



Faculté des sciences

Département de chimie

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option

Chimie physique des milieux dispersés

**ETUDE DE L'ADSORPTION DES METAUX
Hg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Cr⁶⁺
SUR CHARBON ACTIF EN GRAIN.
MODELISATION**

Par

BOUCHELTA CHAFIA

Ingénieur en Génie de l'environnement

Soutenu devant le jury composé de :

PRESIDENT :	<i>Mr. M. ZERDAOUI</i>	<i>Dr.</i>	<i>U. ANNABA</i>
RAPPORTEUR :	<i>Mr. L. TIFOUTI</i>	<i>Pr.</i>	<i>U. ANNABA</i>
EXAMINATEURS :	<i>Mme. L. BENMANSOUR</i>	<i>Dr.</i>	<i>U. ANNABA</i>
	<i>Mr. AH. GHEID</i>	<i>Dr.</i>	<i>U. ANNABA</i>
MEMBRE INVITE :	<i>Mr. O. HAMDAOUI</i>		<i>U. ANNABA</i>

Année 2003

REMERCIEMENTS

Je remercie mon encadreur Monsieur Lakhdar TIFOUTI pour avoir accepté de diriger mes travaux, je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir fait bénéficier de ces profondes connaissances scientifiques.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Mustafa ZERDAOUI pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Oualid HAMDAOUI, j'ai apprécié en lui un esprit écoutant, jugeant, enseignant et conseiller, je le remercie pour l'attention qu'il a porté à mon travail et pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'exprime ma reconnaissance à Madame Leila BENMANSOUR pour avoir accepté de juger ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Abdelhak GAID, qui a accepté de faire partie de la commission d'examen, je le remercie pour le soutien et les encouragements apportés aux étudiants de sa graduation.

Je ne saurai oublier dans mes remerciements tout le personnel du CP₁K de Skikda et surtout le personnel du laboratoire de recherche innovation où j'ai effectué mon stage.

RESUME

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption des métaux : Hg^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} sur du charbon actif en grain (CAG) en mode statique et en mode dynamique. En mode statique, les résultats de l'adsorption donnent des isothermes d'adsorption de types I. Les capacités d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la température pour le Hg^{2+} , Cr^{6+} et Zn^{2+} mais diminuent pour le Fe^{3+} et le Cu^{2+} . Ces résultats ont été exploités à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. L'effet des paramètres température, pH, force ionique et vitesse d'agitation sur l'adsorption des métaux précédents sur CAG a été étudié. Il en ressort que l'agitation n'influence pas beaucoup l'adsorption, en revanche le pH peut introduire un phénomène de précipitation des métaux qui concurrencerait le phénomène d'adsorption. La force ionique a un effet négatif sur l'adsorption des métaux étudiés sur charbon actif en grain à l'exception du Zn^{2+} . Enfin l'étude de la cinétique d'adsorption a permis le calcul des constantes de vitesse de diffusion et d'adsorption ainsi que les vitesses initiales d'adsorption. Ces résultats ont montré que la valence de l'élément influence sa diffusion intraparticulaire. En mode dynamique, le suivi de la concentration à la sortie de la colonne permet de constater la rétention du cation métallique par le solide. L'importance de cette rétention est influencée par la hauteur du lit et par le débit de la solution percolée. Quatre modèles d'adsorption (modèle de Bohart et Adms, Worlborska, BDST et Clark) en mode dynamique ont été appliqués avec les résultats expérimentaux obtenus.

ملخص

إن العمل الذي قدمناه يتناول دراسة امتزاز المعادن التالية : الزئبق، الكروم، النحاس، الزنك، الحديد على الفحم الفعال الجزيئي في حالة سكون و حالة نشاط. في حالة السكون نتائج الإمتزاز تعطي بيان متساوي الحرارة (خط التحارر) من النوع الأول. قدرات الإمتزاز ترتفع بارتفاع الحرارة بالنسبة للزئبق, الكروم والزنك وتنخفض بالنسبة للحديد والنحاس. هذه النتائج استغلت بالإعتماد على النماذج التالية : لنغمير, فرندلتش, ثمكين إن أثر عوامل: الحرارة, درجة الحموضة, القوة الأيونية وسرعة التحريك على إمتزاز المعادن السابقة على الفحم الفعال قد درست. وتبين أن التحريك لا يؤثر كثيرا على الإمتزاز بينما درجة الحموضة قد تؤدي إلى حدوث ظاهرة ترسب المعادن المنافسة لظاهرة الإمتزاز. القوة الأيونية لها أثر سلبي على إمتزاز المعادن المدروسة سابقا على الفحم الفعال الجزيئي ما عدا الزنك . في النهاية دراسة حركية الإمتزاز تمكن حساب ثوابت سرعة الإمتزاز والإمتزاز وأيضا السرعات الابتدائية للإمتزاز. هذه النتائج وضحت أن تكافؤ العنصر يؤثر على الإمتزاز داخل الجزيئات.

في الحالة النشطة متابعة تركيز المحلول عند مخرج العمود يمكننا التأكد من الإحتفاظ بالشاردة المعدنية من طرف الفحم. أهمية هذا الإحتفاظ متعلقة بارتفاع سربر الفحم الفعال و تدفق المحلول. أربعة نماذج للإمتزاز (نموذج بوهارث/ أدامس, فوربوغسكا, دول/كلودس, كلارك) قد طبقت مع النتائج التجريبية المتحصل عليها في الحالة النشطة.

Table des matières

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES PHENOMENES D'ADSORPTION

<i>I.1. Introduction</i>	<i>03</i>
<i>I. 2. Généralités sur l'adsorption</i>	<i>03</i>
<i>I.3. L'adsorption en mode statique</i>	<i>04</i>
<i>I.4. Les modèles d'équilibre isotherme d'adsorption en mode statique</i>	<i>04</i>
<i>I.4.1. Isotherme de Langmuir</i>	<i>04</i>
<i>I.4.2. Isotherme de Frenlich</i>	<i>06</i>
<i>I.4.3. Isotherme de Temkin</i>	<i>07</i>
<i>I.4.4. Isotherme BET (Brunaeur, Emmett, Teller)</i>	<i>08</i>
<i>I.5. Cinétique d'adsorption</i>	<i>09</i>
<i>I.6. L'adsorption en mode dynamique</i>	<i>10</i>
<i>I.7. Modèles d'adsorption en mode dynamique</i>	<i>11</i>
<i>I.7.1. Modèle de Bohart et Adams</i>	<i>11</i>
<i>I.7.2. Modèle de Clark 1987</i>	<i>12</i>
<i>I.7.3. Modèle de Dole et Klotz (BDST)</i>	<i>14</i>
<i>I.7.4. Modèle de Wolborska 1989</i>	<i>15</i>
<i>I.8. Conclusion</i>	<i>16</i>

CHAPITRE II : ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

<i>II.1. Généralités sur le charbon actif</i>	<i>17</i>
<i>II.2. Structure du charbon actif</i>	<i>18</i>
<i>II.3. Utilisation dans le traitement des eaux</i>	<i>19</i>
<i>II.4. Problèmes de la pollution par les métaux lourds</i>	<i>19</i>
<i>II.5. Norme de rejet</i>	<i>20</i>
<i>II.6. Résultats de quelques travaux antérieurs concernant l'adsorption des métaux lourds</i> <i>Sur charbon actif</i>	<i>21</i>
<i>II.7. Conclusion</i>	<i>25</i>

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU CHARBON ACTIF

<i>III.1. Caractéristiques générales du charbon actif</i>	26
<i>III.2. Détermination du pH</i>	26
<i>III.3. Détermination de la densité apparente</i>	27
<i>III.4. Dosage des chlorures</i>	27
<i>III.5. Teneur en métaux</i>	28
<i>III.6. Teneur en humidité</i>	29
<i>III.7. Conclusion</i>	30

CHAPITRE IV : ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR CAG EN MODE STATIQUE

<i>IV.1. Introduction</i>	31
<i>IV.2. Etude des isothermes d'adsorption</i>	31
<i>IV.2.1. Introduction</i>	31
<i>IV.2.2. Etude préliminaire</i>	32
<i>IV.2.3. Etablissement de l'isotherme d'adsorption</i>	38
<i>IV.2.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'équilibre d'adsorption</i>	41
<i>IV.2.4.1. Etude de l'influence de la température</i>	41
<i>IV.2.4.2. Etude de l'influence du pH</i>	47
<i>IV.2.4.3. Etude de l'influence de la force ionique</i>	50
<i>IV.2.4.4. Etude de l'influence de la vitesse d'agitation</i>	52
<i>IV.2.5. Application des modèles d'adsorption en mode statique</i>	54
<i>IV.3. Etude de la cinétique d'adsorption en mode statique</i>	60
<i>IV.3.1. Procédure expérimentale</i>	60
<i>IV.3.2. Détermination des vitesses initiales d'adsorption</i>	60
<i>IV.3.3. Détermination des vitesses d'adsorption et des constantes de diffusion</i>	61
<i>IV.3.3.1. Constantes de vitesse d'adsorption</i>	61
<i>IV.3.3.2. Constantes de vitesse de diffusion</i>	64
<i>IV.3.3.3. Coefficients de diffusion intragranulaire</i>	66
<i>IV.4. Conclusion</i>	71

CHAPITRE V : ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR CAG EN MODE DYNAMIQUE

<i>V.1. Introduction</i>	73
<i>V.2. Matériels et méthode</i>	73
<i>V.2.1. Adsorbats et adsorbant</i>	73
<i>V.2.2. Montage expérimental</i>	73
<i>V.2.3. Mode opératoire</i>	75
<i>V.3. Résultats de l'adsorption des métaux sur CAG</i>	75
<i>V.3.1. Courbes de percée</i>	75
<i>V.3.1. Résultats et commentaires</i>	75
<i>V.4. Application des modèles d'adsorption en mode dynamique</i>	83
<i>V.4.1. Modèle de Bohart et Adams (1920)</i>	83
<i>V.4.2. Modèle de Dole et Klotz (BDST)</i>	85
<i>V.4.3. Modèle de Clark (1987)</i>	67
<i>V.4.4. Modèle de Wolborska (1989)</i>	87
<i>V.5. Conclusion</i>	91
CONCLUSION GENERALE	92
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	95
ANNEXE	99

INTRODUCTION

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans un large domaine (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.).

L'adsorption est un phénomène d'interface dû aux interactions entre les particules du fluide et la surface du solide adsorbant. Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans ce procédé, il possède des surfaces spécifiques importantes allant de 700 à 2000 m²/g ce qui rend le charbon actif un bon adsorbant.

De nombreux travaux [25,26,27,28,29] sur l'adsorption des métaux lourds sur charbon actif ont été réalisés vue la toxicité redoutable de ces métaux. Dans ce cadre nous avons essayé d'étudier le phénomène d'adsorption de certains métaux : Hg²⁺, Cr⁶⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ et Fe³⁺ sur du charbon actif en grain « CAG » en premier lieu en mode statique, dans un réacteur discontinu, agité et thermostaté puis en mode dynamique, dans un réacteur continu à lit fixe dans différentes conditions opératoires.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre donne des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode statique et en mode dynamique.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des propriétés générales du charbon actif, son rôle dans l'élimination des polluants présents dans l'eau et enfin la présentation de résultats de quelque travaux antérieurs sur l'adsorption.

Le troisième chapitre présente les résultats de la caractérisation physico-chimique du charbon actif en grain (CAG) type « NORIT » utilisé tout au long de ce travail.

Le quatrième chapitre étudie l'adsorption des cinq métaux précédents sur du CAG en mode statique afin de pouvoir déterminer le temps d'équilibre pour chaque métal, de tracer les isothermes d'adsorption à différentes températures puis essayer d'appliquer les modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin avec les résultats expérimentaux obtenus. L'influence de la variation des paramètres température, pH, force ionique et vitesse d'agitation sur l'adsorption a été aussi étudiée. Enfin, une étude de l'élimination des métaux concernés en présence de charbon actif en grain nous a permis de calculer les vitesses ainsi que les coefficients d'adsorption et de diffusion.

Le dernier chapitre comporte des essais d'adsorption en mode dynamique. Ces essais ont permis de tracer des courbes de percée pour les métaux étudiés. L'influence des paramètres hauteur du lit, et vitesse d'écoulement sur ces courbes de percée a été examinée. Les résultats expérimentaux obtenus ont été exploités à l'aide de modèles théoriques.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

LES PHENOMENES D'ADSORPTION

I.1. INTRODUCTION

L'adsorption occupe une place importante dans les procédés de séparation, donc il est important de bien connaître ce phénomène pour pouvoir l'utiliser et le développer. Dans ce chapitre, on va commencer par donner des généralités sur l'adsorption, puis essayer de connaître l'importance de la cinétique d'adsorption rapide dans ce genre de réaction et enfin parler du déroulement du phénomène dans deux régimes différents : le régime statique et le régime dynamique tout en exposant quelques équations des modèles d'isothermes d'adsorption pour les deux régimes.

I.2. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase fluide sur la surface du solide [1].

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption, une adsorption physique due à des forces d'attraction physique faible de type Vander Waals, où les molécules restent entièrement sur la surface de l'adsorbant [2]. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 kcal/mole [3]. L'adsorption chimique est due à une liaison chimique forte de type covalente entre atomes superficiels du solide et molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies supérieures à celles de la physisorption, entre 20 et 100 kcal/mole [4].

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont le pH, la porosité, la température, la pression ou la concentration, la nature de l'adsorbant (Composition, structure, porosité et état granulométrique) et de la nature de l'adsorbât [5].

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs a permis à Brunauer, Eming et Teller (1940) de reconnaître qu'aux températures inférieures à la température critique du gaz, les courbes d'adsorption appelées « isothermes » se divisent en cinq types; ces isothermes indiquent le volume de liquide adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration à une température constante.

I.3. L'ADSORPTION EN MODE STATIQUE

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être dans un premier temps approché par des essais discontinus (batch test). Ces essais se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis au contact de l'adsorbant.

Ces essais permettent, en particulier, de juger l'efficacité de différents adsorbants, de déterminer leur temps d'équilibre et d'estimer les concentrations résiduelles que l'on pourra atteindre en polluant.

Le tracé des isothermes d'adsorption est utile pour juger de l'efficacité d'un traitement; les résultats obtenus au cours de tels essais peuvent être généralement interprétés selon des relations empiriques ou des modèles théoriques.

I.4. LES MODELES D'EQUILIBRE ISOTHERME D'ADSORPTION EN MODE STATIQUE

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme « isothermes » [6].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller) [7]. Par la suite d'autres équations ont été développées.

I.4.1. ISOTHERME DE LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes [9]:

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation de Langmuir à l'équilibre s'écrit :

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)_0 \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad (I.1)$$

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

l'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b(x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0} \quad (I.2)$$

En traçant la droite $C_e/(x/m) = f(C_e)$, on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche.

Ce modèle peut présenter cinq types d'isothermes reliés aux divers mode de fixation du soluté sur le solide [5] :

- **Type S** : indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L** : indique une adsorption à plat de molécule bifonctionnelles.
- **Type H** : ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C** : la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage; concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

La figure I.1 représente ces différentes formes d'isothermes

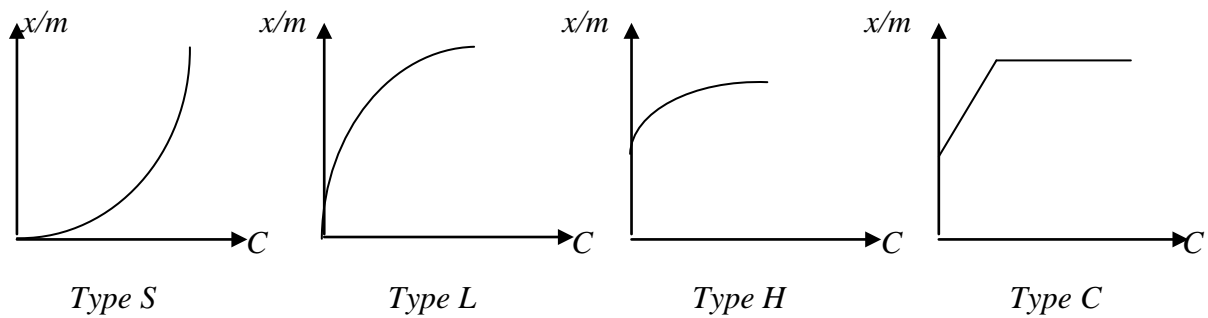


Figure I.1 : les différents types d'isothermes de Langmuir.

I.4.2. ISOTHERME DE FREUNDLICH

Freundlich a mené plusieurs études concernant l'adsorption; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant .

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croît par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés [8].

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes [9]: La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration C peut s'exprimer par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha C_e^{1/n} \quad (\text{I.3})$$

En dérivant l'équation par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient :

$$\Gamma = K'. (C_e/RT). \alpha. C_e^{(1/n)-1} \quad (\text{I.4})$$

l'équation de Freundlich s'écrit alors :

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.5)$$

Où :

σ : tension superficielle (énergie accumulée en surface) ;

Γ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface;

x : nombre de grammes de substances adsorbées;

m : nombre de grammes de substances adsorbantes;

(x/m) : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

C_e : concentration à l'équilibre en mg/l;

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption des solutés.

n a toujours une valeur supérieur à 1 et est souvent voisine de 2.

la linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation :

$$\ln \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (I.6)$$

En portant $\ln (x/m)$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n .

I.4.3. ISOTHERME DE TEMKIN

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

L'isotherme de Temkin est représenté par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 \cdot C_e \quad (I.8)$$

θ représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation :

$$\theta = \frac{x/m}{(x/m)_0} \quad (I.9)$$

Où :

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

K_0 : constante d'équilibre

ΔQ : variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

La linéarisation du modèle de Temkin a donné l'équation suivante :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln \frac{x}{m} + \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (I.10)$$

Si on trace $(x/m) = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

I.4.4. ISOTHERME BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites à la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couche suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [9] :

$$\frac{C}{(C_e - C) \left(\frac{x}{m} \right)} = \frac{1}{\left(\frac{x}{m} \right)_{\max}} + \frac{1}{\left(\frac{x}{m} \right)_{\max}} \frac{C}{C_e} \quad (I.7)$$

Où :

C_s : Concentration de saturation en (mg/l).

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption, en (mg/g).

I.5. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

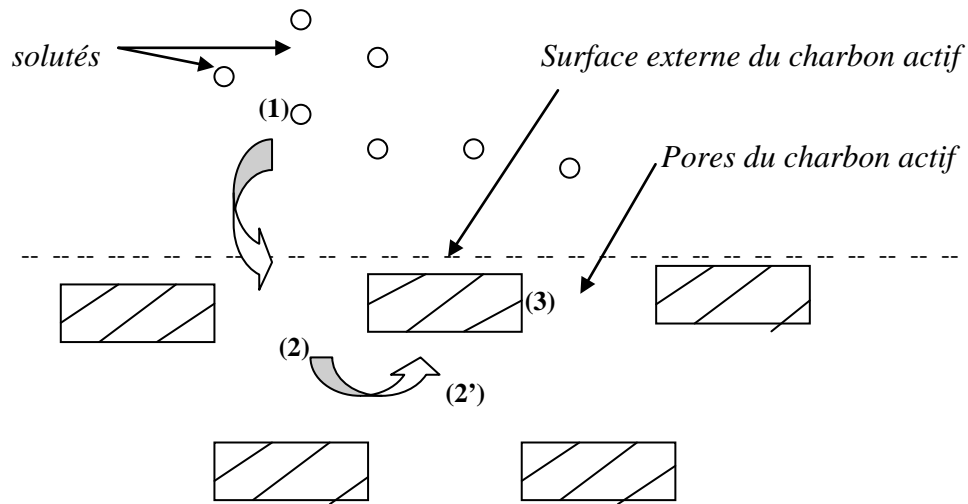
La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus [11]:

- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant;
- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant;
- L'adsorption proprement dite.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [10].

La figure I.2 schématise les étapes de l'adsorption :



- (1) : le soluté diffuse vers le charbon actif
- (2) : le soluté diffuse dans les pores du charbon actif
- (2') : le soluté diffuse à la surface du charbon actif
- (3) : l'adsorption à lieu.

Figure I.2 : Etapes de la diffusion d'une molécule lors de son adsorption.

I.6. L'ADSORPTION EN MODE DYNAMIQUE

Les essais dynamiques sont réalisés dans des colonnes d'adsorption à hauteur et section connues. Le lit fixe d'adsorbant d'une certaine hauteur est traversé par un courant d'adsorbat en continu avec un débit connu; au cours du passage le soluté est retenu progressivement par l'adsorbant.

Ces essais permettent le tracé des courbes de fuite montrant la saturation du solide adsorbant. Bohart et Adams, en 1920, étaient les premiers chercheurs qui ont exploité ces courbes, mais par la suite beaucoup d'autres scientifiques se sont inspirés de leurs équations en proposant à leur tour d'autres modèles tels que le modèle de Dole et Klotz en 1946, Hutchins en 1973, Clark en 1987, Wolborska en 1989. L'exploitation de ces modèles a permis de faire l'étude cinétique, l'étude des capacités d'adsorption et du déplacement des fronts d'adsorption en fonction des vitesses de passage.

I.7. MODELES D'ADSORPTION EN MODE DYNAMIQUE

I.7.1. MODELE DE BOHART ET ADAMS (1920)

L'étude de l'adsorption par différents chercheurs a débuté par l'étude de l'adsorption des gaz sur des solides, mais par la suite, l'étude a été développée pour les liquides.

Bohart et Adams, ont développé un modèle d'adsorption du chlore gazeux sur le charbon actif ; ils ont établi des équations en supposant que l'on a une courbe de fuite d'adsorption symétrique c'est à dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain ou tranche dz d'adsorbant [12].

La baisse de la capacité d'adsorption résiduelle (a) du charbon actif en fonction du temps est donnée par l'équation :

$$\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right) = -K \cdot a \cdot C \quad (\text{I.11})$$

La concentration du soluté dans le liquide à une distance quelconque x du film diminue selon l'équation :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{K}{U} \cdot a \cdot C \quad (\text{I.12})$$

Où :

a : capacité d'adsorption résiduelle

K : constante de vitesse d'adsorption

U : vitesse d'écoulement du fluide.

L'intégration de la dernière équation conduit à l'équation de Bohart et Adams :

$$\text{Ln} \left[\frac{CN_0}{C_0 a} \right] = K \cdot C_0 \cdot t - K \cdot N_0 \frac{z}{U} \quad (\text{I.13})$$

Avec :

N_0 : capacité maximum d'adsorption

z : hauteur du lit adsorbant.

En réalité, le terme (a) n'est pas connu; c'est ce qui rend cette équation inutilisable, mais si on considère que $C_0 \gg C$, en aura $a = N_0$, donc l'équation se simplifie et devient :

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K \cdot C_0 \cdot t - K \cdot N_0 \cdot \frac{z}{U} \quad (\text{I.14})$$

En portant $\ln C/C_0 = f(t)$, on calcule la constante de vitesse K et la capacité d'adsorption maximale N_0 .

I.7.2. MODELE DE CLARK (1987)

Le modèle de Clark est un modèle basé sur l'équation de transfert de masse ainsi que sur la relation de Freundlich pour le calcul des paramètres K_F et $1/n$. L'équation qui en résulte est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{K_T}{U} \cdot (C - C_e) \quad (\text{I.15})$$

Où :

U : vitesse d'écoulement du fluide.

K_T : coefficient de transfert de masse .

De la relation de Freundlich (I.5), on tire C_e et on la remplace dans l'équation de transfert de masse, l'équation obtenue est :

$$\frac{dC}{C - (1/K_F)^n \cdot (x/m)_e^n} = \frac{K_T}{U} dx \quad (\text{I.16})$$

La vitesse de migration du front d'adsorption s'écrit : $v = dx/dt$, l'équation (I.16) devient :

$$\frac{dC}{C - (1/K_F)^n \cdot (U/L)^n \cdot C^n} = \frac{K_T}{U} \cdot V dt \quad (\text{I.17})$$

avec

$$\frac{L}{U} = \frac{C}{(x/m)_e} \quad (\text{I.18})$$

Où :

L : hauteur du lit adsorbant.

U : vitesse d'écoulement du fluide.

Cette équation provient du bilan massique sur l'ensemble de la colonne.

L'intégration de cette équation conduit à :

$$C^{n-1} = \frac{1/K}{1 - \left[\frac{1}{KC_b^{n-1}} - 1 \right] e^{rt} \cdot b^{-rt}} \quad (\text{I.19})$$

avec

$$r = \frac{K_T}{U} \quad (\text{I.20})$$

$$\text{et } K = \left[\frac{1}{K_F} \right]^n \cdot \left[\frac{U}{L} \right]^n \quad (\text{I.21})$$

Quand $t \rightarrow +\infty$ $\lim C^{n-1} = 1/K = C_0^{n-1}$

D'où :

$$C = \left[\frac{C_0^{n-1}}{1 + A e^{-rt}} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (\text{I.22})$$

$$\text{avec } A = \left[\frac{C_0^{n-1}}{C_b^{n-1}} - 1 \right] e^{rtb} \quad (\text{I.23})$$

K_F et n sont les paramètres de Freundlich, déterminés en réacteur discontinu
 r et A sont les paramètres de Clark, déterminés en linéarisant l'équation n° (I.22) en portant les deux termes à la puissance $(n-1)$, l'équation devient :

$$C^{n-1} = \left[\frac{C_0^{n-1}}{1 + A e^{-rt}} \right] \quad (\text{I.24})$$

d'où $A C^{n-1} e^{-rt} = C_0^{n-1} - C^{n-1}$ et $A e^{-rt} = C_0^{n-1} - C^{n-1} / C^{n-1}$ qui, sous forme logarithmique devient

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \text{Ln} A - rt \quad (\text{I.25})$$

$$\text{Ln} A - r t = \text{Ln} (C_0^{n-1} - C^{n-1} / C^{n-1}) \quad (\text{I.26})$$

Ou bien

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \text{Ln} A - rt \quad (\text{I.27})$$

En portant $\ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{r-1}\right]$ en fonction du temps, on peut déterminer r et $\ln A$ qui représentent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

I.7.3. MODELE DE DOLE ET KLOTZ « BDST »

A partir de l'équation de Bohart et Adams combinée à celle de Thomas, on a la formule suivante [12]:

$$\ln(C_0/C) - 1 = \ln(e^{KzN_0/U} - 1) - KC_0t \quad (I.28)$$

Généralement : $e^{KzN_0/U} \gg 1$; l'équation devient :

$$\ln\frac{C_0}{C} - 1 = KN_0\frac{z}{U} - KC_0t \quad (I.29)$$

$$\text{donc : } t = \frac{N_0}{C_0U} \left[z - \frac{U}{KN_0} \cdot \ln\left[\frac{C_0}{C} - 1\right] \right] \quad (I.30)$$

En posant $z_0 = \frac{U}{KN_0} \cdot \ln\left[\frac{C_0}{C} - 1\right]$; et t_b le temps de fuite pour une concentration C_b donc l'équation finale est :

$$t_b = \frac{N_0}{C_0U} \cdot (z - z_0) \quad (I.31)$$

avec :

z : hauteur du lit (m)

U : vitesse d'écoulement du fluide en (m/h)

C_0 : concentration du soluté dans l'eau brute, en (mg/l)

C_b : concentration du soluté dans l'effluent, en (mg/l)

N_0 : efficacité d'adsorption (mg/g)

K : constante

Z_0 : hauteur du front d'adsorption.

Hutchins a utilisé par la suite cette relation sous le nom de « Bed Depth Service Time » en faisant appel à la notion de durée d'utilisation d'une couche de lit filtrant [1]

En traçant $t_b = f(z)$, on peut calculer la capacité maximum d'adsorption N_0 à partir de la pente de cette droite et de l'ordonnée à l'origine on tire z_0 .

I.7.4. MODELE DE WOLBORSKA (1989)

En partant de l'équation générale de transfert de masse, on peut obtenir la relation de Wolborska [12]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{I.32})$$

avec

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial t} = \beta \cdot (C - C_i) \quad (\text{I.33})$$

et
$$v = \frac{UC_0}{N_0 + C_0} \quad (\text{I.34})$$

v : vitesse de migration du front d'adsorption

β : coefficient cinétique de transfert de masse

D : coefficient de diffusion axiale

C_i : concentration du soluté à l'interface solide liquide.

Si on suppose que $C_i \ll C, V = U - v, N_0 \gg C_0, \beta = \beta_0$ quand $t \rightarrow 0$ et en utilisant le paramètre n de Freundlich, on obtient l'équation finale de Wolborska :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{N_0} \cdot t - \frac{\beta_a z}{U} \quad (\text{I.35})$$

avec

$$\beta_a = \frac{U^2}{2D} \left[1 + \frac{4\beta_0 D}{U^2} - 1 \right]^{1/2} \quad (\text{I.36})$$

La représentation de $\ln C/C_0 = f(t)$ est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination du coefficient cinétique de transfert de masse β_a , et la capacité d'adsorption N_0 . Le calcul du coefficient de diffusion axial D et de β_0 est possible seulement dans le cas où l'on fait varier le débit, mais le calcul de la vitesse de déplacement du front d'adsorption V est possible .

I.8. CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de connaître des données du phénomène d'adsorption, de comprendre les phénomènes qui se déroulent lors d'une adsorption en régime statique et lors d'une adsorption en régime dynamique.

Les modèles d'isothermes d'adsorption les plus utilisés ont été exposés pour les deux modes afin d'être appliqués ultérieurement.

CHAPITRE II

ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

II. 1 GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

La capacité des charbons actifs à dépolluer tient de leur faculté d'adsorption. Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone organique, d'origine végétale, animale ou minérale, après un traitement convenable. Pour des raisons économiques on utilise principalement le bois, la lignite, la houille, la lignine, les résidus pétroliers, sans oublier les coques de noix de coco [13].

Le charbon est d'abord soumis à une opération de pyrolyse puis à un traitement thermique appelé « activation ». Il existe deux grands procédés de base pour activer ces adsorbants, appelés activation chimique et activation par les gaz.

Dans l'activation chimique, les matières carbonées broyées sont imprégnées avec des produits chimiques, puis calcinées, et enfin lessivées pour dissoudre l'agent chimique d'activation. Les agents activants les plus couramment utilisés sont le chlorure de zinc et l'acide phosphorique.

Dans l'activation par les gaz, les matériaux carbonés sont d'abord soumis à une carbonisation, puis à une oxydation ménagée à haute température (de 600 à 800 °C) avec un courant de gaz faiblement oxydant, constitué le plus couramment par un mélange de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. Au cours de l'activation se forment des pores de dimensions moléculaires qui sont la base d'une large zone de surface interne pouvant s'étendre de 400 à 1500m²/g [14].

La masse volumique des charbons actifs est relativement faible, de 1 à 0,6 g/cm³, correspondant à un volume poreux de 0,5 à 1,1cm³/g et à une porosité de 50 à 70 %. Leur masse volumique apparente correspond à un garnissage en vrac de 0,2 à 0,6 g/cm³ ; le diamètre moyen des pores est proche de 29 Å.

Le charbon actif est commercialement disponible en poudre (0,045 mm), ou en grains (0,5 - 4mm). La poudre est destinée à être mélangée avec le produit à purifier. Elle est récupérée par filtration ou décantation. Les charbons actifs en grains, qui présentent l'avantage de pouvoir être régénérés, sont utilisés dans des filtres. Les billes, sont d'une utilisation similaire aux granulés [15].

II.2. STRUCTURE DU CHARBON ACTIF

Le charbon actif contient des plaquettes de carbone graphique microcristallin hexagonal (\varnothing d'environ 30 Å) les grains ne tiennent ensemble que par quelques rares points de contact, ce qui confère au charbon une porosité extraordinaire.

Les pores ont de quelques Å à quelques centaines d' Å de largeur, donc la circulation ne peut s'y faire que par diffusion. Cette dimension est proche de celle des molécules à fixer et fonction de la durée du processus d'activation et du matériau de base utilisé. On parle de micropores lorsque le diamètre est inférieur à 20 Å, de mésopores lorsqu'il est compris entre 20 et 500 Å, et de macropores lorsqu'il dépasse 500 Å [5].

La figure suivante montre des tissus agrandis de charbons actifs :

II.3. UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES EAUX

Le charbon actif est utilisé dans une très large variété de procédés ou traitements comme l'élaboration de produits alimentaires, l'élaboration de produits pharmaceutiques, dans le domaine de la chimie, pour la purification des gaz et de l'air. Parmi les domaines d'application les plus importants, le traitement des eaux potables, résiduaires et industrielles, qu'il s'agisse d'éliminer les odeurs et les goûts désagréables ainsi que les micropolluants [16]. Des résultats remarquables ont été enregistrés dans le traitement des eaux résiduaires usées domestiques et industrielles, avec du charbon actif qui s'effectue en général après la purification chimique ou biologique. Les eaux résiduaires industrielles sont traitées au charbon actif granulé, particulièrement lorsqu'il s'agit d'éliminer des composés organiques.

Pour la purification de l'eau potable, le charbon actif est utilisé en association avec d'autres procédés. Dans un premier temps, le charbon est injecté avant ou en même temps que les flocculants; dans ce cas les particules de charbon forment des centres qui stimulent et améliorent la floculation; après sédimentation et filtration, le filtrat est chloré [24].

II.4. PROBLEME DE LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

Les métaux dit « lourds » accompagnent de très nombreuses eaux usées industrielles ou urbaines, et même des eaux qu'on pourrait considérer « naturelles »[17].

Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit :

$Hg > Cr > Ti > Mo > Cu > Co > Ni > Pb > Zn$ [18].

Le mercure a deux sources principales, une source naturelle (émanations volcaniques, érosion hydrique des roches, etc.) et une autre source industrielle issue de plusieurs industries (l'industrie du chlore et de la soude; l'industrie de la pâte à papier; l'industrie pharmaceutique; etc.) [19].

Le chrome, surtout sous la forme de chrome hexavalent, est plus hydrosoluble et fortement toxique; il n'est pas fréquent dans les eaux potables; sa présence est due à la chloration de celle-ci , mais il est très utilisé dans l'industrie(tannerie, catalyse, etc).

La présence du cuivre dans l'eau potable est le plus souvent due à la corrosion de la tuyauterie, il est largement employé dans l'industrie électrique, l'industrie textile et la photographie, l'agriculture, les tanneries, les traitements de surface, la céramique, etc. [20].

L'industrie emploie le zinc dans des domaines divers : la galvanisation, les alliages (laiton), l'imprimerie, la teinturerie, l'industrie des peintures etc [21].

Le fer est présent dans un grand nombre d'eaux résiduaires industrielles : l'exploitation minière et opérations annexes, l'industrie chimique des colorants et des métaux, l'industrie textile, les raffineries de pétrole etc [22].

Plusieurs métaux sont la cause de maladies connues, comme la maladie d'Hoff's pour l'arsenic, Minamata pour le mercure, Itai-Itai pour le cadmium et beaucoup d'autres maladies graves [23].

Il est important donc de doser ces éléments avec précision dans les eaux afin de s'assurer que les normes sont respectées , dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer.

II.5. NORMES DE REJET

Le problème de la pollution par les métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basses. Les normes de rejet prévoient généralement des seuils à ne pas dépasser pour chaque métal.

Le tableau II.1 représente les normes belges, italiennes et allemandes, à titre indicatif, et relatif au rejets dans l'eau (en mg/l). Les eaux à traiter contiennent les métaux à des concentrations allant de quelques mg/l à des centaines de mg/l :

Tableau II.1 : Normes de rejet en métaux lourds prévues par divers pays [16]

Pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr ^{VI}	Mn	Hg	As
<i>Belgique</i>	2	2	3	5	1	1	2	-	2	-	0.1	1
<i>Italie</i>	2	0.1	2	0.5	0.02	0.2	1	-	2	-	-	-
<i>Allemagne</i>	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-	0.05	0.1

II. 6 RESULTATS DE QUELQUES TRAVAUX ANTERIEURS SUR

L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR CHARBON ACTIF

Le développement des industries génératrices de déchets contenant des métaux lourds toxiques a poussé plusieurs chercheurs à développer des procédés de séparation en faisant un choix judicieux de tel sorte à choisir le procédé le plus efficace et le moins coûteux.

L'adsorption des métaux lourds sur charbon actif a fait l'objet de plusieurs recherches, les plus récentes sont exposées ci-après.

En 1997, Akhtar et Qadeer [25] ont testé l'adsorption du plomb en solution sur un charbon actif commercial type « Reided de Haen ;item N° 18001» en mode statique. Sa surface spécifique est de 950 m²/g, le volume des pores 1,53 cm³/g et sa porosité est de 60,26 %. Ils ont montré que 90 % des ions Pb²⁺ ont été éliminés de la solution contenant initialement 100 mg/l de plomb au contact de 0,1 g de charbon actif pendant un temps d'équilibre de 120 minutes. Dans les mêmes conditions, ce pourcentage diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution en Pb²⁺ jusqu'à 30 % pour une concentration de 700 mg/l en Pb²⁺. Ils ont constaté aussi que la réaction d'adsorption est d'ordre 1, sa constante de vitesse est de 0,049 min⁻¹ et sa vitesse de diffusion intraparticulaire est de 3,07 x 10⁻⁴ (g/g min^{1/2}). Cette adsorption obéit aux équations des isothermes de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R) dans tout l'intervalle de concentration étudié (de 100 à 700 mg/l). L'énergie d'adsorption obtenue est de 7,61 kJ/mole, ce qui signifie que c'est une adsorption physique. Les paramètres de Freundlich K_F et n ainsi que le coefficient de corrélation ' r ' ont été calculés, leurs valeurs sont 34,627; 3,85 et 0,9864 respectivement.

La valeur de l'exposant n de Freundlich est supérieur à l'unité, ce qui indique que l'adsorption des ions Pb²⁺ est favorable sur ce type de charbon. Les paramètres de Langmuir sont déterminés d'après l'équation

$$C/x = 1/K_L x_m + C/x_m \quad (\text{II.1})$$

Où :

$K_L = 30,135$ g/g, la capacité de la monocouche $x/m = 0,023$ g/g et le coefficient de corrélation est de 0,9991

La forme linéarisée de l'équation de (D-R) est :

$$\ln x = \ln x_m - \beta \xi^2 \quad (\text{II.2})$$

Où

$$\xi = RT \ln(1 + 1/C) \quad (\text{II.3})$$

Le tracé de $\ln x$ en fonction du potentiel ξ^2 , donne les valeurs des paramètres de (D-R) :

$$\beta = -8,63 \times 10^{-3} \text{ mole}^2/\text{kJ}^2;$$

$$x/m = 0,02348 \text{ g/g};$$

$$r = 0,9976.$$

Sachant que l'énergie d'adsorption est calculée par la formule $E = (-2\beta)^{-1/2}$, elle est égale à 7.62 kJ/mole, cette valeur indique qu'il y a formation de liaisons faibles entre les ions Pb^{2+} et la surface du charbon actif, ce qui confirme que c'est une physisorption.

En 1998, plusieurs chercheurs ont travaillé sur différents types de charbons, Ahmadpour et al. [26] ont comparé l'équilibre et la cinétique d'adsorption de charbons actifs produits de différentes matières premières et suivant des traitements chimiques différents; par exemple ils ont utilisé des coquilles de noix du macadomia activé chimiquement avec du KOH et du ZnCl_2 , ils ont constaté que les caractéristiques dynamiques du phénomène d'adsorption étaient en rapport avec les propriétés des micropores : la surface et le volume. Des charbons activés par KOH ont donné des structures microporeuses; par contre les charbons activés par ZnCl_2 donnent des structures mesoporeuses.

En statique, ils ont constaté que les charbons dérivés de coquille de noix ont une capacité d'adsorption par unité de masse supérieure à celle des charbons actifs dérivés de houille. En dynamique, les caractéristiques ont été trouvées plutôt semblables

entre les différents types de charbon sauf pour le charbon activé avec le KOH qui affiche une adsorption plus lente.

En 1999, Selomulya et al.[27] ont étudié le mécanisme d'élimination du chrome hexavalent de l'eau par plusieurs types de charbon actif qui ont des caractéristiques de surface différentes :le premier fabriqué à partir de coquille de noix (coconut 5 synthétisé au laboratoire, pH = 9,1 et une surface de 1280 m²/g); le deuxième produit de poussière et cendre (Filtrisorb 400, pH= 7,6 et une surface spécifique de 1120 m²/g) ; le troisième à base de bois (WAC5 Picflo 103 EW produit du charbon d'Australie, pH = 7 et une surface de 1700 m²/g).

Les deux premiers types ont des groupements hydroxyles protéinés (C-OH₂⁺), c'est les charbons type-H; à la surface du troisième il y a des groupements hydroxyles ionisées(C-O⁻), ce sont les charbons type-L. Les essais réalisés par ces trois scientifiques sont des tests d'optimisation du pH d'élimination du Cr⁶⁺ des solutions à 5 et 120 mg/l préparés à partir de K₂Cr₂O₇. Des volumes de solutions sont mis avec du charbon actif pour des pH de 2 à 6, ils ont trouvé que le pH optimum pour l'élimination du Cr⁶⁺ est 2 pour le charbon type-L et 3 à 4 pour le charbon type-H.

