité.



ملخص

يدفع تلوث البيئة بالمعادن الثقيلة إلى إجراء مزيد من البحث لتصنيع مواد ماصة جديدة. هنا، تم تحقيق إزالة فعالة للكاديوم (Cd) في محلول مائي من خلال استخدام مادة جديدة، والتي تم تصنيعها من بذور حبة البركة (NS) ممغنطة بواسطة المائع الممغنط.

تمت دراسة الامتصاص الحيوي لـ Cd(II) بواسطة NS الممغنط من خلال تغيير بعض المتغيرات: الأس الهيدروجيني، زمن الامتصاص الحيوي، سرعة التحريك، التركيز الأولي لـ Cd(II)، كمية المادة الماصة الحيوية ودرجة الحرارة.

أظهرت النتائج أن كفاءة المادة الماصة على Cd(II) كانت أفضل عند درجة حموضة 4.11. كانت سعة امتصاص الكاديوم التي تم الوصول إليها في زمن توازن 5 دقائق 162.74 مجم / جم. تم العثور على معدل الامتصاص الحيوي Cd(II) لتلائم معادلة الدرجة الثانية الزائفة بشكل أفضل. وهكذا أظهرت نتائجنا علاقة أفضل مع نماذج متساوية الحرارة لانجموبروسبس. يشير هذا إلى أن الامتزاز حدث من خلال التفاعلات الفيزيائية بالإضافة إلى وجود مجموعات وظيفية على سطح مادة الامتصاص الحيوي لدينا، وهو ما أكدته تحويل فوربييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

أظهرت الدراسة الحالية أنه يمكن استخدام بذور NS الممغنطة كمادة ماصة حيوية محتملة واعدة جدًا لإزالة Cd(II) من الماء.

حبة البركة، كاديوم مائع ممغنط، الكلمات المفتاحية: ماص حيوي،

Résumé

Les contaminations par les métaux lourds dans l'environnement suscitent une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux adsorbants. Ici, une élimination efficace du cadmium (Cd) en solution aqueuse a été obtenue grâce à l'utilisation d'un nouveau matériau, qui a été synthétisé à partir des graines de *Nigella sativa* (NS) rendu magnétisé par un ferrofluide.

La biosorption du Cd(II) par NS magnétisée a été étudiée en variant certains paramètres à savoir : le pH, le temps de biosorption, la vitesse d'agitation, la concentration initiale du Cd(II), la quantité du biosorbant ainsi que la température.

Les résultats ont montré que l'efficacité du biosorbant sur le Cd(II) était meilleure à un pH de 4,11. La capacité d'absorption du Cd atteinte en un temps d'équilibre de 5 min était de 162,74 mg/g. Le taux de biosorption de Cd(II) s'est révélé correspondre le mieux à l'équation de pseudo-second ordre. Nos résultats ont montré ainsi une meilleure corrélation avec les modèles d'isothermes de Langmuir et Sips. Ce qui suggère que l'adsorption s'est faite grâce à des interactions physiques ainsi que la présence de groupement fonctionnels au niveau de la surface de notre biosorbant ce qui a été confirmé par l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.

La présente étude a démontré que les graines de NS rendu magnétique pouvaient être utilisées comme biosorbant potentiel très prometteur pour éliminer le Cd(II) de l'eau.

Mots Clés : Biosorption, Cadmium, *Nigella sativa*, ferrofluide

Abstract

Heavy metal contaminations in the environment prompt further research for the fabrication of new adsorbents. Here, efficient removal of cadmium (Cd) in aqueous solution was achieved by using a new material, which was made from the seeds of *Nigella sativa* (NS) and magnetized by a ferrofluid.

The biosorption of Cd(II) by magnetized NS was studied by varying some parameters: pH, biosorption time, stirring speed, initial concentration of Cd(II), quantity of biosorbent and temperature.

The results showed that the efficiency of the biosorbent on Cd(II) was better at a pH of 4.11. The Cd absorption capacity reached in an equilibrium time of 5 min was

162.74 mg/g. The Cd(II) biosorption rate was found to best fit the pseudo-second-order equation. Our results thus showed a better correlation with the isotherm models of Langmuir and Sips. This suggests that the adsorption took place through physical interactions as well as the presence of functional groups at the surface of our biosorbent, which was confirmed by analysis by Fourier transform infrared spectroscopy.

The present study demonstrated that magnetically rendered NS seeds could be used as a very promising potential biosorbent to remove Cd(II) from water.

Key words: Biosorption, Cadmium, *Nigella sativa*, ferrofluid.

Sommaire

Introduction générale	1
Partie I : Etude Bibliographique	
Chapitre01 : <i>Nigella sativa.L</i>	
Chapitre 01 <i>Nigella sativa L.</i>	4
1. Origine et aire de répartition	5
2. Historique	5
3. Systématique	5
4. Description botanique	6
5. Composition chimique	6
5.1. Lipides	6
5.2. Stérols	7
5.3. Composés aromatiques	7
5.4.Saponosides	8
5.5. Polyphénols et flavonoïdes	8
5.6. Alcaloïdes	9
5.7. Les protéines.....	9
5.8. Vitamines et sels minéraux.....	10
6. Utilisations	10
6.1 Utilisation culinaire	10
6.2. Usages traditionnelles.....	10
Chapitre 02 : le cadmium	12
1. Historique	13
2. Description	13
3. Source.....	13
3.1. Les sources naturelles	13
3.2.Les sources anthropiques.....	14

4. Propriétés physico-chimiques	14
4.1. Propriétés chimiques.....	14
4.2. Propriétés physiques	15
5. Utilisation.....	16
6. L'impact du cadmium sur la santé humaine.....	16
7. Quelques procédés pour éliminer le cadmium	17
Chapitre 03 : Adsorption	18
1. Introduction	19
2. La biosorption.....	19
3. Types d'adsorption.....	21
3.1. Adsorption physique (physisorption)	21
3.2. Adsorption chimique (chimisorption)	22
4. Les paramètres qui influencent l'adsorption	22
5. Mécanisme d'adsorption	22
6. Isotherme d'adsorption.....	23
6.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir	23
6.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	24
6.3. Isotherme d'adsorption de Sips	25
6.4. Isotherme d'adsorption de de Dubinin-Radushkevich	25
6.5. Isotherme d'adsorption de Temkin.....	26
Chapitre 04 : Nanoparticule	28
1. Le Ferrofluide.....	29
1.1 Définition.....	29
1.2. Composition chimique.....	29
a. Les particules solides	29
b. Le liquide porteur.....	30
1.3. Propriétés magnétiques des ferrofluides.....	30

a. Propriétés magnétiques des particules	30
b. Comportement magnétique du ferrofluide	31
1.4. Stabilisation des nanoparticules à pH neutre	32
1.5. Utilisation des particules magnétiques	32
1. Réactifs et produits	34
2. Appareil utilisés	35
3. Préparation de l'adsorbant	35
4. Préparation des solutions :	36
4.1. Solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	36
4.2. Solution de $\text{Cd SO}_4 \cdot 8/3(\text{H}_2\text{O})$	37
4.3. Solution de $\text{CdCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	37
4.4. Préparation de la solution de PAR	37
4.5. Préparation de la solution acide	38
4.6. Préparation de la solution basique	38
4.7. Préparation de la solution KNO_3	38
5. Extraction du cadmium	38
5.1. Procéder d'extraction	39
6. Etude paramétrique	39
6.1. Effet du temps d'agitation	39
6.2. Effet de pH initial	39
6.3. Effet d'agitation	40
6.4. Effet de quantité de biosorbant	40
6.5. Effet de la concentration initiale	40
6.6. Effet de température	40
6.7. Effet de contre ion	40
8. Analyse par la spectrophotométrie UV-Visible	40
8.1. Principe	40

8.2. Caractéristiques physico-chimiques du complexant PAR.....	41
8.3. Dosage des ions Cd ²⁺ par spectrophotométrie UV-visible.....	42
9. Analyse par spectrophotométrie infra-rouge :.....	42
9.1. Définition :.....	42
9.2. Principe.....	42
Résultats & Discussion.....	43
1. Caractérisation de biosorbant.....	43
1.1. Spectroscopie infrarouge.....	43
1.2. Détermination de point de charge nul.....	44
2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible.....	45
3. Extraction du Cd(II).....	46
3.1. Effet de temps :.....	47
3.2. Effet de pH.....	47
3.3. Effet de la vitesse d'agitation.....	49
3.4. Effet de la quantité du biosorbant :.....	49
3.5. Effet de la concentration initiale de Cd(II).....	50
3.6. Effet de contre ion.....	51
4. Etude cinétique.....	52
4.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	52
4.2. Modèle de 2 ^{ème} pseudo ordre.....	53
4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	54
4.4. Modèle d'Elovitch.....	55
5. Etude thermodynamique.....	56
5.1. Effet de température.....	56
5.2. Paramètres thermodynamiques.....	57
6. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	59
6.1. L'isotherme de Langmuir.....	59

6.2. L'isotherme de Freundlich.....	59
6.3. L'isotherme de sips.....	60
6.4. Modèle de Temkin.....	61
6.5. Isotherme Dubinin-Radushkevich	62
7. Etudediffusionelle	63
Trois mécanismes d'adsorption possibles ont été évalués.....	63
1ère situation.....	64
2 ^{ème} Situation	64
3 ^{ème} situation	65
Conclusion générale	69
Références	70

Symboles & Abréviations

ϵ : Coefficient d'adsorption moléculaire

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale (nm)

ΔG :Variation de la fonction de Gibbs

ΔH :Variation d'enthalpie

ΔS :Variation d'entropie

A : L'absorbance

Cd : Cadmium

C₀ : Concentration initiale du métal (mg/L)

C_e: Concentration du métal à l'équilibre (mg/L)

[Cd(II)]₀ : Concentration initial de cadmium

Kg/an : Kilogramme par an

l : Trajet optique

m_{biosor} : Masse de biosorbant

NS : *Nigella sativa*

PAR : Le 4- (2-pyridylazo) résorcinol

q_{max}: La capacité maximale d'adsorption du métal

R : Constante de gaz parfait

TTempérature

T_{amb} : Température ambiante

t : Temps

t_{agitation} : Temps d'agitation

t/an : Tons par an

tr/min : Tour par min

V: volume de la solution (mL)

Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés physiques du cadmium.....	p15
Tableau 2: Elimination de Cd avec différents biomasses	p21
Tableaux3. Matériaux et fluides porteurs utilisés dans les ferrofluides.....	p30
Tableaux 4. Les produits utilisés.....	p34
Tableaux 5 : concentration et volume à prélever.....	p37
Tableau 6. Les absorbances des différentes concentrations en Cd(II).....	p45
Tableau 7. Distribution de Cd (10^{-3} M).....	p48
Tableau 8. Paramètres des différents modèles cinétiques.....	p56
Tableau 9. Evaluation de $\ln k_c$ en fonction de $1/T$	p58
Tableau 10. Paramètre des isothermes étudiées Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin, D-R.....	p63
Tableau 11. Paramètres de diffusion.....	p66

Listes des figures

Figure 1. Les graines de <i>Nigella sativa</i>	p4
Figure 2. Fleur de nigelle	p5
Figure 3. Capsule de nigelle	p5
Figure 4. Représentation chimique de la thymoquinone et de ses dérivés retrouvés dans l'huile essentielle de <i>Nigella Sativa</i> L.....	p8
Figure 5. Structure chimique des flavonoïdes isolés de <i>Nigella Sativa. L</i>	p9
Figure 6. Structure chimiques des importants alcaloïdes isolés des graines de <i>Sativa.L</i>	P9
Figure 7. Potentiels normaux apparents des systèmes oxydo-réducteurs du Cd.....	p15
Figure 8. Facteurs influençant l'adsorption.....	p22
Figure 9. Ferrofluide magnétique.....	p29
Figure 10. Particules super-paramagnétiques répondant à un champ magnétique. Avec l'application du champ magnétique B, il apparaît un moment magnétique au niveau de la particule (flèche grise).....	p31
Figure 11. Auto-organisation des particules super-paramagnétiques sous champ.....	p31
Figure 12. Grains de nigelle.....	p35
Figure 13. Poudre de nigelle.....	p35
Figure 14. <i>Nigella Sativa.L</i> + ferrofluide après agitation.....	p36
Figure 15. Poudre de nigelle magnétisée.....	p36
Figure 16. Solution de PAR.....	p38
Figure 17. Structure développée du complexant PAR.....	p41
Figure 18. Forme structurale des complexes métalliques.....	p42
Figure 19. Spectres IRTF de l'oxyde de fer magnétique, la <i>nigelle</i> et la <i>nigelle</i> magnétisée.....	p43
Figure 20. Courbe de point de charge nulle de nigelle magnétisée.....	p44

Figure 21. Courbe d'étalonnage de Cd(II) avec différentes concentrations.....	p45
Figure 22. Spectre UV-Visible de Cd-PAR, concentration en Cd (II) 10^{-3} M. $\lambda_{\max}=494\text{nm}$	p46
Figure 23. Rendement d'extraction de Cd (II) en fonction de temps.....	p47
Figure 24. Rendement d'extraction de Cd(II) en fonction de pH.....	p48
Figure 25. Spéciation de Cd.....	p48
Figure 26. Rendement d'extraction de Cd(II) en fonction de la vitesse d'agitation \emptyset	p49
Figure 27. Rendement d'extraction de Cd(II) en fonction de la masse de biosorbant (mg)	p50
Figure 28. Quantité de Cd(II) extrait (mg/g) en fonction de la concentration initiale.....	p51
Figure 29. Effet de contre ions de Cd (II) à différents sels.....	p52
Figure 30. Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Cd(II) par la nigelle magnétisée.....	p53
Figure 31. Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cadmium par la nigelle magnétisée.....	p54
Figure 32. Diffusion intra particulaire des ions Cd(II).....	p55
Figure 33. Application du modèle d'Elovitch à la cinétique d'adsorption des ions Cd(II)...	p56
Figure 34. Rendement d'extraction de Cd (II) en fonction de la température.....	p57
Figure 35. Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$	p58
Figure 36. Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cd(II) par le biosorbant (nigelle magnétisée).....	p59
Figure 37. Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Cd (II) par le biosorbant.....	p60
Figure 38. Isotherme de Sips pour l'extraction de Cd(II) par le biosorbant.....	p61
Figure 39. Isotherme de Temkin pour l'extraction de Cd(II) par le biosorbant.....	p62
Figure 40. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'extraction de Cd(II) par le biosorbon.....	p63

Figure 41. Evolution de $\ln (1/(1-F))$ en fonction du temps.....p64

Figure 42. Evolution de $\ln (1/(1-F(t)^2))$ en fonction du temps.....p65

Figure 43. Evolution de $3-3(1-F(t)^{2/3})-2F$ en fonction du temps.....p65

Introduction

Générale

La pollution de l'environnement est un problème majeur qui a augmenté au cours du XIXe siècle et qui continue de susciter une inquiétude croissante suite au développement des activités industrielles, agricoles et urbaines ainsi que l'explosion démographique.

Les effluents industriels sont une cause majeure de concentration de métaux lourds, ces effluents proviennent de nombreuses industries tels que la corrosion des conduites d'eau, les déchets de décharge, la galvanoplastie, l'électrolyse, l'électro-osmose, l'exploitation minière, le traitement de surface, la production d'énergie et de carburant, les engrais, les pesticides, le fer et l'acier, le cuir, le traitement de surface des métaux, la photographie, les installations aérospatiales et installations d'énergie atomique,...etc. Les métaux lourds posent effectivement des problèmes particulièrement préoccupants. Ces éléments, non biodégradables, pourraient être la cause de nombreuses pathologies et désordres qui menacent la vie humaine. En plus d'être écotoxique, des pertes économiques colossales pour l'industriel ainsi que le gouvernement sont réel. Ainsi, pour reprendre les termes d'un récent rapport de l'Office Parlementaire des Choix Scientifiques et Technologiques : « *si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire* ».

Parmi ces métaux toxiques, le cadmium, provient de nombreuses applications industrielles comme la métallisation et la production des batteries cadmium-nickel, est un danger potentiel pour l'environnement et l'homme. Les composés contenant du cadmium sont classés dans la liste des produits carcinogènes et peut provoquer des dommages rénaux. Donc il devient indispensable de trouver et de mettre au point de nouveaux procédés de traitement des effluents industriels contenant ce métal.

Plusieurs méthodes et techniques de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années ; parmi celles-ci, le procédé d'adsorption, est l'un des procédés de séparation, qui s'applique dans différents domaines (extraction, épuration, dépollution, etc.). La biosorption faisant partie de celle-ci, est une technique efficace ainsi qu'écologique pouvant être définie comme étant la capacité d'un matériel biologique à éliminer les métaux toxiques des eaux usées en se basant sur la capacité de liaison de ces métaux par des voies métaboliques ou physico-chimique.

La biosorption a gagné de l'ampleur ces dernières décennies à cause de certains avantages par rapport aux procédés conventionnels, tel que la haute performance et le coût bas du procédé, la minimisation de l'utilisation des produits chimiques, la régénération du

biosorbant et la possibilité de récupération des métaux. Des biosorbants ont déjà fait l'objet de plusieurs études utilisant différentes biomasses à savoir : des bactéries, champignons, levures, algues, ainsi que plusieurs plantes ou parties de plantes réagissent aux métaux lourds par divers processus biologiques et chimiques faisant intervenir ou pas le métabolisme cellulaire tels que la biosorption sur leur paroi cellulaire et le piégeage dans leur capsule, l'oxydation et la réduction, la précipitation, la complexation, etc. Ces réactions peuvent contribuer de manière significative à l'élimination des métaux lourds des sites contaminés.

Dans ce contexte, nous avons voulu étudier le phénomène de biosorption du cadmium en solution aqueuse, par la graine de *Nigella Sativa* L. rendue magnétisée pour une meilleure efficacité.

Deux parties composent ce mémoire :

La 1^{ère} partie qui traite une étude bibliographique sur quatre chapitres :

-en premier, un chapitre sur la *Nigella Sativa*.L, où on a donné des généralités sur la nigelle incluant son origine, son histoire, la systématique, la description botanique, la composition chimique, et son utilisation.

-Dans un second chapitre nous avons présenté le cadmium, son historique, source, propriétés physicochimiques, utilisations, son impact sur la santé humaine et quelques procédés pour l'éliminer.

- Un chapitre qui traite le procédé de l'adsorption, où on a défini le procédé, puis les types d'adsorption, les paramètres qui influent sur l'adsorption, les mécanismes, et finalement les isothermes d'adsorption.

- Et ensuite un chapitre sur les particules magnétiques. Ce chapitre a été consacré à la définition du ferrofluide, sa composition, les propriétés magnétiques, les stabilités des nanoparticules, et leurs diverses utilisations.

Dans la 2^{ème} partie nous présentons la procédure expérimentale (appareils, protocoles et méthodes) mise en place au cours de cette étude et les différents résultats obtenus ainsi qu'une discussion qui s'impose pour chaque résultat.

Enfin, une conclusion générale ainsi que des perspectives clos ce mémoire.

Etude

Bibliographique

Chapitre 01 *Nigella sativa* L.

1. Origine et aire de répartition

Du latin *nigellus* ou *niger* "noirâtre", la nigelle nous offre ses petites graines aromatiques menées d'un noir intense communément connues sous le nom de cumin noir, *Habbat el baraka* ou encore *El habbah sauda* dans les pays arabes, Sinoudj en Algérie [1]. Les pays producteurs de la nigelle sont principalement l'Inde, la Syrie, l'Égypte, l'Arabie Saoudite, la Turquie, l'Iran et le Pakistan [2].



