

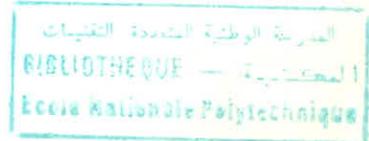
وزارة التعليم و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

108

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

CONTRIBUTION A L'ETUDE de

L ADSORPTION de Cu^{2+} sur du

CHARBON ACTIF

Proposé par :

Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :

Melle. LAOUFI. N

Dirigé par :

Mme MOHELLEBI. F

Pr. S.E. CHITOUR

PROMOTION :

Janvier 1986

Département: GENIE - CHIMIQUE.
Auteur: M. CHITOUR et M^{me} MOHELLEBI.
Ingénieur: LAOUEJ. NADIA.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة -
Ecole Nationale Polytechnique

مصلحة ..
وجه
تلميذ مهندس

- الموضوع: دراسة امتصاص محلول كبريتات النحاس على الفحم المنشط.
- الملخص: لقد خُفصت هذه الدراسة في معرفة مفعول بعض الظواهر كدرجة الحرارة، سرعة التعريك، PH، وتغيير الشرايين، على ظاهرة امتصاص أيون النحاس على الفحم المنشط.
- البحث عن الشروط القوي للامتصاص ودراسة معادلة السرعة للامتصاص تمكننا من معرفة تهرّف الأيونات في محلول ما في اتجاه الفحم المنشط.

Subject: Contribution à l'étude de l'adsorption du Cu^{2+} sur charbon actif.....

Résumé: L'étude a porté sur le phénomène d'adsorption de solutions de cuivre sur du charbon actif. La variation de certains paramètres tels que le PH, la vitesse d'agitation, la concentration et la température ont permis de constater leur influence sur cette adsorption. La détermination des conditions optimales d'adsorption, des isothermes, des coefficients de diffusion ainsi que l'étude de la cinétique permettent d'avoir une idée sur le comportement de l'ion Cu^{2+} en solution aqueuse vis-à-vis du charbon actif.

Subject: Contribution to the study of adsorption of Cu^{2+} on activated charcoal...

Abstract: The subject of this study is the adsorption phenomenon of copper solutions on the activated charcoal. The variation of some factors influencing adsorption such as the PH, the speed of the agitation, the concentration and the temperature enabled to notice their influence on adsorption. The determination of the favourable conditions of adsorption, the isotherms, the coefficient of diffusion as well as the study of kinetic permit to have an idea about the behaviour of ion Cu^{2+} in aqueous solution towards the activated charcoal.

PROJET DE FIN D'ETUDES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Soutenu le 21 Janvier 1986

Devant

les membres du jury

President : M^{elle} = MESBOUA : Maitre assistante a l'E.N.P.A

Examineurs :

- # M^{me} = MEZIANI : Maitre assistante a l'E.N.P.A
- # M^{me} = MOHELLEBI : Maitre assistante a l'E.N.P.A
- # M^r = TYCZKOWSKI : Maitre de conference a l'E.N.P.A
- # M^r = CHITOUR : Professeur a l'E.N.P.A

* * * * *
* * * * *
* * * *
* *

* DEDICACES *

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je dédie ce travail en premier lieu a mes chers parents qui ne se sont à aucun moment de ma carrière estudiantine, avisés à me créer des obstacles .

En second lieu à mes frères et soeurs qui tout au long de mes études m'ont énormément soutenue tant moralement que materiellement. Enfin à mon beau_frère ainsi qu'à tous ceux qui m'ont prêté main forte à dessein de parachever ce modeste ouvrage.

* * * * *
* * * * *
* * * * *
* * * * *



REMERCIEMENTS
==*==*==*==*==*==

Je tiens, au préalable à exprimer mes très vifs et sincères remerciements aussi bien à Mme MOHELLEBI qu'à Mr CHITOUR pour avoir daigné volontiers diriger ce travail et pour le précieux concours qu'ils m'ont continuellement apporté de par leurs judicieux et bénéfiques conseils.

Je n'omettrai pas de témoigner également ma profonde gratitude à l'égard de Messieurs DAOUD (I.N.A) et BOUSSENADJI de l'I.N.C.E, en considération de leur appréciable collaboration qui m'a permis de mener à bien le présent ouvrage.

Mes remerciements vont en outre, à l'adresse du président et des membres du jury, lesquels ont bien voulu m'honorer de leur présence en vue de juger ce modeste projet de fin d'études. Enfin, que tous mes amis (es) ainsi que ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce travail y trouvent l'assurance de mon estime et de ma profonde reconnaissance.

==*==*==*==*==*==*==*==*==*==*==*==*==*==*==*==



PARTIE THEORIQUE

	Pages
- Historique	1
- Introduction	1
X CHAPITRE I- Généralités sur l'adsorption	3
I.1. Définition	3
I.2. Différents types d'adsorption	3
I.3. Caractéristiques des deux types d'adsorption	4
I.4. Adsorption de corps dissous	4
X CHAPITRE II. A. Les adsorbants	6
II.A.1. Généralités	6
II.A.2. Caractéristiques d'un adsorbant	6
a) La surface spécifique	6
b) Le facteur de forme	6
c) Distribution de la taille des grains	7
d) Distribution de la taille des pores	7
II.A.3. Les différents types d'adsorbants	7
II.A.4. Activation des adsorbants	8
a) Argiles activées	8
b) Gel de silice	8
c) Noir animal	8
II.A.5. Application des différents adsorbants	9
II.A.6. Désorption et régénération de l'adsorbant	9
X CHAPITRE II.B. Les charbons actifs	11
II.B.1. Définition	11
II.B.2. Différents types de charbon	11
II.B.3. Intérêt de l'utilisation du charbon actif dans l'industrie	12

II.B.4. Activation du charbon actif :	a) activation chimique.	12
	b) activation par les gaz.	13
II.B.5. Régénération du charbon actif.		13
II.B.6. Applications du charbon actif.		13
	a) Purification de l'eau.	13
	b) Purification des effluents industriels	13
	c) Récupération des solvants.	14
	d) Purification des sirops.	14
CHAPITRE III. Equilibre d'adsorption.		15
1. Adsorption gaz - solide.		15
III.1.1. Généralités		15
III.1.2. Classification des isothermes		15
III.1.2.1. Isothermes du type I.		15
III.1.2.2. Isothermes du type II et III		18
III.1.2.3. Isothermes du type IV et V.		20
III.1.2.4. Isothermes du type VI et VII : Equation de PIERCE.		21
III.1.2.5. Isothermes du type VIII : isotherme à marches		21
III.1.3. Conclusion		21
CHAPITRE III.		
2. Adsorption en phase liquide.		23
III.2.1. Généralités.		23
III.2.2. Influence du solvant.		23
III.2.3. Spécificité de l'adsorption.		23
III.2.4. Adsorption polaire et apolaire		23
III.2.5. Classification des isothermes		24
III.2.6. Adsorption en solution diluée - isotherme d'adsorption		25
III.2.7. Adsorption en solution concentrée		26
III.2.8. Caractères de l'adsorption en phase liquide.		27
III.2.9. Adsorption des électrolytes ou adsorption polaire.		28



CHAPITRE IV. Etude cinétique	المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات BIBLIOTHEQUE — المكتبة Ecole Nationale Polytechnique 30
IV.1. Introduction		30
IV.2. La cinétique d'adsorption		31
IV.2.1. Hypothèses		31
IV.2.2. 2eme loi d'adsorption		32
IV.3. Détermination de la chaleur d'adsorption		32
IV.4. Mode de transfert de matière		34
a) Diffusion moléculaire		34
b) Diffusion turbulente		34
IV.5. Diffusion dans un milieu poreux		34
a) Diffusion en volume		35
b) Diffusion de KNUDSEN		35
c) Diffusion superficielle		35
d) Diffusion interne totale		36
IV.6. Détermination du coefficient effectif de diffusion D_e		37
IV.6.1. Méthode de TIMOFEEV		37
IV.6.2. Méthode de CRANK		38
IV.6.3. Méthode de KORTA		39
XX CHAPITRE. ^{import} V. Dosage de cuivre		41
V.1. Généralités		41
V.2. Principe de la méthode		41
V.3. Principe du fonctionnement de l'appareil		42
V.4. Limite de la détection		44
V.5. Précision des dosages		44

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I - Généralités. 45

 I.1. Produits utilisés et leur préparation. 45

 I.1.1. Préparation des solutions aqueuses de Cu^{2+} 45

 I.1.2. Généralités sur le cuivre 45

 I.1.3. Préparation du charbon actif. 46

 I.2. Technique d'analyse. 46

 I.3. Caractéristiques du charbon actif. 46

 I.3.1. Densité réelle 46

 I.3.2. Densité apparente 47

 I.3.3. Volume poreux total 47

 I.3.4. Porosité. 48

 I.3.5. Surface spécifique. 48

 I.3.6. Détermination du diamètre équivalent du charbon actif. 50

CHAPITRE II - Etude expérimentale. 51

 II.1. Introduction. 51

 II.2. Détermination du temps optimal d'adsorption. 51

 II.2.1. Mode opératoire. 51

 II.2.2. Mode de calcul et conditions opératoires. 56

 II.2.3. Interprétation des résultats. 56

 II.3. Détermination de la quantité optimale de charbon actif. 60

 II.3.1. Mode opératoire. 60

 II.3.2. Discussion. 60

 II.4. Influence du PH sur l'adsorption. 61

 II.4.1. Mode opératoire. 61

 II.4.2. Conditions opératoires. 61

 II.4.3. Résultats de discussion. 64

II.5. Etude de l'équilibre d'adsorption	64
II.5.1. Mode opératoire	64
II.5.2. Résultats expérimentaux	64
II.5.3. Interprétation des résultats	73
II.5.4. Détermination des équations de LANGMUIR et FREUNDLICH	73
II.6. Etude de la cinétique d'adsorption	74
II.6.1. Mode opératoire et calcul	74
II.6.2. Résultats expérimentaux et discussion	74
II.7. Calcul du coefficient effectif de diffusion (D_e)	95
a) Méthode de TIMOFEEV	
b) Méthode de CRANK	
c) Méthode de KORTA	
II.7.1. Résultats expérimentaux	96
II.7.2. Discussion	98
CHAPITRE III - Conclusion générale	101
- BIBLIOGRAPHIE	104

Le phénomène d'adsorption, connu comme un phénomène de surface a été observé depuis le dix huitième siècle puisqu'en 1773 Scheel (1,4) avait observé la rétention des gaz par le charbon de bois.

Fontana (1)(3) décrit une expérience similaire en 1777.
Lowit (1) en 1785 observa que le noir animal pouvait retenir la matière colorante d'une solution.

Cependant, les recherches systématiques et la rationalisation de la théorie d'adsorption n'ont pu être mises en place que durant ce siècle entre autres par POIVANT, FREUNDLICH et J.W Mc Bain en 1932.
BRUNAUER et MANTELL (15) s'y sont également intéressés dans les années 1940.

INTRODUCTION

Depuis le début du siècle, et avec l'avènement de la civilisation industrielle, la croissance de la pollution ne cesse de modifier l'environnement et d'altérer la vie de l'homme.

Cette pollution, d'origine industrielle conduit à une diminution de l'eau potable, ainsi qu'à l'empoisonnement de l'atmosphère par les produits chimiques déversés par les usines et dont la toxicité n'est plus à mettre en doute.

Parmi ces produits chimiques, on peut citer les éléments-traces ou métaux lourds tel le cuivre, ce sont des éléments les plus préoccupants sur le plan de l'accumulation ; ce sont des composés non toxiques par les premiers échelons de la chaîne alimentaire, mais peuvent se concentrer dans les êtres vivants des échelons suivants, et atteindre ainsi par bioaccumulation un niveau de toxicité élevé préjudiciable à la vie des êtres marins ou à la santé de l'homme, cette accumulation peut provoquer des atteintes irréversibles du système nerveux central ou des effets cancérogènes, d'où la limite exigée de la concentration du cuivre dans l'eau potable et qui est évaluée à 0,1 mg/l (Norme internationale) (12).

Cette dégradation de l'environnement impose des méthodes de purification de l'air et des eaux provenant des effluents industriels, c'est ainsi que plusieurs procédés furent mis en place, et parmi lesquels nous pouvons citer : la distillation, l'extraction et l'adsorption. De par son importance et son efficacité, l'adsorption sur des substances solides est mise industriellement à contribution dans le traitement des eaux et l'industrie des colorants, elle a aussi d'autres applications telles que : la lubrification, la flottation des minéraux, la séparation des gaz, et le traitement des huiles. Dans le cadre du traitement des eaux, le processus d'adsorption aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide ou en solution a été développé.



Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption de l'ion Cu^{2+} sur du charbon actif en poudre, et ce dans deux cas différents (avec et sans agitation), nous avons déterminé aussi les conditions optimales d'adsorption (temps de contact et masse du charbon actif) , pour les trois concentrations en Cu^{2+} (30, 50 et 100 mg /l en Cu^{2+}).

L'étude a porté aussi sur la détermination de :

- la cinétique d'adsorption pour les trois concentrations.
- des isothermes d'équilibre.
- des coefficients de diffusion.
- de l'influence du pH sur l'adsorption pour $C_0 = 30 \text{ mg/l}$.
- de la chaleur d'adsorption.

PARTIE

THEORIQUE

* TABLEAUX *

PARTIE THEORIQUE

- # Tableau N°1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption.
- # Tableau N°2 : Principaux usages des différents types d'adsorbants.
- # Tableau N°3 : Valeurs de K .

* FIGURES *

- # Figure N°1 : Différents types d'isothermes d'adsorption en phase gazeuse.
- # Figure N°2 : Histoire du diagramme B.E.T
- # Figure N°3 : Différents types d'isothermes d'adsorption en phase liquide.
- # Figure N°4 : Variation de l'abaissement de la concentration lors de l'adsorption de solutions benzéniques d'éthanol.
- # Figure N°5 : TREYBAL : courbe $E=f(D_e \cdot t / R^2)$.
- # Figure N°6 : Schéma et principe d'un appareil d'adsorption atomique.

X 5.1. DEFINITION :

La surface d'un corps liquide ou solide (adsorbant), en contact avec un autre liquide ou un gaz (adsorbé .) modifie la phase non solide comme si elle le concentrait sur sa paroi ou interface (l'interface étant une surface continue existant entre deux phases EMMETT 1954 (4) sous des pressions considérables sans réaction chimique proprement dite. Ce phénomène physico-chimique a été appelé adsorption, du latin ad (sur) et sorber (absorber) (4) pour le différencier de celui d'absorption qui n'est pas un phénomène de surface mais une répartition uniforme d'une substance dans toute la masse du solide ou du liquide. Mc BAIN (1) a suggéré l'utilisation du terme sorption pour décrire un processus dans lequel s'effectuent simultanément l'absorption et l'adsorption.

L'adsorption est un phénomène très général, elle se produit avec plus ou moins d'intensité sur à peu près toutes les surfaces séparant deux milieux différents, elle est aussi plus ou moins réversible c'est à dire que la fixation d'une substance sur une surface dans certaines conditions expérimentales peut être suivie du départ de cette substance si les conditions expérimentales varient, ce départ hors de l'adsorbant constitue la désorption. Les adsorbants peuvent être liquides ou solides, et les adsorbés gazeux, liquides en solution ou même en suspension.

X 5.2. DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION:

Il existe deux types d'adsorption :

- a) l'adsorption physique ou physisorption
- b) l'adsorption chimique ou chimisorption.

La différence qui existe entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique, est que dans le premier cas il y a mise en jeu de forces du type VAN DER WAALS tandis que pour le second il y a établissement de véritables liaisons chimiques.

On peut rencontrer les deux types d'adsorption dans un même système, mais la prédominance de l'un d'eux a lieu sous l'influence de la température. Du point de vue thermodynamique, l'adsorption est une transformation du premier ordre, qui convertit de façon discontinue par un changement d'état, une phase bien définie en une autre assez peu connue ne possédant plus que deux dimensions. Cette transformation s'effectue à pression et à température constantes.

Elle est caractérisée par une diminution de l'énergie libre et de l'entropie du système. Si elle est réversible, elle doit s'accompagner d'une diminution de l'enthalpie, c'est à dire que le processus est exothermique.

I.3. CARACTERISTIQUES DES DEUX TYPES D'ADSORPTION:

Le tableau n°1 donne les différences principales entre les deux types d'adsorption (7,5).

I.4. ADSORPTION DES CORPS DISSOUS :

Quand on immerge un solide dans une solution, il peut y avoir en principe adsorption de l'un quelconque des constituants et en particulier du solvant, donc cette adsorption du solvant est de nature à s'opposer dans une certaine mesure à l'adsorption d'un corps dissous. L'adsorption du soluté peut dépendre de la nature du solvant, c'est ainsi que pour des solutions équimoléculaires d'Iode, l'adsorption, par du charbon est moindre dans le benzène ou le toluène que dans le chloroforme (9).

TABLEAU N°1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption

PROPRIETES	ADSORPTION PHYSIQUE	ADSORPTION CHIMIQUE
Température d'adsorption	basse	généralement élevée
Chaleur d'adsorption	Faible=chaleur de condensation -5 à -10 KCal/mole	élevée de l'ordre de la chaleur de réaction -100-100 KCal/mole
Liaison entre fluide et solide	Physique	chimique
Spécificité	Processus non spécifique	processus spécifique
Cinétique	Très rapide, pratiquement indépendante de la température	très lente au dessous de la température d'activation
Adsorbant	Tous les solides	certaines solides
Adsorbat	Tous les gaz au-dessous de la température critique	quelques gaz réagissant chimiquement
Recouvrement	Possible en multicouches	monocouche
Importance	Détermination de la surface spécifique et de la taille des pores.	détermination des surfaces des centres actifs

* II.A.1- GENERALITES :

Tous les solides sur lesquels se produit une adsorption sont des corps poreux ou pulvérulents, c'est à dire présentant une très grande surface par rapport à leur masse. Celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui à son tour permet d'évaluer la qualité d'un adsorbant.

Un adsorbant présente une surface spécifique pouvant aller de 600 à 1500 m²/g (14), cette surface provient de la fragmentation intérieure et de la structure capillaire du solide.

Les adsorbants se présentent soit sous forme de granulés, en poudre ou sous forme de solides filés.

* II.A.2- CARACTERISTIQUES D'UN ADSORBANT :

Un solide adsorbant est caractérisé par ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques.

L'adsorption étant un phénomène de surface, il importe donc d'étudier les propriétés géométriques d'un solide.

Les caractéristiques essentielles d'un adsorbant se résument à :

a) La surface spécifique.

C'est l'une des caractéristiques principales d'un adsorbant, elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité, elle mesure la capacité d'adsorption du solide.

b) Le facteur de forme .

Pour un volume donné de particules, leur surface externe sera d'autant plus grande que ces grains auront une forme plus irrégulière d'où l'intervention de ce facteur de forme, il est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide en particulier sa résistance à l'attrition.

c) Distribution de la taille des grains.

Elle permet de déterminer certains facteurs tels que la perte de charge lors de l'écoulement du fluide à travers l'adsorbant. Un bon contact et une perte de charge minimale nécessitent une granulométrie fine.

d) Distribution de la taille des pores.

Elle détermine la cinétique globale du processus d'adsorption, car elle renseigne sur la facilité d'accès aux sites internes. Cet accès se fait par un mécanisme de diffusion.

En étudiant la porosité des adsorbants naturels V.T. BEKOR et NI ZOLEYSKI (16) limitèrent conventionnellement les rayons des pores aux valeurs suivantes :

1) MICROPORES: Le rayon est de l'ordre de 20 \AA , ils constituent 95% de l'aire massique et leur surface spécifique peut atteindre $600 \text{ à } 1500 \text{ m}^2/\text{g}$.

C'est dans ceux-ci que se développent les phénomènes d'adsorption vraie.

2) MESOPORES: $20 \text{ \AA} < r < 1000 \text{ \AA}$, leur aire massique varie entre $20 \text{ et } 70 \text{ m}^2/\text{g}$, ils jouent un rôle dans la cinétique car ils donnent accès aux micropores.

3) MACROPORES: $r \geq 1000 \text{ \AA}$, leur faible aire massique ($0,5\text{-}2 \text{ m}^2/\text{g}$) fait qu'ils ne jouent pas un rôle important dans l'adsorption, mais servent de couloir permettant le passage des molécules vers les micropores et les mésopores.

II.A.3- LES DIFFERENTS TYPES D'ADSORBANTS:

Les principaux adsorbants utilisés en pratique sont soit des produits naturels employés tels quels, (terres à foulon) ou après un traitement préalable (activation) ayant pour but d'en augmenter la porosité, soit certaines matières plastiques de synthèse.

Certains adsorbants ont une origine minérale, ce sont les argiles, les magnésies, les bauxites, l'alumine et le gel de silice ; les autres (noir animal, charbons végétaux, résines synthétiques) sont d'origine organique.

A l'état brut, tous les adsorbants naturels ont de faibles surfaces spécifiques (50 à 200 m²/g) (9), leur capacité est donc faible, par suite d'un traitement, ils acquièrent une surface plus grande, c'est ainsi que les adsorbants industriels ne sont utilisés que s'ils ont une surface spécifique d'au moins 300 m²/g (9).

II.A.4-ACTIVATION DES ADSORBANTS :

Afin d'augmenter la surface spécifique d'un adsorbant donc de la porosité on a recours à la technique d'activation, celle-ci dépend essentiellement de sa nature . Nous en donnons quelques exemples :

a) Argiles activées:

Elles s'obtiennent par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite....) puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique ou suflurique ou autres. L'opération est suivie d'un lavage à l'eau et d'un séchage dans des conditions bien déterminées puis d'une pulvérisation . Les argiles activées (ou terres décolorantes) servent principalement à la décoloration et à la purification des huiles minérales et des huiles végétales.

b) Gel de silice:

Il se présente sous la forme de grains durs et poreux, il est préparé par séchage dans des conditions bien définies (qui dépendent de son utilisation future) de précipité colloïdal obtenu par action d'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium . Il est surtout employé comme agent de déshydratation.

c) Le noir animal :

Il résulte de la pyrolyse à 900°C d'os dégraissés, il est constitué par un résidu minéral très poreux recouvert de carbone. Il sert surtout pour la décoloration de jus sucrés.

II.A.5- Applications des différents adsorbants:

Le tableau n°2 nous donne un aperçu sur les différents adsorbants, leur usage et d'autres propriétés.

II.A.6- Désorption et régénération de l'adsorbant:

Lorsqu'un gaz (ou une vapeur) a été adsorbé par un solide, il est possible de le récupérer par désorption, ce qui a pour effet de régénérer l'adsorbant. La désorption peut être obtenue par chauffage prolongé sous vide, mais pour être totale, cette technique nécessite une température souvent incompatible avec la substance fixée. Ainsi préfère-t-on faire agir un gaz chaud (ou inerte) ou de la vapeur d'eau qui se substitue à l'adsorbant et l'entraîne hors de l'adsorbant.

Le mélange de substance entraînée, et de vapeur d'eau est successivement dirigé vers un condenseur et un séparateur, ce qui permet de recueillir à part l'eau condensée et l'adsorbant.

On complète la régénération de l'adsorbant en déplaçant l'eau qui a remplacé la substance fixée au moyen d'un courant d'air (ou de gaz inerte) chaud et l'on termine en refroidissant l'adsorbant à l'aide d'un courant d'air (ou gaz inerte) froid avant de l'utiliser à nouveau.

ADSORBANTS	USAGES.
Argiles naturelles (terres d'ouïlon) silicates d'aluminium et de magnésium.	Décoloration, neutralisation, séchage des produits pétroliers ex: lubrifiants des huiles.
Terres décolorantes activées.	Décoloration et purification des huiles minérales et des huiles végétales.
Magnésie activée.	Traitement des essences, régénération des solvants pour nettoyage à sec.
Alumine et bauxites activées	Déshydratation de l'air, catalyse.
Charbons actifs - charbons décolorants: - charbons adsorbants: - charbons médicaux:	Décoloration des sucres, des huiles et graisses végétales, purification des produits alimentaires et pharmaceutiques, purification de l'eau, lubrification, chromatographie Récupération des solvants, protection contre les gaz et vapeurs toxiques, catalyse Élimination des bactéries et des toxines.
Noir animal (carbonisation d'os)	Décoloration des jus sucrés.
Échangeurs d'ions.	Traitement des eaux, opération de concentration et de fractionnement.
Gel de silice:	Agent déshydratant.
Tamis moléculaires (cristaux synthétiques de zéolites ou de métal alumino-silicates)	Déshydratation des gaz et liquides, séparation des mélanges hydrocarbonés liquides et gazeux.

II.B.1. DEFINITION:

On désigne par charbon actif un charbon animal ou végétal ayant été traité spécialement lors de sa carbonisation en vue de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz et vapeurs ainsi que des liquides et des solutés . C'est l'extrême finesse de ses pores, le grand développement de sa surface interne qui confèrent ces propriétés au charbon.

Le charbon actif peut être préparé à partir des matières premières suivantes: tourbe, houille, charbon bitumeux, bois, pâte à papier, résidu ligneux, os et noix de coco, ce sont les végétaux ou les parties des végétaux dont le tissu est très serré et très dense qui conviennent le mieux pour subir ce traitement, et donner de meilleures capacités adsorbantes, les noix de coco, les grignons d'olives et les noyaux de pêches en sont des exemples .

II.B.2. DIFFERENTS TYPES DE CHARBON:

Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : en poudre ou en grains, le choix de la forme se fait suivant le mode et le domaine d'utilisation.

- en poudre pour le traitement des liquides par mélange.
- en granulés, filés ou concassés pour le traitement des liquides et des gaz par percolation en lit fixe, mobile, ou fluidisé.

a)- charbon en poudre :

Sa surface étant directement accessible, la cinétique d'adsorption est très rapide, il est aussi beaucoup moins cher que le charbon en grains, mais le fait qu'il soit impossible de le régénérer lorsqu'il est récupéré mélangé avec les hydroxydes empêche son utilisation étendue.

b) charbon en grains :

Ce type de charbon est utilisé en lit fixe, une fois saturé il peut être régénéré d'où son intérêt économique mais il est nécessaire de souligner que l'adsorption de certains produits se fait très lentement sur ce type de charbon.

II.B.3-INTERET DE L'UTILISATION DU CHARBON ACTIF DANS L'INDUSTRIE:

Le charbon actif reste de loin l'adsorbant le plus utilisé dans le domaine industriel, du fait de son importante surface spécifique (600-1500²/g) (14) et de sa capacité d'adsorption même s'il est humide, car les corps adsorbables déplacent l'eau.

C'est un adsorbant à très large spectre, vu que la plupart des molécules organiques se fixent à sa surface, on peut citer les composés aromatiques et hydrocarbures substitués.

II.B.4- ACTIVATION DU CHARBON:

a) activation chimique:

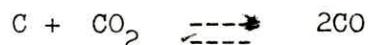
Pour obtenir du charbon actif, on imprègne d'abord des morceaux de bois, ou autre végétal dans différentes solutions minérales (les solutions d'acide phosphorique, de chlorure de zinc ou de chlorure de calcium sont les plus utilisées) puis on les pyrolyse. Le produit ainsi obtenu est lavé pour lui enlever l'agent d'activation puis séché.

REMARQUE :

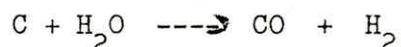
Un autre procédé de préparation du charbon actif consiste à pyrolyser un mélange de sciure de bois et d'une substance minérale très poreuse telle que la pierre ponce ce qui répartit le dépôt de carbone sur une très grande surface.

b) activation du charbon par le gaz : (15)

Le produit carbonisé est partiellement gazeifié en atmosphère oxydante (CO_2 , O_2 , Cl_2 , H_2S , H_2O) cette étape se fait à 900°C , le charbon brûle selon la réaction :



En général, on utilise l'action de la vapeur d'eau à température élevée sur du charbon suivant la réaction :



La structure obtenue est très poreuse.

II.B.5- REGENERATION DU CHARBON ACTIF :

Après un traitement sur le charbon, celui-ci devient saturé et nécessite donc une régénération. La régénération consiste à libérer les pores du solide soit par chauffage à 900°C par apport de vapeur, soit par un lavage sodique, la méthode de régénération étant choisie en fonction du contaminant retenu.

II.B.6- APPLICATIONS DU CHARBON ACTIF:

a) purification de l'eau :

Avant de rejeter les eaux résiduelles dans les cours d'eau, celles-ci doivent subir un traitement primaire de coagulation, floculation puis un traitement d'épuration et enfin un traitement sur charbon actif.

Le charbon actif adsorbe les contaminants organiques, les phénols et détergents, les pesticides et le chlore.

b) purification des effluents industriels :

Les industries fabriquent des produits utiles mais elles produisent aussi beaucoup d'effluents qui contiennent des contaminations de divers types.

Ces contaminations sont souvent dangereuses, toxiques et incommodes à l'environnement.

L'adsorption sur un charbon actif permet l'élimination de ces contaminations qui sont par la suite récupérées et recyclées, s'il s'agit de produits chers.

c) récupération des solvants :

L'industrie produit des solvants, et à cause des pertes et émanations, l'atmosphère s'en trouve contaminée, c'est pourquoi le procédé d'adsorption est une technologie importante, elle permet de récupérer ces solvants (surtout organiques) et de les recycler et par la même occasion de protéger l'environnement contre ce genre de pollution provoquée par les gaz industriels.

d) purification des sirops :

L'adsorption est la dernière opération avant l'obtention du produit fini, la décoloration de sirop concerne la fabrication du sucre. La régénération de l'adsorbant après décoloration du sirop passe par différentes étapes :

- ébullition dans l'acide chlorhydrique 1 à 4 % de HCl,
- ébullition dans une lessive de soude de 1 % de NaOH,
- séchage,
- cracking des substances organiques dans un four à 500-600 ° C .

Au cours de cette régénération les pertes sont estimées à 10% ÷ 20 % .

Dans l'industrie, toutes ces applications ont lieu dans des réacteurs fonctionnant soit en continu soit en discontinu, et selon des procédés différents.

EQUILIBRE D'ADSORPTION

III.1. ADSORPTION GAZ-SOLIDE.

III.1.1. GENERALITES:

Les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'adsorption physique permettent de classer les isothermes obtenus (quantité adsorbée en cm³ à T.P.N, ou en grammes, en fonction de la pression relative $\frac{P}{P_0}$) en sept types d'isothermes.

III.1.2. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES :

Les études ayant été faites surtout aux environs de la température ordinaire ou à de basses températures, ou n'aura affaire qu'au cas de l'adsorption physique.

Les isothermes ont des formes variables qu'ont peut regrouper en sept groupes :

III.1.2.1. ISOTHERME DE TYPE I(7): adsorption en monocouche.

- a) monocouche mobile sans interaction entre molécules adsorbées. isotherme de HENRY (modèle de HILL EVERETT) : la couche adsorbée est assimilée à une phase condensée du constituant gazeux.

