

A EP

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE SANITAIRE

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

ETUDE DE LA FIXATION  
DU PLOMB DISSOUS  
PAR LE CHARBON ACTIF

Proposé par :

Mme G. NEZZAL

Etudié par :

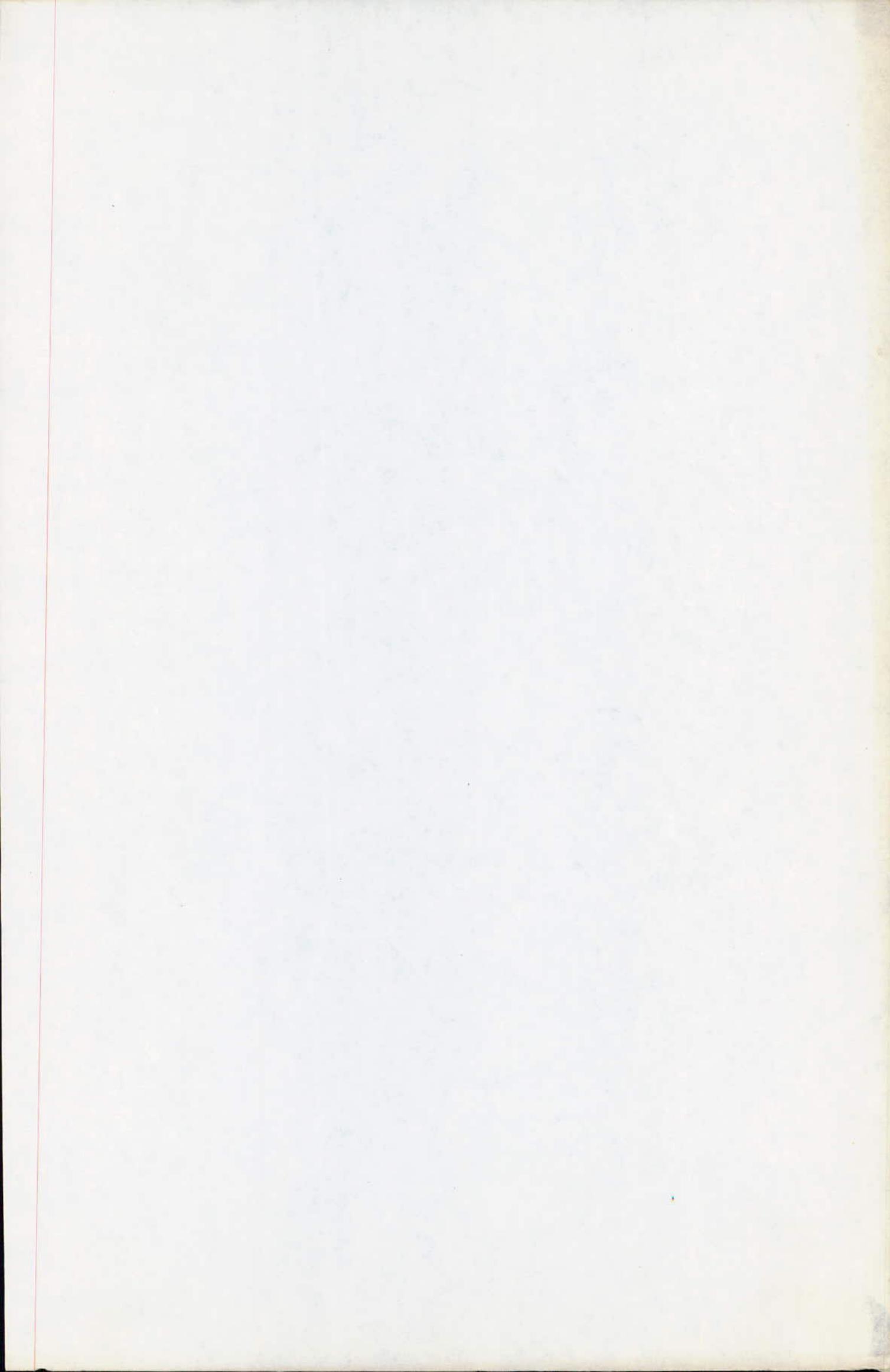
Melle H. MELIKECHI

Dirigé par :

Mme G. NEZZAL



PROMOTION : JUIN 1984





\* \* \* \* \*

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à  
M. ZAZAI, pour m'avoir proposé cette étude, m'y avoir  
guidé et encouragé tout au long.

Je tiens également à remercier le président et les  
membres du jury qui ont bien voulu m'honorer de leur présence.

Que toutes les personnes, qui de près ou de loin, ont  
participé à la réalisation de ce projet y trouvent ici  
l'expression de ma profonde gratitude.

\* \* \* \* \*

RESUME :

L'étude a été consacrée à la fixation en statique du plomb dissous par le charbon actif granulé en solutions synthétiques de nitrate de plomb ( $Pb(NO_3)_2$ ) à différentes concentrations et différentes masses de charbon actif.

L'influence de certains paramètres tels que la cinétique, la concentration, le rapport masse de charbon / volume de solution, la température, le pH, la constance du rapport optimal en fonction de la concentration ainsi que l'influence d'autres ions tels que  $Na^+$  et  $Cl^-$  sur la fixation du plomb a été considérée .

ABSTRACT :

The study of static fixation of dissolved lead for the granular actif charcoal in synthetic solutions of lead nitrate at different concentrations and masses of active charcoal has been considered. Effects of parameters such as kinetics, concentration, ratio mass of charcoal / volume of solution, temperature, pH, constancy of the optimum ratio as a function of concentration, and of the ions  $Na^+$  and  $Cl^-$  on lead fixing, have been considered .

ملخص

إن هذه الدراسة قد خصصت لإمتصاص الرصاص السكوني على دقائق الفحم الفعال والمخل في محلول نترات الرصاص ( $Pb(NO_3)_2$ ) ذات التراكيز المختلفة وباستعمال كتل مختلفة للفحم الفعال .  
ذي بادي : بحثنا عن الشروط القوية للإمتصاص كما أن تأثير بعض العوامل أخذت بعين الاعتبار :  
التركيب والتوزيع ، نسبة كتلة الفحم إلى حجم المحلول ، درجة الحرارة ، pH ، نسبة الأيونات بدلالة التركيز وكذا تأثير بعض الشوارد  $Ca^{2+}$  ،  $Na^+$  ،  $SO_4^{2-}$  ،  $Cl^-$  على تأثير الرصاص .

# T A B L E   D E S   M A T I E R E S

	page
Introduction.....	1
E T U D E   T H E O R I Q U E	
Chapitre I : Pollution par le plomb.....	5
1- Généralités.....	5
2- Propriétés physico-chimiques.....	5
3- Sources de pollution par le plomb.....	6
4- Toxicité du plomb.....	7
5- Normes internationales.....	11
6- Conclusion.....	12
Chapitre II : L'adsorption.....	13
1- Généralités et définition.....	13
2- Types d'adsorption.....	15
3- Adsorption des corps dissous.....	17
3-1- Facteurs influençant l'adsorption.....	17
3-2- Equilibre d'adsorption.....	21
3-3- Cinétique d'adsorption.....	29
3-3-1- Généralités.....	29
3-3-2- Lois cinétiques d'adsorption.....	29
3-3-3- Processus de transfert de matière :	
La diffusion.....	30
4- Conclusion.....	34
Chapitre III : Le charbon actif.....	35
1- Généralités sur les adsorbants.....	35
2- Principaux types d'adsorbants.....	36
3- Le charbon actif.....	37
4- Conclusion.....	45

ETUDE EXPERIMENTALE

Introduction.....	47
Chapitre I : Méthode expérimentale d'analyse.....	48
1- Dosage du plomb par spectrophotométrie d'adsorption atomique.....	48
2- Principe de la méthode.....	49
3- Appareil et conditions d'utilisation.....	50
4- Courbe d'étalonnage.....	50
Chapitre II : Le charbon actif.....	52
1- Préparation du charbon actif.....	52
2- Détermination des caractéristiques physico- chimiques du charbon actif utilisé.....	52
Chapitre III : Etude cinétique.....	56
Chapitre IV : Etude de la fixation du plomb en fonction du rapport masse de charbon (g) / volume de solution (ml).....	68
Chapitre V : Influence de la température sur la fixation du plomb.....	75
- Calcul de la chaleur d'adsorption $\Delta H$ .....	76
Chapitre VI : Influence du pH sur la fixation du plomb.....	78
Chapitre VII : Influence de la présence des ions $Na^+$ et $Cl^-$ sur la fixation du plomb.....	81
1- Présence des cations $Na^+$ en solution.....	81
2- Présence de NaCl en solution.....	83
Chapitre VIII : Comparaison entre les comportements du charbon actif et de la bentonite envers la fixation du plomb dissous.....	86
CONCLUSION.....	93

## \*\* I N T R O D U C T I O N \*\*

La protection de l'environnement est apparue au cours de ces deux dernières décennies comme l'une des questions les plus cruciales du devenir de l'humanité.

La poursuite obstinée du développement économique, l'urbanisation et le développement industriel prodigieux mais anarchique, qui caractérisent certaines régions du monde, ont conduit à la dégradation de l'environnement en exigeant trop des capacités du milieu naturel. La capacité d'auto-épuration du sol, de l'eau et de l'air ne suffit plus dans beaucoup de cas...

Surexploitation des ressources naturelles, en vue de satisfaire les besoins grandissants en matières premières, éjections massives d'effluents chimiques dans les zones de fortes concentrations industrielles; cela a pour conséquence une augmentation de pollution qui devient plus massive, plus variée et plus difficile à maîtriser et à éliminer..

Cette détérioration du milieu affecte tous les aspects de la qualité de la vie et notamment la santé: tandis que les problèmes de prévention et de réduction des maladies transmissibles se raréfient et deviennent plus faciles à résoudre dans les pays industrialisés, on voit au contraire s'aggraver les problèmes posés par la présence imprévue de nombreuses substances toxiques dans le milieu naturel, l'une des conséquences des activités humaines qui risque d'avoir des répercussions écologiques à longue portée que nous commençons à peine à entrevoir..

L'eau semble avoir été le premier milieu à montrer des signes visibles de pollution. En effet, le problème de la pollution des eaux est devenu, un des aspects les plus inquiétants de la dégrada-

-tion du milieu naturel.

Des études, pour déterminer le degré de pollution, sans cesse croissante qui affecte la Méditerranée, ont permis de relever des concentrations excessives de substances dangereuses appartenant au groupe des métaux lourds parmi lesquels le mercure, le plomb et le cadmium sont au premier plan.

Les rapports établis à ce propos ont de quoi inquiéter l'industrie méditerranéenne des coquillages. Le problème est d'autant plus grave que, mer fermée, les capacités de régénération naturelle se trouvent amoindries. La Méditerranée est donc dangereusement exposée..

Il y a toujours tendance à croire qu'une dilution rapide des effluents industriels dans le milieu marin "infini" limite les risques de pollution à des zones restreintes, et à évaluer uniquement la toxicité directe en négligeant les problèmes d'accumulation et les effets synergiques qui peuvent se produire..

Des études récentes sur les dangers des métaux lourds, ont révélé que leur accumulation lente pendant plusieurs années peut avoir de graves effets tout aussi nocifs. De plus, cette accumulation lente dans les tissus peut ne produire aucun symptôme visible et échapper à la détection pendant une longue période, de sorte que le mal est fait avant que la prévention ne soit mise en œuvre.

Il est donc nécessaire de procéder à un contrôle direct des effluents lorsqu'on veut évaluer au mieux les risques encourus par leur rejet en milieu marin.

Certes, l'épuration totale des effluents est difficile à réaliser, mais elle devrait être poussée jusqu'au niveau le plus élevé permis par la technique la plus évoluée dans le but de conduire à un abaissement du niveau des nuisances dans leur ensemble.

La pollution par les produits toxiques tels que le plomb, le mercure,... a eu un retentissement écologique considérable au cours de ces dernières années, du fait de la permanence de ces composés chez les organismes marins et des phénomènes de concentration à travers les divers échelons de la chaîne alimentaire.

Il est à noter que les substances chimiques qui ne s'éliminent pas facilement et s'accumulent dans les tissus animaux comptent parmi les plus grands risques présents dans la nature.

La pollution de l'hydrosphère par des toxiques tels que le plomb ou le mercure mérite donc une mention particulière à cause de la croissance de l'usage de ces métaux, notamment en industrie et en agriculture, et la haute toxicité de leurs dérivés.

De ce fait, la nécessité de procéder à des recherches de moyens d'épuration sévères des eaux usées industrielles avant leur rejet dans la nature devient impérieuse.

Par cette présente étude, nous nous sommes intéressés à la pollution par le plomb.

Parmi les procédés classiques de séparation, l'adsorption par un solide adéquat semble être intéressante pour traiter les eaux polluées par le plomb.

L'adsorption est une des méthodes les plus utilisées dans les industries chimiques, notamment dans les domaines de traitement des eaux polluées, la désulfuration des gaz industriels, les industries alimentaires et pharmaceutiques, la récupération des solvants, etc..

Au cours de cette étude, nous avons utilisé le charbon actif granulé. Le choix de cet adsorbant nous a été fixé par sa surface spécifique très élevée qui est de l'ordre de 800 à 1600 m<sup>2</sup>/g d'une part, et par sa facilité de régénération d'autre part.

Les charbons actifs sont parmi les adsorbants qui sont le plus

utilisés pour leur haut pouvoir adsorbant qui est en relation avec une surface interne très étendue et une texture poreuse particulièrement développée.

Par ce travail, nous nous proposons donc d'étudier la fixation du plomb dissous par le charbon actif et de comparer nos résultats à ceux obtenus avec un autre sorbant: la bentonite.

Notre étude comporte deux parties:

\* Une partie théorique traitant les thèmes suivants:

- La pollution par le plomb
- L'adsorption
- Le charbon actif

\* Une partie expérimentale traitant:

- Méthode expérimentale d'analyse
- La cinétique d'adsorption
- L'influence de certains paramètres tels que la concentration initiale de polluant, le rapport masse de charbon/ volume de solution, la température, le pH, et la présence de certains ions en solution tels que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

## A- ETUDE THEORIQUE

### CHAPITRE I

#### POLLUTION PAR LE PLOMB

##### 1- GENERALITES:

Les graves problèmes d'écotoxicologie auxquels nous sommes aujourd'hui confrontés proviennent essentiellement du rejet dans l'environnement de substances très nocives et peu biodégradables, sinon indestructibles..

Parmi ces substances toxiques, le plomb est considéré comme étant l'un des plus dangereux.

Le plomb est un métal très répandu naturellement dans l'environnement. Sa concentration dans la croûte terrestre est de l'ordre de 8 à 20 ppm. Le minerai de plomb le plus abondant est le galène dans lequel le plomb se trouve sous forme de sulfure. La plus grande partie du plomb du commerce est tirée de ce minerai.

La source principale de la pollution par le plomb est une matière anti-détonnante ajoutée au pétrole, mais la fonte de ce métal, l'industrie chimique et les insecticides y contribuent aussi.

Il s'agit d'un toxique qui affecte les enzymes et altère le métabolisme cellulaire, s'accumulant dans les sédiments marins et dans l'eau potable.

##### 2- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES:

Le plomb est un métal gris argent mou et lourd, de numéro atomique 82, de masse atomique 207,19 et de densité 11,34 à 20°C. Il fond à 327°C et bout à 1740°C. Il émet des vapeurs toxiques dès la température de 500°C. Il est attaqué par les acides forts mais aussi par les acides faibles tels que l'acide acétique et l'acide citrique.

Les sels inorganiques de plomb (II), le sulfure de plomb et les oxydes de plomb sont généralement peu solubles. Font exception le nitrate, le chlorate et, à un degré moindre, le chlorure.(3)

### 3- SOURCES DE POLLUTION PAR LE PLOMB :

Les polluants atmosphériques qui comprennent aussi les métaux lourds sont ramenés par les précipitations à la surface du sol et dans l'hydrosphère.

Ces polluants circulent ensuite à la surface des continents cheminant dans les sols et contaminant les nappes phréatiques.

Le transfert des polluants des sols vers l'hydrosphère se fait par les phénomènes de lessivage et d'érosion hydrique.

Ces phénomènes géochimiques vont donc amener la masse de polluants émis, dans l'océan mondial qui constitue en définitive l'ultime réceptacle des agents toxiques et autres polluants produits par la civilisation technologique.

Il est maintenant connu que la pollution des eaux peut retentir jusqu'à l'homme par l'ensemble des aliments contaminés.

Les causes de contamination de l'écosphère par le plomb sont variées.

\* Sources environnementales : Le plomb est un des éléments les plus répandus dans notre environnement.

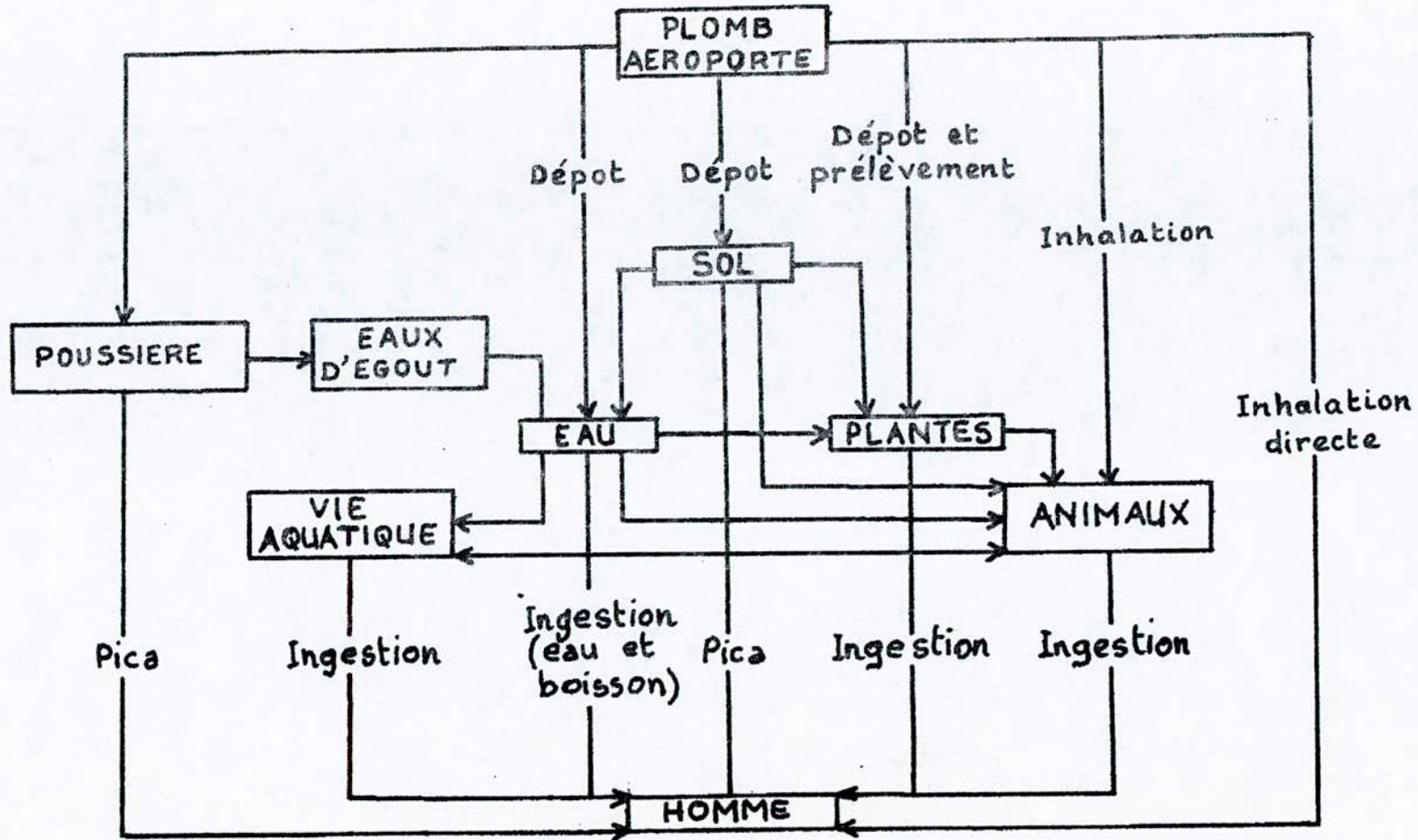
- L'air est contaminé par les rejets de l'industrie et surtout par les gaz d'échappement des automobiles.

- L'eau des canalisations peut être chargée en plomb surtout lorsqu'elle est douce et acide.

- Les aliments et boissons peuvent être contaminés par le plomb au cours de leur préparation industrielle (jus, conserves...) ainsi que les jouets recouverts de peinture à base de plomb.(1)

\* Sources industrielles : Les diverses industries de transformation du plomb contribuent dans une large mesure à la pollution de l'environnement par le plomb ; pollution atmosphérique par les rejets de fumées et pollution de eaux superficielles par le rejet d'eaux résiduares.

# CONTRIBUTION DU PLOMB AEROPORTE A L'APPORT TOTAL DE PLOMB



- Fig.1. (3)

On citera principalement :

- Les usines de raffinage et de fonderie du minerai de plomb.
- Extractions minières.
- Fabriques de batteries d'accumulateurs.
- Plomberie industrielle : canalisations d'eau et de gaz de ville.
- Fabriques de plomb tetraéthyle utilisé comme additif dans les carburants (essence).
- Incorporation de plomb dans les peintures, les produits phytosanitaires, les matières plastiques, ect... (1)

#### 4-TOXICITE DU PLOMB :

4- 1- Effets biologiques sur la flore et la faune aquatiques :

D'une manière générale, tous les composés solubles du plomb sont toxiques pour la vie aquatique. Cependant, le plomb insoluble peut être toxique dans certains cas. (2)

Les microorganismes sembleraient être très résistants vis à vis du plomb.

Des expériences menées sur des microorganismes de boues activées ont montré que pour des concentrations de plomb allant jusqu'à 20 ppm , aucun effet n'est constaté. Leur croissance est totalement inhibée pour une concentration de 100 ppm.

Le tableau suivant donne les seuils toxiques des divers microorganismes aquatiques exposés durant 4 jours à des solutions de nitrate de plomb, pH = 4,5 , T = 24°C :

microorganismes	seuil de conc. toxique en plomb ( mg/l )
Daphnia	5,0
Scendesmus	2,5
Escherichia	1,3
Microregma	1,25

• Certains invertébrés comme le crustacé d'eau douce " Daphnia" sont sensibles au plomb. D'autres espèces peuvent être résistantes.

• Des expériences en laboratoire, ont donné des renseignements concernant les effets biologiques du plomb sur les poissons.

La limite admissible du plomb chez les poissons, calculée à partir de la "dose journalière admissible" par l'homme est de 6 ppm.

Le calcul est fait en considérant un homme de 70 Kg, consommant journalièrement 100g de poissons. La dose journalière admissible du plomb pour l'homme étant estimée à 8,5  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  .

La toxicité des différents composés du plomb varie selon la dureté de l'eau. Un produit est plus toxique en eau douce qu'en eau dure. Dans une eau plus dure, la solubilité du plomb diminue et donc la concentration du plomb soluble est insuffisante pour provoquer la mort ( la toxicité diminue ).

La solubilité totale du plomb dans l'eau douce ( dureté = 25mg/l ) est d'environ 0,5 mg/l. (2)

Une réduction de la concentration en oxygène dissous dans l'eau augmente la toxicité du plomb.

#### 4-2- Effets biologiques pour l'homme :

Les intoxications de l'homme ont deux origines principales: alimentaire ou professionnelle.

\* Origine alimentaire : Le plomb étant présent dans presque tous les aliments, la grande solubilisation du plomb par les acides même les plus faibles, et en particulier par les acides organiques présents dans de nombreuses matières alimentaires, joue un rôle prépondérant en permettant l'attaque de récipients ou d'emballages plombifères.

Bien qu'il soit établi que toute nourriture contient naturellement du plomb, on ne sait pas de façon sûre quelle est la proportion qui dépend d'une origine naturelle et laquelle de l'utilisation de ce métal par l'homme.(1)

En dehors de la portion présente naturellement, le plomb peut pénétrer dans la nourriture à partir de sources différentes telles que les procédés de fabrication ou de transformation, l'absorption par les récoltes et les animaux, les dépôts atmosphériques, les insecticides agricoles, etc...

Les intoxications d'origine hydrique résultent généralement de la dissolution du plomb des canalisations par des eaux agressives.

\* La quantité de plomb inhalée par l'homme est très variable et dépend principalement de la concentration de plomb dans l'air, au lieu de travail ou au domicile et également de l'ampleur de l'activité physique du sujet, celle-ci déterminant le taux de ventilation.

Le taux de plomb dans l'atmosphère étant en relation étroite avec le trafic routier, la quantité de plomb inhalée dans les villes pourrait atteindre 100  $\mu\text{g}/\text{j}$  selon le degré d'urbanisation, la situation topographique, les conditions atmosphériques et le type d'habitat. (2)

#### 4-2-1- Quantités de plomb ingérées par l'homme :

L'ingestion quotidienne moyenne pour un sujet non professionnellement exposé se situe entre 200 et 400  $\mu\text{g}$  de plomb ( ingestion + inhalation ). (2)

#### 4-2-2- Métabolisme du plomb chez l'homme :

- Voies de pénétration : Les voies respiratoires et digestives sont les deux grandes voies d'introduction du plomb. La voie cutanée n'est envisagée que pour les composés organiques.

- Circulation et rétention : Le plomb absorbé par voie pulmonaire ou digestive va se fixer sur les globules rouges et il est ainsi transporté à différents organes. Le plomb a une grande affinité pour les os. A l'état stable, plus de 90 % du plomb absorbé par l'organisme se trouve dans le squelette.

- Excrétion : L'excrétion du plomb se fait essentiellement par voie gastrointestinale. Environ 90 % du plomb ingéré est éliminé dans les matières fécales. L'excrétion urinaire est en général lente. (2)

#### 4-3- Saturnisme :

Le saturnisme est l'intoxication causée par le plomb et ses composés. Il comprend :

- l'intoxication due au plomb et ses composés minéraux
- l'intoxication causée par les organo-plombiques dont le chef de file est le plomb tétraéthyle.