Figure 1. Les graines de *Nigella sativa* [3]

2. Historique

L'Égypte est la première civilisation antique qui a marqué le plus dans l'histoire la phytothérapie. Les premiers principes d'utilisation des plantes médicinales sont constitués par les égyptiens et parmi ces plantes la *Nigella Sativa* qui tient une place importante.

Lors de l'expansion des Romains en Orient, ils ont découvert la *Nigella Sativa* et l'ont importé en Europe.

Dans le monde arabo-musulman, les arabes semblent connaître la *Nigella Sativa* surtout aux VI^e et VII^e siècles. Le Prophète Muhammad lui-même connaissait ses avantages médicaux. Un de ses disciples, *Ibn Atik*, avait utilisé des graines de Nigelle Luzerne macérée dans l'huile d'olive. Ceci a été utilisé pour traiter les éternuements de la grippe [4].

3. Systématique

La classification botanique ci-dessous est basée sur des critères anatomiques, chimiques et morphologiques, la plus utilisée et la plus importante du 19^{ème} siècle [5].

Embranchement: spermaphytes;

Sous embranchement: angiospermes;

Classe: dicotylédones;

Sous classe: dialypétales;

Série: thalamiflores;

Ordre: ranales ;

Famille: ranunculacées.

Tribu: helleborées.

Genre: nigelle.

4. Description botanique

La nigelle est une plante herbacée annuelle dressée atteignant 60 cm de haut, avec une végétation développée. Elle se compose d'une tige, de feuilles, de fleurs, de fruits et de graines.

La plante est hermaphrodite à reproduction autonome et forme des capsules qui contiennent des graines blanches. À maturité, les capsules s'ouvrent par une fente interne et exposent les graines à l'air, ce qui les rend noires [2]. Les graines de *Nigella sativa* L. sont ovoïdes de 2 à 3,5mm, présentent 03 à 04 ongles et la face supérieure est finement granuleuse et réticulée [2].

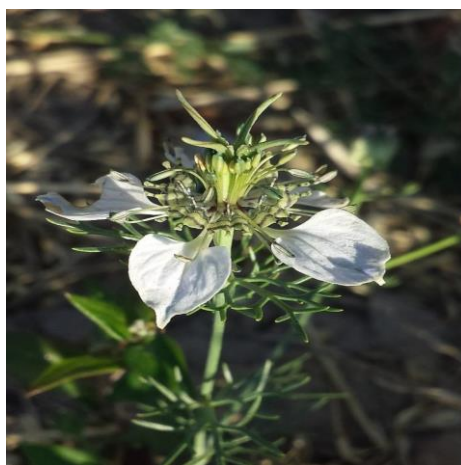


Figure 2. Fleur de nigelle

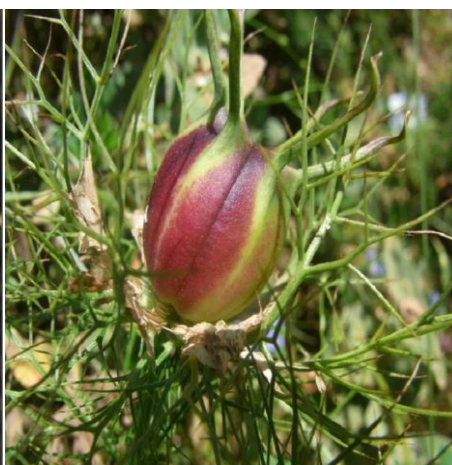


Figure 3. Capsule de nigelle

5. Composition chimique

Sa composition chimique varie selon les auteurs. En effet, les valeurs et proportions obtenues sont basées sur les conditions géographiques et climatiques, la culture, la récolte, le stockage et les méthodes d'extraction et détection [6].

5.1 Lipides

Les graines de *N. sativa* sont riches en huile fixe constituant 37,9-39,2% du poids des graines celle-ci étant très riche en triglycérides (avec un pourcentage entre 20 et 50%), contient aussi une petite fraction non lipidique,

Elle possède de nombreuses propriétés pharmacologiques. Elle peut être considérée comme un antioxydant, un anti-inflammatoire, un immunomodulateur, un anti-tumoral, un anti-diabétique, joue un rôle important dans les systèmes cardiovasculaires et gastro-intestinaux [17].

- **Lipides simples**

Ils représentent environ 97% des lipides totaux des graines.

Glycérides: principalement formés à partir de triglycérides (80 % du total).

Acides gras libres: 14,3-16,2 %.

Les acides gras insaturés représentent 70-86% du total, dont l'acide linoléique représente la majorité (45,5-70,8%), suivi de l'acide oléique (16,2-25%), acides gras saturés avec acide palmitique, acide arachidique et l'acide mystique [7].

- **Lipides complexes**

Ils représentent 3% des lipides totaux, y compris les glycolipides et les phospholipides [7].

5.2 Stérols

L'huile fixe est constituée de 2% de stérols. La majorité est sous la forme estérifiée et libre. Le β -sitostérol représente le stérol majeur, environ 60% des stérols, puis environ 20% de stigmastérol. On peut retrouver le cholestérol à l'état de traces, c'est-à-dire environ 1%.

5.3 Composés aromatiques

La majeure partie de l'activité pharmacologique est attribuée à l'huile essentielle de *N.sativa*, c'est pourquoi la recherche se poursuit depuis 1960 sur la composition de cette huile volatile [3]. Elle se compose de six composés phénylpropanoïdes (46,1 %), de neuf hydrocarbures monoterpénoïdes (26,9 %), de quatre cétones monoterpénoïde (6,0 %), huit hydrocarbures non terpénoïdes (4,0 %), trois alcools monoterpénoïdes (2,7 %), deux hydrocarbures sesquiterpénoïdes (1,0 %) [18].

Burits et Bucar, ont identifiés par GC-MS (Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse), Trente-deux composés dont la plupart sont des monoterpènes: p-cymène (38%), Thymoquinone (30%), Carvacrol (5-11%), α -Pinène (5-14%), β -Pinène (5%), Limonène (4%), Longifolène (1,2-8%), 4-terpinéol (1,98-6,59%) et t-Anethole (0,25-4,28%). Ils ont identifiés la présence d'hydroquinone de thym, de thymol, et de produits d'oxydation de la thymoquinone, la bithymone a également été signalée [3].

La thymoquinone est le composant actif principal et le plus abondant (18,4-24%) de l'huile essentielle des graines de *N. sativa*. Il est structurellement homologue avec le coenzyme Q, qui est un antioxydant important dans la chaîne de transport des électrons. On rapporte également que la Thymoquinone possède de fortes propriétés antioxydantes [8];

parmi laquelle la capacité de piégeage des radicaux libres, de plus, elle diminue sensiblement la toxicité du Cadmium et protège contre les dommages histologiques des reins [9].

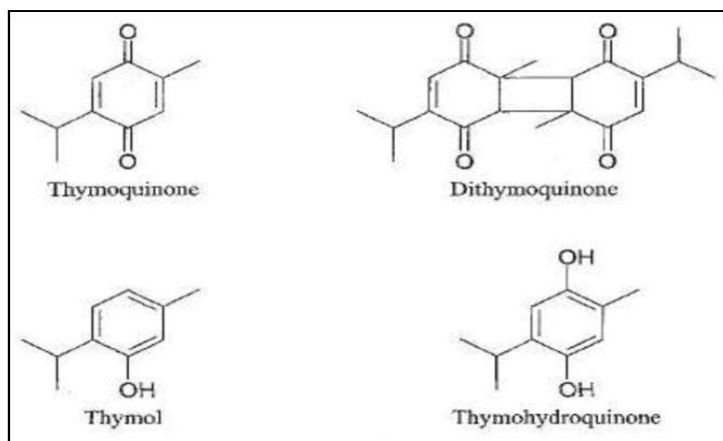


Figure 4. Représentation chimique de la thymoquinone et de ses dérivés retrouvés dans l'huile essentielle de *Nigella sativa* L.

5.4 Saponosides

La saponine est un glycoside de haut poids moléculaire, dont la fraction aglycone (sapogénine) est un stérol ou un triterpénoïde.

Ils sont facilement solubles dans l'eau et ont diverses propriétés antioxydantes. L'alpha-héderine de *N. sativa* en est un bon exemple, à l'exception de quelques autres composés apparentés, récemment isolés, apportent des effets antioxydants à la *N. sativa* [11].

5.5 Polyphénols et flavonoïdes

Plusieurs auteurs ont pu quantifier la teneur en polyphénols et flavonoïdes, trouvant une moyenne de 1,371mg/g et de 0,442mg/g, respectivement [4, 12,13].

A partir des résultats obtenus par HPLC, il a été constaté que les composés majeurs dans les différents extraits sont l'acide gallique et la rutine. Ces composés possèdent puissants antioxydants et ont démontré divers avantages pour la santé en présentant des propriétés antibactériennes, antivirales, anti carcinogènes, anti-inflammatoires et vasodilatatrices [13].

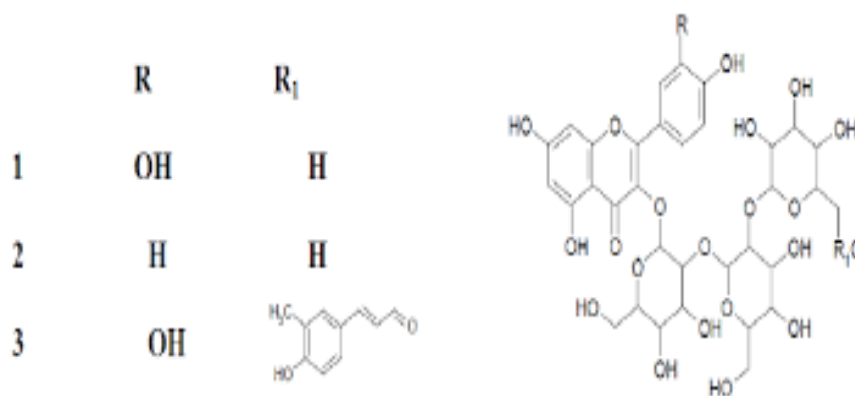


Figure 5. Structure chimique des flavonoïdes isolés de *Nigella Sativa*.L [14].

5.6 Alcaloïdes

Plusieurs alcaloïdes ont été isolés des graines de *NS*. Les plus importants sont l'anigelline, nigellicine, nigelidines, nigellimine, isoquinoline, indazole et N-oxynigellimine et les alcaloïdes diterpéniques [2].

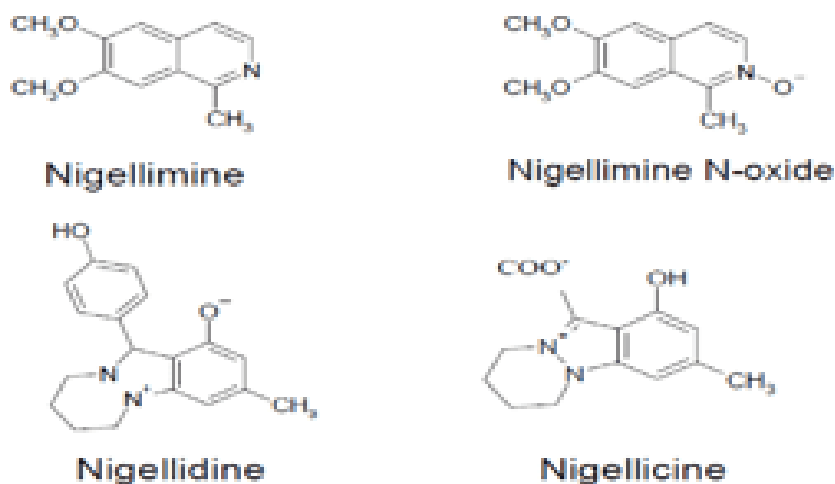


Figure 6. Structure chimiques des importants alcaloïdes isolés des graines de *N. sativa* L [16].

5.7 Les protéines

Les protéines représentent 16-20% de la composition totale. Les graines de *N. sativa* sont une excellente source d'acides aminés (18 acides aminés), principalement l'arginine 9%, l'acide aspartique 8% et l'acide glutamique 24% [17].

5.8 Vitamines et sels minéraux

La composition vitaminique a été déterminée et a révélé la présence de vitamine B1, B2, B6, PP et acide folique.

Une étude sur la composition minérale des graines *NS* a rapporté que sa teneur en potassium est importante (1,18 % du poids total des graines); tandis que le calcium, le fer, le sodium représente respectivement 0,188, 0,0575 et 0,0853 % [17]. La teneur en sélénium des graines a également été déterminée, représentant 0,13-0,20 mg/kg [17].

6. Utilisations

6.1 Utilisation culinaire

En cuisine, on utilise uniquement les graines de *Nigella Sativa*. L'arôme fort de ces graines est le citron, le poivre et le saffras. Géographiquement, ses usages culinaires s'étendent à une bande s'étendant du nord-est de l'Afrique à l'Inde et au-delà.

Il est encore utilisé comme condiment et herbe dans une variété de plats d'abord cuits, séché pour rehausser son arôme. Par exemple, on peut citer son utilisation comme substitut du poivre ou légumes assaisonnés. Les graines de Nigelle sont utilisées dans des compositions dans certaines régions de l'Inde.

Les graines de nigelle sont souvent utilisées pour aromatiser le pain (surtout en Turquie), mais aussi le fromage (Syrie et Arménie). Elles sont mélangées avec du miel ou du sirop et ajoutées à de nombreuses pâtisseries [19].

6.2 Usages traditionnelles

En Médecine Yunāni, les Graines de Nigelle sont considérées comme un abortif et un diurétique; il est pour l'ascite, la toux, les douleurs oculaires, la jaunisse, la paralysie et l'embolie des hémorroïdes [16]. En Malaisie, les onguents des graines sont utilisés pour traiter les maux de tête, les abcès, ulcères nasaux, orchite et rhumatismes [16].

En Egypte, elle est utilisée pour traiter l'asthme [20]. Extérieurement sous forme de pommade, les graines sont utilisées pour le traitement des abcès, hémorroïdes, inflammation testiculaire et pédiculose [16].

En Arabie Saoudite, cette huile est utilisée localement pour la raideur et la douleur articulations, ainsi que l'asthme et l'eczéma [16].

En Turquie, l'huile de graines est utilisée par voie orale pour ses propriétés carminatives, Bronchodilatateur, expectorant, antihypertenseur, diurétique, diaphorétique, renforce l'estomac et combat l'indigestion; en friction, déconseillé spasmes musculaires, sciatique et rhumatismes [16].

Chapitre 02 : le cadmium

1. Historique

Le cadmium est un élément chimique de numéro atomique 48 et de symbole **Cd**. Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc. Le cadmium était extrait de ce minéral dans les environs de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français *Cadmée* [21].



2. Description

Le cadmium est un élément chimique, de la famille des métaux de transition du groupe 12 (ou IIB) de la classification périodique, dont le numéro atomique est 48 et son symbole est **Cd**. Il est un métal blanchâtre, mou et malléable, ne se trouve pas à l'état natif, mais il est contenu dans de nombreux minerais.

3. Source

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles ou anthropiques.

3.1. Les sources naturelles

L'activité volcanique serait la source naturelle la plus grande de Cd dans l'atmosphère (10 t/an de Cd émises par l'Etna, en Sicile).

La modification des minéraux de la croûte terrestre entraîne également un enrichissement en Cd des sols et des systèmes aquatiques [22].

Il est largement répandu dans la croûte terrestre à une concentration moyenne d'environ 0,1 mg/kg. Le niveau le plus élevé de composés de cadmium dans l'environnement est accumulé dans les roches sédimentaires, et les phosphates marins contiennent environ 15mg de cadmium /kg [23].

Les principaux minerais du cadmium sont: le greenockite (CdS), l'hawleyite (sulfure), le monteponite (oxyde) et l'otavite (carbonate (CdCO_3)) [24,25].

Le cadmium peut être trouvé pratiquement dans tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0,01 à 0,05 pour cent), et dans les minerais de plomb, de cuivre et de phosphate naturel [26].

Les quantités utilisées ($0,96 \cdot 10^6$ kg/an), sont relativement faibles par rapport aux émissions totales ($20 \cdot 10^6$ kg/an) [22].

3.2 Les sources anthropiques

Le cadmium a été largement dispersé dans l'environnement par l'air en raison de son exploitation minière et de sa fonte, ainsi que par d'autres voies d'origine humaine [23]:

- L'utilisation d'engrais phosphatés ;
- La fumée de cigarette ;
- Diverses utilisations industrielles telles que les batteries NiCd, le placage, les pigments et les plastiques ;
- Les rejets industriels ;
- La combustion de combustibles fossiles tels que le charbon ou le pétrole ;
- On le récupère lors de l'élaboration du zinc, du plomb et du cuivre.

4. Propriétés physico-chimiques

4.1 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution: il est donc plus noble que le zinc [27]. Le cadmium est un métal stable à température ambiante et à sec, mais s'oxyde lentement à l'air en présence d'humidité en donnant de l'oxyde anhydre CdO.

Il est insoluble dans l'eau et les solvants organiques, par contre il est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. Il réagit facilement avec les acides, même s'ils sont faibles [27].

Le Cd est stable dans l'eau sous forme de cation hydraté Cd^{2+} . Cet atome est chargé positivement et présente un caractère acide, donnant lieu à des complexes aquo-hydroxo, tels que $\text{CdOH}(\text{H}_2\text{O})_2^{5+}$ [21].

Lorsque la charge du complexe diminue par déprotonation successive, il peut y avoir condensation des complexes par olation. Le Cd peut former également des hydroxydes.

Lors de la dégradation de la phase solide, le Cd rejoint la solution ; et bien qu'il soit souvent sous la forme Cd^{2+} , il forme également des complexes avec d'autres ions: CdCl^+ , CdSO_4 , CdOH^+ , CdHCO^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ [21].

Le Cd peut également former des composés en solution avec des acides organiques.

Le pH et le potentiel redox sont les deux paramètres clés qui influencent la mobilité de l'ion Cd(II) (figure7).

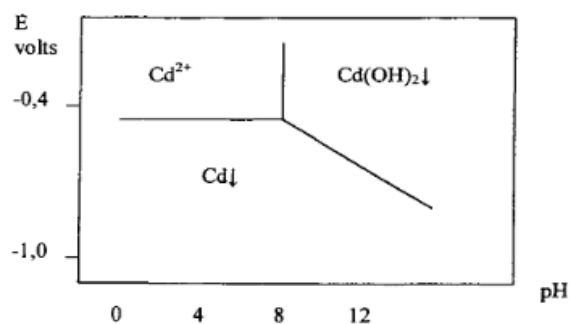


Figure 7. Potentiels normaux apparents des systèmes oxydo-réducteurs du Cd [21].

4.2 Propriétés physiques

Le tableau suivant résume quelques propriétés physiques du Cadmium.

Tableau 1. Propriétés physiques du cadmium.