Γ : concentration superficielle

P : pression (elle doit être faible)

K : constante.

$$\Gamma = K P$$

- b) monocouche mobile avec interaction : isotherme de VOLMER :

$$P = K \frac{\theta}{1-\theta} \exp \left(\frac{\theta}{1-\theta} + 2 \alpha \Gamma_{\infty} \theta \right) \frac{1}{RT}$$

θ : taux de recouvrement

α : correction de pression

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

K : constante

Γ_{∞} : concentration superficielle quand toute la couche est recouverte.

c) Monocouche fixe sans interaction :

- Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH (1909) (7) :

C'est une relation empirique, car elle a été obtenue expérimentalement, elle a été vérifiée approximativement pour de nombreux solides en particulier pour le charbon.

La formule pour cet isotherme est la suivante :

$$\frac{x}{m} = K P^n \quad 0,3 < (n) < 0,5$$

$\frac{x}{m}$: quantité de gaz adsorbé à T.P.N. sur m grammes d'adsorbant

P : pression partielle à l'équilibre.

K, n : constantes dépendant du couple adsorbant - adsorbé.

- Isotherme d'adsorption de LANGMUIR (7) :

La relation est fondée sur des bases théoriques, établies en 1916, elle est basée sur les hypothèses suivantes :

a) l'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, chaque centre ne peut fixer qu'une seule molécule et de plus, la surface est énergétiquement uniforme.

b) Il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées, chaque molécule réagit comme si elle était seule.

WALKEINSTEIN a ajouté les hypothèses suivantes :

- le nombre total des sites ne dépend pas du taux de recouvrement
- le nombre des centres d'adsorption est une constante donnée caractéristique d'une surface
- chaque centre d'adsorption ne peut se lier à une molécule qu'une seule façon.

Formulation de l'isotherme :

$$\frac{x}{m} = \frac{a p}{1 + b p}$$

ou

$$\frac{m'}{m_0} = \frac{b p}{1 + b p}$$

a, b : constantes dépendant du couple adsorbant - adsorbé.

$\frac{x}{m}$: quantité adsorbée par m grammes d'adsorbant

m_0 : quantité adsorbée par une monocouche

p : pression d'équilibre

m' : quantité adsorbée

d) monocouche fixe avec interaction:

Isotherme de FROWLER, équation de GRAHAM (7):

La méthode statistique a été utilisée pour la détermination de l'équation, elle s'écrit de la façon suivante :

d'après FOWLER :

$$b p = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left(\frac{\Delta x Z}{R T} \theta \right)$$

où

Z : nombre de voisins immédiats pour un site donné

Δ : valeur qui mesure l'interaction entre deux molécules voisines

θ : taux de recouvrement

P : pression d'équilibre, b : constante de LANGMUIR et de FOWLER :

-GRAHAM a donné une relation globale tenant compte à la fois de l'équation de LANGMUIR et de FROWLER:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K^* P$$

K^* : fonction d'équilibre elle dépend du type de surface et du type d'interaction.

Equation de JOVANOVIC (13):

$$V = \frac{V_m}{m} \left\{ 1 - \exp(-ax) \right\}$$

V : volume adsorbé

$\frac{V}{m}$: volume adsorbé pour former une monocouche

a : constante

x : pression relative.

III.1.2.2. ISOTHERMES DU TYPE II et III :

La forme de ces isothermes s'explique par la possibilité d'existence d'une infinité de couches monomoléculaires lorsque la pression d'équilibre tend à se rapprocher de la pression de liquéfaction.

Il existe cinq modèles qui représentent ce type d'isotherme :

a) Equation de B.E.T. (1935) (4)

$$\frac{P}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

P : pression mesurée

P₀ : pression de saturation

V : volume adsorbé

V_m : volume adsorbé pour une monocouche

C : constante dépendant du couple adsorbant-adsorbé

Allure du diagramme B.E.T :

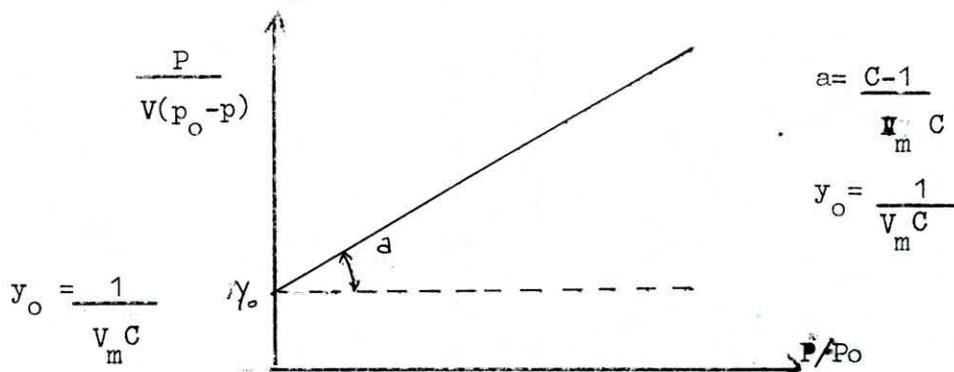


Figure N°2 : Allure du diagramme B.E.T.

b) Equation du potentiel de POLANYI (7):

POLANYI a proposé en 1940 une théorie qui ne repose sur aucun modèle défini. Il a mesuré les forces qui s'exercent sur une molécule, gazeuse au voisinage d'un solide, le travail de ces forces pour amener la molécule de la phase gazeuse jusqu'à la surface où elle se condense correspond au potentiel d'adsorption.

La formule obtenue est :

$$\boxed{\varepsilon_x = RT \ln \frac{p_0}{p_x}}$$

ε_x : potentiel d'adsorption d'une masse x de gaz

p_x : pression d'équilibre d'adsorption de la masse x de gaz

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

A l'équilibre le volume de cette masse X adsorbée est :

$$\Phi_x = \frac{X}{\rho_{\text{liquide}} x T}$$

ρ_{liquide} était la densité du liquide à la température T d'adsorption.

Il obtient ainsi une courbe $\varepsilon_x = f(\Phi_x)$ dite "caractéristique".

c) Equation de DUBININ - RADUSKEVITCH - KAGANER (D.R.K) (7) :

DUBININ et ses collaborateurs ont utilisés la théorie du potentiel de polanyi, ils ont tenu compte de la fonction de volume de remplissage des micropores, l'équation est donnée par :

$$\boxed{\log \theta = - D \left[\log (P/P_0) \right]^2}$$

où θ est la surface recouverte

d) Théorie de la lame de FRENKEL-HALSWAY - HILL (F.H.H) (7) :

Le système étudié est constitué par une lame de liquide adsorbée sur une épaisseur uniforme à la surface d'un solide semi-infini.

L'équation s'écrit :

$$\ln \frac{P}{p_0} = - \frac{a}{\rho^3}$$

a : constante

ρ : concentration du film en adsorbat (moles/cm²)

e) Equation de JOVANONIĆ (13) :

$$V = V_m (1 - \exp (- a x) + \exp (bx))$$

a, b: constantes dépendant du couple adsorbant, adsorbat.

V : volume adsorbé

V_m : volume adsorbé pour une monocouche.

III.2.2.3. ISOTHERMES DU TYPE IV et V (relatifs aux solides à pores critiques) :

a) Equation de DUBININ (distribution gaussienne des pores).

$$\frac{q}{q_m} = \frac{w}{w_0} = \exp -K (RT \ln p/p_0)^2 \text{ avec } \epsilon = RT \ln p/p_0$$

b) Equation de COHEN et de KLISAROV (15):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{w}{w_0} = \frac{K P^n}{1 + K P^n}$$

avec :

$$n = \frac{RT}{A} ; K = \exp \left(\frac{\epsilon_m - RT \ln p_s}{A} \right)$$

III.1.2.4. ISOTHERMES DU TYPE VI et VII PROPOSE PAR PIERCE (Récent)

- Equation de pierce et SMITH :

$$\begin{array}{c} : \\ : \\ : V = V_0 + Ax / (1-Bx) \\ : \end{array}$$

III.1.2.5. ISOTHERME DU TYPE VIII A MARCHES (7):

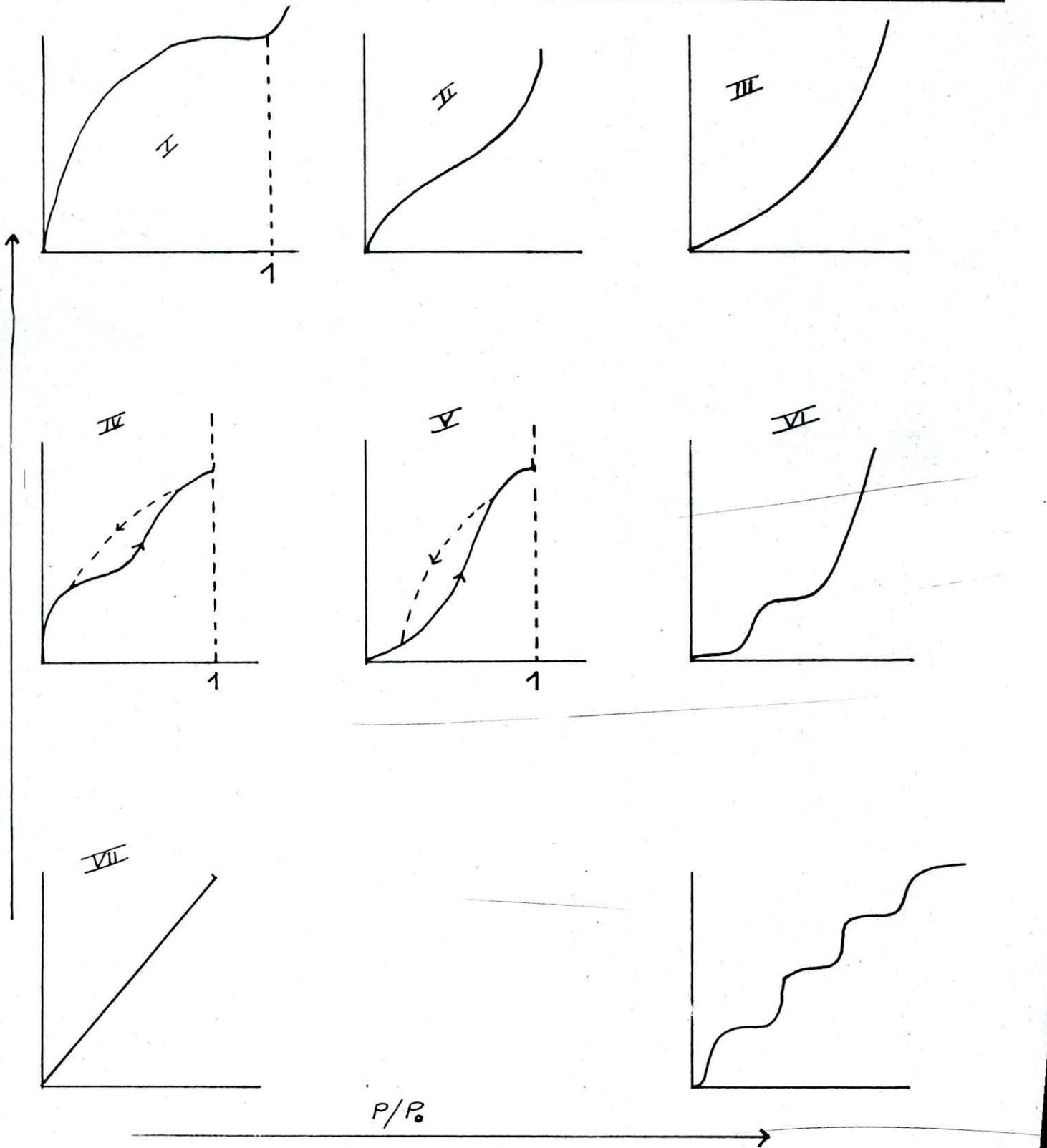
Introduite en 1966 par GREGG et SING, chaque marche correspond à une monocouche, ces marches montrent que le phénomène est complexe. La première marche est constituée de plusieurs sous-marches distinctes et relatives à des transformations diverses subies par la première couche au cours de sa croissance, les autres marches ont une allure relativement simple.

III.1.3. CONCLUSION :

Les équations citées ci-dessus trouvent leur application dans divers domaines, celles de LANGMUIR et de FREUNDLICH se rapportent à une adsorption en monocouche et les autres à une adsorption en polycouches, certaines de ces équations s'appliquent aussi bien à l'adsorption des gaz qu'à celle des liquides ou solutés où la pression est remplacée par la concentration.

En outre, l'équation de B.E.T a rendu des services précieux puisqu'elle est un moyen de la détermination des surfaces spécifiques des solides et du calcul de la différence entre les chaleurs d'adsorption pour la première couche et les suivantes ($C = \exp (E_1 - E_2) / RT$).

Figure N°1: Différents types d'isothermes d'adsorption.



III.2.1. GENERALITES:

Depuis longtemps, l'adsorption par un solide d'une substance dissoute est utilisée industriellement. (la décoloration des jus de sucreries date de 1810) bien que depuis, son emploi ait été étendu à d'autres domaines, le phénomène est beaucoup moins connu que celui de l'adsorption des gaz. Les faits sont ici complexes et leur étude théorique est encore non cernée totalement.

Il faut avant tout remarquer que le soluté et le solvant s'adsorbent tous deux simultanément sur le solide et que nous ne disposons pas de moyen direct pour différencier la fixation des deux substances (9) : L'adsorption que l'on mesure n'est donc qu'apparente.

III.2.2. INFLUENCE DU SOLVANT :

L'adsorption du solvant est de nature à s'opposer dans une certaine mesure à l'adsorption d'un corps dissous. Aussi l'adsorption d'un soluté peut dépendre de la nature du solvant. Mais d'autres facteurs peuvent jouer pour conditionner l'influence du solvant, comme les variations de structure du soluté avec la nature du solvant.

III.2.3. SPECIFICITE DE L'ADSORPTION :

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et de la nature du soluté. Il est des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis à vis d'un très grand nombre de corps, d'autres au contraire qui présentent des spécificités assez marquées, aucune règle générale n'a pu être donnée pour expliquer ce phénomène, mais il n'est pas douteux que les affinités du solide et du solvant pour le soluté jouent un rôle important dans l'adsorption (l'intensité d'adsorption augmente quand la solubilité du soluté diminue ou sa masse molaire augmente).

III.2.4. ADSORPTION POLAIRE ET APOLAIRE :

L'adsorption est dite polaire quand il y a fixation sélective d'ions d'un signe déterminé. Elle est apolaire pour les corps non ionisables et pour les électrolytes, lorsque cations et anions sont fixés en quantités équivalentes.

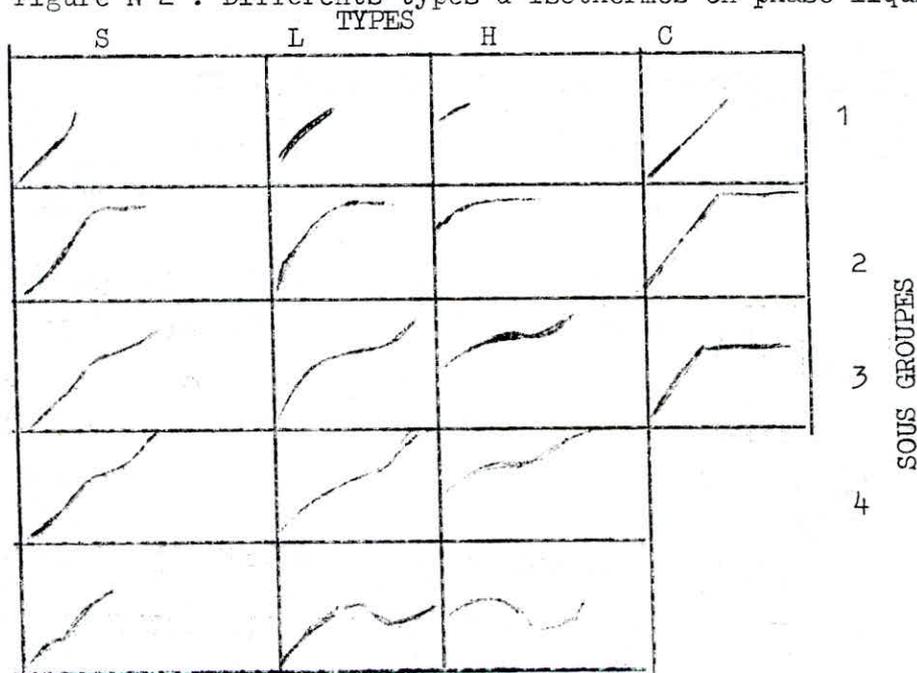
Ce sont des actions d'interface qui s'observent chaque fois qu'une substance dissoute se trouve en présence d'un solide lui offrant une grande surface de contact.

III.2.5. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES :

Giles et ses collaborateurs (1960) (10) ont classé les isothermes en quatre groupes principaux.

Cette classification est basée sur l'allure initiale de la courbe ; chaque groupe est subdivisé en sous-groupes (figure N° 2).

Figure N°2 : Différents types d'isothermes en phase liquide.



a) Courbes du type S :

Elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable. L'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devient progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes

à cause d'une attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté par l'occupation des sites d'adsorption.

b) courbes du type L (LANGMUIR):

Elles sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

c) courbes du type H (haute affinité):

Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions, dans l'adsorption des macromolécules et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

d) courbes du type C (constante) :

Elles sont caractérisées par un partage constant de soluté entre le solvant et le solide . Ce type se rencontre dans le cas d'adsorption sur des fibres textiles et sur des substances constituées de régions cristallines et de régions amorphes poreuses.

Dans chaque groupe on constate la présence d'un palier de saturation qui correspond à la formation de la couche monoléculaire, une augmentation de l'adsorption au delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, ou la formation de multicouches.

III.2.6. ADSORPTION EN SOLUTION DILUÉE-ISOTHERMES D'ADSORPTION:

Il a été constaté qu'en solution, l'adsorption ne se produit que sur des solides poreux ou pulvérulents possédant une très grande surface spécifique, il a été vérifié expérimentalement que certains résultats de l'adsorption des gaz pouvaient être étendus au cas des solutions peu concentrées.

Les isothermes d'adsorption en solution peuvent être représentés par la relation de FREUNDLICH et celle de LANGMUIR.

a) Relation expérimentale de FREUNDLICH

$$\frac{x}{m} = KC^n$$

$\frac{x}{m}$: quantité du soluté adsorbé par gramme d'adsorbant

C : concentration de la solution

K et n : constantes dépendantes du couple adsorbant-solution. n est peu différent de 0,5 et l'adsorption est d'autant plus forte que n est petit.

On vérifie la relation de FREUNDLICH en représentant les résultats expérimentaux en coordonnées logarithmiques ($\log x/m = f(\log C)$), l'isotherme est une droite dont la pente est égale à n et d'ordonnée $\log K$.

b) Relation de Langmuir : (1916)

A partir d'hypothèses sur la formation de couche monomoléculaire d'adsorbant, Langmuir a établi que la quantité de substance fixée sur le solide était donnée par :

$$\frac{x}{m} = \frac{aC}{1 + bC}$$

$\frac{x}{m}$: quantité adsorbée par gramme d'adsorbant

C : concentration de la solution

a, b : constantes.

III.2.7.7. ADSORPTION EN SOLUTION CONCENTRÉE :

Nous avons déjà signalé que l'adsorption en solution concernait tant le corps dissous que le solvant. L'abaissement de concentration de la solution résultant de l'adsorption, ne mesure par la fixation réelle du seul soluté mais la différence des deux phénomènes.

Ainsi on peut retrouver des adsorption négatives aux interfaces solides, la concentration du soluté étant plus faible près du solide, le solide présente une affinité plus grande pour le solvant que pour le soluté. Les isothermes de la figure N° 3 représentent respectivement les variations de l'abaissement de concentration par adsorption sur du charbon actif (figure N°3.A) et sur du gel de silice (figure N° 3.B) de solution d'éthanol dans le benzène et en fonction du titre de la solution.

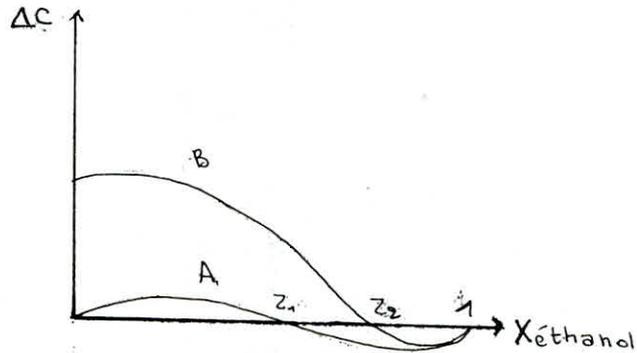


Figure N°3-Variation de l'abaissement de concentration lors de l'adsorption de solutions benzéniques d'éthanol.

A.par du charbon actif, B -par du gel de silice.

Aux faibles valeurs de X il y a adsorption préférentielle de l'éthanol, mais lorsque X augmente l'adsorption du benzène augmente aussi, aux points Z_1 et Z_2 les deux constituants s'adsorbent en proportions égales, donc l'adsorption apparente est nulle bien que l'adsorption de chaque constituant est considérable (9).

III.2.8. CARACTERES DE L'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE:

L'adsorption des liquides se produit beaucoup plus lentement que l'adsorption des gaz. Cela tient à ce que la vitesse de diffusion du soluté est beaucoup plus faible en solution qu'en milieu gazeux, et qu'elle est moins grande à l'intérieur des pores du solide. Donc les facteurs qui accroissent la vitesse de diffusion augmentent la vitesse d'adsorption. C'est ce que l'on

observe en abaissant la viscosité de la solution que ce soit par dilution ou par élévation modérée de la température qui, en même temps diminue le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

D'autre part, la quantité de soluté adsorbé sur un solide donné est en général plus grande en solution aqueuse qu'en solution organique.

III.2.9. ADSORPTION DES ELECTROLYTES OU ADSORPTION POLAIRE : (3)

Les recherches sur l'adsorption des sels ont montré que l'adsorption d'un sel ionisé est une propriété additive du cation et de l'anion.

Un fait important doit être souligné, et qui est d'une grande importance ; l'anion et le cation d'un sel peuvent ne pas être adsorbés en quantités équivalentes, à tel point que l'un des ions puisse être quantitativement adsorbable ou presque et tandis que l'autre ne le soit pour ainsi dire pas. C'est ainsi que dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, l'ion hydrogène est beaucoup plus aisément adsorbable que l'ion chlore.

Mais une séparation notable des charges n'est pas possible, la solution ne pouvant acquérir une charge électrique élevée.

L'adsorption peut devenir notable si l'adsorption d'un ion de charge donnée peut s'accompagner de l'apparition dans la solution par un processus quelconque d'un autre ion de charge équivalente, de manière à respecter la neutralité électrique de la solution.

a) L'ion est fourni par le solvant :

Il faut que le solvant soit lui même ionisable, comme c'est le cas pour l'eau.

C'est ainsi que l'on sait depuis longtemps (3) que la présence d'un adsorbant peut modifier le pH de la solution d'un électrolyte. Ce phénomène se manifeste aussi bien pour les sels organiques que pour les sels inorganiques. Si c'est le cation qui est le plus fortement adsorbé, la solution devient acide par apparition d'ions hydrogènes, tandis que les ions oxhydrilés viennent se fixer sur la couche des cations adsorbés. Tout se passe donc comme s'il y avait fixation de la base par le solide avec libération en solution d'une quantité équivalente d'acide.

Inversement, la solution devient basique si l'ion est le plus fortement adsorbé.

b) L'ion est fourni par l'adsorbant :

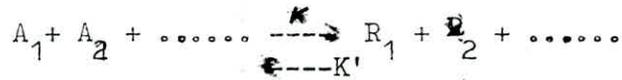
Il faut alors que l'adsorbant renferme lui même des ions, comme c'est le cas pour les adsorbants à structure ionique dits hétéropolaires. Le solide qui adsorbe un ion de la solution lui en restitue en échange un autre, on parle dans ce cas d'adsorption d'échange. C'est ainsi que le silicate de calcium adsorbe le cation coloré du bleu de méthylène, en envoyant dans la solution une quantité équivalente d'ions calcium.

IV.1. INTRODUCTION

La thermodynamique peut nous renseigner avec précision sur l'état d'équilibre des systèmes, mais elle ignore le facteur temps, elle nous permet de prévoir quel doit être le sens des transformations et quels états doivent être atteints mais elle ne nous dit rien sur les moyens de les réaliser et sur les modalités mêmes de l'évolution des systèmes.

L'étude cinétique d'une réaction chimique permet de déterminer certains paramètres tels le schéma réactionnel, le mécanisme, le mode d'activation. Parfois on limite l'étude de la cinétique d'une réaction chimique à la détermination de la relation existant entre la composition du système réactionnel et le temps, ce qui définit la vitesse de la réaction.

L'étude de la vitesse de réaction chimique est l'un des plus anciens problèmes de la chimie physique, les premières observations furent faites par WENZEL en 1777 (3), les travaux de WILHELMY 1850 de BERTHELOT et PEAN DE Saint-Gilles (1862)(3) conduisirent VAN T. Hoff à considérer que de façon générale dans une réaction du type :



La vitesse de réaction doit être de la forme

$$v = k C_{A_1}^{\alpha_1} C_{A_2}^{\alpha_2} \dots$$

Cette généralisation est à la base de la démonstration dite cinétique de loi d'action de masse rapportée aux concentrations par GULDBERG et WAAGE (3). En effet si la réaction peut se faire aussi en sens inverse, on doit avoir de la même manière :

$$v' = k' C_{A_1}^{\alpha_1'} C_{A_2}^{\alpha_2'} + \dots$$

Si l'on écrit qu'à l'équilibre $v = V'$ on trouve bien l'expression classique de la loi d'action de masse rapportée aux concentrations. formulation de la vitesse de réaction :

On peut exprimer une vitesse de réaction soit par rapport à un constituant donné, c'est la vitesse spécifique, soit la vitesse globale.

IV.2. LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION :

Le phénomène d'adsorption est classé parmi les réactions équilibrées. Les cinétiques d'adsorption et de désorption obéissent alors aux lois du processus d'ordre 1.

IV.2.1. HYPOTHESES :

Pour déterminer l'équation cinétique il est important de considérer certaines hypothèses, à savoir que :

- la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration C et à la fraction libre $(1-\theta)$. (θ : fraction de sites occupés par l'adsorbant).

- la vitesse de désorption est proportionnelle à θ .

soit V la vitesse du phénomène, on a donc :

$$V = K C (1-\theta) - K' \theta \quad (1)$$

K = constante de vitesse de l'adsorption

K' = " " de la désorption

Soient \bar{C}_m la concentration de l'adsorbant nécessaire pour couvrir tous

les sites d'adsorption et \bar{C} la concentration adsorbée à l'instant t . on a :

$$\theta = \frac{\bar{C}}{\bar{C}_m} \quad (2)$$

$$\text{d'où } V = K \bar{C} (\bar{C}_m - \bar{C}) - K' \bar{C} \quad (3)$$

avec :

$$K = \frac{K}{\bar{C}_m} \quad K' = \frac{K'}{\bar{C}_m}$$

Comme la vitesse spécifique est donnée par :

$$V = -\frac{1}{m} \frac{dN}{dt} \quad (4)$$

$$-\frac{V}{m} \frac{dc}{dt} = KC \left(\bar{C}_m - \bar{C} \right) - K' \bar{C} \quad (5)$$

où $\bar{C} = C_0 - C$ C_0 : concentration initiale de la solution

$$-\frac{V}{m} \frac{dc}{dt} = KC \left(\bar{C}_m - C_0 + C \right) - K' \left(C_0 - C \right) \quad (6)$$

A l'équilibre $V = 0$ et $C = C_e$ ce qui permet de calculer :

$$K' = \frac{KC_e \left(\bar{C}_m - C_0 + C_e \right)}{C_0 - C_e} \quad (7)$$

La vitesse devient : $-\frac{V}{m} \frac{dc}{dt} = K \left(C - C_e \right) \left(C + a \right) \quad (8)$

$$a = \frac{C_0 \left(\bar{C}_m - C_0 + C_e \right)}{C_0 - C_e}$$

Après intégration de l'équation on obtient :

$$\log \frac{C - C_e}{C + a} = - \left(C_e + a \right) K \frac{m}{V} t + \log \frac{C_0 - C_e}{C_0 + a} \quad (9)$$

IV. 2.2. 2eme LOI D'ADSORPTION :

Cette loi a été énoncée par Weber, elle s'écrit :

$$C_0 - C = A \cdot q \sqrt{C_0} \sqrt{t}$$

C_0 : concentration du soluté à l'instant zéro

C : " " " " " t

A : paramètre caractéristique de l'adsorbant

q : quantité d'adsorbant mis en jeu.

IV.3 DETERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION :

Pour la détermination de la chaleur d'adsorption, on utilise la relation de clapeyron-clausius (1)

$$\log \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{\Delta H}{2,303 R}$$

$$\left\{ \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right\}$$

P_1 : pression d'équilibre du gaz à la température T_1 .

P_2 : " " " " " T_2 .

ΔH : chaleur d'adsorption.

R : constante des gaz parfaits.

Etant donné que l'adsorption est un phénomène réversible, nous pouvons utiliser les formules générale d'Arrhenius, qui permet de déterminer la constante d'équilibre thermodynamique.

$$K = \frac{K_0 \exp\left\{ \frac{Q}{RT} (T - T_0) \right\}}{T T_0}$$

où:

K : constante à la température T .

K_0 : " " " T_0 .

R : constante des gaz parfaits.

Q : enthalpie d'adsorption

Si K est la constante d'équilibre d'adsorption $\Rightarrow Q$ est la chaleur d'adsorption.

Si K " " de vitesse " $\Rightarrow Q$ est l'énergie d'activation dans l'étape correspondante.

Les constante de vitesse augmente avec la température quelle que soit les réactions. L'adsorption des substances est une réaction exothermique. C'est pourquoi les valeurs des constantes d'adsorption baisse avec la température, les valeurs des constantes de vitesse s'élève avec la température (11).

Donc les chaleurs d'adsorption est égale à :

$$Q = \frac{R T_0 T}{T - T_0} \ln \frac{K}{K_0}$$

K et K_0 seront déterminées lors de l'étude cinétique.

IV.4. MODE DE TRANSFERT DE MATIERE:

L'une des composantes importantes du phénomène de transfert de matière est la diffusion, elle peut présenter deux modes :

a) la diffusion moléculaire :

Elle peut être définie comme le déplacement spontané dans une direction moyenne donnée de certaines molécules à l'intérieur d'un système. Elle est ainsi appelée car elle résulte de l'agitation, thermique des molécules et se réalise à l'échelle moléculaire, elle n'est possible qu'en raison de la discontinuité de la matière et peut se manifester aussi bien chez les fluides que chez les solides.

On observe ce mode de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase au repos ou animée d'un mouvement laminaire et ceci lorsqu'il existe un gradient de concentration entre deux points.

b) diffusion turbulente :

Elle s'observe lorsque le transfert de matière s'effectue au sein d'une phase en mouvement turbulent, elle est accompagnée d'un déplacement de matière à l'intérieur d'une phase et ne peut donc se produire que chez les fluides.