Les effets du plomb ne se font généralement sentir qu'au bout d'un temps plus ou moins long par un amaigrissement, par la décoloration de la peau et enfin par des coliques appelées coliques saturnines ou coliques de plomb. (5)

Les intoxications aiguës et subaiguës d'origine accidentelle sont moins rares qu'on le croit car elles sont souvent méconnues.

On admet en général que la dose mortelle d'acétate de plomb pour un adulte normal est de l'ordre de 1 g réellement absorbé, en tenant compte des vomissements. (1)

Le saturnisme entraîne des troubles graves, il provoque l'avortement dans 66 % des cas, la mortalité infantile 73 %, la dégénérescence et la prédisposition à la tuberculose.

L'administration quotidienne de 1 mg de plomb suffit pour déterminer le saturnisme chez l'homme et entraîne les symptômes suivants :

. Le " liséré gingival ardoise " de Burton constitué par un dépôt de sulfure de plomb qui sertit le collet des dents antérieures et des dents cariées dans 58 % des cas.

. Les " taches de Gluber " ou tatouages de la face interne des joues dues à l'action de l'hydrogène sulfuré de la bouche sur le plasma chargé de plomb des capillaires.

.Anémie précoce, modéré avec diminution de l'hémoglobine; teint saturnin, blafard.

. Elévation de la teneur en plomb du sang: le sang normal contient de 0,020 à 0,070 mg de Pb / 100 cm<sup>3</sup>.

. Troubles de la ~~chronaxie~~ des muscles extenseurs des doigts de la main par atteinte toxique du nerf radial.

Le saturnisme récent se manifeste surtout par des accidents paroxystiques survenant à des sujets au teint jaune terreux et aux conjonctivites décolorées.

. Coliques précoces et très fréquentes ( 70% ~~des~~ cas ) provoquant des douleurs vives et violentes à l'abdomen.

. Des vomissements bilieux et une constipation rebelle.

. Des paralysies saturnines polynévritiques frappent les muscles extenseurs dans 42% des cas.

. Des accidents nerveux aigus.

Le saturnisme ancien groupe les troubles suivants :

. L'hypertension permanente avec ses conséquences classiques

. La goutte saturnine.

. La cachexie saturnine dans laquelle domine l'anémie grave, l'asthénie et l'amaigrissement, évolue lentement vers la mort.

#### 5- NORMES INTERNATIONALES :

Vu les grands dangers que fait courir à la santé humaine la pollution par le plomb, des normes ont été adoptées en vue de réduire les concentrations en plomb dans les eaux :

. Concentration maximale admissible : 0,05 mg de Pb / l (12)

. Concentration maximale acceptable inférieure à 0,05 mg/l (12)

. La dose journalière admissible de plomb provenant d'aliments et de boissons a été provisoirement fixée à 0,005 mg/Kg de poids corporel.

#### 6- CONCLUSION :

Le problème de pollution par le plomb qui menace l'environnement et par voie de conséquence la santé humaine, est lié considérablement aux rejets industriels.

La nécessité de procéder à des contrôles permanents pour le respect des normes établies devient donc impérieuse.

Il est de ce fait indispensable de rechercher des moyens d'épuration appropriés des effluents industriels avant leur rejet dans le milieu naturel.

A cet effet, les méthodes de traitement des eaux emploient différents procédés de séparation.

Parmi ces procédés, nous avons retenu l'adsorption sur le charbon actif pour l'élimination du plomb.

L ' A D S O R P T I O N

1- G E N E R A L I T E S E T D E F I N I T I O N

L'adsorption est une méthode de choix dans le traitement des eaux au fur et à mesure que les exigences sur la qualité de l'eau s'accroissent..

Utilisée pour la séparation des corps, l'adsorption est une opération fondamentale du domaine de la chimie physique où interviennent de façon caractéristique la structure des corps d'une part, et les processus énergétiques d'autre part..

L'adsorption fait donc partie des opérations physiques de séparation des mélanges. Elle se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide: il y a une variation de la composition du fluide jusqu'à une valeur d'équilibre.

L'adsorption est un cas spécial de la sorption: c'est la prise en charge d'un corps ( adsorbat ) par un agent solide ajouté( adsorbant). Le mécanisme d'adsorption se déroule à la surface de l'adsorbant de la façon suivante: les centres actifs de l'adsorbant rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, tâchant de briser l'association substance dissoute- solvant et d'établir une association substance dissoute - substrat solide.

Les atomes ou molécules du corps, se fixent à la surface du solide: ils se concentrent à l'interface.

L'adsorption, phénomène de surface est donc à distinguer de l'absorption phénomène de profondeur.

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont

soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives.

L'élimination d'un corps polluant présent dans un mélange pourra se faire par passage de ce mélange à travers un milieu solide poreux induisant un réseau de forces qui retiennent de façon spécifique le corps à éliminer sans en transformer la nature.

Le champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes ( quelques  $\text{Å}$  ), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface et provoquer ainsi leur fixation sur la surface du solide.

Ce phénomène de rétention, sans modification de son identité physique, d'un corps par un milieu au moyen d'un champ de forces d'interaction réciproque est appelé " adsorption " .

L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène de fixation superficielle des molécules d'une phase gazeuse ou liquide à la surface du support solide adsorbant.

Dans ce cas on entend par surface, non seulement la totalité de la surface externe géométrique, mais aussi la surface interne engendrée par les fissures, cavernes, capillaires, pores...

L'adsorption a lieu car à la surface d'un solide, les atomes ou les molécules qui le constituent ont des liaisons incomplètes avec le reste du solide: ces liaisons non compensées tendent alors à se saturer avec les molécules du fluide en les adsorbant, lorsque le solide est introduit dans le fluide.

L'emploi de l'adsorption est donc particulièrement adapté à la rétention d'éléments polluants présents dans les effluents liquides ou gazeux.

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle

le composé organique ou minéral a tendance à se lier. L'énergie de liaison est matérialisée par une chaleur d'adsorption propre au système considéré. L'adsorption s'accompagne toujours d'une diminution de l'énergie libre du système: c'est un phénomène exothermique.

Parmi les nombreuses applications de l'adsorption, on peut citer:

- \* Séparation des mélanges
- \* Epuration des contaminants de l'air et de l'eau
- \* Décoloration
- \* Désodorisation de l'air
- \* Récupération des solvants et des constituants présentant un intérêt économique

## 2- TYPES D'ADSORPTION

Les forces mises en jeu lors de l'adsorption s'étendent depuis les interactions les plus ténues comme les forces d'attraction de VAN DER WALLS, jusqu'à celles qui créent des liaisons solides comme dans les réactions chimiques.

Suivant la nature des forces mises en jeu, on distingue:

- L'adsorption physique ou physisorption
- L'adsorption chimique ou chimisorption

### a- L'adsorption physique:

Les forces impliquées sont des forces de VAN DER WALLS qui ne sont pas sélectives, pouvant donc s'exercer sur n'importe quelle substance.

La variation d'énergie est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/mole.

L'adsorption physique est caractérisée par une réversibilité rapide; non seulement le fluide est adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément si on augmente la température ou on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorbant.

On peut donc faire réagir à un couple adsorbant-adsorbé un cycle adsorption - désorption et on peut récupérer l'adsorbant dans son état initial.

Cette adsorption se produit à des températures assez basses (inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbé); la quantité adsorbée augmente quand la température décroît.

#### b- L'adsorption chimique:

Les liaisons mises en jeu entre adsorbant et adsorbé sont des liaisons chimiques covalentes ou ioniques et sélectives.

L'énergie mise en jeu est très élevée, elle est supérieure à 10 Kcal/mole.

L'adsorption chimique est lente et très sensible à la température. Elle est généralement irréversible, la désorption est difficile à réaliser. Elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. La substance désorbée peut être de nature différente de celle adsorbée.

La vitesse d'adsorption s'accroît fréquemment avec l'augmentation de la température, jusqu'à la valeur correspondant à une énergie d'activation considérable:  $k = k_0 \exp(-E/RT)$

$k_0$  : constante

$E$  : énergie d'activation

La chimisorption a lieu même à des températures supérieures à la température d'ébullition de l'adsorbé.

Les molécules fixées sur le solide par chimisorption sont liées au substrat par des liens de valence.

L'adsorption chimique peut être suivie d'adsorption physique, entraînant ainsi la formation de multicouches.

### 3- ADSORPTION DES CORPS DISSOUS

La présence d'un solide dans une solution, entraîne l'adsorption du soluté jusqu'à une concentration d'équilibre de celui-ci dans la solution.

Cependant, même le solvant peut être parfois adsorbé, gênant ainsi l'adsorption du soluté; ceci dépend de l'affinité du solide pour le solvant.

L'interprétation du phénomène d'adsorption est rendue difficile par les nombreux paramètres qui peuvent entrer en jeu.

#### 3-1- Facteurs influençant l'adsorption:

\* Nature de l'adsorbant: Les adsorbants se divisent en deux groupes:

- les adsorbants polaires qui adsorbent préférentiellement les composés polaires.

- les adsorbants non polaires qui adsorbent préférentiellement les composés non polaires.

La polarité de l'adsorbant intervient donc dans le processus d'adsorption.

L'adsorption d'un soluté dépend aussi de certaines caractéristiques de l'adsorbant:

- la surface spécifique
- la distribution des dimensions des pores
- la dimension des particules

\* Nature de l'adsorbat: L'affinité de l'adsorbat envers l'adsorbant joue un grand rôle dans l'évolution du processus d'adsorption.

L'adsorption dépend de la nature du soluté par:

- la polarité du soluté
- la solubilité: le degré d'adsorption d'un soluté par un solide

est d'autant plus grand que sa solubilité dans le solvant où se fait l'adsorption est faible.

- les dimensions du soluté: on sait que la solubilité des composés organiques dans l'eau diminue quand la longueur de leur chaîne carbonée augmente; il s'en suit que l'adsorption de ces composés organiques en solution aqueuse augmente avec l'ascendance dans une série homologue.

- la géométrie moléculaire du soluté: qui est un facteur de régulation du transport inter-particulaire et de l'adsorption cinétique.

\* Nature du solvant: L'influence de la nature du solvant sur l'adsorption est importante du fait que le solvant peut manifester lui aussi une tendance à l'adsorption vis à vis du solide.

\*-Concentration du soluté: La dépendance entre la capacité d'adsorption et la concentration du soluté est exprimée, pour une température donnée et un système donné, par l'isotherme d'adsorption. Ce rapport, n'est pas du point de vue quantitatif, général. On peut tout de même affirmer, du point de vue qualitatif que la capacité d'adsorption ainsi que la vitesse vont augmenter pour des phénomènes positifs d'adsorption avec l'accroissement de la concentration du soluté en solution.

\* Concentration de l'adsorbant: C'est une autre variable qui influence la vitesse et la capacité d'adsorption. A la limite, il s'établit un équilibre entre la concentration de la solution et la masse de polluant adsorbée par unité de surface ( ou de masse ) de l'adsorbant.

\* pH du milieu: Le pH d'une solution dans laquelle l'adsorption se manifeste peut influencer l'ampleur de l'adsorption. Les ions ( $H^+$ ) et ( $OH^-$ ) font généralement preuve d'une tendance à être fortement adsorbés sur un adsorbant polaire.

Le charbon actif est théoriquement un adsorbant non polaire, cependant lors de la présence d'oxygène, celui-ci réagit avec les sites carbonés pour donner des centres actifs chargés négativement, rendant ainsi la surface légèrement polaire. Ce fait explique que l'adsorption en phase liquide d'espèces ioniques négatives est défavorisée en milieu basique du fait de la réaction de l'oxygène des ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) avec les sites carbonés.

Par contre, un milieu acide favoriserait cette adsorption, les ions ( $\text{H}^+$ ) permettent la neutralisation des centres actifs négatifs.

\* **Température:** Les réactions d'adsorption conduisent normalement à une diminution d'entropie, donc la réaction doit être exothermique si une décroissance en énergie libre doit se manifester.

L'adsorption étant un processus exothermique, le degré d'adsorption augmente quand la température baisse. Les petites variations de température ne changent pas de façon significative l'ampleur de l'adsorption.

Le processus d'adsorption d'un soluté par le charbon poreux sera endotherme plutôt qu'exotherme si le transport intraparticulaire est le mécanisme limitatif de la vitesse.

La vitesse d'adsorption d'un soluté par un substrat solide poreux augmente souvent avec la température, tandis que pour le même système la capacité d'adsorption décroît quand la température croît: la diffusion est un processus endotherme et l'adsorption exotherme.

L'action de la température sur la constante de vitesse d'adsorption  $k$  est régie par la loi d'Arrhenius:

$$k = k_0 \exp \left( - E/RT \right)$$

E: énergie d'activation

\* **Vitesse d'adsorption:** La vitesse d'adsorption, c'est à dire la vitesse avec laquelle s'établit l'équilibre d'adsorption joue un

rôle très important dans les phénomènes d'adsorption.

Elle dépend essentiellement de la diffusion, celle-ci étant une diffusion en surface dans le domaine d'action des centres actifs de l'adsorbant et dans une faible mesure, une diffusion capillaire à travers les pores de l'adsorbant.

L'adsorption en phase liquide est moins rapide qu'en phase gazeuse. La viscosité de la solution est un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption qui augmente lorsque la viscosité diminue.

\* Sélectivité de l'adsorption: Elle caractérise la force avec laquelle l'adsorbat est fixé sur l'adsorbant.

Si un corps A présente vis à vis de l'adsorbant une intensité d'adsorption plus grande qu'un corps B, celui-ci pourra être déplacé par A.

Si par contre les deux corps ont la même intensité, il n'y aura pas de déplacement de l'un par l'autre.

\* Caractéristiques hydrodynamiques de l'échange: La vitesse relative des deux phases solide - liquide et du temps de contact de celles-ci influe sur la réaction d'adsorption.

\* Interactions concurrentielles en adsorption sur charbon actif:

Les eaux naturelles et les eaux usées contenant généralement des mélanges hétérogènes de substances, l'adsorption à l'aide d'un charbon actif n'est pas limitée à l'élimination d'un seul soluté de la solution aqueuse.

Il est donc essentiel pour les processus d'adsorption pour les systèmes complexes de tenir compte des interactions concurrentielles qui pourraient avoir lieu entre solutés contenus dans ces systèmes.

La vitesse d'adsorption de chaque soluté est diminuée en présence d'un second soluté, mais la somme des taux d'adsorption des deux solutés est supérieure au taux d'adsorption de chacune des deux substances dans des solutions contenant un soluté unique.

Ceci est dû à une augmentation de la pression de diffusion à cause du plus grand nombre total de molécules dans une solution à deux solutés.

La capacité adsorptive combinée d'un système à deux solutés est plus grande que celle de n'importe laquelle des substances pures seules. Les capacités adsorptives totales peuvent être augmentées dans le cas des solutés mixtes. Ceci peut s'expliquer par le fait que les divers solutés ne rivalisent pas entièrement pour les mêmes centres d'adsorption.

L'intensité de l'effet concurrentiel d'un adsorbat sur l'autre est donc fonction des concentrations relatives et absolues des deux adsorbats et de leurs énergies d'adsorption relatives.

### 3-2- Equilibre d'adsorption:

L'adsorption d'un fluide par un solide se manifeste par l'existence à l'interface solide - fluide d'une couche où la répartition des molécules est différente de celle régnant au sein du fluide.

Lors de l'introduction d'un adsorbant dans un mélange liquide, il y a variation de la composition de ce dernier jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre.

#### 3-2-1- Isothermes d'adsorption:

3-2-1-1- Définition: Les isothermes d'adsorption sont des courbes pour lesquelles on trace la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

L'équilibre est atteint quand la concentration de la solution reste constante quand le temps augmente indéfiniment.

L'adsorption en phase liquide est beaucoup moins complète que celle des gaz ou vapeurs, du fait de sa complexité vu les nombreux

facteurs qui peuvent intervenir, rendant ce phénomène difficile à interpréter.

Pour décrire ce phénomène, les relations mathématiques utilisées sont celles établies pour l'adsorption des gaz en remplaçant la pression du gaz par la concentration du soluté.

Cependant la validité de ces lois ne s'étend pas toujours dans tout le domaine de concentrations.

### 3-2-1-2- Classification des isothermes:

En 1960, Giles et ses collaborateurs ont classé les isothermes en phase liquide en 4 groupes principaux ( fig. 2 ):

- Les courbes du type " S " 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'adsorption devient progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croit. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

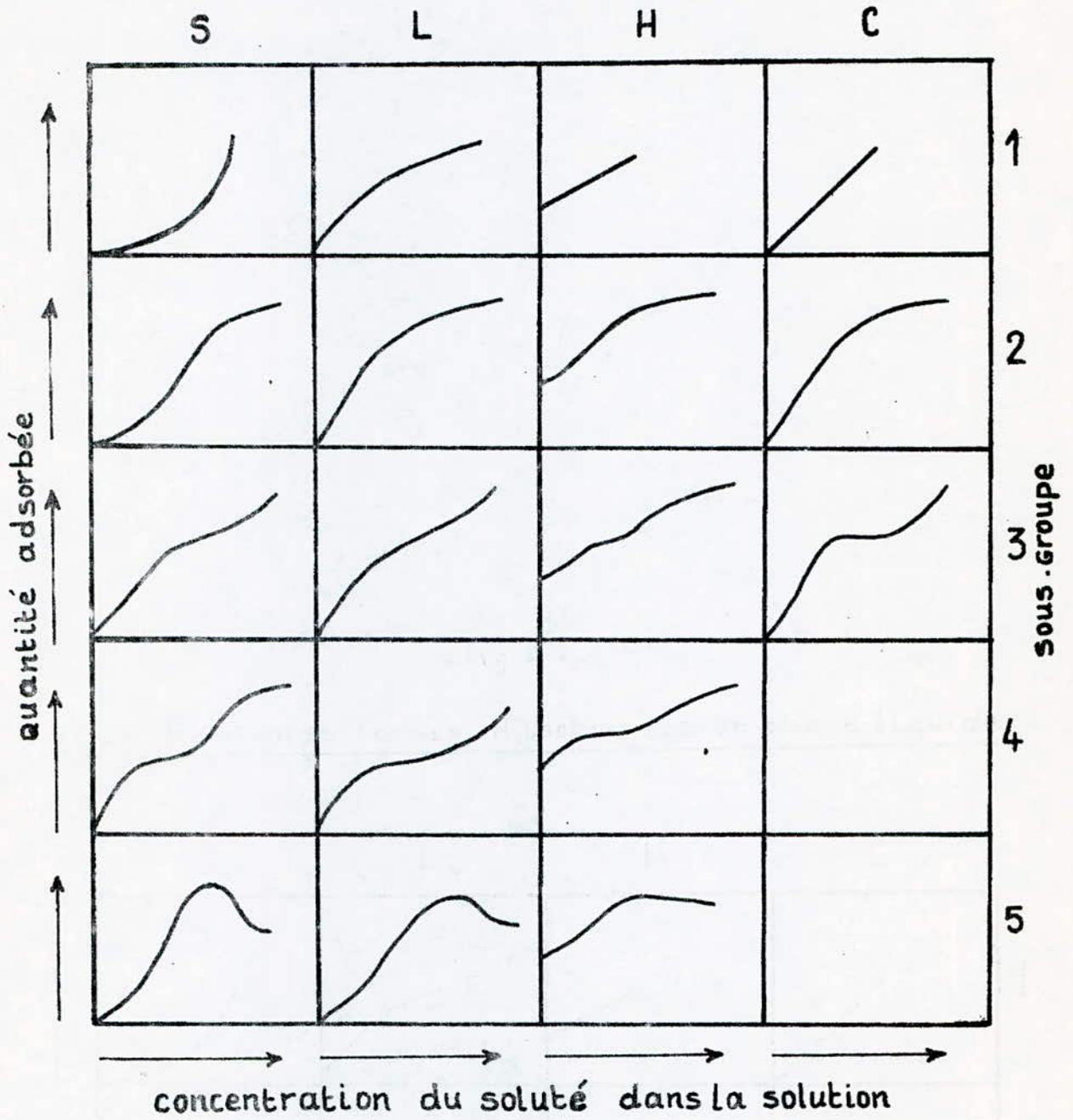
- Les courbes du type " L " ou LANGMUIR sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente; ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt latéralement.

- Les courbes du type " H " ou hautes affinités existent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre aussi dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des macromolécules et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

- L'isotherme du type " C " est caractérisée par un partage constant

- Fig. 2 -

Les différentes formes d'isothermes en phase liquide



du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre dans le cas d'adsorption sur les filtres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire.

Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées ( pour former un film plus compact ), ou bien la formation de multicouches.

3-2-1-3- Equations des différentes isothermes:

3-2-1-3-1- Adsorption en monocouche:

Dans le cas de formation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat sur le solide, l'isotherme d'adsorption peut être régie par différentes lois:

a- Equation de FREUNDLICH:

Elle concerne le cas d'adsorption en monocouche localisée et sans interaction.

L'état d'équilibre est alors représenté par la formule empirique suivante:

$$\frac{x}{m} = K C^n$$

où x : quantité de soluté adsorbé

m : masse d'adsorbant

C : concentration du soluté qui reste en solution à l'état d'équilibre

K, n : Constantes expérimentales positives dépendant de la température et de la nature du couple adsorbant/adsorbat.

Généralement :  $0,3 < n < 0,5$  et l'adsorption est d'autant plus forte que n est petit.

L'expression logarithmique de cette équation donne:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + n \log C$$

Les valeurs des constantes n et K sont obtenues en traçant la droite:

$$\log \frac{x}{m} = f(\log C)$$

n : pente de la droite

log K : ordonnée à l'origine

#### b- Isotherme de LANGMUIR:

La théorie de LANGMUIR pour la détermination de l'isotherme d'adsorption est basée sur les hypothèses suivantes:

- Seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption se produit sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant fixer qu'une seule particule.
- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques: il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées; le lien d'une molécule donnée avec un site donné, ne dépend pas de la présence ni de l'absence des molécules sur les centres voisins; il est conditionné par la nature de la molécule et la nature du centre.

Ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Sur ces hypothèses, LANGMUIR propose l'équation empirique suivante:

$$\frac{x}{m} = \frac{x_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

où  $\frac{x}{m}$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant

$x_m$  : capacité ultime

C : concentration de la matière dissoute à l'équilibre

b : constante d'adsorption: c'est la valeur réciproque de la concentration d'équilibre quand la moitié de la surface disponible est recouverte par adsorption.

En divisant l'équation par  $x_m \cdot b \cdot C$ , on aura:

$$\frac{\frac{x}{m}}{x_m \cdot b \cdot C} = \frac{1}{1 + b \cdot C}$$

Et en inversant chacun des deux membres de l'équation on obtient:

$$\frac{x_m \cdot b \cdot C}{\frac{x}{m}} = 1 + b \cdot C$$

Soit:

$$\frac{C}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{x_m} \cdot C + \frac{1}{x_m \cdot b}$$

Les valeurs de la constante  $b$  et de la capacité  $x_m$  sont déterminées en traçant la droite:

$$\frac{C}{\frac{x}{m}} = f(C)$$

$$\frac{1}{x_m} = \text{pente de la droite}$$

$$\frac{1}{x_m \cdot b} = \text{ordonnée à l'origine}$$

\* Domaine d'application de l'équation de LANGMUIR:

- On remarque que pour de faibles concentrations, l'équation se réduit à:

$$\frac{x}{m} = x_m \cdot b \cdot C$$

qui est assimilable à la loi de HENRY.

- Aux concentrations élevées:

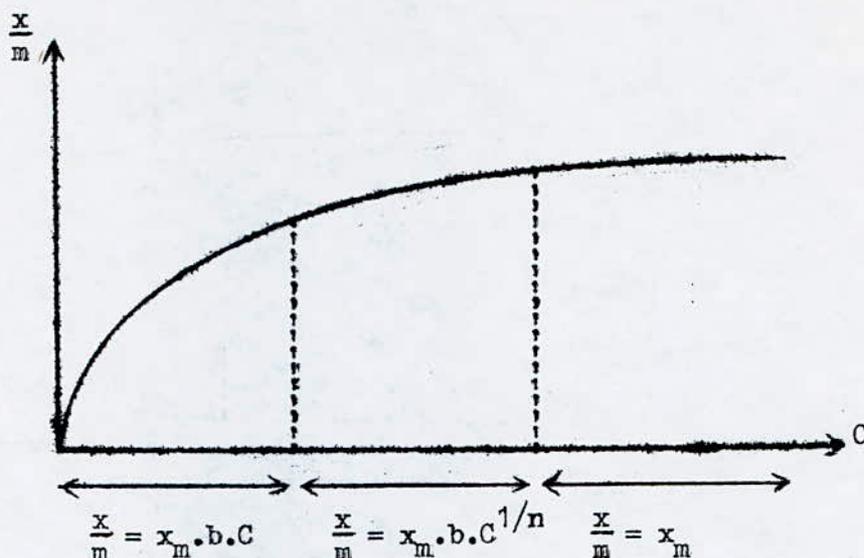
$$\frac{x}{m} = x_m \cdot \frac{b \cdot C}{b \cdot C} = x_m$$

- Pour des concentrations intermédiaires, l'équation se réduit à:

$$\frac{x}{m} = x_m \cdot b \cdot C^{1/n}$$

qui est assimilable à l'équation de FREUNDLICH.

Ces trois cas se résument sur la figure suivante:



3-2-1-3-2- Adsorption en multicouches:

\* Equation de BRUNAUER, EMETT et TELLER (B.E.T.):

La théorie de LANGMUIR a été développée en 1938 par B.E.T. dans le cas d'adsorption polymoléculaire.

Une des hypothèses supplémentaires fut la possibilité de coexistence de couches superposées de différentes épaisseurs.

La multicouche sera d'autant plus épaisse que l'affinité adsorbant-adsorbant est plus importante.

L'adsorption sélective du soluté n'a lieu que pour la première couche, la composition des couches suivantes étant différentes de la première.