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,65 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	321°C
Température d'ébullition	765°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,097 (+2)
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5S ²
Energie de première ionisation	866 KJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 KJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,402 V
Chaleur massique	0,23 J.g ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité thermique	0,968 W.cm ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité électrique	0,134 10 ⁶ Ω ⁻¹ .cm ⁻¹
Energie de fusion	1,53 kcal.mol ⁻¹
Energie de vaporisation	23,82 kJ.mol ⁻¹
Volume molaire	13,1 cm ³ .mol ⁻¹
Pression de vapeur	1 mm Hg à 394 °C

5. Utilisation

Les principales applications industrielles du cadmium sont [23,28]:

- Appliqué en couche mince, il protège l'acier contre la corrosion.
- Il constitue les plaques négatives des accumulateurs au nickel-cadmium.
- Le cadmium entre dans la composition d'alliages dont il abaisse le point de fusion et d'alliages antifriction absorbant fortement les neutrons lents,
- Le cadmium est utilisé pour la commande des réacteurs nucléaires et le blindage d'appareils de mesure.
- Les sels de cadmium sont employés dans la photographie, la fabrication des feux d'artifice, les caoutchoucs, la porcelaine, etc.
- Les oxydes de cadmium sont utilisés dans l'industrie chimique, pour la galvanoplastie, dans les accumulateurs électriques, comme stabilisants pour matières plastiques, et pigment pour émaux.
- Comme absorbant de neutrons dans les réacteurs nucléaires.

Au cours des dernières décennies 65% de cadmium a été produit dans le monde. On l'appelle le métal du XXe siècle [25].

6. L'impact du cadmium sur la santé humaine

Le cadmium pose un plus grand danger pour la santé, l'exposition au Cd chez l'homme se fait principalement par inhalation, par l'alimentation et par la cigarette.

La toxicité du Cadmium provoque:

- Une anosmie,
- Un stress respiratoire,
- Un emphysème,
- Une rhinite chronique,
- Une broncho-pneumopathie chronique obstructive,
- Un stress oxydatif,
- Le dysfonctionnement des tubules rénaux,
- Une légère anémie apparaît après une exposition aux fumées d'oxyde de cadmium
- En 1946, la maladie "Itai-Itaibyô" a attiré l'attention des médecins dans la préfecture de Toyoma au Japon. Déformation du squelette, douleurs musculaires, fragilité et douleurs osseuses,

- Ils entraînent des mutations et des lésions de l'ADN, ce qui peut conduire à la carcinogénèse.

Le cadmium a été classé comme cancérigène humain (groupe I) par le Centre international de recherche sur le cancer [28,29].

7. Quelques procédés pour éliminer le cadmium

Le Cd a un certain nombre d'effets nocifs sur différentes parties du corps humain, entraînant des maladies impossibles à traiter et pouvant même entraîner la mort. Il existe de nombreuses mesures d'atténuation qui peuvent réduire le transfert de Cd, comme [29]:

- L'augmentation de la matière organique dans le sol pour stabiliser la solubilité du Cd.
- L'application de chaux au sol pour augmenter le pH du sol et diminuer la biodisponibilité du Cd.
- L'utilisation d'engrais à base de zinc pour réduire l'accumulation de Cd dans les cultures et éviter l'utilisation d'engrais à base de phosphate,
- Contrôler la salinité et les niveaux de chlorure dans l'eau d'irrigation pour réduire l'absorption de Cd dans les produits agricoles,
- La biorémediation à l'aide de microbes (bactéries, algues, champignons),
- La phytoremediation à l'aide d'espèces végétales hyperaccumulatrices.

Sa mobilité peut être limitée par des processus d'adsorption ou, dans une moindre mesure, de précipitation à des niveaux de pH supérieurs à 6. L'adsorption du cadmium est particulièrement sensible à la présence d'oxydes de fer et de manganèse. De plus, dans les phénomènes d'adsorption, les minéraux argileux, les carbonates et la matière organique jouent un rôle très important dans la capacité d'échange cationique du cadmium [30].

Chapitre 03 : Adsorption

1. Introduction

L'élimination des métaux lourds est une préoccupation majeure pour toutes les agences de protection de l'environnement.

La recherche d'adsorbants a conduit à l'étude de matériaux d'origine agricole et biologique comme sorbants potentiels de métaux.

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20^{ème} siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption [32].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Il y aura cette opération si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante [33].

L'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, influençant leur comportement et leur biodisponibilité. De plus, son utilisation est très répandue en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va provoquer une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [34].

2. La biosorption

L'application de ressources biologiques pour l'élimination des métaux, définie sous le nom de bio-sorption, a été recommandée comme une technique simple, économique, efficace et respectueuse de l'environnement. Le faible coût et l'efficacité relativement plus élevée de l'élimination des métaux des solutions diluées sont parmi les principaux avantages de la biosorption [31].

Les mécanismes de la biosorption sont variés et pas encore très bien élucidés. Selon la dépendance du métabolisme cellulaire, les mécanismes de biosorption peuvent être divisés en ceux dépendant du métabolisme (biomasse vivante) et ceux non-dépendant (biomasse morte).

Le transport du métal à travers la membrane cellulaire produit une accumulation intracellulaire, qui dépend du métabolisme de la cellule, ce qui augmente la quantité de métal éliminé. Cela signifie que ce type de biosorption ne peut avoir lieu qu'avec des cellules

viables. Il est souvent associé à un système de défense actif du microorganisme vivant, qui réagit en présence du métal toxique.

En même temps, ce type de biomasse peut transformer le polluant en formes non toxiques, ce qui est important dans les applications pratiques [35]

Contrairement à la biomasse vivante, la biosorption est aussi considérée comme un processus physique/chimique rapide, et sa vitesse est régie par le type de traitement. Dans un autre sens, elle peut également être définie comme un terme collectif pour un certain nombre de processus d'accumulation passive qui, dans un cas particulier, peuvent inclure l'échange d'ions, la coordination, la complexation, la chélation, l'adsorption et la microprécipitation [36].

Différents types de biomasse ont été utilisés pour l'élimination des métaux lourds à savoir : les bactéries, les algues, les champignons les levures, des plantes terrestres et aquatiques, des résidus de l'industrie agricole comme les pelures, les graines, ou encore les boues et aussi les chitines [35-41].

Il existe plusieurs groupements chimiques qui attireraient et séquestreeraient les métaux dans la biomasse : les groupes acétamido de la chitine, les polysaccharides structuraux des champignons, les groupes amino et phosphate dans les acides nucléiques, les groupes amido, amino, sulfhydryle et carboxyle dans les protéines, les hydroxyles dans le polysaccharide et principalement les carboxyles et les sulfates dans les polysaccharides d'algues marines appartenant aux divisions haeophyta, rhodophyta et chlorophyta. Cependant, cela ne signifie pas nécessairement que la présence d'un groupe fonctionnel garantit la biosorption, peut-être en raison de barrières stériques, conformationnelles ou autres [36]

Le tableau 2 ci-dessous représente les résultats de quelques auteurs qui ont fait l'extraction de cadmium avec différentes biomasses.

Tableau 2: Elimination de Cd avec différents biomasses [31, 42, 43, 44].

Biomasse	Concentration (ppm)	pH	Efficacité d'élimination (% ou mg/g)
<i>Tetraselmis suecica</i> (algues)	6	7,8	23,08 (24 h) 56,04 (72 h)
<i>Mucor Rouxii</i> (traité avec NaOH)	10	5	8,46
Biomasse de culture mixte anaérobie	50	4	11,8
Pellures de pomme de terre (<i>Citrus paradisi</i>) traité par Ca ²⁺ ou Mg ²⁺ .	500mg/ml	6	46,3 27
<i>Bacillus</i> sp. K1 modifié en charbon actif magnétisé	50mg/ml	7	230
<i>Pediococcus pentosaceus</i> souches FB145 et FB181	50mg/ml	7,2	52,65 50,35 mg/g

3. Types d'adsorption

On peut distinguer deux types d'adsorption :

3.1. Adsorption physique (physisorption)

Dans le cas de l'adsorption physique, les interactions entre les atomes ou les molécules solide d'adsorbant sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de liaisons faibles du type Van Der Waals, liaison hydrogène ou des forces électrostatiques type dipôles. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) aucune modification de la structure moléculaire avec des chaleurs d'adsorption souvent faibles (inférieures à 20 Kcal/mole). La physisorption rapide et réversible [45].

3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le phénomène implique une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, les molécules sont directement fixées au solide. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [45].

Le processus s'arrête quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat pour former une monocouche.

4. Les paramètres qui influencent l'adsorption

L'adsorption peut être influencée par différents paramètres présentés sur la Figure 8.



Figure 8. Facteurs influençant l'adsorption.

5. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est divisé en trois étapes [46]:

- 1- La diffusion extérieure: Transfert de soluté de l'intérieur de la solution vers les surfaces extérieures des particules. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement des fluides dans les lits d'adsorbants.
- 2- Diffusion interne: Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- 3- Diffusion de surface: Fixation moléculaire à la surface des pores.

Ainsi l'étape de l'adsorption proprement dite pourra s'effectuer.

6. Isotherme d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour caractériser le lien entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration de l'adsorbat [42].

La relation d'équilibre d'adsorption à une température donnée est appelée isotherme d'adsorption. Les plus connues sont les équations de Freundlich, Langmuir, Temken, D-R, et Sips.

6.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'une des plus classique, elle a été proposée en 1916 par Langmuir [47]. Ce modèle théorique d'adsorption en mono-couche moléculaire repose sur les hypothèses suivantes:

- Existence des sites définis d'adsorption ;
- Une seule molécule adsorbée par site ;
- Tous les sites sont énergiquement équivalents ;
- Absence d'interaction entre molécules de sites adjacents.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante

$$q_e = q_{max} \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (1)$$

Où:

q_{max} : la capacité maximale d'adsorption du métal par gramme d'adsorbant pour former une monocouche complète sur la surface de l'adsorbant (mg/g).

b : constante relative à l'affinité des sites (l/mg).

q_{max} et b : peuvent être déterminés graphiquement à partir de l'une des deux formes linéaires de l'équation de Langmuir suivantes :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} \quad (3)$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de constante adimensionnelle appelée facteur de séparation R_L , défini comme suit:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (4)$$

Selon la valeur de R_L l'adsorption est soit :

- Irréversible ($R_L = 0$)
- Favorable ($0 < R_L < 1$)
- Linéaire ($R_L = 1$)
- Non favorable ($R_L > 1$).

6.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

En 1894 Freundlich a édité une isotherme qui porte son nom [48]. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Elle peut être décrite par l'équation suivante:

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites. Elle est basée sur une adsorption sur des surfaces hétérogènes caractérisés par le facteur $1/n$, elle est décrite par l'équation suivante :

$$q_e = kfC_e^n(5)$$

Où :

q_e : la capacité d'adsorption du métal (quantité adsorbée) à l'équilibre (mg/g), elle est calculée par l'expression suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e).V/m(6)$$

Avec:

m: masse de l'adsorbant (g)

V: volume de la solution (L)

C_0 : concentration initiale du métal (mg/L)

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

peuvent être déterminés en linéarisant l'équation précédente sous la forme logarithmique:

$$\ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e \quad (7)$$

K_f : constante de Freundlich.

- Une valeur de $0.1 < n < 1$ indique que l'adsorption est favorable.
- Des valeurs de **n** faibles impliquent une forte interaction entre l'adsorbé et l'adsorbant.
- Pour **n** = 1 l'adsorption est linéaire conduisant à des énergies d'adsorption identiques pour tous les sites.

6.3. Isotherme d'adsorption de Sips

Le modèle isotherme Sips est obtenu en combinant les isothermes de Freundlich et de Langmuir : c'est un modèle hybride [49]. C'est une isotherme appropriée pour prédire le comportement d'adsorption des structures hétérogènes, et éviter la concentration croissante de l'adsorbé que l'on rencontre dans l'isotherme de Freundlich. Ceci, à son tour, conduit à la production d'une expression qui a une limite finie à une concentration élevée [50]. Le modèle de Sips a la validité de localiser l'adsorption sans l'interaction adsorbé-adsorbé. L'équation de Sips est donnée par l'expression linéaire et non linéaire suivante, respectivement:

$$q_e = \frac{q_{m,sp} k_{sp} C_e^{n,sp}}{1 + k_{sp} C_e^{n,sp}} \quad (7)$$

$$\ln \frac{q_e}{q_s - q_e} = \ln k_s + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

q_{m,sp}, **k_{sp}** sont la capacité d'adsorption maximale, la constante isothermique de Sips, respectivement.

Le modèle isotherme de Sips ne suit pas la loi de Henry en raison de la réduction au modèle de Freundlich lorsque la concentration en adsorbé est faible. En outre, à une concentration élevée d'adsorbé, il prédit l'adsorption monocouche caractéristique du modèle de Langmuir. Les conditions de fonctionnement, telles que la modification de la concentration, du pH et de la température, régissent les paramètres de l'équation.

6.4. Isotherme d'adsorption de de Dubinin-Radushkevich

Le modèle isothermique de Dubinin-Radushkevich (DR) suppose que l'adsorption est liée au volume des pores de l'adsorbant, la structure des pores de l'adsorbant est prise en

compte et il est applicable aux surfaces hétérogènes [49,51]. Le modèle isotherme DR est couramment utilisé pour décrire les processus d'adsorption physique ou chimique. L'équation correspondante est la suivante:

$$q_e = q_{m,DR} e^{-k_{DR} \varepsilon_{DR}^2} \quad (9)$$

$$\varepsilon_{DR} = RT \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (10)$$

Où :

$q_{m,DR}$ est la capacité maximale d'adsorption du modèle isotherme DR,

K_{DR} est la constante du modèle isotherme ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$),

ε_{DR} est le potentiel de Polanyi (kJ mol^{-1}),

C_e : est la concentration d'équilibre de l'adsorbant en phase aqueuse (mg L^{-1}).

Le modèle D-R est principalement utilisé pour estimer l'énergie libre moyenne d'adsorption (kJ mol^{-1}) :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (11)$$

Les données d'équilibre obtenues à différentes températures sont utilisées pour aider à évaluer les paramètres thermodynamiques afin de confirmer la nature de l'adsorption de l'adsorbant par l'adsorbant. La nature spontanée du processus et la faisabilité thermodynamique ont été évaluées par les paramètres thermodynamiques comme le changement d'entropie (ΔS), le changement d'enthalpie (ΔH) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG).

Les équations sont répertoriées comme suit :

$$\ln K_l = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (12)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

6.5. Isotherme d'adsorption de Temkin

Le processus d'adsorption est supposé être un processus multicouche par le modèle de Temkin qui prend clairement en compte les interactions entre les couches (l'adsorbant et l'adsorbant) [49]. Le modèle de Temkin ignore les concentrations très élevées et très faibles, et il suppose également que la chaleur d'adsorption différentielle pourrait réduire la linéarité de

la couche pour des molécules entières en conséquence de l'augmentation de la couverture. Bien que le modèle de Temkin ne soit pas approprié pour prédire l'adsorption en phase liquide, c'est un système d'adsorption compliqué, il est adapté pour anticiper l'adsorption en phase gazeuse. L'équation du modèle est exprimée comme suit :

$$q_e = \frac{RT}{b_{TM}} \ln k_{TK} C_e \quad (14)$$

$$qe = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (15)$$

La constante **B**₁ est liée à la chaleur d'adsorption

R : constante des gaz parfaits (8,314J/mol K).

Chapitre 04 : Nanoparticule

1. Le Ferrofluide

1.1 Définition

Les fluides magnétiques, également appelés ferrofluides, sont des suspensions très colloïdales. Nanoparticules magnétiques stables dans les fluides porteurs. Les ferrofluides sont dus à l'interaction de particules magnétiques avec des molécules de solvant qui les entourent. Ces interactions sont suffisamment fortes pour que les particules magnétiques soient transportées dans tout le liquide: on obtient ainsi un comportement magnétique global, qui peut se déplacer et se déformer sous l'influence d'un champ. Les propriétés magnétiques sont maintenues en une seule phase [52,53]. Cette propriété classe les ferrofluides dans la catégorie des Matériaux intelligents. Les ferrofluides conservent leur fluidité sur le terrain très magnétique et les particules ne se séparent pas du liquide porteur [53].



Figure 9. Ferrofluide magnétique.

1.2. Composition chimique

La composition de deux composants dans le ferrofluide: particules magnétiques solides et le liquide porteur.

a. Les particules solides

Les Oxydes magnétiques, sont principalement composés de particules de ferrite. Pour les obtenir, le mélange aqueux est broyé ou alcalinisé. Les particules peuvent également être de type métallique comme le nickel, le cobalt. L'avantage de ces particules comme le fer...etc. est leur forte aimantation. D'autre part, leur oxydation rapide entraîne une réduction ou une perte de cette aimantation.

b. Le liquide porteur

On distingue deux types :

- Solvants organiques : principalement utilisés dans des applications commerciales, Ils doivent avoir une stabilité à haute température. Par exemple, nous pouvons citer : hydrocarbures aliphatiques, diesters d'acides carboxyliques, huile de silicone, polyphénylène éther...
- Solvants polaires : principalement utilisés dans les applications médicales. L'eau et l'alcool en sont des exemples importants.

Tableaux3. Matériaux et fluides porteurs utilisés dans les ferrofluides.

Métal	Oxyde magnétique	Solvants organiques	Solvants polaires
Fer cobalt nickel	Fe ₃ O ₄ : magnétite γ-Fe ₂ O ₃ : maghémite Fe ₂ CoO ₄ : ferrite cobalt Fe ₂ MnO ₄ :ferritemanganèse	Kérosène Diester carboxylique Huile de silicone Polyphényléthers	Eau Méthanol, Ethanol Ethylène glycol

1.3. Propriétés magnétiques des ferrofluides

a. Propriétés magnétiques des particules

En raison de leur petite taille, ces nanoparticules ont des propriétés magnétiques spécifiques. En fait, chaque particule est considérée comme un aimant permanent μ . Sa force est :

$$\mu = ms V \quad (1)$$

V étant le volume de la particule,

ms est l'aimantation spécifique du matériau constituant la particule.

Le moment magnétique de la particule est orienté dans la direction dite facile. L'aimantation est généralement alignée avec l'axe cristallographique.

Un magnétocristallin dépend de la nature, de la forme et de la taille des particules et leurs états d'agrégation.

$$E_a = KV \quad (2)$$

Avec V le volume de la particule et K la constante d'anisotropie [54].

En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques de ces grains sont orientés aléatoirement dans la particule et aucun moment global n'apparaît. Sous l'action du champ magnétique extérieur, tous les moments magnétiques des particules sont alignés dans la direction du champ, donnant aux particules un moment magnétique dipolaire global.

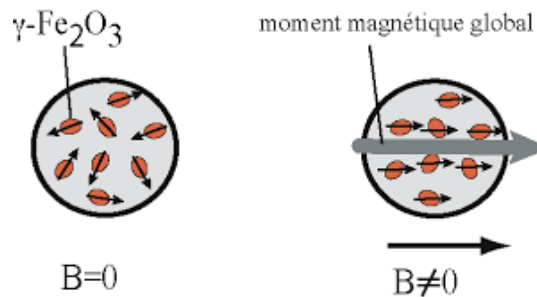


Figure 10. Particules super-paramagnétiques répondant à un champ magnétique. Avec l'application du champ magnétique B , il apparaît un moment magnétique au niveau de la particule (flèche grise).

Le moment des grains est aléatoirement ; pour un champ donné, le grain acquiert un moment magnétique uniforme. Ces interactions magnétiques dipolaires sont anisotropes: dans la direction du champ. Les interactions sont attractives et perpendiculaires au champ, elles sont répulsives. Ainsi, pour minimiser l'énergie magnétique totale du système, les particules s'auto-organisent sous forme de chaînes dans la direction du champ magnétique externe [55].