Ce type de diffusion peut être naturel (provoqué par un gradient de concentration) ou forcé (favorisé par une cause extérieure au système telle l'agitation). Il existe un mouvement supplémentaire de la matière par tourbillons donc les transferts de matière sont beaucoup plus rapides par diffusion turbulente.

IV.5. DIFFUSION DANS UN MILIEU POREUX :

La diffusion dans un milieu poreux dépend de la texture de ce dernier, la phase solide s'opposant au mouvement des molécules, celles-ci peuvent se déplacer plus rapidement dans des grains à porosité élevée et à larges pores.

Mécanisme de la diffusion des produits dans le grain:

Dans le cas de la diffusion de substances à travers un milieu poreux on peut distinguer plusieurs mécanismes.

Si les pores sont larges, le libre parcours de la molécule (c'est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions) est alors bien inférieur au diamètre du pore et donc les molécules se heurtent entre elles plus fréquemment qu'avec les parois du pore. Donc le coefficient de diffusion est égal au coefficient de diffusion moléculaire qui ne dépend pas du diamètre des pores.

b) diffusion de KNUDSEN :

Dans les pores étroits, pour lesquels le libre parcours moyen est plus grand que le diamètre des pores, la molécule heurte beaucoup plus souvent les parois du pore, donc elle est beaucoup plus gênée par ces parois. Par suite, la vitesse de diffusion dépend du diamètre du pore et des propriétés de la molécule qui diffuse, principalement de sa masse moléculaire.

Si une substance A diffuse selon les diffusions de KNUDSEN le long d'un pore cylindrique, le coefficient de diffusion est donné par :

$$D_A = 9700 R_{\text{pore}} \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

où

R : diamètre du pore en cm

T : température absolue

M_A : masse moléculaire de A.

Sous une pression normale, les diffusions de KNUDSEN apparaît dans les gaz lorsque les pores sont inférieurs à 1000 Å.

En phase liquide seule, la diffusion moléculaire existe. Comme les parois du pore gênent les déplacements de la molécule, le coefficient de diffusion de KNUDSEN est toujours inférieur au coefficient de diffusion moléculaire.

c) diffusion superficielle:

Dans quelques catalyseurs, les molécules peuvent se déplacer même une fois adsorbées, c'est à dire à l'intérieur de la couche des

molécules adsorbées. Cependant il n'a pas été encore démontré de façon probante que ce mode de diffusion contribue réellement au déplacement des molécules. Ce déplacement apparaît probablement dans des pores très étroits, dans lesquels le mouvement des molécules est très lent.

On calcule le coefficient de diffusion superficielle d'après l'équation suivante :

$$D_s = \frac{1}{2} W_s \lambda_s \exp(-E/RT).$$

où

D_s : coefficient de diffusion superficielle

W_s : vitesse moyenne des molécules de gaz

λ_s : libre parcours moyen en phase superficielle

E : énergie d'activation de la diffusion superficielle

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue.

d) diffusion interne totale :

Le transfert total des molécules dans un grain d'adsorbant est donc le résultat de la diffusion en phase gazeuse dans les pores (D_g) et de la diffusion superficielle (D_s) à la surface des pores.

Le coefficient effectif D_e définit le transfert total, il est fonction de E , D_g et D_s . On peut le calculer à partir des équations suivantes :

$$D_e = D_s + \epsilon \frac{D_s}{H}$$

et

$$D_e = \frac{D_g}{H} \left(1 + H \cdot \frac{D_s}{D_g} \right)$$

où :

De : coefficient effectif de diffusion

Dg : coefficient de diffusion en phase gazeuse

Ds : coefficient de diffusion superficielle

ϵ : porosité du granulé

H : gradient de l'isotherme d'adsorption.

IV.6. DETERMINATION DU COEFFICIENT EFFECTIF DE DIFFUSION De:

IV.6.1. METHODE DE TIMOFEEV :

TIMOFEEV a proposé les formules suivantes dans le cas des grains sphériques et cylindriques.

a) cas d'un grain sphérique :

$$De = 0,308 \frac{R^2}{\tau_{0,5}^2}$$

où :

R est le rayon de la sphère et $\tau_{0,5}$ est le temps nécessaire à la saturation de l'adsorbant jusqu'à la moitié de sa capacité.

b) cas d'un grain cylindrique:

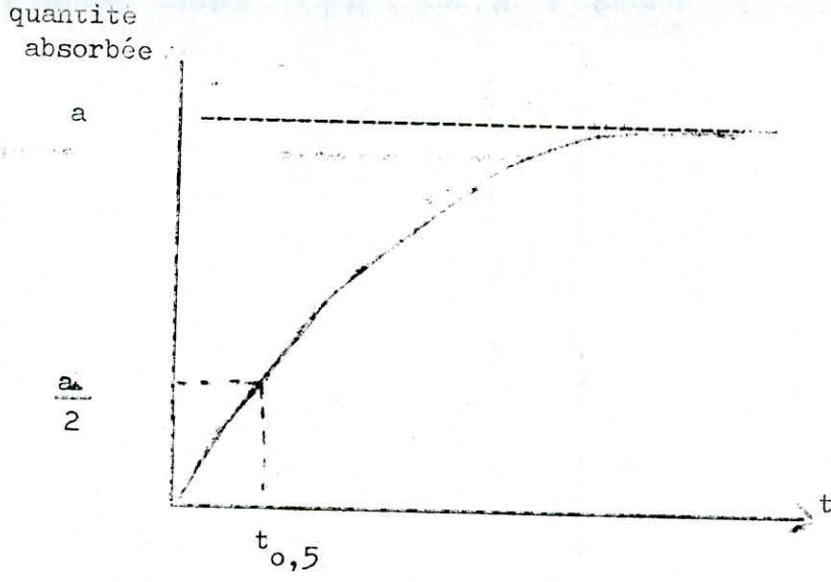
$$De = K \frac{R^2}{\tau_{0,5}}$$

où R est le rayon d'un grain.

Le coefficient K est fonction de la longueur L du grain et de son rayon, il dépend donc du rapport $\frac{L}{R}$ selon le tableau suivant :

L/R	: 1	: 2	: 4	: ∞
K	: 0,186	: 0,318	: 0,450	: 0,599

$\tau_{0,5}$ est déterminé à partir de la courbe cinétique expérimentale.



IV.6.2. METHODE DE CRANK : (C. I.):

Cette méthode est appliquée pour les grains sphériques. Dans ce cas la deuxième loi de Fick s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial CS}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(De \frac{\partial CS}{\partial r} \right) \right]$$

- où Cs : concentration de l'adsorbât ;
- r : distance radiale du centre de la sphère ;
- t : temps

Si on admet que le coefficient effectif De est constant et indépendant de la concentration, cette équation devient :

$$\frac{\partial CS}{\partial t} = De \left(\frac{\partial^2 CS}{\partial r^2} + \frac{\partial CS}{\partial r} \cdot \frac{2}{r} \right)$$

Dans le cas de faibles variations de la concentration, De est indépendant de la concentration.

Les résolutions de l'équation est donnée sous forme de deux paramètres adimensionnels qui sont définis par :

$$\frac{De}{R^2} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{M_t}{M_{\infty}}$$

où :

R : rayon du grain sphérique

Mt : masse adsorbée jusqu'au temps t

M_∞ : " " à l'équilibre

La figure (4) tiré de TREYBAL donne $E = 1 - \frac{M_t}{M_\infty} = f\left(\frac{Det}{R^2}\right)$

La résolution se faisant graphiquement, donc connaissant les valeurs de $\frac{Det}{R^2}$ on trace la courbe $\frac{Det}{R^2}$ en fonction de t ($\frac{Det}{R^2} = f(t)$) la

partie donne $\frac{De}{R^2}$ donc De.

IV.6.3. METHODE DE KORTA :

Cette méthode concerne aussi bien les grains sphériques que cylindriques, le coefficient de diffusion effectif est donné par :

$$De = K \frac{R^2}{\pi^2 t}$$

où :

R : rayon de la sphère ou du cylindre.

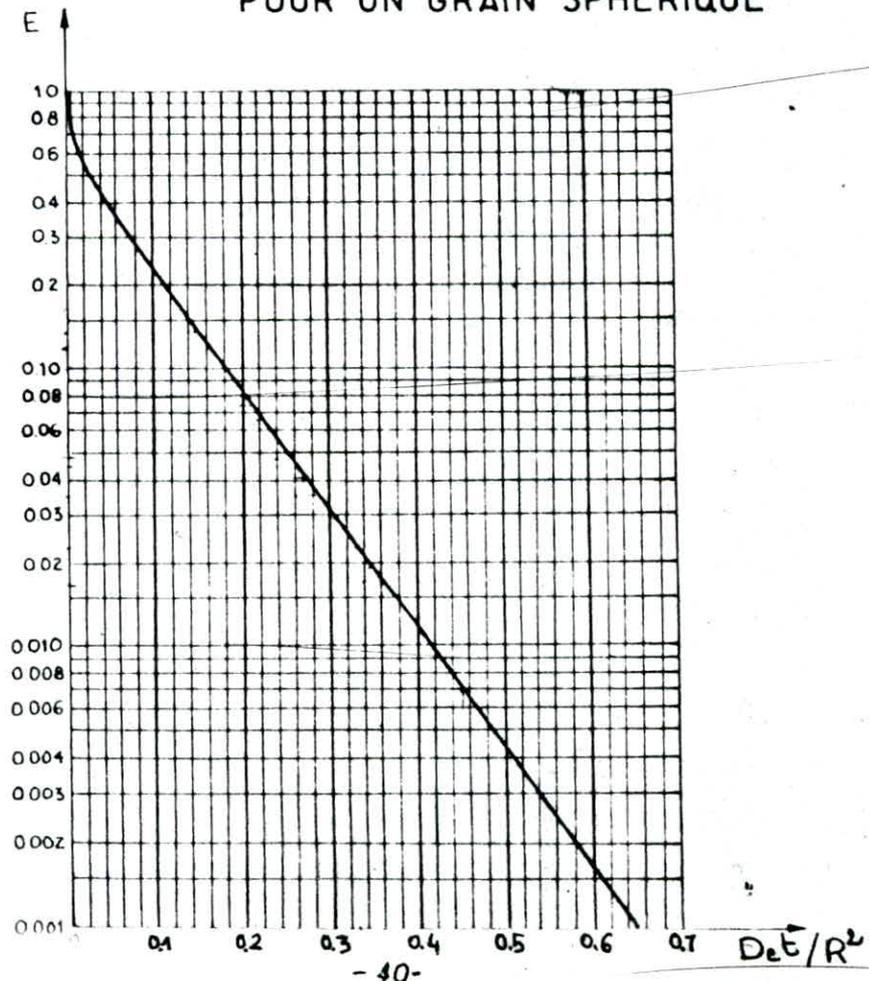
Les valeurs du coefficient K dépend de γ dans le cas d'une sphère, elle dépend à la fois de γ et du rapport L/R, dans lequel L désigne la longueur du cylindre.

Les valeurs de K sont données par le tableau (3). Ces différentes équations permettent dans le cas de l'adsorption des corps dissous, d'évaluer l'influence de la diffusion, ce que nous ferons dans le cas de l'adsorption de solution de cuivre sur du charbon actif.

TABLEAU 3 VALEURS DE K_γ
DANS LE CAS D'UNE SPHERE ET D'UN CYLINDRE

γ	K_γ		
	SPHERE	CYLINDRE	
		L/R=2	L/R=4
0.10	0.00909	0.0091	0.0128
0.20	0.0386	0.03913	0.0569
0.30	0.0928	0.0955	0.1365
0.40	0.1775	0.1854	0.2615
0.50	0.3015	0.3195	0.4450
0.60	0.4788	0.5161	0.7098
0.70	0.7340	0.8050	1.0920
0.80	1.1205	1.2533	1.6718
0.85	1.4031	1.5870	2.0966
0.90	1.8060	2.0660	2.7040
0.95	2.4980	2.8920	3.7540
0.97	3.0089	3.5024	4.5330
0.99	4.1074	4.8167	6.2176

FIGURE 5 VARIATION DE "E" EN FONCTION DE $\frac{D_e \cdot t}{R^2}$
POUR UN GRAIN SPHERIQUE



V.1. GENERALITES:

Il existe différentes méthodes de dosage du cuivre, chacune fait l'objet de plusieurs modifications tendent à augmenter sa sensibilité et sa spécificité .

Nous pouvons citer comme méthodes :

- la complexométrie
- l'analyse par l'ultra-violet visible
- l'analyse colorimétrique
- " polarographique
- " par iodométrie.
- le titrage potentiométrique avec une électrode indicatrice de cuivre,
- l'analyse par absorption atomique.

De nos jours, la nécessité d'avoir une sensibilité accrue pour des dosages très fins a fait que l'absorption atomique est l'une des méthodes les plus utilisées .

Cette méthode d'analyse a été mise au point par WOOD et ses collaborateurs (17) et c'est celle que nous avons utilisée au cours de cette étude du fait de sa précision et de sa sensibilité.

V.2. PRINCIPE DE LA METHODE

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par rapport d'une énergie extérieure sous forme de photons de fréquence bien définie.

C'est cette propriété qui constitue le principe de base de la méthode.
-Description de l'appareil:

Les pièces essentielles d'un appareil de spectrométrie d'absorption sont : (Figure N° 5)

- un générateur de photons.
- un générateur d'atomes constituant la cellule d'absorption.
- un monochromateur simple.
- un détecteur associé à l'ensemble électrique de mesure.

Ces constituants sont souvent complétés par un modulateur.

Si les photons de fréquence ν produits par le générateur A sont en général bien absorbés proportionnellement au nombre d'atomes présents dans la flamme, d'autres photons de même longueur d'onde sont émis (excitation, fond continu). Le flux émergent sera donc la somme de ces deux types de flux. Donc en modulant le flux provenant de A, il est possible d'éliminer le signal parasite.

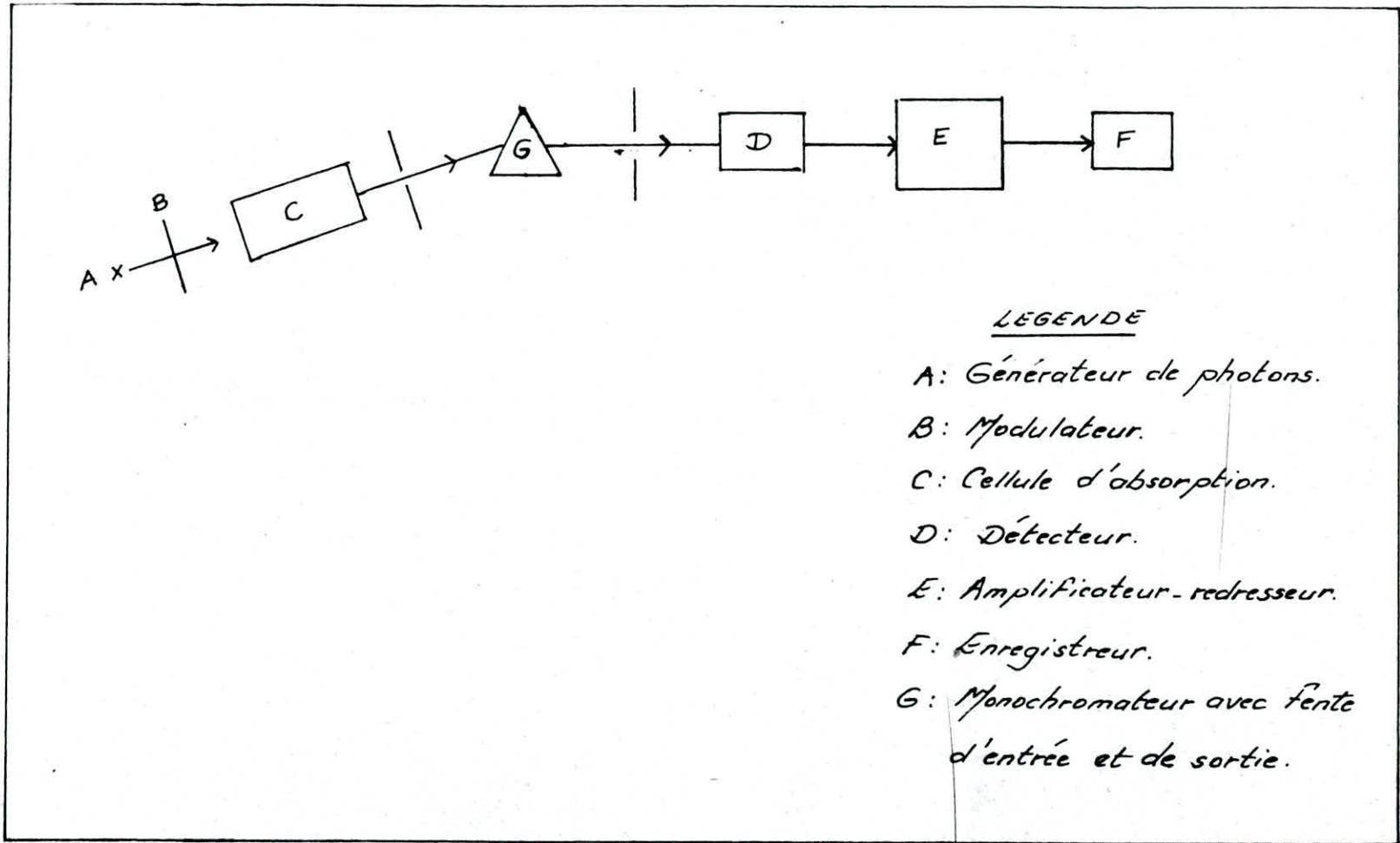
V.3. PRINCIPE DU FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL :

La source de photons émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser (cuivre : raie $324,8 \text{ \AA}$). Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément déterminé.

Cette vapeur atomique est le résultat de la dissociation thermique, effectuée dans une flamme (dans notre cas air - acétylène), de l'élément à doser qui était initialement sous forme d'une combinaison chimique.

La radiation modulée est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation ; seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié.

La radiation parasite émise dans la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur . C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après l'absorption.



LEGENDE

- A: Générateur de photons.
- B: Modulateur.
- C: Cellule d'absorption.
- D: Détecteur.
- E: Amplificateur-redresseur.
- F: Enregistreur.
- G: Monochromateur avec fente d'entrée et de sortie.

Figure N° 5 : Schéma et principe d'un appareil d'absorption atomique.

V.4. LIMITE DE LA DETECTION :

Elle est étroitement liée :

- l'élément à doser
- la nature du milieu d'analyse
- la stabilité de l'appareillage (lampe, flamme.....)

Le seuil de détection du cuivre en solution aqueuse est de $3 \cdot 10^{-3}$ mg/l

V.5. PRECISION DES DOSAGES

L'absorption atomique étant une méthode relative, l'exactitude des résultats obtenus dépendra de la précision de l'étalonnage et de la manière d'utiliser l'appareillage ainsi que de sa qualité.

La précision dépend en particulier :

- de la stabilité de la flamme, laquelle est liée aux fluctuations des débits gazeux
- du choix de la nature de la flamme
- de la sensibilité de l'appareil et de la finesse de lecture
- de l'étalonnage: la mesure sera d'autant plus précise que les solutions étalons et les solutions d'analyse auront des compositions plus voisines.

PARTIE

EXPERIMENTALE

CHAPITRE I.

GENERALITES.

I. 1 - Produits utilisés et leur préparation.

I.1.1. Préparation des solutions aqueuses de Cu^{2+} .

Nous avons préparé des solutions de Cu^{2+} à partir du composé $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ préalablement séché dans une étuve à une température comprise entre 105 et 110°C afin d'enlever toute l'eau de mouillage.

Ces solutions sont à des concentrations respectives de 30 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l.

Après leur préparation, nous avons filtré ces solutions afin d'enlever toutes les impuretés existant dans la solution, puis avons mesuré le PH.

La détermination de la concentration exacte de chaque solution se fait à l'aide de la courbe d'étalonnage donnant le pourcentage d'absorption en fonction de la concentration.

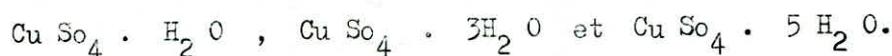
I.1.2. Généralités sur le cuivre.

Le cuivre est le premier métal utilisé par l'homme en quantités importantes. C'est l'un des rares métaux se trouvant à l'état pur, du fait de sa malléabilité, et sa ductibilité, il est l'un des métaux de base de l'industrie moderne.

Le cuivre cristallisé en un réseau cubique à faces centrées, son rayon est de $1,27 \text{ \AA}$, sa masse atomique de 63,54 et sa densité est de 8,95 ; son numéro atomique est de 29, sa température de fusion est de 1084,5°C et sa température d'ébullition est de 2336°C.

L'ion Cu^{2+} de rayon $q \ 72 \text{ \AA}$ est porteur de deux charges donne des complexes stables (hydrates, amines).

On peut trouver le cuivre II sous trois formes :



La seule forme qui soit stable dans les conditions normales est le $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

~~H_2O~~ ; il est soluble dans l'eau, celle-ci a une coloration bleue due à

la présence de l'ion Cu^{2+} hydraté en $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$.

. / ..

I.1.3. Préparation du charbon actif.

Afin de "réactiver" le charbon, nous l'avons fait bouillir dans de l'eau distillée pendant une heure pour lui enlever toutes les impuretés, puis nous avons procédé à une filtration sous vide. Le charbon actif recueilli a été mis à sécher dans une étuve à une température de 110°C. Afin d'éviter toute adsorption d'humidité, nous avons jugé nécessaire de laisser ce charbon dans l'étuve après chaque manipulation.

I. 2 - Technique d'analyse.

Comme nous l'avons indiqué dans la partie théorique, la méthode utilisée est l'analyse par absorption atomique, la description de cette méthode est donnée dans le chapitre V.

I. 3 - Caractéristiques du charbon actif.

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif. Ce charbon actif MERCK en poudre nous a été fourni sans aucune caractéristique, c'est pourquoi nous avons déterminé certaines d'entre elles à partir des méthodes de laboratoire.

Les propriétés physico-chimiques qui peuvent caractériser le charbon actif sont :

- la densité réelle ou densité structurale.
- la densité apparente.
- le volume poreux total.
- la porosité.
- la surface spécifique.

I.3.1. Densité réelle.

Les charbons actifs (actifs) se mouillent irrégulièrement et tendent facilement à emprisonner l'air, pour éviter cela nous avons utilisé la méthode suivante pour la détermination de cette propriété.

Nous mettons une quantité de charbon actif sec dans un picnomètre taré, nous

ajoutons la quantité nécessaire de méthanol - ne mouille pas le charbon actif - pour remplir le picnomètre et nous pesons.

D'autre part, nous remplissons le picnomètre de méthanol puis nous le pesons. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids de charbon utilisé et sachant le volume du picnomètre, nous déduisons la densité cherchée.

soient : m_0 : masse du produit à analyser (g)
 ρ : masse volumique du méthanol = 0,792 g/cm³
 m'_1 : poids de méthanol à ajouter à m_0 pour remplir le picnomètre
 m'_2 : poids de méthanol permettant de remplir le picnomètre.

La densité est donnée par :

$$d_{Re} = \frac{m_0 \rho}{m'_2 - m'_1} \quad (\text{g/cm}^3)$$

I.3.2. Densité apparente.

La méthode consiste à mettre une quantité de charbon actif dans une éprouvette propre et sèche puis à peser l'ensemble après avoir secoué l'ensemble pour éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette.

Sachant la tare et le poids de l'ensemble, nous déduisons le poids du charbon actif utilisé et nous lisons le volume.

La densité apparente est donnée par :

$$d_{app} = \frac{\text{poids de l'échantillon}}{\text{volume qu'il occupe}} \quad (\text{g/cm}^3)$$

I.3.3. VOLUME poreux total. (V.P.T.)

Il s'exprime par la relation suivante :

$$\text{V.P.T.} = \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_{Re}} \quad (\text{cm}^3 / \text{g})$$

. /..

I.3.4. Porosité. (ϵ)

La porosité est définie comme étant le rapport du volume du vide sur le volume total. Pour la mesure de ϵ , nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons de charbon actif jusqu'à un volume de deux (2) ml, soit alors une masse M_1 .

Nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume V_T de 4 ml, soit alors la masse M_2 .

La porosité est donnée alors par la formule :

$$= \frac{V_1}{V_T} = \frac{\frac{M_2 - M_1}{\rho_{\text{méth.}}} - V_2}{V_T}$$

où : $V_T = 4 \text{ ml}$

$$V_2 = 4 - 2 = 2 \text{ ml}$$

$$\rho_{\text{méthanol}} = 0,792 \text{ g/cm}^3$$

Le tableau N° 1 donne les valeurs de toutes les propriétés précédentes.

Le tableau N° 1 : valeur des propriétés du charbon actif.

densité réelle (g/cm^3)	1,877	Porosité (ϵ)	0,084
densité apparente (g/cm^3)	0,319	Pourcentage d'humidité	16,1 %
V. P. T. (cm^3/g)	2,602	Surface Spécifique (m^2/g)	372

I.3.5. Surface spécifique. (S)

La surface spécifique est une caractéristique essentielle d'un adsorbant, puisqu'elle détermine sa capacité d'adsorption. Elle est définie comme la surface accessible à un adsorbat par unité de masse.

. / ..

Nous avons déterminé cette surface à partir de l'étude de l'adsorption de l'acide acétique sur le charbon actif, et ce à partir de la transformée de l'équation de LANGMUIR calculée par la méthode des moindres carrés.

Tableau N° 2. Equilibre d'adsorption de l'acide acétique sur le charbon actif.

C_o (mole.l ⁻¹)	C_e (mole.l ⁻¹)	$X \cdot 10^3$ (mole)	$\frac{X}{m-3}$ (mole.g ⁻¹)	$\frac{C_e}{X/m} (b-1)$
0,515	0,49	1,25	2,50	196,0
0,495	0,47	1,25	2,50	188,0
0,296	0,27	1,30	2,60	103,8
0,201	0,18	1,05	2,10	85,7
0,147	0,13	0,85	1,70	76,5
0,106	0,09	0,80	1,60	56,3
0,093	0,08	0,65	1,32	60,6

A partir de la méthode des moindres carrés, on obtient l'équation :

$$\frac{x}{m} = \frac{0,034 C}{1 + 11,095C}$$

Avec : $m_o = 3,015 \cdot 10^{-3}$ mole g⁻¹ $b = 11,095$

d'où $S = \sigma \cdot N \cdot m_o \cdot 10^{-20}$ m² /g

$\sigma = 20,5 \text{ \AA}^2$ = surface d'encombrement de la molécule d'acide acétique.

m_o = quantité d'acide adsorbé pour former une monocouche (mole . g⁻¹)

d'où :

$$S = 372 \text{ m}^2 / \text{g.}$$

I.3.6. Détermination du diamètre équivalent du charbon actif.

À partir d'un tamisage à sec, nous avons déterminé le diamètre équivalent de notre charbon. Nous donnons les résultats de cette analyse dans le tableau N° 3.

Le tableau N° 3 : Analyse granulométrique du charbon actif.

D (μm)	m _c (g)	X _i %	D _(i, i-1) (μm)
147 << ∅ < 224	0,081	0,418	185,5
112 << ∅ < 147	0,315	1,625	129,5
56 << ∅ < 112	1,983	10,231	84,0
45 << ∅ < 56	7,606	39,241	50,5
36 << ∅ < 45	8,827	45,540	40,5
28 << ∅ < 36	0,571	2,946	32
20 << ∅ < 28	0	0	/

où : D : diamètre du tamis supérieur et inférieur

m_c : masse de charbon recueilli dans le tamis de diamètre inférieur.

X_i % : pourcentage massique de charbon recueilli dans chaque tamis.

D_(i,i-1) : diamètre moyen de chaque fraction de charbon.

$$\text{D'après la relation : } \frac{1}{D_a} = \sum \frac{X_i}{D_{(i,i-1)}}$$

et où D_a est le diamètre équivalent, on obtient : D_a = 46,94 μm

Nous avons supposé que ce charbon actif est formé de particules sphériques .
Pour la détermination des coefficients de diffusion car une observation au microscope électronique à transmission ne nous a pas permis d'observer la structure réelle et le fait de supposer que la structure est cylindrique ne conduit pas à une grande variation des coefficients de diffusion.

CHAPITRE II.

ETUDE EXPERIMENTALE.

II. 1 - Introduction.

Dans cette première partie de notre étude, nous avons cherché à déterminer les conditions optimales d'adsorption (temps de contact et masse de charbon actif) pour chacune des concentrations suivantes ($C_0 = 30\text{mg/l}$, $C_0 = 50\text{ mg/l}$ et $C_0 = 100\text{ mg/l}$), nous avons ensuite déterminé les courbes cinétiques pour les trois concentrations en faisant varier la température pour $C_0 = 30\text{ mg/l}$, ainsi que l'influence du PH sur l'adsorption.

Nous soulignons au passage que la détermination des conditions optimales s'est faite sur un appareil de type PYE UNICAM de l'INA tandis que le reste des manipulations s'est fait avec un appareil de même type mais à l'I.N.C.E.

II. 2 - Détermination du temps optimal d'adsorption.

II.2.1. Mode opératoire.

Pour la détermination de ce temps, nous avons procédé de la façon suivante :

- Nous fixons la température du bain et la maintenons durant chaque manipulation.
 - Dans des erlenmeyers propres et secs, nous mettons 100 ml de la solution de $\text{Cu.S}_4.5\text{H}_2\text{O}$.
 - Nous mettons chaque erlen dans le bain pendant 20 minutes sous agitation magnétique pour que la solution prenne la température du bain.
 - Nous ajoutons une quantité fixe de charbon actif, puis nous recouvrons l'erlen avec un bouchon recouvert de matière plastique afin d'éviter tout contact solution - bouchon.
 - Nous laissons l'ensemble en contact pendant des temps déterminés, puis nous filtrons chaque solution et mesurons la concentration de la solution.
- Nous considérons le temps de contact comme le temps d'agitation plus le temps de filtration.

. / ..

TABLEAU N°4

Détermination du temps optimal d'adsorption du Cu^{2+} sur charbon actif.

$T = 21^\circ\text{C}$
 $C_0 = 30 \text{ mg/l}$
 $N = 1400 \text{ trs/mn}$
 $M_c = 1 \text{ g}$
 pH de la solution
 initiale = 5,6

t (mn)	C_f (mg/l)	x (mg)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)
0	30	0	0
15	0,7	29,3	2,93
20	0,2	29,8	2,98
25	0,2	29,8	2,98
30	0,1	29,9	2,99
40	0,1	30,0	3,00
50	0	30,0	3,00
60	0	30,0	3,00
70	0	30,0	3,00
130	0	30,0	3,00

TABLEAU N°5

Détermination du temps optimal d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.

$T = 22^\circ\text{C}$
 $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
 $N = 1400 \text{ trs/mn}$
 $M_c = 1 \text{ g}$
 pH de la solution
 initiale = 5,8
 $V_s = 100 \text{ ml}$

t (mn)	C_f (mg/l)	x (mg)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)
0	50	0	0
15	7,4	42,6	4,26
20	5,8	44,2	4,42
25	4,8	45,2	4,52
30	4,4	45,6	4,56
40	3,6	46,4	4,64
50	2,4	47,6	4,76
60	2,7	47,3	4,73
70	2,0	48,0	4,80
130	0,8	49,2	4,92

TABLÉAU N°6 : Détermination du temps optimal d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.