Le deuxième test consiste à déterminer le temps d'équilibre et le taux d'élimination pour chaque type, à forte et à faible concentration en Cr⁶⁺. Les temps d'équilibre pour les fortes concentrations se rapprochent entre 400 et 450 minutes pour le type-L, mais seulement de 150 minutes pour le type-H. Les capacités d'adsorption sont assez élevées puisque la concentration résiduelle en Cr⁶⁺ dans la solution est de 2 à 5 mg/l pour le type-H et un peu plus (30 mg/l) pour le type-L. Pour les faibles concentrations, les temps d'équilibre sont atteints plus rapidement; ils sont de 90 minutes pour le type-L et de 100 à 200 minutes pour les charbons de type-H. Les capacités d'adsorption sont très élevées (il reste des traces de Cr⁶⁺) pour les deux types.

En général, les résultats prouvent que les charbons de type-H ont une très grande capacité d'adsorption vis-à-vis du Cr⁶⁺ à bas pH pour les faibles et fortes concentrations; par contre les charbons de type-L donnent de bons résultats seulement pour les bas pH et les concentrations faibles.

En conclusion, le choix du charbon actif se fait selon le pH et la concentration de la solution.

Christian et al.[28] ont étudié la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds suivants : Hg (II), Cd (II), Pb (II) sur du charbon fossile. Les études ont aussi concerné les effets de quelques paramètres comme le temps de contact, le pH, la concentration de la solution en métaux, la température et la masse de l'adsorbant.

Les résultats de l'étude cinétique ont montré que la réaction d'adsorption est du premier ordre, les énergies d'activation sont de 4,9 ; 8,2 ; et 9,1 kJ/mol pour le Hg (II), Cd (II) et Pb (II), respectivement.

Les résultats de cette étude thermodynamique indiquent que la réaction d'adsorption est irréversible ($\Delta G > 0$) et légèrement exothermique ($\Delta H < 0$). Ils ont constaté aussi que l'adsorption dépend largement des paramètres opératoires (pH, masse de l'adsorbant et la concentration de la solution en ions métalliques), la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation des valeurs de ces variables.

En 2001, Chen et Lin [29] ont à leur tour étudié la cinétique et l'équilibre d'adsorption de quelques ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Co^{2+}) sur des charbons de type-H (charbons de coquille de noix et charbons de coke essentiellement du Filtrasorb 400 et 200) qui peuvent adsorber essentiellement les H^+ . L'augmentation du pH d'une solution contenant du charbon actif type-H, fait diminuer la densité de la charge de la surface du charbon, ainsi ils ont remarqué que le Cu^{2+} est mieux adsorbé à pH élevé.

L'adsorption des trois métaux dans l'ordre descendant est : $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \sim \text{Co}^{2+}$; l'adsorption du Cu^{2+} n'est pas influencée par la présence de Zn^{2+} et Co^{2+} dans la solution; par contre la présence de Cu^{2+} dans les solutions de Zn^{2+} et Co^{2+} diminue l'adsorption de ces ions.

L'étude cinétique a montré que le Cu^{2+} est adsorbé plus rapidement que les deux autres ions ; l'adsorption passe par deux étapes; dans les 30 à 60 premières minutes elle est rapide, puis elle ralentit près de l'équilibre qui est atteint après 3 à 5 heures. Même chose pour les deux autres ions, où l'équilibre d'adsorption est atteint plus lentement après 6 heures.

Ces chercheurs ont expliqué les deux étapes de l'adsorption par l'existence d'une diffusion extragranulaire au début de l'adsorption ce qui explique le temps assez

court de la diffusion, puis un temps plus long pour atteindre l'équilibre, c'est la diffusion à l'intérieur des pores du charbon.

II.7. CONCLUSION

Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique. Ils ont différentes origines, formes et procédés d'activation.

Il peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants présents dans l'eau, parmi ces polluants les métaux lourds qui constituent une véritable source de pollution dès le dépassement des normes.

Enfin, l'exposition de quelques travaux sur l'adsorption de quelques métaux lourds sur plusieurs types de charbons actifs dans des conditions diverses a permis d'avoir une idée sur le déroulement de la réaction d'adsorption, les résultats varient d'un charbon à un autre et d'un métal à un autre.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

CARACTERISATION
PHYSICO-CHIMIQUE DU
CHARBON ACTIF

III.1. CARACTERISTIQUES GENERALES DU CHARBON ACTIF

Dans cette étude, le charbon actif utilisé est un charbon de commerce « NORIT » certifié iso 9002 [30]. Il se présente sous forme de grain.

Les caractéristiques générales de ce charbon sont présentées dans le tableau III.1. Ils sont obtenus selon des méthodes normalisées NSTM (Norit Standard Test Methodes) [31].

Tableau III.1 : caractéristiques générales du charbon actif Norit.

CHARBON ACTIF EN GRAIN « NORIT »	
• Surface total (BET)	700m ² /g
• Teneur en humidité	2 %
• Teneur en cendre	26 %
• Densité apparente	375 kg/m ³
• Distribution granulométrique :	
• Taille des particules > 37 µm	98 %
> 53 µm	96 %
> 74 µm	90 %
> 106µm	79 %
> 150µm.....	56 %
> 250µm.....	03 %

III.2. DETERMINATION DU pH

Dans un litre d'eau distillée, on introduit 1g de charbon actif; on laisse le mélange au repos pendant 24 heures, puis on mesure son pH à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante (18°C). L'opération est répétée trois fois afin d'avoir un pH moyen; le tableau III.2 regroupe les résultats obtenus.

Tableau III.2 : Détermination du pH moyen du CAG.

N° de l'essai	Masse du CAG (g)	pH	pH _{moyen}
1	1,0016	9,08	9,11
2	1,0025	9,14	
3	1,0022	9,12	

III. 3 DETERMINATION DE LA DENSITE APPARENTE

L'opération consiste à peser une éprouvette de 100 ml vide, la remplir avec du CAG jusqu'à 100 ml puis la repeser. La formule suivante permet le calcul de la densité apparente du CAG :

$$D = \frac{P_1 - P_0}{100} \quad (\text{III.1})$$

p_0 : le poids de l'éprouvette vide (g) est égal à 127,1355 g

p_1 : le poids de l'éprouvette remplie (g) est égal à 159,7012 g

la densité apparente d'après le calcul est égale à 0,325 g/ml = 325 kg/m³, et elle est proche de la valeur mentionnée dans la fiche technique du fournisseur.

III.4. DOSAGE DES CHLORURES DANS LE CAG

La méthode est basée sur la comparaison de la turbidité des standards avec celle de l'échantillon [31].

III.4.1. MODE OPERATOIRE

III.4.1.1. Préparation des réactifs

Solution d'acide nitrique HNO₃ : on met dans un récipient en Pyrex, lui même plongé dans un thermostat remplis de glace, un volume d'acide nitrique concentré à 98 % et deux volumes d'eau distillée.

Solution de nitrate d'argent à (2%) : on pèse 2 g de nitrate d'argent, on les dissout dans 100 ml d'eau distillée; la solution est conservée dans un flacon ombré.

III.4.1. 2. Préparation des solutions standards de chlorure

On calcine une masse de NaCl à 500- 650 °C pendant 40 à 50 minutes; On pèse 1,650 g du sel calciné, on le met dans une fiole jaugée qui est remplie avec de l'eau distillée jusqu'à 1 litre. A l'aide d'une pipette jaugée de 10 ml, on prend 10 ml de cette solution et on les met dans une autre fiole qu'on complète à 1 litre avec de l'eau distillée; dans ce cas 1 ml correspond à 0,01 mg de chlorure (10µg). On prépare deux standards de 20, 50 µg; pour cela on doit prendre respectivement 2 et 5 ml de la de solution fille, on les compare ensuite avec les échantillons préparés avec le CAG.

III.4.1. 3. Préparation des échantillons

On pèse 1 g de charbon actif séché, on le met dans un erlenmeyer de 200 ml; on lui rajoute 50 ml d'eau distillée et on chauffe le mélange pendant 5 minutes jusqu'au début d'ébullition. Après refroidissement, on complète jusqu'à 100 ml avec de l'eau distillée et on filtre le mélange avec du papier filtre adéquat (n°5c). On jette les 20 premiers ml puis on prend un volume qui correspond à 10 et à 50 µg de chlorure et on le met dans un flacon à fond plat, puis on le dilue avec 30 ml d'eau distillée. Ensuite on rajoute 5 ml de la solution préparée d'acide nitrique et 1 ml de nitrate d'argent à 2 %; on attend 2 minutes pour avoir une turbidité apparente. On rajoute aux standards les mêmes réactifs et on les compare aux échantillons, le calcul des chlorures se fait selon la formule :

$$Cl^- = \frac{0.0001 \cdot I}{S \cdot S' / 100} \cdot 100. \quad (\text{III.2})$$

I : volume du standard proche (ml)

S : poids de l'échantillon (g)

S' : volume du filtrat (ml).

Tableau III.3 : Détermination de la teneur en chlorure du CAG.

N° de l'essai	S (g)	S' (ml)	I (ml)	Chlorures (%)
1	1,0028	0,2	2	1
2	0,026	0,5	5	1

III. 5. LA TENEUR EN METAUX

III. 5. 1. DOSAGE DU FER

On pèse 1g de CAG, auquel on rajoute 10 ml d'acide chlorhydrique concentré et 20 ml d'eau distillée. Le mélange est porté à ébullition et ensuite filtré.

Pour le dosage du Fer dans le filtrat, on suit le même mode opératoire spécifique au dosage de cet élément, décrit dans le chapitre IV.2.2.

III. 5. 2. DOSAGE DU CUIVRE

On pèse 1g de CAG auquel il est rajouté 10 ml de HCl concentré et 20 ml d'eau distillée. Le mélange est porté à ébullition puis filtré. A un volume du filtrat, on ajoute les réactifs spécifiques au dosage du Cu²⁺ (voir chapitre IV.2.2).

III. 5. 3. DOSAGE DU CHROME HEXA VALENT

On pèse 1g de CAG, qu'on attaque par 5 ml d'H₂SO₄ concentré. Après ébullition on filtre le mélange et on dose le Cr (VI) présent suivant la méthode indiquée au chapitre IV.2.2.

III. 5. 4. DOSAGE DU ZINC

Le zinc est dosé selon la méthode indiquée au chapitre IV.2.2., après avoir attaqué 1g de CAG avec 15 ml d'HCl concentré en présence d'eau distillée et l'avoir chauffé jusqu'à ébullition puis filtré.

Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Teneurs en métaux dans le CAG.

<i>Métal</i>	<i>Masse du CAG(g)</i>	<i>Volume de l'échantillon (ml)</i>	<i>Concentration du métal dans l'échantillon (mg/g)</i>
<i>Cr (VI)</i>	1,0028	5	0,001
<i>Cu (II)</i>	1,0026	5	0,003
<i>Fe(III)</i>	1,0023	5	0,05
<i>Zn (II)</i>	1,0031	5	0,0199

III. 6 TENEUR EN HUMIDITE

Dans un creuset on met 5 g de CAG , on le pèse puis on le met dans une étuve à 105°C pendant une heure. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur et on le repèse. La formule suivante permet le calcul du taux d'humidité du CAG :

$$H(\%) = \frac{P_1 - P_0}{P_1} \cdot 100 \quad (\text{III.3})$$

p_1 : le poids du creuset remplis de CAG avant séchage en (g) égal à 65,8079 g

p_0 : le poids du creuset remplis de CAG après séchage en (g) égal à 64,3890 g

La teneur en humidité est d'après le calcul égale à 2,156 %, elle est très proche de la valeur mentionnée dans la fiche technique du fournisseur.

III.7. CONCLUSION

L'étude de quelques caractéristiques du charbon actif en grain « NORIT » utilisé dans ce Travail a montré qu'il présente un pH de 9,11 ; une teneur en humidité de 2% ; une surface BET égale à 700 m²/g, une densité apparente de 375 kg/m³ et des teneurs très faibles en métaux et en chlorures.

CHAPITRE IV

ADSORPTION DES
METAUX LOURDS SUR
CAG EN
MODE STATIQUE

IV. 1 INTRODUCTION

L'adsorption est un phénomène d'interface; le simple contact d'un liquide contenant un soluté avec un adsorbant provoque dans ce liquide une diminution de concentration. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact dans une cuve agitée soit utilisé pour obtenir une purification de certains types d'eaux polluées [32].

Dans ce contexte, nous allons étudier l'adsorption de quelques métaux lourds : Cr (VI), Cu (II), Hg (II), Zn (II) et Fe (III) sur du charbon actif en grain en réacteur parfaitement agité.

L'étude de l'adsorption en mode statique permet l'obtention des isothermes d'adsorption pour ces métaux considérés. De même, il est possible d'observer l'évolution de l'équilibre d'adsorption en fonction de divers paramètres tels que le pH, la température, la force ionique et la vitesse d'agitation. Ensuite, une étude cinétique du processus d'adsorption a été réalisée pour déterminer les paramètres cinétiques (vitesses d'adsorption et constantes de diffusion vers la surface de l'adsorbant).

IV.2. ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

IV.2.1. INTRODUCTION

Cette étude consiste d'abord en l'établissement de l'isotherme d'adsorption pour différents cations considérés : Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} .

Ensuite l'influence de quelques paramètres sur l'équilibre d'adsorption a été étudiée. En effet, pour les différents cations métalliques, l'équilibre d'adsorption a été examiné en faisant varier les paramètres suivants :

- La température
- Le pH de la solution
- La force ionique de la solution
- La vitesse d'agitation.

IV.2.2. ETUDE PRELIMINAIRE

IV.2.2.1. Dispositif expérimental

L'étude en régime statique a été réalisée dans un réacteur parfaitement agité (présenté sur la figure IV.1), plongé dans un bain thermostaté, et agité. Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur agité de capacité de 1000 ml. L'agitation de ce dernier est réalisée grâce à un agitateur mécanique (Janke & Kunkel RW 20). Deux plages de vitesses permettent de régler la rotation des tiges entre 60 et 2000 tours par minute.

Le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45 degrés, de 5 cm de diamètre. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre.

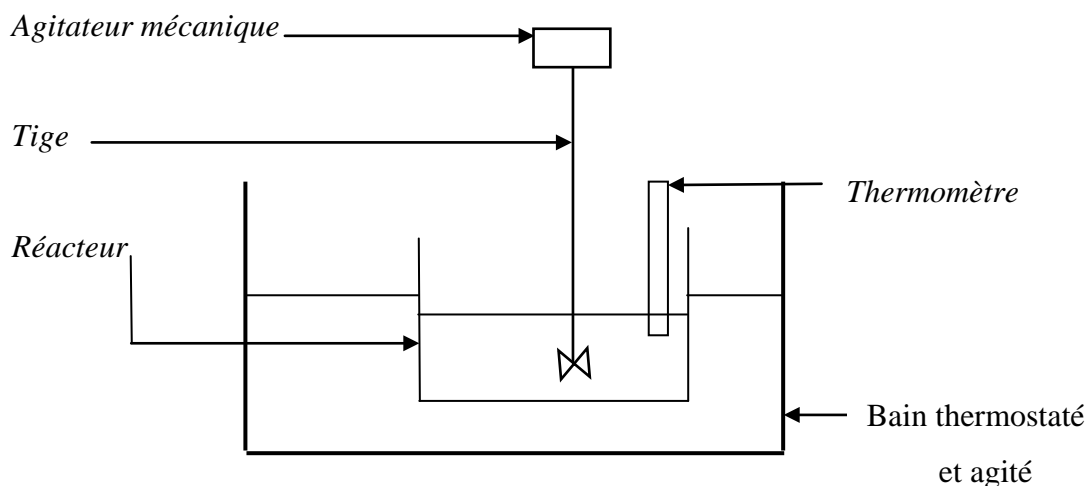


Figure IV.1 : Réacteur agité et thermostaté.

IV.2.2.2. Détermination du temps d'équilibre

Dans ce chapitre, toutes les expériences ont été réalisées dans le dispositif expérimental décrit précédemment. Dans le réacteur, on introduit un volume de 1 litre de la solution contaminée par le métal que l'on veut doser. Des concentrations de 400 mg/l puis 800 mg/l en métal ont été choisies. On règle l'agitation à 200 tr/min et on maintient la température constante (18°C). Enfin, on ajoute 1 g de CAG et on commence l'agitation. Des prélèvements en fonction du temps ont été effectués avec une pipette jaugée de 1 ml jusqu'à avoir une concentration constante en métal.

L'eau distillée utilisée possède un pH de 6,5 à 6,8 avec une conductivité de 0,2 à 0,6 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

Le dosage des échantillons de métaux, est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible (Lambda 11) à l'exception du mercure qui est dosé par absorption atomique sans flamme.

IV.2 .2.2. a. le chrome hexavalent (CrVI)

Mode opératoire

Les solutions de Cr^{6+} sont préparées à partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

A chaque échantillon prélevé, solutions standards et blanc, on ajoute les réactifs suivants : 1 ml d'acide sulfurique à 2,5 M ; 0,5ml de KMnO_4 à 0,3 %. On chauffe le mélange et on lui rajoute deux gouttes de solution d'azoture (NaN_3). Une fois le mélange refroidi, il est transvasé des bechers de 100 ml dans des fioles de 50 ml. On ajoute le complexant qui est la diphenylcarbazide. On complète les fioles avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Une couleur violette devrait apparaître s'il y a du Cr^{6+} dans les solutions [33].

Les échantillons, le blanc ainsi que les standards sont introduits successivement dans une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique, où le Cr^{6+} absorbe dans le visible à 540 nm.

Résultats et commentaire

Les tableaux IV.1 et IV.2 présentent les résultats de la variation de la concentration du chrome hexavalent en fonction du temps pour des concentrations initiales de 400 et 800 mg/l.

Tableau IV.1 : Variation de la concentration en Cr^{6+} en fonction du temps ($C_0 = 400 \text{ mg/l}$)

<i>t</i> (min)	0	5	8	15	20	30
C_e (mg/l)	400	390	380	370	370	370

Tableau IV.2 : Variation de la concentration en Cr^{6+} en fonction du temps ($C_0 = 800 \text{ mg/l}$)

<i>t</i> (min)	0	2	5	7	10	15	20	30	50
C_e (mg/l)	800	760	740	710	700	690	680	680	680

Les résultats obtenus, montrent que la concentration en Cr^{6+} diminue en fonction du temps mais se stabilise au bout de 15 minutes pour la solution à 400 mg/l et après 20 minutes pour la solution à 800 mg/l. la stabilité représentée par la constance de la concentration indique que le temps d'équilibre est atteint.

IV.2 .2.2. b. Le zinc (Zn^{2+})

Mode opératoire

Les solutions de Zn^{2+} sont préparées à partir du sel : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nous introduisons chaque échantillon prélevé des solutions contaminées par le Zinc à 400 mg/l et 800 mg/l ainsi que le blanc et les standards dans des fioles de 50 ml; on leur ajoute 1ml d'acide chlorhydrique concentré, 20 ml d'une solution de chlorure d'ammonium à 10% et une goutte de sulfite de sodium à 10%, tout en agitant après chaque addition.

Les fioles sont laissées au repos pendant quelques minutes, puis on leur ajoute 1 ml de solution de ferrocyanure de potassium à 0,5 %; on les agite à nouveau et on les laisse à l'obscurité pendant 5 minutes où il se forme un complexe blanc [34].

La lecture est effectuée au spectrophotomètre à la longueur d'onde 650 nm.

Résultats commentaire

Les tableaux IV.3 et IV.4 présentent les résultats de la variation des concentrations du (Zn^{2+}) en fonction du temps pour des concentrations initiales de 400 et 800 mg/l.

Tableau IV.3 : Variation de la concentration en (Zn^{2+}) en fonction du temps ($C_0 = 400 \text{ mg/l}$)

$t(\text{min})$	0	1	2	3	4	5	10	15
$C_e \text{ (mg/l)}$	400	300	243.13	231.7	223.2	217	217	217

Tableau IV.4 : Variation de la concentration en (Zn^{2+}) en fonction du temps ($C_0 = 800 \text{ mg/l}$)

$t(\text{min})$	0	1	2	3	4	5	10
$C_e \text{ (mg/l)}$	800	686,23	678,75	665	605	605	605

Les résultats obtenus montrent que la concentration en Zn^{2+} diminue en fonction du temps et se stabilise après 5 minutes pour la solution à 400 mg/l et 4 minutes pour la solution à 800 mg/l, c'est les temps d'équilibres correspondant à chaque concentration.

IV.2 .2.2. c. Le cuivre (Cu^{2+})

Mode opératoire

Les deux solutions à 400 et à 800 mg/l en cuivre sont préparées à partir du sel $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Le blanc, les standards ainsi que les échantillons prélevés sont introduits dans des fioles de 100 ml. On ajoute les réactifs suivants : 2 ml d'acide tartrique $(CHOHCOOH_4)_2$ à 10 % pour oxyder le Cu^+ en Cu^{++} , 20 ml d'acétate d'ammonium $(COONH_4)$ à 20 %, pour ajuster le pH favorable à la stabilité du complexe bleu formé lors de l'ajout de 0,2 ml de zincon . Après 30 minutes, on mesure l'absorbance de ces éléments à la longueur d'onde 600nm [35].

Résultats et commentaire

Les tableaux IV.5 et IV.6 présentent les résultats de la variation des concentrations du (Cu^{2+}) en fonction du temps pour les concentrations initiales de 400 et 800 mg/l.

Tableau IV. 5 :Variation de la concentration en (Cu^{2+}) en fonction du temps($C_0 = 400$ mg/l)

$t(min)$	0	1	2	3	5
$C_e (mg/l)$	400	377,8	372,5	372,5	372,5

Tableau IV. 6 : Variation de la concentration en (Cu^{2+}) en fonction du temps($C_0 = 800mg/l$)

$t(min)$	0	1	2	4	5	10
$C_e (mg/l)$	800	770	764	751,62	751,6	751,6

Les résultats montrent que l'équilibre est atteint après 3 minutes pour la solution à 400 mg/l et après 4 minutes pour la deuxième solution. On peut conclure que l'équilibre est atteint très rapidement.

IV.2 .2.2. d. Le mercure (Hg^{2+})

Mode opératoire

Les solutions de (Hg^{2+}) sont préparées à partir du sel : $HgCl_2$.

Au blanc, au standard et aux échantillons prélevés des solutions d'un litre à 400 et 800 mg/l en mercure, on ajoute 5 ml d'acide sulfurique, 10 ml de $KMnO_4$ à 0,3 % et 2 ml de HNO_3 . On chauffe les flacons. Après refroidissement, on décompose l'excès de $KMnO_4$ par deux gouttes d'hydroxylamine. Enfin, on réduit le mercure par 10 ml de chlorure stanneux à 10% et on passe les solutions au Mercurimètre [36] pour doser le mercure. Le calcul de la quantité de mercure contenue dans les solutions se fait par la formule suivante :

$$Hg(mg / l) = \frac{Z - X}{Y - X} \cdot 0,2 \mu g/ml \cdot 5 ml \quad (V.1)$$

$$V(ml) / dilution(ml)$$

Où :

X : Hauteur du pic de l'essai à blanc (mm)

Y : Hauteur du pic du standard (mm)

Z : Hauteur du pic de l'échantillon (mm)

V : Volume de l'échantillon (ml).

Résultats et commentaire

Les tableaux IV.7 et IV.8 présentent les résultats de la variation des concentrations du (Cu^{2+}) en fonction du temps pour les concentrations de 400 et 800 mg/l.

Tableau IV.7: Variation de la concentration en (Hg^{2+}) en fonction du temps ($C_0 = 400$ mg/l)

<i>t(min)</i>	0	0.5	1	2	5	10
<i>C_e (mg/l)</i>	400	181	163	50	50	50

Tableau IV.8: Variation de la concentration en (Hg^{2+}) en fonction du temps ($C_0 = 800$ mg/l)

<i>t (min)</i>	0	0.5	1	3	5	10
----------------	---	-----	---	---	---	----

C_e (mg/l)	800	752	544	540	540	540
--------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Les résultats obtenus indiquent que le temps d'équilibre est atteint après 2 minutes seulement pour la solution à 400 mg/l en Hg^{2+} et 3 minutes pour la deuxième solution. Donc l'équilibre d'adsorption est atteint très rapidement, au bout de 3 minutes seulement.

IV.2 .2.2. e. Le fer trivalent (Fe^{3+})

Mode opératoire

Les solution de Fe^{3+} sont à base de ferrosulfate ammoniacal $Fe(SO_4)(NH_4)_2SO_4.6H_2O$. L'analyse des échantillons de fer trivalent nécessite l'ajout des réactifs suivants :

2 ml d'acide chlorhydrique concentré puis chauffé jusqu'à ébullition, ensuite on ajoute 2 ml de chlorhydrate d'hydroxyle amine à 10 %; puis on ajuste le pH, favorable à la formation du complexe avec une solution tampon acétique, entre 2 et 4. On transvase le blanc, les standards et les échantillons des bechers de 100 ml dans des fioles de 100 ml et on leur rajoute 2 ml du complexant : l'ortophenanthroline où il se forme un complexe rose claire. Les solutions sont dosées par spectrophotométrie à la longueur d'onde 510 nm [37].

Résultats et commentaire

Les tableaux IV.9 et VI.10 présentent les résultats de la variation des concentrations du (Fe^{3+}) en fonction du temps pour les concentrations de 400 et 800 mg/l.

Tableau IV.9: Variation de la concentration en (Fe^{3+}) en fonction du temps($C_0 = 400$ mg/l)

t (min)	0	2	5	10	15	20
C_e (mg/l)	400	360	210	180	180	180

Tableau IV.10: Variation de la concentration en (Fe^{3+}) en fonction du temps($C_0 = 800$ mg/l)

t (min)	0	2	4	5	10	15
C_e (mg/l)	800	329	300	290	290	290

D'après ces résultats, on peut conclure que l'équilibre de réaction est atteint après 10 minutes de réaction au maximum.

IV.2. 3. ETABLISSEMENT DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION

IV. 2. 3.1. Mode opératoire

Les expériences ont été menées dans le même dispositif expérimental décrit précédemment (chapitre IV. 2) de la manière suivante : une quantité de 1g de CAG est placée dans un bêcher, ensuite une solution de 100 ml contenant le métal considéré est ajoutée. La concentration du métal est variée de 0,1g/l à 0,8g/l. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min. la réaction se déroule à température ambiante ($\approx 18^\circ\text{C}$).

Lorsque l'équilibre est atteint (temps d'équilibre d'adsorption pour chaque métal est déterminé lors de l'étude préliminaire), un échantillon de la solution surnageante qui est limpide d'apparence est prélevé, pour être analysé selon le procédé d'analyse approprié (présenté dans le chapitre IV. 2.2).

Cette analyse permet de doser la concentration du métal à l'équilibre, ce qui permet d'évaluer la quantité du métal retenue (adsorbée) par le CAG.

La quantité du métal adsorbé sur le charbon actif en grains (CAG) est donnée par la relation :

$$\frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (V.2)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du métal en (mg/l)

C_e : Concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (mg/l)

x : masse du métal fixée (mg/l), $x = (C_0 - C_e) V$.

m : masse du charbon actif en grain (g)

x/m : quantité du métal adsorbée par unité de masse de charbon (mg/g_{CAG})

V : Volume de la solution (l)

l'isotherme d'adsorption du métal considéré est obtenue en traçant la quantité adsorbée (x/m) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e : $x/m = f(C_e)$.

IV.2.3.2. Résultats et commentaire

Le tableau IV.11 regroupe les résultats d'adsorption obtenus pour chaque métal à la température ambiante qui est de 18 °C. Les courbes obtenues pour les cinq métaux à 18°C sont représentées par les figures IV.2 et IV.3.

Il apparaît clairement que l'on peut considérer ces courbes comme des isothermes de type I. De même, il est possible de constater que la capacité d'adsorption du « CAG » en Fe^{3+} et Hg^{2+} est nettement meilleur que celle relative aux Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cr^{6+} . Ces derniers semblent atteindre la même quantité adsorbée à l'équilibre.

Tableau IV.11 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration d'équilibre à 18 °C pour les différents métaux.

METAL	C ₀ (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800
Hg²⁺	m(g)	1,0006	1,0005	1,0005	1,0006	1,0007	1,0007	1,0008	1,0004
	C _e (mg/l)	73,60	170,75	240,40	300,00	360,00	409,20	466,40	566,10
	(x/m) (mg/g)	2,64	2,92	5,95	9,99	13,99	19,06	23,34	23,38
Cu²⁺	m(g)	1,0007	1,0008	1,0008	1,0009	1,0013	1,0013	1,0003	1,0008
	C _e (mg/l)	65,00	138,00	220,00	315,00	400,50	494,50	596,00	692,00
	(x/m) (mg/g)	3,50	6,19	7,99	8,49	9,93	10,53	10,39	10,79
Zn²⁺	m(g)	1,0004	1,0005	1,0019	1,0007	1,0004	1,0002	1,0009	1,0003
	C _e (mg/l)	98,17	170,00	237,74	310,00	398,86	499,00	598,89	699,00
	(x/m) (mg/g)	0,18	2,99	6,21	8,99	10,10	10,09	10,10	10,10
Fe³⁺	m(g)	1,0006	1,0007	1,0002	1,0003	1,0002	1,0006	1,0002	1,0001
	C _e (mg/l)	60	100	120	125	140	150	250	350
	(x/m) (mg/g)	3,99	9,99	17,99	27,49	35,99	44,97	44,98	44,99
Cr⁶⁺	m(g)	1,0005	1,0003	1,0004	1,0008	1,0006	1,0005		
	C _e (mg/l)	60	120	200	300	400	500		
	(x/m) (mg/g)	3,99	7,99	9,99	9,99	9,99	9,99		

IV.2.4. ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR L'EQUILIBRE D'ADSORPTION

IV.2.4.1. Etude de l'influence de la température

Afin de connaître l'influence de la température sur l'adsorption des métaux étudiés précédemment, nous allons essayer de déterminer les quantités de métal adsorbées sur le charbon en grains à deux températures différentes : à 28 puis à 38 °C. Pour cela on suit le même mode opératoire utilisé pour tracer l'isotherme d'adsorption à 18 °C.

Pour les deux températures, l'isotherme d'adsorption du métal considéré est obtenue en traçant la quantité adsorbée (x/m) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux IV.12 et IV.13. Les courbes isothermes d'adsorption à 18, 28 et 38 °C sont représentées pour chaque métal sur les figures IV. 4 à IV. 8.

Résultats et commentaire

Les isothermes obtenues à différentes températures ont la même allure. Ce sont des isothermes de type I pour tous les métaux étudiés. Ces isothermes montrent que la capacité d'adsorption diffère d'un métal à un autre. Elle augmente en fonction de la température pour le Hg(II), Cr(VI) et Zn(II) et diminue avec l'augmentation de la température pour le Fe(III) et le Cu(II).

Tableau IV.12 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration d'équilibre à 28 °C pour les différents métaux.

Metal	C ₀ (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800	1000
Hg²⁺	m(g)	1,0001	1,0000	1,0008	1,0002	1,0005	1,0003	1,0007	1,0011	1,0010
	C _e (mg/l)	62,70	112,80	118,00	120,80	190,00	278,00	372,80	472,00	673,00
	(x/m) (mg/g)	3,73	8,79	18,19	27,91	30,98	32,19	32,69	32,76	32,67
Cu²⁺	m(g)	1,0013	1,0007	1,0008	1,0005	1,0004	1,0014	1,0014	1,0007	1,0002
	C _e (mg/l)	67,50	140,00	230,00	320,00	410,00	505,00	601,00	697,00	800,00
	(x/m) (mg/g)	3,24	5,99	6,99	7,99	8,99	9,48	9,88	9,93	9,99
Zn²⁺	m(g)	1,0002	1,0001	1,0019	1,0019	1,0005	1,0014	1,0013	1,0015	
	C _e (mg/l)	94,12	150,00	220,92	289,46	388,93	488,00	588,00	697,82	
	(x/m) (mg/g)	0,58	4,99	7,89	11,03	11,10	11,18	11,19	11,20	
Fe³⁺	m(g)	1,0006	1,0002	1,0005	1,0002	1,0006	1,0004	1,0008		
	C _e (mg/l)	50,00	110,00	140,00	190,00	250,00	352,00	556,00		
	(x/m) (mg/g)	4,99	8,99	15,99	20,99	24,98	24,79	24,38		
Cr⁶⁺	m(g)	1,0005	1,0006	1,0007	1,0010	1,0006	1,0007			
	C _e (mg/l)	65,00	80,00	130,00	200,00	300,00	400,00			
	(x/m) (mg/g)	3,49	11,99	16,98	19,98	19,98	19,99			

Tableau IV. 13 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration d'équilibre à 38 °C pour les différents métaux.

Métal	C₀ (mg/l)	100	200	300	400	500	600	700	800
Hg²⁺	m(g)	1,0003	1,0004	1,0002	1,0009	1,0004	1,0006	1,0007	1,0007
	C _e (mg/l)	0	0	39,95	70,55	83,20	91,20	190,00	290,10
	(x/m) (mg/g)	9,99	19,99	25,99	32,92	41,66	50,85	50,97	50,95
Cu²⁺	m(g)	1,0019	1,0009	1,0009	1,0010	1,0012	1,0013	1,0010	1,0016
	C _e (mg/l)	70,00	148,50	240,00	330,00	420,00	515,00	612,00	711,00
	(x/m) (mg/g)	2,99	5,145	5,99	6,99	7,99	8,48	8,79	8,88
Zn²⁺	m(g)	1,0020	1,0010	1,0019	1,0019	1,0015	1,0004	1,0013	1,0015
	C _e (mg/l)	63,57	129,87	189,79	243,63	343,70	443,80	544,00	643,90
	(x/m) (mg/g)	3,64	7,00	11,00	15,60	15,60	15,60	15,58	15,59
Fe³⁺	m(g)	1,0003	1,0003	1,0008	1,0002	1,0009	1,0006	1,0004	
	C _e (mg/l)	70	130	180	230	300	398	599	
	(x/m) (mg/g)	2,99	6,99	11,99	16,99	19,98	20,18	20,09	
Cr⁶⁺	m(g)	1,0006	1,0005	1,0007	1,0007	1,0004	1,0003		
	C _e (mg/l)	40	80	120	160	200	300		
	(x/m) (mg/g)	5,99	11,99	17,98	23,98	29,98	29,99		

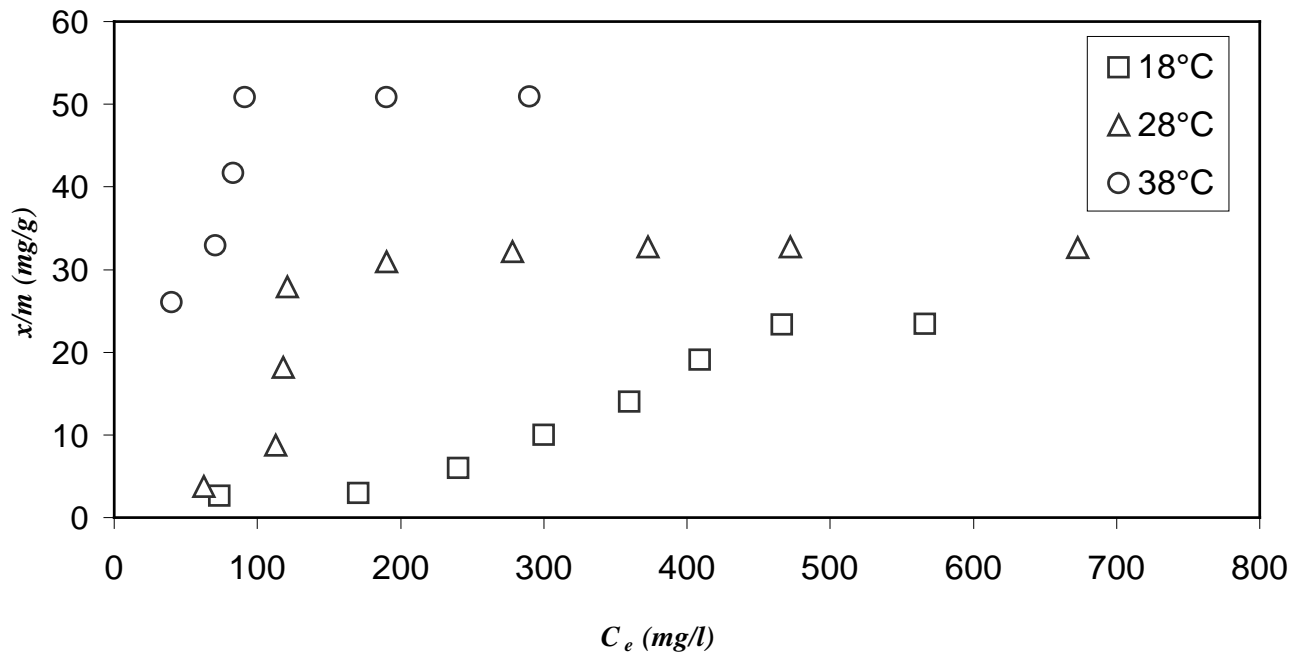


Figure IV.4 : Influence de la température sur l'adsorption du Hg sur CAG à 18, 28 et 38°C

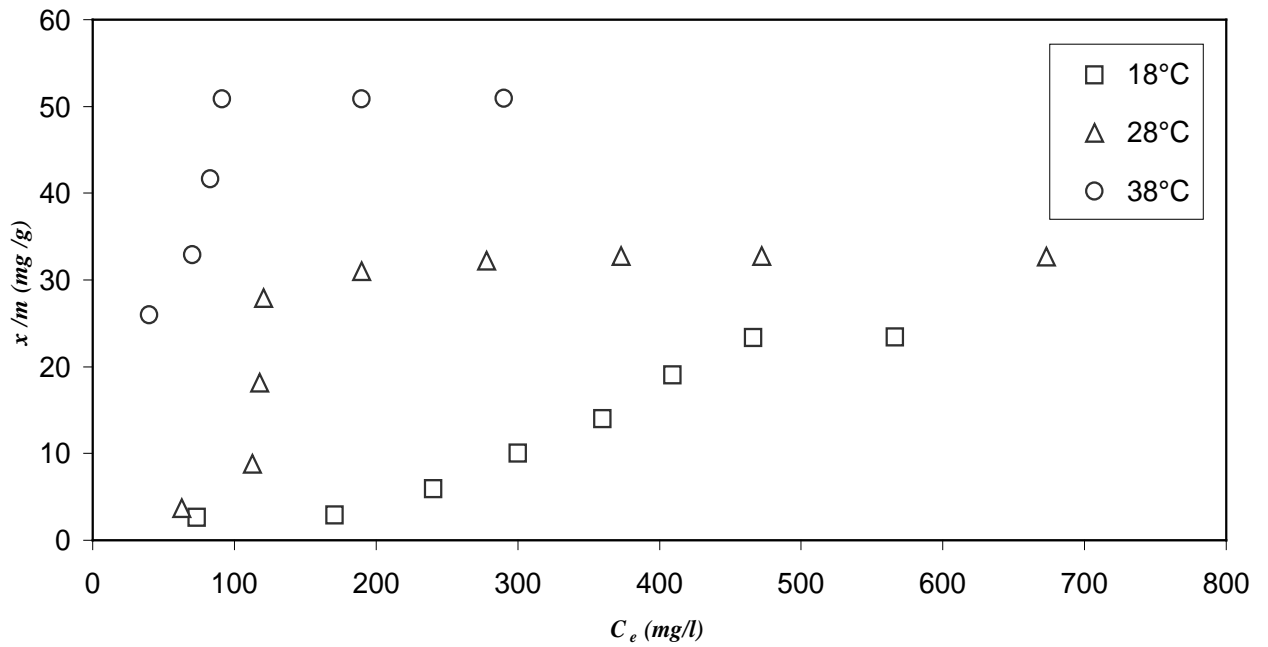


Figure IV. 5 : Influence de la température sur l'adsorption du Hg sur CAG à 18, 28 et 38°C

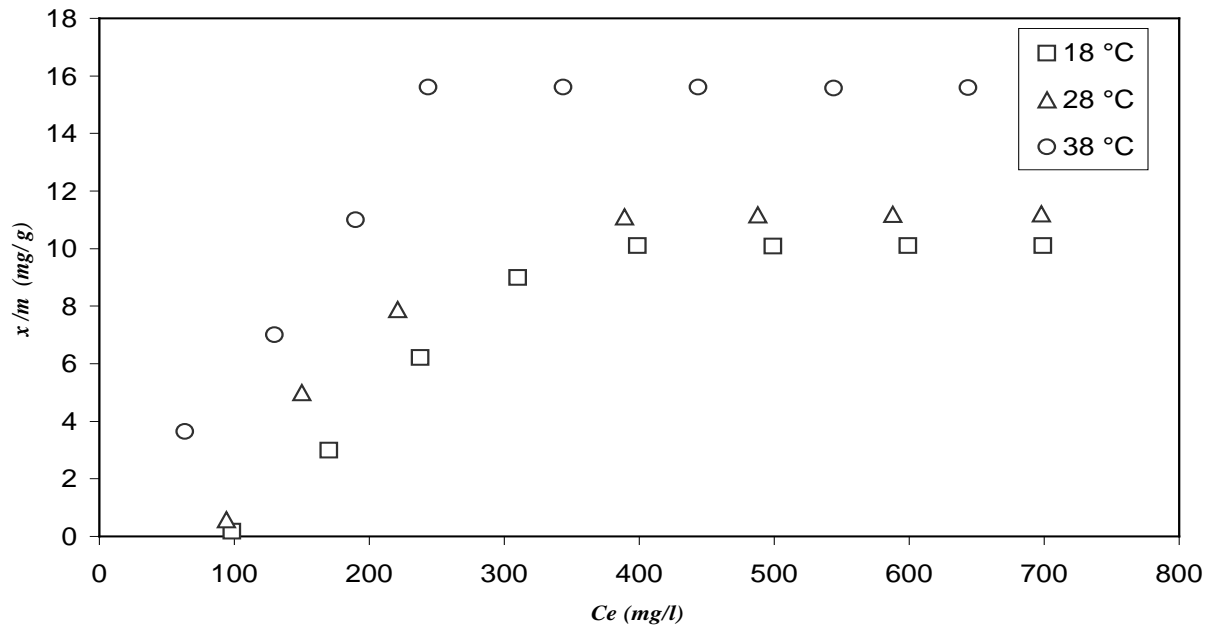


Figure IV. 6: Influence de la température sur l'adsorption du Zn sur CAG à 18, 28 et 38 °C