L'équation du B.E.T. transposée dans le cas des interphases solide/liquide a la forme suivante:

$$x = \frac{x_m \cdot A \cdot C}{(C_s - C) \cdot \left( 1 + (A - 1) \cdot \frac{C}{C_s} \right)}$$

où  $x$  : capacité notée du charbon

$x_m$ : capacité ultime

$A$  : constante ayant rapport avec l'énergie d'interaction avec la surface

$C$  : concentration de la matière dissoute à l'équilibre

$C_s$ : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation.

### 3-2-1-4- Isotherme apparente-- Isotherme individuelle:

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide (y compris le solvant) manifeste une tendance d'adsorption sur la surface solide.

Il y a donc concurrence entre les divers constituants pour le substrat.. La quantité de chaque composé adsorbé dépend de sa nature chimique, de sa concentration et de la température.

Si  $x$  représente la quantité de soluté adsorbé par une masse  $m$  de solide, les résultats peuvent être représentés en portant  $\frac{x}{m}$  en fonction de la concentration à l'équilibre de la solution.

#### a- Isotherme apparente:

Le rapport  $\frac{x}{m}$  n'est pas la vraie quantité de soluté adsorbé, car en principe une adsorption du solvant a lieu en même temps, gênant ainsi l'adsorption du soluté.

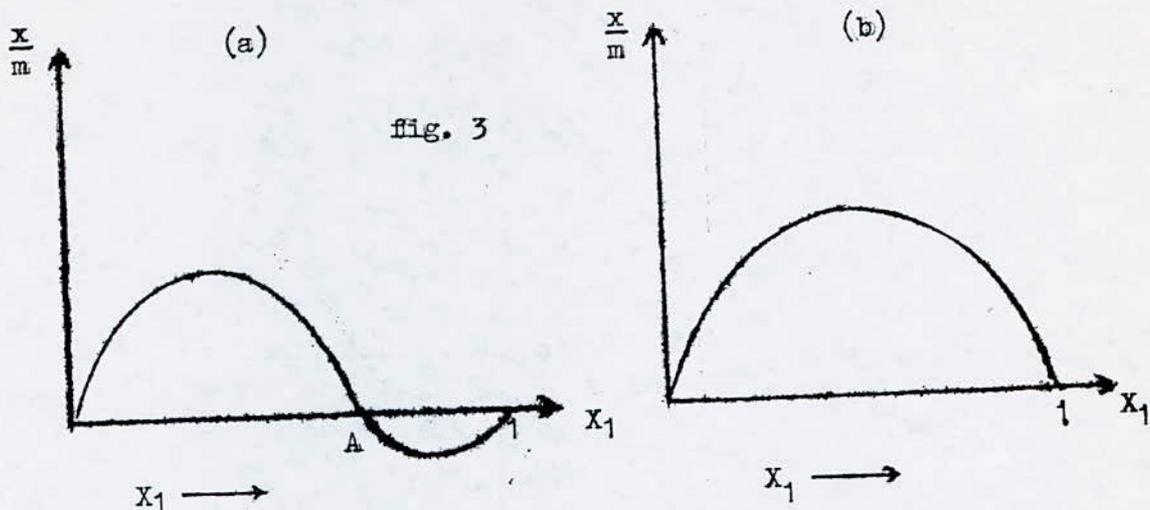
Par conséquent, la méthode décrite ne donne qu'une isotherme d'adsorption apparente.

Si nous étudions l'adsorption sur un solide d'un mélange de deux constituants miscibles en toutes proportions, en exprimant  $\frac{x}{m}$  en fonction de la fraction molaire du soluté  $X_1$ , nous pouvons avoir deux sortes de représentations ( fig. 3 ):

- L'isotherme ( a ) indique qu'aux faibles valeurs de  $X_1$  il y a une adsorption préférentielle du constituant (1) ( soluté ), mais lorsque  $X_1$  croît, l'adsorption du constituant (2) ( solvant ) augmente progressivement.

Au point A, l'adsorption du constituant (2) l'emporte sur celle du constituant (1) et l'adsorption apparente de ce dernier devient négative. Le constituant (2) se comporte alors comme soluté.

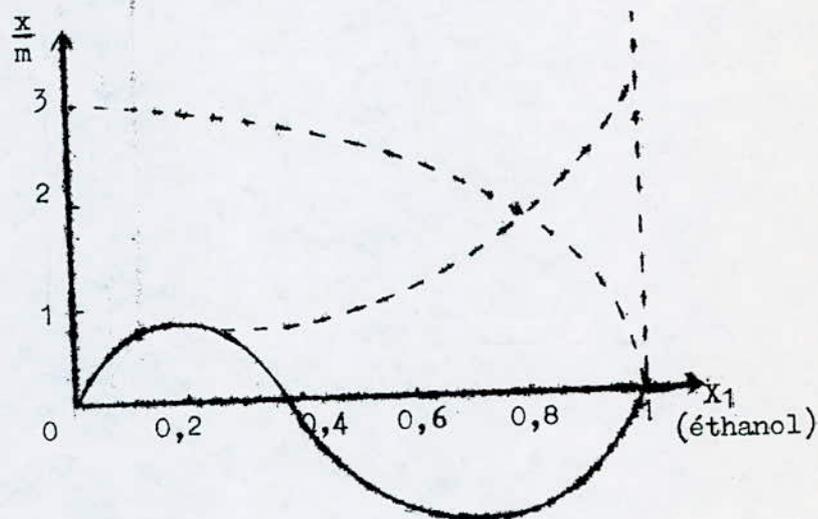
- L'isotherme (b) représente un système moins fréquent où le constituant (1) est adsorbé "positivement" dans toute la gamme de concentration.



b- Isotherme individuelle:

La véritable valeur de l'adsorption d'un corps dissous s'obtient par un calcul basé sur l'isotherme d'adsorption apparente, on obtient alors l'isotherme individuelle.

La figure suivante représente les isothermes individuelles ( courbes pointillées ) obtenues par une méthode de calcul dans le cas de l'adsorption d'un mélange benzène - éthanol sur le charbon à 20°C. La courbe continue représente l'adsorption apparente de l'éthanol.



c- Cas des solutions diluées:

Dans une solution diluée, l'adsorption apparente se confond avec l'adsorption vraie du soluté, même si l'adsorption du solvant est marquée.

### 3-3- Cinétique d'adsorption:

#### 3-3-1- Généralités:

La cinétique d'adsorption est un des facteurs les plus importants qui détermine un processus d'adsorption.

La cinétique d'adsorption s'occupe de la dépendance entre la vitesse de processus et la structure des adsorbants, le type de solide et les conditions opératoires.

Le phénomène d'adsorption est classé parmi les réactions équilibrées: il y a équilibre entre les processus d'adsorption et de désorption. Alors que l'état final de l'équilibre est d'une importance considérable, la vitesse à laquelle l'adsorption se fait est d'une signification dominante dans la plupart des applications pratiques de ce processus.

#### 3-3-2- Lois cinétiques d'adsorption:

Il existe différentes expressions mathématiques décrivant la vitesse d'adsorption:

##### 3-3-2-1- Loi de WEBER:

Elle s'écrit sous la forme suivante:

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

avec  $C_0$  : concentration initiale

$C$  : concentration du soluté à l'instant  $t$ .

$A$  : paramètre caractérisant l'adsorbant

$q$  : quantité d'adsorbant mis en jeu.

##### 3-3-2-2- Loi de THOMAS:

Celle-ci s'écrit comme suit:

$$\frac{dC_c}{dt} = K_f \cdot C \cdot (C^* - C_c) - K_b \cdot C_c$$

avec  $K_f$  : constante d'adsorption

$K_b$  : constante de désorption

$C^*$  : capacité maximale d'adsorption

$C_c$  : masse de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant

$C$  : concentration de soluté à l'instant  $t$ .

Mais ( D'après ADAMS, BOHART et KLOLZ ), le plus souvent la désorption est très faible. La loi de THOMAS devient :

$$\frac{dC}{dt} = K_f \cdot C \cdot ( C^* - C )$$

soit  $\frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{dt} = K \cdot ( C^* - C )$ .

### 3-3-3- Processus de transfert de matière: la diffusion :

Le phénomène d'adsorption peut être assimilé à un transfert de matière de la phase liquide ( ou gazeuse ) vers la phase solide. Le transfert de matière est donc la migration d'un constituant d'un système depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre.

Cette migration peut avoir lieu sous l'influence du mouvement Brownien ( on dit que l'on a affaire à la diffusion moléculaire ), soit sous l'influence des turbulences à l'intérieur du fluide ( on dit que l'on a affaire à la diffusion turbulente ).

Dans le phénomène d'adsorption, la diffusion comporte trois étapes:

#### 1- Diffusion externe :

Au cours de cette première étape, il y a transfert des molécules ou ions vers la surface extérieure du grain d'adsorbant. C'est une étape lente, les particules entrent en contact avec les molécules d'eau et avec elles-mêmes.

La vitesse de diffusion suit la loi de FICK :

$$\frac{C \cdot dS}{dt} = D_s \cdot \frac{dC}{dS}$$

avec  $\frac{C \cdot dS}{dt}$  : quantité de particules qui diffusent par seconde à travers  $1\text{cm}^2$  de la surface S .

$\frac{dS}{dt}$  : vitesse de diffusion.

$\frac{dC}{dS}$  : gradient de concentration.

$D_s$  : coefficient de diffusion constant.

Dans le cas de particules de grande dimension comparée aux molécules d'eau, le coefficient de diffusion se calcule par l'expression suivante ( EINSTEIN ):

$$D_s = \frac{1}{3 \cdot \pi \cdot d \cdot \mu} \cdot \frac{R \cdot T}{N}$$

où  $3 \cdot \pi \cdot d \cdot \mu$  = attraction de STOCKES par les particules de diamètre  $d$  dans un fluide de viscosité  $\mu$ .

$R$  = constante des gaz parfaits (  $R = 8,315 \cdot 10^7$  erg/mole.K )

$N$  = nombre d'AVOGADRO correspondant au nombre de molécules par mole (  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$  )

$T$  = température ( °C )

## 2- Diffusion dans le solide:

Durant cette étape, il y a transfert des molécules ou ions vers l'intérieur du grain d'adsorbant.

Dans ce cas, il y a deux possibilités:

- diffusion normale liée à l'écoulement en régime laminaire.
- diffusion de type Knudsen liée à l'écoulement en régime moléculaire.

La différence entre ces deux types de diffusion dépend du rapport entre le rayon moyen des pores ( $r$ ) et le libre parcours moyen des molécules ( $\lambda_q$ ).

### a- Diffusion normale:

Lorsque  $r \gg \lambda_q$ , on a une diffusion normale.

Dans ce cas, les deux lois de FICK sont valables pour déterminer la vitesse de diffusion.

1- La première loi de FICK se rapporte au cas où la distribution de concentration du corps diffusant le long du capillaire ne varie pas pendant le processus.

$$U = D_g \cdot \text{grad}.C$$

avec  $U$  : vitesse de transfert des molécules par unité de section et de temps (  $g/cm^2.s$  ) .

$D_g$  : coefficient cinétique de diffusion en phase gazeuse (  $cm^2/s$  ) .

$C$  : concentration du corps qui diffuse (  $g/cm^3$  ) .

2- La deuxième loi de FICK s'applique quand le gradient de concentration change durant le processus.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} ( D_g \cdot \text{grad}.C )$$

$t$  : temps

b- Diffusion de Knudsen :

Quand  $r \ll \lambda_q$  , on a une diffusion de type Knudsen.

On admet qu'il n'existe qu'un seul type de diffusion dans les pores, et c'est la diffusion moléculaire.

Le coefficient de diffusion de Knudsen est donné par :

$$D_k = 9,7 \cdot 10^3 \cdot r \cdot \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2}$$

où  $r$  : rayon moyen du capillaire.

$T$  : température absolue.

$M$  : masse moléculaire d'adsorbat.

3- Diffusion intérieure :

C'est l'adsorption proprement dite des molécules ou ions.

Cette étape est généralement très courte, elle ne dépasse pas  $10^{-9}$  à  $10^{-8}$  secondes .

Le transfert total des molécules ou ions dans les grains d'adsorbant est donc le résultat de la diffusion externe à la surface des grains et de la diffusion interne dans les pores.

Le coefficient effectif de  $D_e$  qui représente le transfert total peut être calculé par les équations suivantes :

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

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

où  $D_e$  : coefficient effectif de diffusion.

$D_g$  : coefficient de diffusion en phase gazeuse.

$D_s$  : coefficient de diffusion superficielle.

$\epsilon$  : porosité des granulés.

$H$  : gradient de l'isotherme d'adsorption.

Les lois énoncées et ces méthodes ne sont applicables qu'en phase gazeuse.

Pour la détermination du coefficient effectif  $D_e$  en phase **liquide**, d'autres méthodes sont utilisées :

3-1- Détermination du coefficient effectif de diffusion  $D_e$ :

Méthode de TIMOFEEV :

a- Cas d'un grain sphérique :

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

où  $R$  : rayon du grain.

$t_{0,5}$  : temps nécessaire à la saturation de l'adsorbant jusqu'à la moitié de sa capacité.

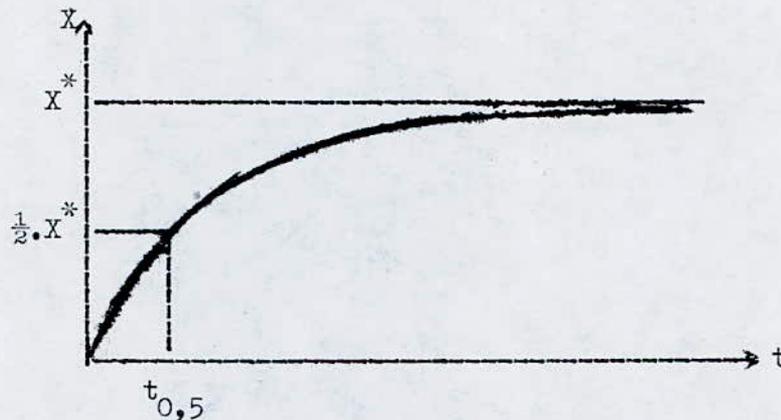
b- Cas d'un grain cylindrique :

$$D_e = K \cdot \frac{R^2}{\pi \cdot t_{0,5}}$$

où K : coefficient qui est fonction de la longueur L du cylindre et de son rayon; il dépend du rapport L/R de la façon suivante:

L/R	1	2	4	$\infty$
K	0,186	0,318	0,450	0,599

$t_{0,5}$  : est obtenu d'après la courbe cinétique obtenue expérimentalement.



#### 4- CONCLUSION :

La lutte entreprise ces dernières années pour maintenir la qualité de notre environnement impose de traiter de mieux en mieux les eaux résiduaires urbaines et industrielles.

La présence dans ces eaux usées de substances difficilement ou non biodégradables oblige à recourir aux techniques de l'adsorption.

L'épuration des effluents par adsorption est un procédé élégant et met en jeu une technologie relativement douce.

Il permet de plus, puisqu'il n'y a pas de réactions chimiques, de procéder à une récupération et non à une destruction des polluants.

## CHAPITRE III

### LE CHARBON ACTIF

La prise de conscience des problèmes posés par la présence de matières polluantes organiques ou minérales dans les eaux de consommation humaine ont favorisé les procédés d'adsorption et plus particulièrement l'utilisation du charbon actif pour le traitement des eaux usées.

#### 1- GENERALITES SUR LES ADSORBANTS :

Les adsorbants industriels sont caractérisés par leur surface spécifique relativement grande et leur propriété de fixer une quantité de soluté par unité de masse ou de volume. Cette grande surface provient de la fragmentation intérieure et de la structure capillaire des corps.

Pratiquement, tous les corps présentant une importante surface spécifique ont des propriétés adsorbantes. Cependant un certain nombre d'entre eux, pour des raisons bien précises (facilité de fabrication, grande surface spécifique, diamètre des pores bien défini, polarité, etc...) ont vu leur développement favorisé.

Les adsorbants sont des solides généralement poreux se présentant sous forme de granulés, de poudres ou de solides filés.

Le processus d'adsorption est donc déterminé par certaines propriétés des adsorbants telles que leur nature, leur structure, l'étendue de leur surface, et la structure des pores.

- L'adsorption étant un phénomène superficiel, un adsorbant est d'autant plus efficace que sa surface spécifique est grande. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de masse de l'adsorbant: elle s'exprime en  $m^2/g$ . C'est une mesure de la capacité de sorption de l'adsorbant.

Cette surface peut être déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption par l'équation:

$$S = \frac{x_m}{M} \cdot N \cdot a_m$$

avec  $x_m$  : masse d'adsorbât nécessaire pour recouvrir complètement la surface d'une couche monomoléculaire

$M$  : masse moléculaire d'adsorbât

$N$  : nombre d'Avogadro

$a_m$  : aire moléculaire d'adsorbât .

- La distribution des tailles des particules est une caractéristique importante de l'adsorbant: plus les particules sont petites, plus la surface spécifique est grande. La distribution des tailles des particules détermine des facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement au travers de l'adsorbant.

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

- La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption, car elle détermine la facilité d'accès aux sites internes d'adsorption, cet accès se faisant par un mécanisme de diffusion.

Elle joue aussi un rôle dans le problème de sélectivité: suivant le diamètre des pores, les molécules ou ions des phases liquide ou gazeuse peuvent être adsorbés ou non.

## 2- PRINCIPAUX TYPES D'ADSORBANTS :

- adsorbants à base d'alumine  $Al_2O_3$ , bauxite activée.
- adsorbants à base de silice : alimino-silicates, gel de silice, terres activées.
- Charbon actif en poudre et en grains.

### 3- LE CHARBON ACTIF :

Le charbon extrêmement poreux, activé par voie thermique ou chimique est le plus important des adsorbants actuellement utilisés pour le traitement des eaux qui servent à l'alimentation en eau potable..

Le charbon actif est un terme général qui décrit une large gamme de substances amorphes carbonées préparées "activées" de façon à posséder un très haut degré de porosité. Ainsi, par la présence de pores de grandeurs diverses, le charbon actif possède des champs d'action très étendus dans le domaine de la purification.

#### 3-1- Fabrication du charbon actif :

Les charbons actifs sont obtenus à partir de diverses matières premières d'origine animale ou végétale telles que la tourbe, le bois, les écorces de coco, la lignite, le coke de pétrole, les charbons gras ou bitumeux ou toute autre matière végétale pouvant se carboniser.

Les charbons actifs sont obtenus par attaque ( chimique ou thermique) d'une partie de la matière première, ce qui a pour conséquence de dégager le squelette carboné et d'éliminer les substances bloquant une partie des pores, augmentant ainsi la porosité du charbon actif et donc sa surface spécifique tout en conservant de bonnes caractéristiques mécaniques.

Il existe deux modes d'activation :

- L'activation à la vapeur dans laquelle la matière première est introduite dans un four et portée à des températures croissantes de 350°C à 1000°C, en présence de vapeur.

- L'activation chimique: la matière première est mélangée à du chlorure de zinc, de l'acide phosphorique, un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique ou autres combinaisons chimiques deshydratantes.

Après carbonisation, le carbone est séparé de la substance inorganique activante par dissolution de cette dernière par un lavage approprié. L'activation à la vapeur favorise une structure poreuse (formation de micropores), tandis que l'activation chimique, entraîne plutôt la présence de mésopores.

### 3-2- Structure :

Structurellement, le charbon actif peut être considéré comme formé de microcristaux de graphite plus ou moins bien reliés entre eux.

Chaque microcristal comprend lui-même un empilement de quelques feuillets cristallins ayant la structure du graphite pur.

### 3-3- Porosité :

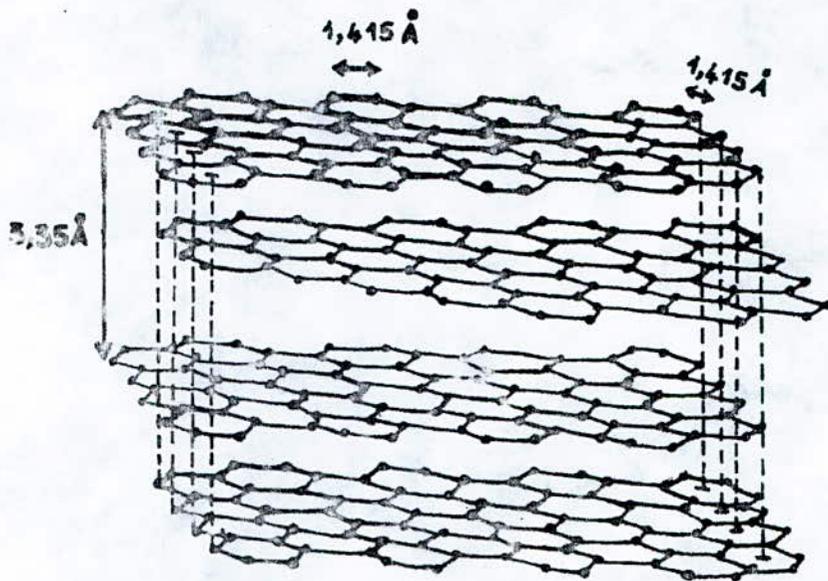
La première étape dans la fabrication du charbon actif est la pyrolyse de la matière première de façon à produire un résidu carboné. Ensuite, la porosité du charbon actif est développée par oxydation ménagée.

La porosité du charbon actif se compose de pores de dimensions très variées. Dans un souci de simplification, on distingue trois types de pores :

- Les macropores : de dimensions supérieures à  $10000 \text{ \AA}$  qui ne jouent pas un rôle très important dans l'adsorption. Ils jouent plutôt un rôle de couloir de passage pour les molécules vers les mésopores et les micropores.

- Les mésopores : leurs dimensions varient de  $100$  à  $10000 \text{ \AA}$ . Ils jouent un rôle négligeable dans l'adsorption, mais non dans la cinétique, car ce sont les pores d'accès des micropores.

- Les micropores : ils constituent généralement  $95\%$  de l'aire massique. Leur surface spécifique peut atteindre  $600$  à  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ . C'est dans les micropores surtout que se développeront les phénomènes d'adsorption vraie.

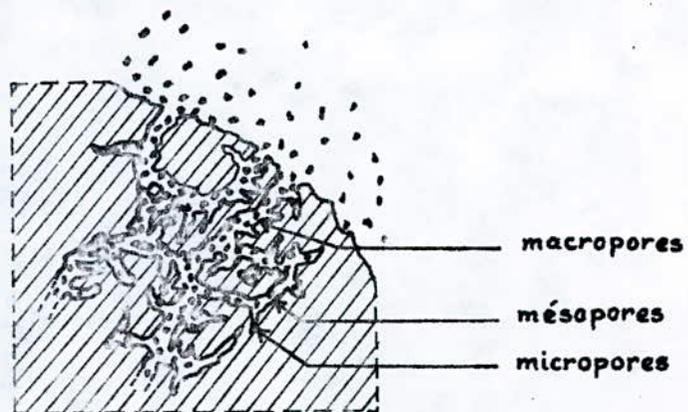


- Fig. 3 -

Réseau cristallin du graphite.

- Fig. 4 -

Représentation schématique des pores dans le charbon actif.



Les micropores sont classés en trois catégories:

- Les maxi-micropores : dont la dimension est comprise entre 25 et 100 Å .
- Les moyen-micropores : dont les dimensions sont comprises entre 15 et 25 Å .
- Les mini-micropores : ce sont tous les pores dont la dimension est comprise entre 5 et 15 Å .

#### 3-4- Les mécanismes de l'adsorption :

Le mécanisme de l'adsorption se déroule selon les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules au travers du film liquide entourant les particules du charbon actif.
- Transfert de ces molécules d'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion le long des parois des macropores.
- Diffusion, des macropores vers les micropores.

Les trois premières étapes peuvent être franchies relativement rapidement.

La dernière étape est très lente et déterminante.

#### 3-5- Mise en œuvre des charbons actifs :

Lors de la mise en œuvre du charbon, une des caractéristiques les plus importantes est la taille des particules.

En effet, il importe de distinguer entre:

- le charbon actif en poudre,
- le charbon actif en grains.

##### 3-5-1- Charbon actif en poudre :

Les charbons en poudre se présentent sous forme de grains de dimensions comprises entre 10 et 50 µm .

Il est généralement additionné à l'eau à traiter en l'injectant dans le bassin à boues activées; il peut être également utilisé

en combinaison avec les traitements de clarification: introduit en continu dans l'eau avec des réactifs de floculation, il se trouve inséré dans les floccs et est ensuite extrait de l'eau avec eux.

#### 3-5-1-1- Avantages du traitement sur charbon actif en poudre:

- Les charbons actifs en poudre sont environ 2 à 3 fois moins chers que les charbons en grains. Leur cinétique d'adsorption est rapide, leur surface étant directement accessible.

- Ils favorisent la décantation en alourdissant les floccs.

- Il y a possibilité d'ajuster le taux de traitement à tout instant en fonction de la pollution à éliminer et de la qualité de l'eau à préparer.

- Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation - décantation.

#### 3-5-1-2- Inconvénients du traitement sur charbon actif

en poudre :

- Il est impossible de régénérer le charbon actif lorsqu'il est récupéré en mélange avec des boues d'hydroxydes. On est alors amené à travailler en "charbon actif perdu". Lorsqu'il est utilisé seul ( en l'absence de coagulants minéraux) on peut avoir recours à des techniques de régénération en lits fluidisés, qui conduisent toutefois à des pertes très élevées.

- Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès de charbon actif.

#### 3-5-2- Charbon actif en grains :

Le charbon en grains est utilisé sous forme de lits filtrants traversés par l'eau à traiter, dont les impuretés se trouvent ainsi soumises à une extraction méthodique; en effet, l'eau débarrassée progressivement de ses polluants rencontre des fractions de charbon actif de moins en moins saturées et donc de plus en plus actives.

L'emploi de la percolation sur charbon actif, permet de récupérer celui-ci lorsqu'il est saturé et de <sup>le</sup> régénérer; le passage du liquide s'effectuant généralement de haut en bas entraîne un tassement du charbon actif. Il existe plusieurs modalités de mise en oeuvre d'un traitement d'adsorption sur colonne de charbon actif, le choix dépendra du résultat souhaité.