$T = 22^\circ\text{C}$ $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ $N = 1400 \text{ trs/mn}$
 $M_c = 1 \text{ g}$ $\text{pH de la solution initiale} = 5,9.$

$t \text{ (mn)}$	$C_f \text{ (mg/l)}$	$x \text{ (mg)}$	$\frac{x}{m} \text{ (mg/l)}$
0	100	0	0
15	14,5	85,5	8,55
20	12,0	88,0	8,80
25	9,6	90,4	9,04
30	8,8	91,2	9,12
40	8,0	92,0	9,20
50	4,5	95,5	9,55
60	5,6	94,4	9,44
70	2,6	97,4	9,74
130	1,6	98,4	9,84

Figure N°1. Détermination du temps optimal d'adsorption du Cu^{2+} sur du charbon actif.

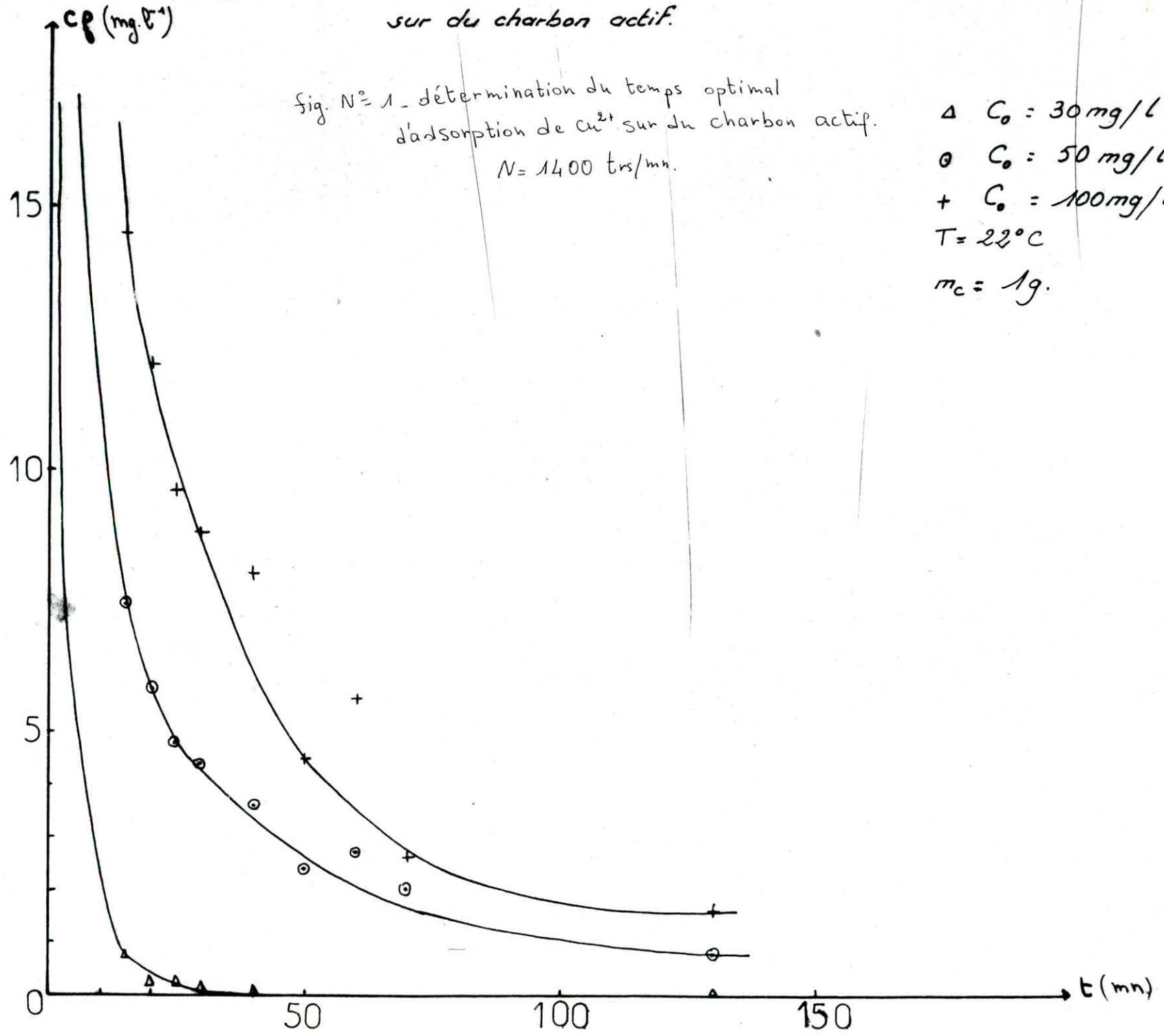
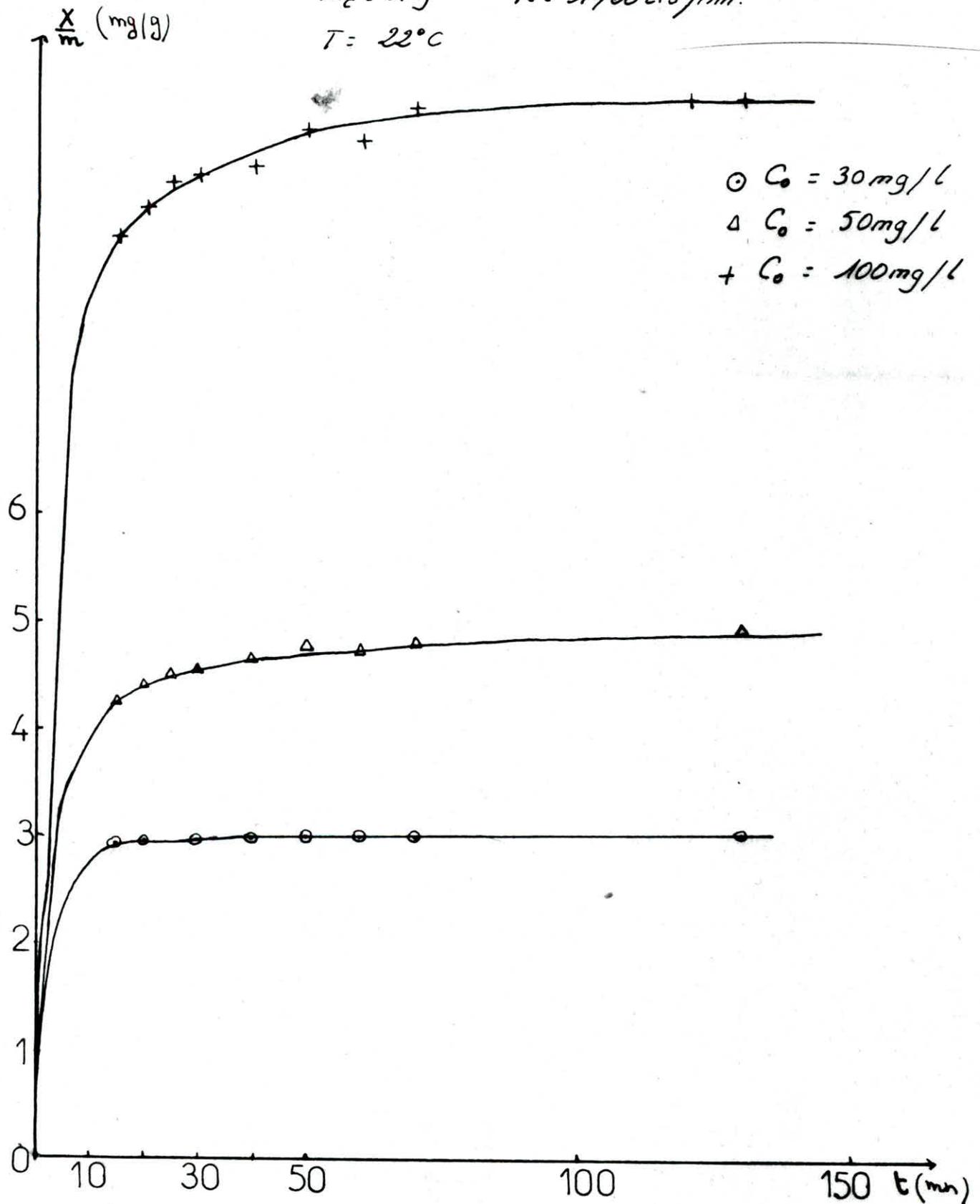


Figure N°2 . Détermination du temps optimal d'adsorption de Cu^{2+} sur du charbon actif.

$m_c = 1g$ $N = 1400 \text{ trs/min.}$

$T = 22^\circ\text{C}$



II.2.2. Mode de calcul et conditions opératoires.

Pour les conditions opératoires, nous avons :

température $T = 22^{\circ}\text{C}$ volume de la solution $V_S = 100 \text{ ml.}$

masse de charbon $m_c = 1 \text{ g}$ vitesse d'agitation $N = 1\,400 \text{ tours/mn.}$

Pour toutes les manipulations, nous garderons le même volume de solution (100 ml)

le calcul de la quantité $\frac{x}{m}$ (mg/g) se fait de la façon suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_o - C_f) V_s}{m}$$

où :

C_o : concentration initiale de la solution. (mg/l)

C_f : concentration finale de la solution. (mg/l)

$X = (C_o - C_f) \times V_s$: quantité adsorbée. (mg)

m : masse de charbon actif utilisé.

Les résultats sont donnés dans les tableaux n° 4,5, 6 et représentés par les figures N° 1 et N° 2.

II.2.3. Interprétation des résultats.

Le temps optimal d'adsorption correspond au temps où nous avons une saturation de l'adsorbant, elle se caractérise par l'apparition d'un palier.

Les résultats sont insérés dans le tableau N° 7.

Tableau N° 7. Temps optimum pour chaque concentration.

t_{opt} (mn)	C_o (mg/l)
20	30
60	50
120	100

t_{opt} : temps optimal

. / ..

TABLEAU N°8. Détermination de la quantité optimale de charbon actif adsorbé.

$$C_0 = 30 \text{ mg/l} \quad t = 20 \text{ mn} \quad T = 22^\circ\text{C}$$

$$V = 100 \text{ ml} \quad N = 1400 \text{ trs/mn}$$

m_c (g)	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	0,9	1	2
C_f (mg/l)	15,80	14,20	5,81	0,60	0,50	0,05	0	0	0
$\frac{x}{m}$ (mg/g)	14,20	9,200	1,060	5,880	4,917	3,743	3,330	3,00	1,50

TABLEAU N°9. Détermination de la quantité optimale de charbon actif adsorbé.

$$C_0 = 50 \text{ mg/l} \quad t = 60 \text{ mn} \quad T = 22^\circ\text{C}$$

$$m_c = 1 \text{ g} \quad N = 1400 \text{ trs/mn} \quad V_S = 100 \text{ ml.}$$

m_c (g)	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	0,9	1	2
C_f (mg/l)	29,0	17,2	8,4	2,2	0,4	0	0	0	0
$\frac{x}{m}$ (mg/g)	21,00	16,40	13,87	9,56	8,27	6,25	5,56	5,00	2,50

TABLEAU N°10. Détermination de la quantité optimale de charbon actif adsorbé.

$$C_0 = 100 \text{ mg/l} \quad t = 120 \text{ mn} \quad T = 22^\circ\text{C}$$

$$V_S = 100 \text{ ml} \quad m_c = 1 \text{ g} \quad N = 1400 \text{ trs/mn.}$$

m_c (g)	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	0,9	1	2
C_f (mg/l)	22,80	22,30	22,20	12,20	4,10	0,40	0,30	0	0
$\frac{x}{m}$ (mg/g)	77,20	38,85	25,93	17,56	15,98	12,45	11,07	10,00	5,00

C_f (mg.l)

Figure N°3 - Courbes $C_f = f(m_c)$

DETERMINATION DE LA MASSE
OPTIMALE D'ADSORPTION.

+ : $C_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$
 Δ : $C_0 = 50 \text{ mg.l}^{-1}$
 \odot : $C_0 = 30 \text{ mg.l}^{-1}$

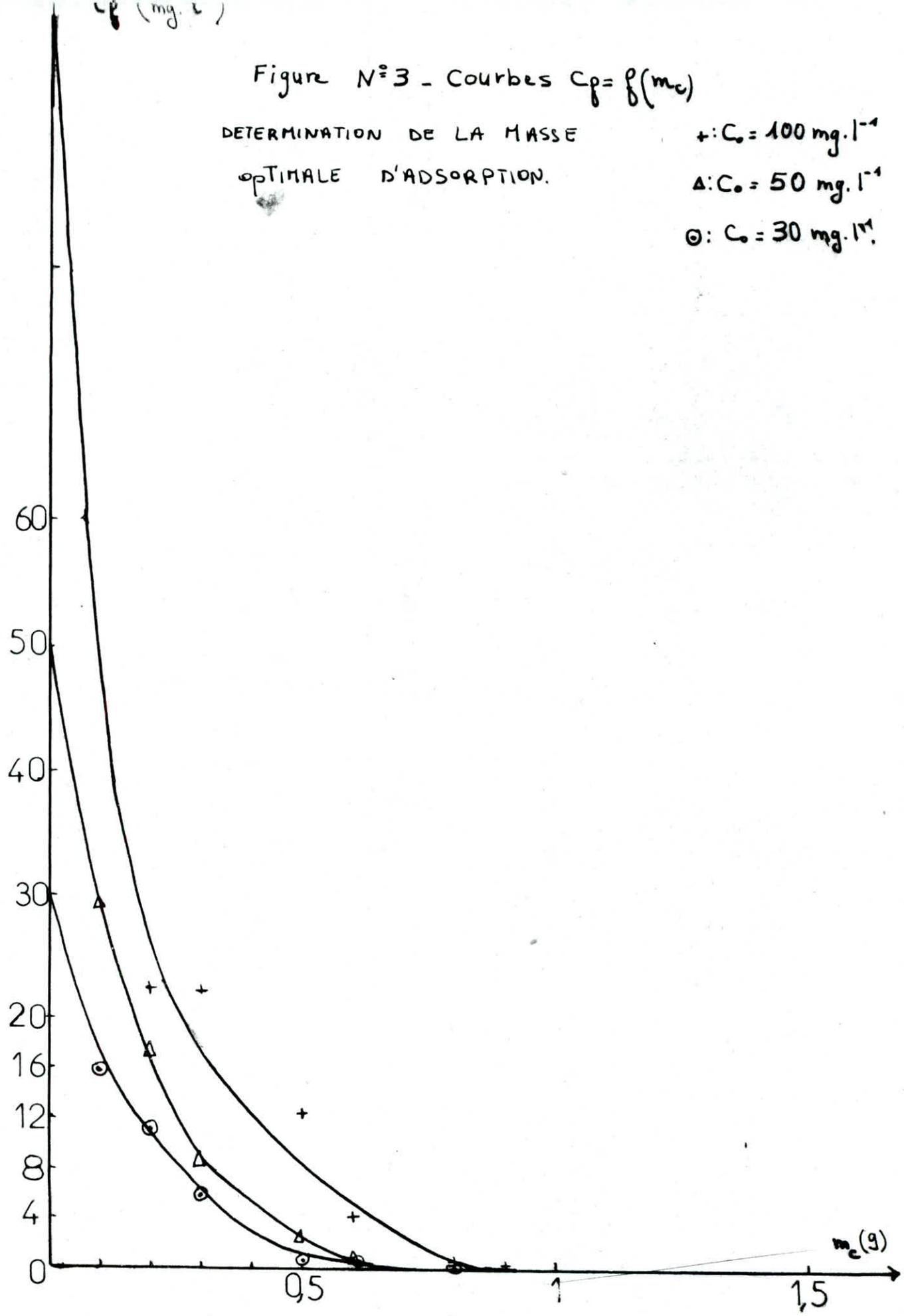


Figure N°4. Détermination des quantités optimales de charbon actif

$N = 1400 \text{ trs/min.}$

fig. N°4. Détermination des quantités optimales
de charbon actif.
 $N = 1400 \text{ trs/min.}$

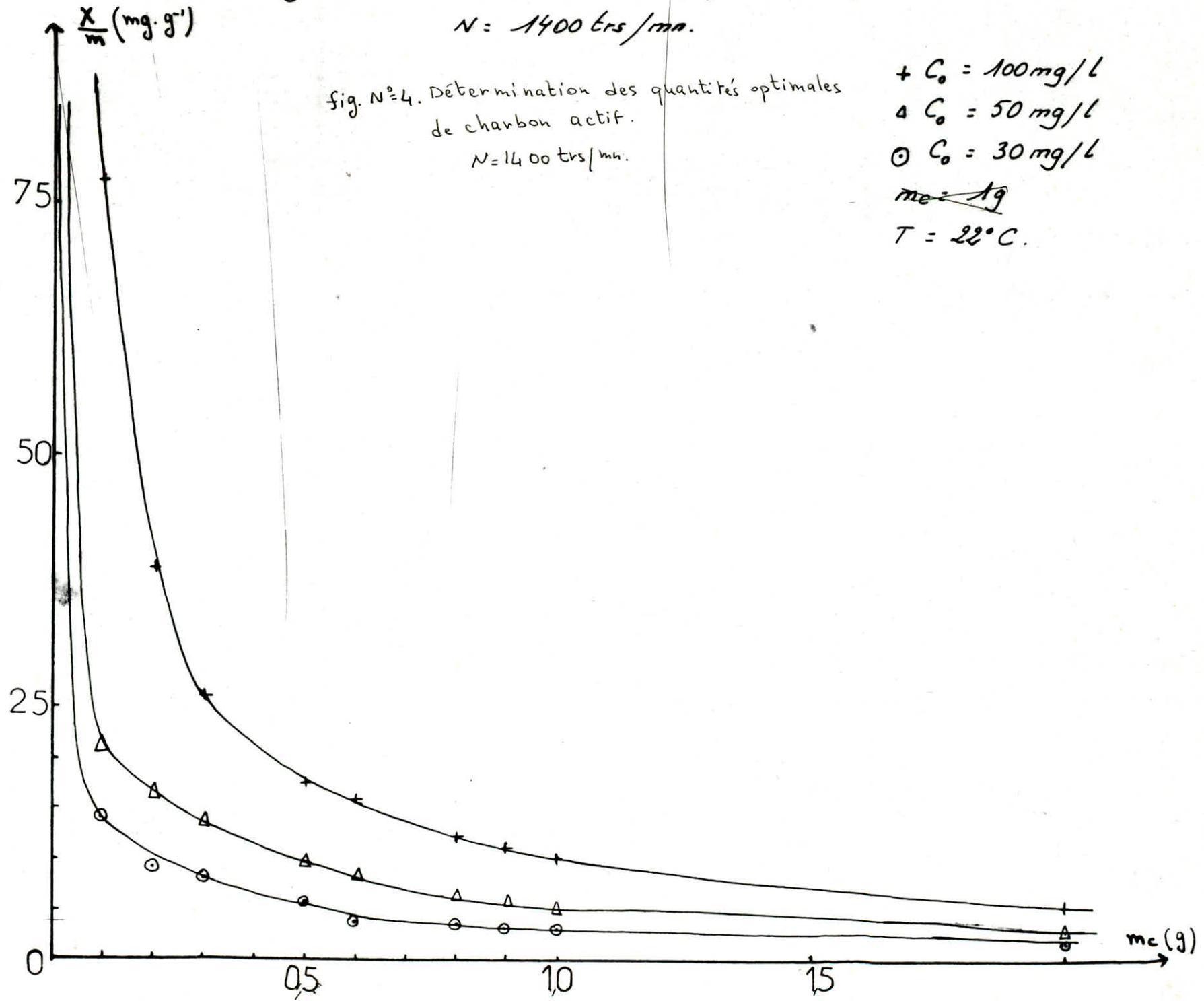
+ $C_0 = 100 \text{ mg/l}$

$\Delta C_0 = 50 \text{ mg/l}$

$\circ C_0 = 30 \text{ mg/l}$

$m_c = 1g$

$T = 22^\circ \text{C.}$



II. 3 - Détermination de la quantité optimale de charbon actif.

II.3.1. Mode opératoire.

Il comprend les étapes suivantes :

- Fixer la température du bain.
- Dans un erlen propre et sec, mettre 100 ml de la solution à utiliser dans le bain pendant 20 minutes pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

- Verser une quantité déterminée de charbon actif dans la solution puis boucher et laisser sous agitation magnétique pendant un temps correspondant au temps optimal pour chaque concentration déterminée précédemment, filtrer puis analyser le filtrat.

Les calculs se font de la même façon qu'en II.2 et les résultats sont donnés dans les tableaux N° 8,9 et 10 et représentés par les figures N° 3 et N° 4. Les conditions opératoires sont :

$$T = 22^{\circ} \text{ C}$$

$$N = 1\ 400 \text{ tours/mn}$$

$$V_S = 100 \text{ ml}$$

II.3.2. Discussion.

La quantité de charbon actif optimale pour chaque concentration est déterminée à partir de la courbe $\frac{x}{m} = f(m_c)$, elle correspond au point où la quantité de Cu^{2+} restant en solution devient nulle.

Les résultats obtenus sont insérés dans le tableau N° 11.

Tableau N° 11. Masse optimale pour chaque concentration.

C_0 (mg/l)	m_c (g)
30	0,7
50	0,8
100	1,0

Nous constatons que la masse optimale de charbon actif augmente avec la concentration en Cu^{2+} , cette variation s'accroît lorsque la concentration varie

. / ..

beaucoup, en traçant $C_0 = f(m_c)$ il est possible de déterminer pour n'importe quelle concentration la masse optimale d'adsorption et ce pour les mêmes conditions opératoires.

II. 4 - Influence du PH sur l'adsorption.

II.4.1. Mode opératoire.

La concentration choisie est $C_0 = 30 \text{ mg/l}$ avec un temps de contact de 20 mn ; pour cela nous procédons de la façon suivante :

- Nous fixons la température du bain.
- Les solutions contenues dans les erlens (100 ml dans chacun d'eux) sont réajustées à des PH fixes à l'aide des solutions de Na OH (0,1 N) et H Cl (0,1 N).
- Nous mesurons ces PH initiaux, puis nous mettons ces erlens dans le bain pendant 20 mn, une fois l'équilibre atteint, nous versons la quantité désirée de charbon puis nous refermons les erlens avec bouchons entourés de matière plastique.

Le mélange est maintenu sous agitation pendant le temps nécessaire puis nous filtrons et nous mesurons le PH final.

II.4.2. Conditions opératoires.

Pour observer l'influence du PH sur l'adsorption, nous traçons les courbes $\frac{x}{m}$ en fonction du PH initial puis final, la quantité $\frac{x}{m}$

est calculée de la même façon que dans II.

Nous avons étudié cette influence en prenant les conditions optimales pour $C_0 = 30 \text{ mg/l}$, c'est à dire un temps de contact de 20 mn et une masse de charbon actif de 0,7 g, mais l'appareil à absorption atomique de l'I.N.A. ne détecta rien, ce qui nous a conduit à prendre une masse de charbon plus faible (0,1 g) et un temps de contact de 14 mn.

. / ..

TABLEAU N° 12. Influence du PH sur l'adsorption de Cu^{2+} .

$$m_c = 0,1g$$

$$N = 1400 \text{ trs/min.}$$

$$T = 19^\circ C$$

$$C_0 = 34 \text{ mg/l}$$

$$t_c = 14 \text{ min}$$

$$V_S = 100 \text{ ml.}$$

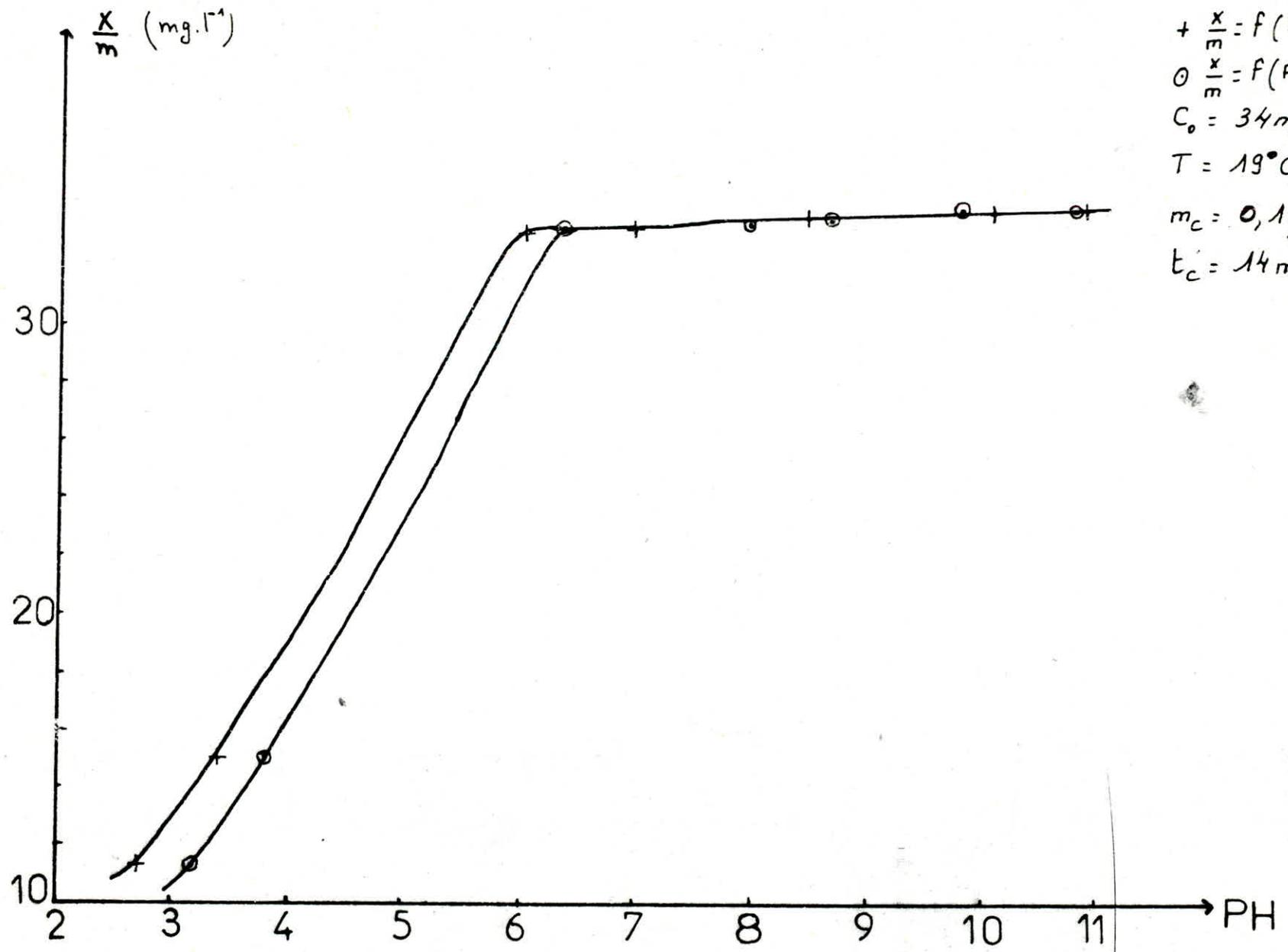
PH _i	PH _f	C _f (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg.g ⁻¹)
2,70	3,2	22,7	11,3
3,40	3,8	19,0	15,0
6,05	6,4	0,8	33,2
7,00	8,0	0,6	33,4
8,50	8,7	0,3	33,7
10,1	9,8	0,1	33,9
10,9	10,9	0	34

PH_i : PH initial

PH_f : PH Final

PH de la solution de 30 mg/l = 5,6

$+ \frac{x}{E} = f(PH_i)$
 $o \frac{x}{E} = f(PH_f)$
 $C_0 = 34 \text{ mg/L}$
 $T = 19^\circ \text{C}$
 $m_c = 0,1 \text{ g}$
 $t_c = 14 \text{ mn.}$



II.4.3. Résultats et discussion.

Les résultats sont donnés dans le tableau N° 12 et les courbes sont représentées par la figure N° 5, chaque courbe donnant $\frac{x}{m}$ en (fon) fonction de PH initial et final montre que le palier de saturation de l'adsorbant se trouve à partir de PH = 6,1, il est donc plus judicieux d'étudier cette adsorption à PH acide ; lorsqu'on passe de pH = 6,1 à pH = 11, le taux de cuivre fixé est presque stable. Ceci peut être dû à la formation en milieu basique, de complexes de cuivre qui se fixent difficilement, ceci, n'est pas le cas en milieu acide. On peut attribuer cela à l'état des ions Cu^{++} (sous forme ionique par exemple). D'autre part, nous constatons qu'il y a augmentation du PH de la solution après adsorption, ceci montre que les ions H^+ ayant servi à réajuster les PH ont été adsorbés en même temps que les ions Cu^{2+} .

II. 5 - Etude de l'équilibre d'adsorption.

II.5.1. Mode opératoire.

- I₁ est analogue à II.2 sauf qu'ici, nous fixons la masse de charbon actif à 0,1 g et un temps de contact de 34 mn et nous utilisons la solution de $Cu\ SO_4$ à différentes concentrations en Cu^{2+} V=0,1 litre, nous procédons la détermination des isothermes pour deux vitesses d'agitation (N = 0 et N = 1 400 tours/mn) et pour des températures différentes.

II.5.2. Résultats expérimentaux.

Pour exploiter ces résultats, nous traçons les courbes $\frac{x}{m}$ en fonction de la concentration à l'équilibre C_e , $\frac{x}{m}$ étant calculé selon

la formule :
$$\frac{x}{m} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V_S$$

où : m : masse de charbon actif utilisé (0,1 g)

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/l)

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/l)

. / ..

TABLEAU N° 13.

Equilibre d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.
 $T = 20^{\circ}C$ $m_c = 0,1g$ $t_c = 34mn$
 $N = 1400$ trs/mn $V_S = 100ml.$

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)
10,4	0,8	9,9
15,6	4,6	11,0
20,8	9,3	11,5
26,0	13,8	12,2
31,2	10,4	20,8
52,0	24,5	27,5
104,0	25,1	78,9

TABLEAU N° 14.

Equilibre d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.
 $T = 25^{\circ}C$ $m_c = 0,1g$ $t_c = 34mn$
 $N = 1400$ trs/mn. $V_S = 100ml.$

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)
10,4	0,8	9,6
15,6	4,4	11,2
20,8	3,8	17,0
26,0	14,2	11,8
31,2	18,1	13,1
52,0	24,8	27,6
104,0	24,9	79,2

TABLEAU N° 15. Equilibre d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.
 $T = 31^{\circ}C$ $m_c = 0,1g$ $t_c = 34mn$
 $N = 1400$ trs/mn $V_S = 100ml.$

C_0 (mg/l)	C (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)
10,4	0,7	9,7
15,6	3,8	11,8
20,8	5,8	15,0
26,0	12,8	13,2
31,2	17,2	14,0
52,0	22,5	29,5
104,0	24,0	80,0

TABLEAU N°16. Equilibre d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.