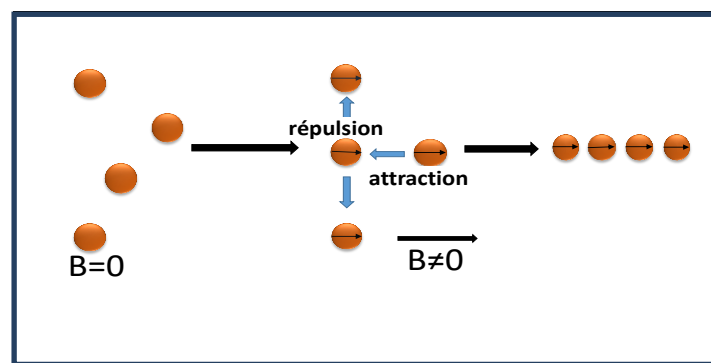


Figure 11: Auto-organisation des particules magnétiques sous champ magnétique.

b. Comportement magnétique du ferrofluide

Les particules magnétiques dans les liquides peuvent se déplacer librement. Leurs propriétés de champ magnétique rendent les ferrofluides extrêmement paramagnétiques. Sous l'action de champ magnétique, le moment magnétique d'une particule est parallèle au champ en entraînant les particules dans un solvant. L'aimantation à l'intérieur de la particule passe de

la direction d'aimantation facile à une autre. L'aimantation du système augmente jusqu'à ce que la valeur maximale en particules soit atteinte. Lorsque le champ est coupé, l'aimantation diminue, sans hystérésis ni rémanence à champ nul [55].

1.4. Stabilisation des nanoparticules à pH neutre

La stabilisation colloïdale des nanoparticules magnétiques peut être obtenue par greffage en surface d'espèces chargées à pH neutre (répulsion électrostatique), ou de petits polymères en brosse (répulsion stérique) assurant la répulsion des nanoparticules. Ces deux types de répulsions sont ainsi communément désigner, bien que la répulsion soit dans les deux cas d'origine entropique, à cause du confinement spatial des contre-ions dans le premier cas et de la limitation des configurations des brosses de polymère dans le second [56]. Ces espèces chimiques greffées en surface peuvent néanmoins compliquer la distribution des charges en surface, ou être spécifiques à la nature chimique de la molécule utilisée [57].

1.5. Utilisation des particules magnétiques

Les nanoparticules sont intéressantes dans de nombreuses applications. Les scientifiques en médecine espèrent les utiliser pour délivrer des médicaments. Les atomes anticancéreux ou radionucléides se trouvent juste dans la zone à traiter. Ils espèrent aussi les utiliser pour améliorer le contraste en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) [58]. De plus, au cours des dernières décennies, les chercheurs ont parlé de séparation magnétique, en particulier pour décontaminer les terrains, telles que la rétention de contaminants organiques et minéraux qui existent dans les eaux usées [59].

Ces colloïdes magnétiques ont des applications en biophysique: ce sont des outils puissants pour sonder le champ magnétique externe au niveau moléculaire.

En informatique, de telles nanoparticules devraient permettre le développement de nouvelles technologies de stockage de données [60].



Partie
Expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de présenter tous les produits chimiques, l'appareillage utilisé, la méthode de dosage par UV-VISIBLE. La technique d'extraction liquide solide. On s'est intéressée à l'extraction de cadmium en solution aqueuse de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ à partir de la nigelle magnétisée.

1. Réactifs et produits

Les produits chimiques utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableaux 4. Les produits utilisés.

Produit	Formules chimique	Caractérisation		Fournisseur
		Masse molaire (g/mol)	Pureté	
4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR)	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	215.21	99%	SIGMA-ALDRICH
Sulfate de cadmium hydraté	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3(\text{H}_2\text{O})$	256.57	99.99%	
Chlorure de cadmium hydraté	$\text{CdCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	219.31	100%	
Nitrate de potassium	KNO_3	101.10		
L'acide chlorhydrique	HCl	36.45	37%	
L'hydroxyde de sodium	NaOH	39.99	100%	CARLA ERBA
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	96%	Haneywell
Nitrate de cadmium hydraté	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	308.49	100%	WIDSTOR LABORATOIRES LIMITED

2. Appareil utilisés

- ❖ Un spectrophotomètre d'absorption atomique UV-Visible type (SPECORD 210/plus)
- ❖ Un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa),
- ❖ Une balance analytique électronique type Balance analytique (OHAUS),
- ❖ Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type (VELP SCIENTIFICA),
- ❖ Un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type Agitateur multiposte (WiseShake),
- ❖ Un aimant
- ❖ Vortex de marque (IKA)
- ❖ Etuve pour séchage type (REd LINE)

3. Préparation de l'adsorbant

Pour la préparation de *Nigella Sativa.L* magnétisée on a passé par plusieurs étapes.

- ❖ **1^{ère} étape** : on prend la nigelle en graines et on la moulu avec un moulin à café jusqu'elle devient poudre.



Figure 12. Grains de nigelle



Figure 13. Poudre de nigelle

- ❖ **2^{ème} étape** : on pèse à l'aide d'une balance analytique 5g de nigelle, puis on prend 50ml de ferrofluide [61], dans un erlenmeyer de 100 mL on fait le mélange de 50ml de ferrofluide et de 5g de nigelle en poudre.
- ❖ **3^{ème} étape** : on met le mélange de ferrofluide et de la nigelle à une agitation pendant 2h avec une vitesse de 250 t/min en utilisant un agitateur mécanique, une fois

l'agitation terminée, on filtre après un lavage avec l'eau distillé et on récupère notre résidu qui contient la nigelle magnétisée. On vérifie la dite magnétisation grâce à un aimant.



Figure 14. *Nigella Sativa L.* + ferrofluide après agitation

- ❖ **4^{ème} étape** : on met la nigelle magnétisée récupéré dans l'étuve à 40°C pendant une nuit, et en fin on a notre poudre de nigelle magnétisée.



Figure 15. Poudre de *Nigella Sativa .L* magnétisée

4. Préparation des solutions :

4.1. Solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

On a préparé une solution mère de Nitrate de Cadmium tétrahydraté $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ à 10^{-3}M , à partir de laquelle les autres solutions diluées ont été préparées.

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on introduit 0,1542 gde Nitrate de Cadmium hydraté, que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée; puis on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- **Les dilutions**

En utilisant la loi de dilution $C_1V_1 = C_2V_2$, on a préparé à partir de la solution mère (10^{-3} mol/L), des solutions filles de différentes concentrations qui appartiennent au domaine de validité de la loi de Beer Lambert. Une fois préparées, elles sont analysées par spectrophotométrie UV-VISIBLE.

Les volumes à prélever de la solution mère pour préparer les solutions filles dans une fiole de 10mL sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableaux 5 : Concentration et volume à prélever

Concentration x 10^4 (mol/L)	8	6	4	2
Volume à prélever (mL)	8	6	4	2

4.2. Solution de $Cd SO_4 8/3(H_2O)$

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 1.0257gdesulfate de cadmium hydraté, que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée puis on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

4.3. Solution de $CdCl_2.2(H_2O)$

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 0.8737gde chlorure de cadmium hydraté, que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée puis on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

4.4. Préparation de la solution de PAR

La solution PAR à $10^{-5}M$, a été préparée en solubilisant 0,0005g de PAR avec (eau+éthanol), puis mise dans une fiole jaugée de 250 mL, remplie d'eau distillée jusqu'au trait de jauge.



Figure 16.Solution de PAR

4.5. Préparation de la solution acide

Une solution acide à 0,5 M a été préparée en solubilisant 0,414 mL de HCl 37% ($M=36,5$ g/mol, $d=1,19$) dans une fiole de 10 mL.

4.6. Préparation de la solution basique

Une solution basique à 0,5 M a été préparée en solubilisant 0,199 g de NaOH ($M=39,99$ g/mol) dans une fiole de 10 mL.

4.7. Préparation de la solution KNO_3

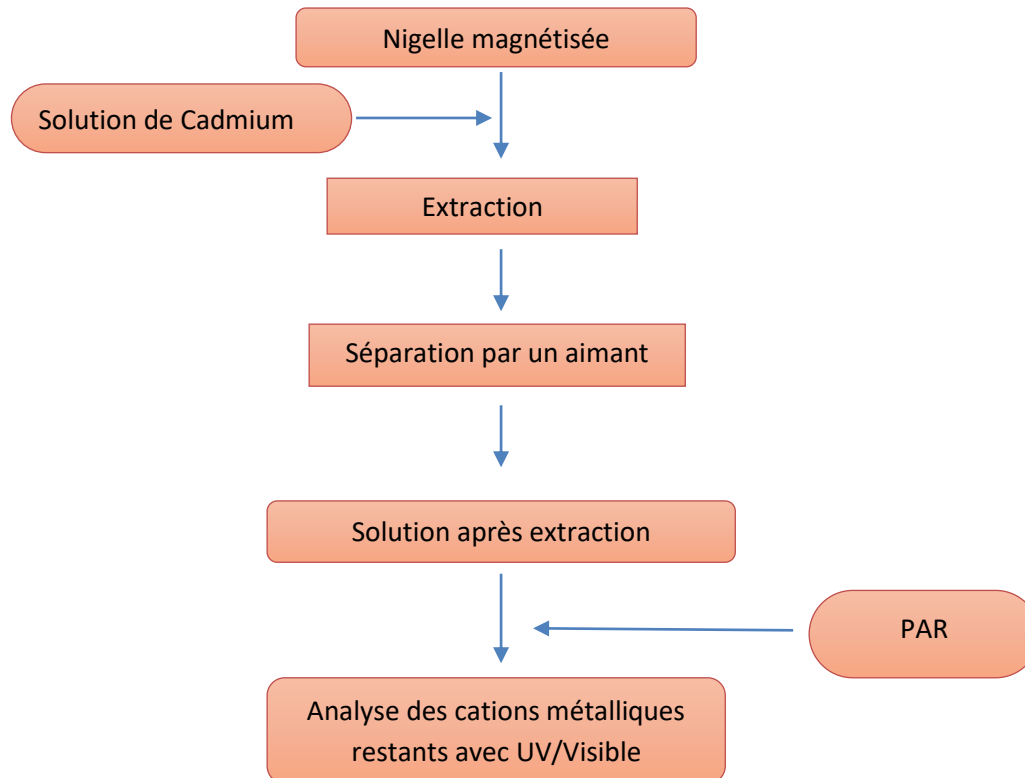
Une solution du KNO_3 à 0,1M a été préparée en solubilisant 10,11g de KNO_3 ($M=101,10$ g/mol) dans une fiole de 100mL.

5. Extraction du cadmium

L'extraction liquide-solide de Cd en solution se fait dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (10mL) est mis en contact avec une quantité d'extractant, à l'aide d'une balance analytique, sous agitation mécanique pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre en fixant les conditions : pH, ...etc.

A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées à l'aide d'un aimant et la phase aqueuse est analysée.

5.1. Procéder d'extraction



6. Etude paramétrique

6.1. Effet du temps d'agitation

Dans des erlenmeyers, on a mis en contact 10 mL d'une solution de Cd(II) à une concentration précise 10^{-3} et une masse de biosorbant égale 0.01g pendant des temps bien déterminé. A la fin du temps fixé on sépare les deux phases par un aimant et on dose la phase aqueuse par UV-Visible.

6.2. Effet de pH initial

L'expérience de l'effet du pH initial de solution Cd(II) a été réalisée à partir de plusieurs solutions du métal ayant la même concentration 10^{-3} mol. L⁻¹ et même volume de 10mL mais à des pH initiaux différents, allant de 2-8. L'ajustement du pH se fait par l'ajout d'acide chlorhydrique ou l'hydroxyde de sodium, en fixant le temps et la vitesse d'agitation. Après ce temps on va séparer les 2 phases avec un aimant et on dose la phase liquide avec un spectrophotomètre UV-Visible.

6.3. Effet d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de Cadmium (II) a été étudié à quatre vitesses différentes : 100, 150, 250, 300 tr/min.

6.4. Effet de quantité de biosorbant

L'étude de l'effet de quantité de biosorbant a été réalisée en effectuant des extractions aux différentes masses : 1,4 ; 2,7 ; 5 ; 7,5 et 10 mg.

6.5. Effet de la concentration initiale

Dans cette expérience on va étudiée la variation de la concentration initiale de la solution métallique Cd(II) dans un intervalle de 1-10mM et en fixant tous les paramètres.

6.6. Effet de température

Dans cette étude on a fixé tous les paramètres et on a fait varier que la température à laquelle est réalisée l'extraction.

6.7. Effet de contre ion

L'étude de l'effet de contre ion a été réalisé par 3 sels de Cadmium de même concentration 10^{-3} M et avec les mêmes paramètres optimaux qu'on a obtenue avec le sel nitrate de cadmium tétrahydraté.

8. Analyse par la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-vis) est une méthode analytique largement utilisée, capable de mesurer la concentration d'une espèce à analyser dans un échantillon liquide transparent. L'espèce à analyser doit absorber la lumière dans la gamme du spectrophotomètre, qui se situe généralement dans une plage de longueur d'onde de travail comprise [190 - 1000 nm] [62].

8.1. Principe

Le principe le plus important dans l'analyse de l'absorption est la loi de Beer-Lambert. Cette loi indique que, pour une solution idéale donnée, il existe une relation linéaire entre la concentration et l'absorbance à condition que la longueur du trajet soit maintenue constante ; l'absorptivité (ϵ) est une constante pour chaque molécule et pour chaque longueur d'onde

$$A = \varepsilon l C \quad (1)$$

Où ε : coefficient d'adsorption moléculaire, C : concentration et l : trajet optique. A condition que ε et l sont maintenues constantes pour un ensemble donné d'expériences, un tracé de l'absorbance de l'échantillon en fonction de la concentration de la substance absorbante devrait donner une ligne droite [63].

8.2. Caractéristiques physico-chimiques du complexant PAR

Le 4- (2-pyridylazo) résorcinol (PAR) est un produit organique stable de pouvoir oxydant fort, sa formule semi développée est la suivante :

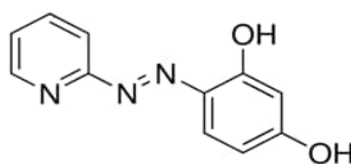


Figure 17: Structure développée du complexant PAR [64].

Le 4- (2-pyridylazo) resorcinol est composé de résorcinol avec le 2-pyridyl- diazotate de sodium et le colorant est obtenu sous forme de sel monosodique ou disodique [65].

La solubilité des sels de sodium dans l'eau est plus élevée que le colorant lui-même, et c'est pour ça qu'on les utilise de préférence dans les analyses. La solution aqueuse de PAR est de couleur orange.

Le PAR chélate avec les métaux à travers l'atome d'azote pyridinique, il agit ainsi comme un ligand tridenté formant deux cycles chélatés stables à 5 chaînons, et les chélates les plus courants sont du type, $M(\text{PAR})$ et $M(\text{PAR})_2$ [65].

Compte tenu de l'équilibre acido-basique du PAR dans l'éthanol à 50 % (v/v), on peut supposer que la forme moléculaire du réactif $[\text{H}_2\text{L}]$ est l'espèce prédominante dans l'intervalle de pH (3,0-5,5). L'analyse graphique des diagrammes d'absorbance en fonction du pH pour des solutions avec différents rapports de composants complexes de Cd(II) dans cet intervalle de pH (l'équilibre 1) montre qu'en libérant des protons et en formant un complexe $[\text{CdHL}]^+[3]$ (l'équilibre (2)), on obtient le meilleur ajustement de l'analyse.

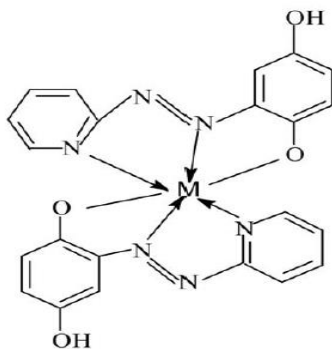


Figure 18.Forme structurale des complexes métalliques.

8.3. Dosage des ions Cd(II) par spectrophotométrie UV-visible

On ajoute 1000 μL d'une solution de PAR à 10^{-5}M et 1000 μL d'une solution de Cd^{2+} à analyser. Le mélange devient orange claire et la lecture se fait à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 496$ nm.

9. Analyse par spectrophotométrie infra-rouge :

9.1. Définition :

La spectroscopie infrarouge (IR) est principalement utilisée pour l'analyse qualitative moléculaire. Il peut mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR est de 0,75 à 300 μm , mais la plupart des applications sont entre 2,5 et 15 μm ou nombres d'onde de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} [66].

9.2. Principe

En effet, lorsque les molécules absorbent de l'énergie sous forme de rayonnement infrarouge, l'amplitude de ces vibrations augmente, revenant à l'état normal avec libération de la chaleur [66].

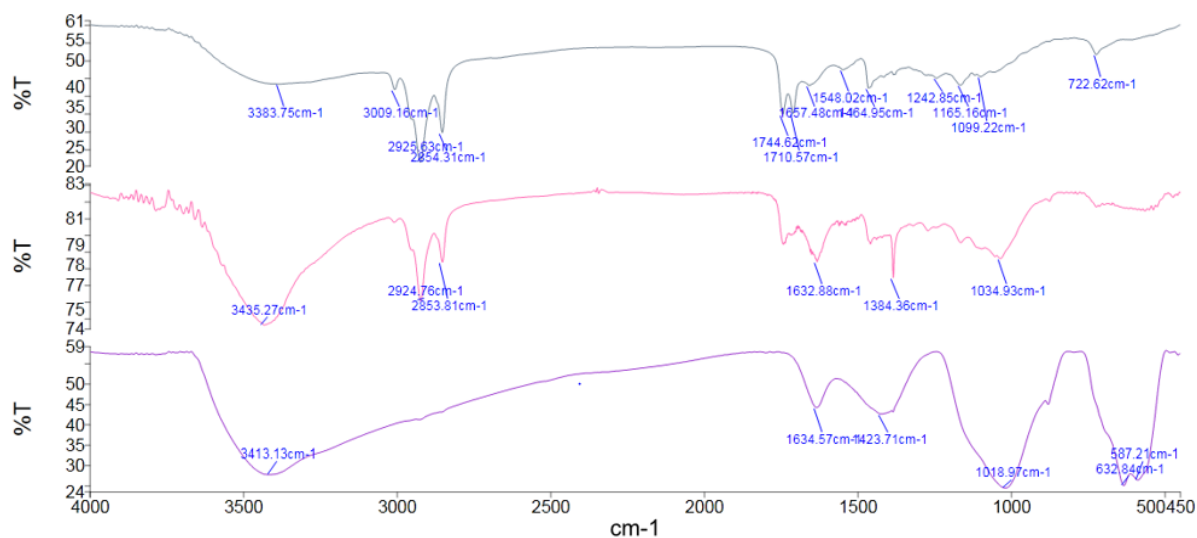
Les spectres IRTF de la Nigelle S. le fer magnétique et la nigelle magnétique ont été réalisés sur un appareil de marque Perkin Elmer

Résultats & Discussion

Dans cette partie on se focalise sur la présentation des résultats ainsi que leurs interprétations.