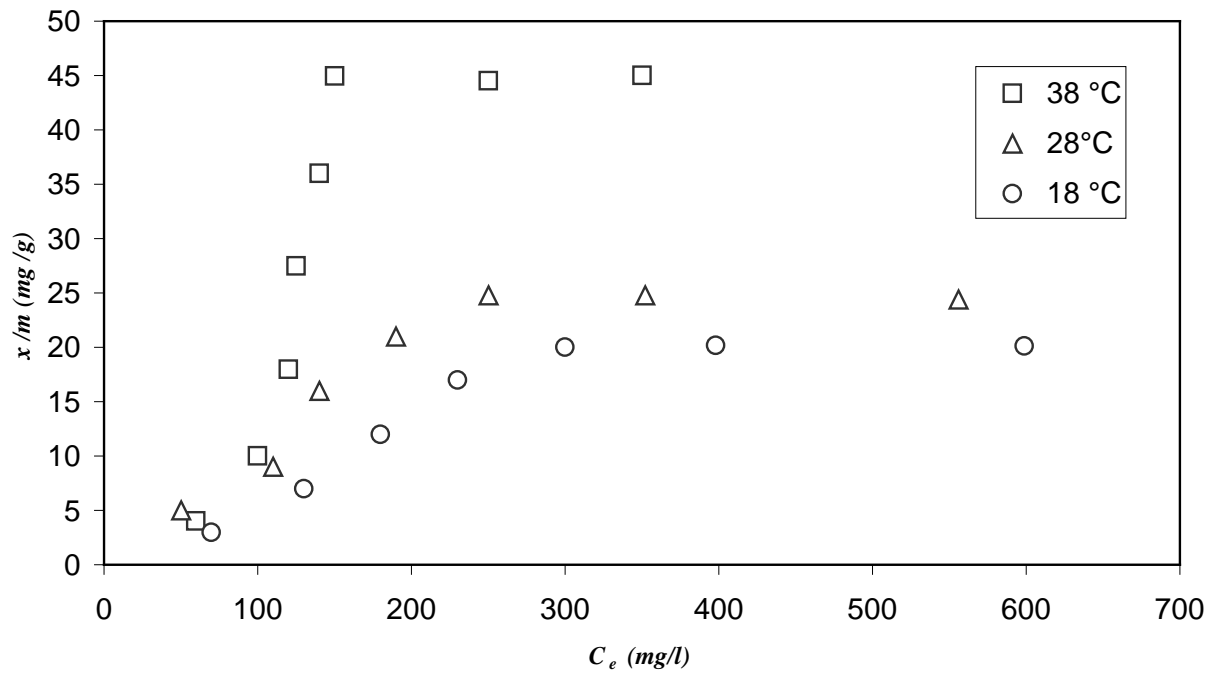


Figure IV. 7: Influence de la température sur l'adsorption du Fe sur CAG à 18, 28 et 38 °C

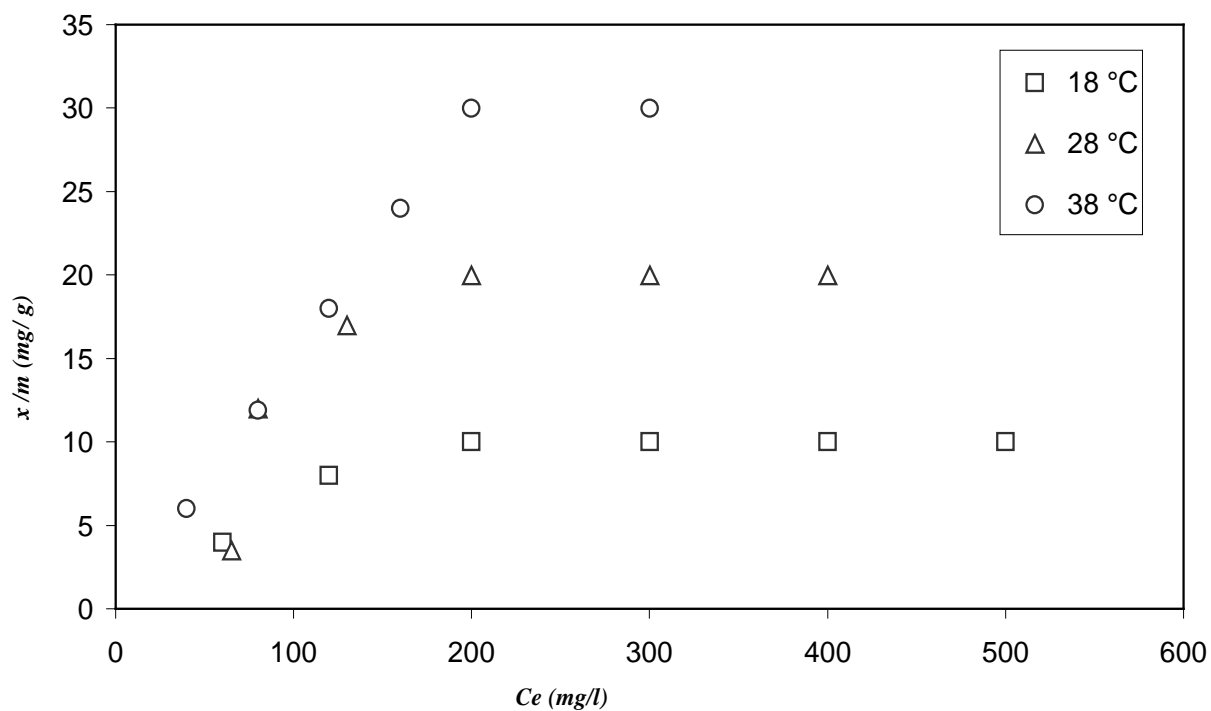


Figure IV. 8: Influence de la température sur l'adsorption du Cr sur CAG à 18, 28 et 38 °C

IV.2.4.2. Etude de l'influence du pH

Mode opératoire

Dans le même dispositif expérimental (voir chapitre IV.2.2), on introduit 100 ml de la solution à 200 mg/l contaminée par l'un des métaux et 0,5 g de CAG. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du métal qu'elle contient à une vitesse de 200 tr/ min et une température de 18 °C. Le pH est ajusté par l'ajout de HCl, HNO₃ ou H₂SO₄ et NaOH. On fait des prélèvements de 1 ml de chaque échantillon, et le dosage se fait suivant le mode opératoire de chaque métal décrit dans le chapitre IV.2.2 les résultats sont regroupés dans le tableau IV. 14

Tableau IV. 14 : Effet du pH sur l'adsorption des métaux par la CAG.

Hg²⁺	m(g)	0,5008	0,5003	0,5009	0,5014	0,5005
	PH	1,5	2,25	5,00	7,00	
	C _e (mg/l)	157,8	125,2	97,2	33,00	
	(C ₀ -C _e)mg/l	42,2	74,80	102,80	167	
Cu²⁺	m(g)	0,5012	0,5002	0,5010	0,5008	
	PH	1,5	3,00	5,50	7,00	
	C _e (mg/l)	92,80	84,10	66,70	63,80	
	(C ₀ -C _e)mg/l	107,20	115,90	133,30	136,20	
Zn²⁺	m(g)	0,5007	0,5016	0,5011	0,5012	0,5027
	PH	1,75	3,00	5,00	6,00	7,00
	C _e (mg/l)	86,87	98,33	98,55	113,37	116,42
	(C ₀ -C _e)mg/l	113,13	101 ,67	101,45	86,63	83,58
Fe³⁺	m(g)	0,5007	0,5015	0,5015	0,5003	
	PH	1,00	3,00	5,00	7,00	
	C _e (mg/l)	90	72	60	20	
	(C ₀ -C _e)mg/l	110	128	140	180	
Cr⁶⁺	m(g)	0,5012	0,5006	0,5006	0,5015	
	PH	1,00	3,00	5,00	7,00	

C_e (mg/l)	50	110	120	150	
$(C_0 - C_e)$ mg/l	150	90	80	50	

Les Figures suivantes montrent la variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH :

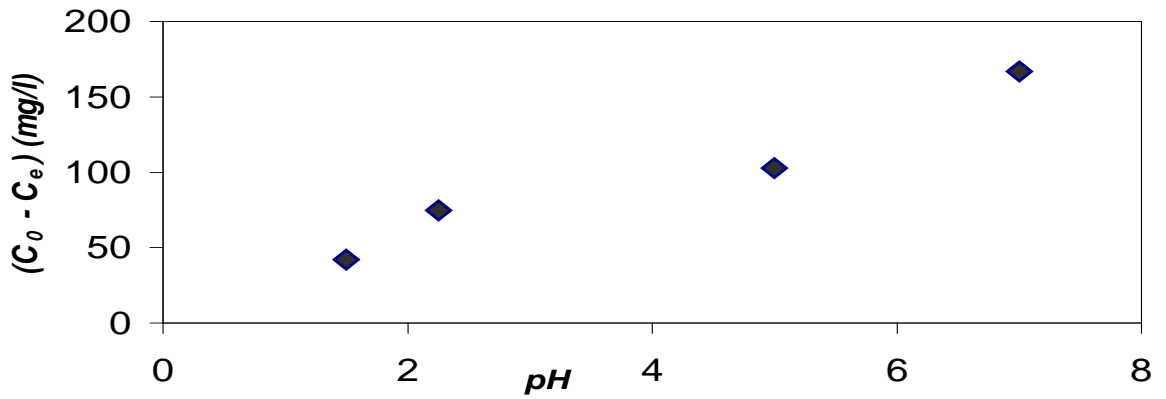


Figure IV.9 : Effet du pH sur l'adsorption du Hg(II) sur CAG.

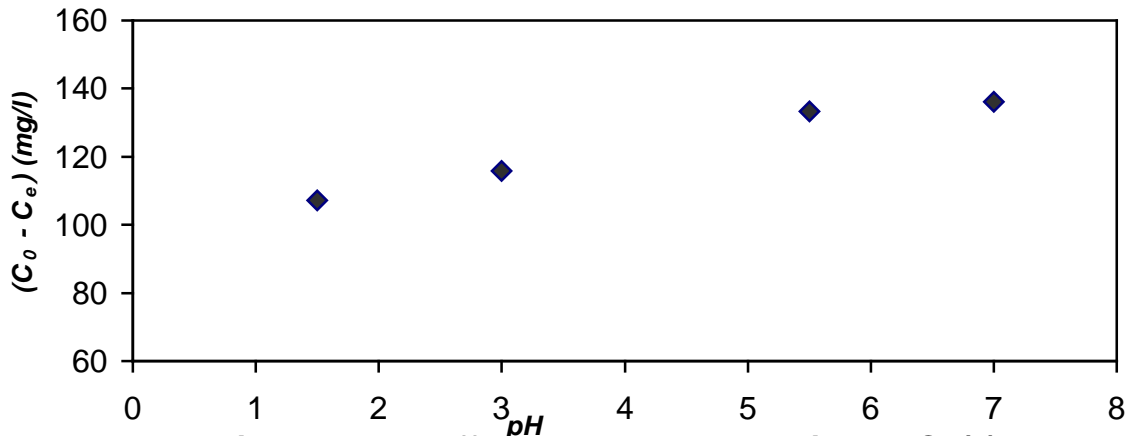


Figure IV. 10 : Effet du pH sur l'adsorption du Cu(II) sur CAG.

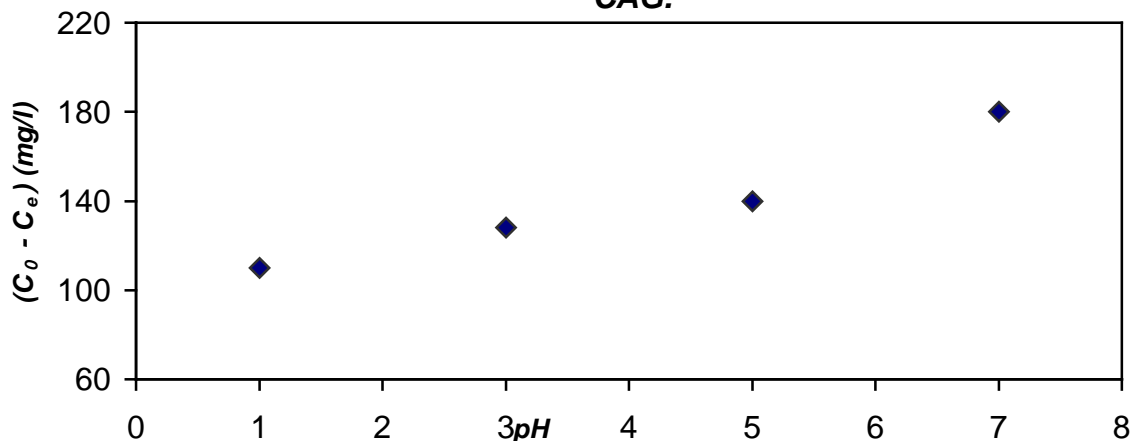


Figure IV. 11 : Effet du pH sur l'adsorption du Fe(III) sur CAG.

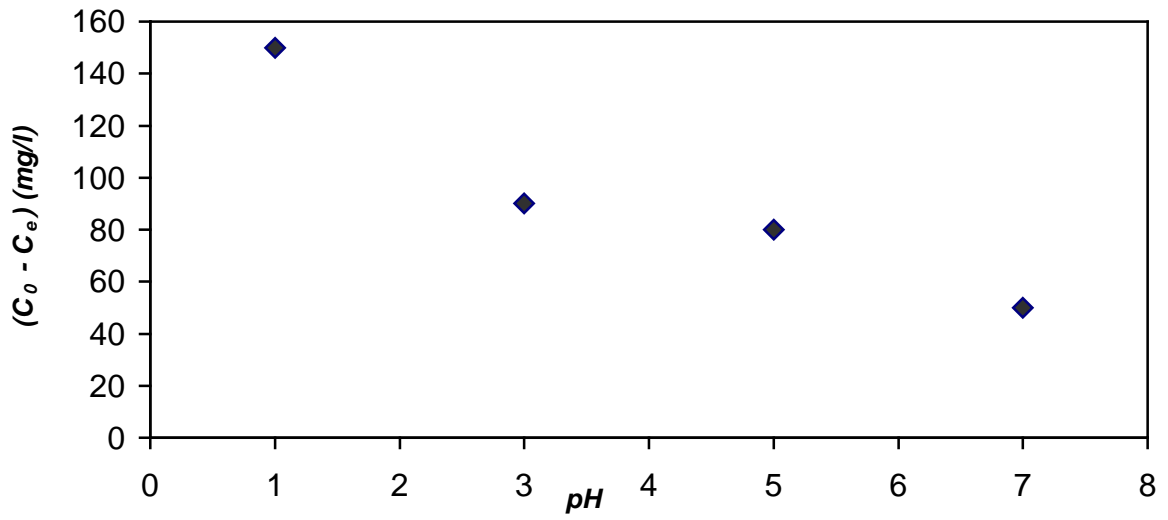


Figure IV. 12 : Effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) sur CAG.

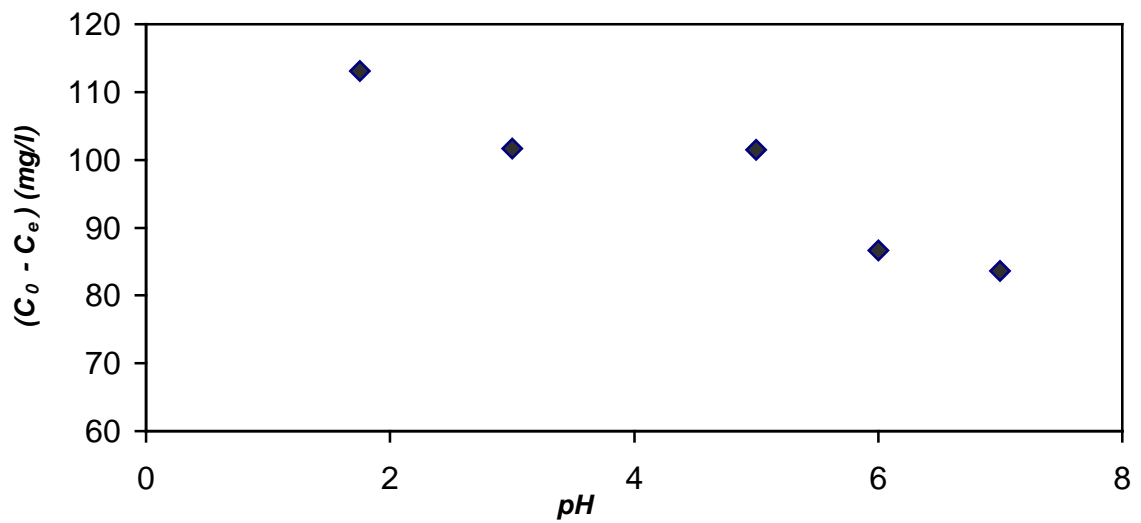


Figure IV.13 : Effet du pH sur l'adsorption du Zn(II) sur CAG.

Résultats et commentaire

Les courbes des figures IV. 9 jusqu'à IV. 13 représentant l'effet du pH de la solution sur la diminution de la concentration du métal étudié en présence de charbon actif. Il ressort que la disparition des métaux Fe^{3+} , Hg^{2+} et Cu^{2+} augmente avec l'augmentation du pH, alors que celle-ci diminue pour le Zn^{2+} et le Cr^{6+} .

IV.2.4.3. Etude de l'influence de la force ionique

Mode opératoire

Pour augmenter la force ionique des solutions contaminées par l'un des métaux étudiés, nous avons préparé une série de solutions de NaCl à des concentrations comprises entre 0,1 et 10 g/l (pour la préparation des solutions, voir l'annexe).

Dans le dispositif expérimental (voir chapitre IV.2.), on mélange 100 ml de chaque solution de NaCl à différentes concentrations avec 100 ml de l'une des solutions contaminées par l'un des métaux à la concentration de 200 mg/l en métal; le mélange est mis en agitation avec 0,5 g de charbon actif à 200 tr/min pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du métal contenu dans la solution. Les essais se déroulent à température ambiante (18 °C), le pH de la solution est maintenu en dessous du pH de précipitation du métal. Quand l'équilibre est atteint, on fait des prélèvements de 1 ml de chaque solution. Les échantillons sont dosés par la méthode spécifique au métal qu'elles contiennent (décrit chapitre IV.2.2). Les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau IV.15, et illustrés par la figure IV.14.

Tableau IV. 15 : Effet de l'augmentation de la concentration de NaCl sur l'adsorption.

Métal	[NaCl] ₀ mg/l	100	400	600	800	1000	5000	10000
Hg²⁺	m(g)	0,5001	0,5009	0,5005	0,5002	0,5002	0,5009	0,5009
	C _e (mg/l)	105,5	124,15	133,25	185,90	198	199	199
	x/m (mg/g)	18,89	15,14	13,34	2,82	0,39	0,20	0,20
Cu²⁺	m(g)	0,5003	0,5009	0,5007	0,5004	0,5000	0,008	0,5012
	C _e (mg/l)	92,80	92,80	92,80	92,80	92,80	185,44	197,00
	x/m (mg/g)	21,43	21,40	21,41	21,42	21,44	2,90	0,59
Zn²⁺	m(g)	0,5008	0,5011	0,5025	0,5026	0,5011	0,5009	0,5002
	C _e (mg/l)	59,59	59,59	59,73	59,59	59,59	59,59	59,59
	x/m (mg/g)	28,03	27,94	27,91	27,94	28,02	28,03	28,07
Fe³⁺	m(g)	0,5015	0,5001	0,5025	0,5007	0,5009	0,5004	0,5011
	C _e (mg/l)	90	90	90	100	110	130	170
	x/m (mg/g)	21,35	21,99	21,89	19,97	17,96	13,98	5,98
Cr⁶⁺	m(g)	0,5011	0,5009	0,5019	0,5009	0,5004	0,5004	0,5008
	C _e (mg/l)	100	100	100	100	100	150	170
	x/m (mg/g)	19,95	19,96	19,92	19,96	19,98	9,99	5,99

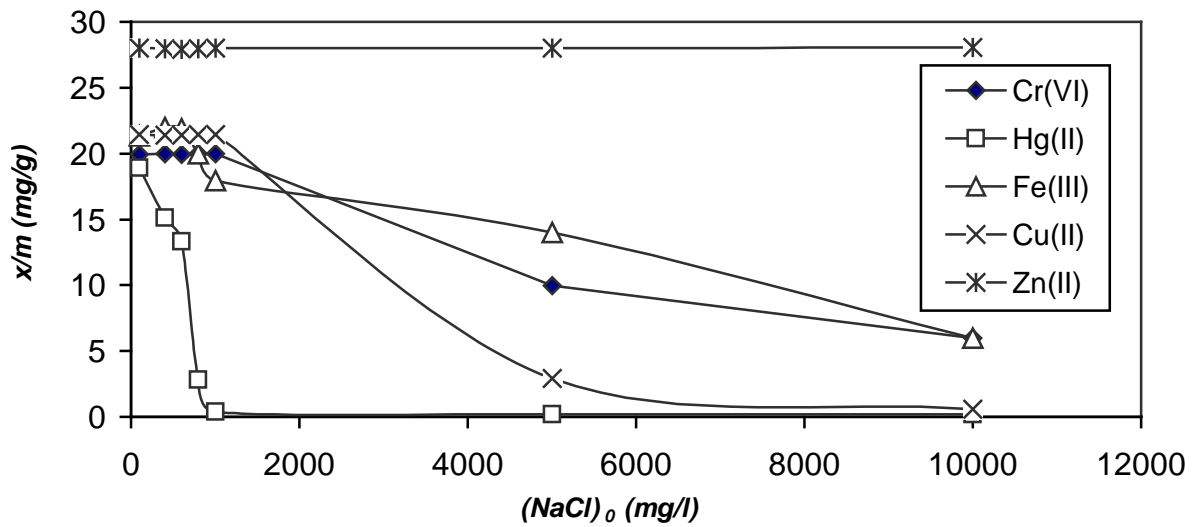


Figure IV.14 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du Cu, Zn, Hg, Cr et Fe sur CAG

Résultats et commentaire

En examinant les courbes de la figure IV.14, il apparaît que la disparition du Zn^{2+} en présence de CAG n'est pas influencée par la force ionique dans l'intervalle considéré. En revanche, l'effet de la force ionique sur la disparition des autres métaux en présence de CAG est nettement remarquable. Toutefois, cet effet ne semble pas débiter à la même concentration en NaCl pour les différents métaux.

IV 2.4.4. Etude de l'influence de la vitesse d'agitation

Mode opératoire

Dans le même dispositif expérimental précédemment décrit, nous introduisons des volumes de 100 ml de solution à 200 mg/l en métal avec 0,5 g de CAG à la température ambiante. La vitesse d'agitation est variée entre 200 et 1200 tr/min dans le réacteur et maintenue jusqu'à l'équilibre. Les échantillons sont prélevés et dosés.

Le tableau IV.16 regroupe les résultats obtenus après l'étude de l'effet de la variation de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du CAG et illustré par la figure IV.15.

Tableau IV. 16 : Effet de l'augmentation de la vitesse d'agitation sur l'adsorption.

Métal	Vitesse(tr/min)	200	300	400	500	800	1200
Hg²⁺	m(g)	0,5009	0,5013	0,5013	0,5009	0,5000	0,5009
	C _e (mg/l)	124,80	124,00	120,60	120	120	120
	x/m (mg/g)	15,01	15,16	15,84	15,97	16,00	15,97
Cu²⁺	m(g)	0,5007	0,5000	0,5004	0,5006	0,5002	0,007
	C _e (mg/l)	98,60	98,60	98,60	98,60	98,60	98,60
	x/m (mg/g)	20,25	20,28	20,26	20,25	20,27	20,25
Zn²⁺	m(g)	0,5018	0,5012	0,5014	0,5018	0,5007	0,5000
	C _e (mg/l)	106,86	106,85	106,80	106,00	104,76	104,00
	x/m (mg/g)	18,56	18,58	18,58	18,73	19,02	19,20
Fe³⁺	m(g)	0,5003	0,5007	0,5003	0,5000	0,5005	0,5005
	C _e (mg/l)	100	100	100	100	90	90
	x/m (mg/g)	19,98	19,97	19,98	20,00	21,97	21,97
Cr⁶⁺	m(g)	0,5002	0,5013	0,5010	0,5004	0,5006	0,5005
	C _e (mg/l)	190	160	150	140	140	140
	x/m (mg/g)	1,99	7,98	9,98	11,99	11,98	11,98

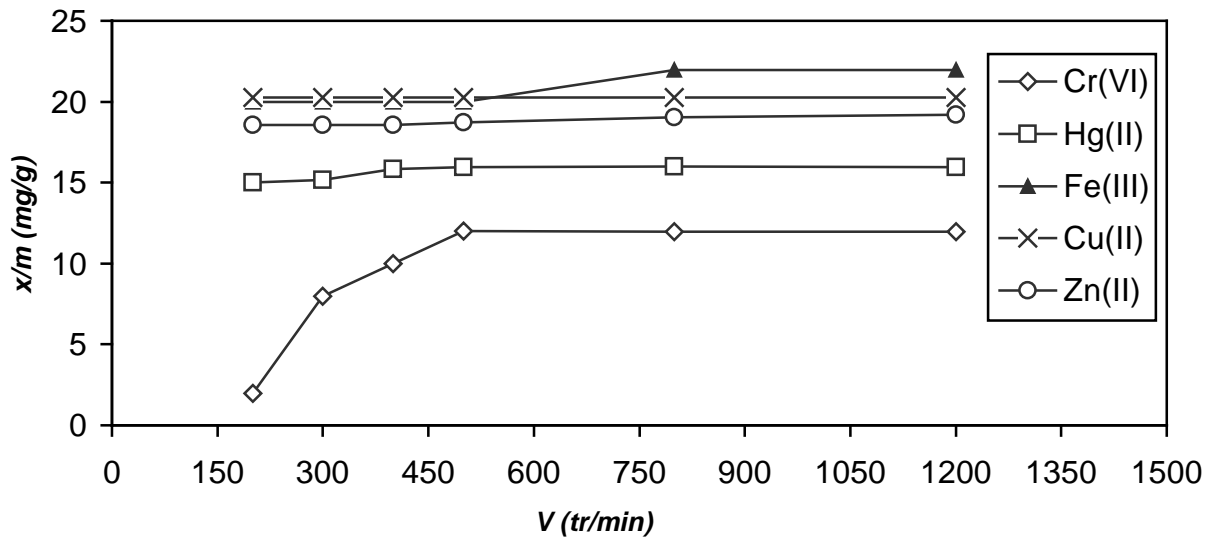


Figure IV.15 : variation de la capacité d'adsorption du CAG avec la vitesse d'agitation.

Résultats et commentaire

En général, on remarque que l'augmentation de la vitesse d'agitation dans le domaine étudié n'a pas un effet notable sur l'amélioration de l'adsorption de ces métaux considérés à l'exception du Cr (VI) dont la quantité adsorbée augmente avec la vitesse d'agitation entre 200 et 500 tr/min. Ensuite, elle se stabilise.

IV.2.5. APPLICATION DES MODELES D'ADSORPTION EN MODE STATIQUE

La linéarisation des modèles d'adsorption a été réalisée en appliquant trois modèles d'adsorption, Les courbes obtenues sont des droites de la forme : $y = A.x + B$ tracées par $C_e / (x/m)$ en fonction de C_e pour le modèle de Langmuir, par $\ln (x/m)$ en fonction de $\ln C_e$ pour le modèle de Freundlich, et par (x/m) en fonction de C_e pour le modèle de Temkin.

Après avoir appliqué les modèles d'adsorption, le calcul des constantes relatives à chaque modèle se fait comme le montre l'exemple de calcul pour le cuivre à 28 °C développé ci - après. La figure IV. 16 représente cette linéarisation. La méthode de calcul est la même pour le reste des métaux étudiés (les droites ainsi que les valeurs utilisées pour tracer ces droites, correspondants à chaque modèle d'adsorption sont portées en annexe dans les tableaux 1 à 9 et les courbes IV. 17 jusqu'à IV.28).

IV.2.5.1. Application des modèles pour Cu^{2+} à 28°C

a) Modèle de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir donne l'équation :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b (x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0}$$

C_e : concentration à l'équilibre dans la solution, exprimée en (mg/l)

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

L'exploitation de l'équation précédente, en portant $C_e/(x/m)$ en fonction de C_e , permet d'obtenir la capacité de la monocouche à l'aide de la pente, et du coefficient de Langmuir b en combinant pente et ordonnée à l'origine.

En effet, la courbe obtenue (figure IV. 16) est une droite de la forme $y = Ax+B$, où :

$$\left\{ \begin{array}{l} R = 0,998 \text{ (coefficient de corrélation)} \\ A = 0,0788 \\ B = 13,682 \end{array} \right.$$

Sachant que :

$$\left\{ \begin{array}{l} y = 0,0788 x + 13,682 \\ \frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b (x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1/(x/m)_0 = 0,0788 \\ 1/b (x/m)_0 = 13,682 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (x/m)_0 = 12,690 \text{ (mg/g)} \\ b = 0.00576 \text{ (l/mg)} \end{array} \right.$$

b) Modèle de Freundlich

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

n et K_F : Constantes de Freundlich

en portant $\text{Ln}(x/m)$ en fonction de $\text{Ln} C_e$, on obtient une droite (figure IV. 16) de la forme $y = Ax + B$, de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\text{Ln} K_F$.

$$\left\{ \begin{array}{l} R = 0,997 \text{ (coefficient de corrélation)} \\ A = 0,3602 \\ B = 0,001 \end{array} \right.$$

Sachant que :

$$\left\{ \begin{array}{l} y = 0,3602 x + 0,001 \\ \text{Ln}(x/m) = (1/n) \text{Ln} C_e + \text{Ln} K_F \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ln} K_F = 0,001 \\ 1/n = 0,3602 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} K_F = 1,00 \\ n = 2,776 \end{array} \right.$$

c) Modèle de Temkin

$$\ln \left(\frac{x}{m} \right) = \ln \left(\frac{x}{m} \right)_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 + \ln \left(\frac{x}{m} \right) \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e$$

K_0 : constante d'équilibre

ΔQ : variation de la chaleur d'adsorption (kj/mole)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption.

en traçant (x/m) en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite (figure IV. 16) de la forme $y = Ax + B$, qui nous permet de déterminer d'après les valeurs de la pente $(1/n)$ et de l'ordonnée à l'origine $\ln K_0$, les valeurs de K_0 et de n :

$$\left\{ \begin{array}{l} R = 0,99 \text{ (coefficient de corrélation)} \\ A = 2,8041 \\ B = - 8,0295 \end{array} \right.$$

Sachant que :

$$\left\{ \begin{array}{l} y = 2,8041 x - 8,0295 \\ \ln \left(\frac{x}{m} \right) = \ln \left(\frac{x}{m} \right)_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 + \ln \left(\frac{x}{m} \right) \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \end{array} \right.$$

$$R T (x/m)_0 / \Delta Q = 2,8041 \quad \Rightarrow \quad \Delta Q = R T (x/m)_0 / 2,8041$$

Sachant que :

$$T = 18 \text{ }^\circ\text{C ou } T = 301 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol K}$$

$$(x/m)_0 = 12,69 \text{ mg/g (à partir du modèle de Langmuir).}$$

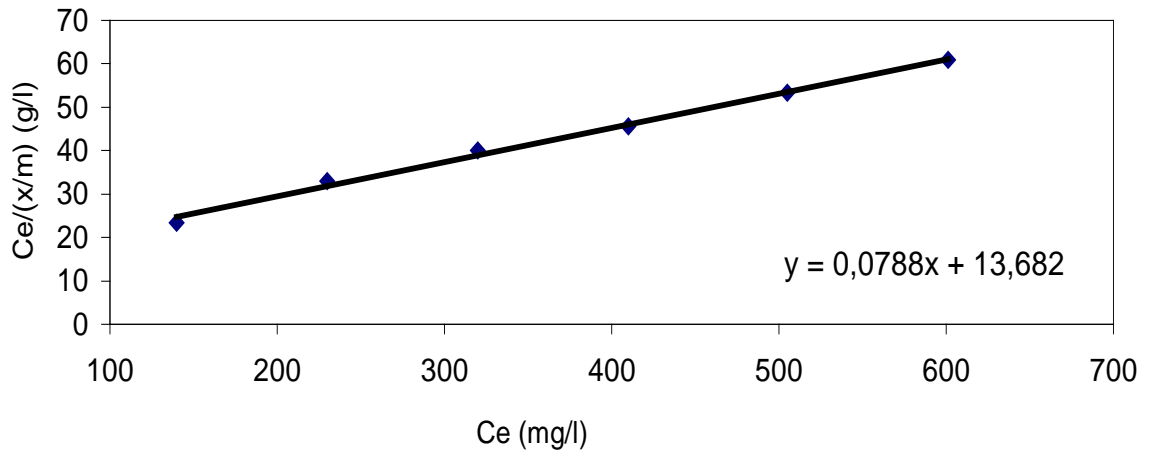
$$\boxed{\Delta Q = 11325.167 \text{ J/mol}}$$

$$\left[R T (x/m)_0 / \Delta Q \right] \ln K_0 = - 8,0295 \Rightarrow \ln K_0 = - 8,0295 \left[(RT/ \Delta Q) \cdot (x/m)_0 \right]$$

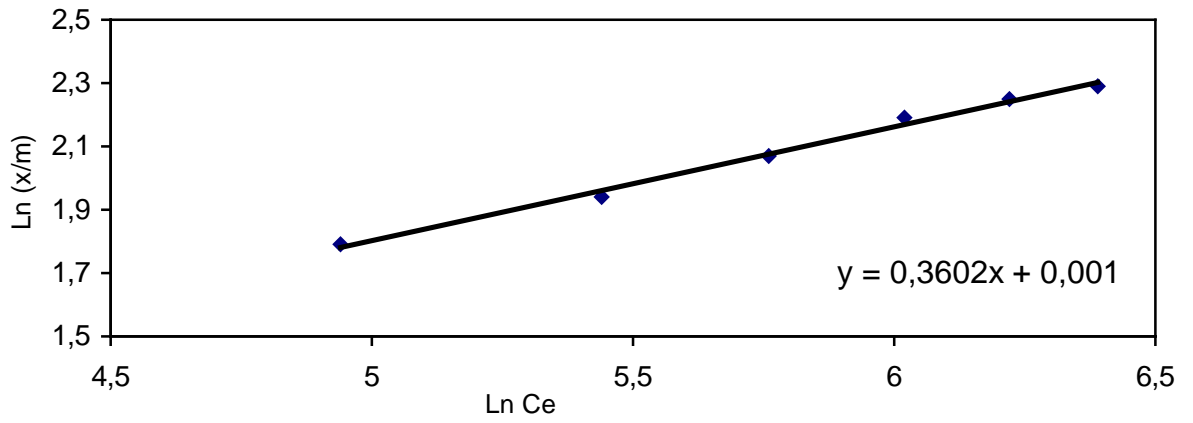
$$\ln K_0 = -2,864 \Rightarrow K_0 = \exp (- 2,864)$$

$$\boxed{K_0 = 0,057}$$

Modèle de Langmuir



Modèle de Freundlich



Modèle de Temkin

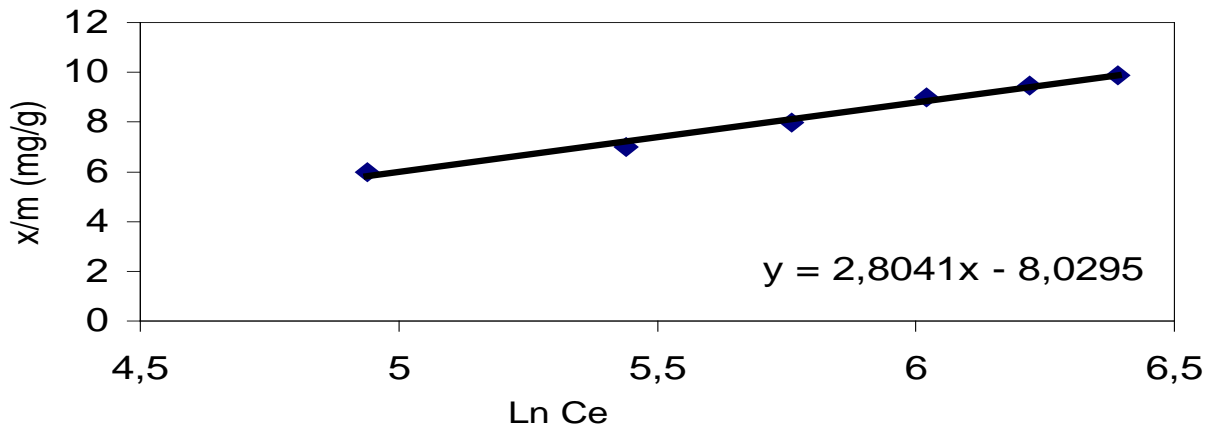


Figure IV .16 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Cu^{2+} à 28°C.

L'application des modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin nous ont permis de regrouper dans le tableau IV.17 les paramètres de ces modèles pour les cinq métaux étudiés à 18 , 28 et 38 °C.

IV.2.5.2. Résultats et commentaires

L'application du modèle de Langmuir nous a permis de calculer les valeurs des capacités maximales d'adsorption $(x/m)_0$ du CAG vis-à-vis des cinq métaux étudiés ainsi que leurs variations avec la température. Dans le domaine de température étudiée, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température dans le cas du Fe^{3+} et du Cu^{2+} alors qu'elle augmente avec l'augmentation de la température dans le cas du Hg^{2+} , Cr^{6+} et du Zn^{2+} .

L'application du modèle de Freundlich à différentes températures a permis de calculer pour chaque métal les paramètres de K_F et n . On remarque que les valeurs de ces deux constantes ne changent pas beaucoup avec la température pour un même métal. Les valeurs de 'n' indiquent que l'adsorption est favorable surtout pour le Cu^{2+} et Cr^{6+} .

L'application du modèle de Temkin aux trois températures pour chaque métal, nous a renseigné sur l'évolution de la chaleur d'adsorption en fonction de la température. La variation de la chaleur d'adsorption augmente légèrement avec l'élévation de la température. Les valeurs des constantes K_0 de Temkin ne changent pas beaucoup en fonction de la température pour le même métal.

**Tableau IV. 17: Détermination des paramètres des modèles d'adsorption pour les métaux
à : 18 °C, 28 °C et 38 °C.**

Métal	T (°C)	Langmuir		Freundlich		Temkin	
		(x/m) ₀ (mg/g _{CAG})	b (l/mg)	n	K _F	ΔQ (kJ/mole)	K ₀
Cu ²⁺	18 °C	14,37	0,0054	2,17	0,58	11,11	0,052
	28 °C	12,69	0,0058	2,78	1,00	11,33	0,057
	38 °C	11,82	0,0047	2,67	0,79	11,92	0,048
Hg ²⁺	18 °C			0,59	0,00064		
	28 °C	35,46	0,033	0,64	0,007	8,57	0,030
	38 °C	68,49	0,057	1,59	1,48	13,48	0,210
Zn ²⁺	18 °C			0,88	0,011		
	28 °C	17,39	0,0042	1,44	0,18	8,060	0,020
	38 °C	28,90	0,0031	1,17	0,12	10,34	0,022
Fe ³⁺	18 °C	58,47	0,011	0,26	2,14.10 ⁻⁷	3,91	0,015
	28 °C	38,02	0,006	0,83	0,04	6,93	0,021
	38 °C	25,82	0,007	1,05	0,08	5,46	0,015
Cr ⁶⁺	18 °C	10,64	0,038	2,12	0,69	6,62	0,054
	28 °C	23,36	0,018	2,55	2,33	9,39	0,10
	38 °C			1,40	0,56		

IV.3. ETUDE DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION EN MODE STATIQUE

IV.3.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les solutions des métaux suivants : Hg^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} et Cu^{2+} , à 800 mg/l sont préparées. Des masses de 1 g de charbon actif sont introduites dans des volumes de 1000 ml de chaque solution contaminée par l'un des métaux étudiés à la température ambiante (18 °C) maintenue constante.

Des prélèvements de 1 ml de chaque solution sont effectués à des intervalles de temps afin de mesurer la diminution de la concentration de la solution en métal au cours du temps.

Les échantillons sont analysés chacun suivant son mode opératoire spécifique décrit précédemment.

IV.3.2. DETERMINATION DES VITESSES INITIALES D'ADSORPTION

La vitesse initiale de disparition du soluté est représentée par le coefficient cinétique d'adsorption initiale « γ »; ce dernier est calculé suivant la relation [39] :

$$\gamma = - \frac{V}{C_0 m} \left[\frac{dC}{dt} \right]_{t \rightarrow 0}$$

Où :

V : Volume de la solution en l

m : masse de l'adsorbant en g

C_0 : Concentration initiale en mg/l

C : Concentration de la solution en mg/l

t : temps en min.