$T = 30^{\circ}C$ $N = 0 \text{ tr/mn.}$
 $m_c = 0,1g$ $t_c = 34 \text{ mn}$ $V_s = 100 \text{ ml.}$

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)
4,6	1,0	3,6
9,2	3,9	5,3
13,8	8,0	5,8
18,4	12,0	6,4
23,0	16,1	6,9
32,2	23,8	8,4

TABLEAU N°17. Equilibre d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.

$T = 22^{\circ}C$ $N = 0 \text{ tr/mn.}$
 $m_c = 0,1g$ $t_c = 34 \text{ mn}$ $V_s = 100 \text{ ml.}$

C_0 (mg/l)	C (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)
4,6	1,0	3,6
9,2	4,6	4,6
13,8	8,2	5,6
18,4	12,6	5,8
23,0	16,4	6,6
32,2	23,0	9,2

$N = 1400 \text{ trs/mn.}$

fig N° 6. Isothermes d'adsorption de Cu^{2+} sur
du charbon actif.

+ $T = 30^\circ \text{C}$

o $T = 22^\circ \text{C}$

Δ $T = 25^\circ \text{C}$

$t_c = 34 \text{ mn.}$

$m_c = 0,1 \text{ g.}$

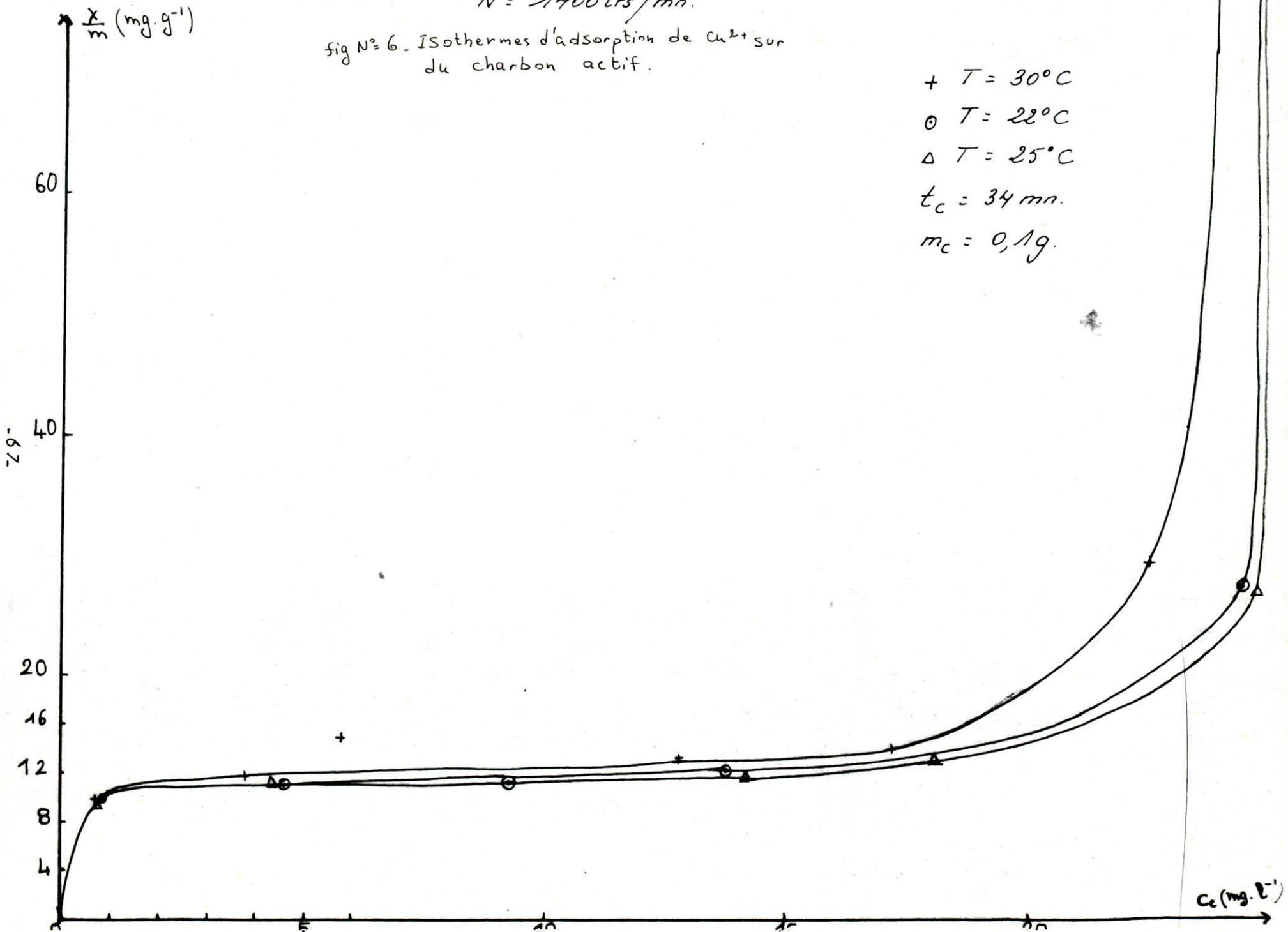


Figure N°7. Isothermes d'adsorption de Cu^{2+} sur du charbon actif.

$N = 0 \text{ tr/mn}$.

fig N°7. Isothermes d'adsorption de Cu^{2+} sur
du charbon actif.

$N = 0 \text{ tr/mn}$

-89-

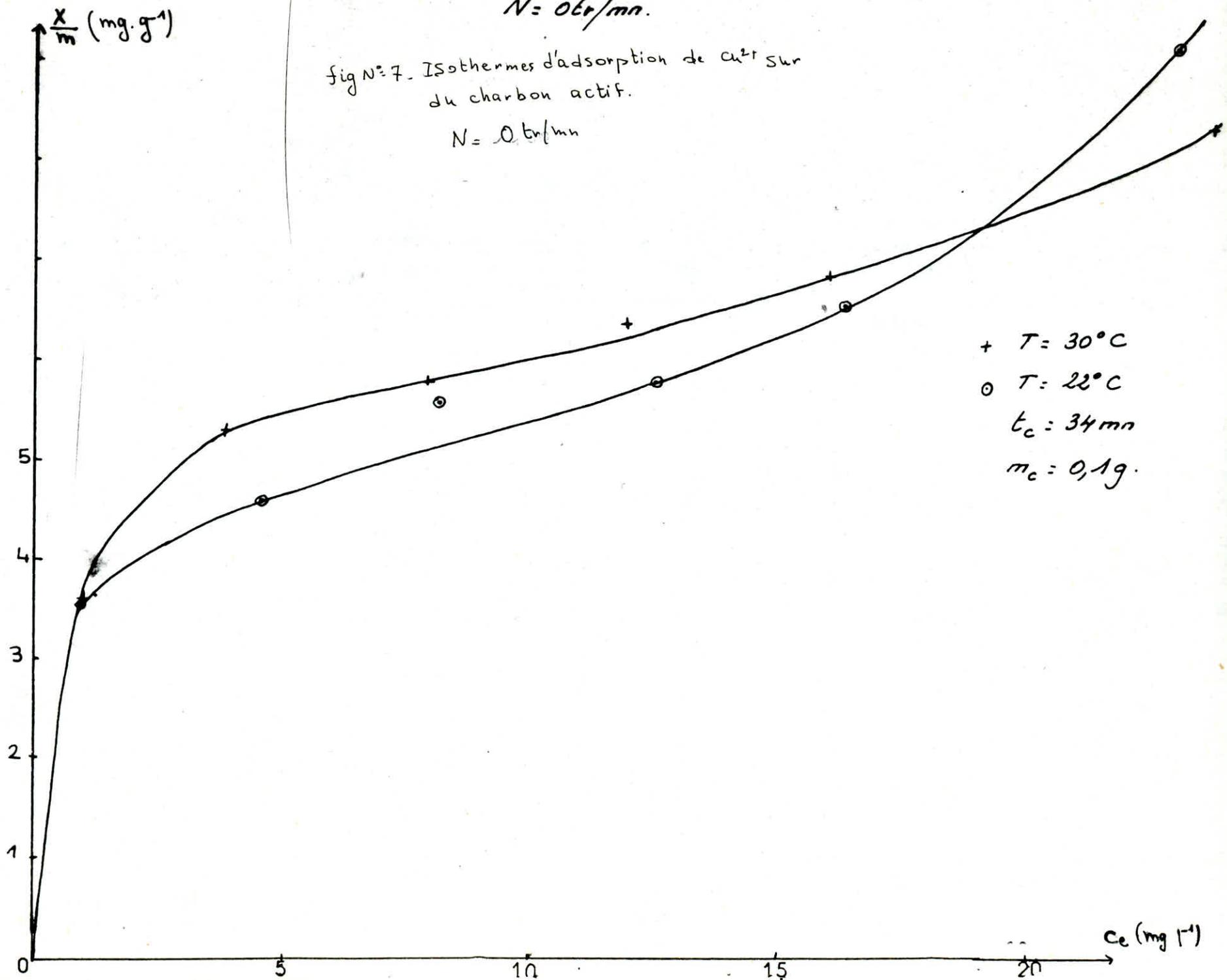


Figure N° 8. Transformées de LANGMUIR pour $N = 0 \text{ tr/mn}$.

+ $T = 22^\circ \text{C}$

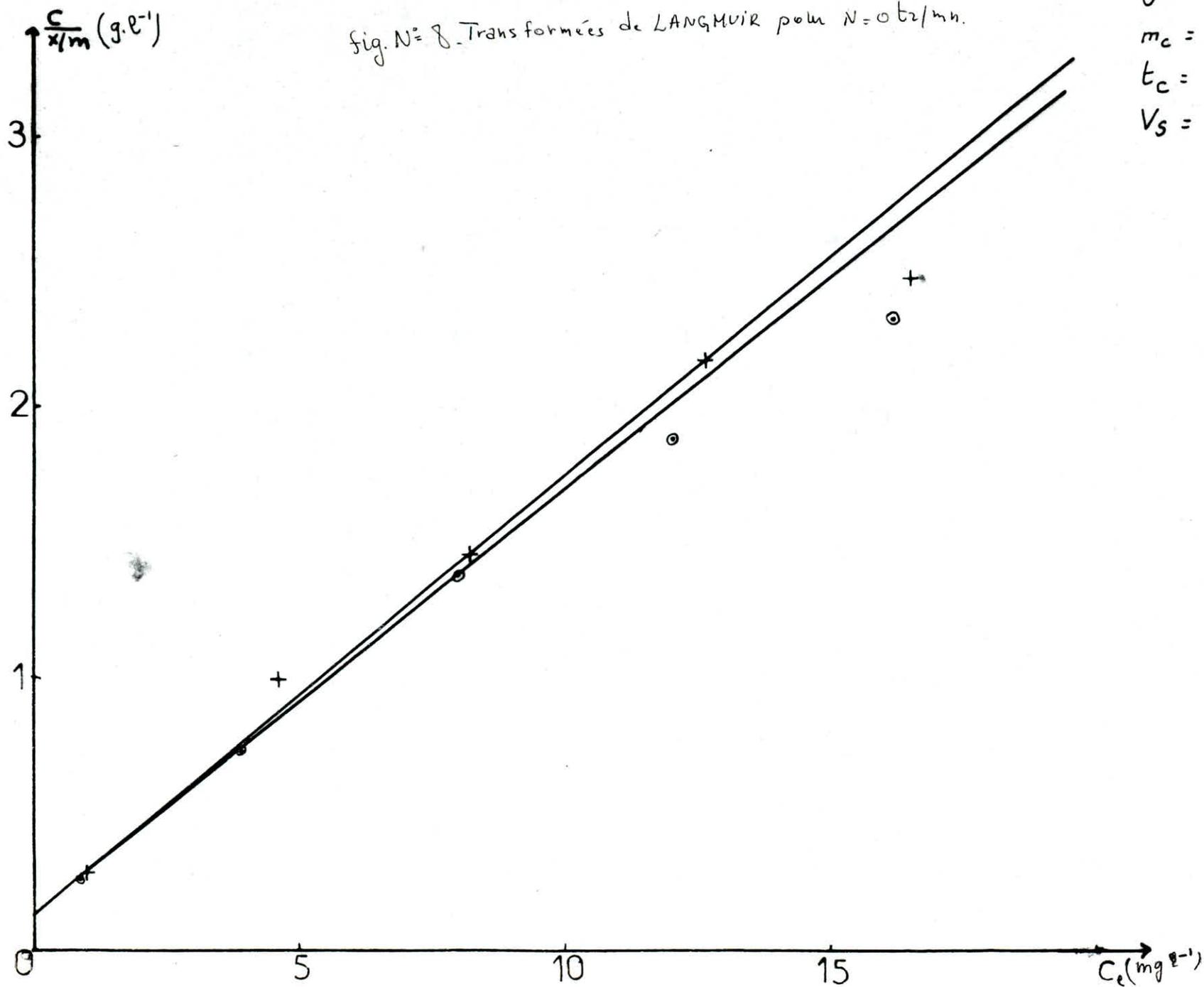
o $T = 30^\circ \text{C}$

$m_c = 0,1 \text{ g}$

$t_c = 34 \text{ mn}$

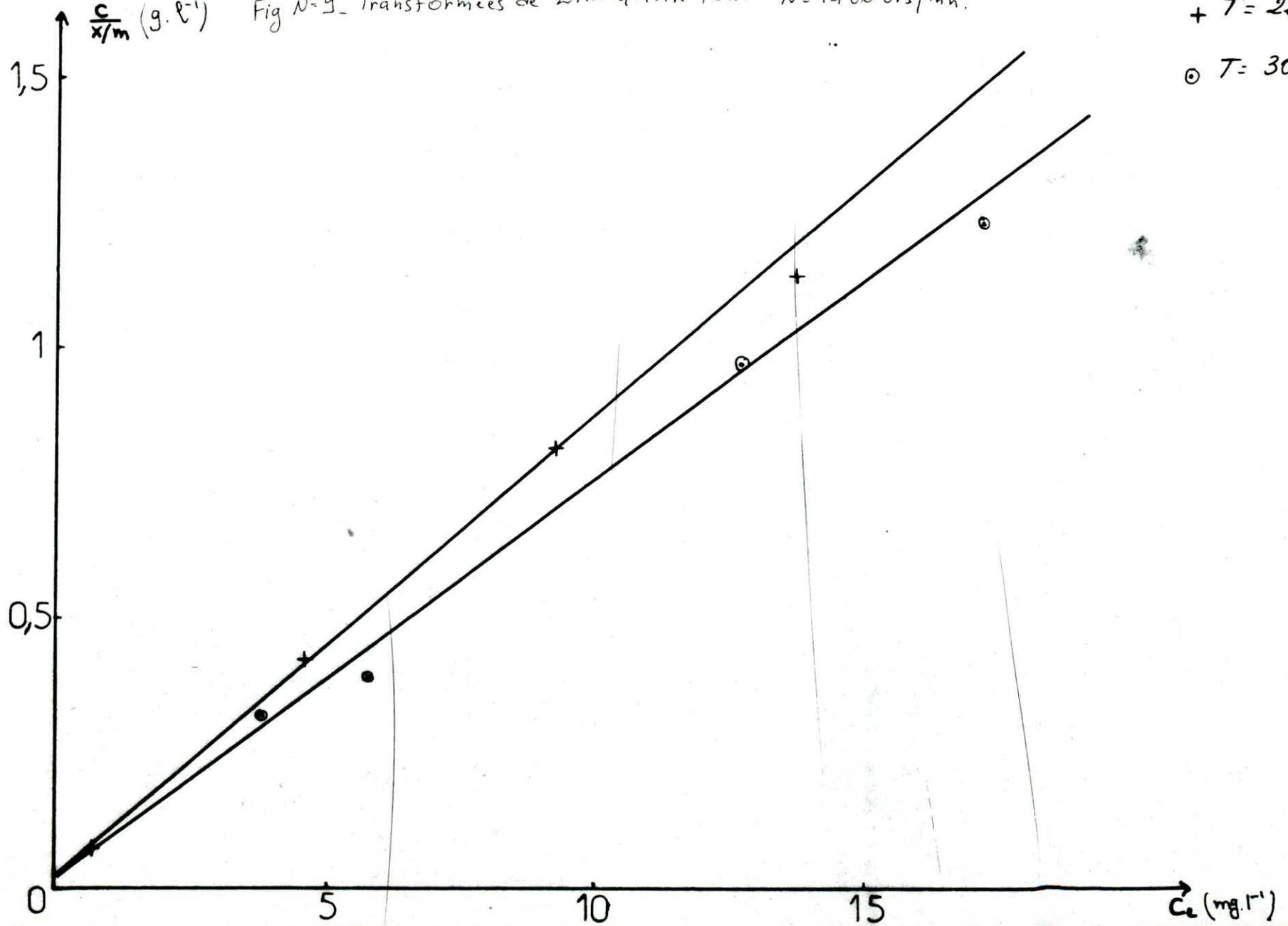
$V_S = 100 \text{ ml}$.

fig. N° 8. Transformées de LANGMUIR pour $N = 0 \text{ tr/mn}$.



$\frac{c}{x/m}$ (g. l⁻¹) Fig N° 9 - Transformées de LANGMUIR Pour N = 1400 trs/mn.

+ T = 22°C
○ T = 30°C



-70-

Fig. N° 10. Transformées de FREUNDLICH pour $N = 0.1 \text{ m/h}$.

+ $T = 22^\circ \text{C}$
⊙ $T = 30^\circ \text{C}$

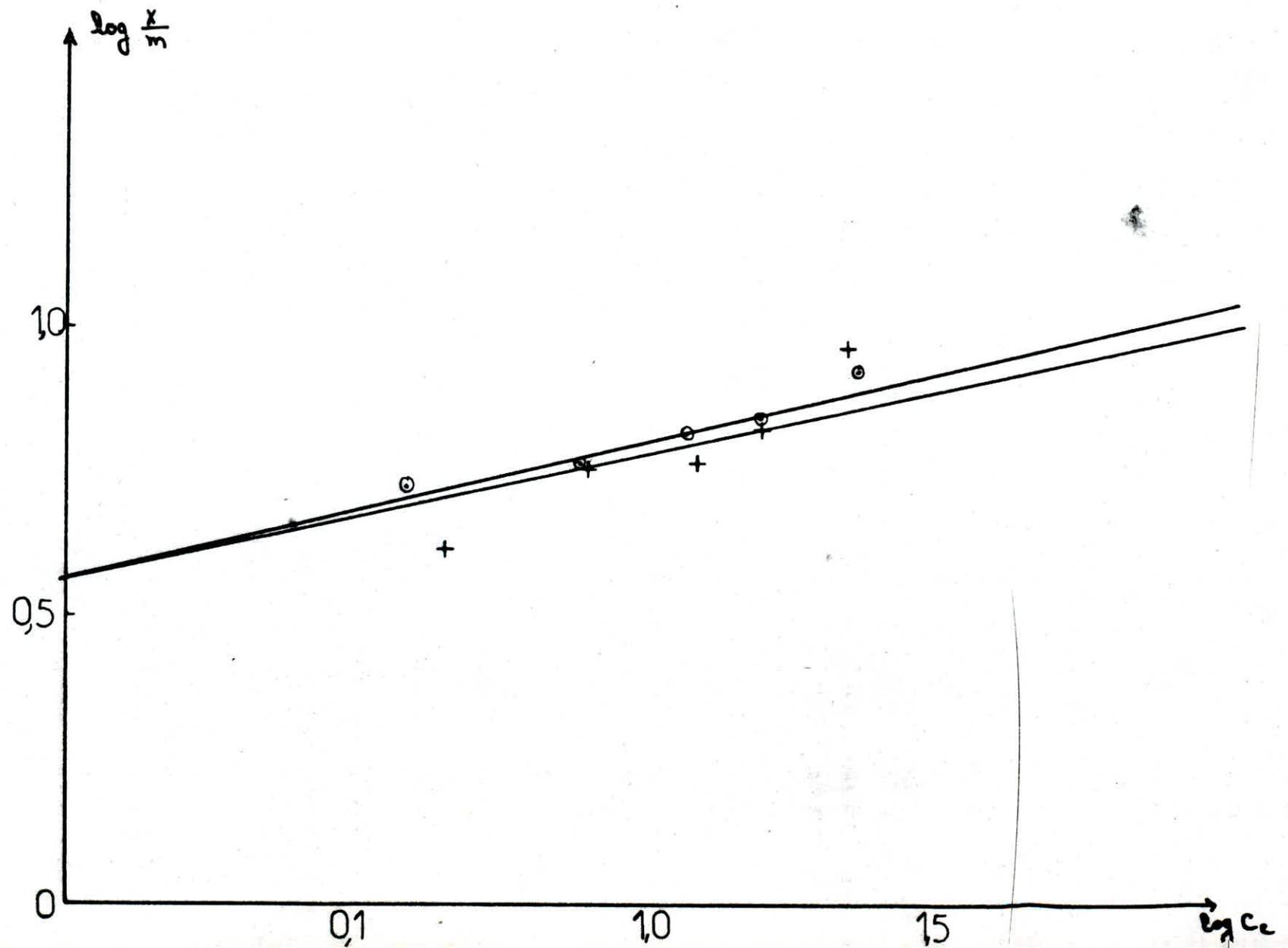
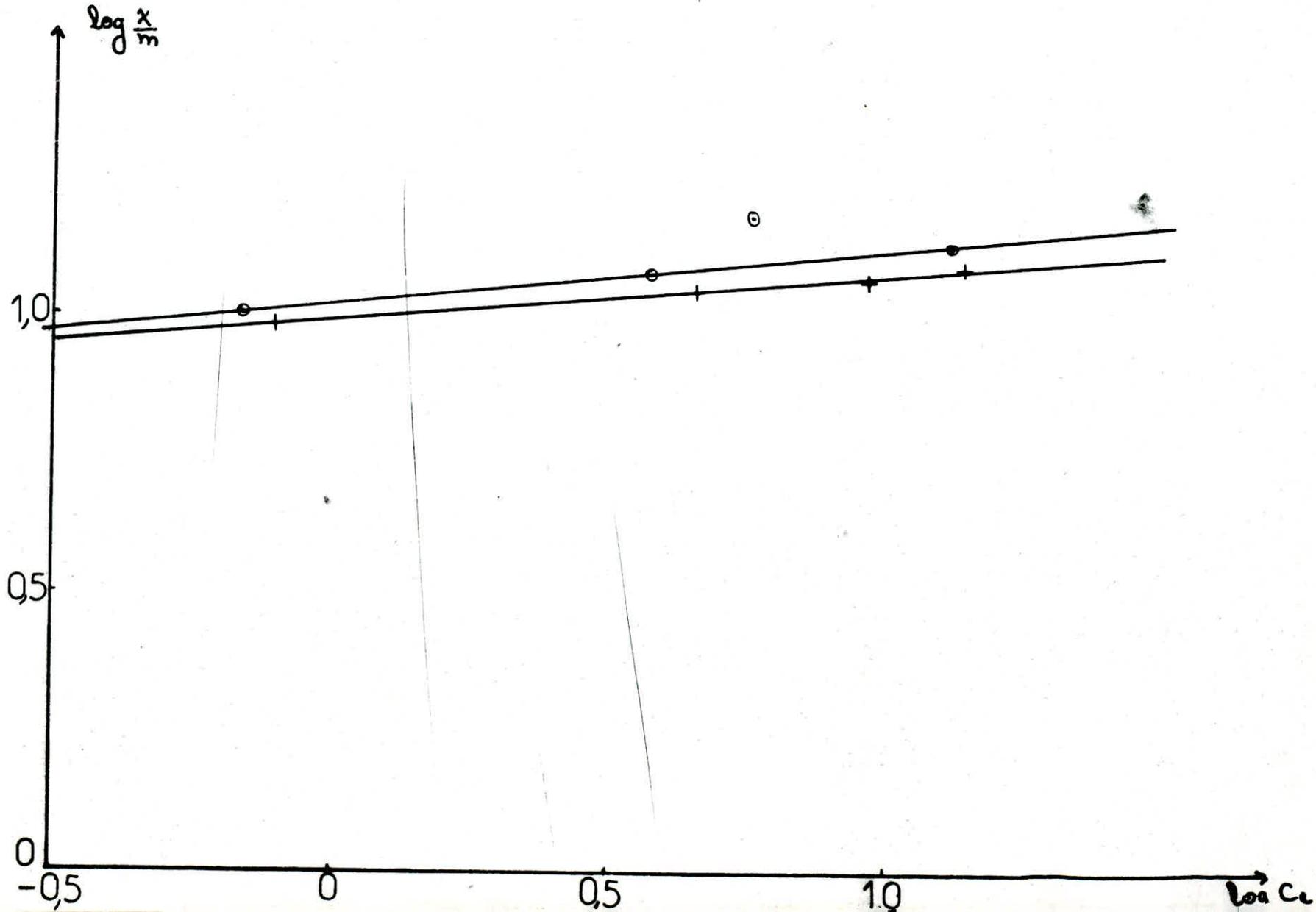


Fig. N° 11 - Transformées de FREUNDLICH pour $N = 1400 \text{ tvs/mh}$

+ $T = 22^\circ\text{C}$

○ $T = 30^\circ\text{C}$



V_S : volume de la solution (0,1 l)

$\frac{x}{m}$: quantité de cuivre adsorbé par gramme de charbon (mg/g). Les résultats sont regroupés dans les tableaux N° 13, 14, 15, 16 et 17, et représentés par les figures N° 6 et N° 7.

II.5.3. Interprétation des résultats.

a) Discussion sur les isothermes obtenus.

Les courbes obtenues en traçant $\frac{x}{m} = f(C_e)$ sont du type

II, elles montrent l'existence d'une monocouche pour les concentrations inférieures à 19 mg/l, au-delà de cette concentration, la fixation se fait en polycouches. La première partie de l'isotherme, nous permet de déterminer la quantité maximale de Cu^{2+} adsorbé pour avoir une monocouche.

D'autre part, nous remarquons que pour $N = 0$ et $N = 1400$ Tours/mn l'ordre logique des isothermes est inversé, nous pourrions expliquer cela par le fait qu'il existe une température limite où le phénomène d'adsorption paraît endothermique puisque nous constatons que l'isotherme $T = 30^\circ C$ est au-dessus de celui de $22^\circ C$, nous pouvons supposer que la chaleur d'adsorption a servi à désorber les molécules d'eau qui par la même occasion ont libéré les sites qui seront occupés par les ions Cu^{2+} .

Nous soulignons que James. S. MATSON et HARRY B. MARK Jr. (14) ont rencontré le même type d'isothermes lors de l'adsorption du p-nitrophénol sur du charbon actif, nous constatons aussi que l'agitation favorise l'adsorption.

II.5.4. Détermination des équations de LANGMUIR et FREUNLICH.

Nous avons montré que ces équations ne s'appliquent qu'à des concentrations inférieures à 19 mg/l.

a) Equations de LANGMUIR.

$$\left. \begin{array}{l} T = 22^\circ C \\ m_c = 0,1 \text{ g} \end{array} \right\} \begin{array}{l} t_c = 34 \text{ mn} \\ V_S = 100 \text{ ml} \end{array} \left. \begin{array}{l} N = 0 \text{ tr/mn} \\ N = 1400 \text{ tr/mn} \end{array} \right\} \frac{x}{m} = \frac{8,3 C}{1+1,33 C} \\ \frac{x}{m} = \frac{50 C}{1+4,3 C}$$

. / ..

$$\begin{array}{l}
 T = 30^{\circ}\text{C} \\
 m_c = 0,1 \text{ g}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 t_c = 34 \text{ mn} \\
 V_S = 100 \text{ ml}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ m_c \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 N = 0 \text{ ton/mn} \\
 N = 1400 \text{ trs/mn}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \frac{x}{m} = \frac{8,3 \text{ C}}{1 + 1,35\text{C}} \\
 \frac{x}{m} = \frac{50,5 \text{ C}}{1 + 3,8\text{C}}
 \end{array}$$

b) Equations de FREUNDLICH.

$$\begin{array}{l}
 T = 22^{\circ}\text{C} \\
 m_c = 0,1 \text{ g}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 t_c = 34 \text{ mn} \\
 V_S = 100 \text{ ml}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ m_c \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 N = 0 \text{ tr/mn} \\
 N = 1400 \text{ tr/mn}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \frac{x}{m} = 3,6 \text{ C}^{0,49} \\
 \frac{x}{m} = 9,77 \text{ C}^{0,08}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 T = 30^{\circ}\text{C} \\
 m_c = 0,1 \text{ g}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 t_c = 34 \text{ mn} \\
 V_S = 100 \text{ ml}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ m_c \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 N = 1400 \text{ tr/mn} \\
 N = 1400 \text{ tr/mn}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \frac{x}{m} = 3,6 \text{ C}^{0,51} \\
 \frac{x}{m} = 10,2 \text{ C}^{0,1}
 \end{array}$$

II. 6 - Etude de la cinétique d'adsorption.

II.6.1. Mode opératoire et calcul.

Le mode opératoire est le même qu'en II.2., nous fixons la masse de charbon actif à 0,1 mg et les températures choisies sont $T = 22^{\circ}\text{C}$ et $T = 30^{\circ}\text{C}$. Nous représentons la quantité $\frac{x}{m}$ en fonction du temps ainsi que $C_f = f(t)$. Les résultats pour les deux types d'agitation sont donnés dans les tableaux numérotés de 18 à 25 et représentés par les courbes numérotées de 12 à 23.

II.6.2. Résultats expérimentaux et discussion.

Nous avons essayé de vérifier les équations cinétiques les plus courantes citées ou non dans la partie théorique, celles-ci ne reflétant pas nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé d'autres équations entre autres équations : $\frac{x}{m} = \frac{a t}{1+bt}$ (a et b étant des constantes et t le temps de contact) et, l'équation de THOMAS qui considère que la désorp-

. / ..

TABLEAU N° 18. Cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.

$T = 22^{\circ}C$ $C_0 = 30 \text{ mg/l}$ $V_S = 100 \text{ ml.}$

$N = 1400 \text{ trs/mn.}$ $m_c = 0,19$

$t \text{ (mn)}$	$C_f \text{ (mg/l)}$	$X \text{ (mg)}$	$\frac{X}{m} \text{ (mg/g)}$	$E = 1 - \delta$	$\frac{Det}{R^2}$	$\left(\frac{X}{m}\right) \text{ (mg/g)}$ calculé
0	31,0	0	0	1	0	0
9	16,9	14,9	14,9	0,177	0,130	14,48
14	15,6	15,4	15,4	0,149	0,140	15,49
19	15,2	15,8	15,8	0,127	0,158	16,01
24	15,1	15,9	15,9	0,122	0,162	16,34
34	14,3	16,7	16,7	0,077	0,207	16,72
44	13,9	17,1	17,1	0,055	0,254	16,93
54	13,8	17,2	17,2	0,050	0,485	17,07
124	12,9	18,1	18,1	0	—	17,42

TABLEAU N° 19. Cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.

$T = 22^{\circ}C$ $C_0 = 30 \text{ mg/l}$ $V_S = 100 \text{ ml.}$ $N = 0 \text{ tr/mn}$ $m_c = 0,19$.