1. Caractérisation de biosorbant

1.1. Spectroscopie infrarouge



En haut : *Nigelle*

Au milieu : *Nigelle* magnétisée

En bas : ferrofluide

Figure 19. Spectres IRTF de l'oxyde de fer magnétique, la *nigelle* et la *nigelle* magnétisée.

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques.

- Les spectres infrarouges de fer magnétique montre les bandes d'absorption à savoir :
 - l'absorption caractéristique des groupements OH liés au fer et OH de l'eau (3413 cm^{-1}),
 - Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$): bandes larges entre $630\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ (Fe-O).
 - Magnétite (Fe_3O_4) à 587 cm^{-1} (Fe-O).
 - Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$): la vibration d'allongement de la valence Fe-O est caractérisée par une bande intense à 1018 cm^{-1} [67].
- Pour la *Nigella Sativa*.L.: ν C-O 1099 cm^{-1} , ν carboxylates 1464 cm^{-1} , δ SCH₂ des lipides à 1464 cm^{-1} , δ N-H et δ C-N 1548 cm^{-1} . ν C=O 1657 cm^{-1} (protéines). ν C=O

1744 cm^{-1} (esters et lipides). $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ (lipides) 2854 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ (lipides) 2925 cm^{-1} . $\nu_{\text{s}}\text{OH}$ (polyphénols, quinones) 3383 cm^{-1} et $\nu_{\text{as}}\text{OH}$ 1652 cm^{-1} .

- *Nigella Sativa* L.-magnétique : Le spectre présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O–H situées respectivement à 3435 cm^{-1} et 1600-1750 cm^{-1} .

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1750 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées. Les autres bandes sont celles de l'oxyde de fer magnétique et celles de la *Nigella Sativa* L [68].

Le mécanisme d'adsorption pourrait être expliqué par la présence à la surface de la nigelle de groupements fonctionnelles connues d'avoir un pouvoir pour piéger les métaux grâce à leurs capacités de chélation [10,15].

1.2. Détermination de point de charge nul

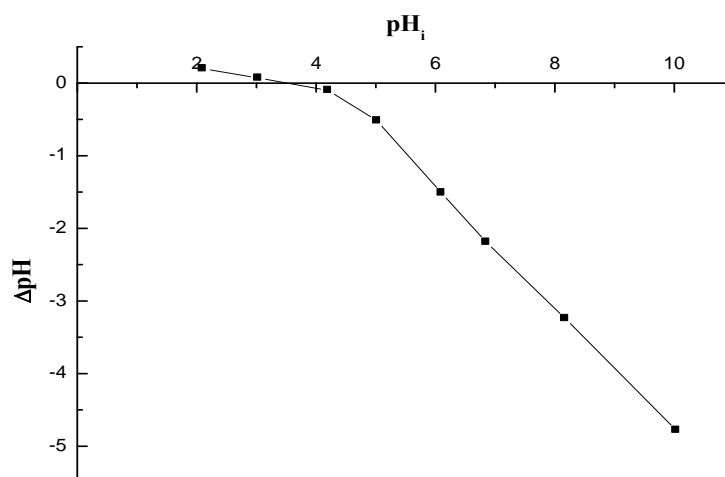


Figure 20. Courbe de point de charge nulle de nigelle magnétisée

$V=5\text{mL}$, $m=0,005\text{g}$, $C=0,01\text{M}$, $t=24\text{h}$

La figure montre que le point de charge nulle de la nigelle magnétisée est égal à 3,5.

A $\text{pH} < 3,5$ la charge de surface de la nigelle magnétisée est globalement positive, du fait de l'adsorption des protons, et à $\text{pH} > 3,5$ la charge de surface est négative. Le point de charge nulle délimite le domaine de pH dans lequel on doit travailler. Comme le cadmium est chargé positivement, on travaille alors à des pH supérieurs à 3,5, bien que des expériences ont été réalisées à des pH inférieurs, pour vérifier.

2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

Le complexe 4-(2-pyridylazo) resorcinolate-cadmium (II) se forme en solution lors de contact de la solution de PAR avec une solution de Cd(II). Ce complexe est de couleur orange, il est stable dans un milieu légèrement acide de $\text{pH} \approx 5,5$ et qui absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$.

Le dosage des solutions de Cd (II) de concentration 10^{-3} , $8 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ se fait par spectroscopie UV-VISIBLE. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau 6. Les absorbances des différentes concentrations en Cd(II).

$[\text{Cd}^{2+}] \times 10^3$ (mol.L ⁻¹)	1	0,8	0,6	0,4	0,2
Absorbance	$0,147 \pm 0,02$	$0,137 \pm 0,015$	$0,13 \pm 0,07$	$0,117 \pm 0,01$	$0,105 \pm 0,05$

Les résultats du tableau sont représentés dans la figure 21, qui donne la courbe d'étalonnage de Cd(II). Chaque expérience a été répétée trois fois.

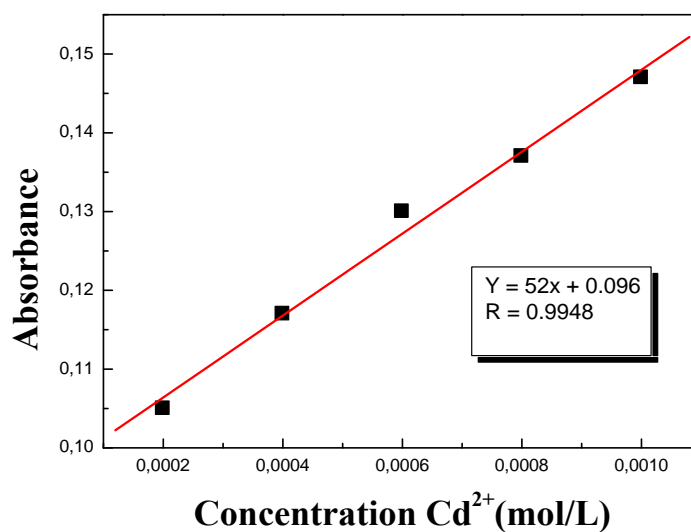


Figure 21. Courbe d'étalonnage de Cd(II) avec différentes concentrations.

La courbe est une droite de coefficient de corrélation $R = 0,9948$ dans l'intervalle de concentrations choisis, où la loi de Beer-Lambert est respectée. La courbe a une équation de la forme:

$$\text{Absorbance} = 52[\text{Cd(II)}] + 0.096 \quad (1)$$

Pour déterminer la concentration en cadmium on utilise une relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance, et qui est tirée de l'équation précédente :

$$[\text{Cd(II)}] = \frac{(\text{absorbance} - 0.096)}{52}(2)$$

La figure 22 représente un spectre UV-Visible confirmant le maximum d'absorption du complexe ($\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$).

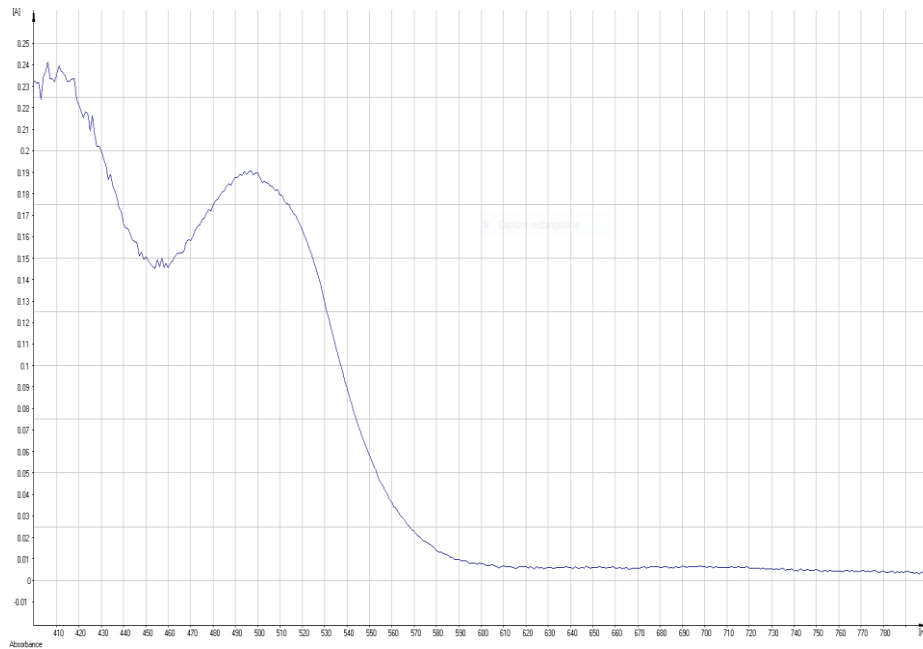


Figure 22. Spectre UV-Visible de Cd-PAR, concentration en Cd(II) 10^{-3} M . $\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$.

3. Extraction du Cd(II)

Dans cette partie nous allons étudier les effets qui influent sur l'extraction de Cd(II). L'extraction liquide-solide de Cd(II) est réalisée à partir d'une solution de nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dont l'extractant est la *nigelle* magnétisée. L'analyse de Cd(II) est effectuée avec la technique spectrophotométrique UV-visible en utilisant le PAR comme agent complexant.

Le rendement d'extraction est calculé comme suit :

$$R (\%) = \frac{\text{concentration initiale} - \text{concentration finale}}{\text{concentration initiale}} \times 100(3)$$

La capacité de sorption (q) de métal est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot M}{m}(4)$$

C_0 : la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse (mol/L).

C_e : la concentration du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L).

V : le volume de la solution aqueuse.

M : la masse molaire du métal.

m : la masse de l'extractant.

3.1. Effet de temps :

Le temps d'équilibre est le temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Cd(II) entre la phase aqueuse et le biosorbant. La concentration initiale de Cd(II) est prise égale à 10^{-3} M, puis mise en contact avec 0,01g de nigelle magnétisée sous agitation mécanique pendant (0.5, 1, 2, 3, 4, 5 et 10 minutes).

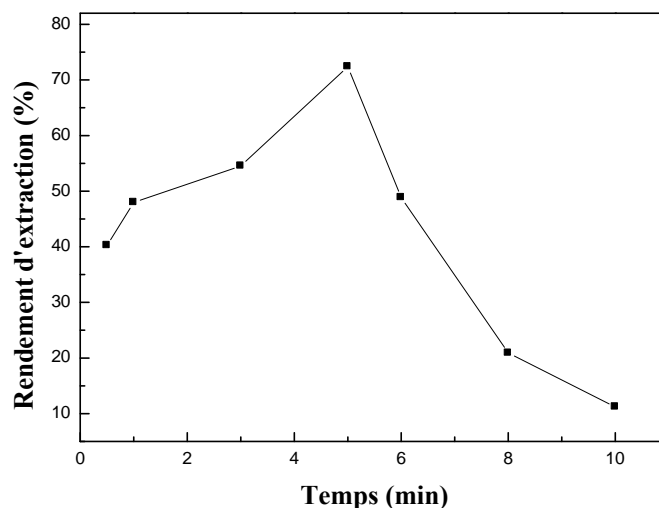


Figure 23. Rendement d'extraction de Cd (II) en fonction de temps
 $V=10\text{mL}$, $m=0.01\text{g}$, $[\text{Cd(II)}]_0=10^{-3}\text{M}$, $\phi=220\text{ t/min}$.

La figure 23 montre la variation des rendements en fonction du temps ; on observe une augmentation du rendement d'extraction jusqu'à atteindre un maximum à 5 minutes avec un rendement de 72,4%, puis il diminue jusqu'à 11,2 % à $t=10$ min. Le premier palier est une adsorption, le deuxième palier correspond à une désorption. C'est une cinétique très rapide, ce qui permet de conclure que cette extraction à l'échelle industrielle est très prometteuse.

3.2. Effet de pH

Le pH de la phase aqueuse influe sur la capacité de sorption des métaux par les biosorbants. Le pH agit simultanément sur la stabilité de complexe métallique et sur la forme ionisée de notre extractant (nigelle magnétisée) [69]. Un certain nombre d'extractions ont été effectuées à un pH initial de la solution de Cd (II) ajusté de 2 à 9.

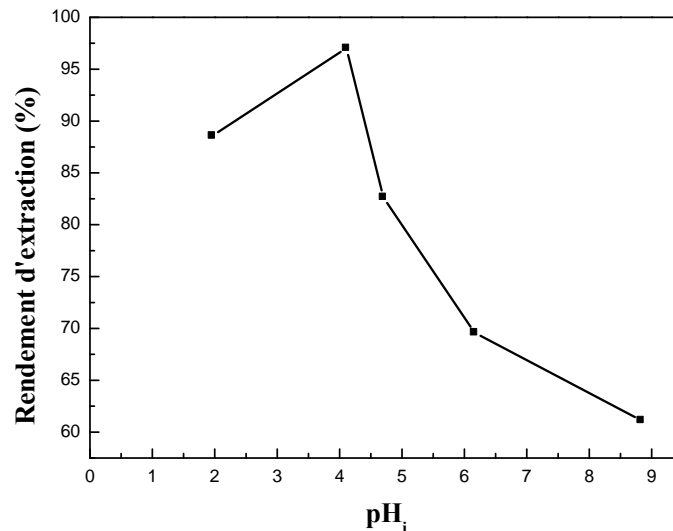


Figure 24. Rendement d'extraction de Cd(II) en fonction de pH
 $V = 10\text{mL}$, $m = 0,01\text{g}$, $[\text{Cd(II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $\phi = 220\text{ tr/min}$, $t = 5\text{min}$.

Tableau 7. Distribution de Cd (10^{-3}M) (CHEEQS)

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
Speciation of: H			
free H +	1,062E-004	M	
free (OH) -	1,069E-010	M	
Speciation of: Cd			
free Cd 2+	9,951E-004	M	99,51%
Cd(OH) +	6,646E-010	M	0,00%
Cd(OH)2 (aq)	3,976E-016	M	0,00%
Cd(OH)3 -	2,618E-024	M	0,00%
Cd(OH)4 2-	5,127E-035	M	0,00%
Cd2(OH) 3+	4,215E-012	M	0,00%
Cd4(OH)4 4+	1,597E-029	M	0,00%
Cd(NO3) +	4,937E-006	M	0,49%
Cd(NO3)2 (aq)	4,377E-009	M	0,00%
Total concentration	1,000E-003	M	

Figure 25. Spéciation de Cd

La Figure 24 montre l'effet du pH sur la biosorption du Cadmium. On observe que le maximum d'adsorption est obtenu à $\text{pH} = 4,11$; puis le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation du pH (4,11-8,8) jusqu'à 60%. Les fonctions de la nigelle comme N-H, COO- et C=O, ... permettent à H^+ ou OH^- de l'eau à entrer en compétition avec Cd^{2+} d'où la diminution du rendement ce qui montre le tableau 7

À des pH plus faibles, le procédé de sorption est une interaction de type électrostatique et y aura une répulsion entre les groupes fonctionnels du biosorbant protonés et le cadmium, cela est due à l'augmentation de la compétition entre les protons et le cadmium sur les sites actifs chargés positivement en raison de l'adsorption des ions H^+ et cela empêche l'approche

des ions Cd(II); ce qui a été observé aussi dans d'autres travaux concernant l'extraction du cadmium par d'autres biosorbents [68,69].

3.3. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet d'agitation est étudié pour un mélange de solution de Cd(II) de concentration 10^{-3} M et de masse de nigelle magnétisée de 0,01g en faisant varier la vitesse d'agitation de 100 à 300 t/min.

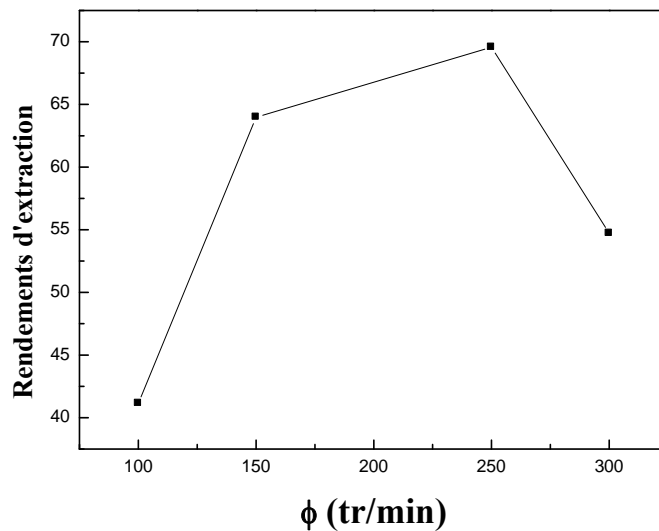


Figure 26. Rendement d'extraction de Cd(II) en fonction de la vitesse d'agitation ϕ
 $V = 10$ ml, $m = 0,01$ g, $[Cd(II)]_0 = 10^{-3}$ M, $t = 5$ min.

Les résultats montrent que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 260 t/min, cette vitesse assure une bonne diffusion du cadmium vers les particules du biosorbant, puis diminue jusqu'à 300 t/min. Il atteint les 69,56%, puis il diminue à 54,7%, en raison de l'augmentation de la turbulence et de la diminution de l'épaisseur de la couche limite liquide [70]. La vitesse d'agitation prise à 220 t/min est donc adéquate.

3.4. Effet de la quantité du biosorbant :

L'effet de quantité de biosorbant est étudié en faisant varier la quantité de la nigelle magnétisée de 1,4 à 10 mg, et en gardant la concentration du Cd(II) en phase aqueuse constante (10^{-3} M).

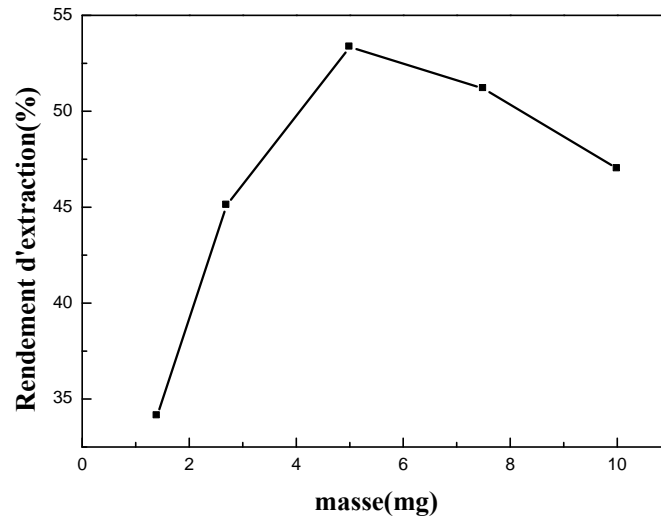


Figure 27. Rendement d'extraction de Cd(II) en fonction de la masse de biosorbant (mg).

$V=10\text{mL}$, $[\text{Cd(II)}]_0=10^{-3}\text{M}$, $\text{pH}_i = 4.6$, $\phi = 220 \text{ t/min}$, $t_{\text{agitation}} = 5\text{min}$.

La figure 27 montre une augmentation des rendements jusqu'à un maximum de 52 % à une masse de 5 mg, au-delà le rendement diminue à 47 %.

La diminution du rendement peut être expliquée par la formation d'un cluster bimétallique (cadmium et fer) qui est relargué par la nigelle magnétisée [71].

3.5. Effet de la concentration initiale de Cd(II)

Plusieurs solutions de Cd(II) à différentes concentrations ont été préparées dans des erlenmeyers (10^{-3} , 8.10^{-4} , 6.10^{-4} , 4.10^{-4} , 3.10^{-4} , 10^{-4} M), puis mélangées chacune avec la même masse de nigelle magnétisée (0,01 g).