En pratique, les vitesses initiales sont calculées à partir des courbes cinétiques d'adsorption $C = f(t)$ en calculant la pente de la tangente à la courbe au temps $t = 0$.

Ensuite, le coefficient cinétique d'adsorption initial γ est calculé à partir de la formule précédente. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV. 18).

Tableau IV.18 : Constantes et vitesses initiales d'adsorption .

Métal	Hg ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Cr ⁶⁺
$(dC/dt)_{t \rightarrow 0}$ (mg/l.min)	0,78	1,16	2,32	0,36	0,18
γ (l/ mg min)	$9,75 \cdot 10^{-4}$	$14,50 \cdot 10^{-4}$	$29,00 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$

IV.3.3. DETERMINATION DES VITESSES D'ADSORPTION ET DES CONSTANTES DE DIFFUSION

L'expression des vitesses globales du processus d'adsorption nécessite la connaissance des étapes principales par lesquelles passe le composé adsorbé.

Il s'agit des étapes de transfert extragranulaire de matière (transfert de matière de la phase liquide vers la surface extérieure des grains); le transfert intragranulaire de matière dans la structure poreuse depuis la surface extérieure des grains vers les sites actifs, et enfin la réaction d'adsorption proprement dite. Plusieurs paramètres caractérisant ces étapes peuvent être définis.

IV.3.3.1. Constantes de vitesse d'adsorption

A partir de l'équation de Lagergreen : $\ln \left[\frac{(x/m)_e - (x/m)_t}{(x/m)_e} \right] = -Kt$

Avec :

$(x/m)_e$: Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g)

$(x/m)_t$: Quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g)

K : Constante de vitesse d'adsorption en (min^{-1}).

(Supposant que : $G = \ln \left[\frac{(x/m)_e - (x/m)_t}{(x/m)_e} \right] = -Kt$)

Les Figures IV. 29. et IV. 30. Représentent les droites obtenues en traçant G en fonction du temps, dans ce cas - K représente la pente de cette droite, les valeurs de G et de t sont portées en annexe (tableau 10).

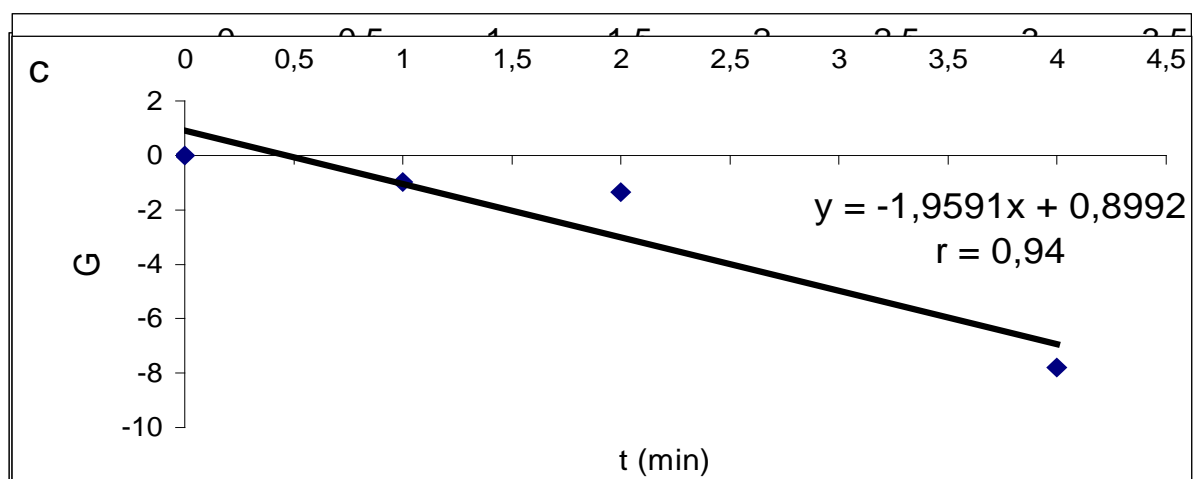


Figure IV . 29 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption pour
a) Cr^{6+} , b) Zn^{2+} , c) Cu^{2+} .

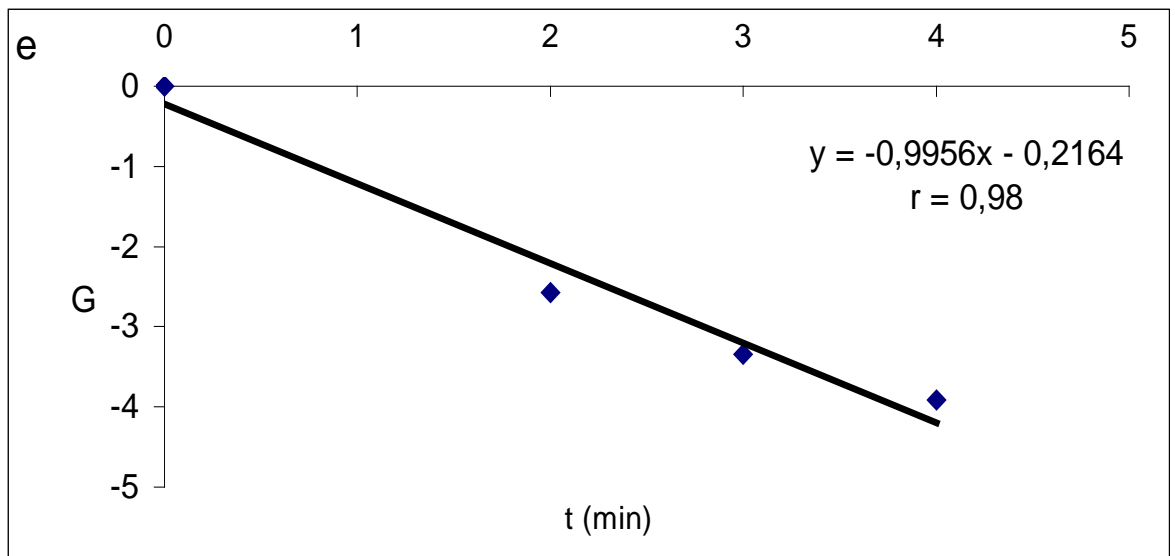
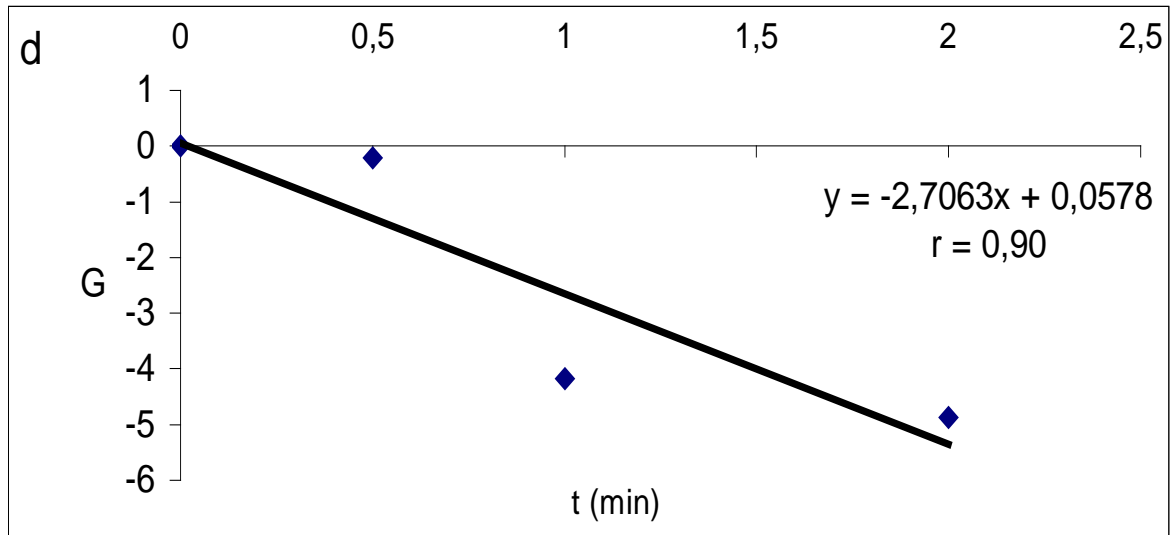


Figure IV . 30 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption pour :
d) Hg^{2+} , e) Fe^{3+}

Le tableau IV. 19 regroupe les constantes de vitesse d'adsorption calculées.

Tableau IV . 19 : Constantes de vitesse d'adsorption.

METAL	Hg^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{6+}

K(min⁻¹)	2,706	0,363	0,996	1,959	0,169
----------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

IV. 3. 3. 2 Constantes de vitesse de diffusion

A partir de l'équation $C_t / C_0 = - K' (t)^{0.5}$. On traçant C_t / C_0 en fonction de $(t)^{0.5}$, on obtient la valeur de $-K'$ qui est la pente de la droite obtenue [39].

Avec :

t : Temps en min.

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

C_0 : Concentration initiale (mg/l)

K' : Constante de vitesse de diffusion(min.^{-0.5})

Les figures IV.31 et IV.32 représentent cette linéarisation, les valeurs de C_t / C_0 et de $(t)^{0.5}$ sont portées en annexe (tableau 11).

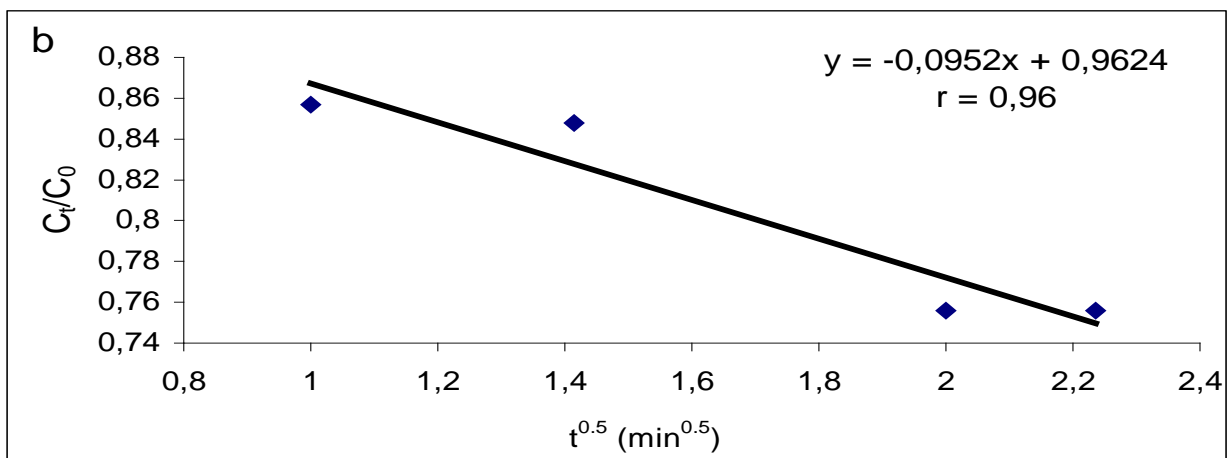
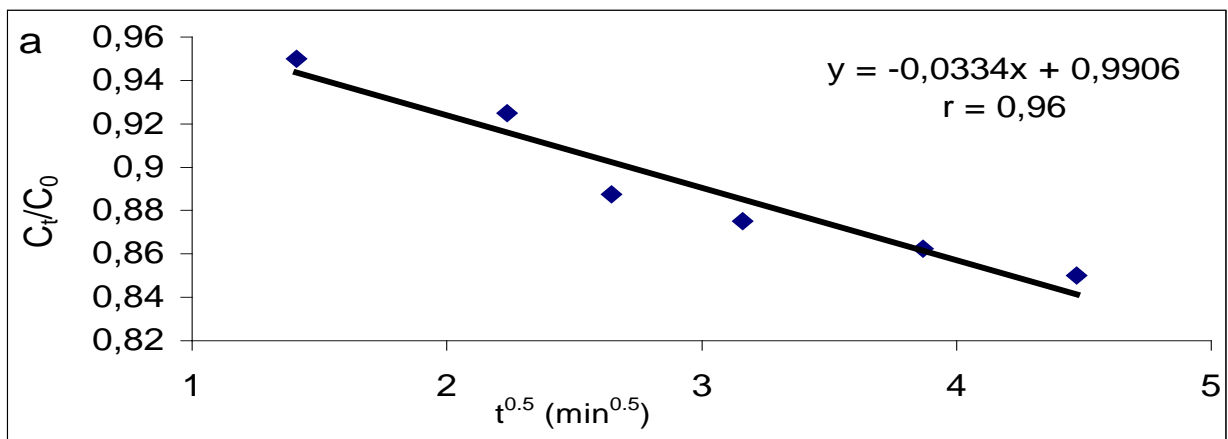


Figure IV . 31 : Détermination des constantes de vitesse de diffusion Pour :
a) Cr^{6+} , b) Zn^{2+} .

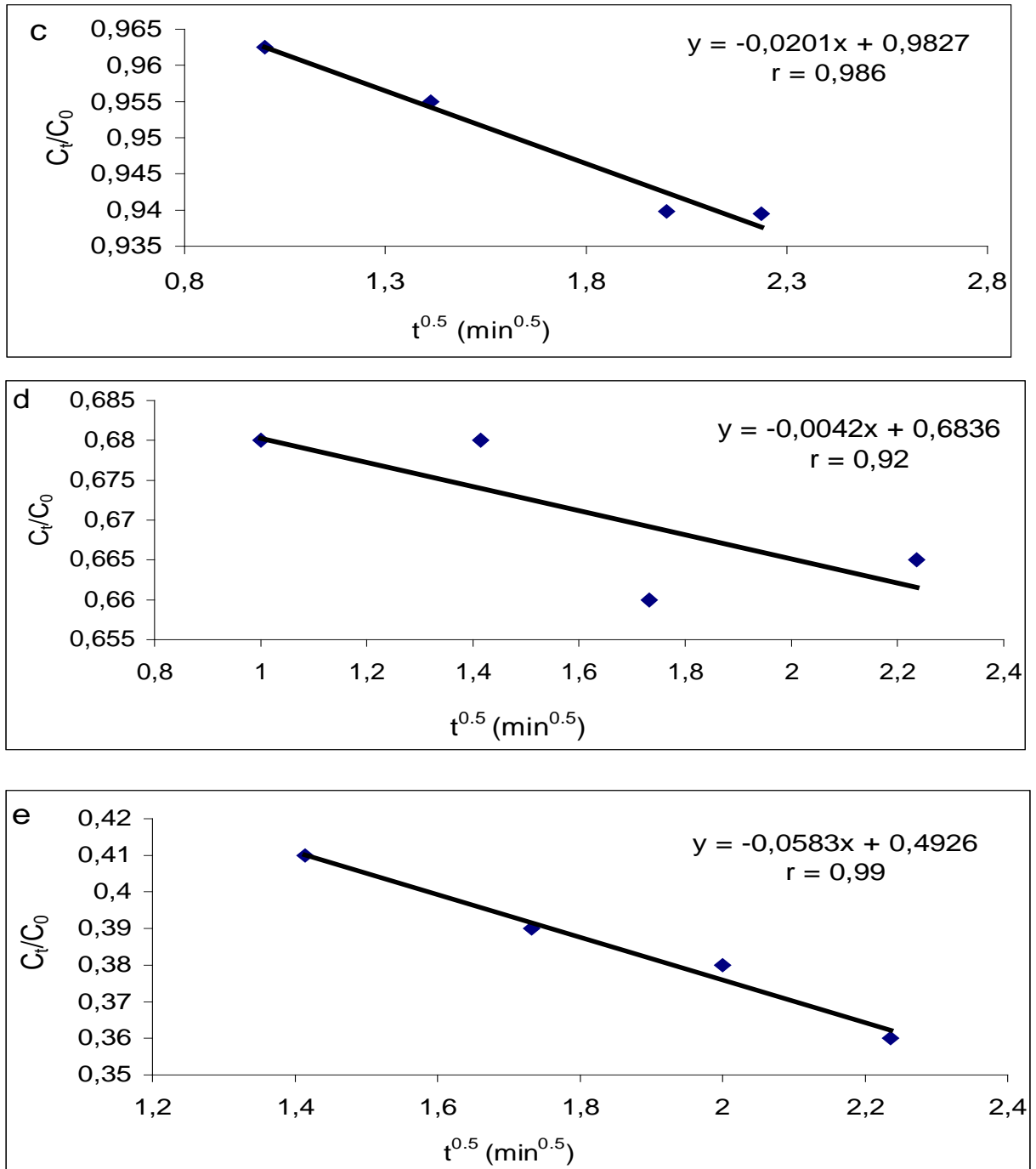


Figure IV . 32 : Détermination des constantes de vitesse de diffusion Pour :
 c) Cu^{2+} , d) Hg^{2+} , e) Fe^{3+} .

Dans le tableau IV. 20 sont portées les valeurs des constantes de vitesse de diffusion pour les cinq métaux.

Tableau IV. 20 : Constantes de vitesse de diffusion.

METAL	Hg ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Cr ⁶⁺
K'(min ^{-0.5})	0.004	0.095	0.058	0.020	0.033

IV.3.3.3. Coefficients de diffusion intragranulaire

Le coefficient de diffusion intragranulaire est déterminé en utilisant l'équation suivante : [39]

$$F(t) = \frac{C_0 - C_1}{C_0 - C} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \exp\left[-\frac{D\pi^2 p^2 t}{r_0^2}\right]$$

F(t) est la fonction de polluant adsorbé en temps t.

Nous avons F(t) = 0 pour t = 0 et F(t) = 1 pour t = ∞.

Une formulation simplifiée permet d'écrire :

$$F(t) = \left[1 - \exp\left[-\frac{D\pi^2 p^2 t}{r_0^2}\right]\right]^{0.5}$$

soit

$$F^2(t) = 1 - \exp\left[-\frac{D\pi^2 t}{r_0^2}\right]$$

d'où : $\text{Ln}(1 - F^2(t)) = -D\pi^2 t / r_0^2$

A partir de l'équation suivante $\text{Ln}(1 - F^2(t)) = -\left[D\pi^2 / r_0^2\right] t$, on peut calculer le coefficient de diffusion intraparticulaire « D » en traçant $\text{Ln}(1 - F^2(t))$ en fonction du temps (Figure IV. 33 et IV. 34), on obtient ainsi une droite de pente $-D\pi^2 / r_0^2$ qui nous permet de le déterminer; les valeurs de $\text{Ln}(1 - F^2(t))$ et de t sont portées en annexe (tableau 12).

La valeur moyenne de la taille des particules est $r_0 = 49 \mu\text{m}$, calculée à partir de

l'équation : $d_{\text{moy}} = \frac{\sum x_i \cdot d_i}{\sum x_i}$.

Où :

d_i : taille des particules de CAG en μm .

x_i : pourcentage recueillis.

Les valeurs de x_i et d_i sont données dans le chapitre III , tableau III.1

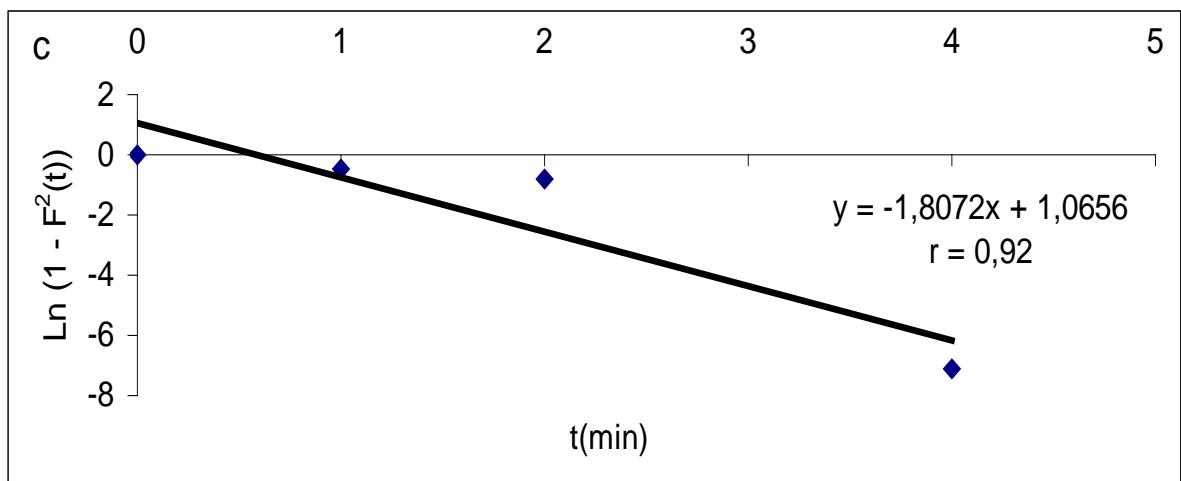
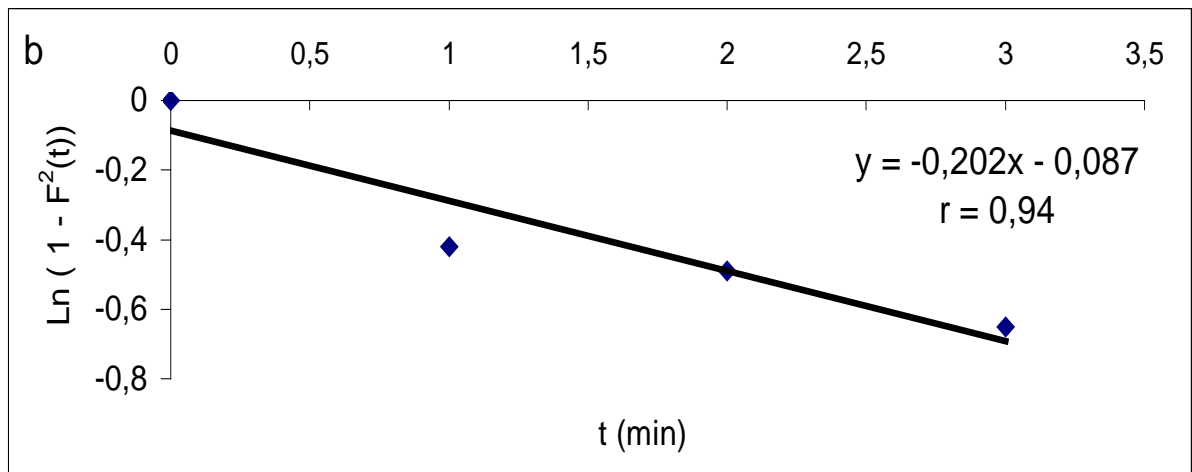
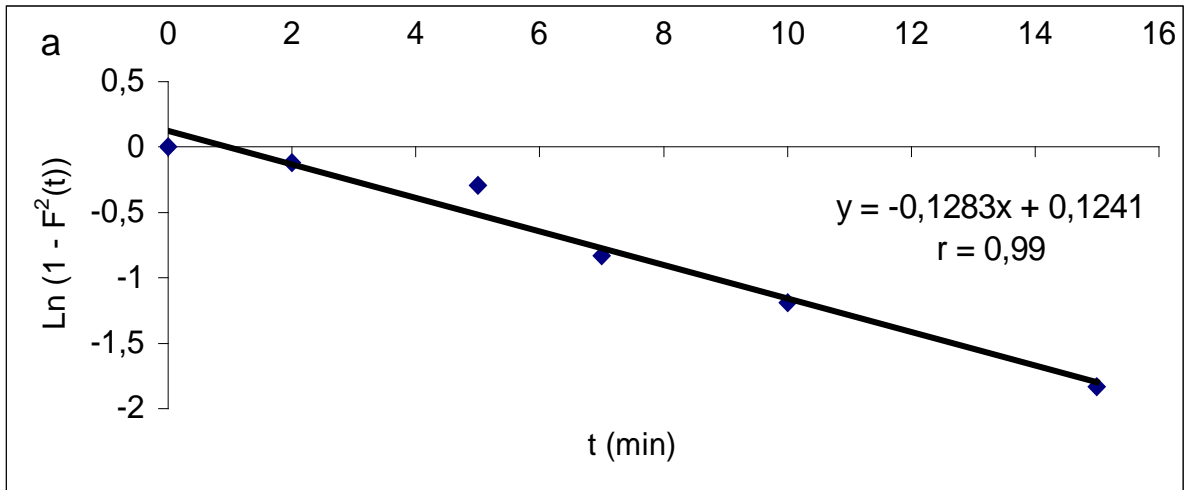


Figure IV . 33 : détermination des coefficients de diffusion intragranulaire pour :
 a) Cr^{6+} , b) Zn^{2+} , c) Cu^{2+} .

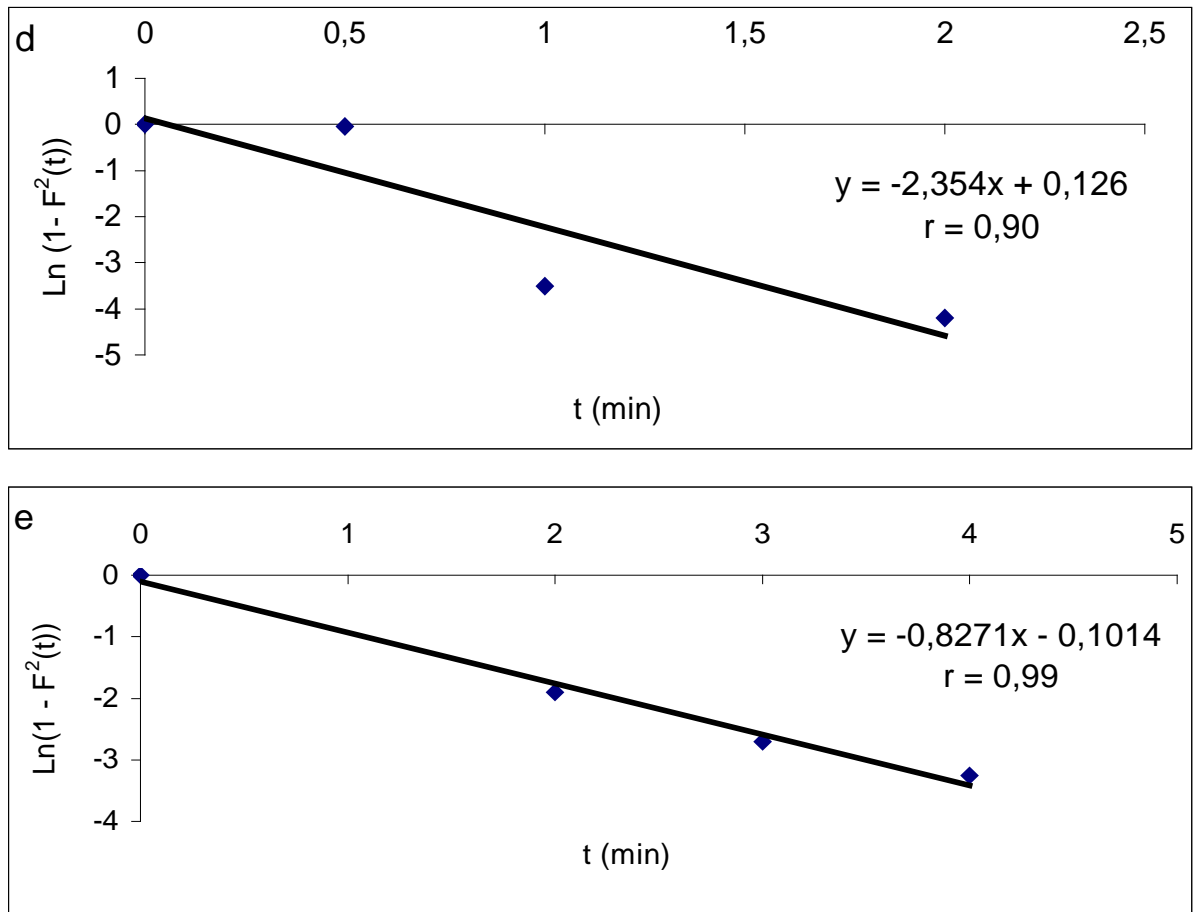


Figure IV . 34 : détermination des coefficients de diffusion intragranulaire pour :
d) Hg^{2+} , e) Fe^{3+} .

Le tableau IV. 21 regroupe les valeurs des coefficients de diffusion intragranulaire pour les cinq métaux étudiés.

Tableau IV . 21 :. coefficients de diffusion intragranulaire

METAL	Hg^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{6+}
D (cm ² /s)	$51,3.10^{-5}$	$4,91.10^{-5}$	$20,14.10^{-5}$	$44,00.10^{-5}$	$3,56.10^{-5}$

Résultats et commentaire de l'étude cinétique

L'étude de la cinétique d'adsorption des cinq métaux étudiés a permis le calcul de quelques paramètres cinétiques caractéristiques du processus d'adsorption à savoir les vitesses d'adsorption et constantes de diffusion.

On constate qu'en cinétique initiale, l'adsorption des métaux étudiés décroît du Fe^{3+} jusqu'au Cr^{6+} comme le montre dans le tableau (IV. 18).

Le calcul des constantes de vitesse d'adsorption nous donne une idée générale sur le processus d'adsorption des ions métalliques étudiés sur « CAG ». L'ordre de classement de ces constantes est le suivant : $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$. On remarque que l'adsorption du Hg^{2+} est la plus rapide, alors que celle du Cr^{6+} est la plus lente.

Les constantes de vitesse de diffusion nous renseignent sur l'influence de l'étape de diffusion sur la cinétique du processus global d'adsorption.

Le calcul des coefficients de diffusion intragranulaire donne plus de précision sur l'étape de la diffusion, ces coefficients diffèrent d'un métal à un autre mais se classent dans le même ordre que les constantes de vitesses d'adsorption des mêmes métaux, donc ceci peut laisser penser que la diffusion interne est vraisemblablement l'étape limitante du processus d'adsorption.

IV. 4 CONCLUSION

Ce chapitre a généré en réacteur discontinu un certain nombre de données d'adsorption de quelques métaux : Hg^{2+} , Cr^{6+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} en phase aqueuse sur du charbon actif en grain.

L'étude de l'équilibre d'adsorption pour chaque métal a montré que l'adsorption de ces ions sur le CAG est assez rapide, ce qui nous permet d'avoir des temps d'équilibre courts.

L'établissement des isothermes d'adsorption à différentes températures a montré qu'elles correspondent toutes à des isothermes de type I.

La capacité maximale d'adsorption diffère d'un métal à un autre; elle est à 18°C, pour le Hg^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Fe^{3+} et Cr^{6+} égale à 23,36 ; 10,57 ; 10,10 ; 44,98 ; 9,99 (mg/g) respectivement, elle diminue avec l'élévation de la température pour le Fe^{3+} et le Cu^{2+} alors qu'elle augmente avec l'élévation de la température pour le Hg^{2+} , Cr^{6+} et le Zn^{2+} .

Les essais de l'adsorption de ces métaux sur CAG en mode statique ont montré que les résultats expérimentaux peuvent être représentés par les équations d'isothermes de Freundlich, Langmuir et Temkin. La capacité de la monocouche déterminée à partir de la transformée linéaire du modèle de Langmuir est comparable à celle obtenue à partir du palier des isothermes d'adsorption pour les différents métaux réalisés au cours de l'étude préliminaire.

La variation des paramètres tels que le pH et la force ionique de la solution a un effet sur la capacité d'adsorption. Pour les solutions contenant du Zn^{2+} ou du Cr^{6+} , la quantité disparue ($C_0 - C_e$) du métal en solution en présence de CAG diminue progressivement avec l'augmentation du pH alors qu'elle s'élève pour le Fe^{3+} , Hg^{2+} et le Cu^{2+} dans les mêmes conditions. Quant à l'augmentation de la force ionique de la solution, elle provoque un effet plutôt négatif sur la capacité d'adsorption à partir d'une certaine concentration (variable en fonction du métal).

L'augmentation de la vitesse d'agitation dans le réacteur n'a pas d'effet important sur l'augmentation des capacités d'adsorption à cause vraisemblablement de la rapidité du processus d'adsorption de ces métaux. Une légère amélioration des capacités d'adsorption est enregistrée à partir de 400 tr/min pour le Hg^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{6+} .

L'étude cinétique a révélé que l'adsorption des métaux précédents sur ce type de CAG est assez rapide. La modélisation des cinétiques d'adsorption nous a permis de connaître les vitesses et les coefficients cinétiques d'adsorption.

Les vitesses initiales d'adsorptions en (mg/l. min) pour le Fe^{3+} ; Zn^{2+} ; Hg^{2+} ; Cu^{2+} et Cr^{6+} sont respectivement : 2,32 ; 1,16 ; 0,78 ; 0,36 ; 0,18.

Les coefficients cinétiques d'adsorption initiale en (l/mg. min) varient dans le même sens que les vitesses initiales d'adsorption, ils sont respectivement : $29,00 \cdot 10^{-4}$; $14,50 \cdot 10^{-4}$; $9,75 \cdot 10^{-4}$; $4,50 \cdot 10^{-4}$ et $2,25 \cdot 10^{-4}$. Donc l'adsorption des métaux étudiés décroît du Fe^{3+} jusqu'au Cr^{6+} .

Les constantes de vitesse d'adsorption en (min^{-1}) et les constantes de vitesse de diffusion en ($\text{min}^{-0,5}$) pour les mêmes métaux classés dans l'ordre suivant : Hg^{2+} ; Cu^{2+} ; Fe^{3+} ; Zn^{2+} et Cr^{6+} sont respectivement: 2,706; 1,959; 0,996; 0,363 ; 0,169 et 0,004; 0,020; 0,058; 0,095 ; 0,033.

Les coefficients de diffusion intraparticulaire en (cm^2/s) obtenues respectivement pour les mêmes métaux précédents sont classés par ordre de grandeur décroissant comme suit : $51,3 \cdot 10^{-5}$; $44,00 \cdot 10^{-5}$; $20,14 \cdot 10^{-5}$; $4,91 \cdot 10^{-5}$; $3,56 \cdot 10^{-5}$. Ces coefficients donnent le même ordre de classement que les constantes de vitesse d'adsorption. Il semble que ce classement est lié à la valence de l'élément.

CHAPITRE V

ADSORPTION DES
METAUX LOURDS SUR
CAG EN
MODE DYNAMIQUE

V.1 INTRODUCTION

Après avoir étudié le phénomène d'adsorption du Hg^{2+} , Cr^{6+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} et du Zn^{2+} dans un réacteur discontinu (mode statique), il serait intéressant d'étudier le même phénomène dans un réacteur continu (mode dynamique). Le principe de fonctionnement consiste à percoler verticalement les solutions contaminées dans une colonne remplie de CAG et de suivre l'évolution de la concentration des solutés à la sortie de la colonne d'adsorption en fonction du temps.

La variation de la hauteur du lit adsorbant et de la vitesse ou du débit du liquide a été étudiée afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur la rétention des cations métalliques par le « CAG ».

Une modélisation des courbes de percée est réalisée grâce aux modèles de Clark, Wolborska, Bohart et Adams et Dole et Klotz.

V.2. MATERIELS ET METHODE

V.2.1. ADSORBATS ET ADSORBANT

Les adsorbats étudiés sont les mêmes métaux étudiés en mode statique : Hg^{2+} , Cr^{6+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} .

Les expériences ont été réalisées avec des solutions à base de sels contenant l'élément à doser (pour la préparation de ces solutions, voir l'annexe) à des concentrations de 200 mg/l en métal. L'adsorbant utilisé est le charbon actif en grain « Norit Azo » (voir chapitre III).

V.2.2. MONTAGE EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé est formé de trois colonnes en verre identiques (diamètre 1,2 cm et hauteur 50 cm). Dans chaque colonne, on introduit une masse de CAG correspondant à la hauteur du lit désiré. Les colonnes sont alimentées par le haut avec le débit désiré.

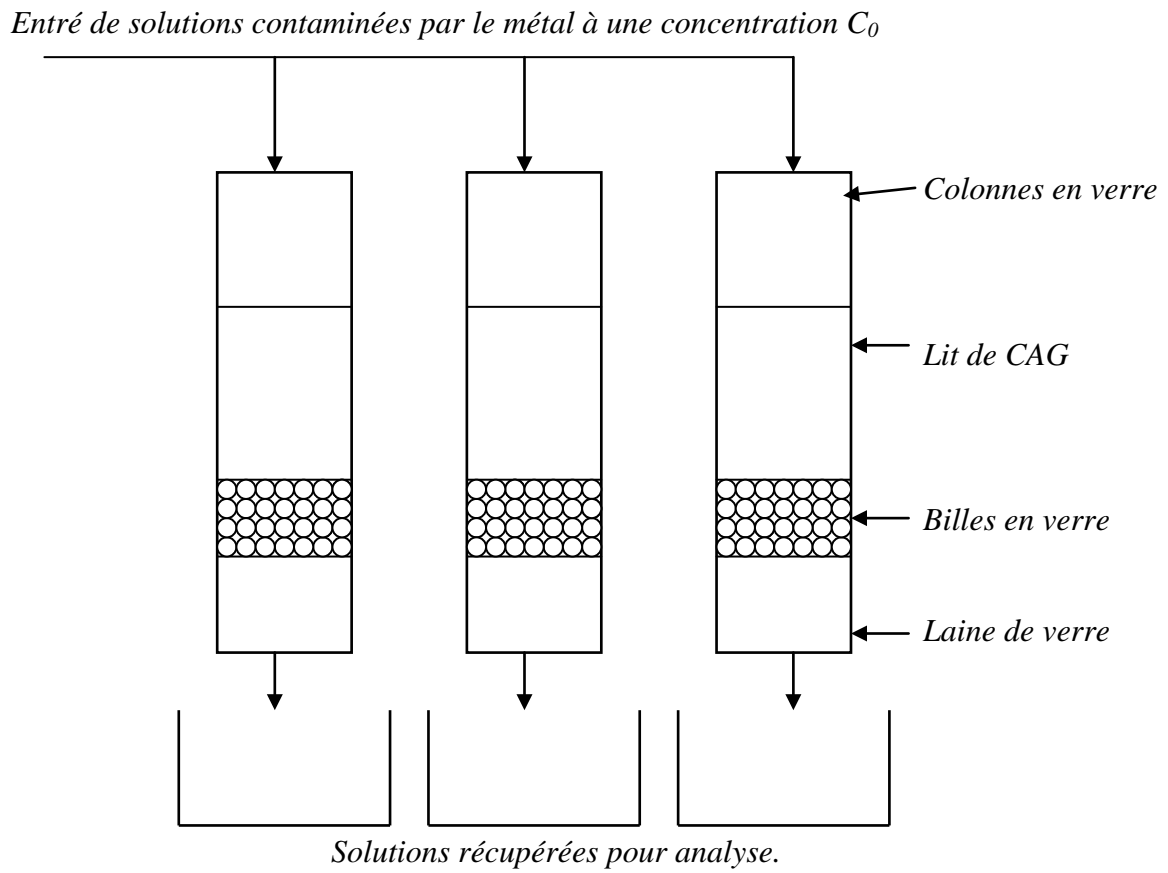


Figure V. 1 : Dispositif expérimental de l'adsorption sur CAG en dynamique.

V.2.3. MODE OPERATOIRE

Le procédé proposé par Rosene et Manes [12] utilisant des mini-colonnes constitue une méthode analytique relativement rapide, simple et reproductible. Ainsi, nous avons installé trois mini-colonnes ($\varnothing = 1,2$ cm et hauteur 50 cm) identiques en verre disposées en parallèle dans la position verticale (Figure V. 1). Les colonnes sont alimentées en continu avec la solution à 200 mg/l en métal à extraire.

Les courbes de percée sont réalisées pour trois hauteurs de lit de CAG et trois débits différents (5,29 ml/min; 7,50 ml/min et 9,92 ml/min). La concentration initiale en polluant est constante à l'entrée.

A la sortie de chaque colonne, on effectue des prélèvements de 1 ml en fonction du temps puis on détermine les concentrations en soluté. On arrête l'expérience quand les concentrations des échantillons à la sortie deviennent égales à la concentration initiale à l'entrée (200 mg/l).

V.3. RESULTATS DE L'ADSORPTION DES METAUX SUR CAG

V.3.1. COURBES DE PERCEE

Les courbes de percée obtenues pour chaque métal, à différentes hauteurs de lits de CAG et pour chaque débit sont présentées sur les figures V.2 à V.6, elles indiquent l'évolution de la concentration du soluté à la sortie de la colonne en fonction du temps, en annexe sont portés les résultats utilisés pour tracer ces courbes (tableaux 13 à 27).