La fixation par l'adsorbant des composés à adsorber ne s'effectue pas instantanément, on observe trois zones :

- Zone saturée : En début de colonne, l'adsorbant a atteint son taux de chargement maximum, taux qui peut être donné par l'isotherme, à l'équilibre avec la concentration initiale.

- Zone de transfert : La concentration va en décroissant jusqu'à 0. C'est la zone de transfert ou du front d'adsorption. Les diverses couches de charbon ne sont pas en équilibre avec la concentration correspondante.

- Zone vierge : L'adsorption n'a pas encore lieu, l'adsorbant est vierge. Après saturation d'une première tranche d'adsorbant le front d'adsorption d'équilibre s'établit, et va se déplacer parallèlement à lui même à la vitesse correspondant à celle de la saturation. On conçoit que lorsque le front atteint la fin de la couche d'adsorbant ce dernier commence à laisser passer du produit non retenu à la concentration limite fixée.

On définit la zone frontale d'adsorption comme étant l'épaisseur minimum du lit entre les limites où la concentration de l'adsorbant varie entre 100 % et 0 % de la concentration initiale.

3-5-2-1- Avantages du traitement sur charbon actif en grains :

- Tant qu'il n'est pas saturé, il permettra toujours d'agir en "barrière" face à une pollution accidentelle et non détectée à temps.

- Une fois saturé, il peut être régénéré et remis en place, ce qui est intéressant du point de vue économique.

Les dépenses sont limitées au coût de la régénération et de la quantité de charbon que l'on doit introduire pour compléter les pertes.

### 3-5-2-2- Inconvénients du traitement sur charbon actif en grains :

- En présence de polluants variés, une sélection s'opère selon deux types :

- . Certains polluants sont fixés en plus grande quantité que d'autres et ont tendance à déplacer d'autres polluants.

- . Certains produits sont très bien adsorbés mais à une vitesse extrêmement faible.

### 3-6- Capacité utile d'un charbon :

L'économie d'un traitement sur charbon actif est essentiellement fonction de la capacité utile du charbon, exprimée en g de D.C.O. par Kg de charbon actif. Elle caractérise la consommation de charbon pour obtenir un effet déterminé.

Cette capacité est fonction :

- De la profondeur du lit : plus un lit est profond, plus il tolère des fronts d'adsorption allongés sans fuites excessives.

- De la concentration du liquide : plus elle est élevée, plus la capacité est grande.

- De la vitesse d'échange ou temps de contact.

- De la température : plus elle est élevée, plus la capacité diminue.

Etant donné le grand nombre de facteurs variables pouvant influencer la capacité et la vitesse d'adsorption, il est difficile de se baser sur les résultats obtenus avec un produit spécifique pour déterminer le type de charbon actif convenant le mieux pour un cas bien précis.

En règle générale nous pouvons dire que les grandes molécules sont mieux adsorbées que les petites molécules. Par contre la vitesse des petites molécules est supérieure à celle des grosses molécules.

### 3-7- Régénération du charbon actif :

Pour des raisons économiques, on a souvent intérêt à régénérer le charbon actif. La régénération a pour but d'éliminer de la structure poreuse du charbon, les composés préalablement adsorbés.

Trois méthodes de régénération ont été développées:

- Régénération thermique : Pyrolyse et combustion des substances organiques adsorbées grâce à un chauffage vers 800°C, sous atmosphère contrôlée afin d'éviter d'enflammer le charbon.

C'est la méthode classiquement employée; elle permet de bien régénérer le charbon actif, mais a le double inconvénient :

. de nécessiter des investissements lourds ( four à soles étagées, dispositif de contrôle d'atmosphère,... )

. de conduire à des pertes de charbon élevées ( 7 à 10 % par régénération ).

- Régénération chimique : Le charbon est activé par des solutions aqueuses ( potasse de soude ). Ce procédé est intéressant lorsqu'on veut récupérer le produit adsorbé par le charbon. De plus, les pertes sont minimales, elles sont de l'ordre de 1 % de la masse traitée.

- Régénération à la vapeur : Cette méthode est limitée à la régénération du charbon ayant adsorbé quelques produits volatils.

### 3-8- Application dans le domaine de la purification de l'eau :

Grâce à l'importance de la surface développée qui est de l'ordre de 500 à 1500 m<sup>2</sup>/g, les charbons actifs restent de loin les adsorbants les plus utilisés dans le domaine du traitement des eaux.

Le charbon actif est spécialement utilisé car c'est un composé

hydrophobe et semble posséder une affinité toute particulière quant à l'adsorption des matières organiques. Tout se passe comme si le charbon actif était à la recherche d'un équilibre que l'on a supprimé en éliminant les parties organiques volatiles de la matière de base.

En effet, l'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre: la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les plus mal fixées étant les molécules les plus courtes.

Les molécules plus lourdes, les composés aromatiques, les hydrocarbures, ... , sont au contraire très bien fixées.

Ainsi les charbons actifs sont employés:

- En traitement d'affinage des eaux potables ou industrielles de haute pureté.

Le charbon actif se caractérise alors par l'adsorption des composés organiques dissous qui ont échappé à la dégradation biologique, micropolluants, substances déterminant le goût et la saveur de l'eau et les métaux lourds à l'état de traces.

- En traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Le charbon actif fixe les composés organiques dissous, résistants au traitement biologique situé en amont, et permet ainsi d'éliminer une grande proportion de la D.C.O. résiduelle.

- En traitement d'eaux résiduaires industrielles lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques interdisant l'emploi des techniques biologiques.

- Le charbon actif peut être aussi utilisé comme support de lit bactérien, car il présente par rapport aux autres supports utilisés, la faculté de stocker des pointes de pollution et des toxiques, facilitant ainsi le fonctionnement régulier du système.

### 3-9- Choix des adsorbants :

Dans la majorité des cas, le choix entre un procédé ou l'autre sera fonction essentiellement de la composition de la charge polluante et de sa variation dans le temps: une faible variation avantage le traitement en grains et une forte variation, le traitement en poudre.

Bien entendu, la solution de loin la meilleure est de combiner les deux traitements.

En effet, dans certains cas de traitement d'eaux de surface à pollution très variable, il peut être intéressant de combiner l'emploi de charbon en poudre en clarification pour les pointes de pollution et celui de charbon en grains pour fixer la pollution normale.

Le choix du charbon dépendra aussi des problèmes d'exploitation :

- Si on désire minimiser l'installation initiale, on a intérêt à choisir le charbon actif en poudre puisqu'il suffit d'un silo, d'un bac de préparation du charbon et d'une pompe doseuse.

- Si on désire minimiser les frais de fonctionnement, on aura dans la majorité des cas intérêt à utiliser des lits de charbon granulaires.

La durée de vie du charbon actif granulé est toujours longue par rapport au charbon en poudre.

### 4- CONCLUSION :

Le problème principal des installations d'épuration par adsorption réside dans l'obligation de régénérer l'adsorbant, ce qui entraîne des systèmes complexes et coûteux de vannes et de batteries d'adsorbants ainsi que des opérations de régénération grandes consommatrices d'énergie.

Il est impératif pour le bon fonctionnement d'un procédé d'épuration ou de récupération que l'adsorbant choisi soit non seulement un bon adsorbant vis à vis du corps à séparer de l'effluent, mais également un bon " désorbant ".

## B - E T U D E   E X P E R I M E N T A L E

### INTRODUCTION

Pour la réalisation de cette étude, nous avons procédé à une adsorption en statique du plomb dissous.

L'influence de certains paramètres sur la fixation du plomb dissous a été considérée :

- La concentration initiale
- Le rapport masse de charbon/volume de solution
- La température
- Le pH
- L'influence de la présence d'autres ions tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Des solutions artificielles de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ont été utilisées.

Notons, que pour éviter tout risque de contamination, la préparation de ces solutions a été faite avec de l'eau bidistillée et des réactifs exempts de plomb.

La méthode adoptée pour le dosage du plomb est celle par absorption atomique à flamme,

M E T H O D E E X P E R I M E N T A L E D ' A N A L Y S E

Il existe différentes méthodes de dosage du plomb, pour notre étude, nous avons utilisé la méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme.

Celle-ci nous a été fixée par sa grande selectivité, les ions étrangers sont sans effets notables, simplicité et dosage rapide, peu d'effet gênant et faible quantité d'échantillon nécessaire au dosage.

Cependant, pour des concentrations élevées, cette méthode est peu précise, il y a nécessité de procéder à des dilutions.

1-- DOSAGE DU PLOMB PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE :

La spectroanalyse qualitative est basée sur l'identification des éléments par le spectre de leurs atomes neutres ou ionisés.

Le spectre obtenu est comparé à un spectre étalon.

La spectrophotométrie d'absorption atomique consiste à déterminer la concentration d'une substance d'après l'absorption par cette substance d'une radiation monochromatique caractéristique.

Elle est basée sur le phénomène d'absorption d'énergie par des ions simples ou atomes (  $Pb^{2+}$ ,  $Pb$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu$ , ... ) en passant à l'état excité. Lorsqu'un élément est porté à haute température, il y a un équilibre entre les atomes ou ions à l'état fondamental d'énergie  $E_0$  et les atomes ou ions à l'état excité d'énergie  $E_j$ .

Si  $N$  est le nombre total d'atomes dans la vapeur,  $N_0$  se trouvent à l'état non excité et  $N_j$  à l'état excité.

$$N = N_0 + N_j \text{ et on a toujours } N_0 \gg N_j$$

Nous avons la relation suivante :  $N_0 = N_j \cdot \exp. (\Delta E/kT)$

avec :  $E$  : énergie nécessaire à l'excitation

$k$  : constante de Boltzmann

$T$  : température ( °K )

## 2- PRINCIPE DE LA METHODE:

La solution renfermant l'ion à doser est aspirée dans une flamme au moyen d'un atomiseur (ou introduite dans un four).

La température de la flamme doit être aussi basse que possible, afin que  $N_j$  soit aussi faible que possible.

D'autre part, un atome non excité (Pb par exemple), est capable d'absorber des photons identiques à ceux qu'il peut émettre à l'état excité.

Ainsi, l'atome Pb excité émet des rayons monochromatiques dont la longueur d'onde est égale à 283,3 n.m.

Si on envoie à travers la flamme (ou les vapeurs émises lors de la combustion dans un four) un rayon d'intensité  $I_0$  de cette longueur d'onde fourni par une lampe spéciale, dite à "cathode creuse", faite de l'élément à doser (la lampe à Plomb émet des rayons :  $\lambda = 283,3$  n.m), une partie de son intensité est absorbée proportionnellement à la concentration des particules Plomb dans la solution selon la loi de Lambert - Beer :

$$\text{Log } \frac{I_0}{I} = k.l.C$$

où  $I_0$  = intensité du rayon émis.

$I$  = intensité du même rayon à la sortie de la flamme.

$k$  = coefficient d'absorption atomique (l/atome.g) . Il est fonction de la température , de la pression et de la nature de l'élément.

$C$  = Concentration des particules

$l$  = épaisseur de la solution.

### 3- APPAREIL ET CONDITIONS D'UTILISATIONS :

L'appareil utilisé est du type Perkin-Elmer à monofaisceau.

Appareil : Perkin-Elmer . Modèle 300

Sensibilité : 1%

Combustible : acétylène - air

Pression de l'acétylène : 0,7 Kg/cm<sup>2</sup>

Pression d'air : 2,2 Kg/cm<sup>2</sup>

Longueur d'onde (Pb) : 283,3 n.m

Domaine de linéarité : 0,5 à 20 ug/ml.

La technique est applicable pour des eaux peu chargées en matières organiques.

Des teneurs inférieures à 5 mg/l en Cr<sup>6+</sup>, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cs et Fe n'interfèrent pas.

Nos mesures sont stables et n'indiquent l'existence d'aucune interférence.

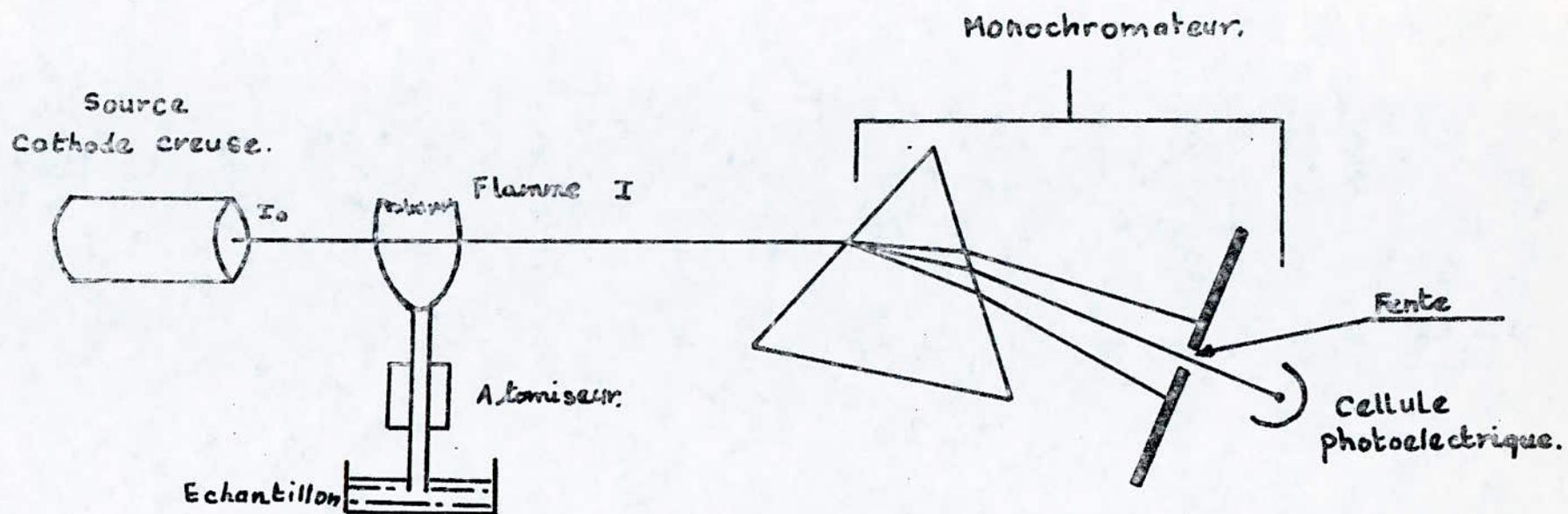
### 4 - COURBE D' ETALONNAGE :

La courbe d'étalonnage est obtenue pour des solutions de nitrate de plomb de concentrations variant de 1 mg/l à 20 mg/l.

Les valeurs des absorbances correspondantes sont affichées sur l'appareil pour la longueur d'onde de 283,3 n.m

Les résultats de l'étalonnage sont dressés dans le tableau suivant :

Conc. en Pb(mg/l)	1	2	4	6	8	10	12	15	20
Absorbance(%)	0,007	0,013	0,028	0,042	0,058	0,071	0,085	0,108	0,137



PRINCIPAUX COMPOSANTS D'UN APPAREIL

D'ABSORPTION ATOMIQUE

L'équation de la droite d'étalonnage est donnée par :

$$\text{Abs.} = 0,0071.C + 0,0010$$

Pour la suite, la concentration d'une solution inconnue sera donnée par cette équation, connaissant la valeur de l'absorbance.

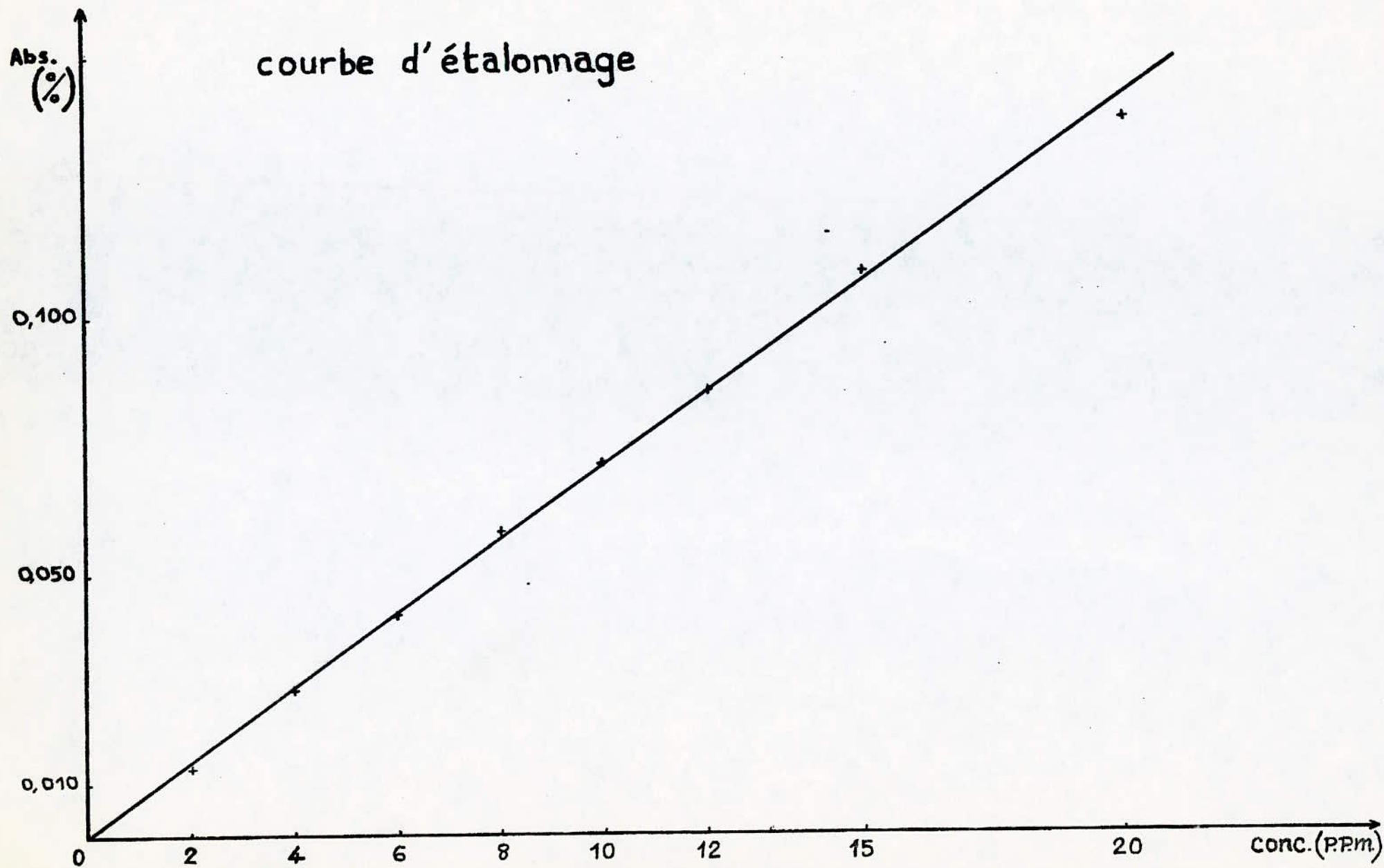


Fig. 6

## C H A P I T R E    I I

### L E   C H A R B O N   A C T I F

#### 1- PREPARATION DU CHARBON ACTIF :

Le charbon actif est d'abord bien lavé à l'eau distillée, il est ensuite porté à l'ébullition dans de l'eau distillée pendant 3 heures environ afin d'évaporer tous les produits volatils susceptibles d'exister. Le charbon est ensuite mis à sécher à l'étuve pendant 18 heures à une température d'environ 110°C , puis stocké dans un dessiccateur où il sera à l'abri de l'humidité. Cette opération a pour but d'augmenter autant que possible la surface spécifique du charbon en débarrassant ses pores des impuretés qu'ils peuvent contenir.

#### 2- DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHARBON ACTIF :

Le charbon actif utilisé est un charbon actif granulé; les grains ont une forme cylindrique.

Les caractéristiques internes d'un adsorbant solide sont :

- L'humidité.
- La densité structurale ou densité réelle.
- La densité apparente ou densité du grain.
- Le volume poreux total.
- La porosité.
- La surface spécifique.
- Dimensions moyennes des grains.

Nous avons pu, dans notre cas, mesurer quelques unes de ces caractéristiques :

##### 2-1- Humidité :

Le charbon de masse  $M_0$  est mis à l'étuve à 110°C, à sécher jusqu'à poids constant; soit alors la masse  $M_1$  .

L'humidité  $h$  est donnée par la relation suivante :

$$h = \frac{M_0 - M_1}{M_1}$$

$$h = 15,85 \%$$

### 2-2- Porosité :

La porosité est définie comme étant le rapport du volume du vide sur le volume total.

Pour la mesure de la porosité, on utilise une éprouvette graduée de 5 ml que l'on remplit de charbon actif jusqu'à un volume de 2ml soit alors une masse totale  $M_1$ .

On ajoute du méthanol, qui a la propriété de ne pas mouiller le charbon jusqu'à un volume de 3 ml. Soit alors la masse  $M_2$ .

La porosité est donnée par la formule :

$$\epsilon = \frac{V_v}{V_t} = \frac{\frac{M_2 - M_1}{\rho_m} - V_e}{V_t}$$

avec  $M_1 = 27,978 \text{ g}$

$M_2 = 29,990 \text{ g}$

$V_e = 3 - 2 = 1 \text{ cm}^3$

$V_t = 3 \text{ cm}^3$

$\rho_m = 0,791 \text{ g/cm}^3$  (densité du méthanol)

La porosité du charbon actif est :

$$\epsilon = 0,51$$

### 2-3- Densité réelle :

Les charbons actifs se mouillent irrégulièrement et tendent facilement à emprisonner de l'air.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons adopté la méthode suivante pour mesurer la densité réelle de notre échantillon.

- L'échantillon est placé dans une étuve à 105°C dans le but d'éliminer le maximum d'humidité.

Une masse connue de charbon actif est mise dans un pycnomètre taré de 25 ml, le restant du volume est complété par du méthanol. La connaissance de la masse totale  $M$ , de la tare  $m_t$ , la masse du charbon utilisé  $m$  et de la masse volumique  $\rho_m$  du méthanol permet de déduire la densité réelle du charbon par la formule :

$$d_r = \frac{m}{V} = \frac{m}{25 - \frac{M-m - m_t}{\rho_m}}$$

La densité réelle du charbon est :  $d_r = 2,18 \text{ g/cm}^3$

#### 2- 4- Densité apparente :

Dans une éprouvette préalablement lavée et séchée, on met une quantité de charbon actif correspondant à un volume connu, soient alors  $m$  et  $V$ .

Afin de bien tasser les grains, il est nécessaire de secouer l'ensemble. La connaissance de la tare et de la masse de l'ensemble (éprouvette + charbon) nous permet de connaître la masse de l'échantillon utilisé. La densité apparente  $d_a$  du charbon actif sera alors donnée par le rapport de la masse de l'échantillon et du volume qu'il occupe :

$$d_a = \frac{m}{V}$$

On trouve alors :  $d_a = 0,33 \text{ g/cm}^3$

#### 2- 5- Volume poreux total :

Le volume poreux total est donné par :

$$V_{p.t.} = \frac{1}{d_a} - \frac{1}{d_r}$$

où  $d_a$  = densité apparente ( g/ cm<sup>3</sup> )

$d_r$  = densité réelle ( g/ cm<sup>3</sup> )

$$V_{p.t.} = 2,57 \text{ cm}^3 / \text{g}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Humidité (%)	15,85
Porosité	0,51
Densité réelle (G/cm <sup>3</sup> )	2,18
Densité apparente (G/cm <sup>3</sup> )	0,33
Volume poreux total (cm <sup>3</sup> /G)	2,57

## C H A P I T R E    I I I

### E T U D E    C I N E T I Q U E

Le but de notre étude consiste à déterminer les conditions pour une fixation maximum de plomb dissous.

Dans un premier temps nous nous proposons de faire l'étude de la cinétique de rétention. Celle-ci consiste à suivre l'évolution du phénomène dans le temps et permet de voir comment est atteint l'équilibre. Cette étude a été faite pour différentes concentrations de polluant à savoir 25, 50 et 100 mg/l et pour les conditions opératoires suivantes:

- Volume de solution : 100 ml
- Masse de charbon actif : 1g
- Température : 20°C

Mode opératoire :

Dans une série de flacons propres et secs sont incorporés les volumes de solutions à traiter.

Une masse connue de charbon actif est ensuite introduite dans chaque flacon.

Après des temps déterminés, les échantillons sont filtrés et on procède ensuite au dosage du plomb résiduel.

Les résultats obtenus sont reportés sur les tableaux suivants.

Les courbes représentant les cinétiques sont données par:  $\frac{x}{m} = f(t)$  (fig.7)

où  $\frac{x}{m}$  : quantité de plomb fixée par unité de masse de charbon actif ( mg/g )

t : temps

C : concentration en plomb restante en solution( mg/l )

$\rho$  : rendement d'épuration (%)

Résultats expérimentaux et interprétations :

- V = 100 ml

- m = 1g

- T = 20°C

\*  $C_i = 25 \text{ mg/l}$

t (mn)	C (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	e (%)
5	7,18	1,782	71,28
10	4,08	2,091	83,68
15	1,69	2,331	93,24
20	1,55	2,345	93,80
25	0,70	2,43	97,20
30	1,13	2,387	95,48
40	1,13	2,387	95,48
50	1,26	2,374	94,96
60	1,12	2,388	95,52

\*  $C_i = 50 \text{ mg/l}$

t (mn)	C (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	e (%)
5	17,46	3,25	65,08
7	8,03	4,19	83,94
10	4,22	4,57	91,56
15	3,38	4,66	93,24
20	2,67	4,73	94,66
25	1,97	4,80	96,06
30	1,69	4,83	96,62
40	1,55	4,84	96,90
45	1,41	4,86	97,18
50	1,69	4,83	96,62
60	1,97	4,80	96,06

\*  $C_i = 100 \text{ mg/l}$  :

$t$ (min)	$C$ (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	$q$ %
5	51,13	4,88	48,87
10	34,65	6,53	65,35
15	30,14	6,98	69,86
20	21,41	7,86	78,59
25	17,18	8,28	82,82
30	10,28	8,97	89,72
40	5,07	9,49	94,93
50	2,11	9,78	97,89
60	1,27	9,87	98,73
75	2,53	9,74	97,47
90	1,41	9,85	98,59

Cette première partie expérimentale consacrée aux cinétiques de fixation en statique, du plomb dissous par le charbon actif granulé nous a permis de voir la manière dont évolue ce phénomène et de faire quelques remarques à ce sujet.