$t \text{ (mn)}$	$C_f \text{ (mg/l)}$	$X \text{ (mg)}$	$\frac{X}{m} \text{ (mg/g)}$	$E = 1 - \delta$	$\frac{Det}{R^2}$	$\left(\frac{X}{m}\right) \text{ (mg/g)}$ calculé
0	31,00	0	0	1	0	0
9	18,40	12,6	12,6	0,137	0,15	12,68
14	17,70	13,3	13,3	0,089	0,19	13,40
19	16,90	14,1	14,1	0,034	0,30	13,77
24	16,70	14,3	14,3	0,021	0,34	14,00
34	16,70	14,3	14,3	0,021	0,34	14,26
44	16,50	14,5	14,5	0,007	0,45	14,41
64	16,42	14,58	14,58	0,001	0,61	14,57
124	16,40	14,6	14,6	0	—	14,75

TABLEAU N° 20 Cinétique d'adsorption de Ca^{2+} sur charbon actif.

$T = 22^{\circ}C$ $C_0 = 50 \text{ mg/l}$ $N = 1400 \text{ tr/min}$ $m_c = 0,19$ $V_S = 100 \text{ ml}$.

t (mn)	C_f (mg/l)	x (mg)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	$E = 1 - \delta$	$\frac{Det}{R^2}$	$\left(\frac{x}{m}\right)$ (mg/g) calculé
0	0,49	0	0	1	0	0
9	13,0	36,0	36,0	0,089	0,19	34,6
14	12,8	36,2	36,2	0,084	0,20	36,3
19	11,8	37,2	37,2	0,058	0,24	37,2
24	11,6	37,4	37,4	0,053	0,25	37,7
34	11,0	38,0	38,0	0,038	0,28	38,4
44	10,5	38,5	38,5	0,025	0,320	38,7
54	10,1	38,9	38,9	0,015	0,38	38,9
124	9,5	39,5	39,5	0	—	39,5

TABLEAU N° 21. Cinétique d'adsorption de Ca^{2+} sur charbon actif.

$T = 22^{\circ}C$ $N = 0 \text{ tr/min}$ $C_0 = 50 \text{ mg/l}$ $m_c = 0,19$ $V_S = 100 \text{ ml}$

t (mn)	C_f (mg/l)	x (mg)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	$E = 1 - \delta$	$\frac{Det}{R^2}$	$\left(\frac{x}{m}\right)$ (mg/g) calculé
0	52,00	0	0	1	0	0
9	34,60	17,40	17,40	0,022	0,33	17,40
14	34,40	17,60	17,60	0,011	0,42	17,60
19	34,30	17,70	17,70	0,006	0,47	17,65
24	34,24	17,76	17,76	0,002	0,58	17,70
34	34,21	17,79	17,79	0,001	0,61	17,74
64	34,20	17,80	17,80	0	—	17,80
124	34,20	17,80	17,80	0	—	17,80

TABLEAU N°22. Cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.

$T = 22^\circ\text{C}$. $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ $V_S = 100 \text{ ml}$ $N = 1400 \text{ trs/mn}$ $m_c = 0,1 \text{ g}$

$t(\text{mn})$	$C_f(\text{mg/l})$	$x(\text{mg})$	$\frac{x}{m}(\text{mg/g})$	$E = 1 - \delta$	$\frac{\text{Det}}{R^2}$	$\left(\frac{x}{m}\right)(\text{mg/g})$, calculé
0	103	0	0	1	0	
9	17,9	85,1	85,1	0,074	0,21	85,0
14	16,9	86,1	86,1	0,063	0,23	87,0
19	15,6	87,4	87,4	0,048	0,26	88,0
24	15,6	87,4	87,4	0,049	0,25	88,6
34	15,5	87,5	87,5	0,048	0,25	89,3
44	13,7	89,3	89,3	0,028	0,30	89,7
64	12,8	90,2	90,2	0,018	0,34	90,1
124	11,1	91,9	91,9	1	—	90,5

TABLEAU N°23. Cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.

$T = 22^\circ\text{C}$ $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ $N = 0 \text{ tr/mn}$ $m_c = 0,1 \text{ g}$ $V_S = 100 \text{ ml}$.

$t(\text{mn})$	$C_f(\text{mg/l})$	$x(\text{mg})$	$\frac{x}{m}(\text{mg/g})$	$E = 1 - \delta$	$\frac{\text{Det}}{R^2}$	$\left(\frac{x}{m}\right)(\text{mg/g})$, calculé
0	102	0	0	1	0	
9	43,9	58,1	58,1	0,030	0,30	57,9
14	43,4	58,6	58,6	0,022	0,33	58,6
19	42,8	59,2	59,2	0,012	0,41	58,9
24	42,7	59,3	59,3	0,010	0,42	59,1
34	42,4	59,6	59,6	0,005	0,48	59,45
64	42,1	59,9	59,9	0	—	59,6
124	42,1	59,9	59,9	0	—	59,75

TABLEAU N° 24. Cinétique d'adsorption de Cd^{2+} sur charbon actif.

$T = 30^{\circ}C$ $N = 1400 \text{ trs/mn}$ $C_0 = 30 \text{ mg/l}$ $m_c = 0,19$ $V_S = 100 \text{ ml}$.

$t(\text{mn})$	$C_f(\text{mg/l})$	$x(\text{mg})$	$\frac{x}{m}(\text{mg/g})$	$E = 1 - \delta$	$\frac{Det}{R^2}$	$\left(\frac{x}{m}\right) (\text{mg/g})$ calculé
0	38	0	0	1	0	0
9	20,0	18,0	18,0	0,110	0,172	16,6
14	20,1	17,9	17,9	0,110	0,172	17,8
19	19,5	18,5	18,5	0,08	0,20	18,4
24	19,1	18,9	18,9	0,06	0,235	18,8
34	18,6	19,4	19,4	0,04	0,275	19,2
44	18,3	19,7	19,7	0,02	0,3405	19,5
54	18,2	19,8	19,8	0,02	0,3405	19,7
124	17,8	20,2	20,2	0	—	20,1

TABLEAU N° 25. Cinétique d'adsorption de Cd^{2+} sur charbon actif.

$T = 30^{\circ}C$. $N = 0 \text{ tr/mn}$. $C_0 = 30 \text{ mg/l}$. $m_c = 0,19$. $V = 0,1 \text{ l}$.

$t(\text{mn})$	$C_f(\text{mg/l})$	$x(\text{mg})$	$\frac{x}{m}(\text{mg/g})$	$E = 1 - \delta$	$\frac{Det}{R^2}$	$\left(\frac{x}{m}\right) (\text{mg/g})$ calculé
0	31,5	0	0	1	0	0
9	21,0	10,5	10,5	0,146	0,143	10,5
14	20,9	10,6	10,6	0,138	0,150	10,7
24	20,8	10,7	10,7	0,130	0,156	10,8
34	20,7	10,8	10,8	0,122	0,162	10,8
44	20,1	11,4	11,4	0,073	0,22	10,8
64	19,9	11,6	11,6	0,057	0,24	10,9
124	19,2	12,3	12,3	0	—	10,9

Figure N°12 - Cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur du charbon actif.

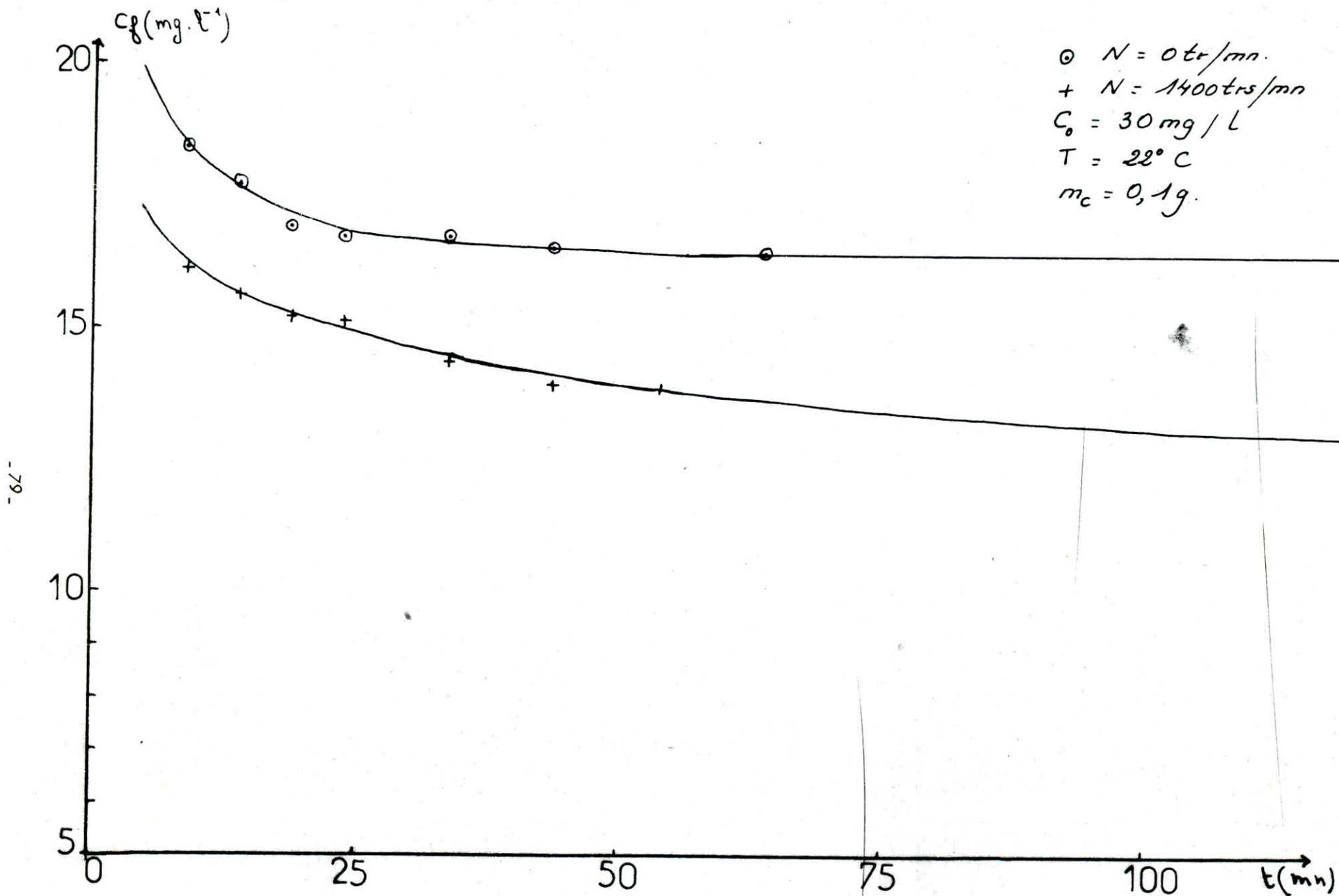


figure n° 13. cinétique d'absorption $\frac{X}{m} = f(t)$

figure N° 13. cinétique $\frac{X}{m} = f(t)$.

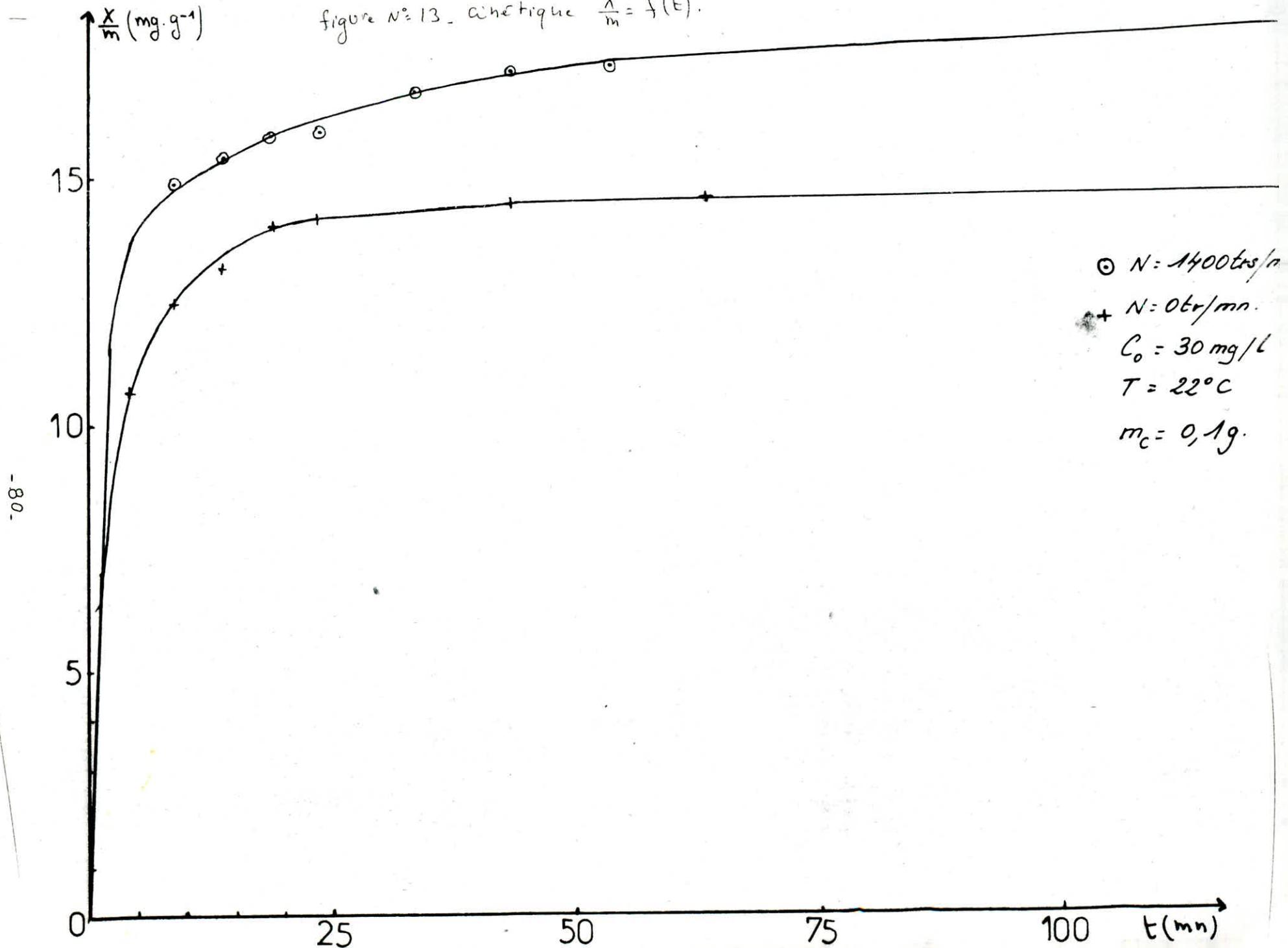


Figure N° 14. Verification de l'équation $\frac{x}{m} = \frac{C_0}{1+bt}$

$C_0 = 30 \text{ mg/l}$

$T = 22^\circ \text{ C}$

① $N = 0 \text{ tr/min}$

② $N = 1400 \text{ trs/min}$

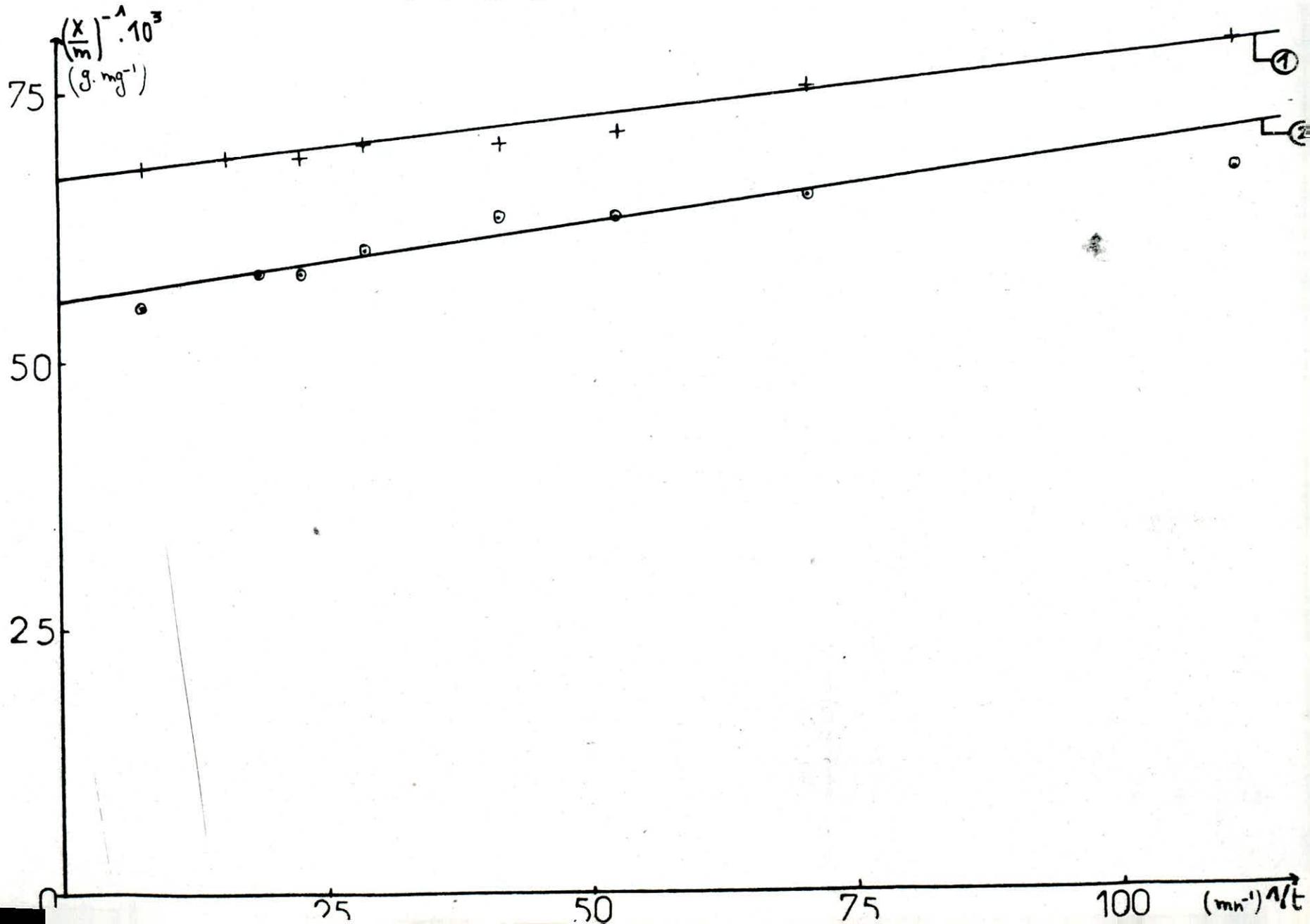
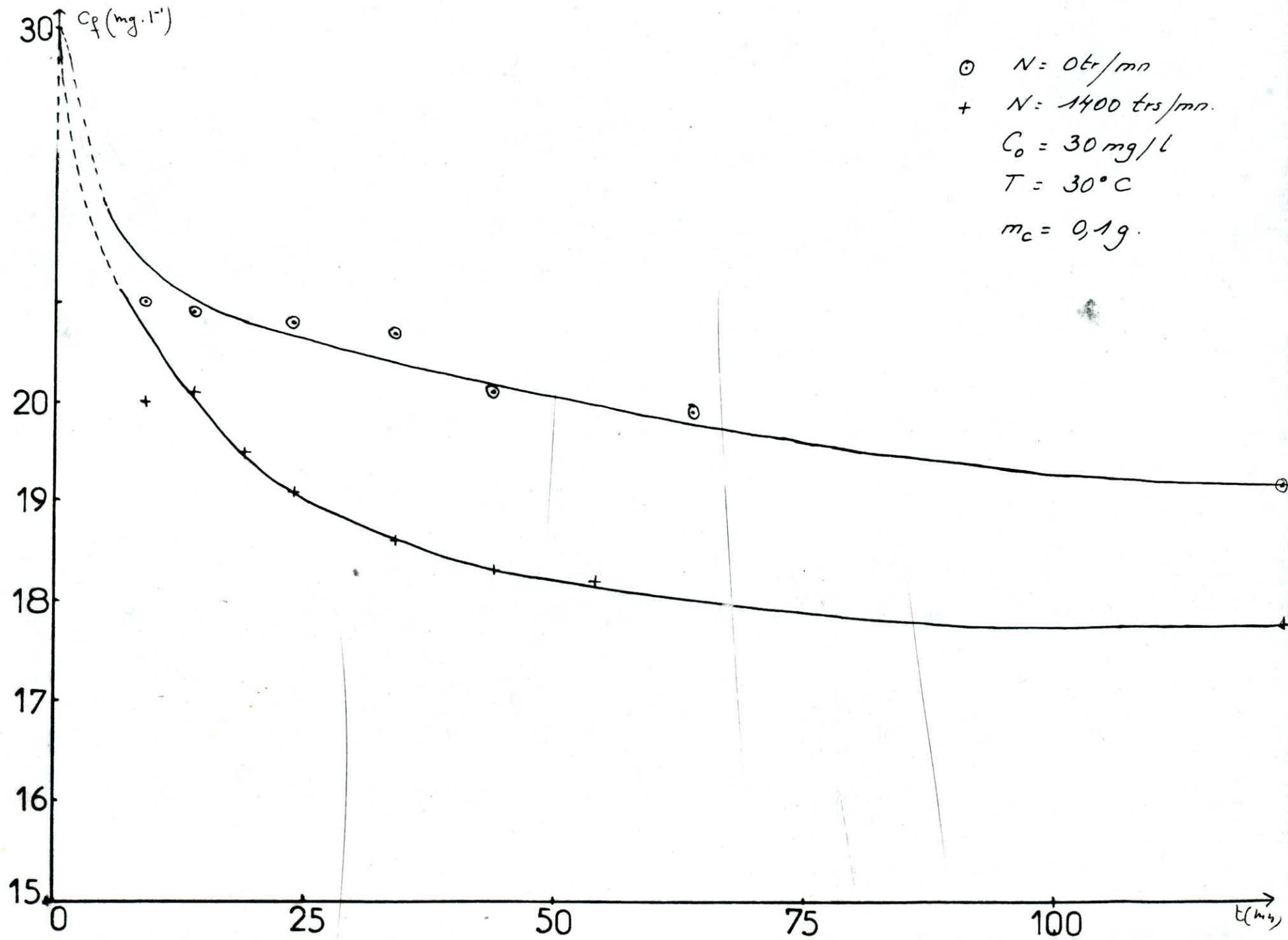


Figure N°15. Cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur du charbon actif.



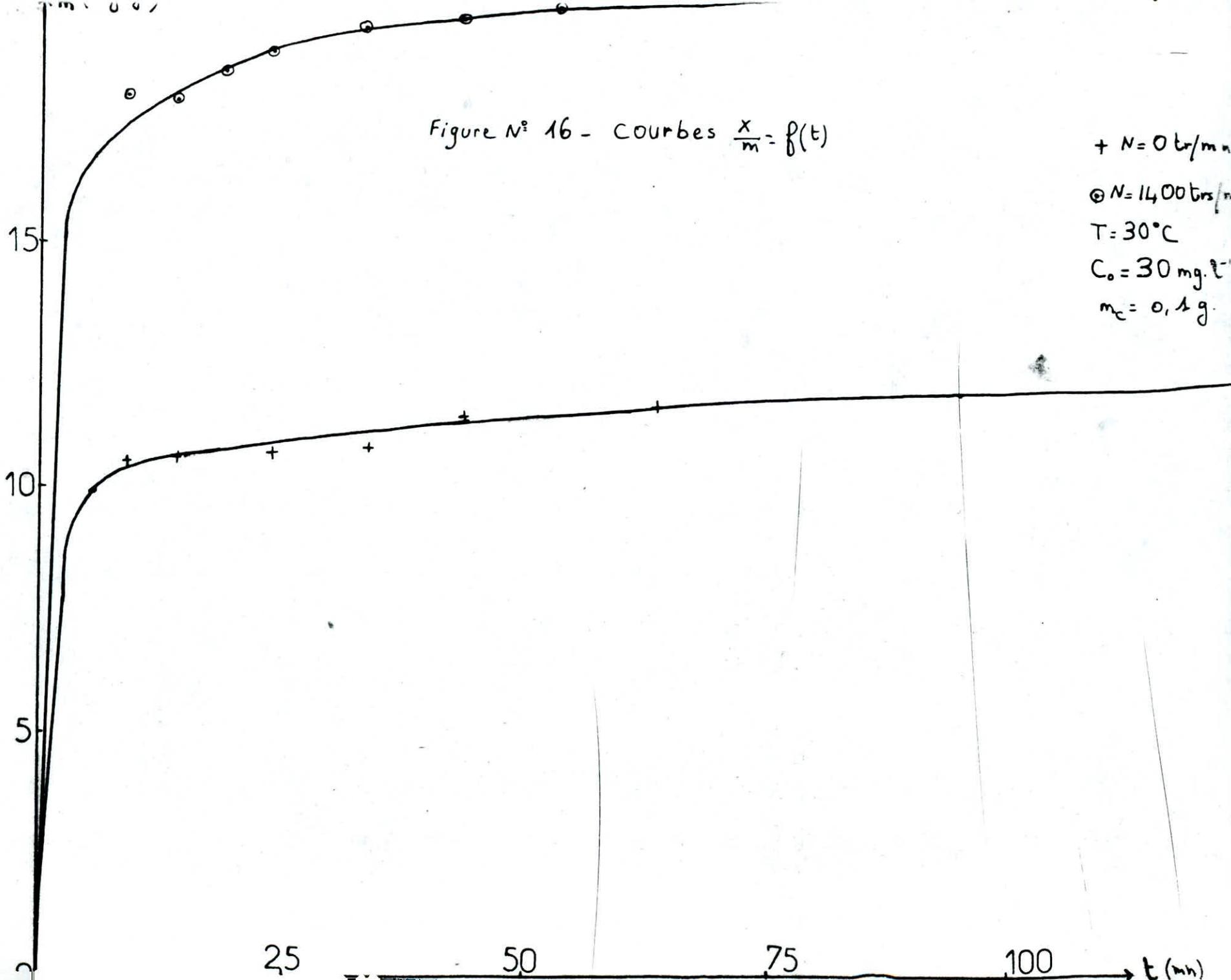


Figure N° 47. Cinétique d'adsorption $\frac{x}{m} = \frac{C_0}{1+bt}$

$$C_0 = 30 \text{ mg/l}$$

$$T = 30^\circ\text{C}$$

$$m_c = 0,1 \text{ g}$$

① $N = 0 \text{ tr/mn}$

② $N = 1400 \text{ tr/mn}$

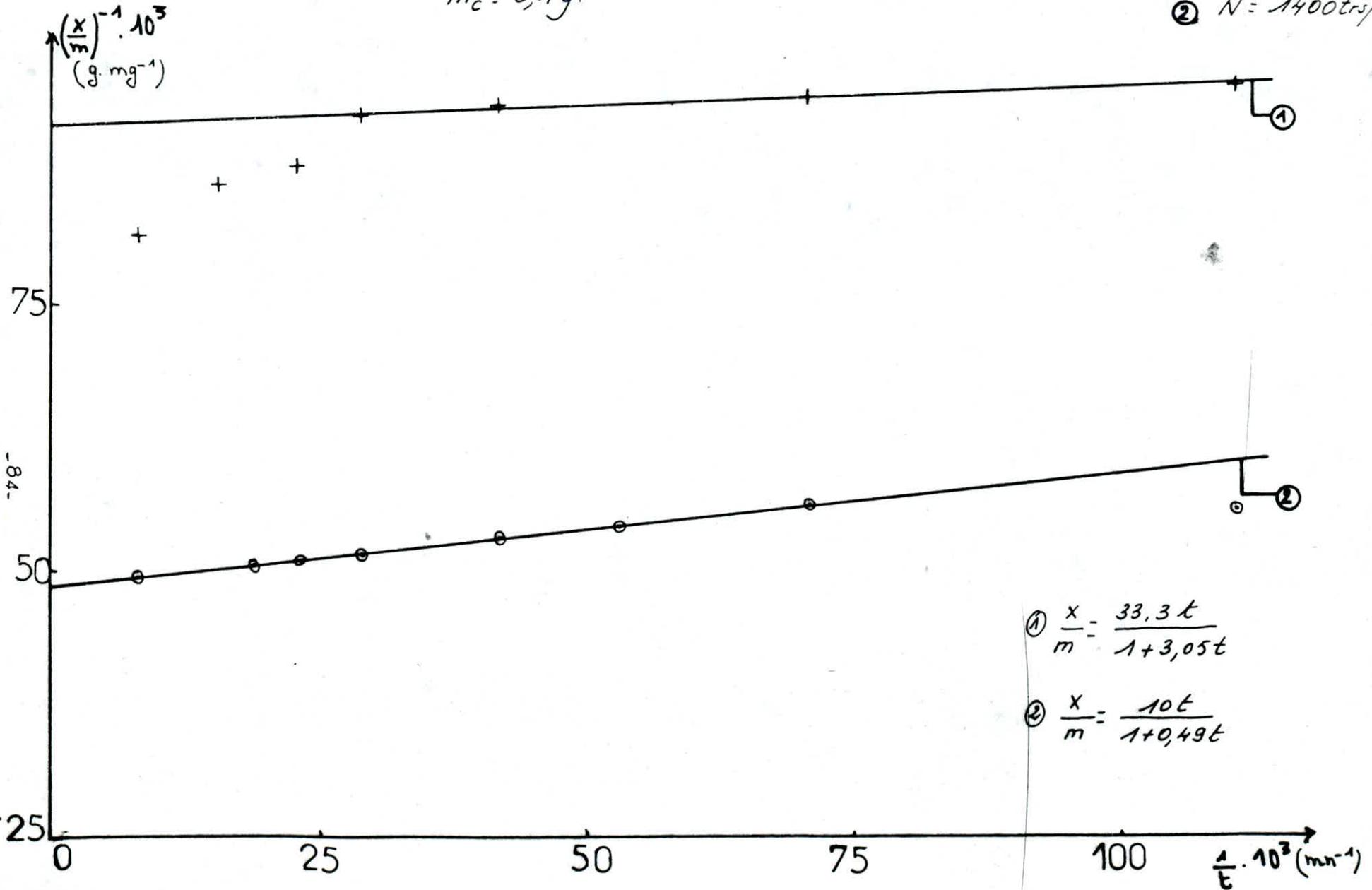


Figure N°18 Cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif.

+ $N = 1400 \text{ trs/mn.}$
○ $N = 0 \text{ tr/mn.}$
 $C_0 = 100 \text{ mg/l}$
 $T = 22^\circ \text{C}$
 $m_c = 0,19$

fig. N°18 - cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur du charbon actif.