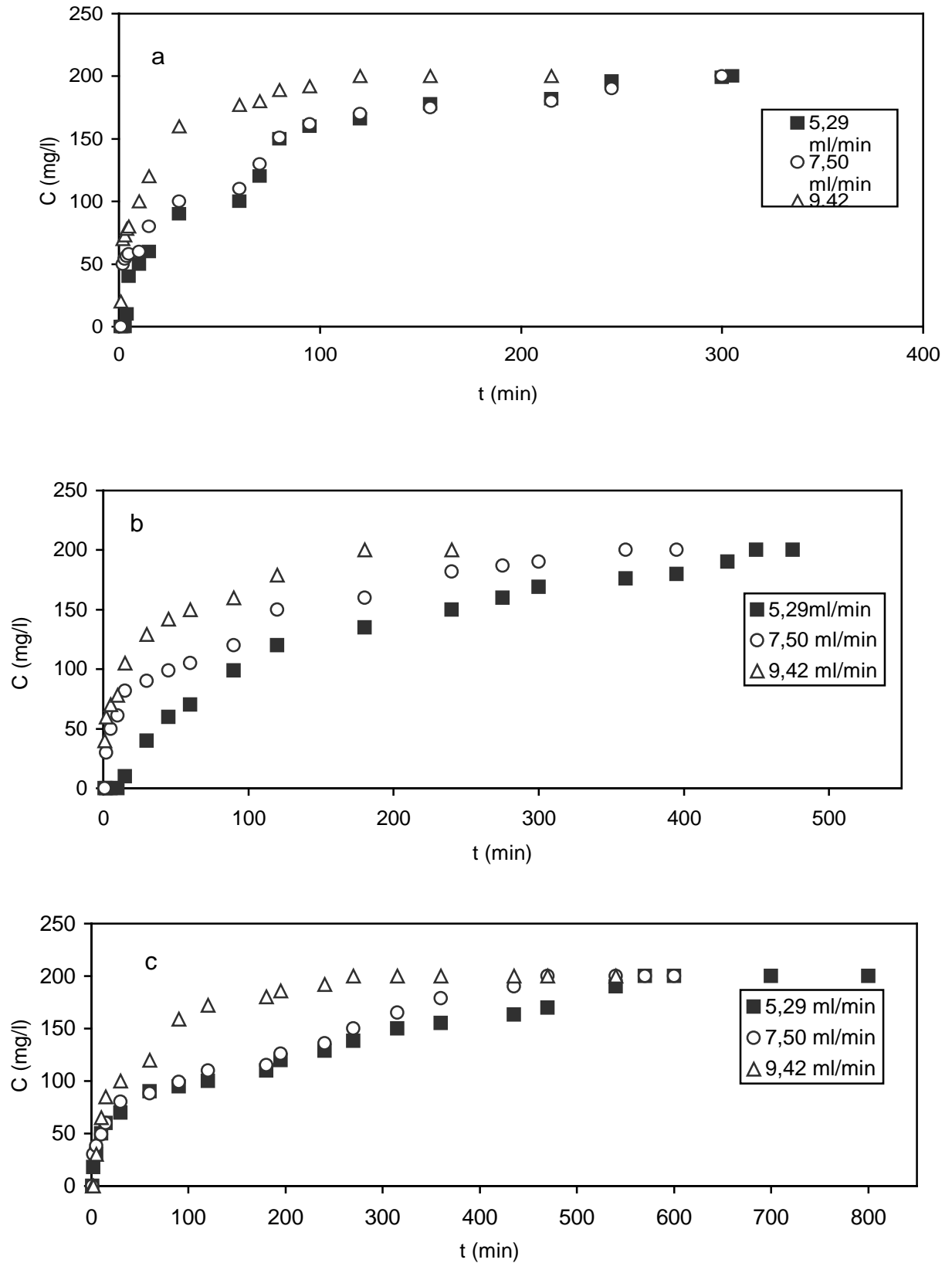


Figure V.2 : Courbes de percée pour le Cr^{6+} : a) $H= 8,00\text{ cm}$,
 b) $H= 12,0\text{ cm}$, c) $H= 16,0\text{ cm}$

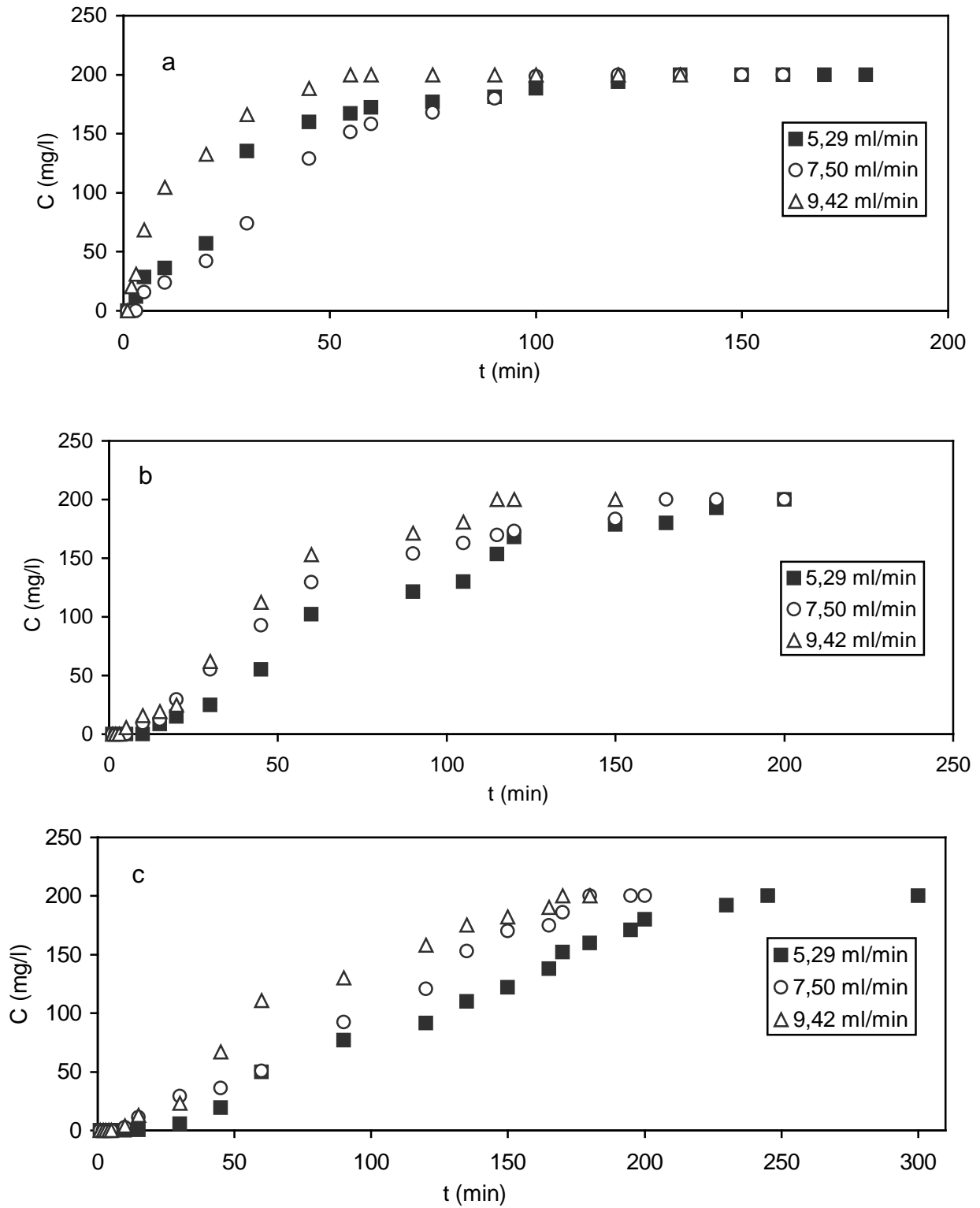


Figure V. 3 : Courbes de percée pour le Hg^{2+} : a) $H = 8,00$ cm,
 b) $H = 12,0$ cm, c) $H = 16,0$ cm.

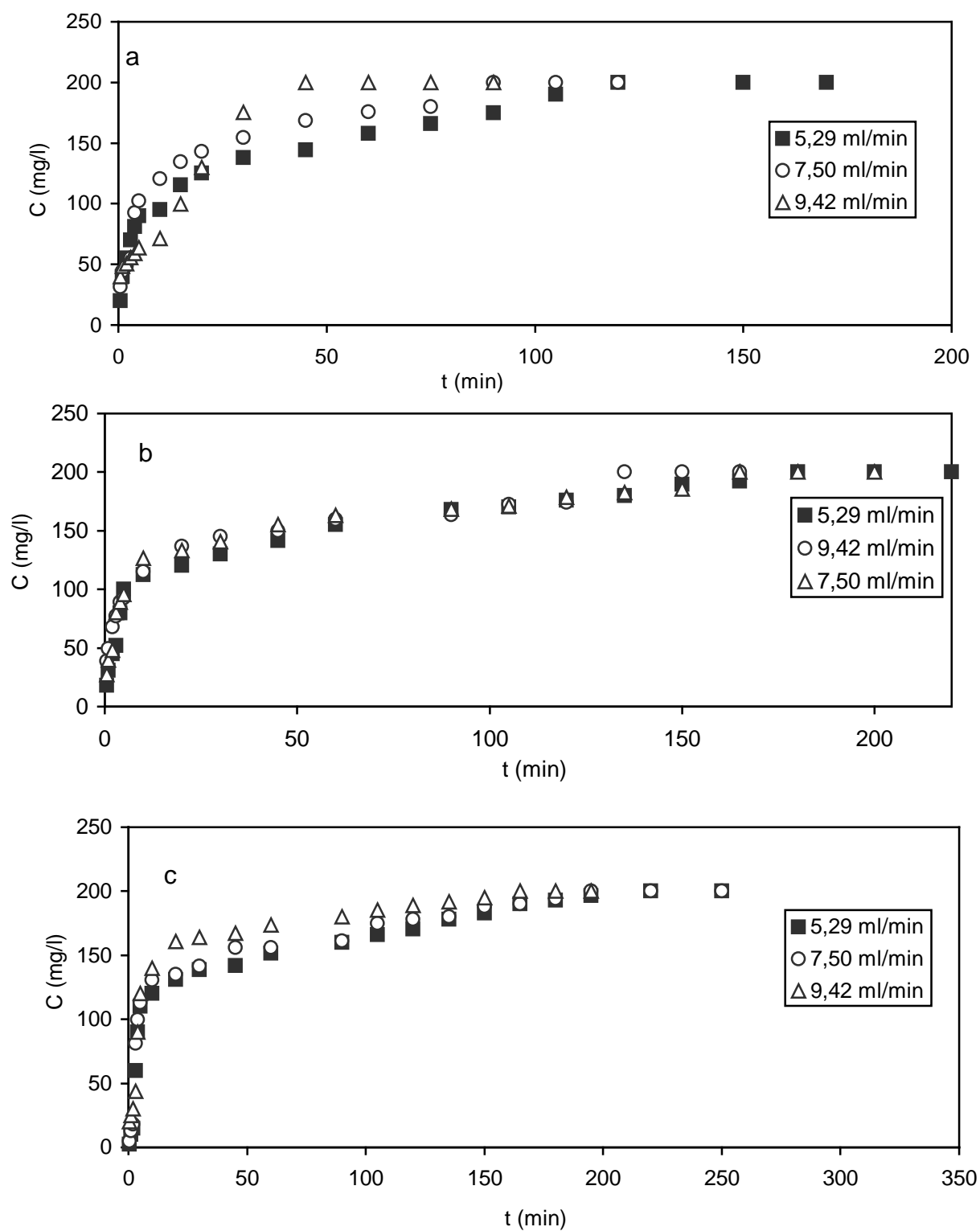


Figure V. 4 : Courbes de percée pour le Zn²⁺ : a) H= 8,00 cm,
 b) H= 12,0 cm, c) H = 16,0 cm

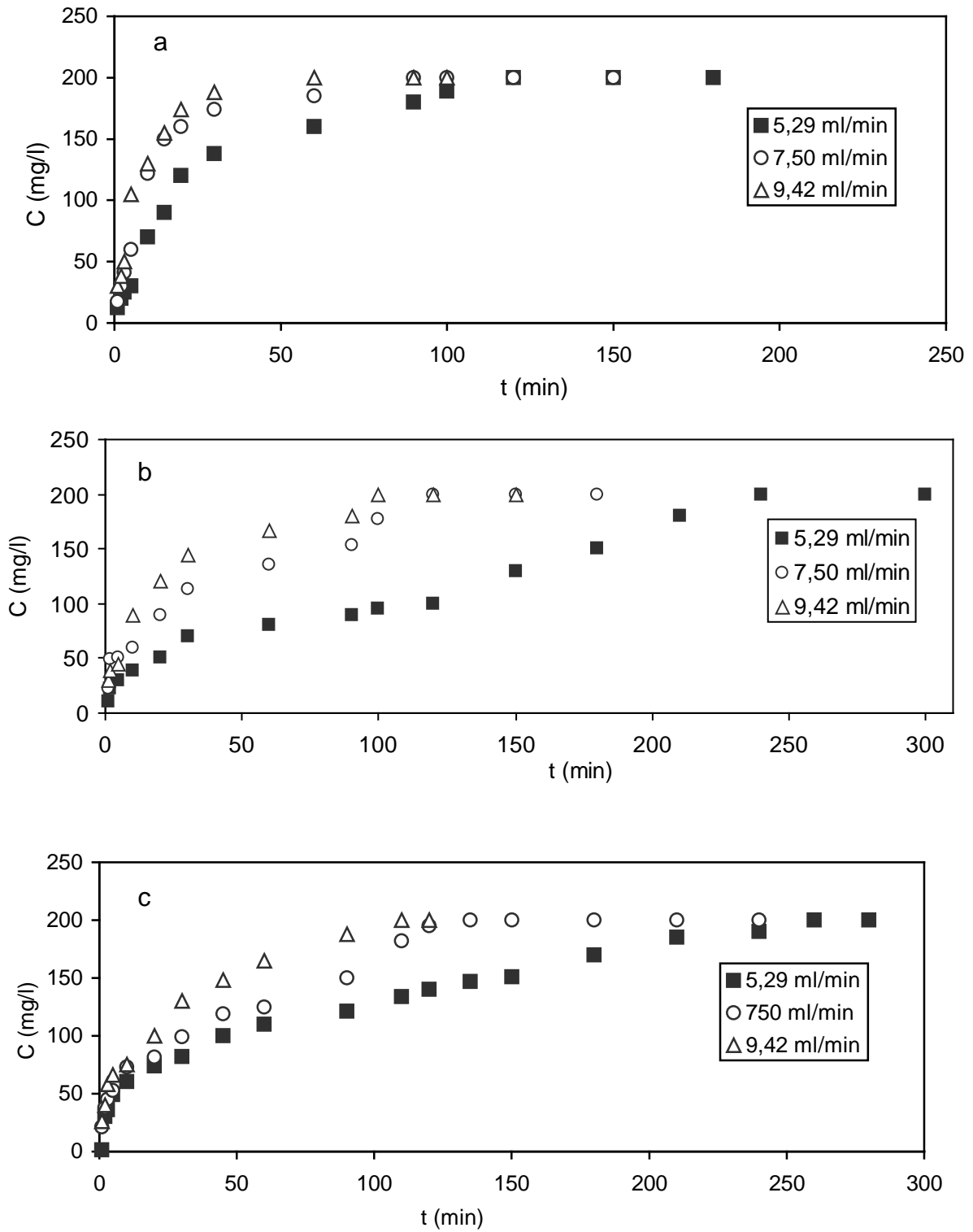


Figure V.5 : Courbes de percée pour le Cu^{2+} : a) $H = 8,00$ cm, b) $H = 12,0$ cm, c) $H = 16,0$ cm.

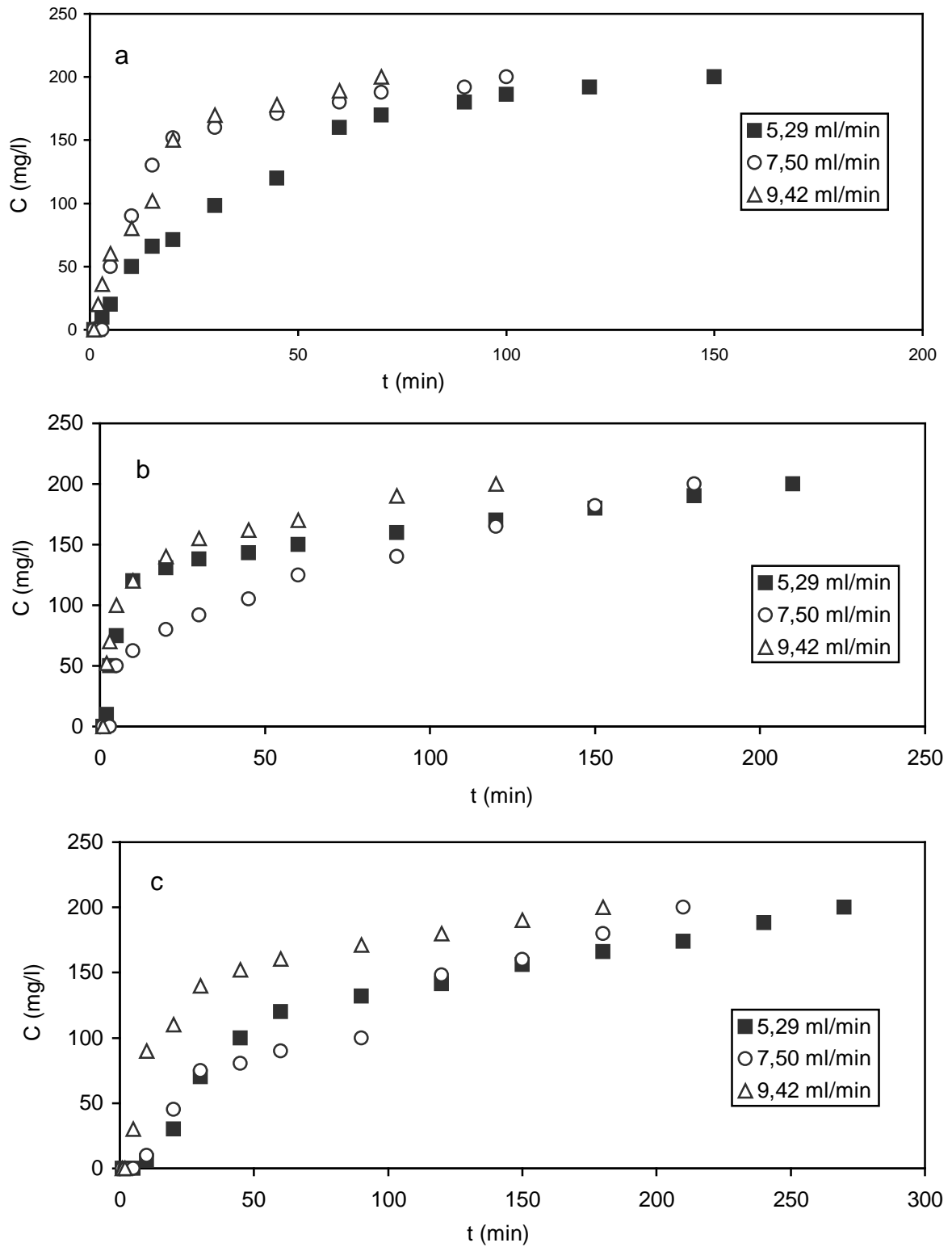


Figure V. 6 : Courbes de percée pour le Fe^{3+} : a) $H = 8,00$ cm, b) $H = 12,0$ cm, c) $H = 16,0$ cm.

Tableau V.1 : Variation du temps de saturation (min) des métaux en fonction du débit d'alimentation et de la hauteur du lit de CAG.

Métal	H (cm)	Débit de filtration (ml / min.)		
		5,29	7,50	9,42
Hg²⁺	8	130	100	55
	12	200	165	115
	16	245	180	170
Cu²⁺	8	120	90	60
	12	180	120	100
	16	260	135	110
Zn²⁺	8	120	90	45
	12	180	165	135
	16	220	195	165
Fe³⁺	8	150	100	70
	12	210	180	120
	16	270	210	180
Cr⁶⁺	8	305	300	120
	12	515	360	180
	16	570	470	270

RESULTATS ET COMMENTAIRE

L'allure des courbes de percée se présente comme suit : La première partie caractérise la rétention où l'efficacité est maximale, donc la concentration à la sortie de la colonne en soluté est nulle; une deuxième partie qui caractérise l'instant où le soluté commence à apparaître dans les effluents, c'est la fuite du soluté dans la phase aqueuse; dans cet intervalle la concentration du soluté est mesurable mais elle est inférieure à C_0 . La troisième partie de la courbe est caractéristique de la saturation du lit adsorbant, dans ce cas $C = C_0$.

Toute fois, on remarque que les conditions opératoires ont une influence sur la capacité d'adsorption des métaux. En effet, le temps de saturation du CAG augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit de charbon actif et la diminution du débit comme indiqué dans le tableau V. 1. Le temps de rétention augmente lui aussi avec l'augmentation de la hauteur du lit de charbon mais diminue avec l'augmentation du débit.

Les courbes de percée obtenues au cours de cette étude avec les métaux considérés, illustrées sur les figures (V.2 à V.6) montrent que l'efficacité du procédé expérimental utilisé est limitée. En effet, mis à part le Hg^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{6+} , les autres métaux semblent traverser rapidement le lit de l'adsorbant et le temps de saturation où $C = C_0$, est relativement court.

V.4. APPLICATION DES MODELES D'ADSORPTION EN MODE DYNAMIQUE

V.4.1. Modèle de Bohart et Adams (1920)

Ce modèle est représenté par l'équation :

$$\ln \frac{C}{C_0} = KC_0 t - KN_0 \frac{Z}{U} \quad (\text{V.1})$$

On trace : $\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$, la droite obtenue est de la forme $y = ax + b$; de cette droite on tire les paramètres K et la capacité maximale d'adsorption N_0 (en annexe sont portées les valeurs de $\ln(C/C_0)$ et t , tableaux 28 à 42).

Le tableau V.2 regroupe les paramètres obtenus à partir du modèle de Bohart et Adams pour les cinq métaux étudiés :

K : Constante de vitesse d'adsorption

N_0 : Capacité maximale d'adsorption

On prend comme exemple de calcul des paramètres de ce modèle le Zn^{2+} pour une vitesse $U = 2,81 \text{ m/h}$, une hauteur $Z = 0,08 \text{ m}$ et une concentration initiale $C_0 = 200 \text{ mg/l}$, le calcul des paramètres pour les autres métaux se fait de la même façon.

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 0,266 \\ b = - 0,5329 \\ R = 0,995 \text{ (coefficient de corrélation.)} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = ax + b \\ \ln \frac{C}{C_0} = KC_0 t - KN_0 \frac{Z}{U} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} KC_0 = a = 0,266 \Leftrightarrow K = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ l/mg.h.} \\ -(KN_0 Z)/U = b = - 0,5329 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} N_0 = 14073,7688 \text{ mg/l} \\ N_0 = 37,53 \text{ mg/g} \end{array} \right.$$

Tableau V. 2 : Paramètres obtenus à partir du modèle de Bohart et Adams.

Métal	U(m/h)	Hauteur du lit de CAG = 0,08 m		Hauteur du lit de CAG = 0,12 m		Hauteur du lit de CAG = 0,16 m	
		K(l/mg.h)	N ₀ (mg/g)	K(l/mg.h)	N ₀ (mg/g)	K(l/mg.h)	N ₀ (mg/g)
Hg ²⁺	2,81	9,8245.10 ⁻³	19,39	7,331.10 ⁻³	25,03	2,348.10 ⁻³	33,00
	3,98	0,1112.10 ⁻³	25,26	0,199.10 ⁻³	16,49	3,989.10 ⁻³	37,75
	5,00	4,291.10 ⁻³	28,92	7,932.10 ⁻³	38,03	1,617.10 ⁻³	46,50
Cu ²⁺	2,81	3,076.10 ⁻³	32,08	1,581.10 ⁻³	49,39	94,85.10 ⁻³	37,49
	3,98	0,504.10 ⁻³	5,62	3,645.10 ⁻³	33,74	2,654.10 ⁻³	26,69
	5,00	0,160.10 ⁻³	17,26	4,983.10 ⁻³	36,38	4,800.10 ⁻³	19,51
Zn ²⁺	2,81	1,33.10 ⁻³	37,53	51,4.10 ⁻³	38,05	65,5.10 ⁻³	30,22
	3,98	1,76.10 ⁻³	39,26	72,5.10 ⁻³	55,45	69,15.10 ⁻³	41,33
	5,00	13,6.10 ⁻³	17,44	1,97.10 ⁻³	46,10	44,6.10 ⁻³	45,03
Fe ³⁺	2,81	5,22.10 ⁻³	24,18	61,6.10 ⁻³	42,5	71,7.10 ⁻³	41,34
	3,98	97,15.10 ⁻³	43,64	1,73.10 ⁻³	46,82	1,72.10 ⁻³	44,56
	5,00	7,68.10 ⁻³	27,30	88,4.10 ⁻³	42,63	61,6.10 ⁻³	47,69
Cr ⁶⁺	2,81	3,68.10 ⁻³	34,63	49,9.10 ⁻³	86,88	45,75.10 ⁻³	86,48
	3,98	3,69.10 ⁻³	47,48	90,1.10 ⁻³	81,41	59,1.10 ⁻³	97,38
	5,00	3,92.10 ⁻³	43,30	1,0095.10 ⁻³	56,44	1,09.10 ⁻³	58,59

V.4.2. MODELE DE DOLE ET KLOTZ (BDST)

La courbe $t = f(Z)$ est de la forme $y = ax + b$, d'où on peut tirer les paramètres Z_0 et N_0 des métaux avec :

N_0 : Capacité d'adsorption

Z_0 : Front d'adsorption.

t : temps de fuite (s).

En annexe sont portées les valeurs de $Z(m)$ et $t(s)$, tableaux 49 à 51.

Le tableau V.3 regroupe les paramètres obtenus à partir du modèle de Dole et Klotz; on remarque que ce modèle ne s'applique que pour trois métaux : Hg^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{6+} , car pour les autres métaux le temps de fuite est nulle (fuites prématurées).

On prend comme exemple de calcul des paramètres de ce modèle le Fe^{3+} pour une vitesse $U = 2,81(m/h) = 7,805 \cdot 10^{-4} (m/s)$, une hauteur $Z = 0,08 m$ et une concentration initiale $C_0 = 200 mg/l$, le calcul des paramètres pour les autres métaux se fait de la même façon.

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 6750 \\ b = -550 \\ R = 0,91 \text{ (coefficient de corrélation)} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = ax + b \\ t_b = \frac{N_0}{C_0 U} \cdot (z - z_0) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} N_0 / UC_0 = a = 6750 \Rightarrow N_0 = 1,05 \cdot 10^3 \text{ mg/l.} \\ -(N_0 Z_0 / UC_0) = b = -550 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Z_0 = 81,48 \text{ mm} \\ N_0 = 2,81 \text{ mg/g} \end{array} \right.$$

Tableau V. 3 : Paramètres obtenus à partir du modèle (BDST).

Métal	U (m/h)	Z _o (mm)	N _o (mg/l)	N _o (mg/g)
Hg ²⁺	2,81	60	1,41.10 ⁺³	3,75
	3,98	40	1,66.10 ⁺³	4,42
	5,00	63,33	1,67.10 ⁺³	4,44
Fe ³⁺	2,81	81,48	1,05.10 ⁺³	2,81
	3,98	80	1,66.10 ⁺³	4,42
	5,00	93,33	1,25.10 ⁺³	3,33
Cr ⁶⁺	2,81	56,45	2,58.10 ⁺³	6,87
	5,00	60	8,33.10 ⁺²	2,22

V.4.3. MODELE DE CLARK

Ce modèle est représenté par la relation :

$$\ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1\right] = \ln A - rt \quad (V.2)$$

Le tracé de $\ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1\right]$ en fonction de t est une droite avec une équation de la forme : $y = ax + b$ d'où on peut tirer les paramètres r et A à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

En annexe sont portées les valeurs de $\ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1\right]$ et t (h), tableaux 43 à 48.

Les valeurs de n (constante de Freundlich à 18 °C) utilisées dans ce modèle, sont 2,12 pour le Cr⁶⁺ et 2,17 pour le Cu²⁺; les vitesses de filtrations sont 2,81; 3,98 et 5 m/h pour des hauteurs de lit de charbon actif de 0,08; 0,12 et 0,16 m.

le tableau V.4 regroupe les paramètres obtenus à partir de ce modèle

On prend comme exemple de calcul des paramètres de ce modèle le Cr⁶⁺ pour une vitesse $U = 2,81$ (m/h), une hauteur $Z = 0,08$ m et une concentration initiale $C_0 = 200$ mg/l, le calcul des paramètres pour les autres métaux se fait de la même façon.

$$\left\{ \begin{array}{l} a = -1,3327 \\ b = 1,4040 \\ R = 0,99 ; \text{coefficient de corrélation.} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = ax + b \\ \text{Ln} \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{r-1} - 1 \right] = \text{Ln} A - rt \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} -r = a = -1,3327 \Rightarrow r = 1,3327 \\ \text{Ln} A = b = 1,4040 \Rightarrow A = 4,07 \end{array} \right.$$

Tableau V.4 : Paramètres obtenus à partir du modèle de Clark.

Métal	vitesses (m/h)	Hauteur du lit de CAG = 0,08 m		Hauteur du lit de CAG = 0,12 m		Hauteur du lit de CAG = 0,16 m	
		r	A	r	A	r	A
Cu ²⁺	2,81	3,14	11,99	1,02	8,73	0,98	3,40
	3,98	13,4	10,98	2,03	4,49	1,80	3,18
	5,00	12,12	8,65	2,65	6,92	2,56	3,26
Cr ⁶⁺	2,81	1,33	4,07	0,34	1,66	0,30	2,05
	3,98	0,77	24,95	0,71	0,05	0,50	2,66
	5,00	2,53	2,17	1,50	2,64	1,16	2,35

V.4.4. MODELE DE WOLBORSKA

Ce modèle est représenté par l'équation (V.3)

$$\text{Ln} \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U} \quad (\text{V.3})$$

B_a : Coefficient cinétique de transfert de masse.

En utilisant les mêmes tableaux du modèle de Bohart et Adams on trouve une droite après avoir tracé l'équation qui relie $\text{Ln} C/C_0 = f(t)$; les paramètres obtenus à partir de ce modèle sont mis dans le tableau V.5.

Le calcul des vitesses (m/h) se fait suivant l'équation :

$$V = \frac{U \cdot C_0}{N_0 + C_0} \quad (\text{V.4})$$

U : Vitesse de filtration (m/h)

C_0 : Concentration initiale du soluté (mg/l)

N_0 : Capacité maximale d'adsorption (mg/g_{CAG})

V : vitesse de déplacement du front d'adsorption en (m/h).

Les vitesses en (m/h) de filtration des solutions contaminées à travers la colonne sont : 2,81 m/h pour un débit de 5,29 ml/ min ; 3,98 m/h pour un débit de 7,5 ml/min et 5 m/h pour un débit de 9,42 ml/min.

.

On prend comme exemple de calcul des paramètres de ce modèle le Zn^{2+} pour une vitesse $U = 2,81 \text{ m/h}$, une hauteur $Z = 0,08 \text{ m}$ et une concentration initiale $C_0 = 200 \text{ mg/l}$, le calcul des paramètres pour les autres métaux se fait de la même façon.

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 0,266 \\ b = -0,5329 \\ R = 0,995 \text{ (coefficient de corrélation.)} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = ax + b \\ \text{Ln} \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \beta_a C_0 / N_0 = a = 0,266 \Rightarrow N_0 = 37,53 \text{ mg/g} \\ - \beta_a Z / U = b = -0,5329 \Rightarrow \beta_a = 18,72 \text{ h}^{-1} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \beta_a = 18,72 \text{ h}^{-1} \\ N_0 = 37,53 \text{ mg/g} \end{array} \right.$$

RESULTATS ET COMMENTAIRE

La remarque tirée du modèle de Bohart et Adams est que les capacités d'adsorption N_0 obtenues pour une vitesse de 3,98 m/h et une hauteur de lit adsorbant de 0,08 m pour Hg^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} sont presque égales aux capacités maximales $(x/m)_0$ obtenues en batch à 18 °C.

Les résultats de la modélisation des données expérimentales par le modèle (BDST) indiquent que les fronts d'adsorption varient de 40 à 63,33 mm pour le Hg^{2+} ; de 80 à 93,33 pour le Fe^{3+} et de 56,45 à 60 mm pour le Cr^{6+} . Cette variation n'est pas très importante ce qui nous laisse penser que l'augmentation du débit n'a pas d'influence sur le changement de la hauteur du front d'adsorption.

Les capacités d'adsorptions N_0 pour les vitesses d'écoulement utilisées, ne varient pas beaucoup : de 3,75 à 4,44 mg/g pour le Hg^{2+} ; de 2,81 à 4,42 mg/g pour le Fe^{3+} et de 2,22 à 6,87 mm pour le Cr^{6+} .

L'étude des valeurs des paramètres du modèle de Clark montre que r et A sont inversement proportionnels à la hauteur du lit de CAG : lorsque H augmente, les valeurs de r et A diminuent et inversement.

Ce modèle s'applique seulement pour deux métaux : Cu^{2+} et Cr^{6+} car la constante de Freundlich pour les autres métaux est < 1 .

Le modèle de Wolborska a permis de déterminer la vitesse de déplacement du front d'adsorption, et le coefficient de transfert de masse B_a leurs valeurs ne varient pas beaucoup avec l'augmentation du débit et la hauteur pour un même métal.

La capacité d'adsorption maximale est proportionnelle à la hauteur du lit adsorbant. Ce modèle s'applique pour les cinq métaux étudiés.

Tableau V.5 : Paramètres obtenus à partir du modèle de Wolborska.

Métal	U (m/h)	Hauteur du lit de CAG = 0,08 m			Hauteur du lit de CAG = 0,12 m			Hauteur du lit de CAG = 0,16 m		
		V(m/h)	N₀ (mg/g)	B_a(h⁻¹)	V(m/h)	N₀ (mg/g)	B_a(h⁻¹)	V(m/h)	N₀ (mg/g)	B_a(h⁻¹)
Hg²⁺	2,81	7,52.10 ⁻²	19,39	71,45	5,86.10 ⁻²	25,03	68,80	4,47.10 ⁻²	33,00	29,07
	3,98	8,23.10 ⁻²	25,26	105,31	0,125	16,49	124,74	5,54.10 ⁻²	37,75	56,46
	5,00	9,05.10 ⁻²	28,92	46,53	6,91.10 ⁻²	38,03	113,13	5,67.10 ⁻²	46,50	28,20
Cu²⁺	2,81	4,60.10 ⁻²	32,08	37,01	3,00.10 ⁻²	49,39	29,28	3,94.10 ⁻²	37,49	13,33
	3,98	3,978	5,62	106,25	6,19.10 ⁻²	33,74	46,11	7,79.10 ⁻²	26,69	26,56
	5,00	0,15.10 ⁻²	17,26	103,68	7,22.10 ⁻²	36,38	67,98	0,133.10 ⁻²	19,51	35,12
Zn²⁺	2,81	3,94.10 ⁻²	37,53	18,72	3,88.10 ⁻²	38,05	7,33	4,87.10 ⁻²	30,22	7,42
	3,98	5,33.10 ⁻²	39,26	25,91	3,79.10 ⁻²	55,45	15,07	5,07.10 ⁻²	41,33	10,72
	5,00	0,15.10 ⁻²	17,44	88,94	5,72.10 ⁻²	46,10	34,03	5,85.10 ⁻²	45,03	7,53
Fe³⁺	2,81	6,065.10 ⁻²	24,18	44,97	3,48.10 ⁻²	42,5	9,82	3,58.10 ⁻²	41,34	11,11
	3,98	4,80.10 ⁻²	43,64	15,90	4,48.10 ⁻²	46,82	30,28	4,71.10 ⁻²	44,56	28,88
	5,00	9,58.10 ⁻²	27,30	78,58	6,20.10 ⁻²	42,63	14,13	5,53.10 ⁻²	47,69	11,00
Cr⁶⁺	2,81	4,26.10 ⁻²	34,63	47,80	1,71.10 ⁻²	86,88	16,26	1,72.10 ⁻²	86,48	28,02
	3,98	5,55.10 ⁻²	47,48	65,71	2,59.10 ⁻²	81,41	2,750	2,16.10 ⁻²	97,38	28,77
	5,00	6,08.10 ⁻²	43,30	63,62	4,68.10 ⁻²	56,44	21,13	4,51.10 ⁻²	58,59	32,05

V.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de cinq métaux : Hg^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} et Cu^{2+} sur du CAG en réacteur continu.

Les courbes de percée obtenues expérimentalement semblent s'éloigner des courbes classiques des lits fixes où il apparaît un déplacement clair du front d'adsorption le long du lit de charbon actif.

L'influence de différents paramètres opératoires (hauteur du lit de CAG et débit de filtration) sur les courbes de fuite est mise en évidence; généralement l'augmentation de la hauteur du lit et la diminution du débit influencent positivement l'adsorption.

L'exploitation des quatre modèles d'adsorption en régime dynamique a permis de conclure que le modèle de Bohart et Adams s'applique pour les cinq métaux étudiés, le modèle de Dole et Klotz a permis de calculer les valeurs du front d'adsorption pour trois métaux seulement: Hg^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{6+} , puisque pour les deux autres métaux la fuite commence à $t = 0$ (fuites prématurées). La variation des valeurs du front d'adsorption en fonction du débit n'est pas très importante ce qui nous laisse penser que l'augmentation du débit n'a pas d'influence sur le changement de la hauteur du front d'adsorption. Le modèle de Wolborska a complété le modèle « BDST » par le calcul de la vitesse de déplacement du front d'adsorption et le coefficient de transfert de masse B_a leurs valeurs ne varient pas beaucoup avec l'augmentation du débit et la hauteur pour un même métal. Ce modèle s'applique pour tous les métaux étudiés.

Enfin le modèle de Clark s'applique seulement pour le Cu^{2+} et Cr^{6+} , car la constante de Freundlich pour les autres métaux est < 1 . L'étude des valeurs des paramètres du modèle de Clark montre que r et A sont inversement proportionnels à la hauteur du lit de CAG.

CONCLUSION GENERALE

L'étude réalisée dans ce travail concernant l'adsorbabilité de certains métaux à savoir le Hg^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} sur charbon actif en grain (CAG) a généré des données expérimentales tant en réacteur continu que dans un réacteur discontinu.

Dans un premier temps, nous avons déterminé quelques caractéristiques physico-chimique du CAG de type « NORIT » utilisé tout au long de cette étude, il en ressort que la surface BET est de $700 \text{ m}^2/\text{g}$, le taux d'humidité est d'environ 2%, la teneur en chlorure est de 1% et des teneurs très faibles en métaux.

Les essais d'adsorption des métaux cités ci-dessus sur le CAG réalisés en mode statique nous ont permis de constater que l'adsorption de ces métaux sur ce charbon actif en grain est représentée par une isotherme de type I. D'après les isothermes obtenues à 18°C avec ces métaux, la capacité totale d'adsorption déterminée à partir des paliers d'isothermes correspondant à l'équilibre final a permis le classement suivant : $\text{Fe}^{3+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cr}^{6+}$; en effet les valeurs correspondantes en mg/g sont comme suit : 50,00 ; 23,38 ; 10,57 ; 10,10 et 11,00.

L'étude de l'influence des paramètres température, pH, force ionique et vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions métalliques sur le charbon actif en grain nous a permis de faire les constatations suivantes :

► L'augmentation de la température fait augmenter la quantité adsorbée du Hg^{2+} , Cr^{6+} et du Zn^{2+} alors que la quantité adsorbée du Fe^{3+} et du Cu^{2+} diminue.

► L'augmentation du pH provoque une augmentation de la quantité du métal disparue ($C_0 - C$) pour le Hg^{2+} , Fe^{3+} et Cu^{2+} alors qu'elle a l'effet inverse pour les deux autres métaux. Cependant, à partir de $\text{pH} = 2,0$ pour le Fe^{3+} , $\text{pH} = 2,4$ pour le Hg^{2+} et $\text{pH} = 5,2$ pour le Cu^{2+} [37], à côté du phénomène d'adsorption il apparaît le phénomène de précipitation des ions métalliques sous forme d'hydroxydes : $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ceci est constaté par l'apparition d'un précipité au fond du bêcher.

► L'augmentation de la force ionique de la solution est réalisée par l'ajout d'un sel « NaCl » qui provoque une baisse de la capacité d'adsorption à partir d'une concentration de $0,1 \text{ g/l}$ pour le Hg^{2+} , $0,8 \text{ g/l}$ pour le Fe^{3+} et $1,0 \text{ g/l}$ pour le Cu^{2+} et le Cr^{6+} . Cette baisse est probablement due à la naissance d'une compétition entre les ions métalliques et les ions Na^+ présents dans la solution. En revanche le Zn^{2+} est le seul

métal qui n'est pas influencé par l'augmentation de la force ionique dans le domaine de concentration étudiée.

► L'augmentation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet notable sur l'amélioration de l'adsorption pour le Zn^{2+} et Cu^{2+} , mais une légère amélioration des capacités d'adsorption est enregistré à partir de 400 tr/min pour le Hg^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{6+} . Ceci est peut être dû à une meilleure diffusion des métaux vers la surface.

L'étude de la cinétique d'adsorption des cinq métaux sur ce type de charbon est représentée par des équations permettant de calculer les vitesse d'adsorption et les coefficients cinétiques. Les vitesses initiales d'adsorption sont pour le Fe^{3+} ; Zn^{2+} ; Hg^{2+} ; Cu^{2+} et Cr^{6+} égales respectivement à : 2,32 ; 1,16 ; 0,78 ; 0,36 ; 0,18 (mg/l. min).

Les coefficients cinétiques d'adsorption initiale en (l/mg. min) varient dans le même sens que les vitesses initiales d'adsorption, ils sont respectivement : $29,00 \cdot 10^{-4}$; $14,50 \cdot 10^{-4}$; $9,75 \cdot 10^{-4}$; $4,50 \cdot 10^{-4}$ et $2,25 \cdot 10^{-4}$. Donc l'adsorption des métaux étudiés décroît du Fe^{3+} jusqu'au Cr^{6+} .

Les constantes de vitesse d'adsorption en (min^{-1}) et les constantes de vitesse de diffusion en ($min^{-0,5}$) pour les mêmes métaux classés dans l'ordre suivant : Hg^{2+} ; Cu^{2+} ; Fe^{3+} ; Zn^{2+} et Cr^{6+} sont respectivement: 2,706; 1,959; 0,996; 0,363 ; 0,169 et 0,004; 0,020; 0,058; 0,095 ; 0,033.