#### 1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LA DIMINUTION DE LA TENEUR EN POLLUANT :

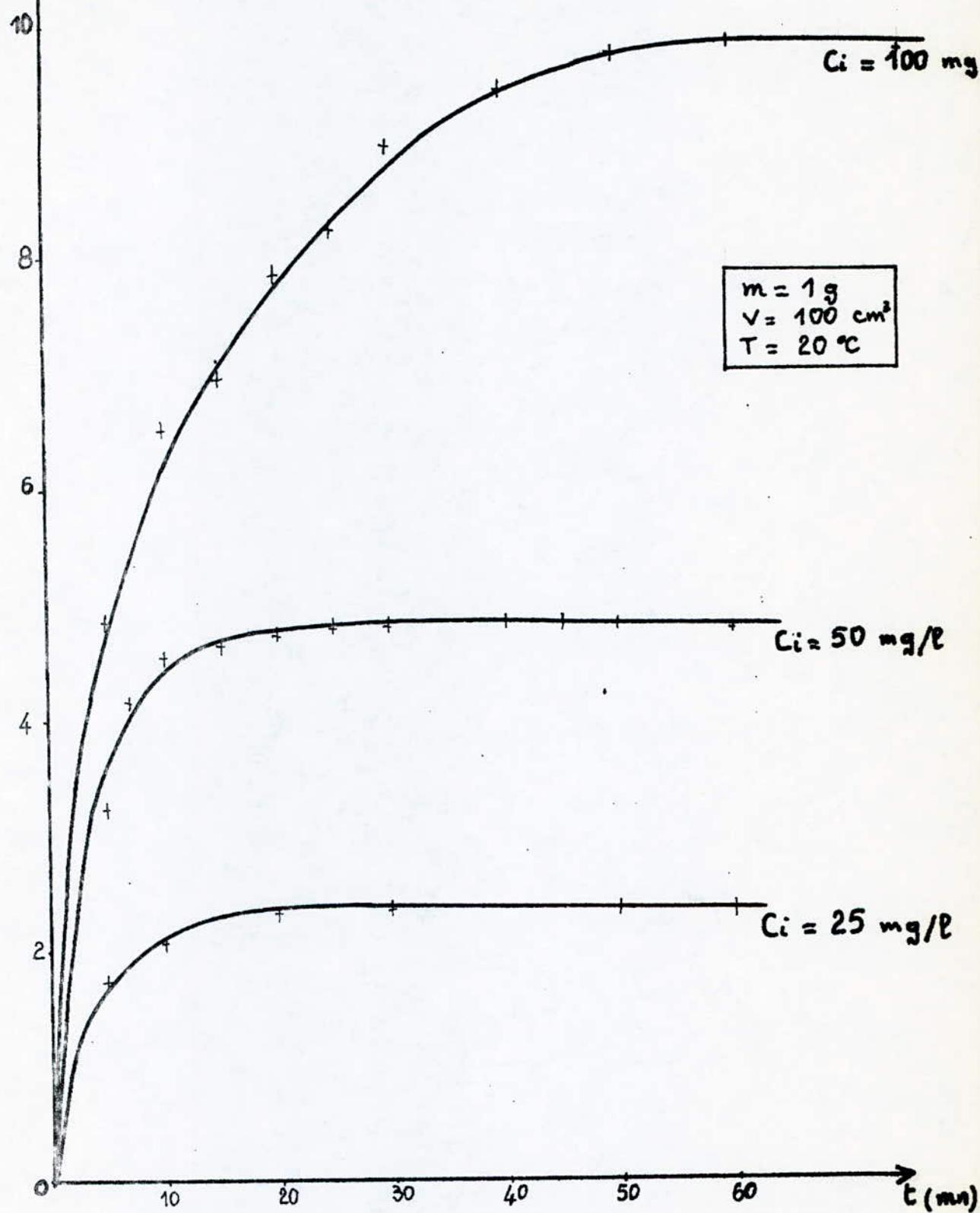
Une première remarque est que le charbon actif retient le plomb en un temps assez faible : l'équilibre est atteint assez rapidement. Ceci est certainement dû au fait que le plomb est un ion de poids élevé d'où sa bonne disponibilité à être fixé. (la capacité d'adsorption augmente avec le poids moléculaire du soluté) (8).

Pour une même concentration initiale en soluté et une même concentration de charbon actif, on remarque que la quantité fixée par gramme de charbon augmente avec le temps de contact jusqu'à un temps optimum à partir duquel la quantité fixée ne varie plus considérablement. Ceci est dû au fait que les sites sont presque tous occupés et la fixation est au maximum.

On remarque d'autre part que pour une même concentration en charbon actif, l'augmentation de la concentration initiale en soluté entraîne une augmentation du temps optimum.

$x/m$  (mg/g)

Cinétique d'adsorption - Influence de la concentration sur la quantité adsorbée



- Fig. 7 -

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration initiale entraîne la présence d'un plus grand nombre d'ions  $Pb^{2+}$  pour un même nombre de sites carbonés.

Il y aura donc une grande concurrence pour les sites libres et un encombrement par les ions de plomb qui va gêner leur fixation.

Pour :  $V = 100$  ml -  $m = 1$  g -  $T = 20^{\circ}C$  on a obtenu les résultats suivants :

$C_i$ (mg/l)	25	50	100
$t_{opt.}$ (mn)	20	30	60
$\rho$ %	93,80	96,62	98,73

## 2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR LA QUANTITE ADSORBEE PAR GRAMME DE CHARBON :

On constate que plus la concentration initiale d'adsorbat est grande, plus le taux de fixation est élevé ce qui est conforme avec la théorie qui dit que la vitesse et la capacité de fixation augmentent avec la concentration du soluté.

En considérant l'influence de la concentration initiale sur l'élimination du plomb, nous avons obtenu les résultats suivants :

Pour :  $m = 1$  g -  $V = 100$  ml -  $T = 20^{\circ}C$  -  $t = 50$  mn :

$C_i$ (mg/l)	25	50	100
$\frac{x}{m}$ (mg/g)	2,37	4,83	9,78

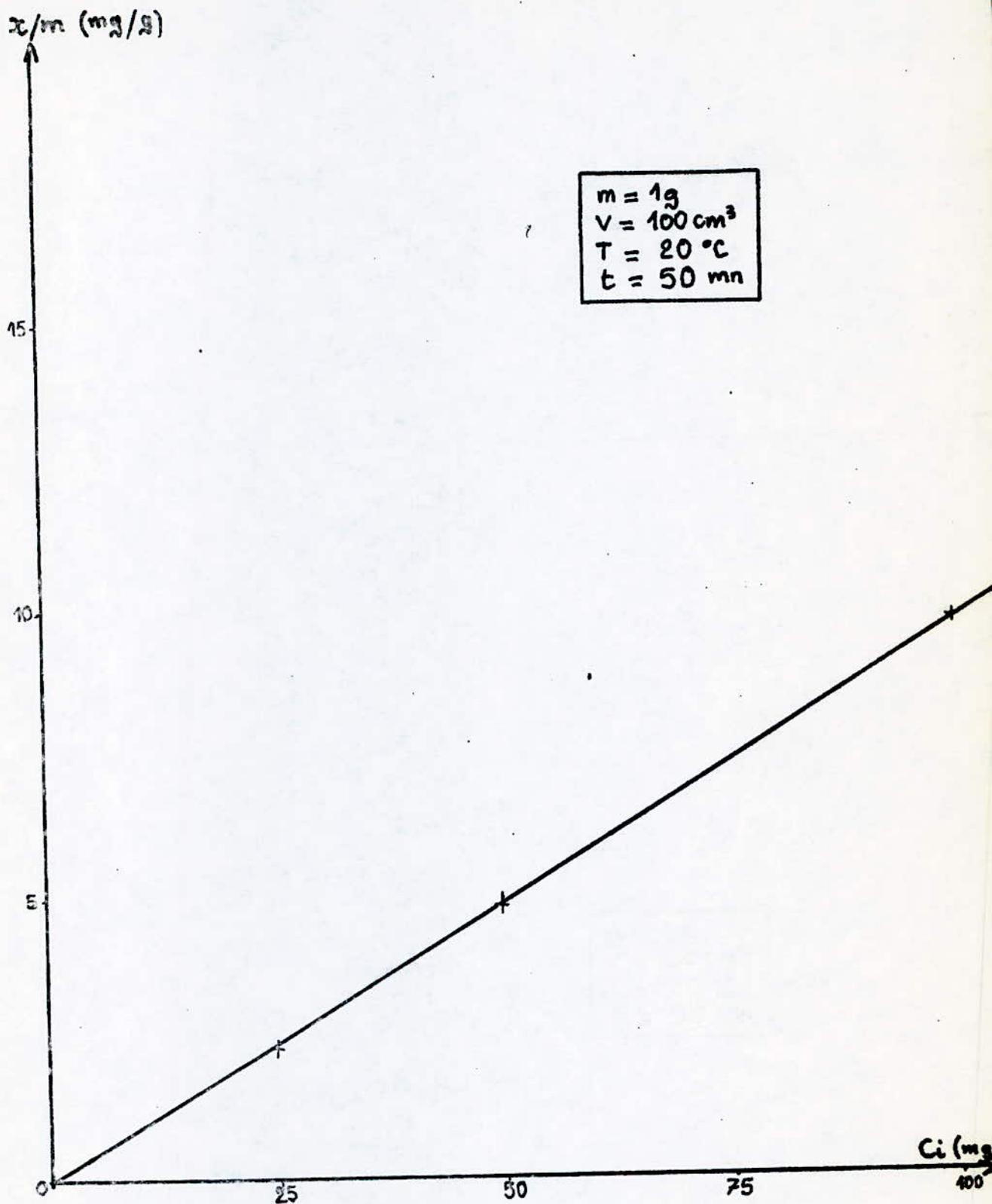
La quantité fixée/g de charbon augmente linéairement avec  $C_i$  selon la relation :

$$\frac{x}{m} = 0,097 C_i \quad (\text{Fig. 8})$$

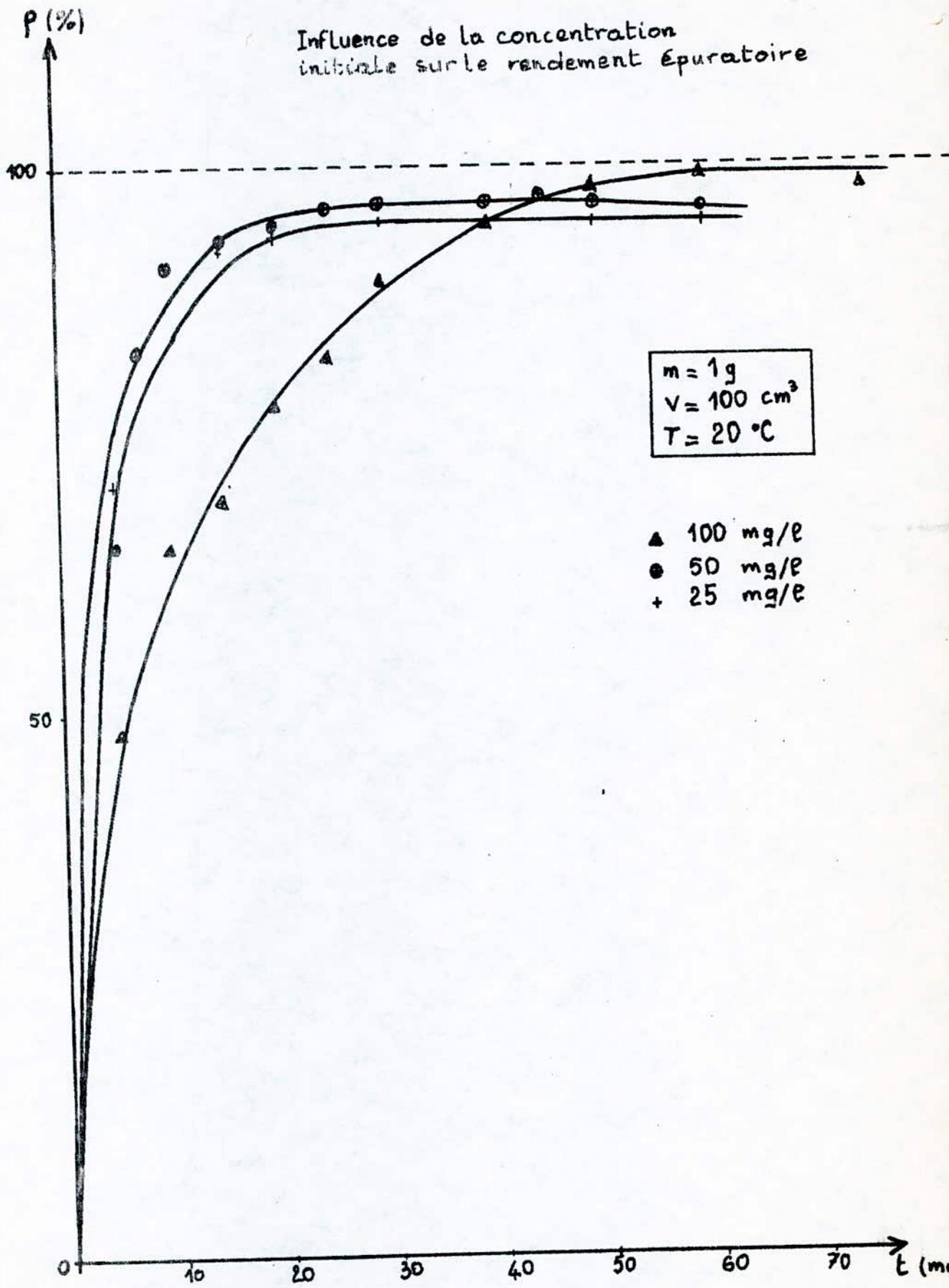
## 3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE D'ADSORBAT SUR LE RENDEMENT EPURATOIRE :

L'augmentation de la concentration initiale en solution entraîne l'augmentation du rendement épuratoire et ceci pour un même temps de contact et une même concentration de charbon.

Influence de la concentration initiale  
sur la quantité de plomb fixée



- Fig. 8 -



- Fig. 9 -

Ainsi, pour les conditions opératoires suivantes :

$m = 1 \text{ g}$  -  $V = 100 \text{ ml}$  -  $T = 20^\circ\text{C}$  -  $t = 50 \text{ mn}$

nous avons les résultats suivants :

$C_i$ (mg/l)	25	50	100
$P$ %	94,96	96,62	97,89

#### 4. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LE RENDEMENT EPURATOIRE :

D'après les résultats obtenus et d'après les courbes  $P = f(t)$ , (fig 9) nous pouvons remarquer que pour une même concentration de soluté et une même concentration de charbon actif, le rendement d'épuration augmente avec le temps de contact. Ceci nous permet de conclure qu'il y a deux cinétiques de fixation : une fixation initiale relativement rapide suivie d'une fixation lente qui peut être expliquée par les limitations surtout physiques qu'opposent les micropores à la progression des ions et la diffusion dans les macropores et les micropores

Donc, plus le temps est long, mieux la microporosité sera utilisée (fixation lente) et donc le rendement d'utilisation du charbon croit avec le temps de contact.

#### 5. DETERMINATION DE LA VITESSE DE FIXATION : APPLICATION DE LA LOI DE THOMAS :

Il existe différentes expressions mathématiques décrivant les vitesses de fixation. Nous avons considéré la formule de Thomas :

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

où  $\frac{x}{m}$  : masse de soluté adsorbé par unité de masse de charbon (mg/g).

$C$  : Concentration de polluant dans la solution (mg/l)

$C^*$  : Capacité maximale de fixation

$K$  : Constante de vitesse de fixation

D'après les courbes donnant la masse de plomb fixé par unité de masse de charbon actif en fonction du temps, nous pouvons calculer les pentes en chaque point de la courbe permettant d'obtenir  $\frac{d(x/m)}{dt}$ .

A chaque point correspond une valeur de C, on trace alors la courbe  $\frac{1}{C} \frac{d(x/m)}{dt}$  en fonction de  $\frac{x}{m}$ . (fig.10)

Cette courbe est une droite dont la pente nous donne la valeur de K et l'ordonnée à l'origine conduit à  $K.C^*$  permettant de déduire la valeur de la capacité maximale de fixation  $C^*$ .

Les résultats obtenus pour la concentration initiale en soluté de 25, 50, et 100 mg/l et la masse de charbon de 1 g pour 100 ml de solution sont dressés sur les tableaux suivants :

\*  $C_i = 50 \text{ mg/l}$

C(mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	$\frac{d(x/m)}{dt}$ (ng/gh)	$\frac{1}{C} \frac{d(x/m)}{dt}$
40	1	66	1,65
20	2	41,54	1,38
10	3	26	1,30
5	4	11,1	1,11
	4,5	4,45	0,89

On trouve alors :

$$K = 0,2 \text{ h}^{-1}$$

$$C^* = 9,25 \text{ mg/g}$$

L'équation de la cinétique devient donc :

$$\frac{1}{C} \frac{d(x/m)}{dt} = 0,2 \left( 9,25 - \frac{x}{m} \right)$$

On remarque que l'équation de Thomas nous donne la capacité ultime du charbon actif de 9,25 mg/g. Cette valeur est bien supérieure à la valeur optimale de fixation du plomb sur le charbon qui est de 4,86 mg/g pour la concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 50 mg/l.

\*  $C_i = 25 \text{ mg/l}$

$C \text{ (mg/l)}$	$\frac{x}{m} \text{ (mg/g)}$	$\frac{d(x/m)}{dt} \text{ (mg/gh)}$	$\frac{1}{C} \frac{d(x/m)}{dt}$
20	0,5	42	2,1
15	1	28,2	1,88
10	1,5	15,96	1,59
5	2	5,25	1,05
2	2,3	2	1

On trouve :

$$K = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$C^* = 4,7 \text{ mg/g}$$

\*  $C_i = 100 \text{ mg/l}$

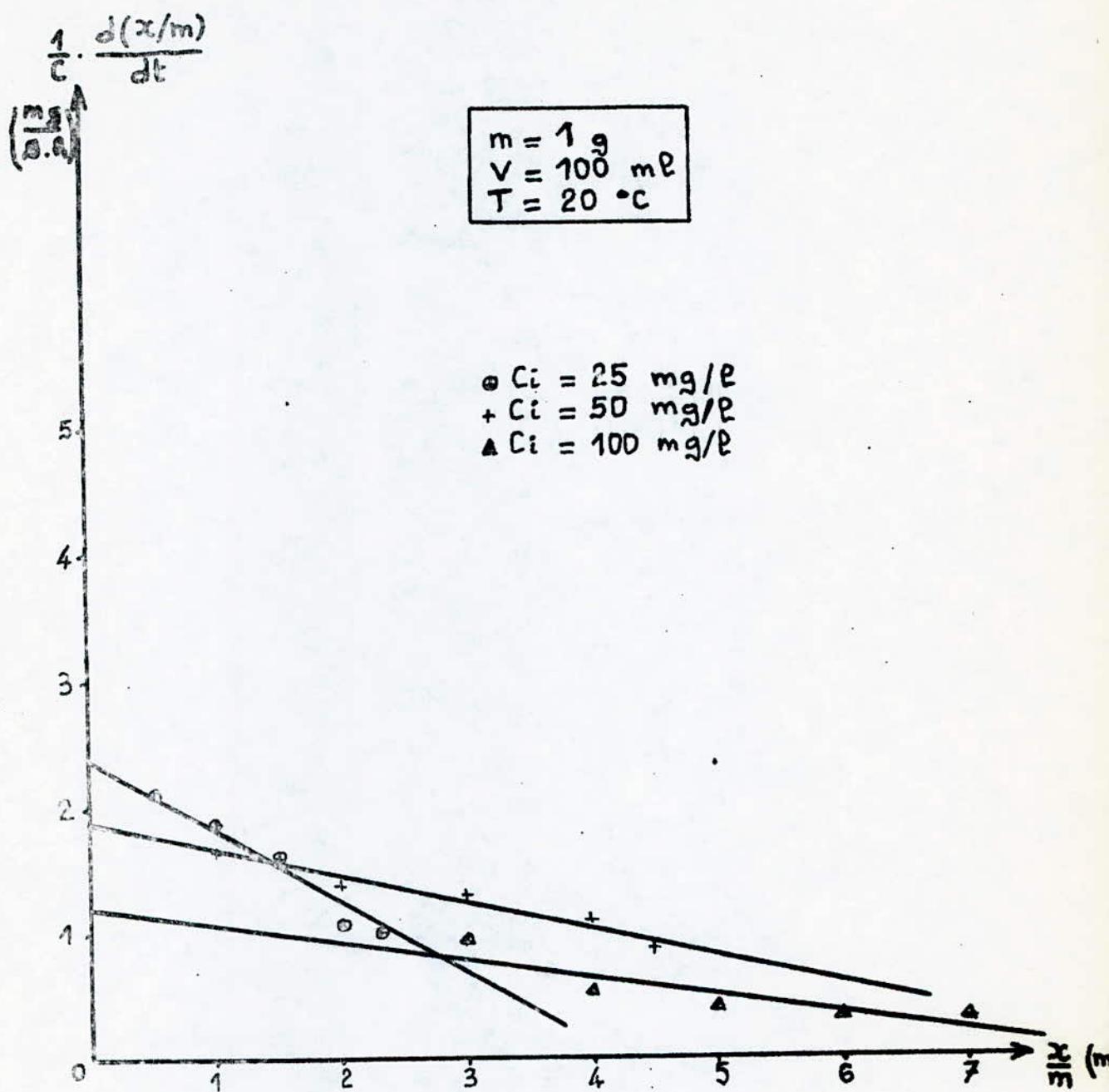
$C \text{ (mg/l)}$	$\frac{x}{m} \text{ (mg/g)}$	$\frac{d(x/m)}{dt} \text{ (mg/gh)}$	$\frac{1}{C} \frac{d(x/m)}{dt}$
70	3	66	0,94
60	4	31,5	0,52
50	5	19,38	0,38
40	6	13,88	0,34
30	7	9,71	0,32

Les valeurs trouvées sont :

$$K = 0,14 \text{ h}^{-1}$$

$$C^* = 8,57 \text{ mg/g}$$

# Application de la Loi de Thomas



- Fig. 10 -

Les résultats obtenus montrent que la constante de vitesse  $K$  diminue quand la concentration initiale en  $Pb^{2+}$  augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation des ions  $Pb^{2+}$  en solution ; il y a une diminution de la diffusion des ions dans la solution, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de fixation et donc une diminution de la constante de vitesse  $K$ .

La capacité ultime  $C^*$  du charbon ne varie pas beaucoup entre les concentrations initiales de 50 et 100 mg/l.

Elle est plus faible pour la concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 25 mg/l, ceci peut être dû au fait que la concentration initiale est trop faible pour remplir la monocouche.

\* Vérification de la loi de Weber :

L'équation de Weber s'écrit :

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

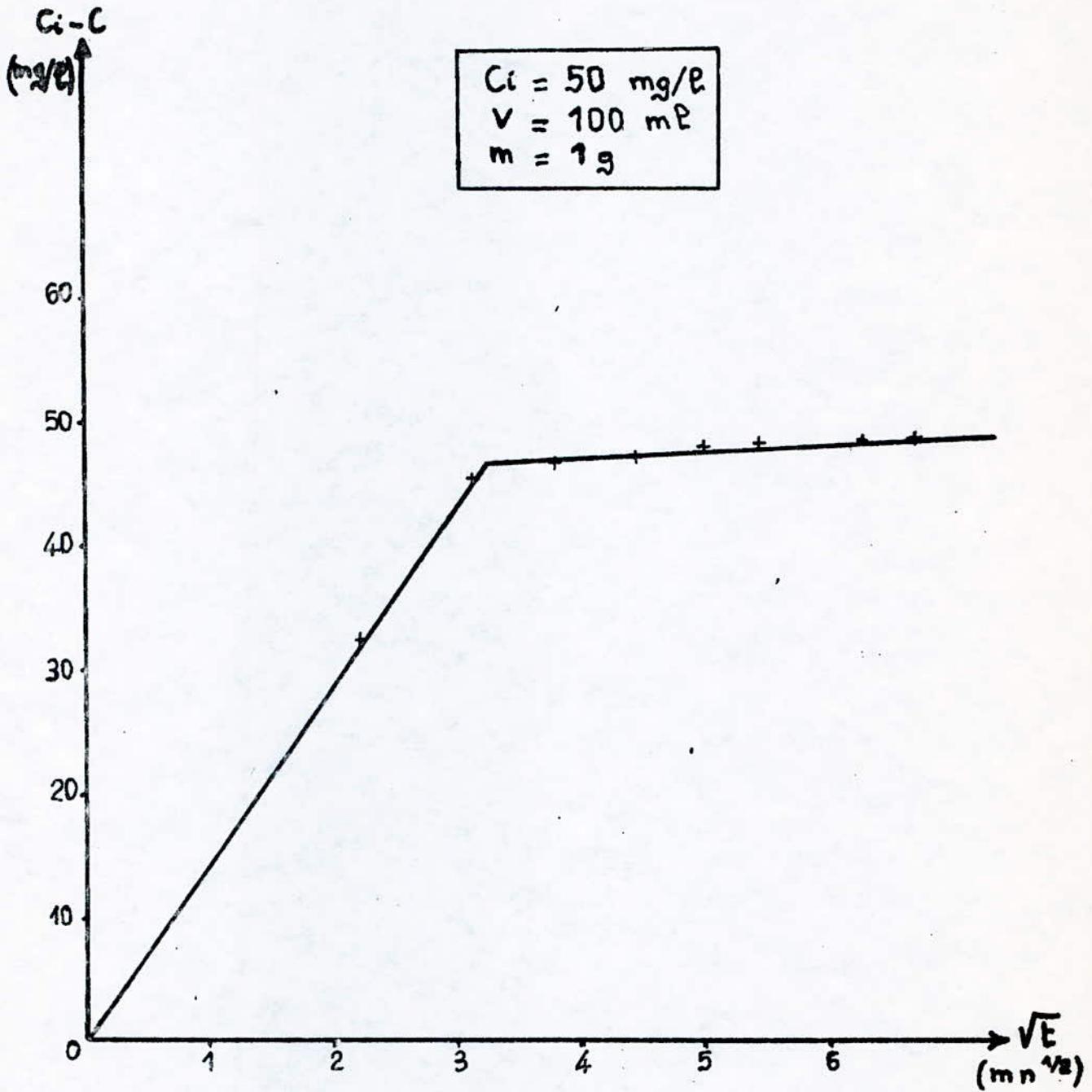
- où :
- $C_i$  : Concentration initiale en  $Pb^{2+}$  ( mg/l )
  - $C$  : Concentration en  $Pb^{2+}$  qui reste en solution (mg/l)
  - $A$  : Constante caractéristique du charbon
  - $q$  : quantité d'adsorbant mis en jeu
  - $t$  : temps.