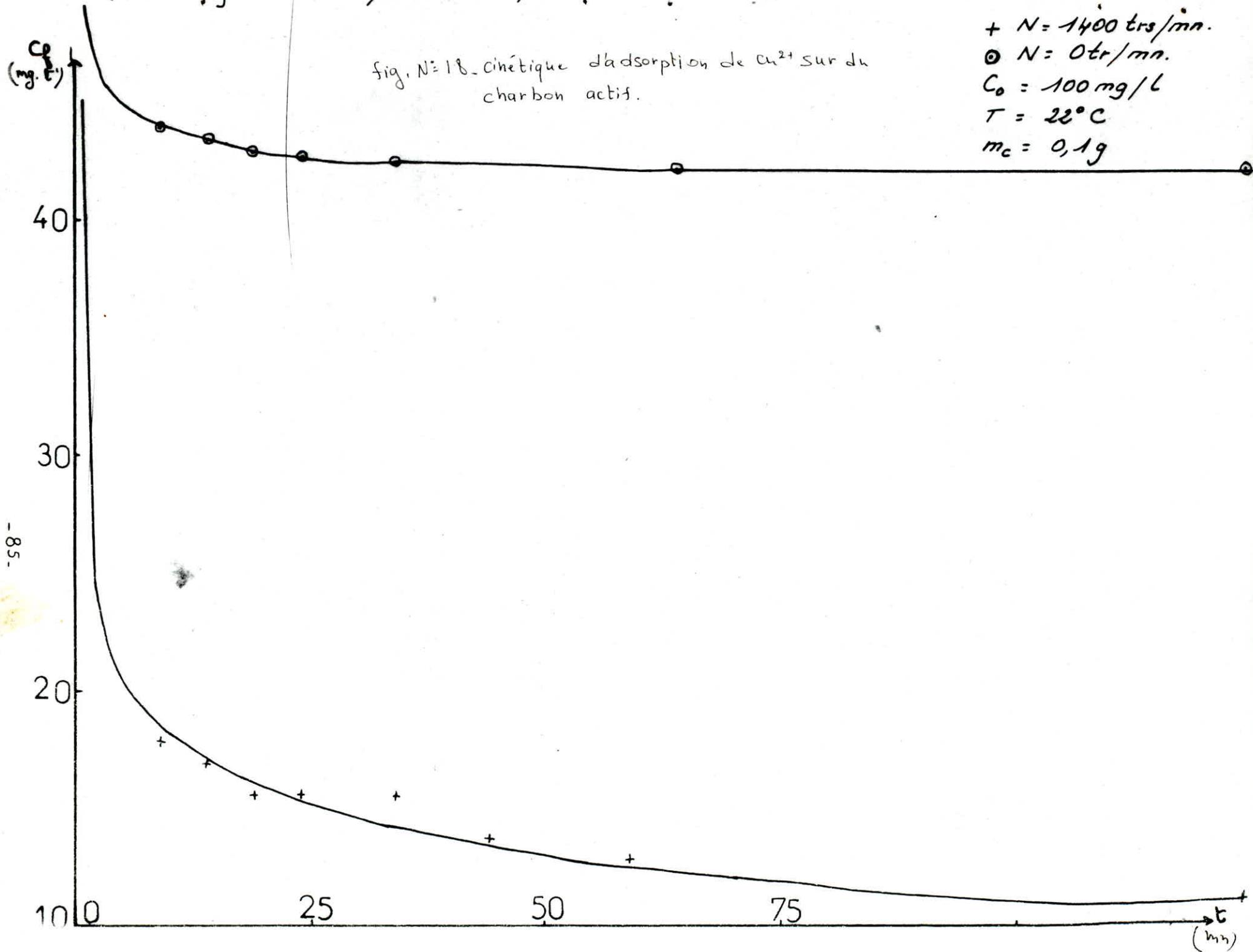


Figure N° 18. Courbe cinétique $\frac{X}{m} = f(t)$

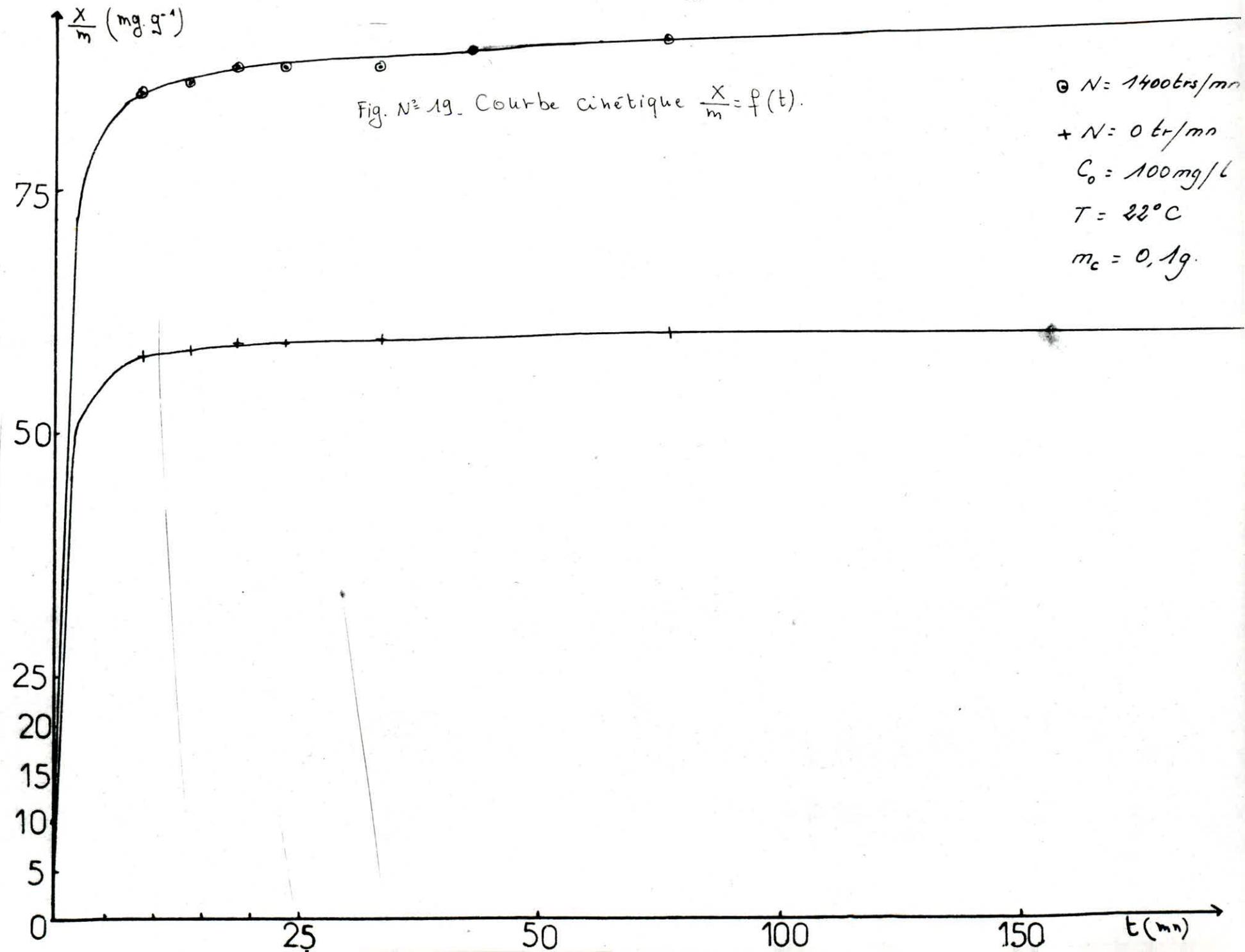


Figure N° 20. Cinétique d'adsorption

Fig N° 20.

$$\frac{x}{m} = \frac{at}{1+bt}$$

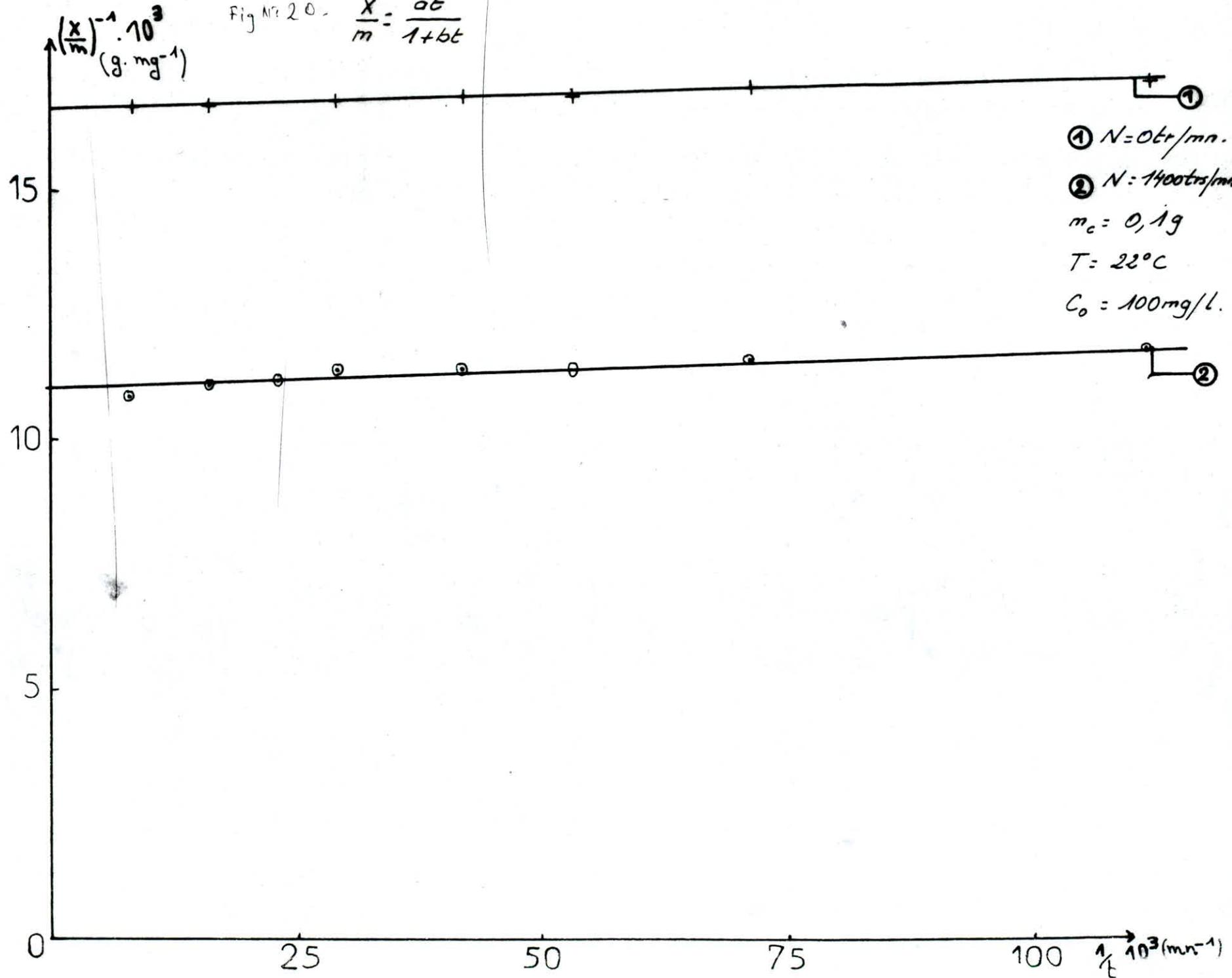
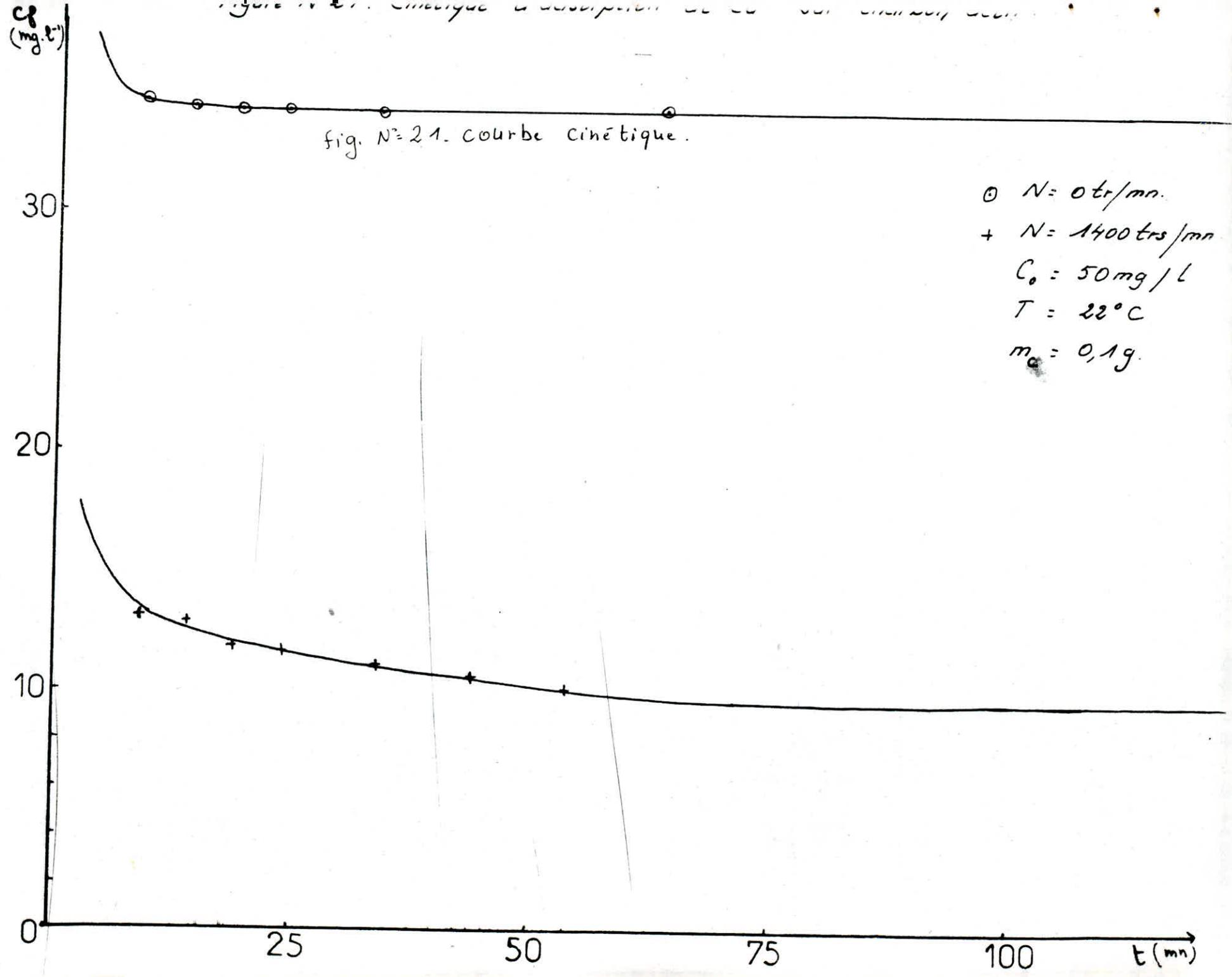
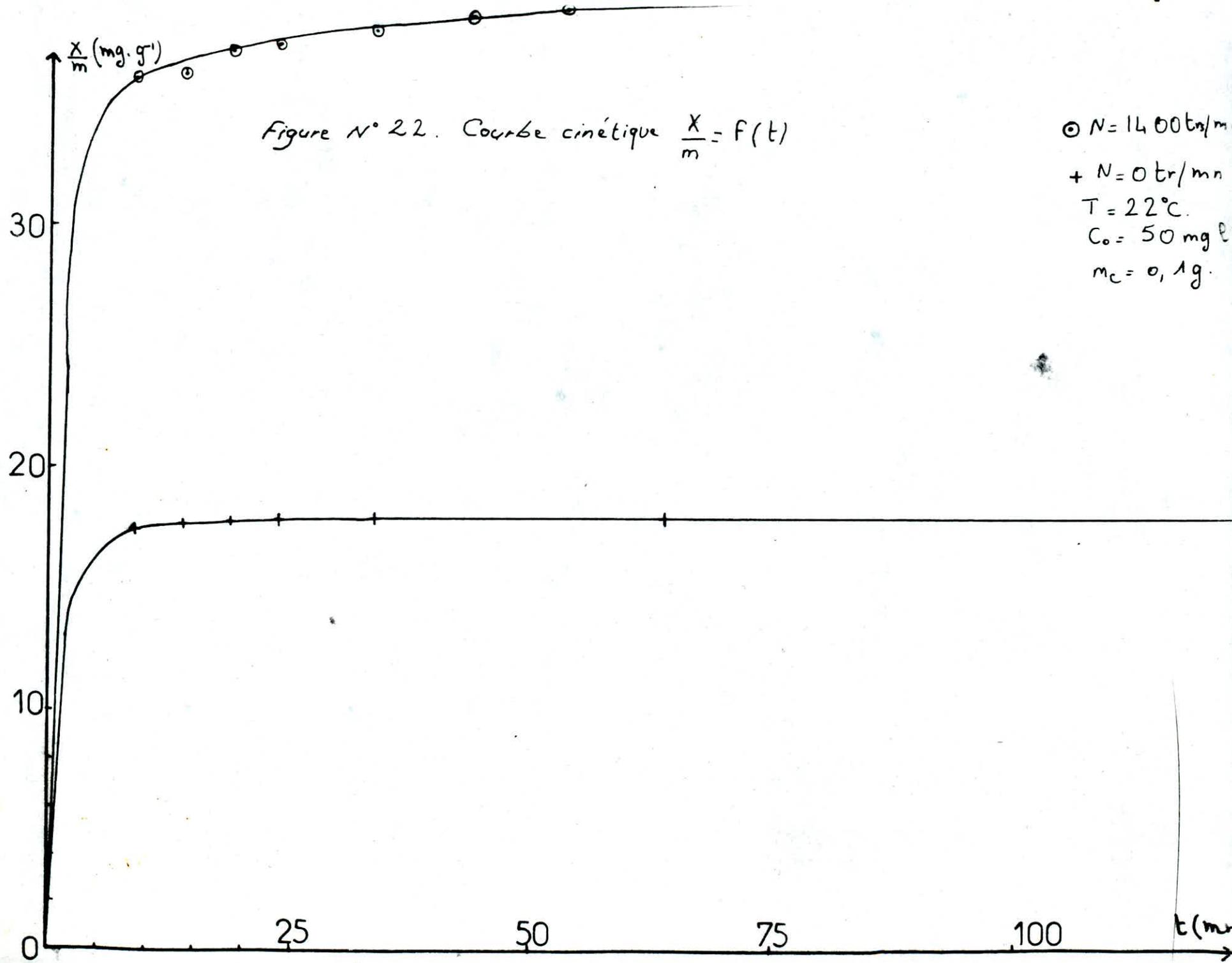


Figure N° 21. Cinétique de dissolution de la ...



-89-



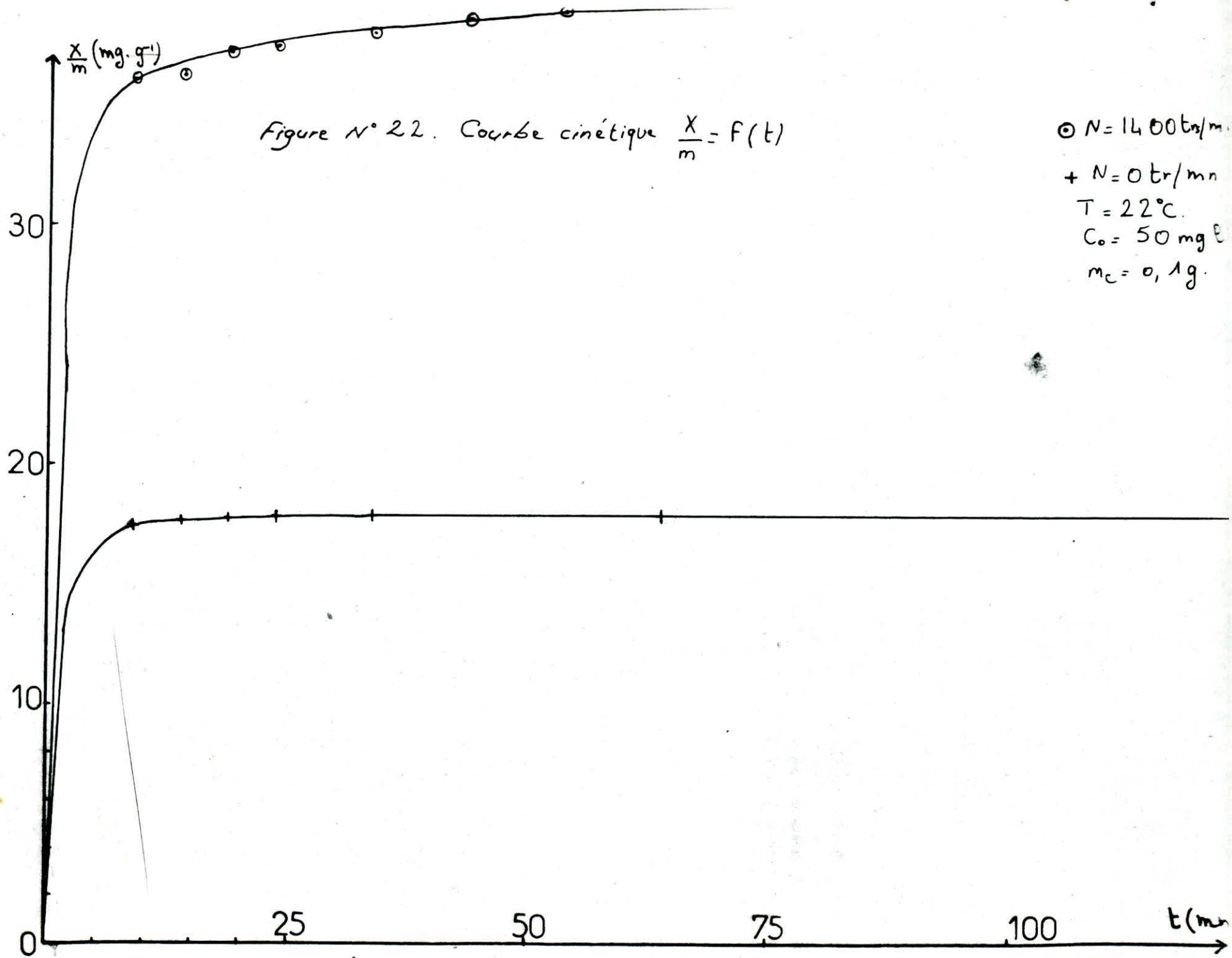
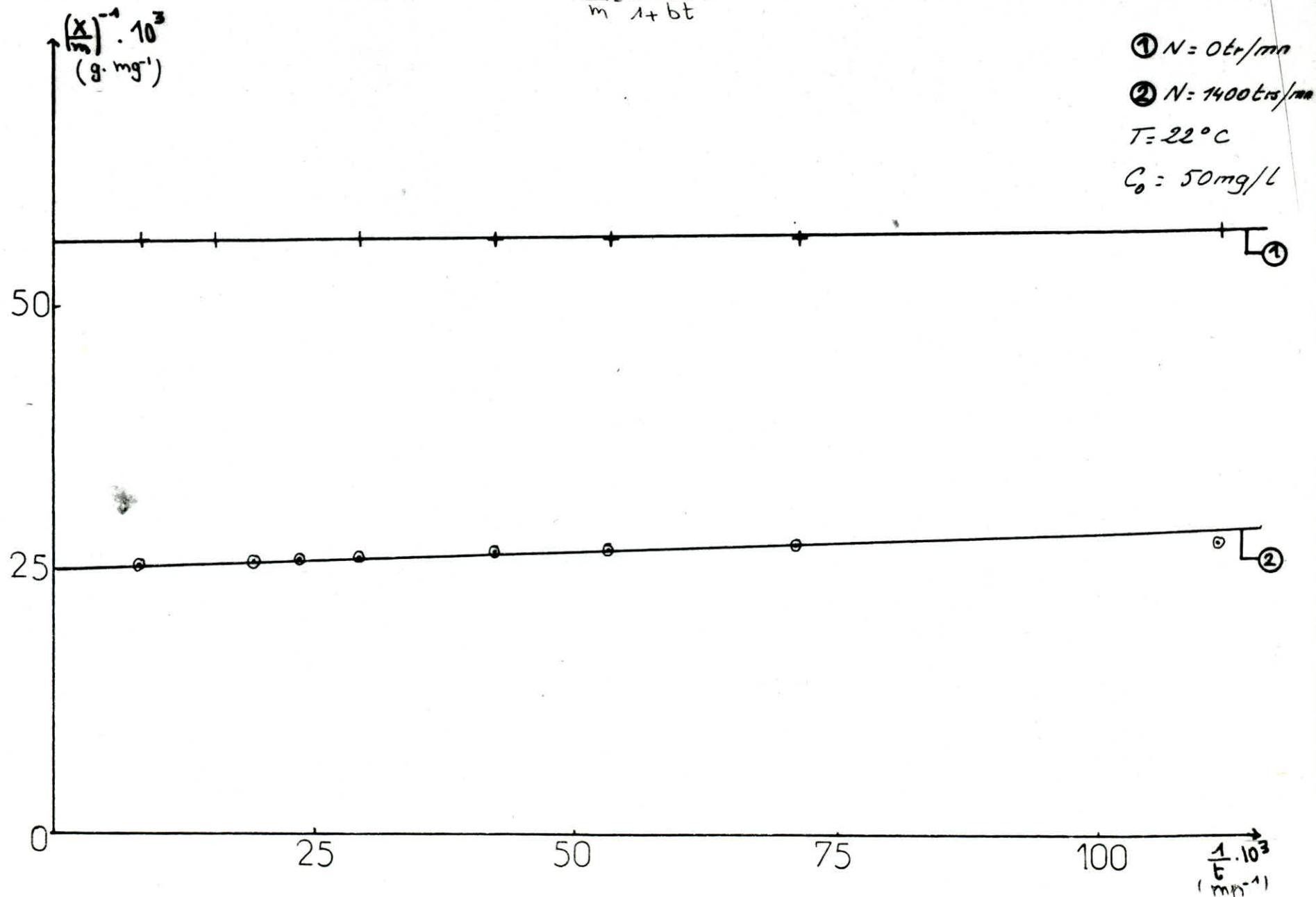


Figure N° 23. Cinétique d'adsorption $\frac{x}{m} = \frac{at}{1+bt}$

fig. N° 23. cinétique d'adsorption

$$\frac{x}{m} = \frac{at}{1+bt}$$



tion est négligeable, et il aboutit à la relation cinétique suivante :

$$A = \frac{1}{C} \frac{d(x/m)}{dt} = K \left(C^* - \frac{x}{m} \right)$$

où C : concentration du soluté dans la solution (mg/l)

C* : capacité maximale de fixation du soluté (mg/g)

K : constante de vitesse de fixation (l. mn⁻¹ . mg⁻¹)

En représentant A en fonction de $\frac{x}{m}$ on devrait obtenir une droite de pente K et d'ordonnée à l'origine KC*.

Pour la première équation citée, nous avons constaté qu'elle décrit convenablement la cinétique d'adsorption mais elle ne nous permet pas de déterminer les constantes de vitesse, cette équation nous permet seulement de déterminer la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à n'importe quel instant nous donnons les équations obtenues pour les différentes concentrations.

N = 0 tour/mn, T = 22°C

$$C_0 = 30 \text{ mg/l} \quad C_0 = 50 \text{ mg/l} \quad C_0 = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{x}{m} = \frac{9,32 \text{ t}}{1 + 0,624t} \quad \frac{x}{m} = \frac{80 \text{ t}}{1 + 4,48t} \quad \frac{x}{m} = \frac{191,67 \text{ t}}{1 + 3,2t}$$

N = 1 400 tours/mn, T = 22°C

$$C_0 = 30 \text{ mg/l} \quad C_0 = 50 \text{ mg/l} \quad C_0 = 100 \text{ mg/l}$$

$$\frac{x}{m} = \frac{8,85 \text{ t}}{1 + 0,5t} \quad \frac{x}{m} = \frac{28,75 \text{ t}}{1 + 0,72t} \quad \frac{x}{m} = \frac{142,86 \text{ t}}{1 + 1,57t}$$

Pour C₀ = 30 mg/l et T = 30°C, nous avons les équations suivantes :

$$N = 0 \text{ tr/mn} : \frac{x}{m} = \frac{33,3 \text{ t}}{1 + 3,05t} \quad N = 1 \text{ 400 tr/mn} : \frac{x}{m} = \frac{10 \text{ t}}{1 + 0,49T}$$

. / ..