Les coefficients de diffusion intraparticulaire en (cm^2/s) obtenues respectivement pour les mêmes métaux précédents sont classés par ordre de grandeur décroissant comme suit : $51,3 \cdot 10^{-5}$; $44,00 \cdot 10^{-5}$; $20,14 \cdot 10^{-5}$; $4,91 \cdot 10^{-5}$; $3,56 \cdot 10^{-5}$. Ces coefficients donnent le même ordre de classement que les constantes de vitesse d'adsorption.

L'examen des valeurs obtenues pour les constantes de vitesses et les constantes de diffusion permet de constater que la mauvaise adsorption du Cr^{6+} par rapport aux autres métaux s'explique vraisemblablement par l'importance de la valence du Cr^{6+} qui donne un champ électrique important et qui gêne la progression à l'intérieur des pores.

D'autres essais d'adsorption en continu sont réalisés dans un réacteur à lit fixe afin de déterminer l'efficacité d'élimination du CAG vis-à-vis des métaux étudiés et de

connaître l'effet des paramètres opératoires tels que la hauteur du lit adsorbant et le débit ou la vitesse d'écoulement de la solution à travers la colonne. L'adsorption en mode dynamique est caractérisée par les courbes de percée présentant la rétention du métal en fonction du temps jusqu'à saturation complète du lit.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'élimination des cinq métaux étudiés est influencée par les paramètres opératoires. En effet, le temps de saturation augmente avec la diminution du débit et l'augmentation de la hauteur du lit adsorbant, les métaux peuvent être classés suivant leur temps de saturation croissant comme suit : $\text{Cr}^{6+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} \approx \text{Hg}^{2+}$. D'après ce classement, on remarque que les ions qui ont les masses les plus faibles ont les temps de saturation les plus grands même avec des valences élevées ceci est peut être due à l'élution de la solution à travers le lit adsorbant. Pour le Cr^{6+} , il semble que cet effet s'ajoute à sa faible diffusion intraparticulaire.

La modélisation des courbes de fuite par quatre modèles d'adsorption en mode dynamique a permis de donner quelques renseignements sur l'adsorption. Le modèle de Dole et Klotz a permis d'obtenir des valeurs des fronts d'adsorption pour le Hg^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{6+} seulement. Pour les deux autres métaux le modèle ne s'applique pas car il existe des fuites prématurées dès le début de l'opération. Les fronts d'adsorptions varient de 40 à 63,33 mm pour le Hg^{2+} , de 80 à 93,33 mm pour le Fe^{3+} et de 56,45 à 60 mm pour le Cr^{6+} .

Le modèle de Bohart /Adams et le modèle de Worlborska permettent la détermination des capacités maximum d'adsorption et des constantes de vitesses d'adsorption. Les capacités d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit adsorbant, ces capacités ressemblent à celles obtenues en mode statique à 18 °C pour une hauteur de lit de CAG de 0,08 m et une vitesse d'écoulement de 3,98 m/h pour le Hg^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} .

Le modèle de Clark s'applique seulement pour le Cu^{2+} et Cr^{6+} , car les valeurs des constantes de Freundlich sont pour les autres métaux inférieures à 1. Les paramètres "r" et "A" de ce modèle sont inversement proportionnels à la hauteur du lit de charbon actif : lorsque la hauteur diminue, les valeurs de "r" et "A" augmentent.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MONIQUE TRADAT- HENRY, *Chimie des eaux, édition Paris, p. 77 à 79.*
- [2] TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, *traité génie des procédés chimiques* (2000), J2730– 1.
- [3] N. GLINKA, *Chimie générale, traduit du Russe, tome 1, édition MIR, Moscou, (1981).*
- [4] TH. WOLKESTEIN, *Physico - chimie de la surface des semi – conducteurs, édition MIR MOSCOU, (1977).*
- [5] EDLINE F. *L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, édition CEBEDOC EDITEUR 2ème édition, LIEGE, (1992), p. 251 à 271.*
- [6] ROGER PAPIN, *Transfert de matière, Adsorption physique des vapeurs par les solides, TECHNIQUE DE L'INGENIEUR (2000), J1730 – 1.*
- [7] FRIPIAT J., JELLI A., CHAUSSIDON J., *Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et silicates.*
- [8] IMMYL J., UMPPRY H., GEORGE E., KELLEUR H., *Procédés de séparation techniques, sélection, dimensionnement, p. 147 –148.*
- [9] C.E. CHITOUR, *Chimie des surfaces, introduction a la catalyse, 2^{ème} édition, Alger, (1981).*
- [10] LOUI ROBERT, *Opération unitaire « Adsorption », TECHNIQUE DE L'INGENIEUR , (2000), J. 2730 a – 9.*
- [11] ABDELKRIM AZZOUZ, *Cinétique chimique, 1^{ère} édition Alger, (1991) .*

- [12] M. SAHAL, RERRANDON- DUSSART O., *Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles, revue des sciences de l'eau, vol. 6, p 63 – 80.*
- [13] PASCAL MAYS, *Charbon actif et dépollution, Environnement et technique, Polutec, N°1893, septembre (1999), p. 87 à 89.*
- [14] RECHERCHE Google, *Traitement des charbons actifs, axe écoulement et transfert, <http://www.ceca.fr>, le 22/01/2002.*
- [15] G. MOULARD, *Capacité d'adsorption du charbon actif à basses températures, vaccium technical note 00-07 LHC-VAC/GM , (2000), p 1- 6.*
- [16] .Fiche technique « NORIT », *purification des gaz et liquides avec le charbon actif granulé 'NORIT'.*
- [17] EDLINE F., *Elimination des métaux lourds dans les eaux usées, Tribune de l'eau, études et mémoires, N° 565/5, sept- octobre (1993), p. 7.*
- [18] C. TIFFREAU, *Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctora de l'université Louis pasteur, Strasbourg, juin (1996).*
- [19] PICOT. N. PROUST, *Le mercure et ses composés de la spéciation à la toxicité, l'actualité chimique, (1998), p. 16.*
- [20] RECHERCHE Google, *file:///A:/ , les métaux lourds et leurs effets sur la santé.htm, conférence présenté en mai (1998).*
- [21] C. CHAUSSIN, G. HILLY, *Métallurgie, alliages métalliques, technologie et université, 2^{ème} édition, DUNOD, (1976), p 264.*
- [22] JEAN LUC POTELON, *Le guide des analyses de l'eau potable, édition paris, (1998), p. 67, 143, 149.*

- [23] W. ECKENFELDER, VAN DEVENNE, *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, caractérisation – aspects économiques – techniques d'épuration*, (1982), p. 368 à 372 et 375 à 377.
- [24] Fiche technique « NORIT », *Qualité du charbon actif 'NORIT' pour le traitement de l'eau*.
- [25] S. AKHTAR, R. QADEER, *Active carbon as an adsorbent for lead ions, Science et thechnology*, volume 15 N°10, (1997), p 815 à 825.
- [26] A. HAMDPOUR, A. BRADLEY, *Comparaison of equilibria and cinetics of high surface area activated carbon produced from different precursors and by different chemecal treatments, Ind. Eng. Chem. Res.*, volume 37, (1998), p 1329- 1334.
- [27] C. SELOMLYA, V. MEEYOV, R. AMAL *Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons, journal of chemical technology and biotechnology, journal of chemical technology and biotechnology*, volume 74, (1999), p 111 –122.
- [28] A. CHRISTIAN, E. LIGWE, B. NEREUS, *Adsorption thermodynamics and kinetics of mercury (II), Cadmium (II) and lead (II) on lignite, chem. Ing. Technol.* N° 22, (1999), p.22.
- [29] J. PAUL CHEN, MINSHENGLIN february, *Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption on to a comercial H- type granular activated carbon, experimenal and modeling studies, Wat. Res.*, volume 35 N°10, (2001), p.2385 à 2394.
- [30] Fiche technique du fournisseur « NORIT AZO/09 -00 », *granular activated carbon*.
- [31] TESTING METHOD FOR POWDRED ACTIVATED CARBON, *Japanese Industrial Standard : JIS K. 1470, published by Japanese standards association*, (1967).

- [32] B. YAVORSKI, A. DETLAF, *aide mémoire de physique, 5^{ème} édition, MIR, Moscou, (1986).*
- [33] Méthodes d'analyses, *JISK 01 026 5161, C.5.3.7, AV. 2.21.7.A, Texte 002. 28et 29.*
- [34] J. RODIER, *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, chimie, physico- chimie, bactériologie et biologie, sixième édition DUNOD, Paris (1978).*
- [35] Méthodes d'analyses, *Dosage du cuivre par le zincon w 07, JISK B 8224-3-21 -3.*
- [36] SKOOG. WEST. ULLER, *Chimie analytique, traduction et révision scientifique de la 7^{ème} édition Américaine par CLANDINE BUESS – HERMAN, J. SETTE DAUCHOT WEYNEERS et FREDDY, (1997), p. 631.*
- [37] Méthodes d'analyses, *JISK 0102 -47- 1, C.5.3.1, AV.2.21.1 A.*
- [38] V. ALEXEEV, *Analyse quantitative, édition MIR MOSCOU, (1966), P. 94, 472, 489, 490.*
- [39] F. KAOUH, H. AIT AMAR, *Adsorption sur charbon actif et argiles minérales de quelques composés organiques présents dans les eaux. TSM – L'eau, (1998).*
- [40] MAURICE BERNARD, FLORENT BUSHOT, *Chimie générale tome 2, collection aide mémoire DUNOD, Paris (1978), p 214.*
- [41] G. CHARLOT, *Les réactifs organiques et méthodes d'analyses, dosages absorptiométriques des éléments minéraux, édition Masson, Paris.*

ANNEXE

PREPARATION DES SOLUTIONS
ET
DES REACTIFS

PREPARATION DES SOLUTIONS DE METAUX

Solution de stock du chrome hexavalent

La solution contenant les ions Cr^{6+} est préparée à partir d'un sel, le chromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

$M_{\text{sel}} = 294,19 \text{ g}$; Pureté = 99,8 %

Pour préparer une solution à 1000 mg/l en Cr^{6+} , il faut peser exactement 2,8346 g du sel puis dissoudre cette masse dans 1 litre d'eau distillée.

Solution de stock du cuivre bivalent

Le sel utilisé pour préparer cette solution est le sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$M_{\text{sel}} = 249,68 \text{ g}$; Pureté = 99,6 %

Une solution à 1000 mg/l en Cu^{2+} nécessite une masse égale à 3,9449 g de ce sel.

Une fois la masse du sel pesée, on la met dans une fiole d'1 litre et on lui rajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Solution de stock du fer trivalent

On prépare cette solution à partir du Ferro-sulfate Ammoniacal : $\text{Fe SO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

$M_{\text{sel}} = 392,14 \text{ g}$; Pureté = 99,5 %

Pour préparer une solution à 1000 mg/l en Fe^{3+} , il faut peser 7,057 g de ce sel, mettre cette masse dans une fiole jaugé d'1 litre et la compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Solution de stock du mercure bivalent

La solution mère de Hg^{2+} à une concentration de 1000 mg/l est préparée à partir du chlorure de mercure : HgCl_2 .

$M_{\text{sel}} = 271,50 \text{ g}$; Pureté = 99,5 %

Pour préparer une solution à 1000 mg/l en Hg^{2+} , il faut peser 1,3609 g de ce sel, mettre cette masse dans une fiole jaugée d'1 litre et la compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Solution de stock du zinc bivalent

La solution mère de Zn^{2+} à une concentration de 1000 mg/l est préparée à partir du sulfate de zinc : $\text{Zn SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

$M_{\text{sel}} = 287,55 \text{ g}$; Pureté = 99,5 %

Il faut peser 4,4202 g puis les mettre dans une fiole jaugé d'1 litre et les compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

PREPARATION DES SOLUTIONS DE NaCl

Le NaCl est un sel très soluble dans l'eau, $M = 58,44 \text{ g}$ et une pureté de 99,9 %.

Pour préparer une solution de stock de 1000 mg/l en NaCl, on pèse 2,5434 g de ce sel.

A partir de cette solution, on prépare des solutions filles à différentes concentrations, par exemple pour préparer une solution à 100 mg/l, il faut prendre un volume de 5 ml de la solution mère à 1000 mg/l.

Pour préparer une solution de stock à 10000 mg/l en NaCl, on pèse 25,4341g de ce sel, à partir de cette solution on prépare la solution fille à 5000 mg/l, pour cela on doit prendre un volume de 25 ml de la solution de stock à 10000 mg/l.

PREPARATION DES REACTIFS

Réactifs utilisés pour l'analyse du chrome hexavalent

KmnO₄ à 0,3 %

On pèse 3 g de KmnO_4 , on les mélange avec 1000 ml d'eau distillée et on agite jusqu'à dissolution complète du sel. La solution obtenue doit être conservée à l'abri de la lumière pour éviter sa décomposition.

Solution d'azoture (NaN₃)

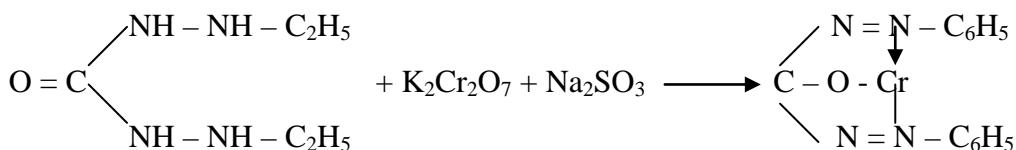
On pèse 5 g d'azoture, on les met dans un bêcher et on rajoute de l'eau distillée jusqu'à 100 ml.

Solution d'acide sulfurique à 2,5 M

Cette solution est préparée en mélangeant 10 ml d'acide sulfurique concentré avec 60 ml d'eau distillée.

Solution de diphénylcarbazine

La diphénylcarbazine : $C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$ peut complexer le Cr^{6+} suivant la réaction :



Pour préparer cette solution, il faut peser 0,5 g de diphénylcarbazine, on les dissout dans 100 ml d'acétone en présence de 0,5 ml d'acide sulfurique à 2,5 M.

Réactifs utilisés pour l'analyse du zinc bivalent**Solution de chlorure d'ammonium à 10 %**

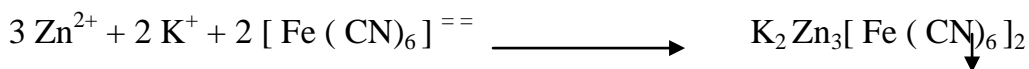
Pour avoir cette solution, il suffit de rajouter au bêcher qui contient 10 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) de l'eau distillée jusqu'à 100 ml.

Solution de sulfite de sodium à 10 %

Pour avoir cette solution, il suffit de rajouter au bêcher qui contient 10 g de sulfite de sodium (Na_2SO_3) de l'eau distillée jusqu'à 100 ml.

Solution de Ferrocyanure de potassium à 0,5 %

Le Ferrocyanure réagit avec les ions Zn^{2+} pour donner un précipité colloïdale de Ferrocyanure de zinc $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ suivant la réaction : [38]



On pèse 0,5 g de Ferrocyanure de potassium : $K_4[Fe(CN)_6]$, on les met dans un bêcher et on les complète à 100 ml avec de l'eau distillée.

Réactifs utilisés pour l'analyse du cuivre bivalent

Solution d'acide tartrique à 10%

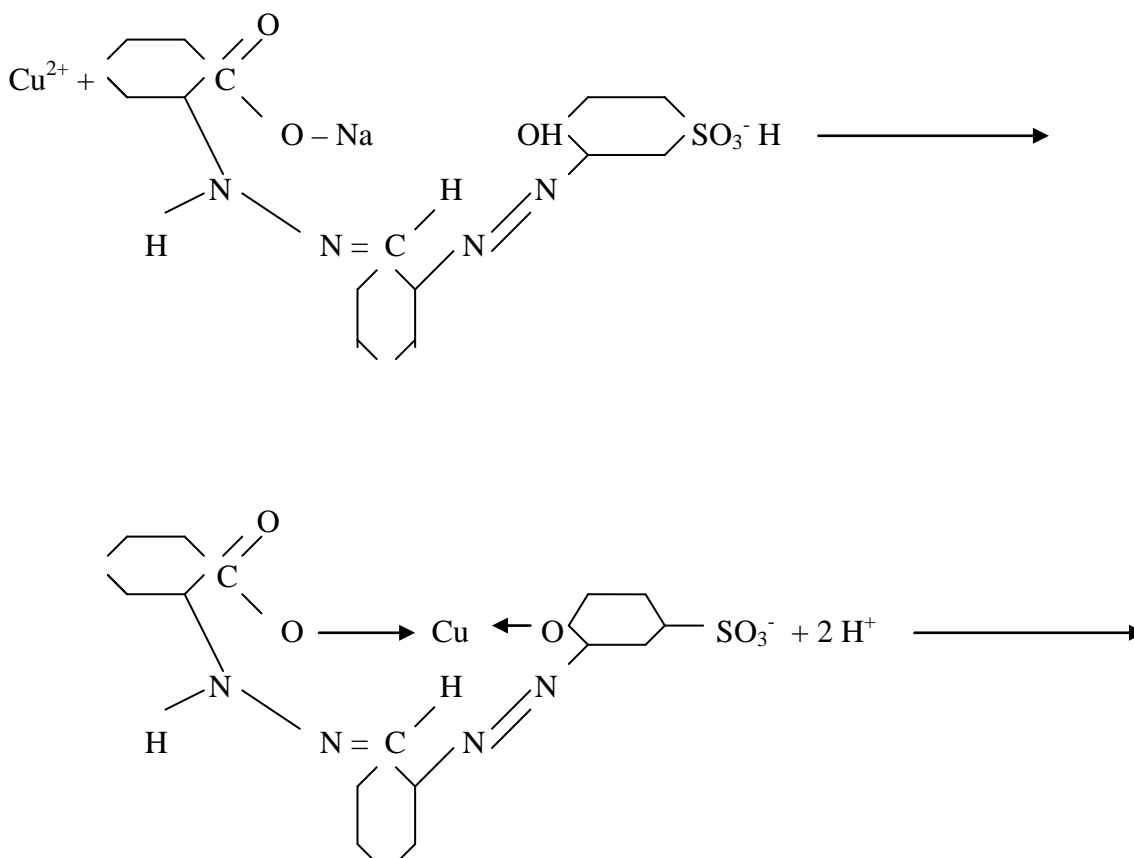
On pèse 10 g d'acide tartrique $(\text{CHOHCOOH})_2$, on les met dans un bêcher et on les complète à 100 ml avec de l'eau distillée.

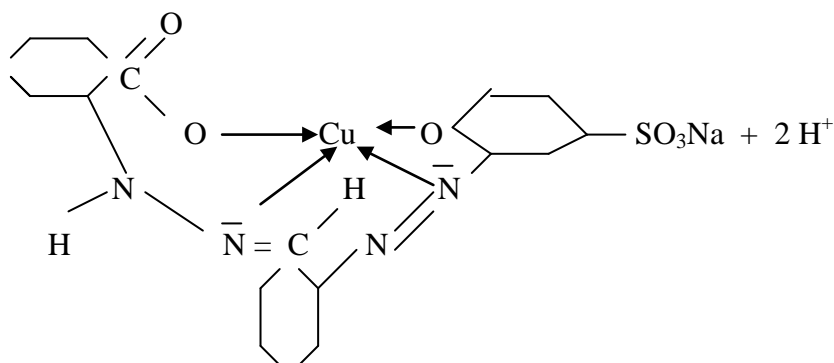
Solution d'acétate d'ammonium

On pèse 10 g d'acétate d'ammonium (COONH_4) , on les met dans un bêcher et on les complète à 100 ml avec de l'eau distillée.

Solution de zincon

Le zincon forme avec les ions cuivrique un complexe bleu suivant la réaction :





Pour préparer ce complexon, on pèse 0,075 g de zincon, on les dissout dans 50 ml de méthanol tout on chauffant à une température supérieur à 50 °C. on ajuste le mélange à 100 ml avec de l'eau distillée.

Ce réactif est conservé dans une bouteille ambrée afin d'évité sa décomposition au contact de la lumière. Dans ces conditions, on peut le garder une semaine au maximum.

Réactifs utilisés pour l'analyse du mercure bivalent

KmnO₄ à 0,3 %

On pèse 3 g de $KmnO_4$, on les mélange avec 1000 ml d'eau distillée et on agite jusqu'à dissolution complète du sel. La solution obtenue doit être conservée à l'abri de la lumière pour éviter sa décomposition.

H₂SO₄ (1+ 2)

Pour préparer un volume de 500 ml, on utilise les volumes suivants :
1 volume d'acide sulfurique pour deux volumes d'eau distillée.

Dans un bain d'eau froide, on plonge le bêcher en Pyrex qui contient un volume de 150 ml d'eau distillée, on lui ajoute 150 ml d' H_2SO_4 concentré puis on verse les 200 ml d'eau distillée qui restent.

L'acide doit être versé petit à petit pour éviter le dégagement de vapeur acide puisque la réaction est fortement exothermique.

Solution de chlorhydrate d'hydroxyle amine à 10 %

La solution est obtenue après avoir dissout 10 g de chlorhydrate d'hydroxyle amine dans 100 ml d'eau distillée.

Solution de chlorure stanneux à 10 %

On dissout 10 g de chlorure stanneux : SnCl_2 dans 100 ml d'eau distillée.

Réactifs utilisés pour l'analyse du mercure bivalent***Solution de chlorhydrate d'hydroxyle amine à 10 %***

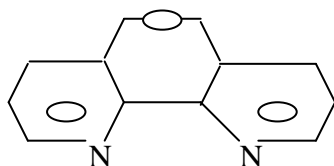
La solution est obtenue après avoir dissout 10 g de chlorhydrate d'hydroxyle amine dans 100 ml d'eau distillée.

Solution tampon acétique

On pèse 100 g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, on les dissout dans 100 ml d'eau distillée, en présence de 200 ml d'acide acétique (CH_3COOH).

Solution d'ortho-phénantroline

L'ortho-phénantroline est le réactif de caractérisation du fer, il forme avec se dernier un complexe, sa formule est [41] :

***L' ortho-phénantroline***

La préparation de cette solution se fait on pesant 0,1g d'ortho-phénantroline : $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qu'on mélange avec 100 ml de méthanol, la solution obtenue est stockée dans un flacon ambré. Dans ces conditions, elle peut se conserver six mois.

TABLEAUX DES VALEURS UTILISEES
POUR TRACER LES COURBES
ET LES DROITES

Tableau 1 : Linéarisation du modèle de Langmuir à 18 °C.

Métal	Température (°C)	T=18 °C				
	Cu ²⁺	C _e (mg/l)	138	220	315	400,50
C _e / (x/m) (g/l)		22,29	27,53	37,10	40,33	46,96
Fe ³⁺	C _e (mg/l)	125	140	150	250	350
	C _e / (x/m) (g/l)	4,54	3,88	3,33	5,55	7,77
Cr ⁶⁺	C _e (mg/l)	120	200	300	400	500
	C _e / (x/m) (g/l)	15,01	20	30	40	50

Tableau 2 : Linéarisation du modèle de Langmuir à 28 °C.

Métal	Température (°C)	T=28 °C					
	Hg ²⁺	C _e (mg/l)	112,80	190	278	372,8	
C _e / (x/m) (g/l)		12,83	6,13	8,63	11,4		
Cu ²⁺	C _e (mg/l)	140	230	320	410	505	601
	C _e / (x/m) (g/l)	23,37	32,9	40,05	45,60	53,27	60,83
Zn ²⁺	C _e (mg/l)	220,92	289,46	388,93	488		
	C _e / (x/m) (g/l)	28	26,24	35,04	43,65		
Fe ³⁺	C _e (mg/l)	140	190	250	352		
	C _e / (x/m) (g/l)	8,75	9,05	10,08	14,19		
Cr ⁶⁺	C _e (mg/l)	80	130	200	300	400	
	C _e / (x/m) (g/l)	6,67	7,65	10,01	15,01	20,01	

Tableau 3: Linéarisation du modèle de Langmuir à 38 °C.

Métal	Température (°C)	T=38 °C				
Hg ²⁺	C _e (mg/l)	1,54	2,14	2,00	1,79	3,73
	C ₀ / (x/m) (g/l)	39,95	70,55	83,20	91,20	190
Cu ²⁺	C _e (mg/l)	148,50	240	300	420	515
	C ₀ / (x/m) (g/l)	28,86	40,07	47,21	52,56	60,73
Zn ²⁺	C _e (mg/l)	129,87	189,79	243,63	343,70	443,80
	C ₀ / (x/m) (g/l)	18,55	17,25	15,61	22,03	28,45
Fe ³⁺	C _e (mg/l)	180	230	300	398	599
	C ₀ / (x/m) (g/l)	15,01	13,53	15,01	19,72	29,82

Tableau 4 : Linéarisation du modèle de Freundlich à 18 °C.

Métal	Température (°C)	T=18 °C							
Hg ²⁺	Ln C _e	5,48	5,70	5,88	6,01	6,15	6,34		
	Ln (x/m)	1,78	2,30	2,63	2,95	3,15	3,15		
Cu ²⁺	Ln C _e	4,17	4,92	5,39	5,75	5,99	6,20	6,39	6,54
	Ln (x/m)	1,25	1,82	2,07	2,14	2,30	2,35	2,34	2,37
Zn ²⁺	Ln C _e	5,13	5,47	5,74	5,98	6,21			
	Ln (x/m)	1,09	1,82	2,19	2,31	2,30			
Fe ³⁺	Ln C _e	4,61	4,79	4,83	4,94	5,01			
	Ln (x/m)	2,30	2,88	3,31	3,58	3,80			
Cr ⁶⁺	Ln C _e	4,09	4,78	5,29	5,70	5,99	6,21		
	Ln (x/m)	1,38	2,078	2,30	2,30	2,30	2,30		

Tableau 5 : Linéarisation du modèle de Freundlich à 28 °C.

Métal	Température (°C)	T=28 °C					
Hg ²⁺	Ln C _e	4,14	4,73	4,77	5,25	5,63	
	Ln (x/m)	1,32	2,16	2,90	3,58	3,47	
Cu ²⁺	Ln C _e	4,94	5,44	5,76	6,02	6,22	6,39
	Ln (x/m)	1,79	1,94	2,07	2,19	2,25	2,29
Zn ²⁺	Ln C _e	5,01	5,39	5,66	5,96	6,19	
	Ln (x/m)	1,60	2,06	2,40	2,41	2,41	
Fe ³⁺	Ln C _e	4,70	4,94	5,25	5,52		
	Ln (x/m)	2,19	2,77	3,04	3,22		
Cr ⁶⁺	Ln C _e	4,38	4,86	5,29	5,7		
	Ln (x/m)	2,48	2,83	2,99	2,99		

Tableau 6: Linéarisation du modèle de Freundlich à 38 °C.

Métal	Température (°C)	T=38 °C							
Hg ²⁺	Ln C _e	4,26	4,42	5,25	5,67				
	Ln (x/m)	2,99	3,26	3,73	3,93				
Cu ²⁺	Ln C _e	5,00	5,48	5,79	6,04	6,24	6,42	6,56	6,69
	Ln (x/m)	1,64	1,79	1,94	2,07	2,14	2,17	2,18	2,196
Zn ²⁺	Ln C _e	4,86	5,24	5,49	5,84				
	Ln (x/m)	1,94	2,39	2,74	2,74				
Fe ³⁺	Ln C _e	4,86	5,19	5,43	5,70	5,99			
	Ln (x/m)	1,94	2,48	2,83	2,99	3,00			
Cr ⁶⁺	Ln C _e	4,38	4,78	5,25	5,29	5,70			
	Ln (x/m)	2,48	2,88	3,04	3,40	3,40			

Tableau 7 : Linéarisation du modèle de Temkin à 18 °C.

Métal	Température (°C)	T=18 °C							
Hg ²⁺	Ln C _e	5,14	5,48	5,70	5,88	6,01	6,15	6,34	
	x/m (mg/g)	2,92	5,95	9,99	13,99	19,06	23,34	23,38	
Cu ²⁺	Ln C _e	4,17	4,92	5,39	5,75	5,99	6,20	6,39	6,54
	x/m (mg/g)	3,50	6,19	7,99	8,49	9,93	10,53	10,39	10,79
Zn ²⁺	Ln C _e	4,58	5,13	5,47	5,74	5,98	6,21		
	x/m (mg/g)	0,18	2,99	6,21	8,99	10,11	10,09		
Fe ³⁺	Ln C _e	4,61	4,79	4,83	4,94	5,52			
	x/m (mg/g)	9,99	17,99	27,49	35,99	44,98			
Cr ⁶⁺	Ln C _e	4,09	4,78	5,29	5,70				
	x/m (mg/g)	3,99	7,99	9,996	9,994				

Tableau 8 : Linéarisation du modèle de Temkin à 28 °C.

Métal	Température (°C)	T=28 °C					
Hg ²⁺	Ln C _e	4,14	4,73	4,77	5,63	6,16	
	x/m (mg/g)	3,73	8,72	18,19	32,19	32,76	
Cu ²⁺	Ln C _e	4,94	5,44	5,76	6,02	6,22	6,39
	x/m (mg/g)	5,99	6,99	7,99	8,99	9,48	9,88
Zn ²⁺	Ln C _e	5,01	5,39	5,66	5,96	6,19	
	x/m (mg/g)	4,99	7,89	11,03	11,10	11,18	
Fe ³⁺	Ln C _e	4,70	4,94	5,25	5,52	5,86	
	x/m (mg/g)	8,99	15,99	20,99	24,98	24,79	
Cr ⁶⁺	Ln C _e	4,38	4,86	5,29	5,70		
	x/m (mg/g)	11,99	16,98	19,98	19,98		

Tableau 9: Linéarisation du modèle de Temkin à 38 °C.

Métal	Température (°C)	T=38 °C								
Hg ²⁺	Ln C _e	3,69	4,26	4,42	5,25	5,67				
	x/m (mg/g)	25,99	32,92	41,66	50,97	50,95				
Cu ²⁺	Ln C _e	4,25	5,00	5,48	5,79	6,04	6,24	6,42	6,56	6,69
	x/m (mg/g)	2,99	5,145	5,99	6,99	7,99	8,48	8,79	8,88	8,99
Zn ²⁺	Ln C _e	4,86	5,24	5,84	6,09					
	x/m (mg/g)	7,00	11,00	15,60	15,60					
Fe ³⁺	Ln C _e	4,84	5,19	5,43	5,70	5,99				
	x/m (mg/g)	6,99	11,99	16,99	19,98	20,18				
Cr ⁶⁺	Ln C _e	3,68	4,38	4,78	5,25	5,29	5,70			
	x/m (mg/g)	5,99	11,99	17,98	23,98	29,98	29,99			

Tableau 10 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption.

Hg ²⁺	t (min)	0,5	1	2		
	G	-0,204	-4,17	-4,867		
Cu ²⁺	t (min)	1	2	4		
	G	-0,967	-1,36	-7,79		
Zn ²⁺	t (min)	1	2	3		
	G	-0,875	-0,97	-1,178		
Fe ³⁺	t (min)	2	3	4		
	G	-2,57	-3,344	-3,912		
Cr ⁶⁺	t (min)	2	5	7	10	15
	G	-0,405	-0,693	-1,386	-1,791	-2,484

Tableau 11 : Détermination des constantes de vitesse de diffusion.

Hg ²⁺	t ^{0,5} (min ^{0,5})	0,71	1,00	1,414	1,73	2,24	
	C _t / C ₀	0,94	0,68	0,68	0,68	0,68	
Cu ²⁺	t ^{0,5} (min ^{0,5})	1,00	1,414	2,00	2,24	3,16	
	C _t / C ₀	0,96	0,96	0,94	0,94	0,94	
Zn ²⁺	t ^{0,5} (min ^{0,5})	1,00	1,414	1,73	2,00	2,24	
	C _t / C ₀	0,86	0,85	0,83	0,76	0,76	
Fe ³⁺	t ^{0,5} (min ^{0,5})	1,414	1,73	2,00	2,24	3,16	
	C _t / C ₀	0,41	0,39	0,38	0,36	0,36	
Cr ⁶⁺	t ^{0,5} (min ^{0,5})	1,41	2,24	2,95	3,16	3,87	4,47
	C _t / C ₀	0,95	0,93	0,89	0,86	0,85	0,85

Tableau 12 : Détermination des coefficients de diffusion intraparticulaire

Hg^{2+}	t (min)	0,5	1	2		
	$\text{Ln} (1 - F^2(t))$	- 0,035	- 3,49	- 4,178		
Cu^{2+}	t (min)	1	2	4		
	$\text{Ln} (1 - F^2(t))$	- 0,48	- 0,81	- 7,098		
Zn^{2+}	t (min)	1	2	3		
	$\text{Ln} (1 - F^2(t))$	- 0,42	- 0,49	- 0,65		
Fe^{3+}	t (min)	2	3	4		
	$\text{Ln} (1 - F^2(t))$	- 1,897	- 2,668	- 3,25		
Cr^{6+}	t (min)	2	5	7	10	15
	$\text{Ln} (1 - F^2(t))$	- 0,117	- 0,287	- 0,83	- 1,185	- 1,83

Tableau 13: Courbes de percée pour le mercure ($H = 0,08\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	3	5	10	20	30	45	55	60	75	90	100	120	135
U ₁	C _{Hg²⁺} (mg/l)	0	0	11,86	28,28	36	56,85	135	160	167,24	172	176,79	181,2	188,22	193,7	200
U ₂	C _{Hg²⁺} (mg/l)	0	0	0	15,75	23,75	41,90	73,87	128,98	151,5	158,20	168,0	180	198,5	200	
U ₃	C _{Hg²⁺} (mg/l)	0	20,6	31,2	68,44	104,64	132,68	166,04	188,30	200						

Tableau 14: Courbes de percée pour le mercure ($H = 0,12\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	3	5	10	15	20	30	45	60	90	105	115	120	150	165	180	200
U ₁	C _{Hg²⁺} (mg/l)	0	0	0	0	0	8,41	14,96	24,96	55,20	102	121,5	130	153,4	168,1	178,5	180	192,57	200
U ₂	C _{Hg²⁺} (mg/l)	0	0	0	0	9,25	12,25	29,30	55,25	92,68	129,3	153,8	162,7	169,5	173	183,4	200		
U ₃	C _{Hg²⁺} (mg/l)	0	0	0	5,46	15,60	19,2	25	61,77	112,6	153	171,2	180,9	200					

Tableau 15: Courbes de percée pour le mercure ($H = 0,16\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	5	10	15	30	45	60	90	120	135	150	165	170	180	195	200	230	245
U ₁	C _{Hg²⁺} (mg/l)	0	0	0,28	5,65	19,14	50	76,70	91,57	110	122	138	152	160	171,15	180	192	200
U ₂	C _{Hg²⁺} (mg/l)	0	2,5	11,2	29,05	36,00	50,70	92,32	120,9	153	170,1	175	186	200				
U ₃	C _{Hg²⁺} (mg/l)	0	3,89	12,70	33,10	66,92	110,9	130,0	158	175,31	182	190,20	200					

Tableau 16: Courbes de percée pour le fer ($H = 0,08\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	3	5	10	15	20	30	45	60	70	90	100	120	150
U1	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg/l)	0	0	10	20	50	66	71	98	120	160	170	180	186	192	200
U2	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg/l)	0	0	0	50	90	130	152	160	171	180	188	192	200		
U3	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg/l)	0	20	36	60	80	102	150	170	178	189	200				

Tableau 17: Courbes de percée pour le fer ($H = 0,12\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	3	5	10	20	30	45	60	90	120	150	180	210
U1	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg/l)	0	10	50	75	120	130,6	138	143	150	160	170	180	190	200
U2	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg/l)	0	0	0	50	62,5	80	92	105	125	140	165	182	200	
U3	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg/l)	0	52	70	100	120	140	155	162	170	190	200			

Tableau 18: Courbes de percée pour le fer ($H = 0,16\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	5	10	20	30	45	60	90	120	150	180	210	240	270
U1	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg/l)	0	0	0	6	30	70	100	120	132	141,6	156	166	174	188	200
U2	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg/l)	0	0	0	10	45,2	75	80,5	90	100	148	160	180	200		
U3	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (mg/l)	0	0	30	90	110	140	152	160,5	171	180	190	200			

Tableau 19 : Courbes de percée pour le Chrome ($H = 0,08\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	3	4	5	10	15	30	60	70	80	95	120	155	215	245	300	305
U1	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/l)	0	0	0	10	40	50	60	90	100	120	150	160	176	178	182	190	199	200
U2	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/l)	0	50	54	56	58	60	80	100	110	130	151	162	170	175	180	190	200	
U3	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/l)	20	70	73	78	80	100	120	160	177	180	189	192	200					

Tableau 20 : Courbes de percée pour le Chrome ($H = 0,12\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	5	10	15	30	45	60	90	120	180	240	275	300	360	395	455	515
U1	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/l)	0	0	0	0	10	40	60	70	99	120	135	150	160	169	176	180	190	200
U2	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/l)	0	30	50	61	82	90	99	105	120	150	160	182	187	190	200			
U3	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/l)	40	60	70	78	105	129	140	150	160	179	200							

Tableau 21 : Courbes de percée pour le Chrome ($H = 0,16\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	5	10	15	30	60	90	120	180	195	240	270	315	360	435	470	540	570
U1	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/l)	0	18	30	50	60	70	90	95	100	110	120	129	138	150	155	163	170	190	200
U2	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/l)	0	30	38	49	60	80	89	99	110	115	126	136	150	165	179	190	200		
U3	$C_{Cr^{6+}}$ (mg/l)	0	0	30	65	85	100	120	159	172	180	186	192	200						

Tableau 22 : Courbes de percée pour le Cuivre ($H = 0,08\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	3	5	10	15	20	30	60	90	100	120
U1	$C_{Cu^{2+}}$ (mg/l)	12,36	20	25	30	70	90	120	138	155	180	189	200
U2	$C_{Cu^{2+}}$ (mg/l)	17,4	30	41	60	122	150	160	174	185	200		
U3	$C_{Cu^{2+}}$ (mg/l)	30	38	50	105	130	155	174	188	200			

Tableau 23 : Courbes de percée pour le Cuivre ($H = 0,12\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	5	10	20	30	60	90	100	120	150	180	210	240
U1	$C_{Cu^{2+}}$ (mg/l)	10	23	30	38	50	70	80	89	95	100	130	150	180	200
U2	$C_{Cu^{2+}}$ (mg/l)	22,5	49	51	60	89	113,7	135,5	152,7	177	200				
U3	$C_{Cu^{2+}}$ (mg/l)	30	39	44	90	120	145	166	180	200					

Tableau 24 : Courbes de percée pour le Cuivre ($H = 0,16\text{ m}$, $U_1 = 2,81\text{ m/h}$, $U_2 = 3,98\text{ m/h}$, $U_3 = 5,00\text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	1	2	3	5	10	20	30	45	60	90	110	120	135	150	180	210	240	260
U1	$C_{Cu^{2+}}$ (mg/l)	1,24	30	36	49	60,5	74	82	100	110	121	134	140	147	151	170	185	190	200
U2	$C_{Cu^{2+}}$ (mg/l)	21	38	45	52,5	73	81,7	99	119	125	150	182	195	200					
U3	$C_{Cu^{2+}}$ (mg/l)	26	40	58	66	75	100	130	148	165	188	200							

Tableau 25 : Courbes de percée pour le Zinc ($H = 0,08 \text{ m}$, $U_1 = 2,81 \text{ m/h}$, $U_2 = 3,98 \text{ m/h}$, $U_3 = 5,00 \text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	0,5	1	2	3	4	5	10	15	20	30	45	60	75	90	105	120
U1	$C_{Zn^{2+}}$ (mg/l)	20	40	55	70	81,26	90	95	123	125,3	138	144,5	158	162	175	184	200
U2	$C_{Zn^{2+}}$ (mg/l)	31,5	44	49	55	92,5	102,3	120,5	134,6	143	145,5	168,6	175,7	180,1	200		
U3	$C_{Zn^{2+}}$ (mg/l)	40	48,5	50,38	55,7	59	63,7	71,2	99,89	130	175,3	200					

Tableau 26 : Courbes de percée pour le Zinc ($H = 0,12 \text{ m}$, $U_1 = 2,81 \text{ m/h}$, $U_2 = 3,98 \text{ m/h}$, $U_3 = 5,00 \text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	0,5	1	2	3	4	5	10	20	30	45	60	90	105	120	135	150	165	180
U1	$C_{Zn^{2+}}$ (mg/l)	18	30,7	45	52	80	100	112,3	120,4	130	141,5	155	168	170	175,9	180	189,7	192,3	200
U2	$C_{Zn^{2+}}$ (mg/l)	27,5	39,5	48	80	89	95,85	126,6	133	140,6	155	162,9	168,7	171,1	178,6	182,8	185,8	200	
U3	$C_{Zn^{2+}}$ (mg/l)	39	49,5	68	77	89	92,78	115	136,5	145	150	159,8	163,4	172,5	174	200			

Tableau 27 : Courbes de percée pour le Zinc ($H = 0,16 \text{ m}$, $U_1 = 2,81 \text{ m/h}$, $U_2 = 3,98 \text{ m/h}$, $U_3 = 5,00 \text{ m/h}$).