Pour vérifier cette loi, on trace la courbe  $C_i - C = f(\sqrt{t})$ . (fig. 11)

La concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 50 mg/l a été considérée, les résultats sont donnés par le tableau suivant :

t (mn)	C(mg/l)	$C_i - C$	$\sqrt{t}(\text{mn}^{\frac{1}{2}})$
5	17,46	32,54	2,23
10	4,22	45,78	3,16
15	3,38	46,62	3,87
20	2,67	47,33	4,47
25	1,97	48,03	5
30	1,69	48,31	5,47
40	1,55	48,45	6,32
45	1,41	48,59	6,71

# Application de la loi de Weber



- Fig. 11 -

La loi de Weber est bien vérifiée car le tracé de la courbe  $C_i - C = f(\sqrt{t})$  donne une droite qui change de pente.

On obtient deux valeurs de la constante A, correspondant aux pentes des deux droites : Soient :  $A_1 = 2,02 \frac{(\text{mg/l})^{\frac{1}{2}}}{\text{g} \cdot (\text{mn})^{\frac{1}{2}}}$  et  $A_2 = 0,07 \frac{(\text{mg/l})^{\frac{1}{2}}}{\text{g} \cdot (\text{mn})^{\frac{1}{2}}}$

La diminution de la constante A au cours du temps peut s'expliquer par le fait qu'on arrive presque à la saturation de l'adsorbant, il y a changement de transport des particules et donc les caractéristiques du charbon changent.

#### 6 - DETERMINATION DU COEFFICIENT EFFECTIF DE DIFFUSION PAR LA METHODE DE TIMOFEEV :

Les grains du charbon actif que nous avons utilisé sont de forme cylindrique avec les dimensions moyennes suivantes :

$$L = 3 \text{ mm}$$

$$R = 1,25 \text{ mm}$$

La formule à appliquer pour la détermination du coefficient effectif de diffusion  $D_e$  est la suivante :

$$D_e = K \cdot \frac{R^2}{\pi \cdot t_{0,5}}$$

où K est un coefficient qui est fonction de la longueur L du cylindre et de son rayon R ; il dépend du rapport L/R comme nous l'avons vu dans la partie théorique. ( P.34)

Dans notre cas, le rapport  $\frac{L}{R}$  est égal à 2,4, en traçant le graphe  $L/R = f(K)$  (d'après le tableau des valeurs de K) on peut déterminer la valeur de K correspondant à notre rapport L/R.

On trouve  $K = 0,352$

La valeur de  $t_{0,5}$  est obtenue d'après la courbe cinétique  $X = f(t)$  où X représente la quantité de plomb fixée en mg/g, c'est le temps correspondant à la demi-saturation.

Pour la concentration de 50 mg/l et une masse de charbon actif de 1g,  $V = 100$  ml et  $T = 20^{\circ}\text{C}$ , on trouve :

$$t_{0,5} = 120 \text{ s}$$

D'où un coefficient de diffusion effectif  $De = 1,459 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

\* Influence de la concentration initiale sur le coefficient effectif de diffusion :

Nous avons fait varier la concentration initiale en soluté tout en gardant le rapport masse de charbon/volume de solution constant pour voir l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion des ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans le charbon.

Ainsi, pour une masse de charbon de 1 g et un volume de solution de 100 ml, nous avons les résultats suivants :

$C_i$ (mg/l)	25	50	100
$t_{0,5}$ (s)	114	120	312
$De$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$1,535 \cdot 10^{-5}$	$1,459 \cdot 10^{-5}$	$0,561 \cdot 10^{-5}$

D'après ces résultats, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale entraîne la diminution du coefficient de diffusion et l'augmentation du temps de demi-saturation  $t_{0,5}$ .

Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale en  $\text{Pb}^{2+}$  entraîne un encombrement des ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution ce qui provoque une diminution de la diffusion des ions en solution et donc une diminution de la diffusion dans le solide. La fixation des ions mettra donc plus de temps, ce qui explique l'augmentation du temps de demi-saturation.

7 - DETERMINATION DE L'ISOTHERME :

L'isotherme de fixation est obtenue en portant les variations de la quantité de soluté par unité de masse de charbon ( $\frac{x}{m}$ ) en fonction de la concentration d'équilibre. Les concentrations d'équilibre ayant été déterminées lors de l'étude de la cinétique. Le tracé de la courbe représentant l'isotherme nous montre l'existence d'une monocouche pour des concentrations initiales en plomb inférieures à 25 mg/l. Au delà de cette concentration, la fixation se fait en polycouches. (fig. 12)

Les résultats permettant de tracer l'isotherme sont donnés par le tableau suivant :

Ce (mg/l)	0,95	1,80	2
$\frac{x}{m}$ (mg/g)	2,38	4,80	9,87

- Equation de la fixation en monocouche : Transformée de Langmuir

On détermine la quantité maximale de soluté ( $X_m$ ) pour avoir une monocouche à partir de la première partie de notre isotherme qui a l'allure d'une isotherme de Langmuir et qui correspond à la formation d'une monocouche.

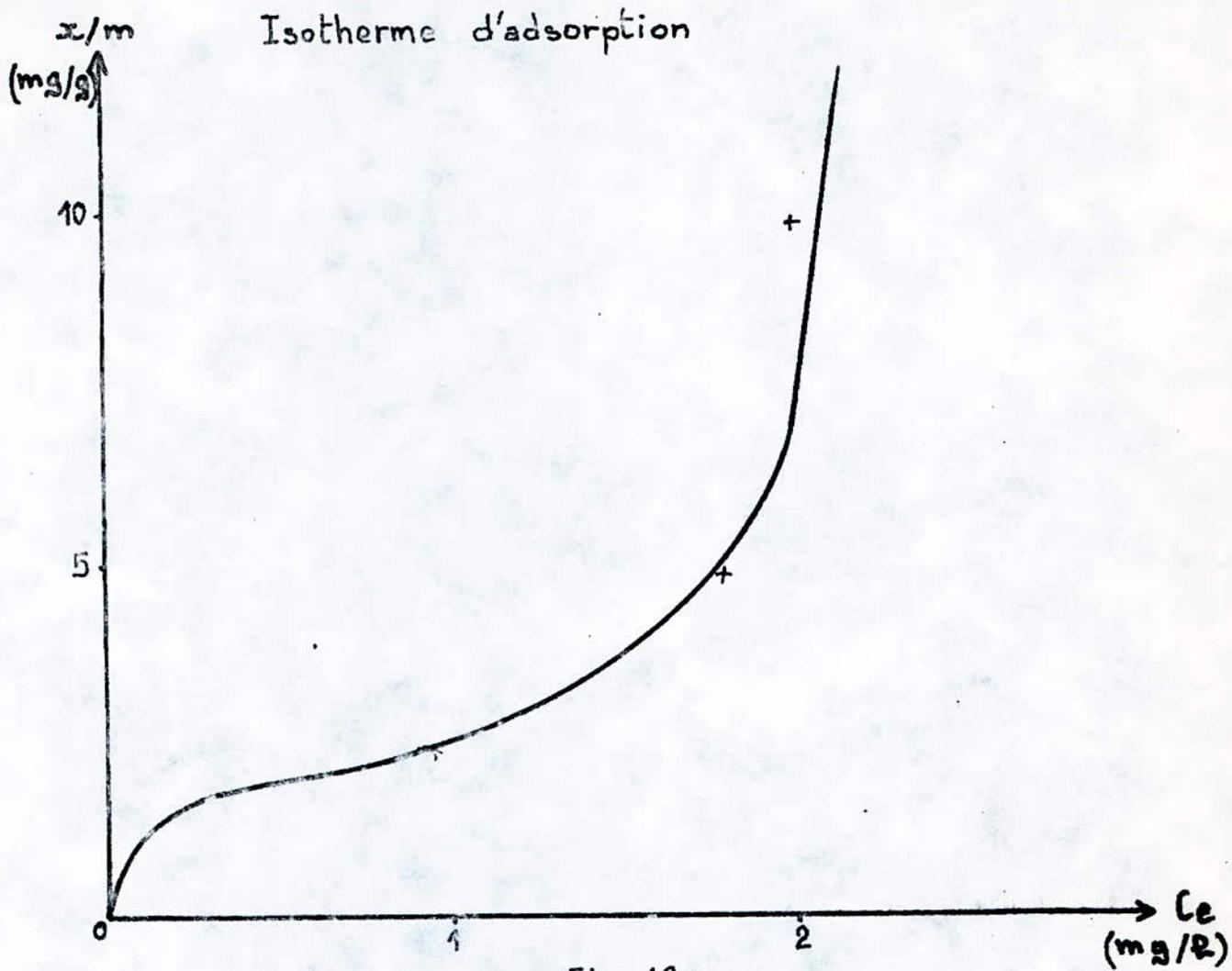
L'équation de Langmuir est de la forme :

$$\frac{x}{m} = \frac{X_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

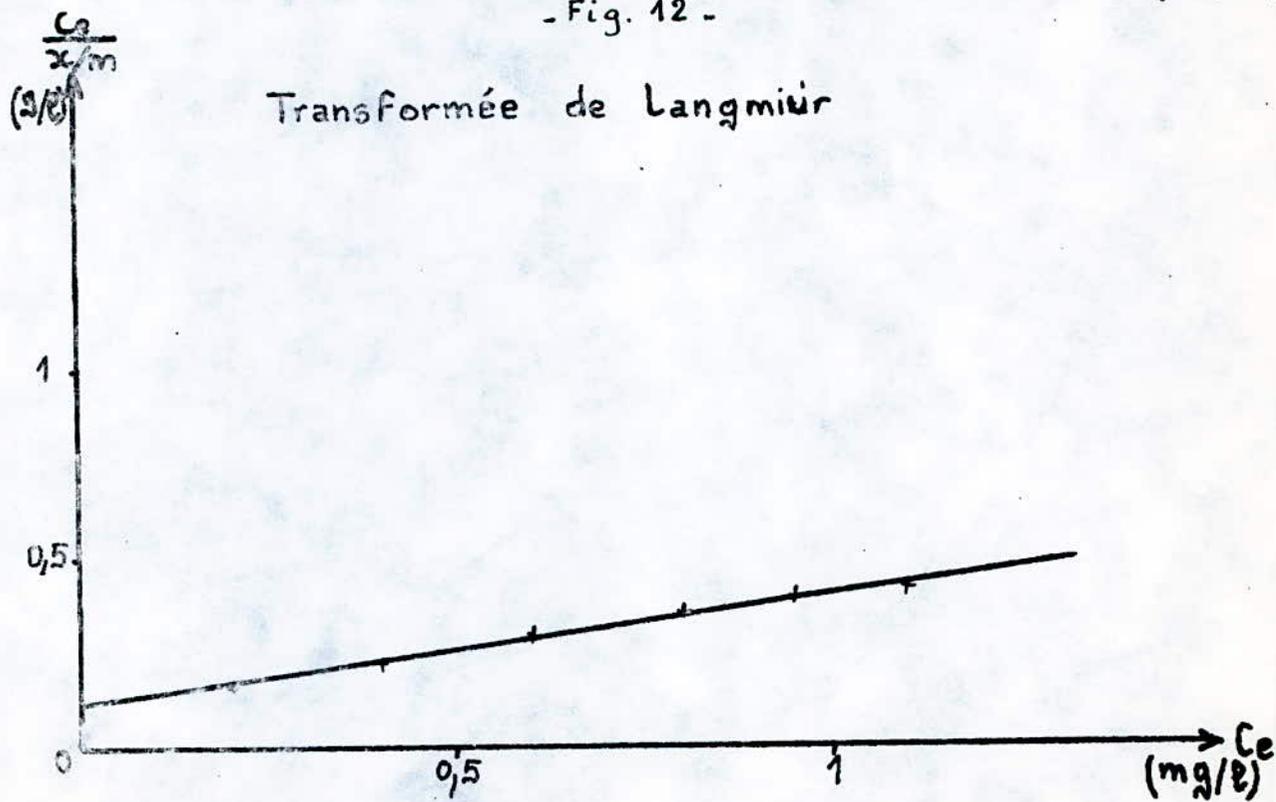
Après transformation on aura :  $\frac{C}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{X_m} \cdot C + \frac{1}{X_m \cdot b}$

En traçant  $\frac{C}{\frac{x}{m}}$  en fonction de C, on obtient une droite de pente  $\frac{1}{X_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{X_m \cdot b}$

Les résultats sont les suivants :



- Fig. 12 -



- Fig. 13 -

$C_e$ (mg/l)	0,20	0,40	0,60	0,80	0,95
$\frac{x}{m}$ (mg/g)	1,5	1,8	2	2,2	2,38
$\frac{C_e}{x/m}$ (g/l)	0,13	0,22	0,3	0,36	0,40

$$X_m = 3,5 \text{ mg/g}$$

$$b = 2,38$$

On remarque que la valeur de  $X_m$  déterminée à partir de la transformée de Langmuir est inférieure à la capacité ultime  $C^* = 9,25 \text{ mg/g}$ , le domaine de concentration considéré n'est pas suffisant pour atteindre la capacité maximale.

L'équation de Langmuir s'écrit donc :

$$\frac{x}{m} = \frac{8,33 \cdot C}{1 + 2,38 C}$$

Cette équation n'est que très approximative car les points qui ont servi pour le tracé de l'isotherme ne sont pas nombreux (les points utilisés pour le tracé de la transformée de Langmuir sont pris directement sur l'isotherme).

\* Isotherme de Freundlich :

$$\text{L'équation de Freundlich s'écrit : } \frac{x}{m} = K \cdot C^n$$

En traçant  $\log \frac{x}{m} = f(\log C_e)$ , on voit que la loi de Freundlich n'est pas applicable dans notre cas.

## C H A P I T R E    I V

### ETUDE DE LA FIXATION DU PLOMB EN FONCTION DU RAPPORT MASSE DE CHARBON (g) / VOLUME DE SOLUTION (ml)

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'influence de la masse de charbon actif sur l'élimination du plomb et de déterminer par la suite le rapport optimal masse de charbon actif / volume de solution.

Pour cela, nous avons fixé un volume de solution à traiter égal à 100 ml et nous avons fait varier la masse de charbon.

Les masses suivantes ont été choisies : 0,5g, 1g, 1,5 g, 2 g.

Concentration initiale en soluté : 50 mg/l

Temps de contact : 30 mn (temps optimal déterminé précédemment en cinétique)

Les expériences ont été réalisées à température ambiante.  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

#### 1 - INFLUENCE DE LA MASSE DE CHARBON ACTIF SUR LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION :

Les cinétiques de fixation pour les différentes masses de charbon actif et pour la concentration de 50 mg/l ont été considérées.

L'examen des graphes  $\frac{x}{m} = f(t)$  pour les différentes masses montre l'influence de la quantité de charbon utilisée sur la cinétique. (fig. 14)  
L'équilibre de fixation est atteint plus rapidement pour une plus grande masse de charbon actif (la pente des courbes le montre clairement).

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la masse d'adsorbant implique l'augmentation de la surface de contact et par conséquent le nombre de sites actifs et leur densité, d'où une élimination plus rapide du polluant.

La vitesse d'adsorption est donc proportionnelle au nombre de sites.

Les résultats obtenus sont dressés sur les tableaux suivants :

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

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

$$T = 20^\circ \text{ C}$$

$$* m = 0,5 \text{ g}$$

t (mn)	C (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	e (%)
5	25,63	4,87	48,74
10	24,22	5,15	51,56
15	21,83	5,63	56,34
20	21,12	5,77	57,76
25	20,70	5,86	58,60
30	20,28	5,94	59,44
35	20,56	5,88	58,88
40	20,56	5,88	58,88
50	20,42	5,91	59,16
60	20,28	5,94	59,44

$$* m = 1 \text{ g} :$$

t (mn)	C(mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	e (%)
5	17,46	3,25	65,08
10	4,22	4,57	91,56
15	3,38	4,66	93,24
20	2,67	4,73	94,66
25	1,97	4,80	96,06
30	1,69	4,83	96,62
40	1,55	4,84	96,90
45	1,41	4,86	97,18
50	1,69	4,83	96,62
60	1,97	4,80	96,06

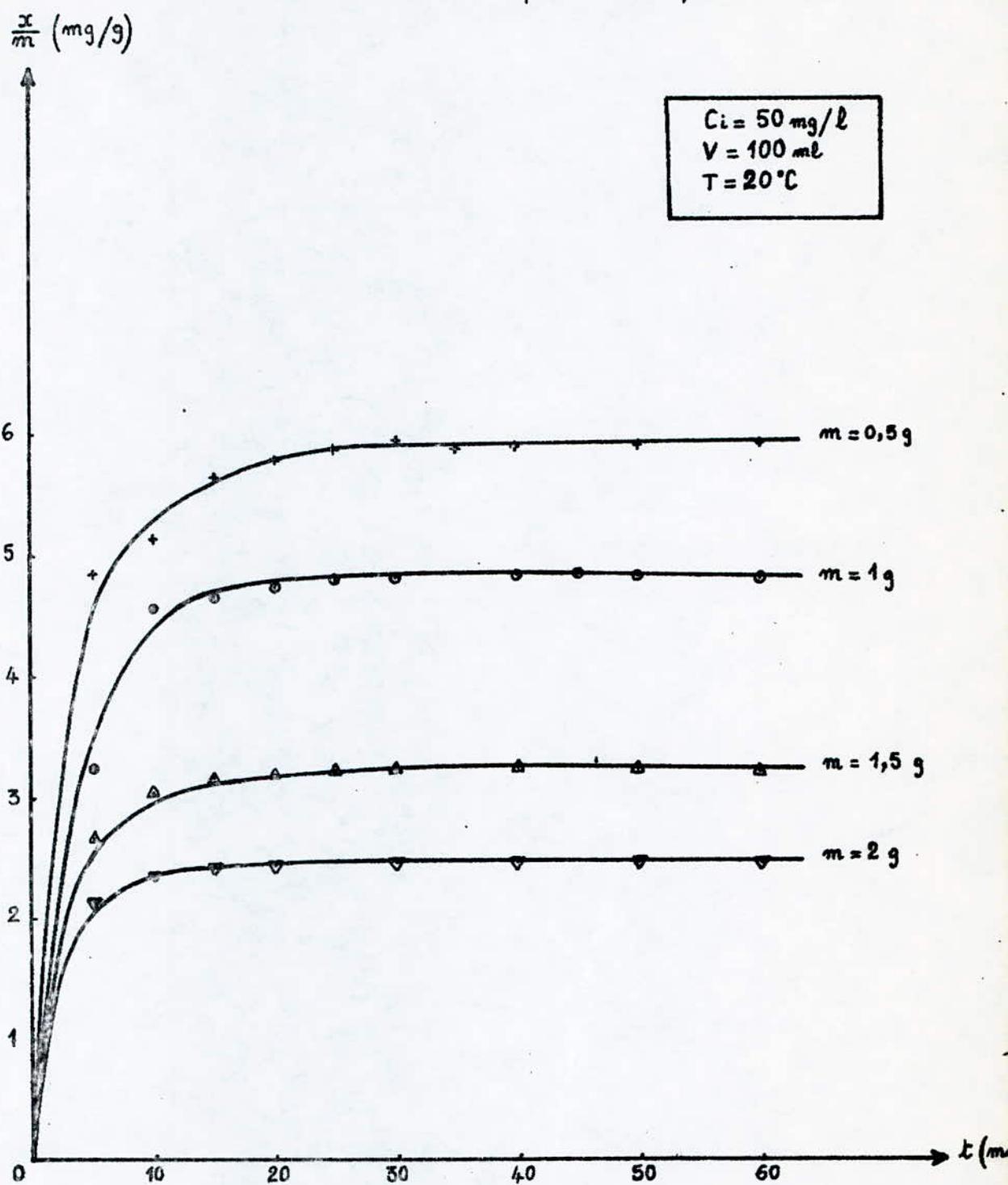
\* m = 1,5 g

t (mn)	C (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	P (%)
5	9,86	2,67	80,28
10	3,94	3,07	92,12
15	2,67	3,15	94,66
20	2,11	3,19	95,78
25	1,69	3,22	96,62
30	1,55	3,23	96,90
40	1,26	3,25	97,48
50	1,26	3,25	97,48
60	1,40	3,24	97,20

\* m = 2g :

t (mn)	C (mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	P (%)
5	7,32	2,13	85,36
10	2,95	2,35	94,10
15	1,55	2,42	96,90
20	1,40	2,43	97,20
30	0,70	2,46	98,60
40	0,70	2,46	98,60
50	0,56	2,47	98,88
60	0,70	2,46	98,60

Influence de la masse de charbon sur la cinétique d'adsorption.



- Fig. 14 -

2- INFLUENCE DE LA MASSE DE CHARBON SUR LA QUANTITE  
DE PLOMB FIXEE :

Les courbes  $\frac{x}{V} = f(C)$  montrent que l'efficacité de fixation est meilleure quand la concentration en charbon actif est grande, et si on veut éliminer totalement le polluant, il faut un excès de charbon actif. Cependant, on remarque (courbe  $\frac{x}{m} = f(m)$ ) que la plus grande quantité fixée par gramme de charbon est obtenue pour la plus petite masse de celui-ci. (fig. 15)

Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la quantité de charbon implique l'augmentation du nombre de sites carbonés qui devient de beaucoup supérieur au nombre d'ions de plomb (qui reste constant) d'où la diminution du rapport masse de plomb fixé/masse de charbon actif.

Les résultats que nous avons obtenus sont mentionnés dans les tableaux suivants :

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

$$t = 30 \text{ mn}$$

$$T = 20^\circ \text{ C}$$

m : masse de charbon actif (g)

C : concentration en  $\text{Pb}^{2+}$  restant en solution (mg/l)

\*  $C_i = 25 \text{ mg/L}$

m (g)	C(mg/l)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	$\rho$ (%)
0,25	4,14	8,34	83,43
0,5	1,57	4,68	93,72
0,75	1,14	3,18	95,43
1	1,12	2,38	95,52
1,5	0,98	1,60	96,08

Influence de la masse de charbon sur la quantité de plomb fixée par gramme de charbon.