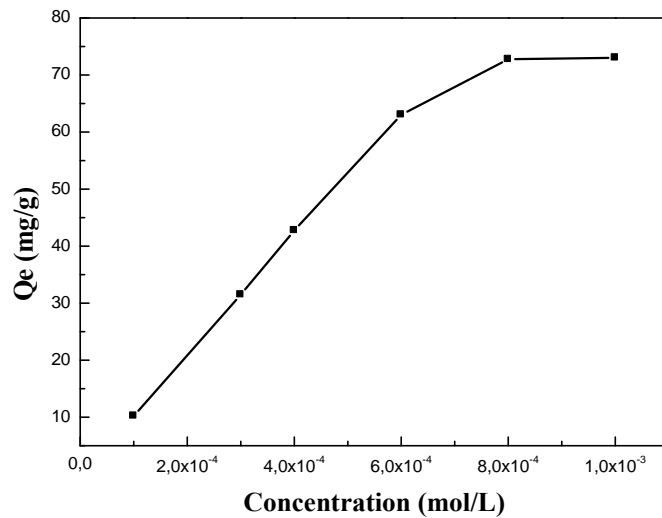


Figure 28. Capacité d'adsorption (mg/g) en fonction de la concentration initiale
 $V = 10\text{mL}$, $m = 0.01\text{g}$, $\text{pHi} = 4,6$, $\phi = 220\text{ t/min}$, $t_{\text{agitation}} = 5\text{min}$

La quantité de Cd(II) absorbée en mg/g a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale de métal, ceci est dû au fait que la sorption des ions Cd(II) était rapide par les sites disponibles à faible concentration.

Dans le deuxième palier (8.10^{-4} à 10^{-3} M) l'équilibre est atteint et la capacité de sorption est 72,72 mg/g. Ce comportement peut être expliqué par la saturation de sites actifs de notre biosorbant [72].

3.6. Effet de contre ion

Au vu des paramètres optimaux obtenus lors de cette étude, pour deux températures à 16°C et 60°C ; dans l'ordre de mérite $\text{Cl}^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{-}$. On observe une très légère influence de la température sur le rendement d'extraction.

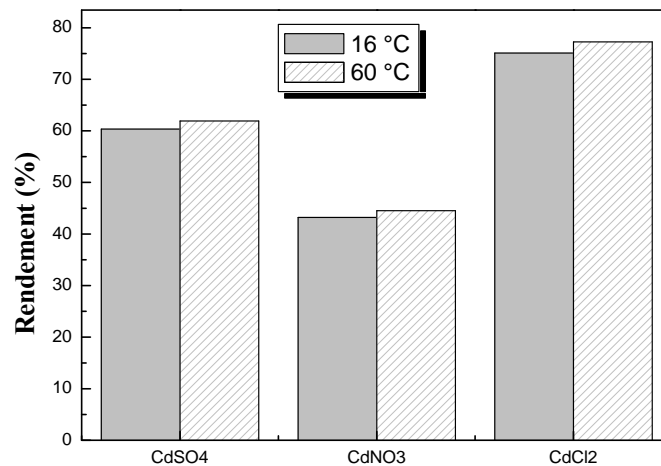


Figure 29. Effet de contre ions de Cd (II) à différents sels
 $[Cd(II)]_0 = 10^{-3}$ M, $V=10$ mL, $m=0,05$ g, $pHi = 4,0$, $\phi=250$ t/min, $t_{agitation}= 5$ min.

4. Etude cinétique

4.1. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre décrit la vitesse de sorption comme étant proportionnelle au nombre de sites inoccupés par les solutés [73]. Elle peut être représentée comme suit :

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

$$\ln q_e - q_t = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Où q_e et q_t sont les quantités de Cadmium adsorbés à l'équilibre et au moment t (mg/g), respectivement, et k_1 est la constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).

Le modèle de pseudo premier ordre ne fonctionne bien que dans la région où le processus de biosorption se produit rapidement, ce qui est notre cas ($t_{eq}= 5$ min).

La constante de vitesse k_1 est déterminée graphiquement en traçant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps.

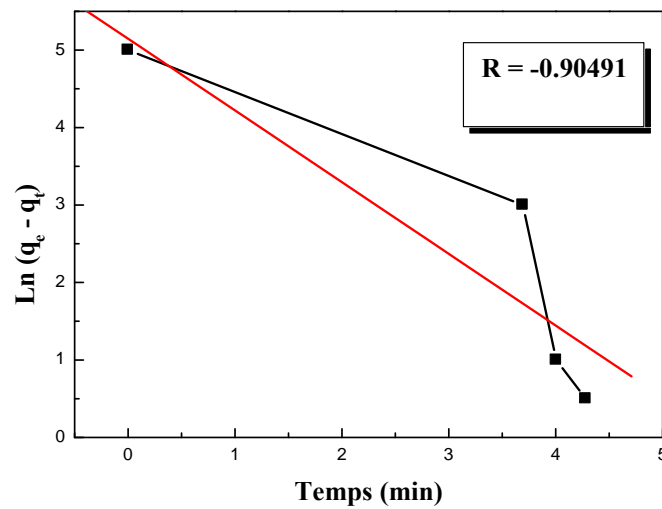


Figure 30. Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Cd (II) par la nigelle magnétisée. $[\text{Cd(II)}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $m=0.01\text{g}$, $V=10\text{mL}$, $t_{\text{agitation}}= 5 \text{ min}$, $T = 19^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 4,6$, $\phi= 220 \text{ t/min}$

A partir des paramètres des modèles donnés dans le tableau 8, on observe que l'adsorption du Cd(II) ne s'exprime pas par le processus de pseudo premier ordre.

4.2. Modèle de 2^{ème} pseudo ordre

Le modèle de pseudo second ordre prédit la chimisorption, ou un échange d'électrons entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [74]. Il est représenté par l'équation suivante:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

A partir de l'équation de pseudo second ordre (7), on détermine la constante de vitesse graphiquement en traçant la courbe qui représente t/q_e en fonction du temps.

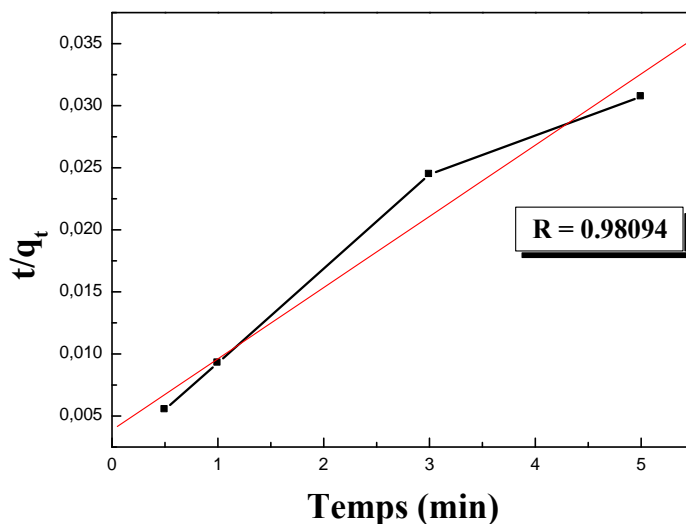


Figure 31. Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cadmium par la *Nigelle* magnétisée

[Cd(II)] = 10^{-3} M, $m = 0,01$ g, $V = 10$ mL, $t_{\text{agitation}} = 5$ min, $T = 19$ °C, $\text{pHi} = 4,6$, $\phi = 220$ t/min

A partir des paramètres qui sont donnés dans le tableau 8, le coefficient de corrélation (R) est de 0,9809. La capacité de rétention à l'équilibre (q_e) est égale à 259,07 mg/g à partir du graphe. La valeur trouvée expérimentalement est égale à 162,74 mg/g.

Le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Weber et Morris ont proposé un modèle de diffusion intra-particulaire [75], qui s'écrit comme suit :

$$q_t = k_3\sqrt{t} + C \quad (9)$$

$$q_t = f(\sqrt{t}) \quad (10)$$

Où q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t (min), k_3 ((mg/g) $\text{min}^{-1/2}$) est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire. C 'est la valeur de l'épaisseur de la couche limite, c'est-à-dire que :

Plus le C est grand, plus l'effet de la couche limite est important.

$C : \text{nul}$ indique que l'intra-particule seule détermine le taux global d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul mécanisme déterminant ; en outre, d'autres

mécanismes tels que l'interaction électrostatique, l'échange d'ions peuvent fonctionner à différents degrés.

En traçons q_t en fonction de \sqrt{t} , la figure (32) illustre les résultats suivants:

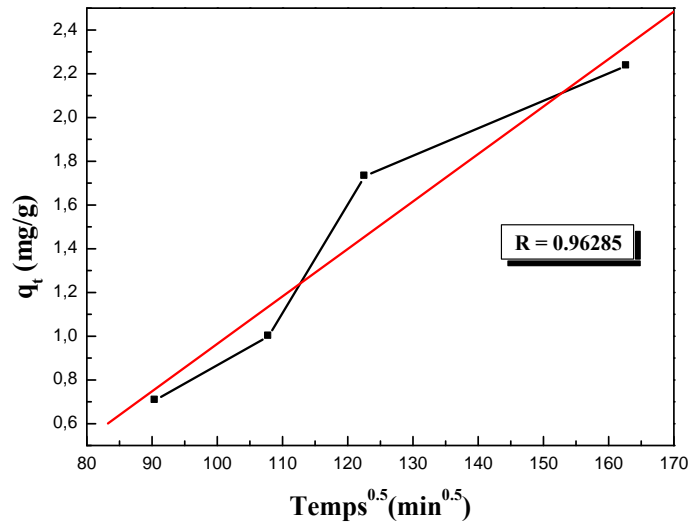


Figure 32. Diffusion intra particulaire des ions Cd(II)

$[Cd(II)]_0 = 10^{-3}$ M, $m = 0,01$ g, $V = 10$ mL, $T = 19^\circ C$, $pHi = 4,6$, $t_{agitation} = 5$ min, $\phi = 220$ t/min

4.4. Modèle d'Elovitch

Une équation largement utilisée pour décrire la cinétique de chimisorption, suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente d'une façon exponentiellement avec l'adsorption, ce qui signifie que l'adsorption est multicouche [76]. L'équation suivante représente ce modèle :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} Lnt \quad (11)$$

$$q_t = f(Lnt) \quad (12)$$

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

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

$$t_0 = 1/(\alpha + \beta) \quad (13)$$

On utilise l'équation d'Elovich pour corréler nos données expérimentales, en traçant la courbe $q_t = f(Lnt)$ (figure 33)

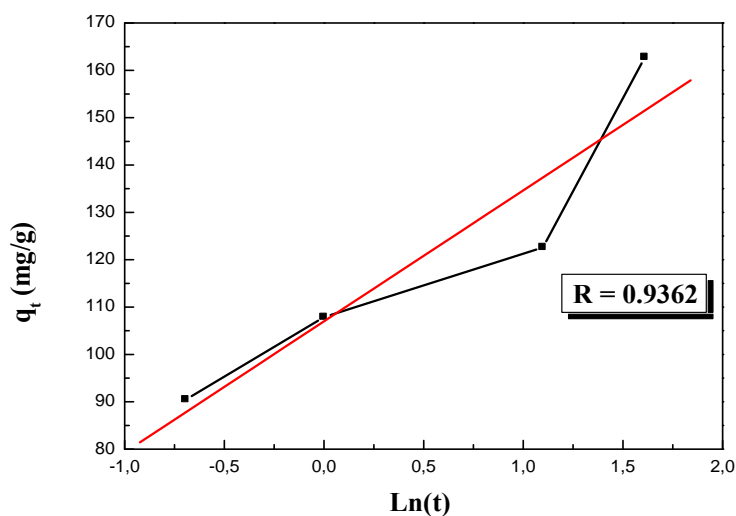


Figure 33. Application du modèle d'Elovitch à la cinétique d'adsorption des ions Cd(II)
 $[Cd(II)]_0 = 10^{-3} M$, $m = 0,01 g$, $V = 10 mL$, $T = 19^\circ C$, $pHi = 4,6$, $t = 5 min$, $\phi = 220 tr/min$

$t_0 = 1/(\alpha + \beta) = 0,0453$ seconde, indique le temps exacte à partir de laquelle commence la réaction. C'est une cinétique très rapide.

Les résultats sont résumés dans le tableau 8.

Tableau 8. Paramètres des différents modèles cinétiques.

Modèle	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Diffusion intra-particulaire	Elovich
Paramètres	$R = 0,9094$	$R = 0,98094$	$R = 0,96285$	$R = 0,9362$
	$q_{e(theo)} = 171,8084$	$q_{e(theo)} = 259,067$	$k_3 = 0,217$	$\alpha = 1321,78$
	$q_{e(exp)} = 162,73$	$q_{e(exp)} = 162,73$	$C = 1,20547$	$\beta = 0,03614$
	$k_1 = 0,9255$	$k_2 = 0,00574$		

$q_e(mg/g)$, $k_1(min^{-1})$, $k_2(g/mg \cdot min)$, $k_3(g/mg \cdot min^{0,5})$

5. Etude thermodynamique

5.1. Effet de température

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle 19-60 °C. Les essais ont été réalisés sur des solutions de Cd(II) de 10 mL à la concentration de $10^{-3} M$ pour une masse de 0,01 g de nigelle magnétisée.

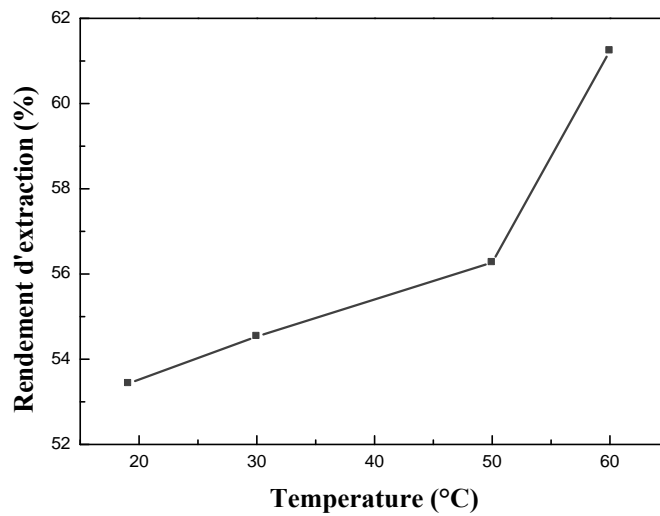


Figure 34. Rendement d'extraction de Cd (II) en fonction de la température
 $V = 10\text{mL}$, $m = 0.01\text{g}$, $[\text{Cd(II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $\text{pHi} = 4,6$, $\phi = 220 \text{ t/min}$, $t_{\text{agitation}} = 5\text{min}$.

La courbe obtenue montre que l'augmentation de la température dans l'intervalle [19-60°C] fait augmenter le rendement d'extraction ; cela suggère la nature endothermique des processus de biosorption [77].

5.2. Paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température permet également de déterminer les caractéristiques thermodynamiques de l'extraction, telles que l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) et l'enthalpie libre (ΔG°) [78]. Les formules suivantes sont utilisées pour déterminer ces paramètres thermodynamiques :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (15)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (16)$$

K_c : constante d'équilibre

R : constante de gaz parfait (8,314J/mol.k)

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés graphiquement en traçant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température (figure 35).

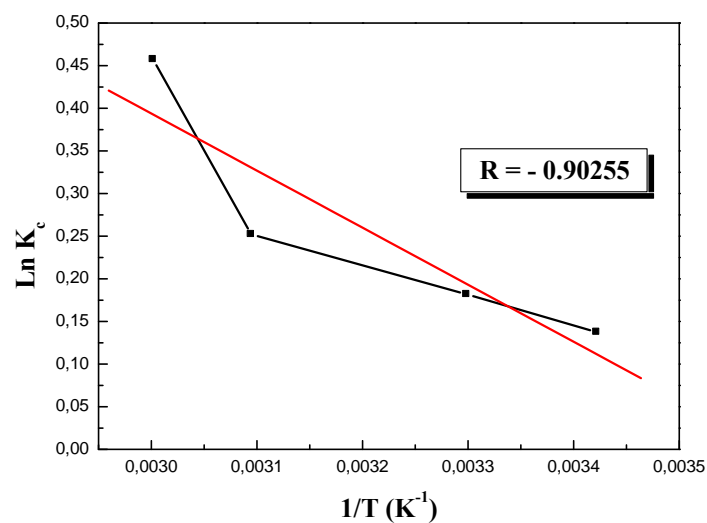


Figure 35. Variation de $\text{Ln } K_c$ en fonction de $1/T$.
 $[\text{Cd(II)}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $m = 0,01\text{g}$, $V=10\text{mL}$, $t_{\text{agitation}} = 5 \text{ min}$, $\phi = 220 \text{ t/min}$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 9 :

Tableau 9. Evaluation de $\text{Ln } k_c$ en fonction de $1/T$.

T (K)	ΔH° (KJ)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)	R
292,25	5,564	19,966	-0,271	0,90255
303,15			-0,4888	
323,15			-0,8880	
333,15			-1,0877	

De ce tableau on remarque que :

- ✓ Le processus d'extraction du Cd(II) est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) : physisorption.
- ✓ L'augmentation de l'entropie ($\Delta S^\circ > 0$) indique la formation d'espèces instables dans le milieu d'extraction, le désordre augmente de ce fait.
- ✓ Le processus d'extraction de Cd(II) est spontané ($\Delta G^\circ < 0$).

6. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

6.1. L'isotherme de Langmuir

L'équation linéaire de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{k_L q_{max}} \quad (17)$$

Les constantes q_m et k_L sont déterminées graphiquement en traçant le rapport C_e/q_e en fonction C_e .

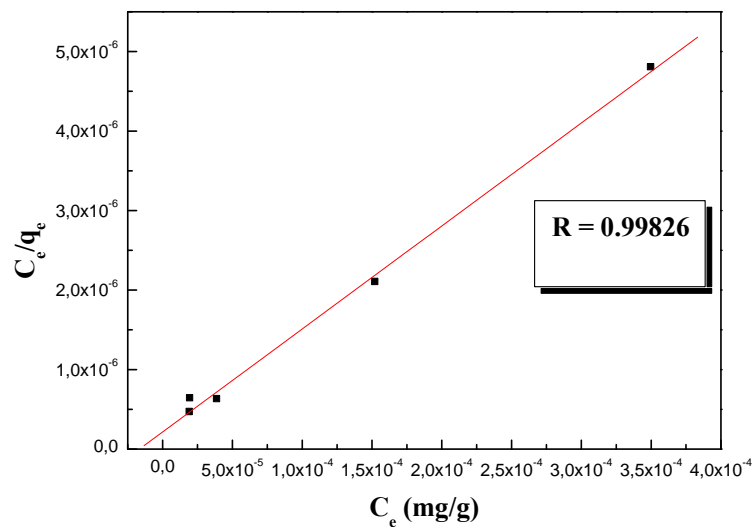


Figure 36. Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Cd(II) par le biosorbant (nigelle magnétisée)
 $T=19^{\circ}\text{C}$, $\phi=220$ t/min, $\text{pHi}=4,6$, $V=10$ mL, $m_{\text{biosor}}=0,01$ g, $t_{\text{agitation}}=5$ min.

6.2. L'isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich peut être déterminée par l'équation linéaire suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}k_f + n\text{Ln}C_e \quad (18)$$

k_F et n sont les cts de Freundlich.