U (m/h)	t (min)	0,5	1	2	3	4	5	10	20	30	45	60	90	105	120	135	150	165	180	195	200
U1	$C_{Zn^{2+}}$ (mg/l)	2,5	10	15	60	90	110	120	131	138,6	142	151,7	159,9	166	170,5	178	183	190	192,8	196,5	200
U2	$C_{Zn^{2+}}$ (mg/l)	5	13	18	81,5	99,7	113	130,5	135	141,4	156	158,1	161,2	175	178	180	188,2	190	194	200	
U3	$C_{Zn^{2+}}$ (mg/l)	20,8	25	30	44	90	120	140	160,7	164	167,3	173,7	180	185,3	189	191,9	195	200			

Tableau 28 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le mercure ($H= 0,08m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,08						Équation linéaire et coefficient de corrélation	
U1	t (h)	0,083	0,166	0,33	0,92	1	y = 1,9649 x – 2,0342	
	Ln C/C ₀	-1,956	-1,714	-1,257	-0,178	-0,151	R ² = 0,989	
U2	t (h)	0,083	0,166	0,75	0,916		y = 2,2232 x – 2,1168	
	Ln C/C ₀	-2,131	-1,563	-0,277	-0,234		R ² = 0,953	
U3	t (h)	0,166	0,333	0,75	0,92		y = 0,8582 x – 0,7445	
	Ln C/C ₀	-0,65	-0,41	-0,06	0		R ² = 0,972	

Tableau 29 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le mercure ($H= 0,12m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,12						Équation linéaire et coefficient de corrélation	
U1	t (h)	0,333	0,5	1,5	1,75	1,92	y = 1,4662 x – 2,9381	
	Ln C/C ₀	-2,62	-2,08	-0,498	-0,431	-0,265	R ² = 0,974	
U2	t (h)	0,166	0,25	0,75			y = 3,9843 x – 3,7613	
	Ln C/C ₀	-3,074	-2,79	-0,769			R ² = 0,999	
U3	t (h)	0,66	0,25	0,333	1,5	1,75	y = 1,5846 x – 2,7151	
	Ln C/C ₀	-2,55	-2,34	-2,079	-0,155	-0,1	R ² = 0,986	

Tableau 30: Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le mercure ($H= 0,16m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,16									Équation linéaire et coefficient de corrélation	
U1	t (h)	1,5	2,25	2,5	2,75	2,83	3	3,25	3,33	y = 0,4697 x – 1,655	
	Ln C/C ₀	-0,958	-0,597	-0,49	-0,37	-0,27	-0,22	-0,155	-0,105	R ² = 0,992	
U2	t (h)	0,5	0,75	1	2,5	2,75	2,83			y = 0,7978 x – 2,27	
	Ln C/C ₀	-1,93	-1,71	-1,37	-0,162	-0,13	-0,07			R ² = 0,991	
U3	t (h)	1	1,5	2	2,25	2,5	2,75			y = 0,3234 x – 0,9023	
	Ln C/C ₀	-0,589	-0,43	-0,235	-0,132	-0,094	-0,05			R ² = 0,983	

Tableau 31 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Zinc ($H= 0,08m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,08										Équation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	0,25	0,33	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	$y = 0,266 x - 0,533$ $R^2 = 0,986$
	Ln C/C ₀	-0,486	-0,467	-0,37	-0,33	-0,24	-0,21	-0,134	-0,083	0	
U2	t (h)	0,166	0,25	1	1,25	1,5					$y = 0,352 x - 0,5208$ $R^2 = 0,97$
	Ln C/C ₀	-0,51	-0,396	-0,13	-0,105	0					
U3	t (h)	0,016	0,03	0,05	0,07	0,083	0,17	0,25	0,33	0,5	$y = 2,7199 x - 1,4231$ $R^2 = 0,98$
	Ln C/C ₀	-1,42	-1,378	-1,278	-1,22	-1,14	-1,033	-0,69	-0,43	-0,132	

Tableau 32 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Zinc ($H= 0,12m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,12								Équation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	1,5	1,75	2,5	2,75	3			$y = 0,1028 x - 0,3132$ $R^2 = 0,992$
	Ln C/C ₀	-0,163	-0,41	-0,053	-0,039	0			
U2	t (h)	0,166	0,333	0,5	2,25	2,5	2,75		$y = 0,145 x - 0,4545$ $R^2 = 0,986$
	Ln C/C ₀	-0,46	-0,41	-0,35	-0,11	-0,09	-0,073		
U3	t (h)	0,066	0,088	1,5	1,75				$y = 0,3938 x - 0,8167$ $R^2 = 0,996$
	Ln C/C ₀	-0,809	-0,768	-0,202	-0,148				

Tableau 33 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Zinc ($H= 0,16m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,16											Equation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	0,5	0,75	1	1,5	1,75	2	2,25	2,5			$y = 0,1310 x - 0,4227$ $R^2 = 0,99$
	Ln C/C ₀	-0,366	-0,34	-0,276	-0,224	-0,186	-0,159	-0,116	-0,088			
U2	t (h)	0,166	0,333	0,5	1,5	2,25	2,5	2,75	3	3,25		$y = 0,1383 x - 0,4309$ $R^2 = 0,991$
	Ln C/C ₀	-0,43	-0,39	-0,35	-0,22	-0,11	-0,061	-0,051	-0,03	0		
U3	t (h)	0,333	0,5	0,75	1	1,5	1,75	2	2,25	2,5	2,75	$y = 0,0892 x - 0,241$ $R^2 = 0,993$
	Ln C/C ₀	-0,22	-0,198	-0,178	-0,141	-0,11	-0,076	-0,057	-0,042	-0,025	0	

Tableau 34 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Cuivre ($H= 0,08m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,08					Equation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	0,1666	0,25	1,5	1,666	$y = 0,6153 x - 1,0537$
	Ln C/C ₀	-1,049	-0,798	-0,105	-0,0565	$R^2 = 0,97$
U2	t (h)	0,033	0,05	0,083	0,1666	$y = 10,088 x - 2,1357$
	Ln C/C ₀	-1,897	-1,585	-1,2	-0,49	$R^2 = 0,98$
U3	t (h)	0,033	0,05	0,5		$y = 3,2022 x - 1,6589$
	Ln C/C ₀	-1,66	-1,386	-0,062		$R^2 = 0,98$

Tableau 35 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Cuivre ($H= 0,12m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,12										Equation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	0,5	1	1,5	1,66	2	2,5	3	3,5	4	$y = 0,3162 x - 1,2506$
	Ln C/C ₀	-1,0498	-0,916	-0,809	-0,74	-0,69	-0,431	-0,287	-0,105	0	$R^2 = 0,989$
U2	t (h)	0,033	0,083	0,166	1,5	1,666	2				$y = 0,729 x - 1,3904$
	Ln C/C ₀	-1,406	-1,366	-1,204	-0,269	-0,122	0				$R^2 = 0,99$
U3	t (h)	0,033	0,083	1,5	1,666						$y = 0,9965 x - 1,6315$
	Ln C/C ₀	-1,635	-1,514	-0,1054	0						$R^2 = 0,998$

Tableau 36 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Cuivre ($H= 0,16m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,16										Equation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	1	1,5	1,833	2	2,25	2,5	3	3,5	4	$y = 0,1897 x - 0,7592$
	Ln C/C ₀	-0,597	-0,5	-0,4	-0,356	-0,307	-0,281	-0,163	-0,077	-0,051	$R^2 = 0,976$
U2	t (h)	0,1666	0,333	1	1,5	1,833	2				$y = 0,5308 x - 1,0679$
	Ln C/C ₀	-1,0078	-0,893	-0,47	-0,287	-0,094	-0,025				$R^2 = 0,991$
U3	t (h)	0,083	0,166	0,33	1						$y = 0,960 x - 1,1237$
	Ln C/C ₀	-1,1086	-0,981	-0,693	-0,192						$R^2 = 0,965$

Tableau 37 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Chrome ($H= 0,08m$, $U_1 = 2,81$ m/h, $U_2 = 3,98$ m/h, $U_3 = 5,00$ m/h).

H (m)	0,08								Equation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	0,166	0,25	1	1,16	1,33	1,583		$y = 0,7368 x - 1,3619$ $R^2 = 0,983$
	Ln C/C ₀	-1,2	-0,798	-0,69	-0,51	-0,287	-0,223		
U2	t (h)	0,05	0,066	0,083	1	1,1666	1,333	1,583	$y = 0,7381x - 1,3209$ $R^2 = 0,995$
	Ln C/C ₀	-1,309	-1,273	-1,24	-1,2	-0,597	-0,43	-0,28	
U3	t (h)	0,033	0,05	0,066	0,083	1	1,16	1,33	$y = 0,7836 x - 1,0179$ $R^2 = 0,98$
	Ln C/C ₀	-1,049	-1,007	-0,94	-0,92	-0,12	-0,11	-0,0565	

Tableau 38 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Chrome ($H= 0,12m$, $U_1 = 2,81$ m/h, $U_2 = 3,98$ m/h, $U_3 = 5,00$ m/h).

H (m)	0,12								Equation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	2	3	4	4,5833	5	6		$y = 0,0998 x - 0,6943$ $R^2 = 0,978$
	Ln C/C ₀	-0,511	-0,39	-0,287	-0,22	-0,168	-0,1278		
U2	t (h)	0,5	0,75	1	1,5	3	4	4,583	$y = 0,1802 x - 0,8293$ $R^2 = 0,974$
	Ln C/C ₀	-0,798	-0,7	-0,64	-0,511	-0,22	-0,09	-0,067	
U3	t (h)	0,5	0,75	1	1,5	2			$y = 0,2019 x - 0,5128$ $R^2 = 0,971$
	Ln C/C ₀	-0,438	-0,34	-0,287	-0,22	-0,11			

Tableau 39 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Chrome ($H= 0,16m$, $U_1 = 2,81$ m/h, $U_2 = 3,98$ m/h, $U_3 = 5,00$ m/h).

H (m)	0,16											Equation linéaire et coefficient de corrélation	
U1	t (h)	1	1,5	2	3	3,25	4	4,5	7,25	7,83	9	9,5	$y = 0,0915 x - 0,8448$ $R^2 = 0,973$
	Ln C/C ₀	-0,798	-0,74	-0,69	-0,597	-0,51	-0,44	-0,37	-0,25	-0,2	-0,16	-0,051	
U2	t (h)	1	1,5	2	3	3,25	4	4,5	6	7,25	7,833		$y = 0,1182 x - 0,8676$ $R^2 = 0,976$
	Ln C/C ₀	-0,81	-0,7	-0,597	-0,55	-0,46	-0,385	-0,287	-0,111	-0,051	0		
U3	t (h)	0,5	1	3	3,25								$y = 0,2188 x - 0,7693$ $R^2 = 0,9895$
	Ln C/C ₀	-0,69	-0,511	-0,105	-0,073								

Tableau 40 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Fer ($H=0,08m$, $U_1=2,81$ m/h, $U_2=3,98$ m/h, $U_3=5,00$ m/h).

H (m)	0,08							Equation linéaire et coefficient de corrélation		
U1	t (h)	0,25	0,333	0,75	1,166					$y = 1,0584 x - 1,3659$
	Ln C/C ₀	-1,108	-1,035	-0,5108	-0,1666					$R^2 = 0,99$
U2	t (h)	0,333	0,5	0,75	1	1,5	1,666			$y = 0,1943 x - 0,3196$
	Ln C/C ₀	-0,274	-0,223	-0,156	-0,105	-0,041	0			$R^2 = 0,977$
U3	t (h)	0,0833	0,166	0,75						$y = 1,5353 x - 1,2574$
	Ln C/C ₀	-1,204	-0,916	-0,1165						$R^2 = 0,9796$

Tableau 41 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Fer ($H=0,12m$, $U_1=2,81$ m/h, $U_2=3,98$ m/h, $U_3=5,00$ m/h).

H (m)	0,12									Equation linéaire et coefficient de corrélation		
U1	t (h)	0,5	0,75	1	1,5	2	2,5	3	3,5			$y = 0,1232 x - 0,4193$
	Ln C/C ₀	-0,371	-0,335	-0,2876	-0,223	-0,163	-0,105	-0,051	0			$R^2 = 0,99$
U2	t (h)	0,5	0,75	1,5	2	2,5						$y = 0,345 x - 0,9131$
	Ln C/C ₀	-0,776	-0,644	-0,356	-0,19	-0,094						$R^2 = 0,98$
U3	t (h)	0,5	0,75	1	1,5	2						$y = 0,1768 x - 0,3392$
	Ln C/C ₀	-0,255	-0,211	-0,1625	-0,051	0						$R^2 = 0,9836$

Tableau 42 : Linéarisation du modèle de Bohart et Adams pour le Fer ($H=0,16m$, $U_1=2,81$ m/h, $U_2=3,98$ m/h, $U_3=5,00$ m/h).

H (m)	0,16									Equation linéaire et coefficient de corrélation		
U1	t (h)	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5			$y = 0,1434 x - 0,6329$
	Ln C/C ₀	-0,511	-0,42	-0,35	-0,25	-0,19	-0,14	-0,062	0			$R^2 = 0,993$
U2	t (h)	0,5	0,75	1	1,5	2,5	3	3,5				$y = 0,3447 x - 1,1579$
	Ln C/C ₀	-0,981	-0,91	-0,798	-0,693	-0,223	-0,105	0				$R^2 = 0,989$
U3	t (h)	0,75	1	1,5	2	2,5						$y = 0,1231 x - 0,3523$
	Ln C/C ₀	-0,274	-0,22	-0,156	-0,105	-0,051						$R^2 = 0,985$

Tableau 43 : Linéarisation du modèle de Clark pour le Chrome ($H= 0,08m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,08										Equation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	0,0833	0,166	0,25	0,5	1	1,1666	2	2,583	5	y = -1,3327 x +1,4040 R ² = 0,9909
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	1,622	1,3147	1,0478	0,368	0,159	-0,258	-1,4607	-1,97	-5,1796	
U2	t (h)	0,05	0,066	0,0833	4,0833						y = -0,7737 x +3,2171 R ² = 0,9935
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	3,33	3,161	3	0,059						
U3	t (h)	0,033	0,05	0,066	0,083	0,166	1	1,166	1,33	1,58	y = -2,527 x +0,776 R ² = 0,9934
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	0,807	0,738	0,626	0,583	0,1599	-1,919	-2,077	-2,727	-3,062	

Tableau 44 : Linéarisation du modèle de Clark pour le Chrome ($H= 0,12m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,12										Equation linéaire et coefficient de corrélation	
U1	t (h)	1,5	2	3	4	4,583					y = -0,3437 x +0,5127 R ² = 0,9896	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	-0,967	-1,259	-1,513	-1,87	-2,077						
U2	t (h)	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2	3	4	4,583	5	y = -0,7132 x +0,7195 R ² = 0,9925
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	0,539	0,3685	0,1807	0,056	-0,258	-0,967	-1,259	-2,1945	-2,5487	-2,83	
U3	t (h)	0,033	0,083	0,166	1,5	2						y = -1,4962 x +0,972 R ² = 0,9965
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	1,0478	0,8068	0,6264	-1,259	-2,0227						

Tableau 45 : Linéarisation du modèle de Clark pour le Chrome ($H= 0,16m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,16												Equation linéaire et coefficient de corrélation
U1	t (h)	1	1,5	2	3	3,25	4	4,5	5,25	6	7,25	7,83	y = -0,2975 x +0,717 R ² = 0,9901
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	0,3686	0,264	0,1599	-0,047	-0,2587	-0,455	-0,663	-0,967	-1,107	-1,36	-1,61	
U2	t (h)	0,25	0,5	1	1,5	2	5,25	6	7,25				y = -0,5033 x +0,9787 R ² = 0,9889
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	1,048	0,58	0,389	0,181	-0,047	-1,425	-2,023	-2,83				
U3	t (h)	0,083	0,166	3	3,25								y = -1,1609 x +0,8536 R ² = 0,9912
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	0,925	0,475	-2,469	-3,062								

Tableau 46 : Linéarisation du modèle de Clark pour le Cuivre ($H= 0,08m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,08							Equation linéaire et coefficient de corrélation	
U1	t (h)	0,033	0,05	0,083	1	1,5	1,666	y = -3,1397 x +2,4841	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	2,624	2,341	2,105	-1,057	-2,031	-2,682	R ² = 0,9904	
U2	t (h)	0,033	0,05	0,083	0,25			y = -13,4 x +2,3961	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	2,105	1,684	1,128	-0,92			R ² = 0,9907	
U3	t (h)	0,0166	0,033	0,05	0,25	0,33		y = -12,118 x +2,1573	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	2,105	1,788	1,402	-1,057	-1,732		R ² = 0,9918	

Tableau 47 : Linéarisation du modèle de Clark pour le Cuivre ($H= 0,12m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,12								Equation linéaire et coefficient de corrélation	
U1	t (h)	0,083	1,5	1,66	2	2,5	3	4	y = -1,0209 x +2,1249	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	2,105	0,456	0,33	0,223	-0,423	-0,92	0	R ² = 0,9902	
U2	t (h)	0,033	0,083	0,166	1	1,666			y = -2,0318 x +1,5007	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	1,4312	1,373	1,13	-0,55	-1,87			R ² = 0,9996	
U3	t (h)	0,0166	0,033	0,083	1,5	1,66			y = -2,648 x +1,9342	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	2,105	1,753	1,59	-2,031	0			R ² = 0,9937	

Tableau 48 : Linéarisation du modèle de Clark pour le Cuivre ($H= 0,16m$, $U_1 = 2,81 m/h$, $U_2 = 3,98 m/h$, $U_3 = 5,00 m/h$).

H (m)	0,16											Equation linéaire et coefficient de corrélation	
U1	t (h)	0,166	0,333	0,5	1,5	1,833	2	2,25	3	3,5	4	y = -0,9767 x +1,2225	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	1,12	0,789	0,61	-0,223	-0,5516	-0,66	-0,84	-1,56	-2,35	-2,78	R ² = 0,9926	
U2	t (h)	0,166	0,333	0,5	0,75	1,833						y = -1,8002 x +1,1589	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	0,812	0,62	0,244	-0,18	-2,15						R ² = 0,999	
U3	t (h)	0,05	0,083	0,166	0,333	0,75	1	1,5				y = -2,5641 x +1,1824	
	Ln ((C ₀ /C) ⁿ⁻¹ -1)	1,18	0,98	0,77	0,223	-0,862	-1,38	-2,59				R ² = 0,996	

Tableau 49 : Linéarisation du modèle de Dole et Klotz pour le Chrome ($U_1 = 2,81$ m/h, $U_3 = 5,00$ m/h).

U1	Z (m)	0,08	0,12	$y = 16500 x - 1080$
	t (s)	240	900	
U3	Z (m)	0,08	0,16	$y = 3000 x - 180$
	t (s)	60	300	

Tableau 50 : Linéarisation du modèle de Dole et Klotz pour le mercure ($U_1 = 2,81$ m/h, $U_2 = 3,98$ m/h, $U_3 = 5,00$ m/h).

U1	Z (m)	0,08	0,16	$y = 9000 x - 540$	
	t (s)	180	900		
U2	Z (m)	0,08	0,12	$y = 7500 x - 300$	
	t (s)	120	600		
U3	Z (m)	0,08	0,12	0,16	$y = 6000 x - 380$
	t (s)	120	300	600	

Tableau 51 : Linéarisation du modèle de Dole et Klotz pour le Fer ($U_1 = 2,81$ m/h, $U_2 = 3,98$ m/h, $U_3 = 5,00$ m/h).

U1	Z (m)	0,08	0,12	0,16	$y = 6750 x - 550$
	t (s)	60	120	600	
U2	Z (m)	0,12	0,16	$y = 7500 x - 600$	
	t (s)	300	600		
U3	Z (m)	0,12	0,16	$y = 4500 x - 420$	
	t (s)	120	300		

**DROITES OBTENUES PAR
LINEARISATION DES MODELES DE
LANGMUIR, FREUNDLICH ET TEMKIN**

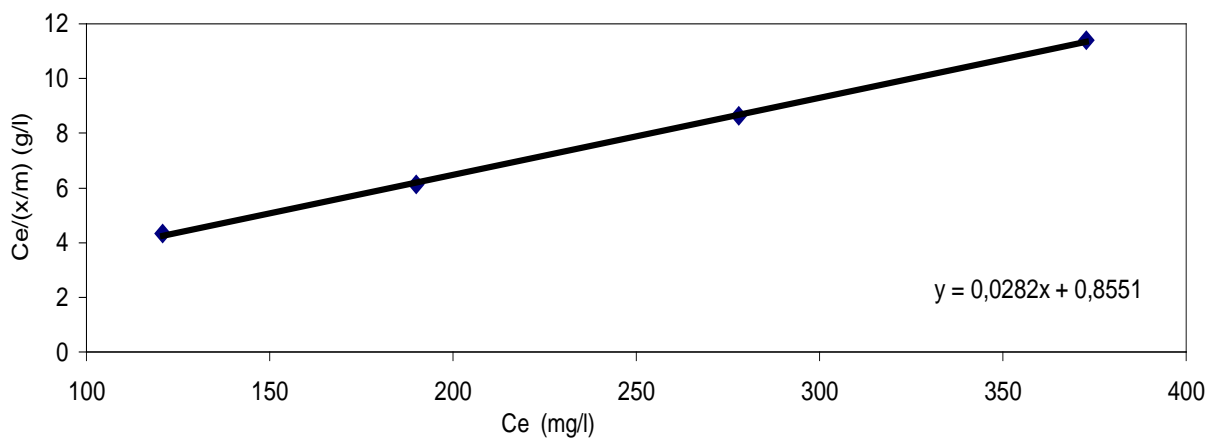
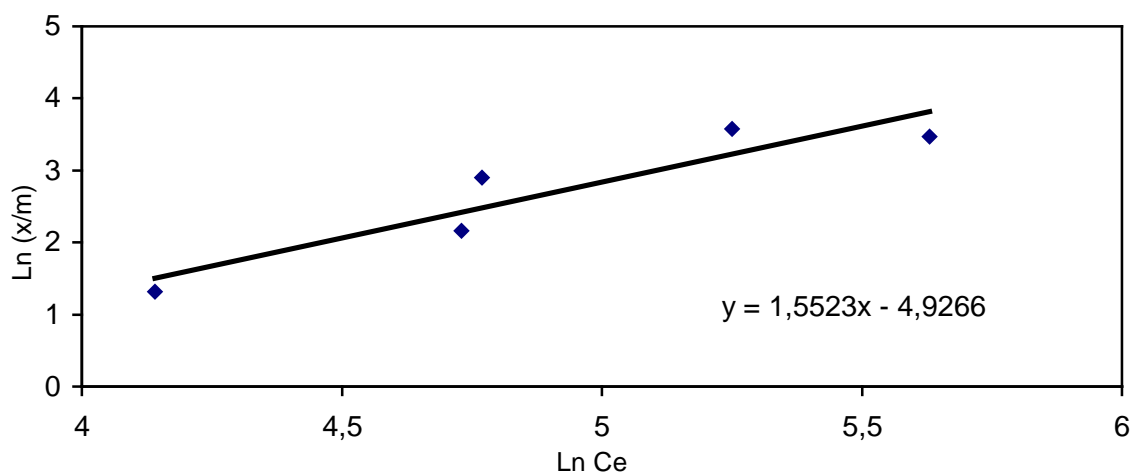
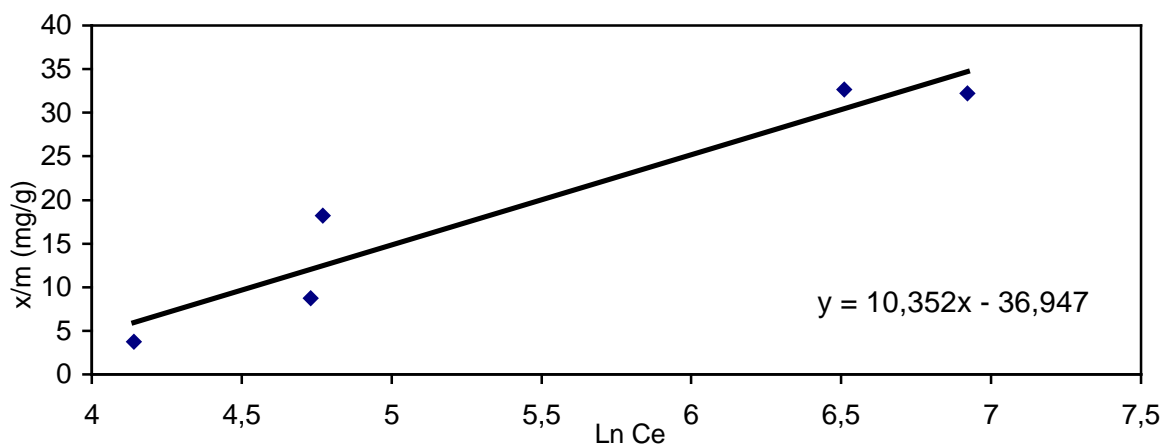
Modèle de Langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .17 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Hg^{2+} à 28 °C

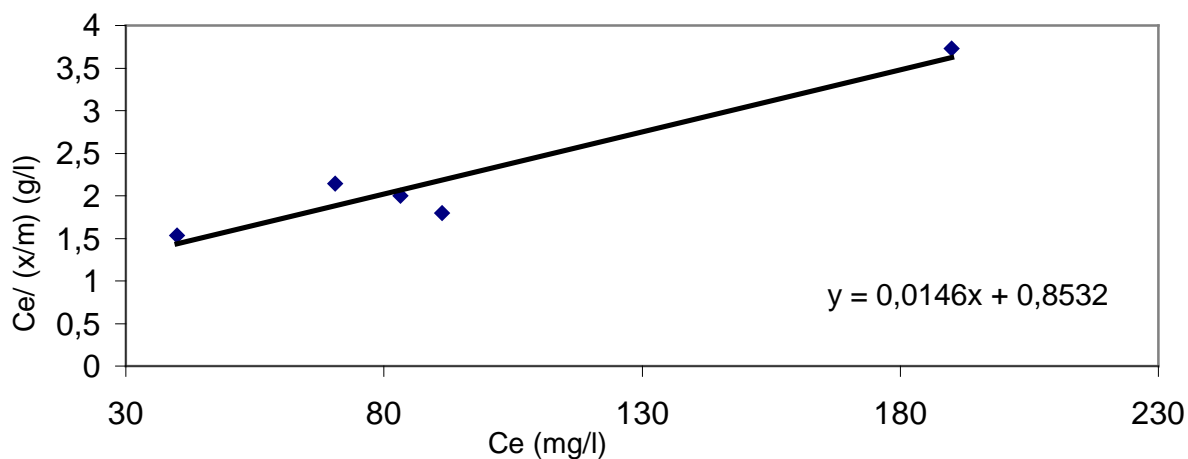
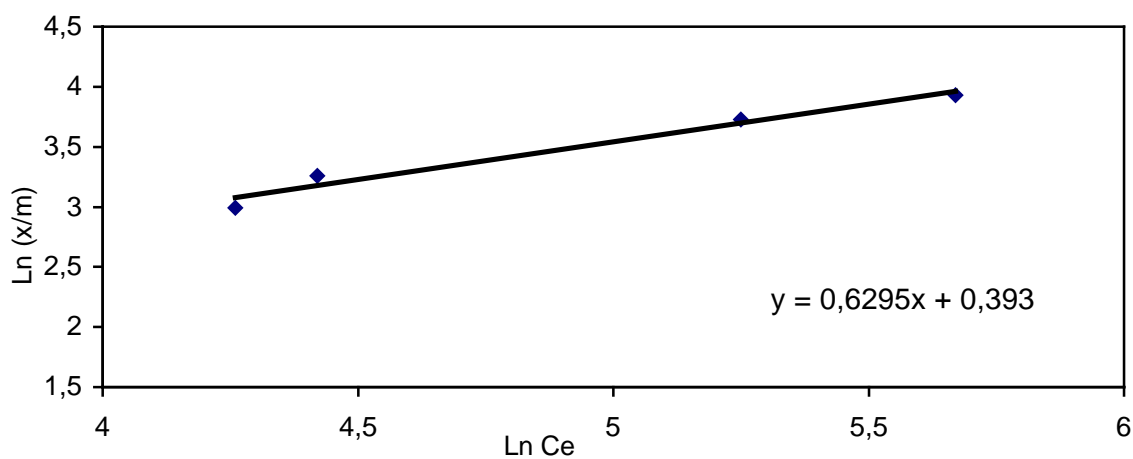
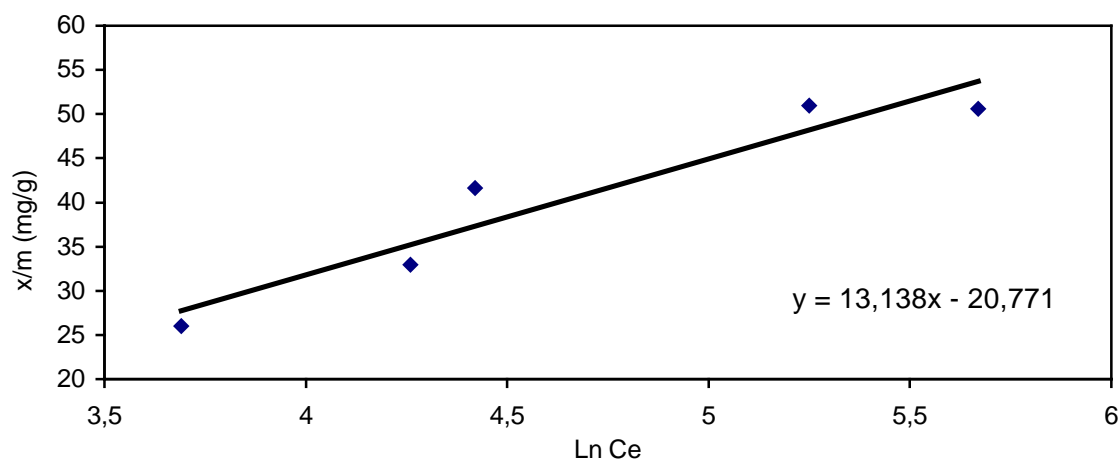
Modèle de Langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .18 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Hg^{2+} à $38^\circ C$

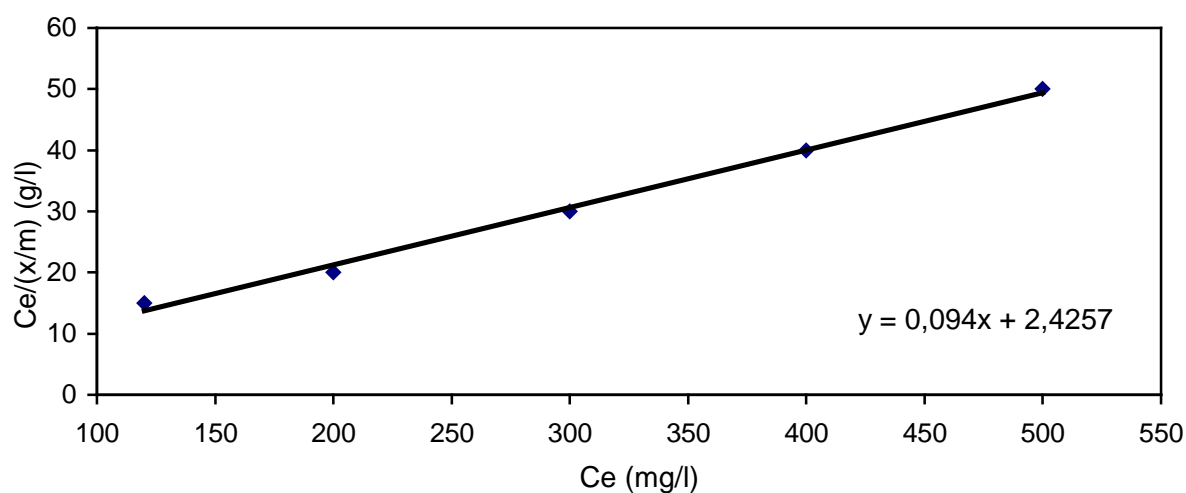
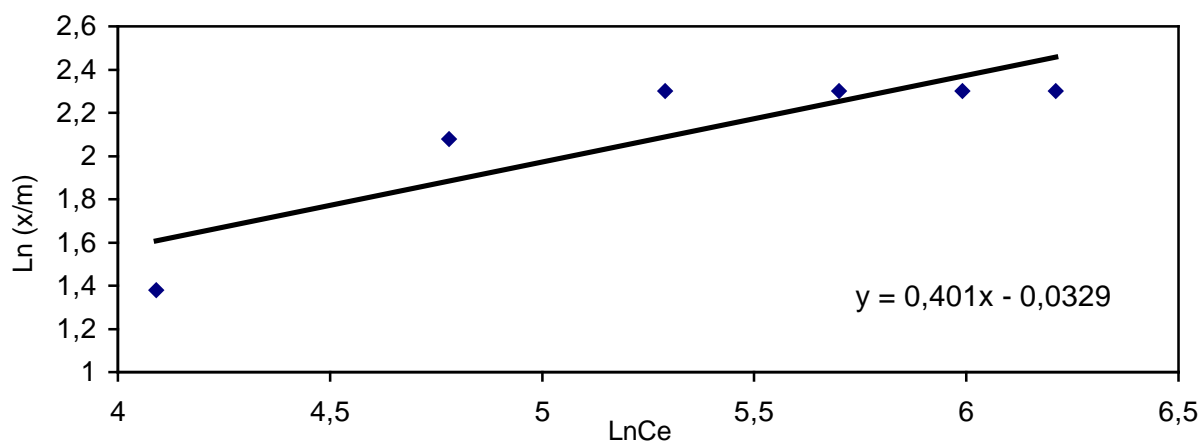
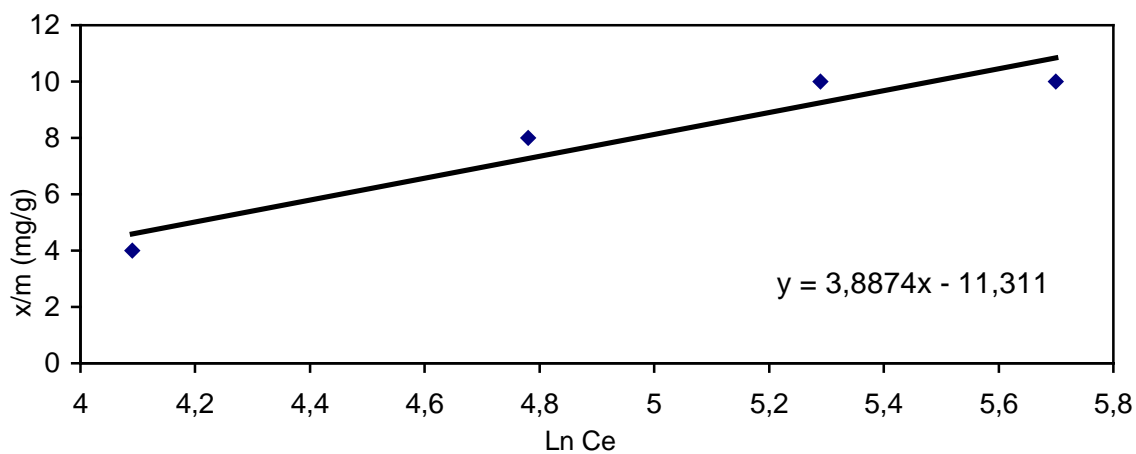
Modele de langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV.19 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Cr^{6+} à $18^\circ C$

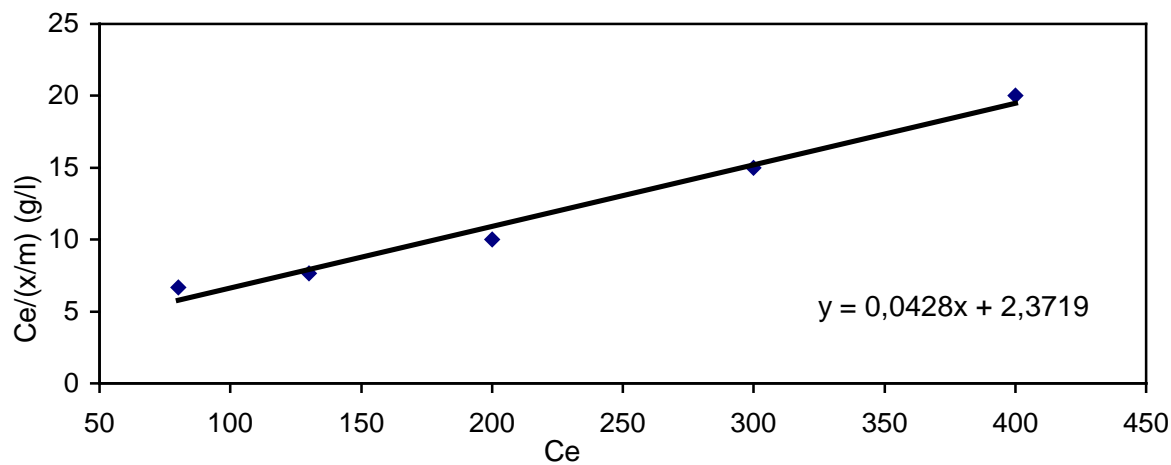
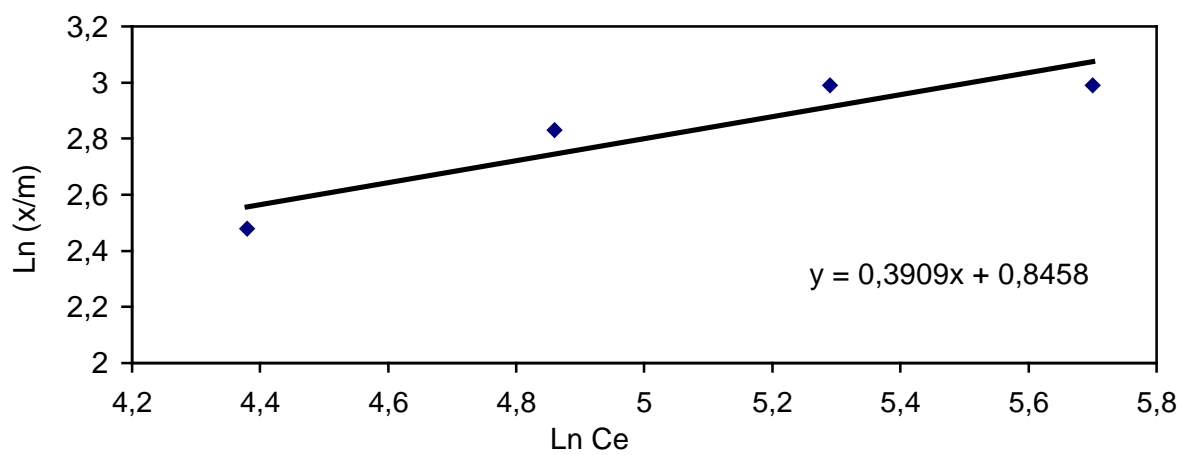
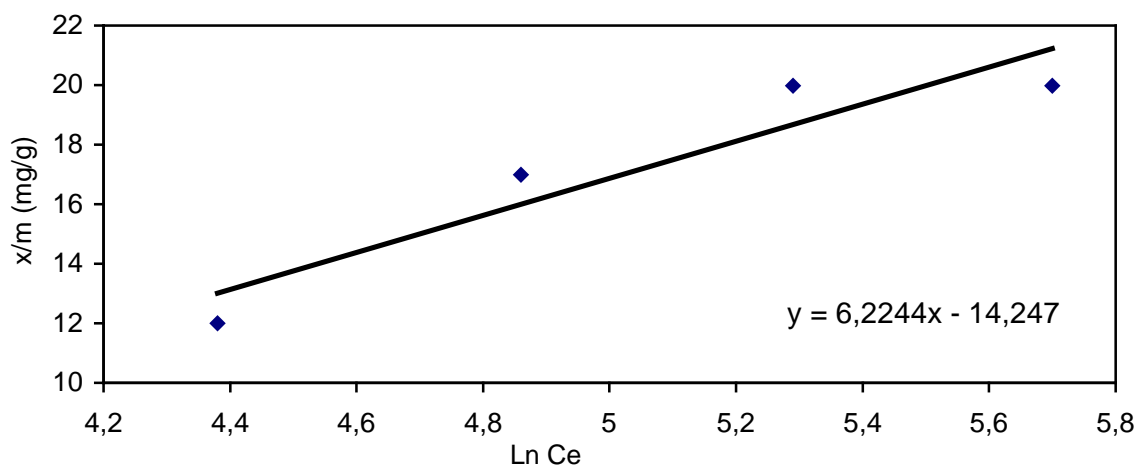
Modele de langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .20 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Cr^{6+} à 28 °C