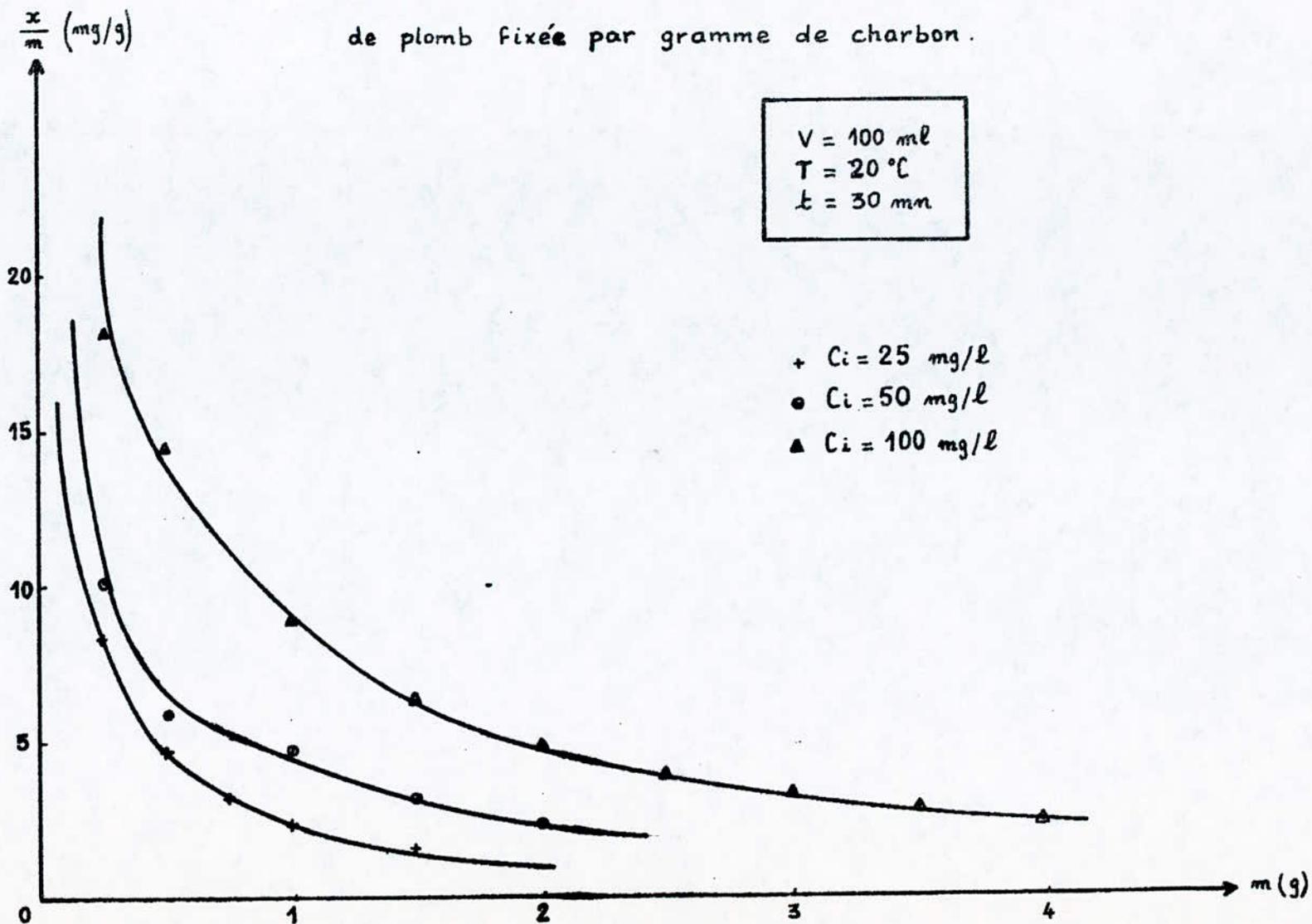


Fig. 15 -

\*  $C_i = 50 \text{ mg/l}$

$m(\text{g})$	$C(\text{mg/l})$	$\frac{x}{m} (\text{mg/g})$	$P (\%)$
0,25	24,85	10,06	50,30
0,5	20,28	5,94	59,44
1	1,83	4,81	96,34
1,5	1,55	3,23	96,90
2	0,70	2,46	98,60

\*  $C_i = 100 \text{ mg/l}$

$m(\text{g})$	$C(\text{mg/l})$	$\frac{x}{m} (\text{mg/g})$	$P (\%)$
0,25	54,93	18,03	45,07
0,5	28	14,40	72
1	10,28	8,97	89,72
1,5	6,28	6,25	93,72
2	2,57	4,87	97,43
2,5	1,71	3,93	98,29
3	1,57	3,28	98,43
3,5	1,43	2,81	98,57
4	1,12	2,47	98,88

### 3- INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CHARBON SUR LE RENDEMENT

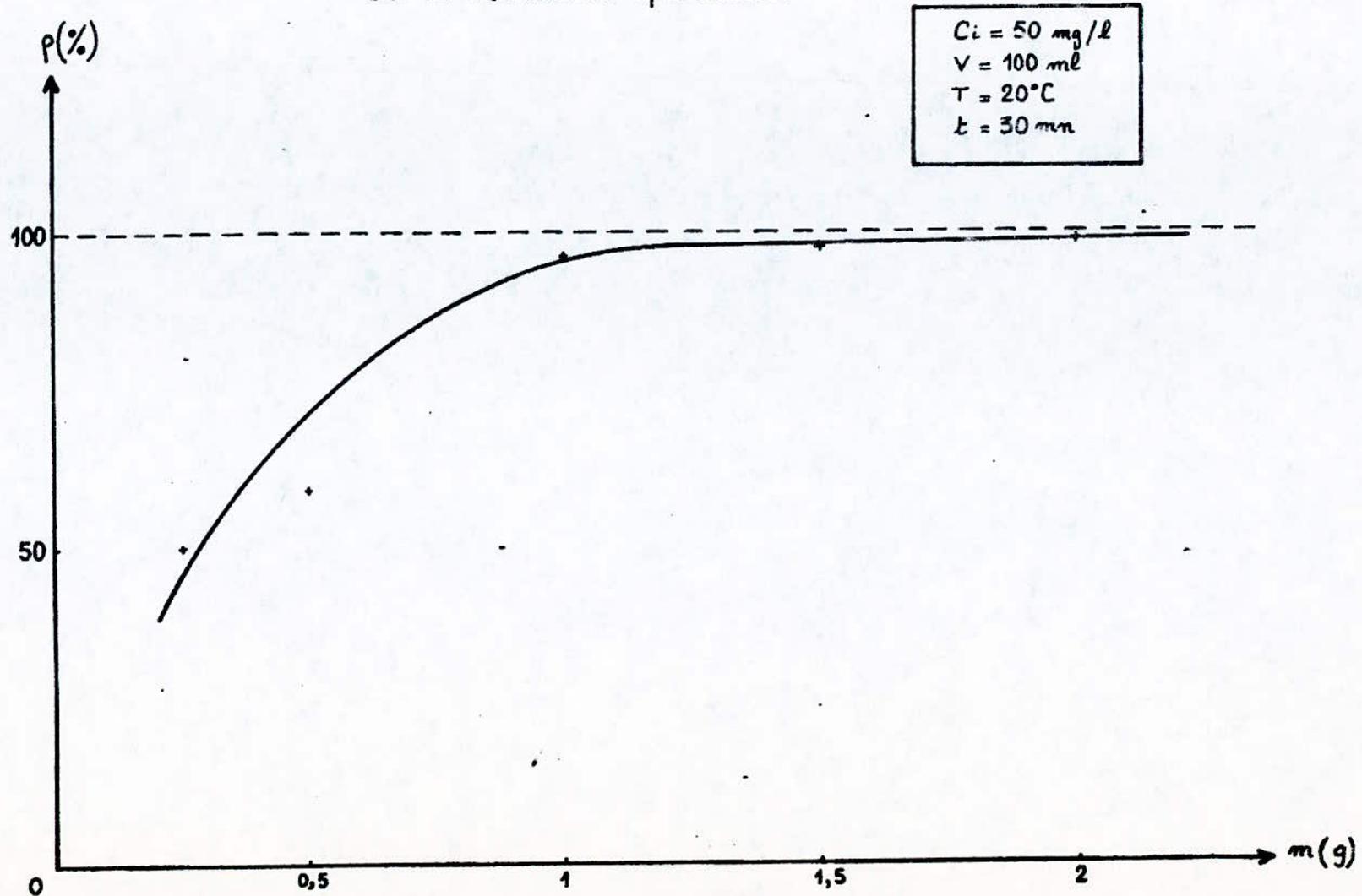
EPURATOIRE :

D'après les résultats précédents, nous avons tracé la courbe  $P = f(m)$ .

Pour une concentration initiale de  $50 \text{ mg/l}$ , un temps de contact de  $30 \text{ mn}$ , à la température ambiante  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  et pour un volume de solution  $V = 100 \text{ ml}$ , nous avons donc les résultats suivants :

$m (\text{g})$	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
$P (\%)$	50,30	59,44	96,62	96,90	98,60

Influence de la masse de charbon  
sur le rendement épuratoire.



- Fig. 16 -

Ce tableau nous montre l'influence de la masse de charbon sur le rendement épuratoire : le meilleur rendement est obtenu pour la plus grande masse de charbon actif, ce qui est bien normal car avec l'augmentation de la masse de charbon, on augmente le nombre de sites.

Le graphe  $\rho = f(m)$  montre qu'il y a deux étapes : le rendement épuratoire augmente rapidement jusqu'à  $m = 1g$ , au delà de cette valeur l'augmentation du rendement est très faible.

#### 4- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR LA MASSE

OPTIMALE DE CHARBON : variation du rapport optimum masse de charbon(g) / volume de solution(en) :

Le graphe représentant les courbes  $\frac{m}{V} = f(C_i)$  pour les différentes concentrations à savoir 25, 50 et 100 mg/l nous permet d'avoir les masses de charbon optimales correspondant à chaque concentration initiale en soluté. (fig. 17)

Nous remarquons que le rapport optimum augmente quand la concentration initiale d'adsorbat augmente. Ceci est illustré sur la courbe  $m_{opt.} = f(C_i)$ . (fig. 18)

. Pour une concentration initiale de 25 mg/l, nous avons une masse de charbon optimale de 0,5g .

. Pour une concentration initiale en soluté de 50mg/l, nous avons retenu une masse optimale de 1g correspondant à une concentration de 10 g/l de charbon actif.

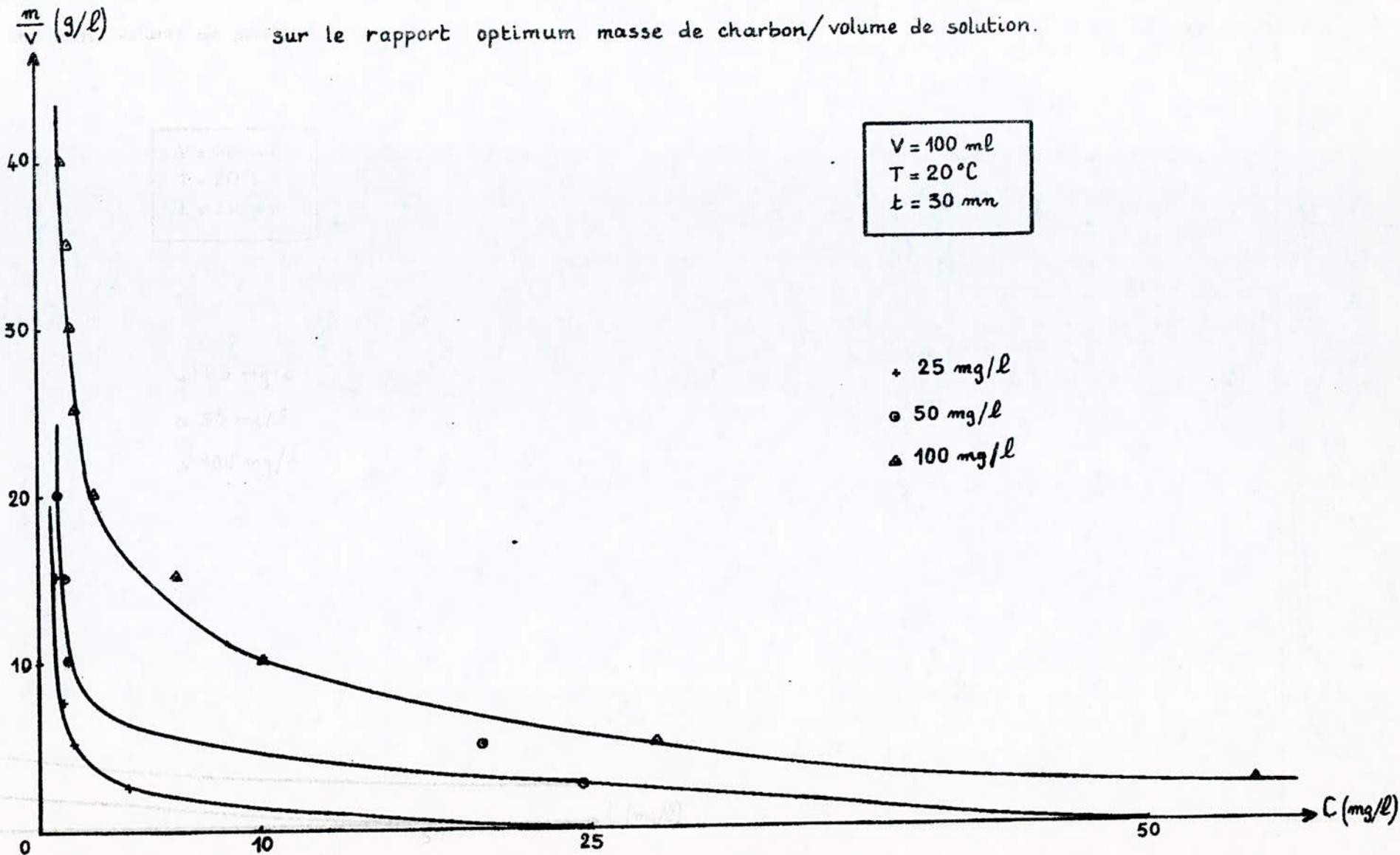
Cette concentration a été considérée pour la suite de l'étude.

. Pour une concentration initiale de 100 mg/l en  $Pb^{2+}$ , la masse de charbon optimale est de 2g .

$C_i$ (mg/l)	25	50	100
$m_{opt.}$ (g)	0,5	1	2

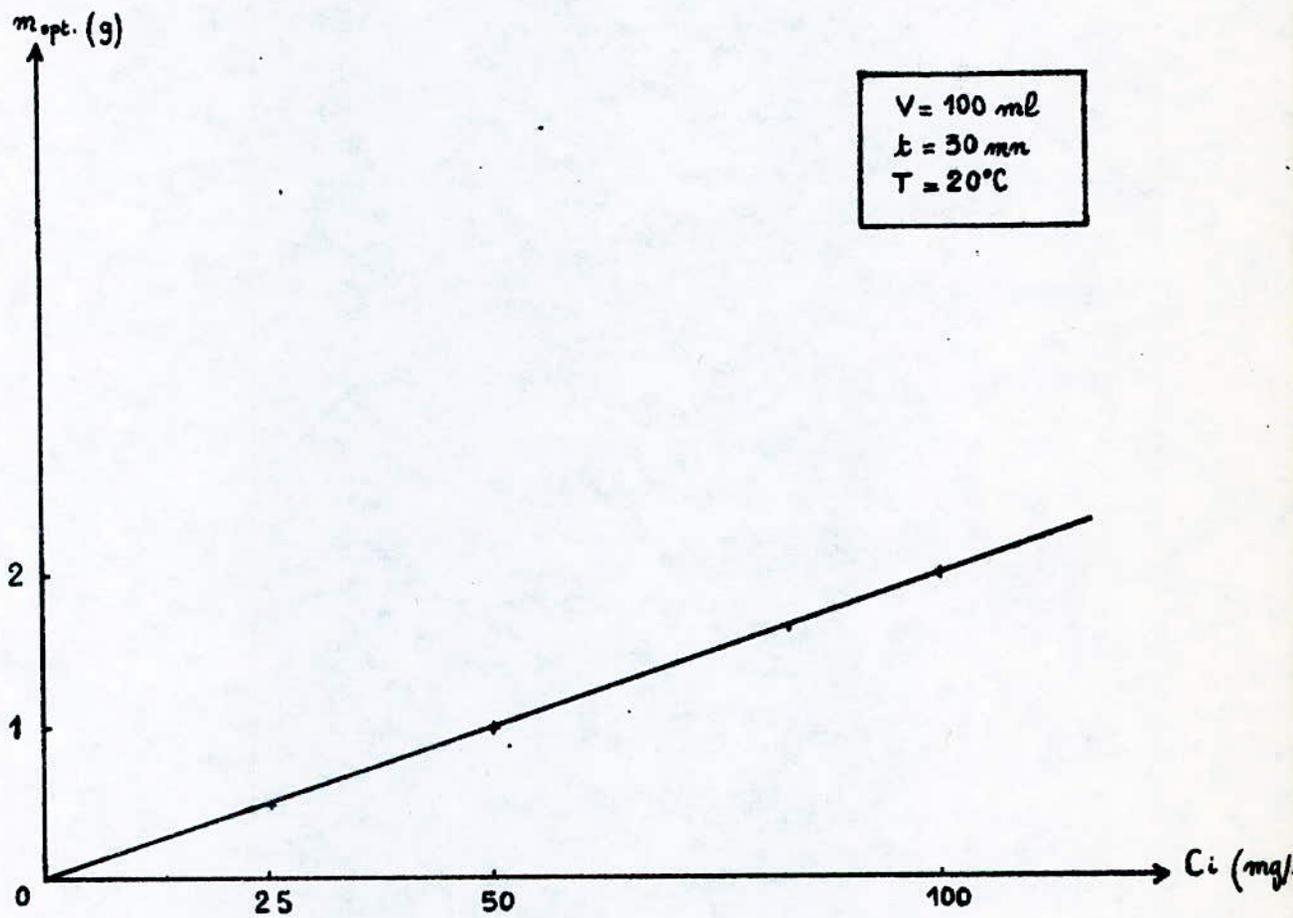
Influence de la concentration initiale

sur le rapport optimum masse de charbon/volume de solution.



- Fig. 17 -

Variation du rapport optimum masse de charbon/volume de solution en fonction de la concentration initiale.



- Fig. 18 -

Le tracé de la courbe  $m_{opt.} = f(C_i)$  permet de voir que la masse optimale de charbon actif, pour un même volume de solution varie linéairement en fonction de la concentration initiale de la solution selon la relation :

$$m_{opt.} = 0,02 \cdot C_i$$

5- INFLUENCE DE LA MASSE DE CHARBON SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION :

Nous avons considéré l'influence de la masse de charbon sur le coefficient de diffusion en faisant varier la masse de charbon tout en gardant la concentration initiale en soluté constante et égale à 50 ng/l .

Les résultats obtenus sont mentionnés sur le tableau suivant :

$m$ (g)	0,5	1,0	1,5	2,0
$t_{0,5}$ (s)	147	120	105	90
$D_e \cdot 10^5$ ( $cm^2/s$ )	1,191	1,459	1,667	1,945

L'augmentation de la masse de charbon entraîne l'augmentation du coefficient de diffusion  $D_e$  et la diminution du temps de demi-saturation  $t_{0,5}$  .

Ceci est normal car l'augmentation de la quantité d'adsorbant implique l'augmentation du nombre de sites, ce qui entraîne une bonne diffusion des ions dans les pores, et ceci accélère le phénomène de fixation des ions, d'où la diminution du temps de demi-saturation .

## C H A P I T R E    V

### INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FIXATION DU PLOMB.

- L'influence de la température sur la fixation du plomb a été considérée.

Pour cela, des ballons contenant les solutions de nitrate de plomb en contact avec le charbon actif ont été plongés dans un bain thermostaté permettant de garder une température constante.

L'expérience a été réalisée pour les conditions opératoires suivantes :

- Volume de solution :  $V = 100$  ml
- Masse de charbon actif :  $m = 1$  g
- Temps de contact :  $t = 30$  mn
- Concentration initiale en plomb :  $C_i = 50$  mg/l

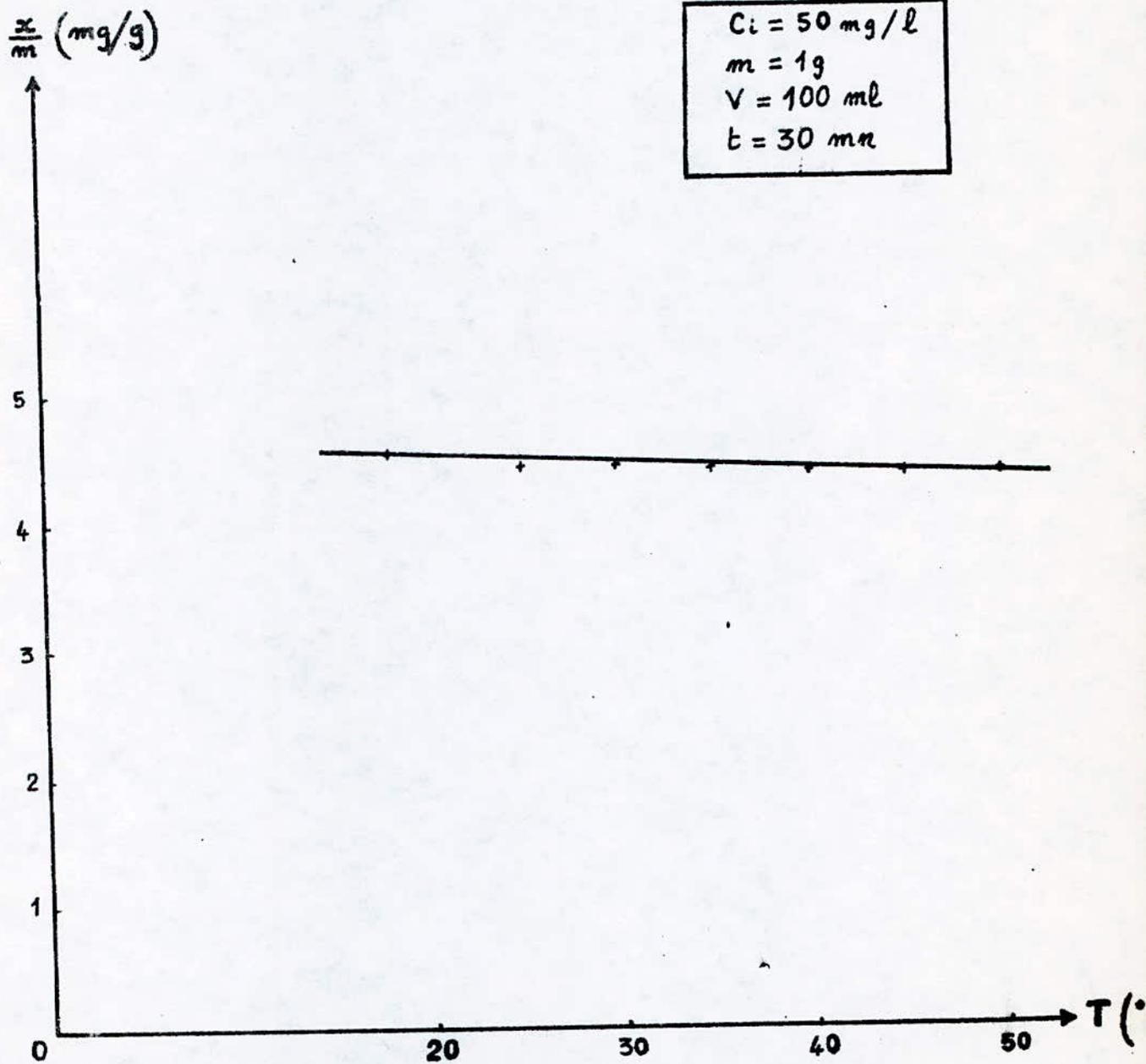
Les résultats obtenus sont affichés sur le tableau suivant :

T (°C)	18	25	30	35	40	45	50
T (K)	291	298	303	308	313	318	323
$\frac{1}{T} \cdot 10^3 (K^{-1})$	3,43	3,35	3,30	3,24	3,19	3,14	3,09
C (mg/l)	4,85	5,88	6,03	6,17	6,32	6,62	6,62
$\frac{X}{m}$ (mg/g)	4,51	4,41	4,39	4,38	4,37	4,34	4,34
$\rho$ (%)	90,3	88,24	87,94	87,66	87,36	86,76	86,76
$-\log K_p \cdot 10^2$	4,48	5,45	5,65	5,75	5,85	6,15	6,15

On remarque que l'augmentation de la température diminue légèrement le taux de fixation du plomb. (fig. 19)

Ceci explique que la fixation du plomb par le charbon actif est un phénomène exothermique.

Influence de la température  
sur l'adsorption du plomb



- Fig. 19 -

La température influe sur le degré de déplacement des particules, une augmentation de la température entraîne donc une diminution de la quantité de plomb fixée.

Ceci nous permet donc de dire que la fixation du plomb par le charbon actif est du type physisorption favorisée à basse température.

\* Calcul de la chaleur d'adsorption :

La mesure des chaleurs d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier l'adsorption chimique de l'adsorption physique.

La quantité de chaleur  $\Delta H$  qui se développe durant l'adsorption d'une quantité définie de soluté sur un adsorbant, peut être calculée à l'aide de l'équation de Van't Hoff - Arrhenius: (12)

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot (\ln X_{m1} - \ln X_{m2})$$

$T_1$  ,  $T_2$  : Températures absolues de deux systèmes identiques à la température près.

$X_m$  : Masse adsorbée maximum en une couche pour le modèle d'adsorption d'après Langmuir.

R : Constante des gaz parfaits = 2 Cal./mole.°K .

Le calcul de  $\Delta H$  ne sera que très approximatif, l'équation de Langmuir n'ayant pas été vérifiée.

$$-\log K_p = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + Cte$$

avec  $K_p = \frac{x/m}{C_s/m}$

$\frac{x}{m}$  = Masse de soluté adsorbée / gramme de charbon ( mg/g ).

$C_s$  = Concentration en soluté se trouvant en présence du charbon ( mg/l ).

Le tracé de la courbe donnant les variations de  $\log K_p$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  permet de calculer une valeur approximative de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  du système à partir de la pente de la droite:

$$\alpha = \frac{\Delta H}{R}$$

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

On trouve alors les résultats suivants :

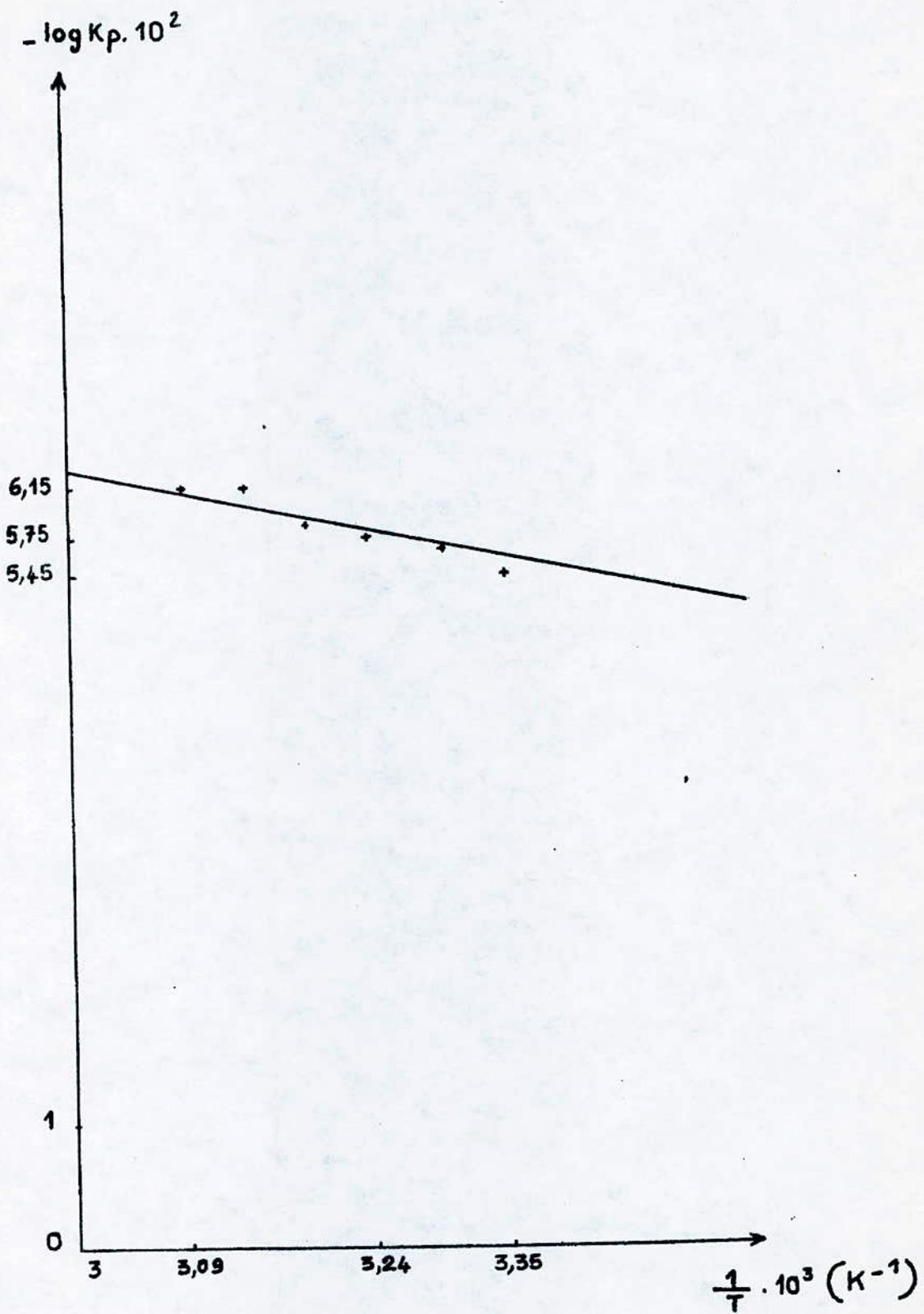
$$\alpha = \frac{\Delta H}{R} = 2000$$

$$\text{d'où } \Delta H = 4000 \text{ cal.}$$

$$\Delta H = 4 \text{ Kcal. soit une valeur inférieure à 5 Kcal.}$$

Ceci nous permet de conclure que nous avons bien un processus de physisorption.