TABLEAU N°26. Vérification de l'équation de Thomas.

$$C_0 = 30 \text{ mg/l} \quad N = 0 \text{ tr/mn.}$$

$$T = 22^\circ\text{C} \quad m_c = 0,1 \text{ g}$$

t	$\frac{x}{m}$	C_f	$\frac{d(x/m)}{dt}$	$\frac{1}{C_f} \frac{d(x/m)}{dt} \cdot 10^3$
mn	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$	$\text{l}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$
10	12,90	18,20	0,188	10,3
15	13,50	17,5	0,096	5,49
20	13,80	17,1	0,053	3,10
25	14,04	16,8	0,034	2,02
35	14,28	16,6	0,017	1,02
45	14,42	16,4	0,009	0,55

TABLEAU N°27. Vérification de l'équation de Thomas.

$$N = 1400 \text{ tr/mn.} \quad C_0 = 30 \text{ mg/l.} \quad T = 27^\circ\text{C.}$$

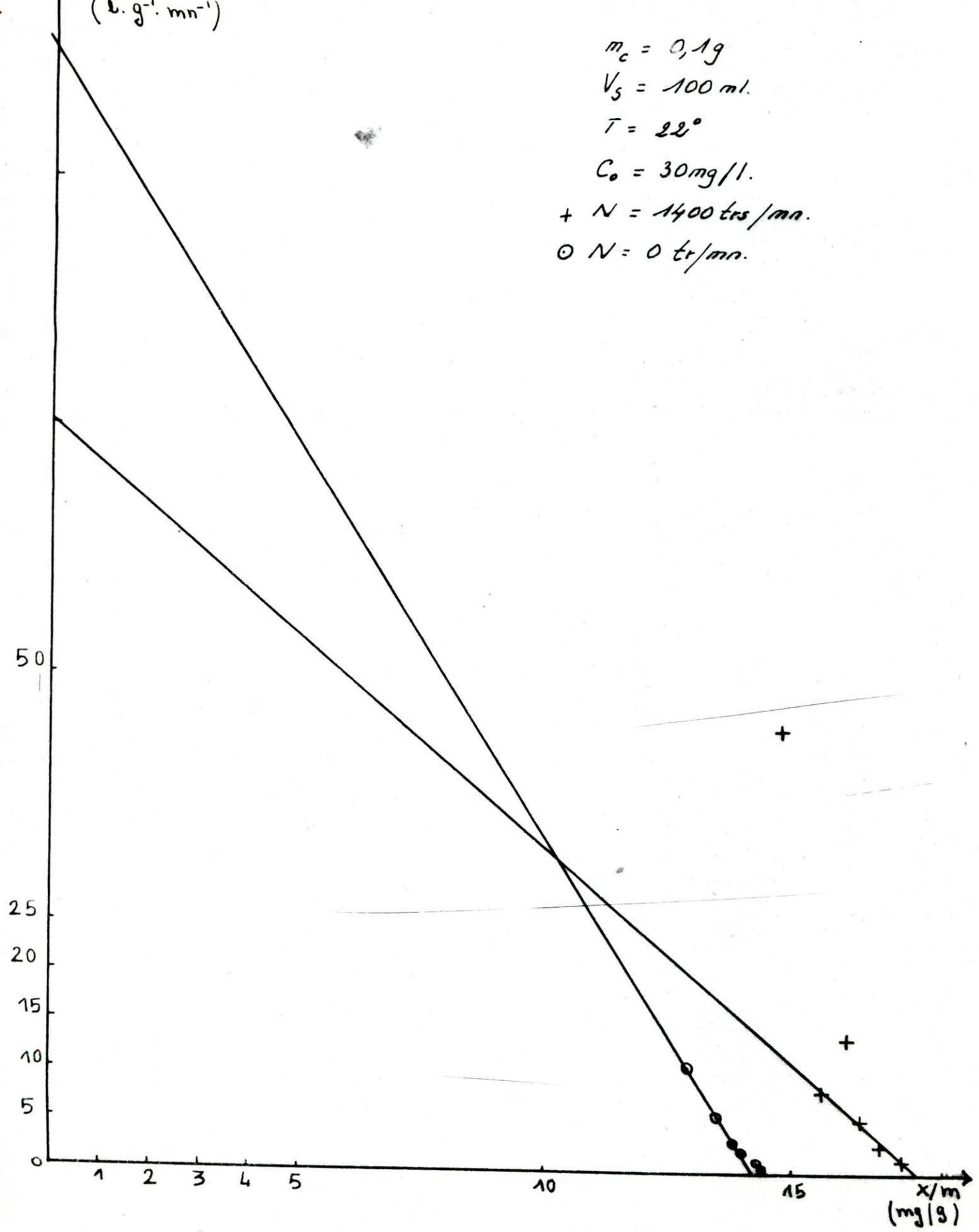
t	x/m	C_f	$\frac{d(x/m)}{dt}$	$\frac{1}{C_f} \frac{d(x/m)}{dt} \cdot 10^3$
mn	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$	$\text{l}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$
10	14,75	16,0	0,307	44,2
15	15,60	15,5	0,126	8,1
20	16,10	15,2	0,20	13,2
25	16,40	14,9	0,08	5,37
35	16,74	14,7	0,04	2,72
45	17,02	14,0	0,017	1,21

Figure N° 24 : Application de la loi de Thomas

$$\frac{1}{C} \frac{d(X/m)}{dt} \cdot 10^3$$

(l. g⁻¹. mn⁻¹)

$m_c = 0,1g$
 $V_s = 100 ml.$
 $T = 22^\circ$
 $C_0 = 30 mg/l.$
 $+ N = 1400 trs/mn.$
 $\circ N = 0 tr/mn.$



Par la formule de THOMAS, nous avons pu déterminer la constante de vitesse et C^* uniquement pour $C_0 = 30 \text{ mg/l}$ à $T = 22^\circ\text{C}$, pour les autres concentrations et $T = 30^\circ\text{C}$ les points obtenus en représentant $\frac{1}{C} \frac{d(x/m)}{dt}$ en

fonction de $\frac{x}{m}$ sont alignés, mais forment une droite presque parallèle à l'axe des ordonnées ce qui rend très difficile l'obtention de l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont insérés dans les tableaux 26 et 27, et la courbe (Fig. 24) donnant :

$$\frac{d\left(\frac{x}{m}\right)}{C dt} = f\left(\frac{x}{m}\right)$$

Les équations obtenues sont :

$$\underline{C_0 = 30 \text{ mg/l} ; T = 22^\circ\text{C}}$$

$$N = 0 : \frac{1}{C} \frac{d(x/m)}{dt} = 1,37 \cdot 10^{-2} \left(8,2 - \frac{x}{m} \right)$$

$$N = 1400 \text{ trs/mn} : \frac{1}{C} \frac{d(x/m)}{dt} = 4,29 \cdot 10^{-3} \left(1,75 - \frac{x}{m} \right)$$

Donc pour trouver le modèle cinétique qui s'applique à cette adsorption, il est nécessaire de faire une étude beaucoup plus poussée car beaucoup de paramètres rentrent en jeu (agitation, qualité de charbon, température ...)

D'autre part, nous constatons que l'agitation favorise l'adsorption, ceci peut s'expliquer par le fait qu'elle permet au charbon actif de rester en suspension donc celui-ci présente toute sa surface aux ions Cu^{2+} , de plus, elle permet de réduire l'épaisseur de la couche limite d'où la facilité de pénétration des ions Cu^{2+} dans les cavités du charbon actif.

II. 7 - Calcul du coefficient effectif de diffusion.

Pour ce faire, nous avons utilisé les trois méthodes décrites dans la partie théorique, nous citons les différentes formules et la méthode de calcul, les résultats obtenus sont donnés sous forme de tableaux.

. / ..

a) Méthode de TIMOFLEEV.

Nous avons supposé que le charbon actif en poudre est formé en particules sphériques de rayon 25,47 μ m.

$$De = 0,308 \frac{R^2}{\pi t_{0,5}}$$

R : rayon de la particule (cm)

$t_{0,5}$: temps de demi saturation déterminé à partir de la courbe cinétique

$c = f(t)$.

(De) : cm^2/s .

b) Méthode de KORTA.

La relation pour une particule sphérique s'écrit :

$$De = \frac{K R^2}{\pi^2 t}$$

La valeur de K_γ dépend de γ , et à partir du tableau n° 3, nous déterminons

K_γ puis nous calculons De.

Le coefficient de diffusion sera pris comme la moyenne des valeurs calculées.

II.7.1. Résultats expérimentaux.

Nous citons les conditions opératoires pour chaque concentration et nous donnons les résultats sous forme de tableaux.

a) Conditions opératoires.

$$C_0 = 30 \text{ mg/l} \quad m_c = 0,1 \text{ g}$$

$$T = 22^\circ\text{C} \quad V_s = 100 \text{ ml}$$

. / ..

TABLEAU N° 28

vitesse (N)	Méthode de TIMOPREEV	Méthode de CRANK	Méthode de KORTA
tours / mn	$10^9 D_e$ (cm ² /s)	$10^9 D_e$ (cm ² /s)	$10^9 D_e$ (cm ² /s)
0	1,43	1,34	1,38
1 400	1,91	0,82	0,91

b) Conditions opératoires.

$C_0 = 50 \text{ mg/l}$

$m_c = 0,1 \text{ g}$

$T = 22^\circ\text{C}$

$V_S = 100 \text{ ml}$

TABLEAU N° 29

vitesse (N)	Méthode de TIMOPREEV	Méthode de CRANK	Méthode de KORTA
tours / mn	$10^9 D$ (cm ² /s)	$10^9 D_e$ (cm ² /s)	$10^9 D_e$ (cm ² /s)
0	1,91	2,49	3,15
1 400	2,61	1,24	1,38

c) Conditions opératoires.

$C_0 = 100 \text{ mg/l}$

$m_c = 0,1 \text{ g}$

$T = 22^\circ\text{C}$

$V_S = 100 \text{ ml}$

. / ..

TABLEAU N° 30.

vitesse (N)	Méthode de TIMOFEEV	Méthode de CRANK	Méthode de KORTA
tours / mn	$10^9 D_e$ (cm ² /s)	$10^9 D_e$ (cm ² /s)	$10^9 D_e$ (cm ² /s)
0	2,1	2,29	2,24
1 400	2,92	1,43	1,54

d) Conditions opératoires.

$$C_0 = 30 \text{ mg/l} \quad m_c = 0,1 \text{ g}$$

$$T = 30^\circ\text{C} \quad V_s = 100 \text{ ml}$$

TABLEAU N° 31.

vitesse (N)	Méthode de TIMOFEEV	Méthode de CRANK	Méthode de KORTA
tours / mn	$10^9 D_e$ (cm ² /s)	$10^9 D_e$ (cm ² /s)	$10^9 D_e$ (cm ² /s)
0	1,43	0,46	0,87
1 400	1,91	0,98	1,22

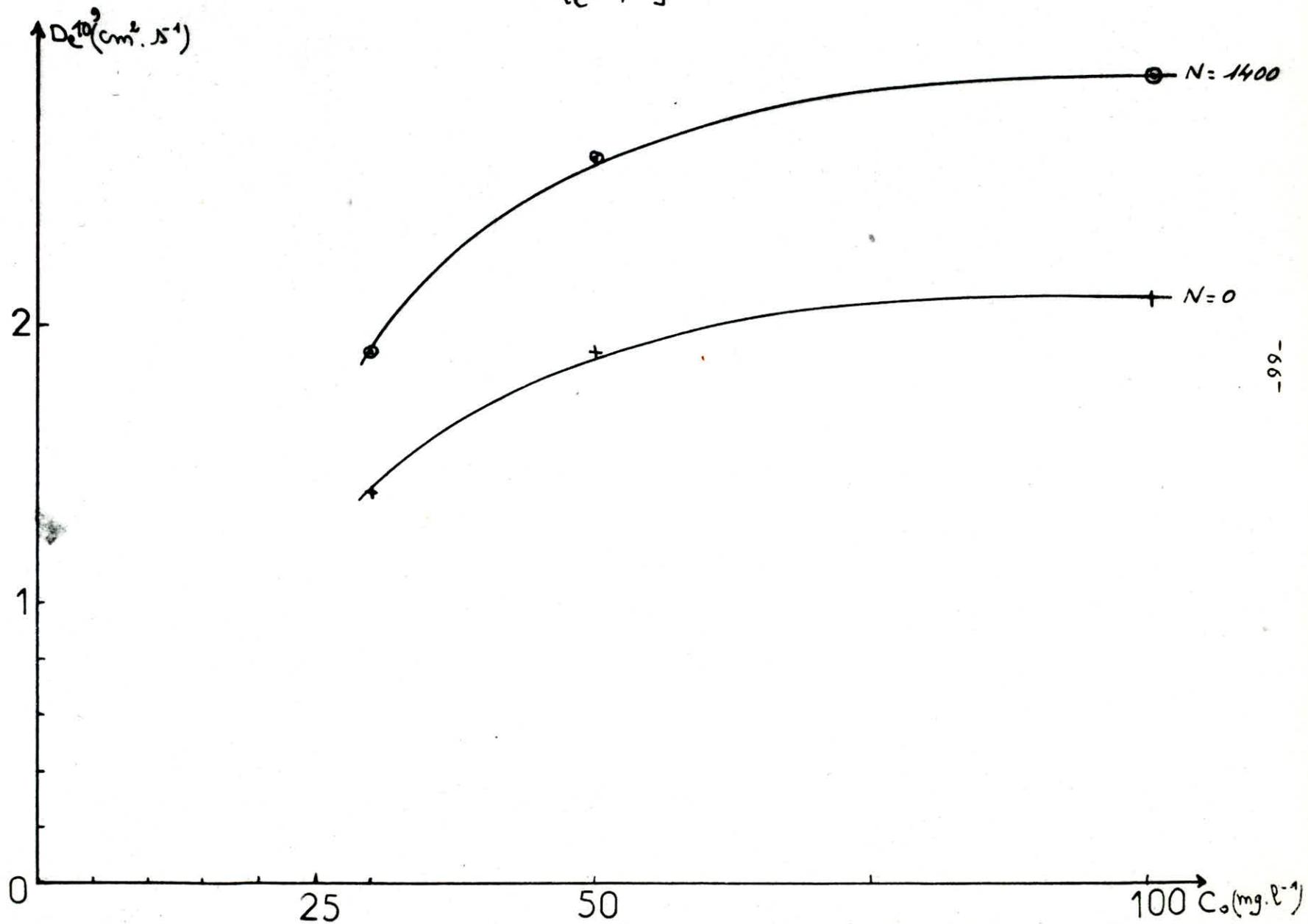
II.7.2. Discussion.

Nous constatons que les valeurs des coefficients de diffusion déterminées par les méthodes de CRANK et de KORTA se rapprochent, mais le pourcentage d'erreur est beaucoup plus élevé que par la méthode de TIMOFEEV et ceci à cause des nombreuses lectures que nous faisons.

. / ...

Figure N°25 . Influence de l'agitation et de la concentration sur le coefficient de diffusion.

$T = 22^{\circ}\text{C}$
 $m_c = 0,1\text{g.}$



Par la méthode de TIMOFEEV, nous constatons que les coefficients de diffusion pour chaque concentration augmentent lorsque la vitesse d'agitation passe de zéro à 1 400 tours/mn, donc l'agitation favorise l'adsorption du fait qu'elle assure une bonne dispersion des particules et qu'elle diminue l'épaisseur de la couche limite. La courbe N° 25 nous permet de voir que la valeur du coefficient de diffusion augmente avec la concentration et ce dans les deux cas étudiés ($N = 0$ et $N = 1\ 400$ tours/mn), enfin nous remarquons que pour une même concentration, et pour des températures différentes, la valeur du coefficient de diffusion reste inchangée pour les deux vitesses, ceci peut s'expliquer par le fait qu'à $T = 30^{\circ}\text{C}$, la désorption des molécules d'eau adsorbées provoque le freinage des Cu^{2+} qui s'adsorbent.

// O N C L U S I O N

Ce travail a permis de donner quelques informations :

- d'une part, sur le comportement physique du charbon actif en poudre type Merck.
- d'autre part, sur l'adsorption des cations Cu^{++} sur cet adsorbant.

Cette étude est nécessaire à une éventuelle utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux usées industrielles.

La première partie de ce travail était relative à la caractérisation de notre adsorbant.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus nous permet de dire que le charbon en poudre utilisé n'est pas tellement approprié pour une adsorption (surface spécifique = $372 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; volume poreux total = $2,602 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; porosité = 0,084).

En effet, il est plus courant d'utiliser du charbon actif en granulés.

- L'adsorption des cations Cu^{++} a été réalisée à l'aide de solutions synthétiques de Cu SO_4 , $5 \text{ H}_2 \text{ O}$ préparées au laboratoire.

Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique de rétention du cuivre à trois concentrations différentes. Celle-ci s'est révélée assez rapide. En effet, pour des concentrations en Cu^{++} de 30, 50 et 100 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, le maximum d'adsorption est atteint au bout de 20, 60 et 120 mn respectivement et ce, pour un rapport masse de charbon / volume de solution de $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Nous avons par la suite considéré l'influence du rapport masse de charbon / volume de solution sur l'adsorption du cuivre aux temps optimums déterminés précédemment. Ceci nous a permis de constater les faits suivants :

- L'équilibre est atteint plus rapidement pour une plus grande masse de charbon actif. Cela est dû au fait que l'augmentation de la quantité

. / ..

de charbon implique l'existence d'un plus grand nombre de sites actifs.

Pour la concentration de $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ en Cu^{++} , l'adsorption est maximale pour une masse de charbon actif de $0,8 \text{ g}$.

L'étude de l'influence du PH a montré que la meilleure fixation du cuivre par le charbon actif se fait à $\text{pH} = 6,1$. La concentration initiale en Cu^{++} choisie est de $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

- Les équilibres d'adsorption ont été étudiés à deux températures différentes $T = 22^\circ\text{C}$ et $T = 30^\circ\text{C}$ et à deux vitesses d'agitation $N = 0$ tours mn^{-1} et $N = 1\,400$ tours. mn^{-1} .

Nos résultats ont montré que les isothermes sont de type II.

Nous avons constaté que les équations de LANGMUIR et FREUNDLICH sont applicables que pour une concentration inférieure ou égale à $19 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Une anomalie s'est présentée à nous, l'isotherme de 30°C se trouve au-dessus de celle obtenue à 22°C . Nous avons attribué cela à une désorption à $T = 30^\circ\text{C}$ de molécules d'eau entraînant ainsi une libération de sites actifs accessibles alors aux ions Cu^{++} .

Les expressions de la cinétique obtenues pour une concentration initiale en Cu^{++} de $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ à $T = 22^\circ\text{C}$ (d'après la loi de Thomas) sont les suivantes :

- pour $N = 0$ trs. mn^{-1}

$$1/c \frac{d(x/m)}{dt} = 1,37 \cdot 10^{-2} (8,2 - x/m)$$

- pour $N = 1\,400$ trs. mn^{-1}

$$1/c \frac{d(x/m)}{dt} = 4,29 \cdot 10^{-3} (17,5 - x/m)$$

Pour $T = 30^\circ\text{C}$, nous n'avons pu accéder à de telles expressions. Il est de même pour les concentrations initiales en Cu^{++} de 50 à $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ aux deux températures citées.

. / ..

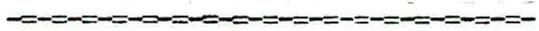
De tels résultats ne nous ont donc pas permis de calculer les chaleurs d'adsorption ΔH .

- Les coefficients de diffusion ont été déterminés par trois méthodes (TIMOFEEV, CRANK et KORTA) et à deux vitesses d'agitation ($N = 0$ et $1\ 400$ trs mn^{-1}). Ces coefficients de diffusion sont très faibles (de l'ordre de 10^{-9} cm^2 S^{-1}). Ils augmentent :

- lorsque la vitesse d'agitation augmente
- lorsque la concentration initiale en Cu^{++} augmente.

Mais ceci, n'est valable que pour la méthode de TIMOFEEV. Pour les deux autres (KORTA et CRANK), le phénomène inverse se produit.

Dans l'avenir, il serait intéressant de poursuivre cette étude et ce, pour améliorer le rendement de ce type de charbon et pour déterminer les conditions de sa mise en oeuvre.



- 12) QUID 1985 . Edition Robert LAFFONT
- 13) P.S. JOVANOVIĆ : Kolloid ZZ. Polymer
 Volume 235 pages 1214-1225, Année 1970
 Centre de recherches Roussel Uclaf, département de physique,
 Romainville France.
- 14) JAMES.S. MATTSON, HARRY.B. MARLEY Jr : Activated carbon (surface
 chemistry and adsorption from solution).
 MARCEL DEKKER.I.N.C, NEW YORK 1971.
- 15) SOLONIRABETY (projet de fin d'études proposé par TYCZKOWSKI) :
 Equilibre d'adsorption des solutions aqueuses
 sur charbon actif.
 E.N.P Génie chimique, juin 1983.
- 16) S.KESRAOUI (Projet de fin d'études proposé par A. TYCZKOWSKI) :
 Influence de l'agitation sur la cinétique d'adsorption.
 E.N.P. Génie chimique juin 1983.
- 17) THEODORET (Projet de fin d'études proposé par A. TYCZKOWSKI) :
 cinétique d'adsorption de solution par un charbon actif
 E.N.P. Génie chimique juin 1983.
- 18) BOUGRINE (.Projet de fin d'études proposé par TYCZKOWSKI)
 Etude de la cinétique d'adsorption en phase liquide
 E.N.P. Génie chimique juin 1983.
- 19) Mme MOHELLEBI (Thèse de magister) : Contribution à l'étude de la bentonite
 de Mostaganem et l'échange des cations Cu^{++} et Zn^{++} .
 E.N.P. Génie chimique Janvier 1983.

abs. (%)

15

courbe d'étalonnage

10

5

4

3

2

1

0

2

4

6

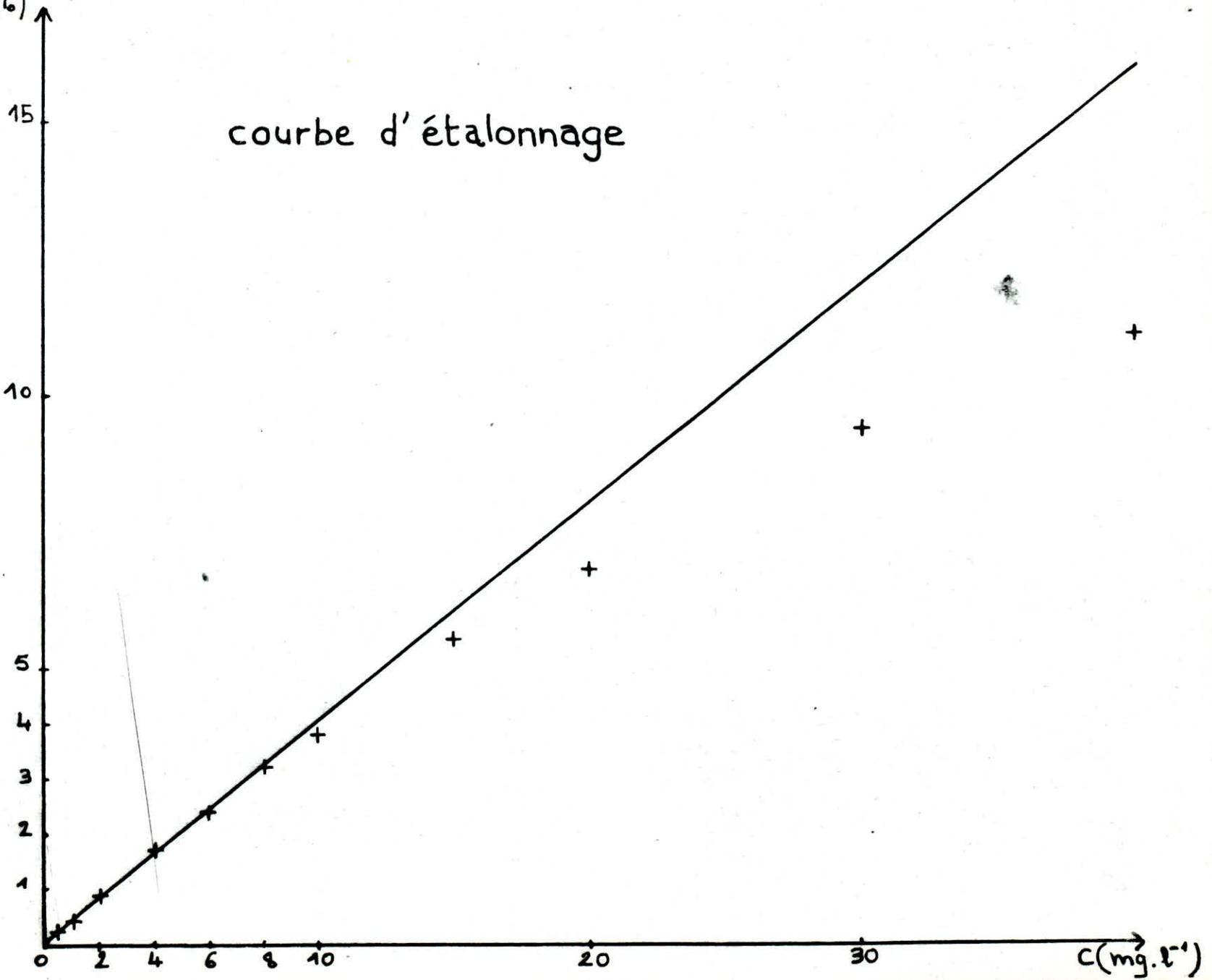
8

10

20

30

C (mg.l⁻¹)



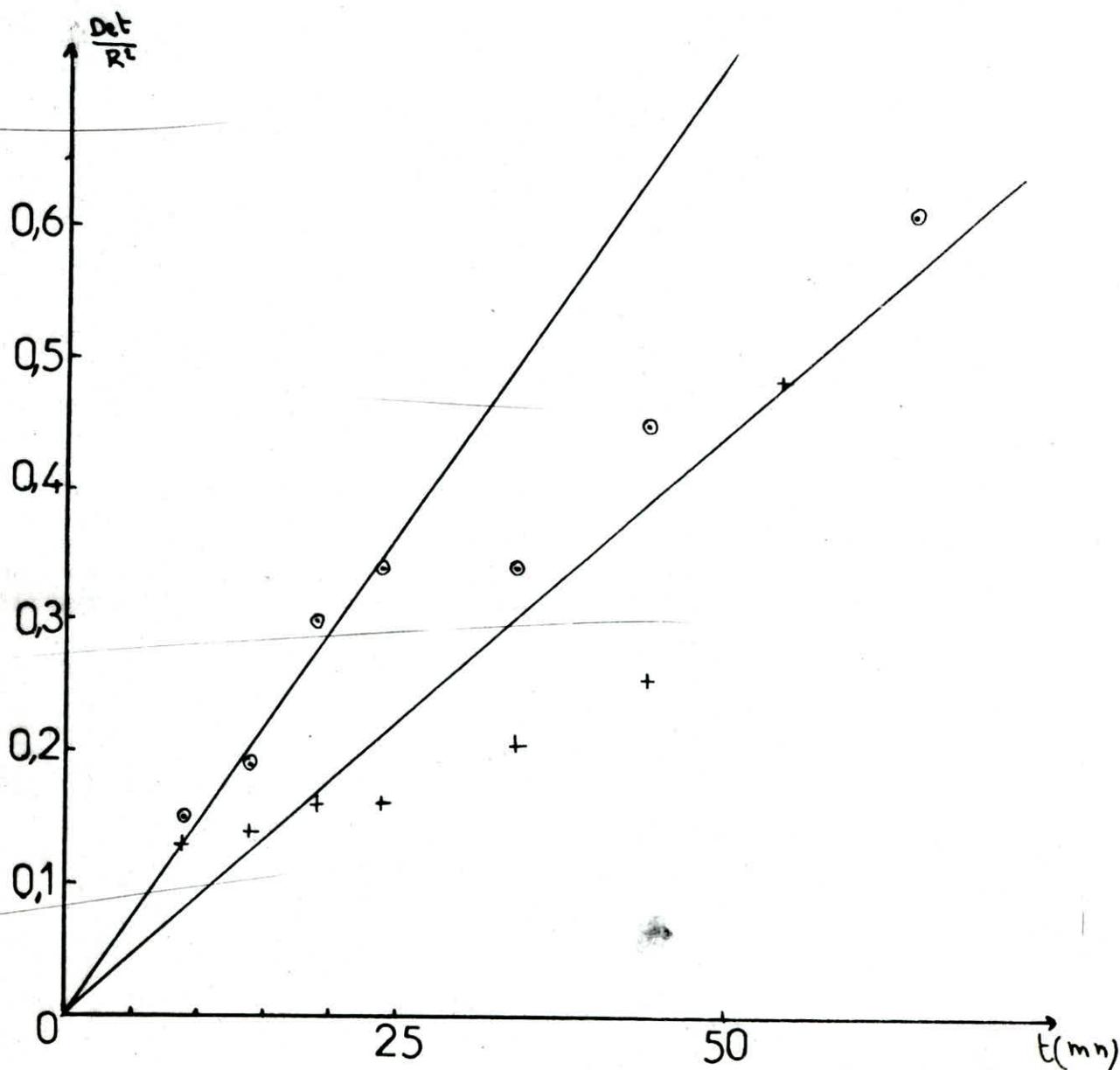
Détermination du coefficient effectif de diffusion
par la méthode de CRANK.

$T = 22^{\circ}\text{C}$

$C_0 = 30\text{mg/L}$

$\circ N = 0\text{tr/mn.}$

$+ N = 1400\text{tr/mn.}$



Détermination du coefficient effectif de diffusion
par la méthode de CRANK.

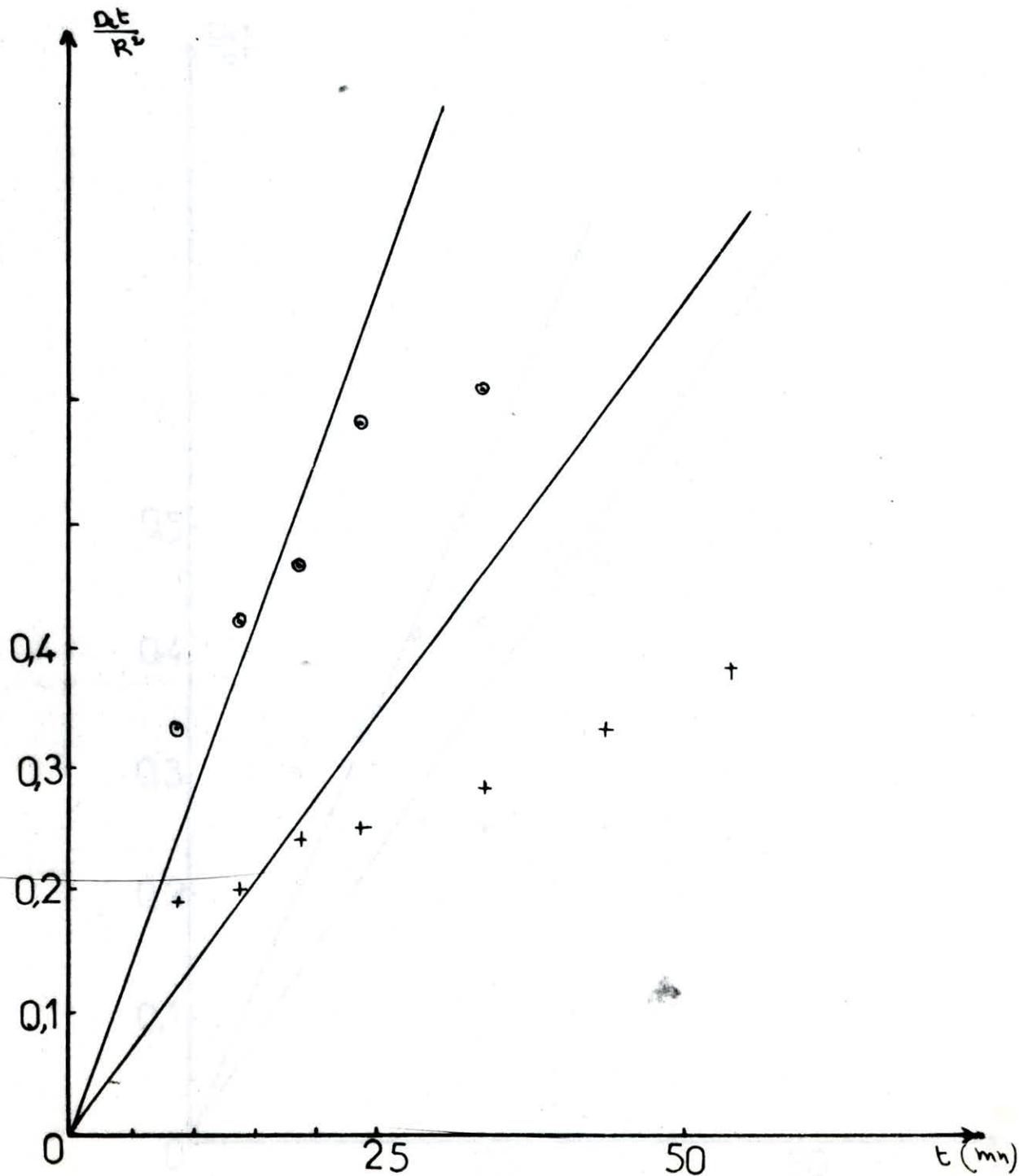
$$C_0 = 50 \text{ mg}$$

$$T = 22^\circ \text{ C}$$

$$m_c = 0,1 \text{ g}$$

$$\circ \quad N = 0.$$

$$+ \quad N = 1400 \text{ trs/mn.}$$



Détermination du coefficient effectif de diffusion
par la méthode de CRANK.

$C_0 = 30 \text{ mg/l.}$

$+ N = 0$

$T = 30^\circ \text{C.}$

$\circ N = 1400 \text{ trs/mn.}$

$m = 0,19.$