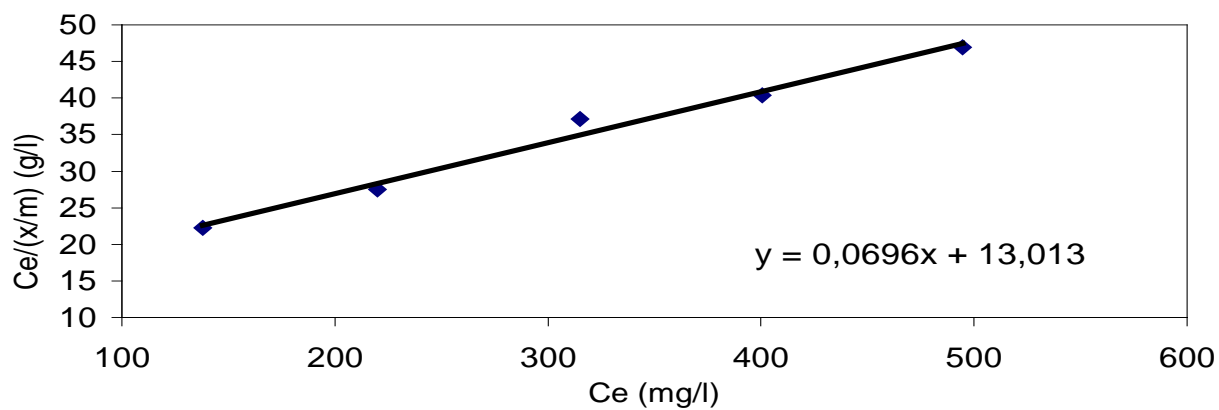
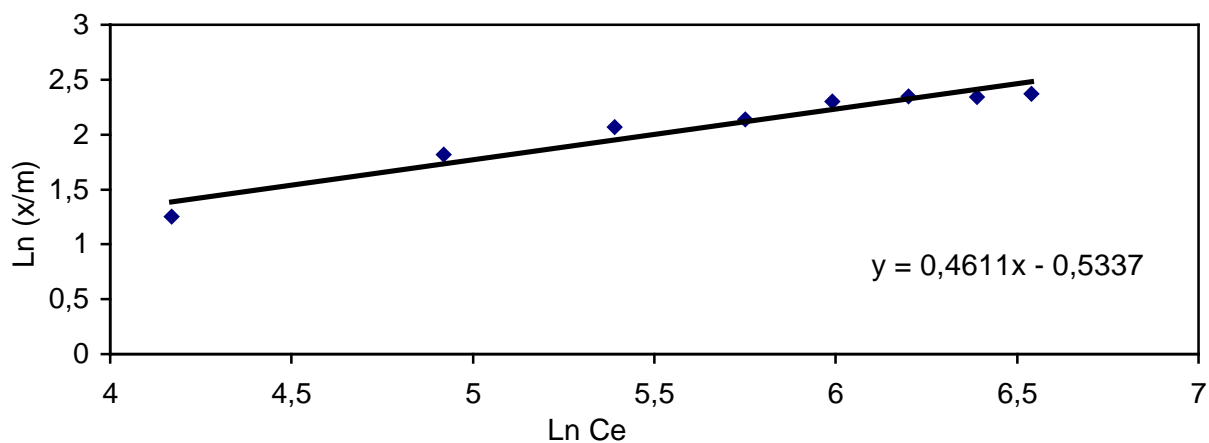
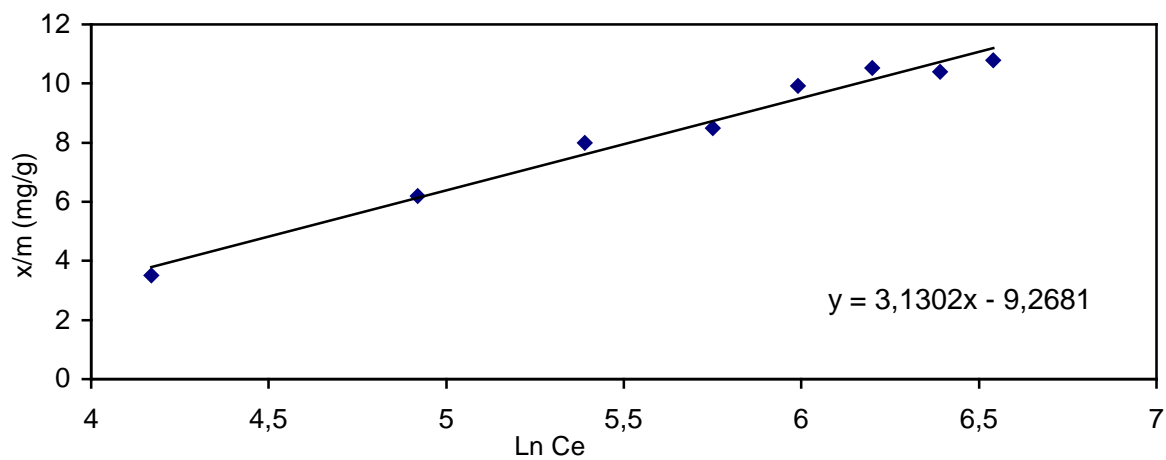
Modèle de langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .21 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Cu^{2+} à 18 °C

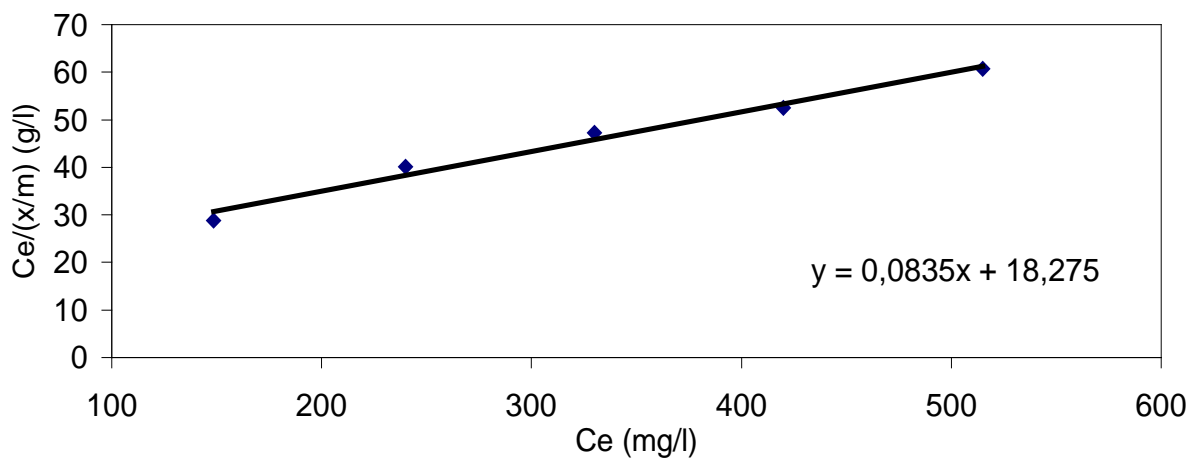
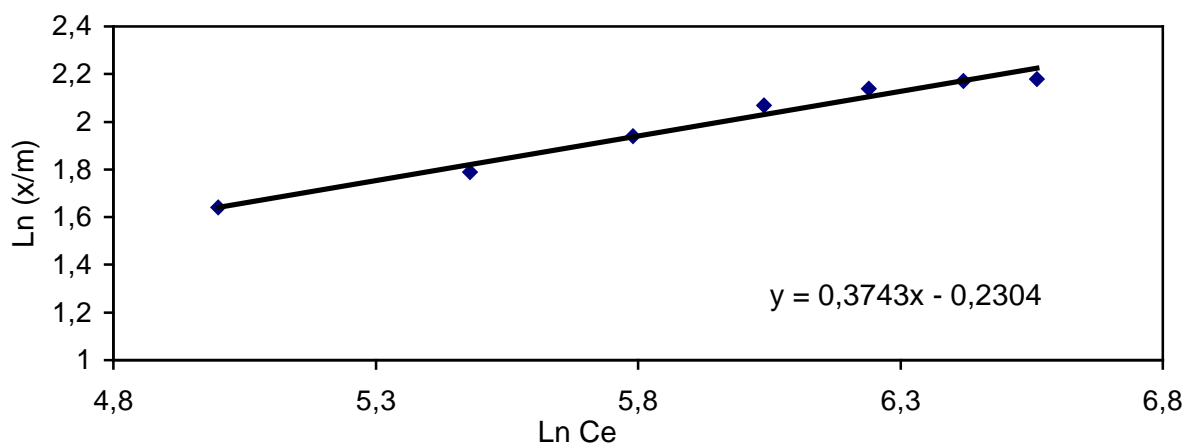
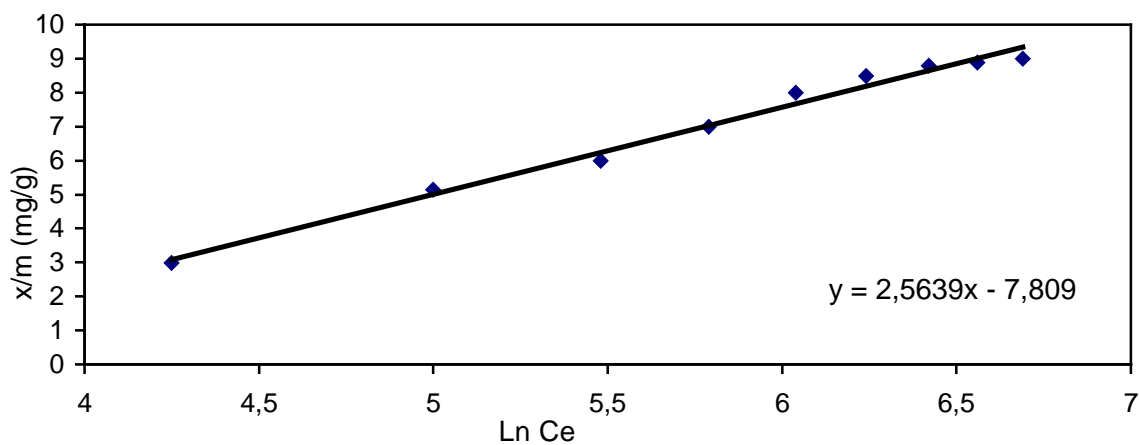
Modèle de langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .22 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Cu^{2+} à 38 °C

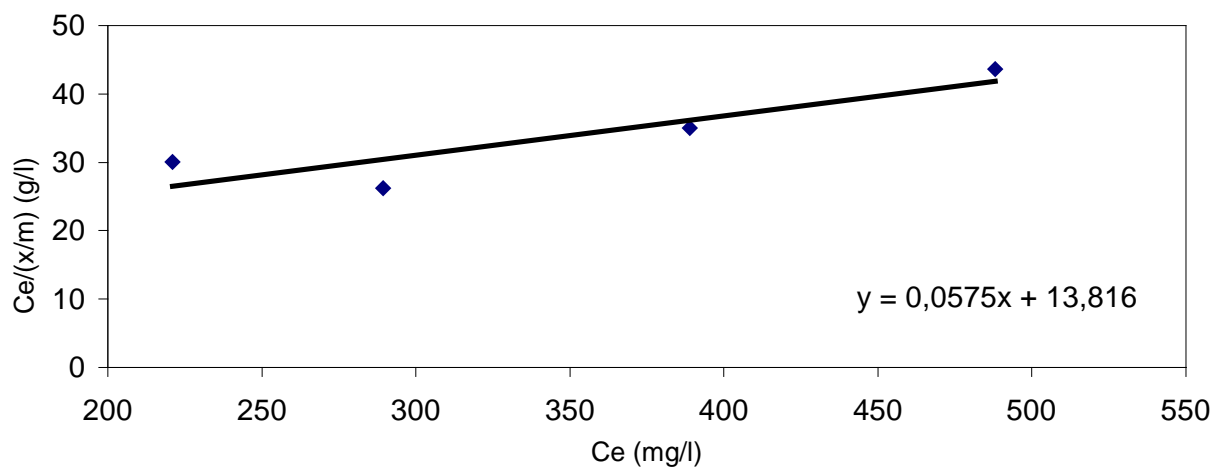
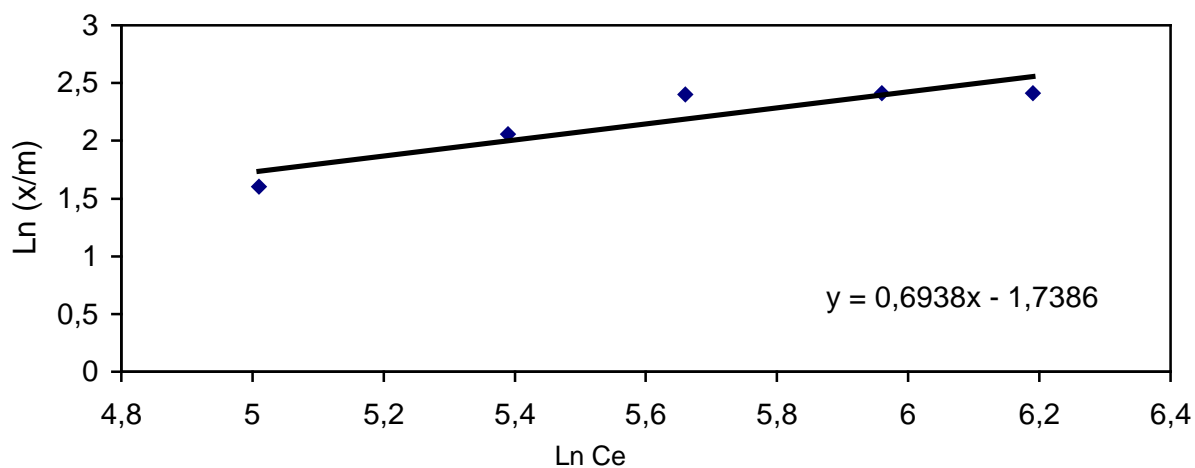
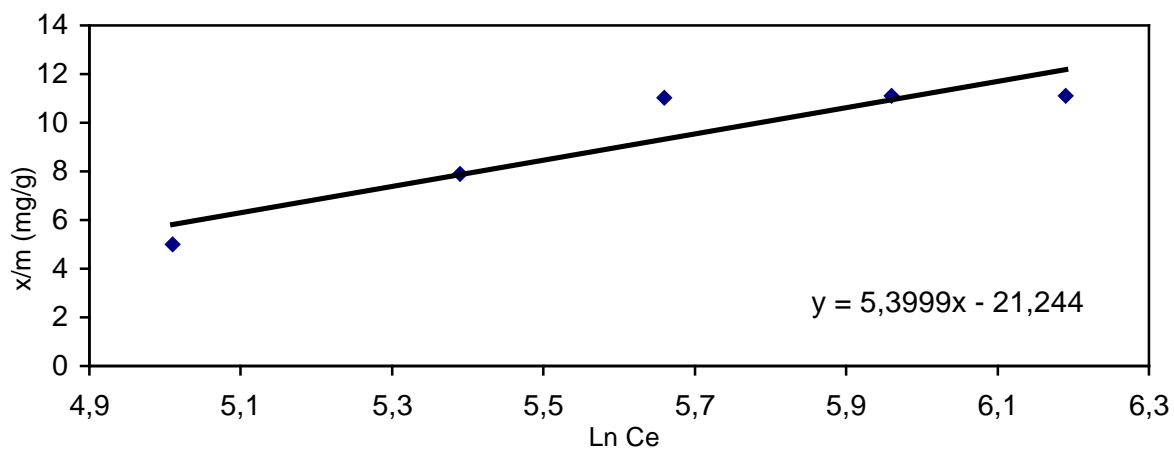
Modèle de Langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .23 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Zn^{2+} à 28 °C

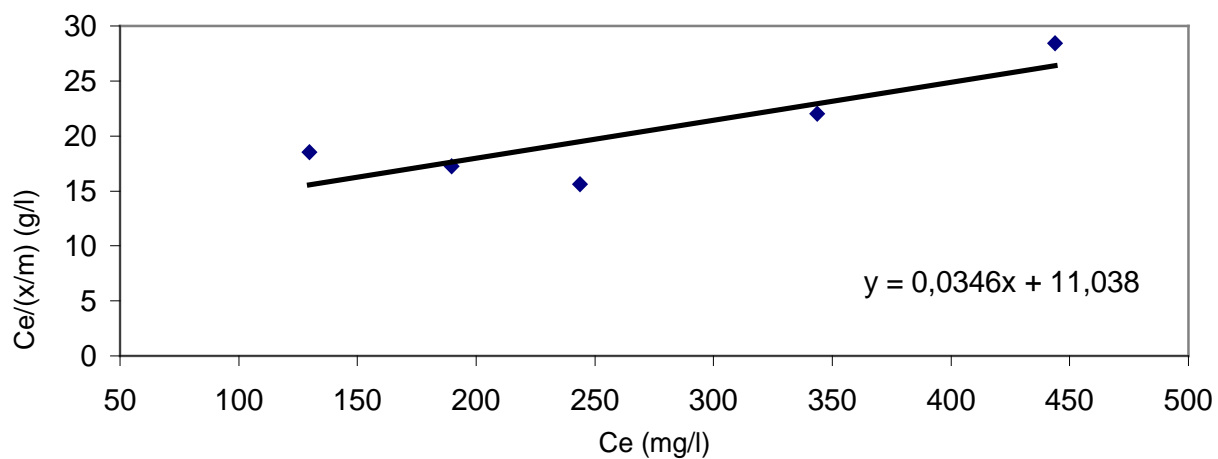
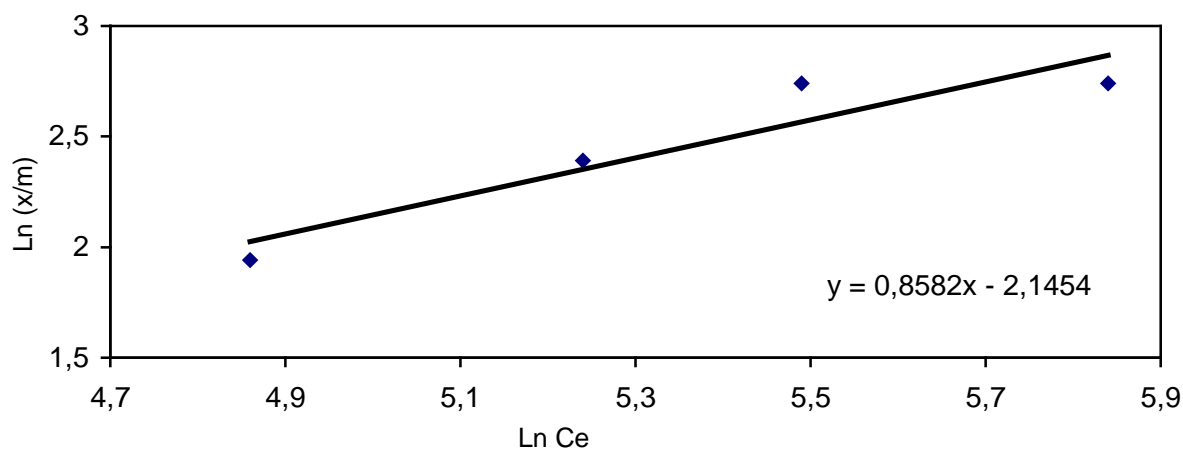
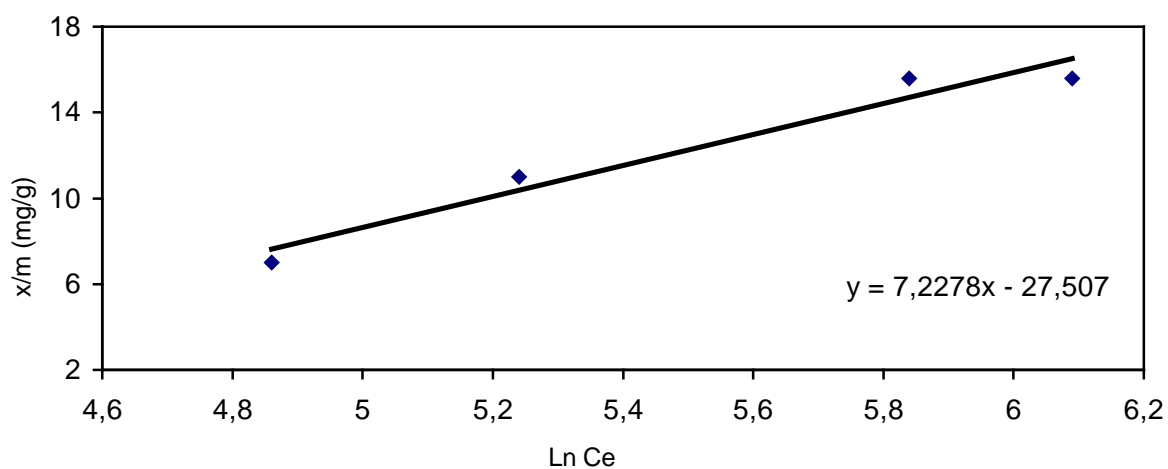
Modèle de Langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .24 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Zn^{2+} à 38 °C

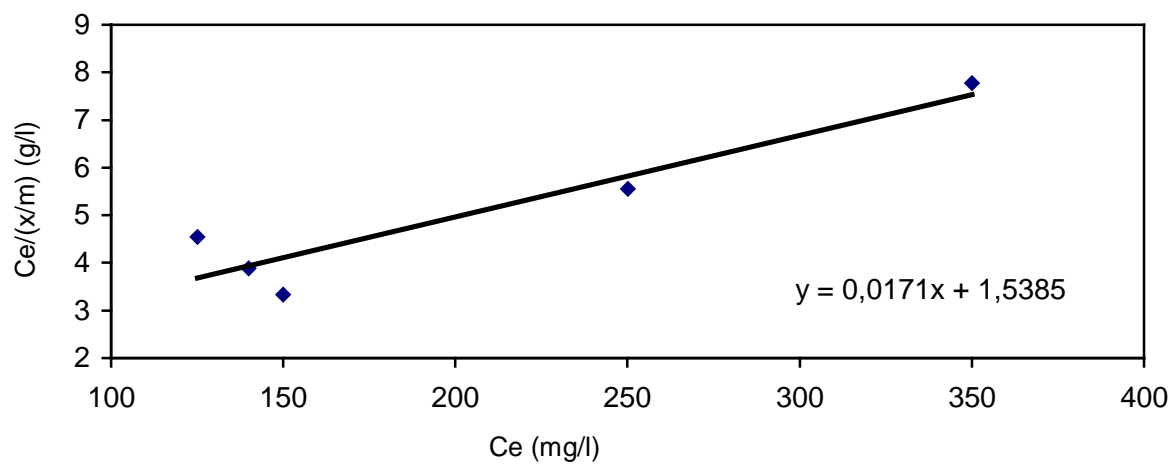
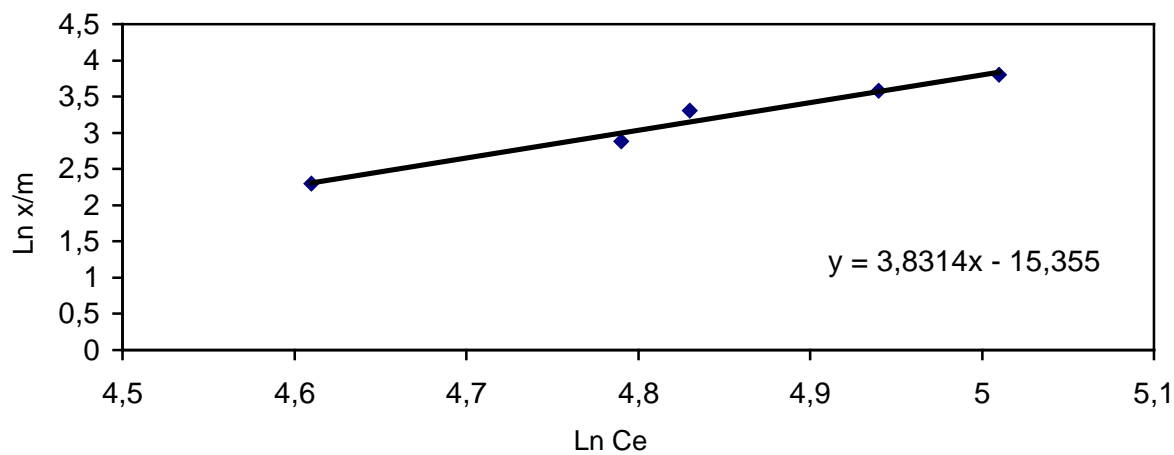
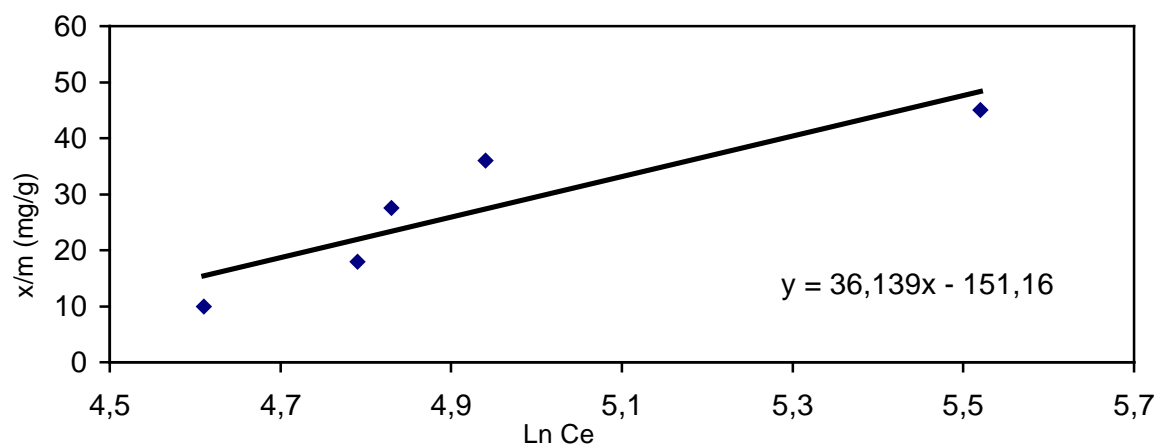
Modèle de Langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .25 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Fe^{3+} à 18 °C

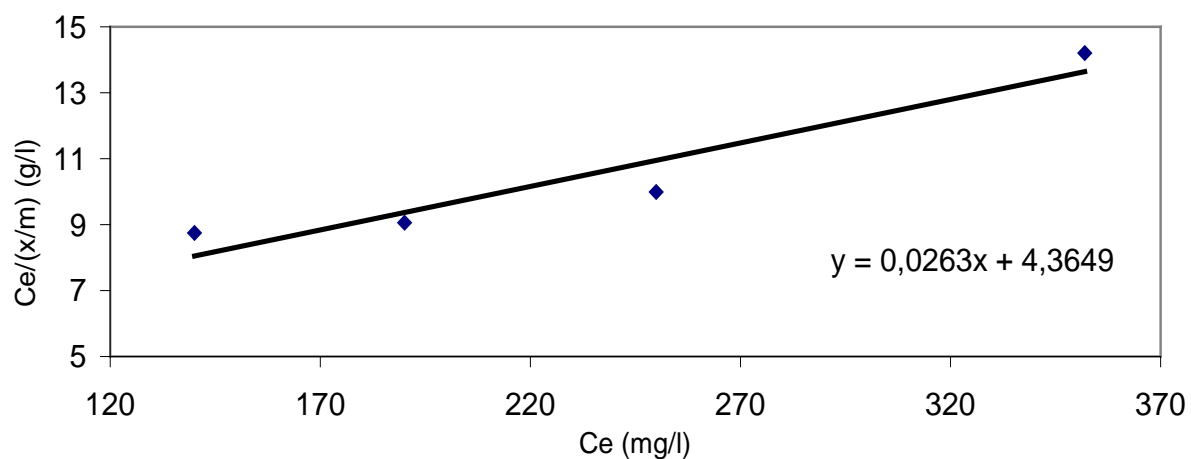
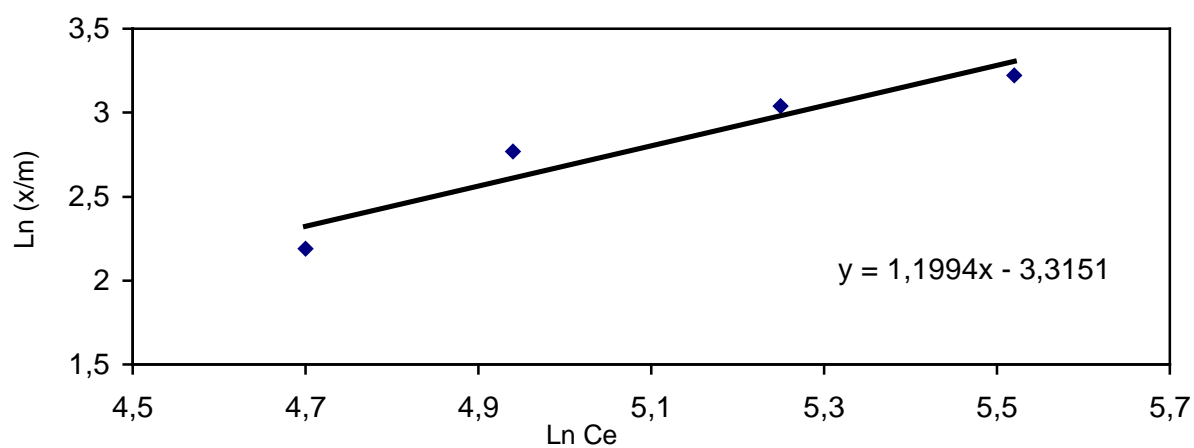
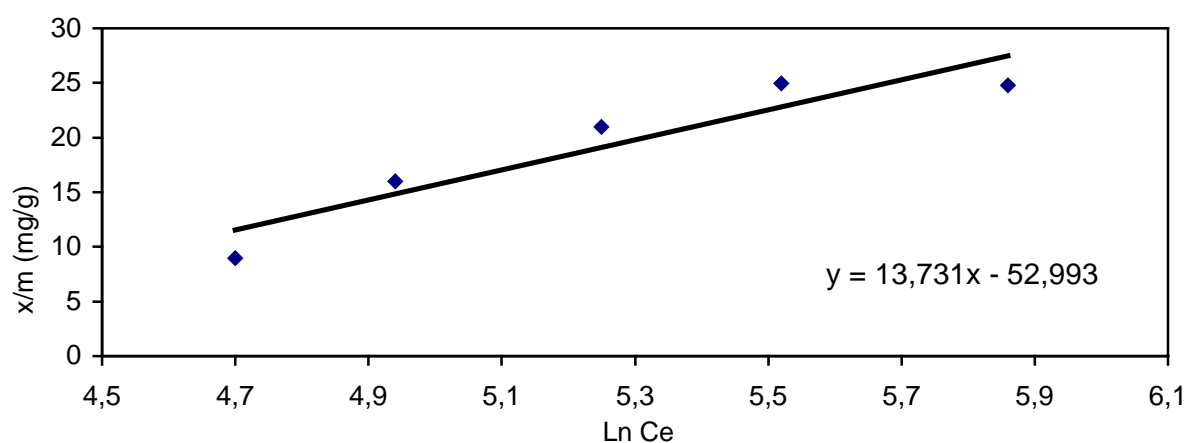
Modèle de Langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .26 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Fe^{3+} à 28 °C

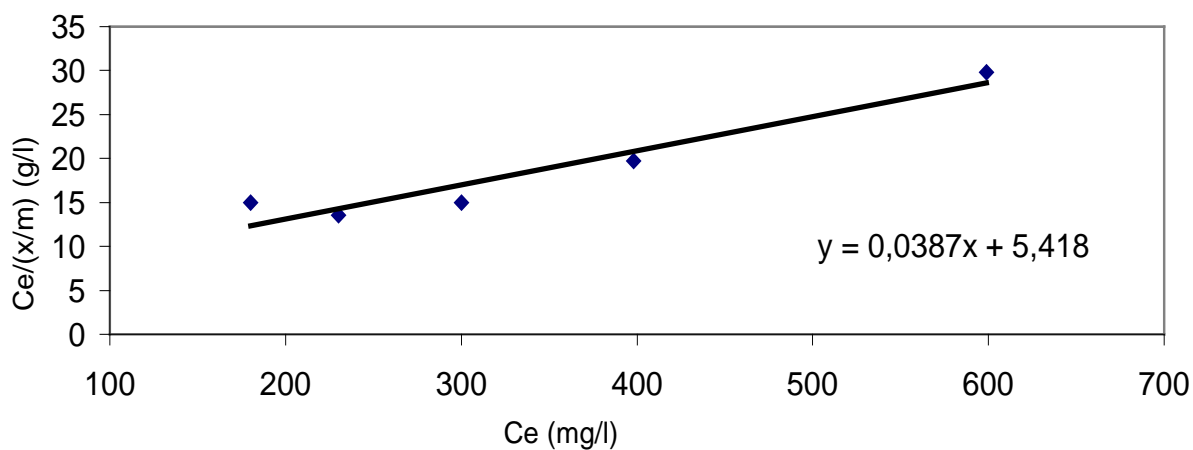
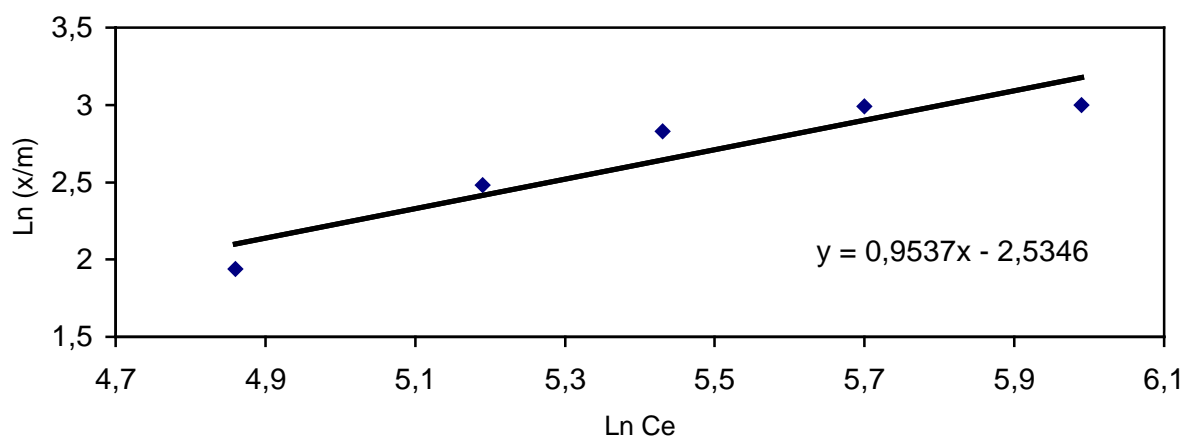
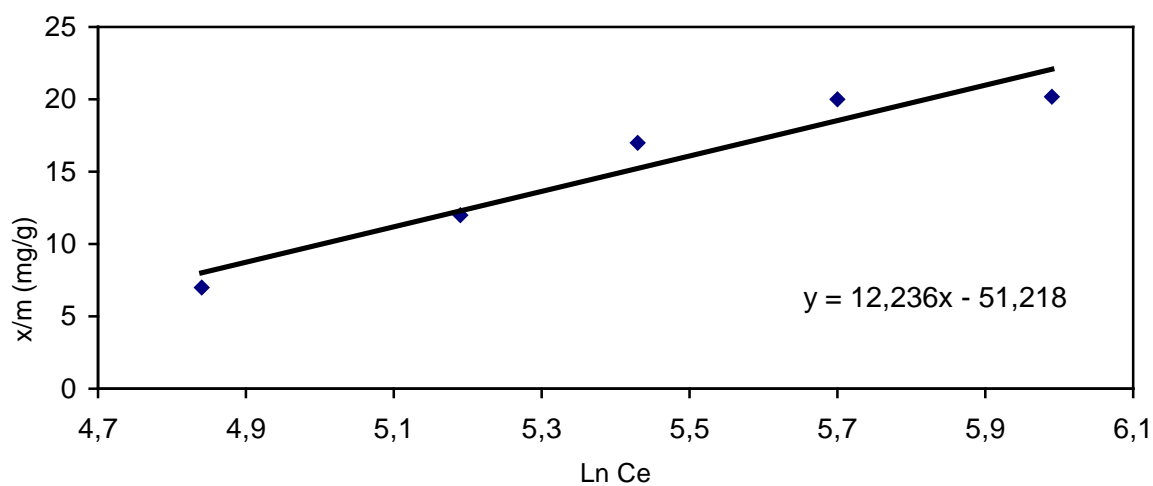
Modèle de Langmuir**Modèle de Freundlich****Modèle de Temkin**

Figure IV .27 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour le Fe^{3+} à 38 °C

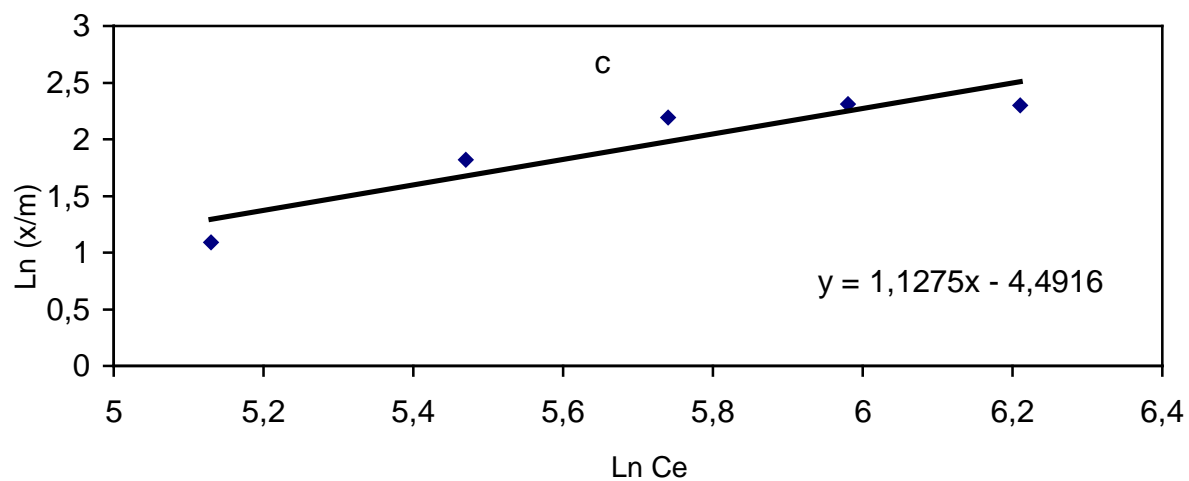
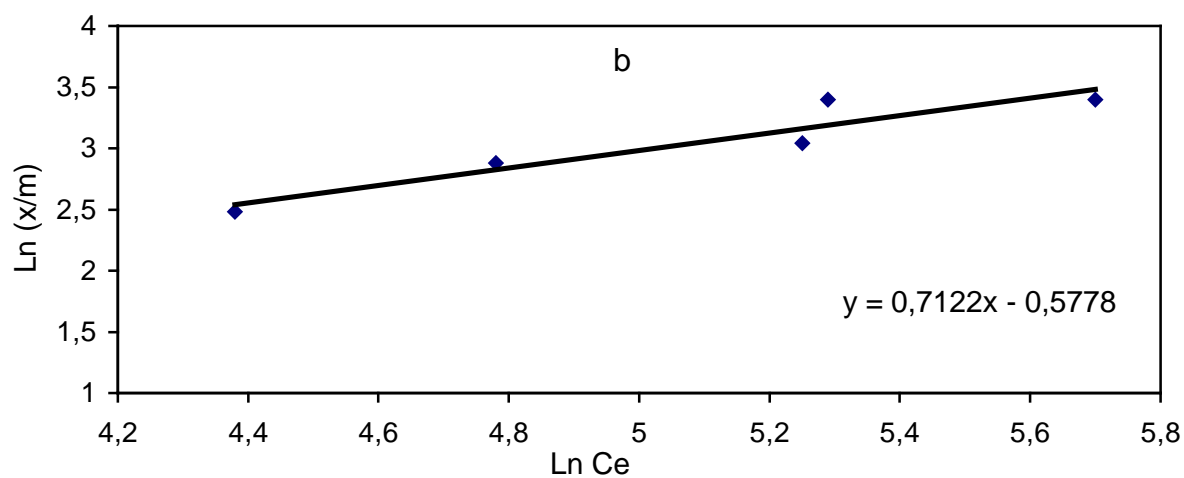
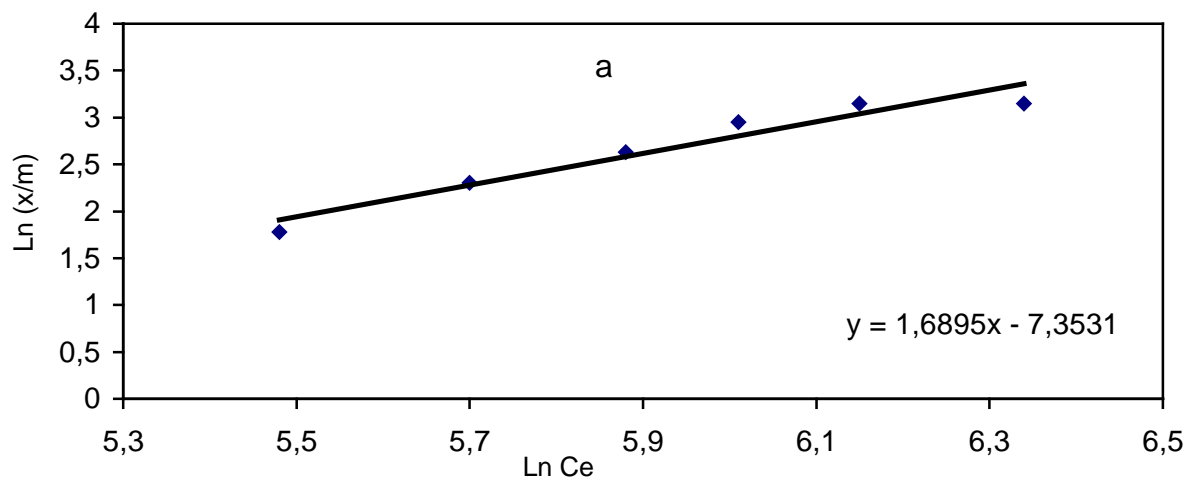


Figure IV .28 : Linéarisation du modèle de Freundlich pour :
a) Hg^{2+} à 18°C , b) Cr^{6+} à 38 °C, c) Zn^{2+} à 18 °C