Les résultats sont illustrés dans la figure suivante :

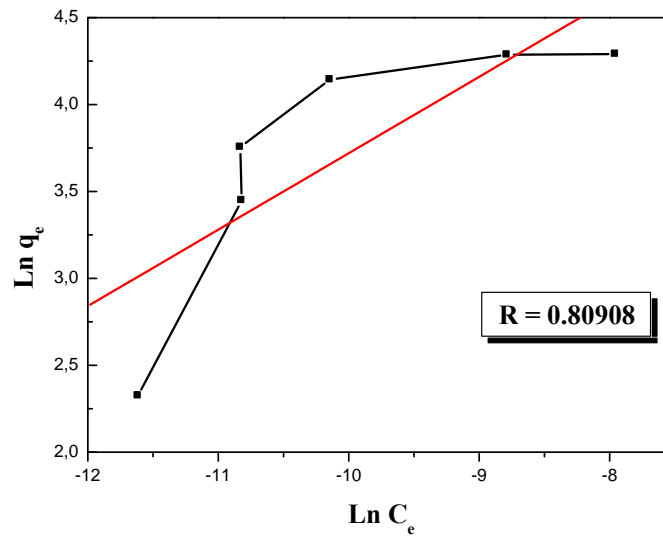


Figure 37. Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Cd (II) par le biosorbant
 T = 19°C ; $\phi = 220$ t/min ; V = 10 mL ; pH_i = 4,6, m_{biosor} = 0,01g, t_{agitation} = 5min.

6.3. L'isotherme de Sips

Le modèle de Sips est la combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich, donné par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{m,sp} k_{sp} C_e^{n,sp}}{1 + k_{sp} C_e^{n,sp}} \quad (19)$$

L'équation linéaire de sips est donnée par la relation suivante :

$$\text{Ln} \frac{q_e}{q_s - q_e} = \text{Ln} k_s + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (20)$$

K_s et **n** sont déterminés graphiquement.

L'application de l'équation linéaire de sips à nos résultats est obtenue à la figure suivante :

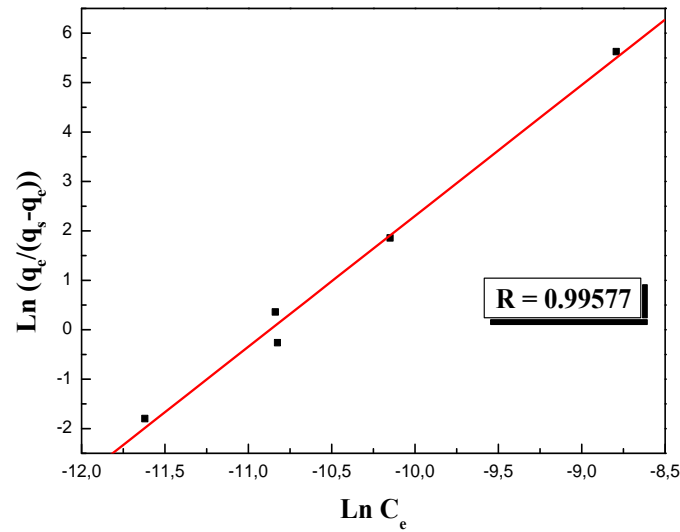


Figure 38. Isotherme de Sips pour l'extraction de Cd(II) par le biosorbant.
 T = 19°C ; $\phi = 220$ t/min ; V=10 mL ; $m_{\text{biosor}} = 0,01$ g, pHi = 4,6, $t_{\text{agitation}} = 5$ min

6.4. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin prend en compte l'interaction entre l'espèce adsorbée et l'adsorbat, et s'exprime comme suit :

$$q_e = \frac{RT}{b_{TM}} \text{Ln } k_{TK} C_e \quad (21)$$

La forme linéarisée de l'équation ci-dessus est :

$$q_e = B_1 \text{Ln } k_T + B_1 \text{Ln } C_e \quad (22)$$

La constante B_1 est liée à la chaleur d'adsorption.

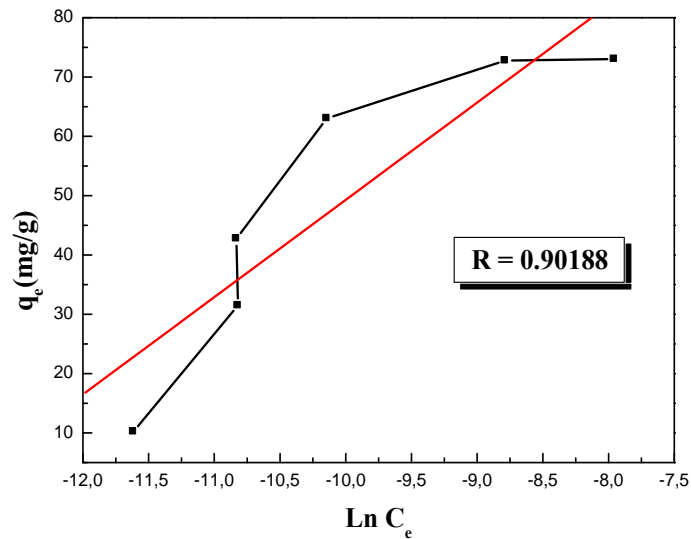


Figure 39. Isotherme de Temkin pour l'extraction de Cd(II) par le biosorbant
 T = 19°C ; $\phi = 220$ t/min ; V = 10 mL ; $m_{\text{biosor}} = 0,01$ g, pH_i = 4,6, $t_{\text{agitation}} = 5$ min

6.5. Isotherme Dubinin-Radushkevich

Le processus d'adsorption a été analysé par le modèle d'isotherme Dubinin-Radushkevich (D-R) pour confirmer si le processus d'adsorption est une chimisorption ou une adsorption physique. L'équation de Dubinin-Radushkevich est représentée comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_m - K \varepsilon^2 \quad (23)$$

K : est le coefficient d'activité lié à l'énergie libre moyenne d'adsorption (mol^2/KJ^2)

ε_{DR} : est le potentiel de Polanyi (kJ mol^{-1})

$$\varepsilon_{DR} = RT \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (24)$$

C_e : est la concentration d'équilibre de l'adsorbant en phase aqueuse (mg L^{-1}).

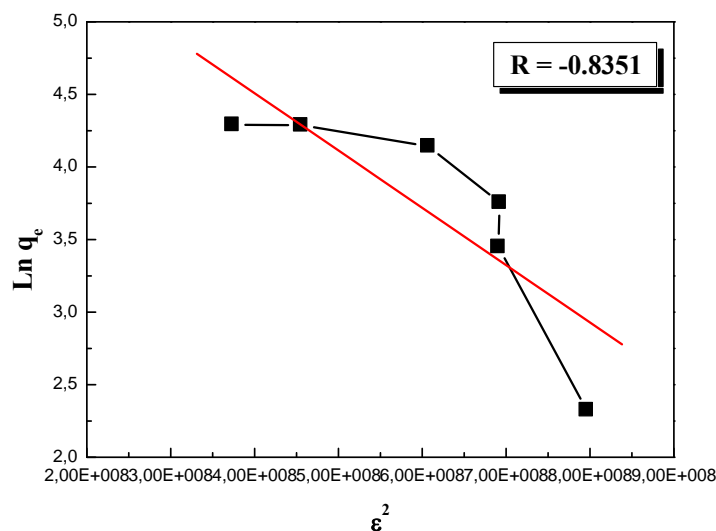


Figure 40. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'extraction de Cd(II) par le biosorbant.
 $T = 19^\circ\text{C}$; $\phi = 220$ t/min ; $V = 10$ mL ; $m_{\text{biosor}} = 0,01$ g, $\text{pHi} = 4,6$, $t_{\text{agitation}} = 5$ min

Tableau 10. Paramètre des isothermes étudiées Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin, D-R.

Langmuir	Freundlich	Sips	Temkin	D-R
$q_m = 77,22$	$K_f = 3352,32$	$q_m = 73,0307$	$B_1 = 16,40495$	$q_m = 440,52$
$K_L = 60097,26$	$n = 2,27396$	$K_s = 3,1706 \cdot 10^{12}$	$K_T = 4,447 \cdot 10^5$	$K_{D-R} = 3,949 \cdot 10^{-9}$
$R_L = 0,01636$	$1/n = 0,43976$	$n_s = 0,37763$		
$R = 0,99826$	$R = 0,80908$	$R = 0,99577$	$R = 0,90188$	$R = 0,8351$

Les résultats expérimentaux (tableau 10) présentent une meilleure corrélation avec l'isotherme de Langmuir.

Ainsi, les ions de cadmium pourraient être adsorbés en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions, aussi le modèle de sips qui décrit une adsorption du Cd (II) meilleur sur notre extractant avec la même condition de travail.

Cette hypothèse est renforcée par les résultats de thermodynamiques qui indiquent que le désordre augmente pendant l'adsorption pour donner, enfin de compte, une distribution non organisée des molécules du cadmium au niveau des sites d'adsorption.

7. Etude diffusionnelle

Trois mécanismes d'adsorption possibles ont été évalués.
 La diffusion des ions Cd(II) se déroule en trois étapes [79].

- 1^{ère} situation

La diffusion des ions de la solution à la surface de biosorbant, si le taux d'adsorption est contrôlé par la diffusion à travers le film liquide, la relation suivante est établie (25)

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (25)$$

F : le nombre unidimensionnel

$$F = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_e} \quad (26)$$

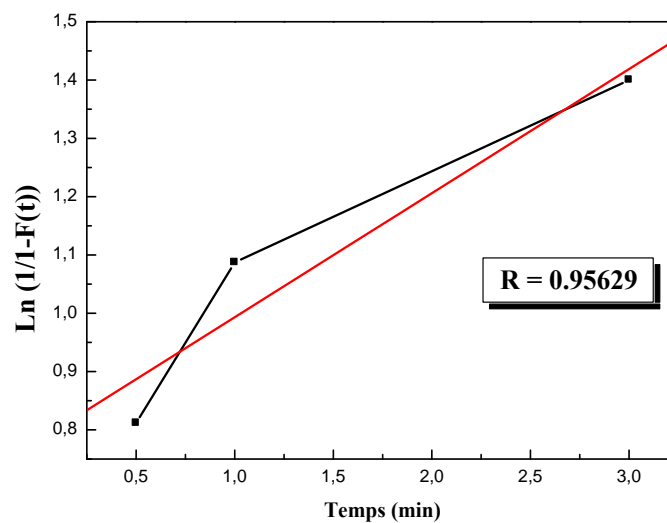


Figure 41. Evolution de $\ln(1/(1-F))$ en fonction du temps.

$[\text{Cd(II)}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 10 \text{ mL}$, $t_{\text{agitation}} = 5 \text{ min}$, $\text{pHi} = 4,6$, $\phi = 220 \text{ tr/min}$

- 2^{ème} Situation

La diffusion des ions à l'intérieur du biosorbant, Si la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion des ions de la solution dans le biosorbant, l'équation de vitesse appliquée est (27) :

$$\ln(1 - F^2) = kt \quad (27)$$

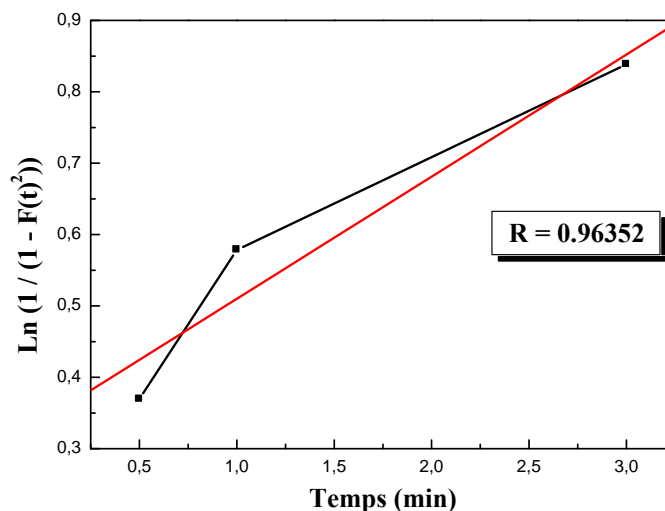


Figure 42. Evolution de $\ln(1/(1-F(t)^2))$ en fonction du temps.
 $[Cd(II)]_0 = 10^{-3}M$, $m = 0,01g$, $V = 10mL$, $t_{agitation} = 5 \text{ min}$, $pHi = 4,6$, $\phi = 220 \text{ tr/min}$

- 3^{eme} situation

La réaction chimique entre les ions et les groupes fonctionnels, lorsque l'adsorption d'ions métalliques implique un transfert de masse accompagné d'une réaction chimique (également appelé modèle de limite mobile) ; l'équation de vitesse est donnée par :

$$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = kt \quad (28)$$

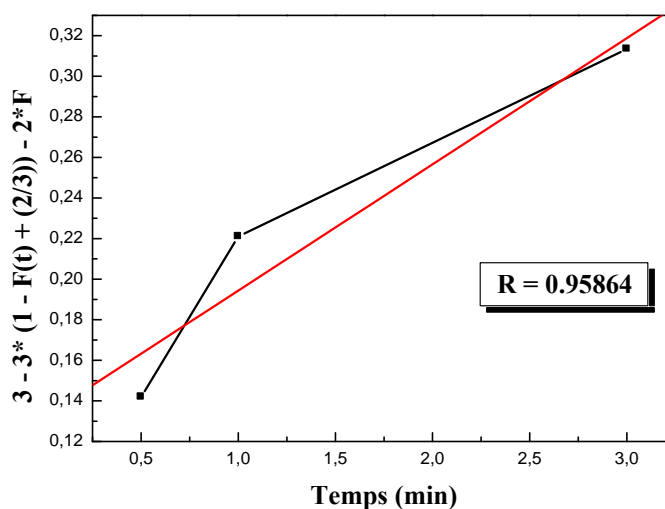
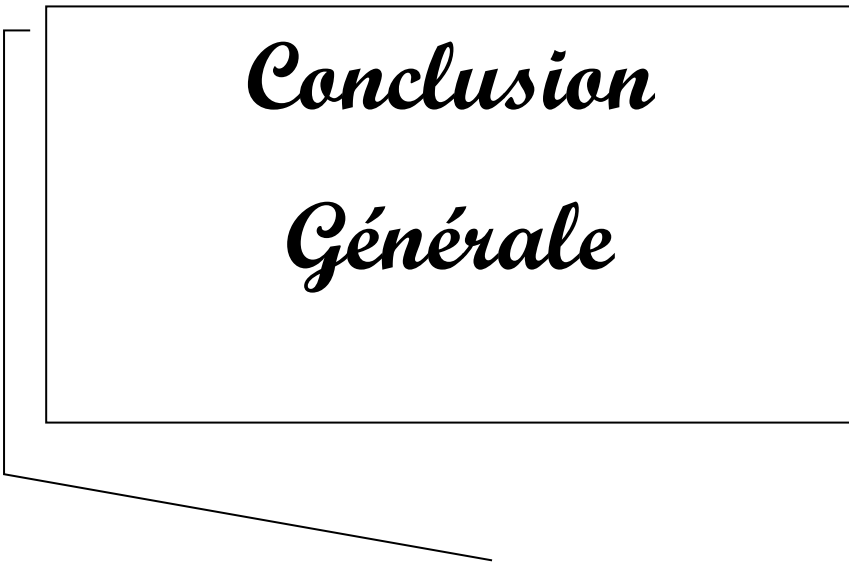


Figure 43. Evolution de $3-3(1-F(t)^{2/3}) - 2F$ en fonction du temps.
 $[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $m=0,01g$, $V=10mL$, $t_{agitation}=5 \text{ min}$, $pHi = 4,6$, $\phi = 220 \text{ tr/min}$.

Tableau 11. Paramètres de diffusion

1^{ere} situation	2^{eme} situation	3^{eme} situation
$-\ln(1-F) = Kt$	$\ln(1-F^2) = Kt$	$3-3(1-F)^{2/3}-2F = Kt$
$k = 0,21282$	$k = 0,17108$	$k = 0,06222$
$R = 0,95629$	$R = 0,96352$	$R = 0,95864$

D'après les résultats obtenus, l'analyse de la diffusion était adéquate avec le modèle de diffusion des particules pour la nigelle magnétisée, donc la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion des ions Cd (II) dans la nigelle fonctionnalisée *viaces* pores (diffusion interne).



*Conclusion
Générale*

En guise de conclusion,

Le développement de l'industrie et l'activité humaine a augmenté la présence des métaux lourds dans l'environnement. Le cadmium est l'un des métaux les plus toxiques même à faible concentration qui pose un risque pour la santé humaine.

L'utilisation des biosorbants pour l'élimination des métaux lourds à partir de solutions aqueuses est une biotechnologie innovante, simple, efficace et écologique très intéressante, offrant des avantages significatifs tels que le faible coût, la grande disponibilité, la facilité d'utilisation et l'efficacité élevée d'élimination des métaux même à de faibles concentrations ainsi que la facilité de leur régénération pour plusieurs réutilisations. Cette technique représente une approche pratique qui répond aux exigences de la chimie verte en raison de l'élimination des métaux lourds de l'environnement.

De ce fait, l'objectif de notre étude était de tester le pouvoir adsorbant des graines de nigelle rendues magnétisées *vis-à-vis* de l'élimination du cadmium.

Dans la première partie de ce travail, on a préparé notre matériau magnétique qui a été utilisé pour la séparation chimique assistée magnétiquement à des fins de décontamination.

Pour la deuxième partie, on a réalisé une caractérisation de notre matériau magnétique afin d'essayer de comprendre les mécanismes de fixation de cadmium à la surface de l'adsorbant par : une analyse spectrale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la détermination du pH au point charge nulle pHPzc.

Dans la troisième partie on a essayé d'optimiser notre extraction en faisant varier différents paramètres à savoir : le pH, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale du métal, la température et la vitesse d'agitation. On a obtenu des rendements qui excèdent les 97% avec un temps d'extraction à l'équilibre qui était de 5 min ce qui fait que c'est une cinétique très rapide, ce qui permet de conclure que cette extraction à l'échelle industrielle est très prometteuse.

L'étude cinétique d'extraction de Cd(II) par les graines de *Nigella Sativa* L. magnétisées montre que l'extraction suit le modèle de pseudo-second ordre.

- Le modèle de Sips exprime mieux le phénomène d'adsorption de Cd par notre biosorbant, cette fixation est homogène et hétérogène à la fois.
- L'étape limitante de notre extraction est la diffusion interne.

Conclusion Générale

- La caractérisation par IRTF confirme la présence de fonction OH à la surface du biosorbant qui est un groupement fonctionnel très important dans la chélation des métaux

Enfin, l'étude thermodynamique a assuré que l'adsorption est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et naturellement spontanée ($\Delta G^\circ < 0$).

D'après les résultats obtenus, l'extractant magnétique utilisé dans notre travail est un matériau prometteur pour l'élimination des métaux lourds. Nos résultats sont encourageants et justifient d'étendre l'étude à d'autres métaux lourds en perspectives future.

Références Bibliographiques

- [1] Djaouida DEFDAF et Loubna BENKAHOUL(2019), Contribution à l'étude l'effet antidiabétique d'un extrait aqueux de deux plantes (opuntia ficus indic.L et Nigella sativa) issu de la région deBatna-sur des souris (wistar albinos) diabétiques a l'Alloxane,Master,Université Mohamed Khider–Biskra.
- [2] KHITHER Hanane (2011), Etude des effets des huiles polaires et apolaires des graines de Nigella sativa L. sur l'activité de l'élastase: Application à la maladie pulmonaire obstructive chronique et à l'emphysème pulmonaire, Magister, Université FERHAT Abbas –Setif.
- [3] BENZINE Ouahid(2014), Caractérisation par HPLC de quelques composés chimique de l'huile de nigelle (Nigella Sativa), et recherche d'une activité antimicrobienne, Master, Université AboubekrBelkaid-Tlemcen.
- [4] KARRANDOU Abdeslam(2016), La Nigelle, une panacée peu connue en Occident, thèse doctorat, Université de Bourgogne.
- [5]HEBIDI Medhi(2019), Contribution à l'étude de la graine de nigelle ou cumin noir Nigella sativaThèse doctorat, Faculté De Pharmacie Marseille.
- [6]DjammelRaouiya et BouzidiDjouher(2018), Contribution à l'étude de l'effet hémostatique des graines de Nigelle Sative L, Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El-Bouaghi.
- [7] Mohamed Aziz Chekatt(2020), Phytochimie et propriétés pharmacologiques de la plante de Nigella sativa et les perspectives thérapeutiques de son miel, thèse doctorat, Université de Lorraine.
- [8]Mabrouk.A, Ben Cheikh.H(2016), Thymoquinoneameliorates lead-induced suppression of the antioxidant system in rat kidneys,LjmLibyan Journal of Medicine ,11,3-4.
- [9] Karimi, Z., Alizadeh, A. M., Dolatabadi, J. E. N., &Dehghan, P. (2019). Nigella sativaanditsderivatives as foodtoxicityprotectant agents. *Advanced pharmaceutical bulletin*, 9(1), 22.
- [10]Goyal, S. N., Prajapati, C. P., Gore, P. R., Patil, C. R., Mahajan, U. B., Sharma, C., ... &Ojha, S. K. (2017). Therapeuticpotential and pharmaceuticaldevelopment of thymoquinone: àmultitargetedmolecule of naturallorigin. *Frontiers in pharmacology*, 8, 656.
- [11] Taşkin, M. K., ÇALIŞKAN, Ö. A., Anil, H., Abou-Gazar, H., Khan, I. A., & BEDİR, E. (2005). Triterpenesaponinsfrom Nigella sativa L. *Turkish Journal of Chemistry*, 29(5), 561-569.
- [12] Toma, C. C., Olah, N. K., Vlase, L., Mogoşan, C., &Mocan, A. (2015). Comparative studies on polyphenolic composition, antioxidant and diureticeffects of Nigella sativa L. (black cumin) and Nigella damascena L.(lady-in-a-mist) seeds. *Molecules*, 20(6), 9560-9574.
- [13]Mechraoui, O., Ladjel, S., Nedjimi, M. S., Belfar, M. L., &Moussaoui, Y. (2018). Determination of polyphenols content, antioxidant and antibacterialactivity of Nigella sativa

L. seedphenolicextracts. *ScientificStudy&Research. Chemistry&Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 19(4), 411.

[14] Merfort, I., Wray, V., Barakat, H. H., Hussein, S. A. M., Nawwar, M. A. M., &Willuhn, G. (1997). Flavonoltriglycosidesfromseeds of *Nigella sativa*. *Phytochemistry*, 46(2), 359-363.

[15] Lakey-Beitia, J., Burillo, A. M., La Penna, G., Hegde, M. L., & Rao, K. S. (2021). Polyphenols as potentialmetalchelation compounds againstAlzheimer'sdisease. *Journal of Alzheimer'sDisease*, 82(s1), S335-S357.

[16]OrsiLlinares, F. (2005). *La nigelle, une épice d'intérêt médicinal* (Doctoral dissertation, thèse doctorat en pharmacie, faculté de pharmacie de Grenoble, Université Joseph Fourier).

[17] GUESSOUM.M, LEDJASSA.W(2018), Etude de l'effet des huiles de *Nigella sativa* sur le poids corporel des rats, Université des Frères Mentouri–Constantine.

[18] Mozaffari, F. S., Ghorbanli, M., Babai, A., &Sepehr, M. F. (2000). The effect of water stress on the seedoil of *Nigella sativa* L. *Journal of Essential OilResearch*, 12(1), 36-38.

[19]Singh, G., Marimuthu, P., de Heluani, C. S., & Catalan, C. (2005). Chemicalconstituents and antimicrobial and antioxidantpotentials of essential oil and acetoneextract of *Nigella sativa*seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(13), 2297-2306.

[20] ABIDI, A., BAHRI, S., & JAMELEDDINE, S. B. K.(2019) PROPRIETES PHARMACOLOGIQUES ET PHYSIOLOGIQUES DE NIGELLA SATIVA L.: REVUE DE LA LITTERATURE.

[21] Émilie GERARD (2000), *Caractérisation du cadmium phytodisponible des sols par méthodes isotopiques*, Thèse doctorat, Université de Lorraine- Nancy

[22] Paul B. Tchounwou, Clement G. Yedjou, Anita K. Patlolla, Dwayne J. Sutton.(2012), *Heavy metal toxicity and the environment, Experientia supplementum* (2012),101,133-164.

[23] Omar, ABDERRAHIM (2006)., Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimine méthylène phosphonique. Étude comparative, Thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

[24] Magali,SAMMUT (2007), *Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique-Approche de l'impact toxicologique des poussières*, Thèse doctorat, Université paul cezanne aix-Marseille III.

[25] Mohamed El-Amine,SLAMA (2008), *Contribution a l'étude de l'influence de la non-uniformité de la pollution basée sur la methode de la D.D.S.E pour le dimensionnement des isolateurs des lignes T.H.T a courant alternatif*, Thèse magister, Université Mohamed Boudiaf-Oran.

[26] Souad,GHALI(2008), *Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. utilisation dans le traitement des eaux*,Université du 20 août 1955- Skikda.

[27] Di Benedetto, M. (1997), axe : génie des procédés, centre spin, école des mines de Saint-Etienne, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : métaux lourds.

- [28] Hiatt, V. and J.E. Huff (1975), *The environmental impact of cadmium : an overview*, International Journal of Environmental Studies, 7(4), 277-285.
- [29]] Suhani I., Sahab S., Srivastava V., Pratap Singh R.(2021), *Impact of cadmium pollution on food safety and human health*, Current Opinion in Toxicology, 27, 1-7.
- [30] Galvez-Cloutier R., Lefrançois P.J. (2005), *Les sols contaminés par des métaux lourds : Distribution géochimique et techniques de restauration (Première partie)*. Vecteur environnement, 38(3), 30-38.
- [31] Javanbakht, V., Alavi S.A., Zilouei H. (2014), *Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent*. Water Science and Technology, 69(9), 1775-1787.
- [32] Narimane NORDINE (2018), *Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique*, Thèse doctorat, Université Djillali Liabes-Sidi Bel Abbès.
- [33] NABIL BOUGDAH (2007), *Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*, Mémoire, Université 20 Août 55-Skikda.
- [34] Hamouche AKSAS (2013), *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels*, Thèse doctorat, Université de M'hamed Bougara- Boumerdès.
- [35] Enrique Torres 2020 Biosorption: A Review of the Latest Advances Processes, 8, 1584 1-23
- [36] N. Ahalya, T.V. Ramachandra* 1, R.D. Kanamadi (2003), Biosorption of Heavy Metals, *J.Chem.Environ*, 7(4).
- [37] Jaafari, J.; Yaghmaeian, K. Optimization of heavymetalbiosorption onto freshwateralgae (Chlorella coloniales) usingresponse surface methodology (RSM)(2019). *Chemosphere*, 217, 447–455.
- [38] Chen, C.; Hu, J.; Wang, J. Biosorption of uranium by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* (2020). *J. Environ. Radioact*, 213, 106158.
- [39] Kulkarni, R.M.; VidyaShetty, K.; Srinikethan, G. Kinetic and equilibrium modeling of biosorption of nickel (II) and cadmium (II) on brewerysludge2019, *Water Sci. Technol*, 79, 888–894.
- [40] Franco, D.S.P.; Georjgin, J.; Drumm, F.C.; Netto, M.S.; Allasia, D.; Oliveira, M.L.S.; Dotto, G.L. *Araticum (Annonacrassiflora) seedpowder (ASP) for the treatment of colored effluents by biosorption* (2020). *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 27, 11184–11194.
- [41] Rambabu, K.; Bharath, G.; Banat, F.; Show, P.L. Biosorption performance of date palm empty fruit bunchwastes for toxic hexavalent chromium removal (2020). *Environ. Res.* 187, 109694.

- [42] Hongyan Sun;Xiaoyun Wang;Rui Wang;Yuezhong Zhang;Xiaoxiao Wang (2019) Biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution by Ca^{2+}/Mg^{2+} type *Citrus paradisi* Macf. peel biosorbents, *Water Sci Technol*, 80 (6): 1205–1212.
- [43] Wang, L., Li, Z., Wang, Y., Brookes, P. C., Wang, F., Zhang, Q., ... Liu, X. (2020). *Performance and mechanisms for remediation of Cd(II) and As(III) co-contamination by magnetic biochar-microbe biochemical composite: Competition and synergy effects*. *Science of The Total Environment* 750, 141672
- [44] Le, B., & Yang, S. H. (2019). *Biosorption of cadmium by potential probiotic *Pediococcus pentosaceus* using in vitro digestion model*. *Biotechnology and Applied Biochemistry*.
- [45] Ibrahim BAROUDI (2014), *Rétention de Samarium(III) par des Particules magnétiques*, Mémoire, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen.
- [46] Houria BENDIAF (2014), *Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghémite*, Mémoire, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen.
- [47] Pérez-Marín, A.B., et al. (2007), *Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste*. *Journal of Hazardous Materials*, **139**(1), 122-131.
- [48] Naima AZOUAOU (2012), *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux végétaux*, Thèse doctorat, Université Houari Boumediène-Alger.
- [49] Mozaffari Majd, M., et al. (2022), *Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020)*. *Science of The Total Environment*, **812**,151334.
- [50] Al-Ghouti, M.A. and D.A. Da'ana (2020), *Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review*. *Journal of Hazardous Materials*, **393**,1-23.
- [51] Liu, L., et al. (2019), *Application of nanotechnology in the removal of heavy metal from water*, in *Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization*, Elsevier, 83-147.
- [52] Goubault, C. (2004). *Colloïdes magnétiques: auto-organisation et applications biologiques*. *Ph. D. Thesis*.
- [53] Massart, R., Bacri, J. C., & Perzynski, R. (1995). *Liquides magnétiques ou ferrofluides*. *Editions TI, ref. d2180*.
- [54] Ngomsik, A. F., Bee, A., Cabuil, V., Draye, M., Talbot, D., & Cote, G. (2004). *Removal of Lanthanides from aqueous solutions using ferrofluid constituted of citrate coated magnetic particles*. In *Ars Separatoria*.
- [55] Cohen-Tannoudji, Laetitia. (2006). *CINETIQUE DE REACTIONS LIGAND-RECEPTEUR EN SURFACE-étude fondée sur l'utilisation de colloïdes magnétiques* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

- [56] Bernard Cabane et Sylvie Hénon. Liquides – Solutions, dispersions, émulsions, gels. Collection Échelles. Éditions Belin, 2003.
- [57] R. Tadmor, R. E. Rosensweig, J. Frey, and J. Klein. Resolving the puzzle of ferrofluid dispersants. *Langmuir*, 16(24) :9117–9120, Nov 28 2000.
- [58] ZM Saiyed, SD Telang , CN Ramchand ; review: Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine; *BioMagnetic Research and Technology* 2003.
- [59] L.C. A. Oliveira et al.; Activated carbon / iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water; *Carbon* 40 (2002) 2177–2183.
- [60] Abdelkader MIRAOUÏ 2016 Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques Thèse doctorat, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen-
- [61] Belyouci, O., & Didi, M. A. (2017). Sorption and separation study of Praseodymium and Cadmium by Magnetic bentonite. Factorial design optimization. *Desalination and water treatment*, 68, 199-210.
- [62] Shard, A. G., Schofield, R. C., & Minelli, C. (2020). Ultraviolet–visible spectrophotometry. In *Characterization of Nanoparticles*, 185-196. Elsevier.
- [63] Upstone, S. L. (2000). Ultraviolet/visible light absorption spectrophotometry in clinical chemistry. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 1699, 1714.
- [64] Hashem, E. Y. (2002). Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(7), 1401-1410
- [65] Anderson, R. G., & Nickless, G. (1967). Heterocyclic azo dyestuffs in analytical chemistry. A review. *Analyst*, 92(1093), 207-238.
- [66] Camut, A. (2009). *Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF*, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz: aspects analytiques et organisationnels (Doctoral dissertation, UHP-Université Henri Poincaré).
- [67] Namduri, H., & Nasrazadani, S. (2008). Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Corrosion Science*, 50(9), 2493-2497.
- [68] Mihoubi, W., Sahli, E., Gargouri, A., & Amiel, C. (2017). FTIR spectroscopy of whole cells for the monitoring of yeast apoptosis mediated by p53 over-expression and its suppression by *Nigella sativa* extracts. *PLoS One*, 12(7), e0180680.

- [69] BENYAHIA-Kamila (2012), extraction liquide-liquide du cadmium (II) et de l'ion uranyle par l'acide octadécyle phosphonique, Masyer, L'UNIVERSITE BELKAID-TLEMCEM
- [70] Djelloul, C., & Hamdaoui, O. (2014). Removal of cationic dye from aqueous solution using melon peel as nonconventional low-cost sorbent. *Desalination and Water Treatment*, 52(40-42), 7701-7710.
- [71] Deck, W., Powell, A. K., & Vahrenkamp, H. (1992). Cluster mit Fe₆Cd- und Fe₆Hg-Baueinheiten. *Journal of organometallic chemistry*, 428(3), 353-362.
- [72] Esquinas-Requena, J. L., Lozoya-Moreno, S., García-Nogueras, I., Atienzar-Núñez, P., Sánchez-Jurado, P. M., & Abizanda, P. (2020). La anemia aumenta el riesgo de mortalidad debido a fragilidad y discapacidad en mayores: Estudio FRADEA. *Atención Primaria*, 52(7), 452-461.
- [73] Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1-3), 126-134.
- [74] Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- [75] Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., & Sulaymon, A. H. (2014). Biosorption of heavy metals: a review. *J Chem Sci Technol*, 3(4), 74-102.
- [76] Riahi, K., Chaabane, S., & Thayer, B. B. (2017). A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoenix dactylifera L. date palm fibers in batch mode. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, S143-S152.
- [77] Fertu, D. I., Dragoi, E. N., Bulgariu, L., Curteanu, S., & Gavrilescu, M. (2022). Modeling the Biosorption Process of Heavy Metal Ions on Soybean-Based Low-Cost Biosorbents Using Artificial Neural Networks. *Processes*, 10(3), 603.
- [78] Benmansour, U. Y., Abderrahim, O., & Didi, M. A. (2017), Extraction du La (III) par un liquide ionique ascorbate.
- [79] Benmansour, Y., Didi, M. A., & Abderrahim, O. (2022). Amberlite IRA-93 and modified Amberlite IRA-93 resins for the uranyl ions extraction: optimization through factorial design methodology. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 249, 281-296.

الملخص

يدفع تلوث البيئة بالمعادن الثقيلة إلى إجراء مزيد من البحث لتصنيع مواد ماصة جديدة. هنا، تم تحقيق إزالة فعالة للكاديوم (Cd) في محلول مائي من خلال استخدام مادة جديدة، والتي تم تصنيعها من بذور حبة البركة (NS) ممغنطة بواسطة السائل الحديدي.

تمت دراسة الامتصاص الحيوي لـ Cd (II) بواسطة NS الممغنط من خلال تغيير بعض المتغيرات: الأس الهيدروجيني، زمن الامتصاص الحيوي، سرعة التحريك، التركيز الأولي لـ Cd (II)، كمية المادة الماصة الحيوية ودرجة الحرارة.

أظهرت النتائج أن كفاءة المادة الماصة على Cd^{2+} كانت أفضل عند درجة حموضة 4.11. كانت سعة امتصاص الكاديوم التي تم الوصول إليها في زمن توازن 5 دقائق 162.74 مجم / جم. تم العثور على معدل الامتصاص الحيوي Cd (II) لتلائم معادلة الدرجة الثانية الزائفة بشكل أفضل.

وهكذا أظهرت نتائجنا علاقة أفضل مع نماذج متساوية الحرارة لانجميوسيس. يشير هذا إلى أن الامتزاز حدث من خلال التفاعلات الفيزيائية بالإضافة إلى وجود مجموعات وظيفية على سطح مادة الامتصاص الحيوي لدينا، وهو ما أكدته تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

أظهرت الدراسة الحالية أنه يمكن استخدام بذور NS الممغنطة كمادة ماصة حيوية محتملة واعدة جدًا لإزالة Cd (II) من الماء.

Résumé

Les contaminations par les métaux lourds dans l'environnement suscitent une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux adsorbants. Ici, une élimination efficace du cadmium (Cd) en solution aqueuse a été obtenue grâce à l'utilisation d'un nouveau matériau, qui a été synthétisé à partir des graines de *Nigella sativa* (NS) rendu magnétisé par un ferrofluide.

La biosorption du Cd(II) par NS magnétisée a été étudiée en variant certains paramètres à savoir : le pH, le temps de biosorption, la vitesse d'agitation, la concentration initiale du Cd^{2+} , la quantité du biosorbant ainsi que la température.

Les résultats ont montré que l'efficacité du biosorbant sur le Cd(II) était meilleure à un pH de 4,11. La capacité d'absorption du Cd atteinte en un temps d'équilibre de 5 min était de 162,74 mg/g. Le taux de biosorption de Cd(II) s'est révélé correspondre le mieux à l'équation de pseudo-second ordre. Nos résultats ont montré ainsi une meilleure corrélation avec les modèles d'isothermes de Langmuir et Sips. Ce qui suggère que l'adsorption s'est faite grâce à des interactions physiques ainsi que la présence de groupement fonctionnels au niveau de la surface de notre biosorbant ce qui a été confirmé par l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.

La présente étude a démontré que les graines de NS rendu magnétique pouvaient être utilisées comme biosorbant potentiel très prometteur pour éliminer le Cd(II) de l'eau.

Abstract

Heavy metal contaminations in the environment prompt further research for the fabrication of new adsorbents. Here, efficient removal of cadmium (Cd) in aqueous solution was achieved by using a new material, which was made from the seeds of *Nigella sativa* (NS) and magnetized by a ferrofluid.

The biosorption of Cd (II) by magnetized NS was studied by varying some parameters: pH, biosorption time, stirring speed, initial concentration of Cd (II) quantity of biosorbent and temperature.

The results showed that the efficiency of the biosorbent on Cd (II) was bettered a pH of 4.11. The Cd absorption capacity reached in an equilibrium time of 5 min was 162.74 mg/g. The Cd^{2+} biosorption rate was found to best fit the pseudo-second-order equation. Our results thus showed a butte correlation with the isotherm models of Langmuir and Sips. This suggests that the adsorption took place through physical interactions as well as the presence of functional groups at the surface of our biosorbent, which was confirmed by analysis by fourier transformed q spectroscopy

The present study demonstrated that magneticall rendered NS seeds could be used as a very promising potential biosorbent to remove Cd (II) from water.