Influence de la température sur  
la fixation du plomb.



- Fig. 20 -

## C H A P I T R E VI

### INFLUENCE DU pH SUR LA FIXATION DU PLOMB

La concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 50 ng/l a été considérée avec les conditions optimales déterminées précédemment, à savoir, une masse de charbon actif de 1g pour un volume de solution de 100ml et un temps de contact de 30mn, à la température ambiante ( 23°C ). Les pH ont été ajustés par des solutions de HCl (0,1N) et de NaOH (0,1 N) .

Les valeurs de pH adoptées sont les suivantes: 2, 4, 6, 7, 8, 10, et 12; la solution initiale de  $Pb(NO_3)_2$  à 50 ng/l en  $Pb^{2+}$  a un pH égal à 5,3 .

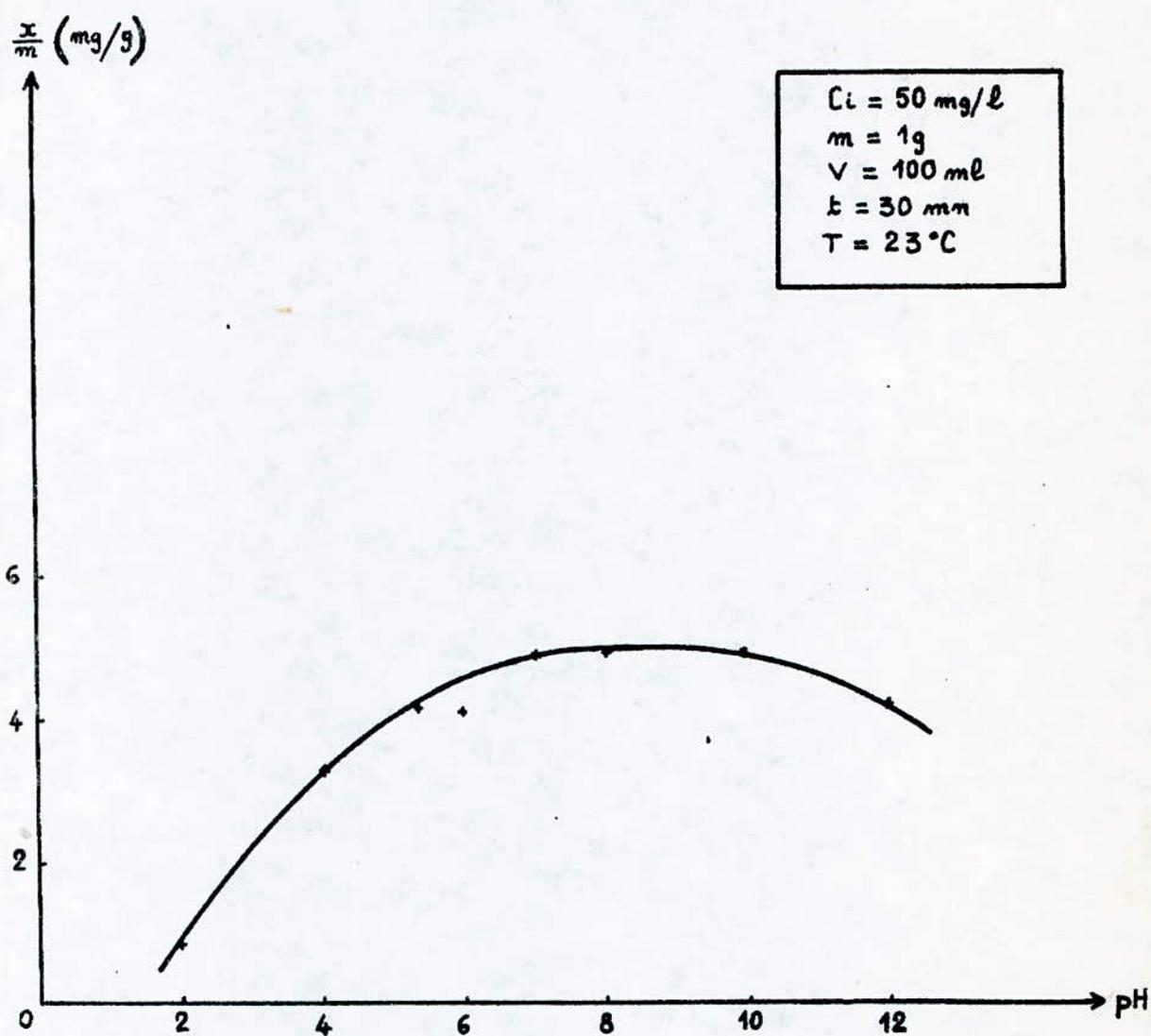
Les résultats des mesures sont portés sur le tableau suivant :

pH	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	$\rho$ (%)	pH <sub>final</sub>	$[Cl^-]$ (g/l)	$[Na^+]$ (g/l)
2	0,836	16,72	2,4	0,355	
4	3,314	66,28	5,25	$3,55 \cdot 10^{-3}$	
5,3	4,12	82,4	5,8		
6	4,14	82,8	6,4		$2,3 \cdot 10^{-7}$
7	4,91	98,22	7		$2,3 \cdot 10^{-6}$
8	4,92	98,52	6,8		$2,3 \cdot 10^{-5}$
10	4,97	99,42	7,6		$2,3 \cdot 10^{-3}$
12	4,21	84,18	11,9		0,23

Les résultats indiquent que le pH du milieu influe beaucoup sur la fixation du plomb par le charbon actif. (fig. 21)

Il serait donc intéressant de repérer un pH optimum pour le traitement d'une eau polluée par le plomb afin d'atteindre un rendement d'épuration maximum.

Influence du pH sur la fixation du plomb  
par le charbon actif



- Fig. 21 -

. A pH très acide ( pH = 2 ), la fixation des ions  $Pb^{2+}$  est très faible. Ceci peut être attribué à la concentration des ions  $H^+$ ,  $Cl^-$  et  $Pb^{2+}$  .

En effet, à pH acide il y a une fixation préférentielle des ions  $H^+$  qui sont en forte concentration car on sait, d'après la théorie que l'effet concurrentiel d'un adsorbant sur l'autre est fonction des concentrations relatives et absolues des deux adsorbats. (12) Cette réaction se traduit par l'augmentation du pH final.

La fixation préférentielle des ions  $H^+$  peut aussi être attribuée à leur plus grande mobilité et leur faible rayon ionique.

De plus, les ions  $Pb^{2+}$  sont stables en milieu acide, ce qui diminue leur tendance à être fixés.

. Lorsque le pH augmente de 2 à 7 , le taux de fixation du plomb augmente fortement, ce qui est normal car la concentration des ions  $H^+$  diminue.

A pH neutre, il y a une bonne fixation des ions  $Pb^{2+}$ , un rendement de 98,22 % est atteint.

. Lorsque le pH atteint la valeur 8 , la concentration en  $Pb^{2+}$  restant en solution diminue, cela est certainement dû, en plus de la quantité de plomb qui s'est fixée, à la formation de l'hydroxyde  $Pb(OH)_2$  qui précipite à pH = 8 ( pH calculé ) dans le cas d'une solution de concentration initiale de 50 ng/l , entraînant une diminution des ions  $Pb^{2+}$  en solution.

En effet, lors de l'addition de NaOH pour réaliser les pH 8 et 10, une légère coloration blanche de la solution indiquant la formation de  $Pb(OH)_2$  s'est produite.

A partir de pH 7 , le pH final diminue par rapport au pH initial et le rendement maximum est à pH initial de 10 correspondant à un pH final de 7,6 .

La diminution du pH final à partir de pH 7 peut être due à la fixation des ions  $\text{OH}^-$  par le charbon actif.

En effet, la présence des ions  $\text{OH}^-$  en milieu basique peut donner une première fixation des ions  $\text{OH}^-$  à la surface du charbon actif; une attraction des ions  $\text{Pb}^{2+}$  par les ions  $\text{OH}^-$  peut ensuite avoir lieu. Le rendement maximal d'épuration est donc probablement le rendement mesuré à pH initial égal à 10 .

. A pH = 12 , le rendement d'épuration diminue par rapport à pH=10 Il y a une redissolution de l'hydroxyde  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  en milieu très basique sous forme de  $\text{PbO}_2\text{H}^-$  et  $\text{PbO}_2^{--}$ , ions négatifs qui s'adsorbent moins que les ions  $\text{Pb}^{2+}$  .

Pour la solution de 50 mg/l en  $\text{Pb}^{2+}$  , la redissolution de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  se fait à pH = 11,7 (pH calculé) .

On peut donc conclure que la fixation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  par le charbon actif est maximale à pH = 10 .

Le rendement épuratoire est augmenté d'environ 17 % en passant du pH initial de 5,3 à pH = 10 .

Il serait donc intéressant, afin d'améliorer le rendement épuratoire, d'ajuster le pH initial de la solution à traiter à 10 .

Notons que lors de l'addition de HCl et NaOH pour ajuster les pH des solutions, l'influence des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  peut aussi intervenir sur la quantité de plomb fixée.

L'influence de la présence des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  est considérée séparément dans le chapitre suivant .

1. INFLUENCE DE LA PRESENCE DES CATIONS  $\text{Na}^+$  DANS LA SOLUTION SUR LA FIXATION DES IONS  $\text{Pb}^{2+}$  :

La fixation du plomb en fonction de la concentration en ions  $\text{Na}^+$  a été considérée à la concentration initiale en plomb de 50 mg/l. Le but de cette étude est la vérification de la théorie de selectivité du charbon actif envers les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Pb}^{2+}$ .

Pour l'introduction des ions  $\text{Na}^+$  en solution, nous avons utilisé le sel  $\text{NaNO}_3$ .

Les concentrations en ions  $\text{Na}^+$  sont les suivantes :

0 ; 11 mg/l (correspondant à une concentration égale en ions  $\text{Pb}^{2+}$  exprimée en eq.g/l) ; 2 g/l ; 6 g/l ; 10 g/l et 14,15 g/l (concentration équivalente à celle de l'eau de mer).

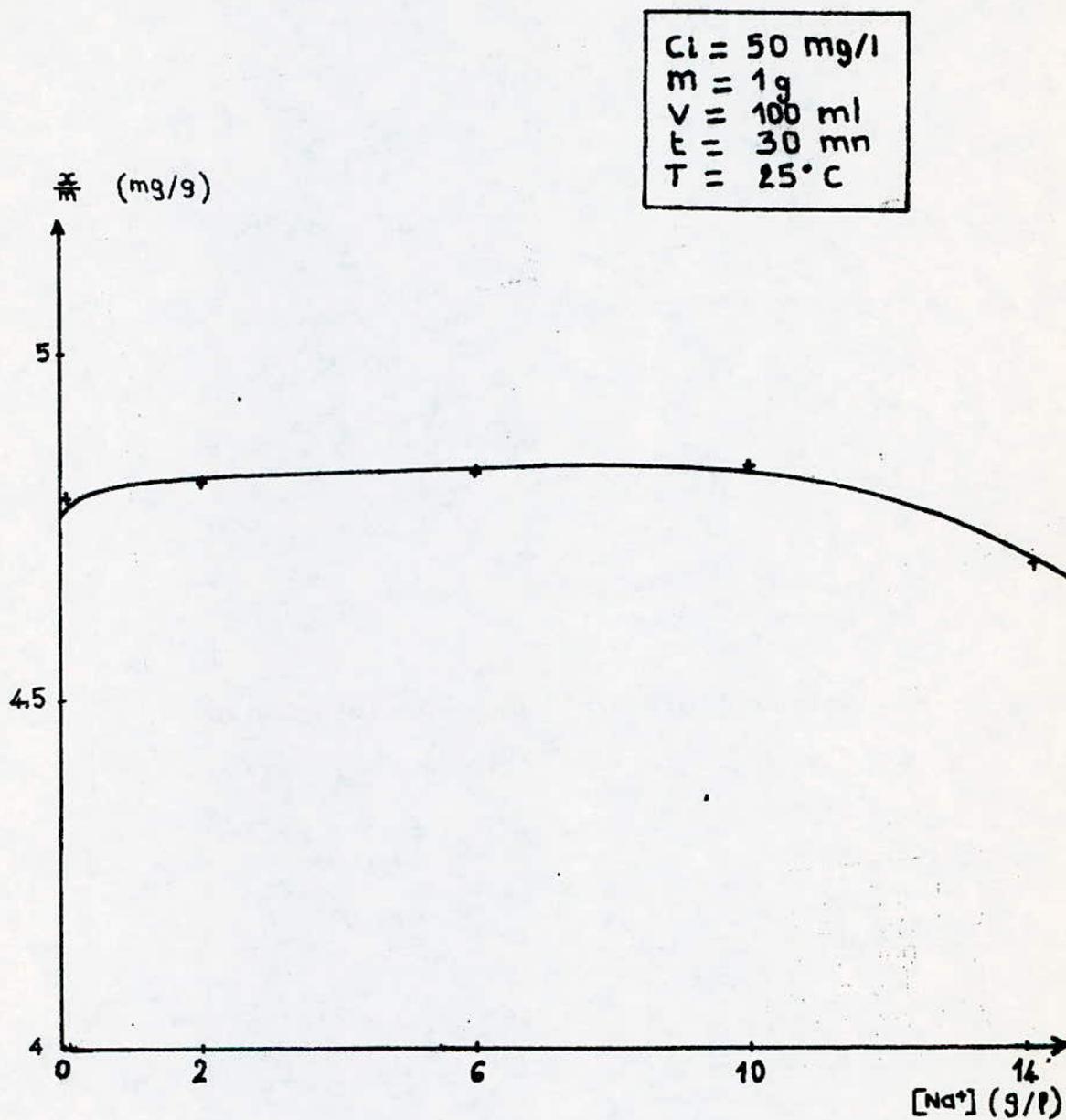
Les conditions opératoires ont été fixées comme suit :

- Concentration initiale en  $\text{Pb}^{2+}$  : 50 mg/l
- Masse de charbon actif : 1 g
- Volume de solution à traiter : 100 ml
- Temps de contact : 30 mn
- A la température ambiante : 25°C .

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau suivant :

$(\text{Na}^+)$ (g/l)	C (mg/l)	Quantité de $\text{Pb}^{2+}$ fixée/g de charbon		e (%)
		mg/g	m.eq. g/g	
0	2,25	4,77	0,0461	95,5
$11 \cdot 10^{-3}$	2,11	4,79	0,0463	95,7
2	1,76	4,82	0,0465	96,4
6	1,70	4,83	0,0466	96,6
10	1,67	4,833	0,0467	96,6
14,15	3,01	4,70	0,0454	93,9

# Influence des ions $\text{Na}^+$ sur la Fixation du plomb



- Fig. 22 -

Ces résultats montrent que la présence de cations  $\text{Na}^+$  en solution influe sur la fixation du plomb par le charbon actif. (fig. 22)

- Pour de très faibles concentrations en  $\text{Na}^+$  ( $[\text{Na}^+] \ll [\text{Pb}^{2+}]$ ) une légère augmentation du rendement épuratoire se produit.

On passe d'un rendement de 95,55 % pour une solution dépourvue de  $\text{Na}^+$ , à 95,78 % pour une concentration en  $\text{Na}^+$  égale à la concentration initiale en  $\text{Pb}^{2+}$  (50 mg/l).

- Lorsque ( $\text{Na}^+$ ) > ( $\text{Pb}^{2+}$ ), le rendement épuratoire augmente au fur et à mesure que la concentration en  $\text{Na}^+$  augmente, jusqu'à la concentration de 10 g/l en  $\text{Na}^+$  pour laquelle le rendement maximum d'épuration est atteint, soit 96,66 %.

- Au delà de la concentration de 10 g/l en  $\text{Na}^+$ , la fixation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  se trouve perturbée et le rendement épuratoire diminue jusqu'à 93,98 % pour une concentration de 14,15 g/l en  $\text{Na}^+$ .

La présence des ions  $\text{Na}^+$  à faibles concentrations dans la solution favorise donc la fixation du plomb par le charbon actif.

Il y a renforcement de la fixation des ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

Ceci peut être expliqué par la plus forte charge des ions  $\text{Pb}^{2+}$  car on sait d'après la théorie que les ions de plus forte charge sont mieux fixés par le charbon.

De plus, la mobilité des ions  $\text{Pb}^{2+}$  est supérieure à celle des ions  $\text{Na}^+$ , ce qui entraîne un accès plus rapide des ions  $\text{Pb}^{2+}$  vers les pores car la mobilité est une grandeur caractéristique du déplacement des particules.

Les mobilités ioniques en solution aqueuses des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  à 25°C sont : (26)

$$u(\text{Pb}^{2+}) = 70$$

$$u(\text{Na}^+) = 50,1$$

Cependant, une trop forte concentration en  $\text{Na}^+$  entraîne une diminution de la quantité de plomb fixé, car la concentration des ions  $\text{Na}^+$  devient de beaucoup supérieure à celle des ions  $\text{Pb}^{2+}$ . La présence des ions  $\text{Na}^+$  provoque un encombrement et donc l'accès aux pores des ions  $\text{Pb}^{2+}$  sera rendu difficile.

2. INFLUENCE DE LA PRESENCE DE NaCl DANS LA SOLUTION SUR LA FIXATION DU PLOMB :

Un autre paramètre a été considéré lors de cette étude : c'est la présence de NaCl en solution, et par la suite l'influence des ions Cl<sup>-</sup>. Pour cela, des solutions de NaCl à différentes concentrations ont été utilisées.

La concentration initiale en Pb<sup>2+</sup> est de 50 mg/l.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Masse de charbon actif : 1g
- Volume de la solution à traiter : 100 ml
- Temps de contact : 30 mn
- A la température ambiante : 25°C.

Les concentrations en ions Cl<sup>-</sup> adoptées sont :

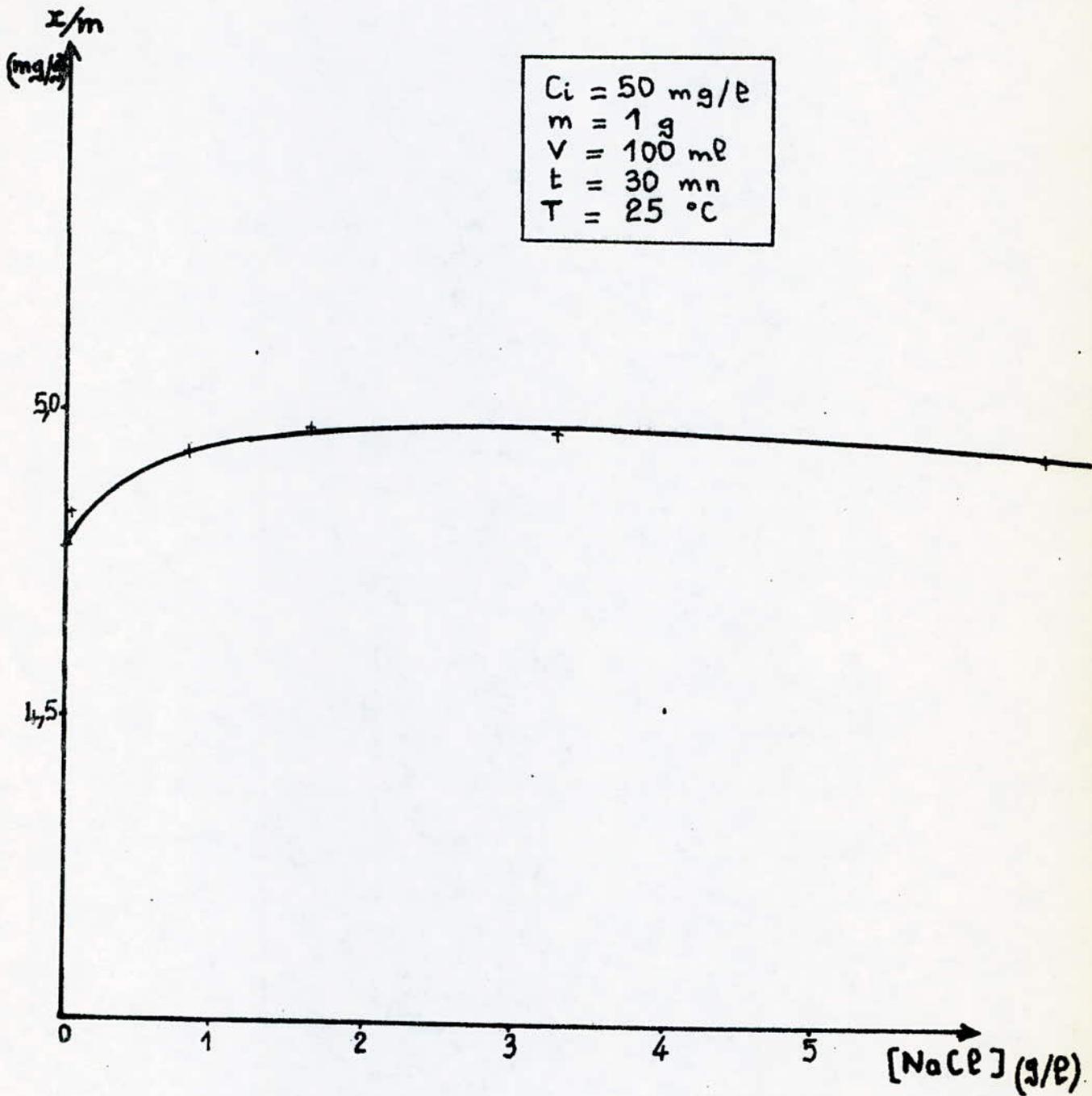
0 ; 17,146 mg/l (correspondant à la concentration initiale en Pb<sup>2+</sup> exprimée en eq.g/l) ; 0,5 g/l ; 1 g/l ; 2 g/l et 4 g/l.

Les concentrations choisies sont inférieures au produit de solubilité de Pb Cl<sub>2</sub> pour qu'il n'y ait pas formation de précipité PbCl<sub>2</sub>. (K<sub>s</sub> = 15,85. 10<sup>-6</sup>).

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau suivant :

(NaCl) (g/l)	(Na <sup>+</sup> ) (g/l)	(Cl <sup>-</sup> ) (g/l)	Quantité de Pb <sup>2+</sup> fixée par g.de charbon (x/m)		e (%)
			mg/g	m eq.g/g	
0	0	0	4,77	0,0461	95,55
0,028	0,011	17,14.10 <sup>-3</sup>	4,83	0,0466	96,62
0,824	0,324	0,5	4,93	0,0476	98,6
1,647	0,647	1	4,97	0,0480	99,52
3,295	1,295	2	4,96	0,0479	99,3
6,591	2,591	4	4,93	0,0476	98,6

Influence de la présence de NaCl  
sur la fixation du plomb



- Fig. 23 -

La fixation du plomb par le charbon actif augmente nettement avec l'augmentation de la concentration de NaCl dans la solution à traiter, jusqu'à une limite supérieure à 1g/l de Cl<sup>-</sup>. (Fig. 23)

Pour une concentration de 50 mg/l en Pb<sup>2+</sup>, la concentration en NaCl correspondant à un maximum de fixation d'ions Pb<sup>2+</sup> par le charbon actif est de 1,65 g/l correspondant à environ 1 ou 2 g/l en Cl<sup>-</sup>.

En effet, pour cette concentration, un rendement de 99,52 % est atteint.

Au delà de cette concentration, le taux de fixation du plomb diminue légèrement.

On peut remarquer que la présence simultanée des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> en solution donne de meilleurs rendements d'épuration : les ions Cl<sup>-</sup> favorisent donc eux aussi la fixation du plomb.

L'effet des ions Cl<sup>-</sup> peut être résumé comme suit :

$[Pb^{2+}] = [Na^+] = 4,83 \cdot 10^{-4} \text{ eq. g/l}$ $[Cl^-] = 0$	$\rho = 95,78 \%$
$[Pb^{2+}] = [Na^+] = [Cl^-] = 4,83 \cdot 10^{-4} \text{ eq. g/l}$	$\rho = 96,62\%$

\* Des deux expériences que nous venons de réaliser, nous pouvons remarquer que le taux de fixation du plomb dans une solution contenant d'autres ions tels que Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> est supérieur au taux de fixation dans une solution ne contenant que des ions Pb<sup>2+</sup>. Ceci peut être dû à une augmentation de la pression de diffusion à cause du plus grand nombre total d'ions dans une solution à plusieurs solutés (12) ; et de la force ionique qui augmente dans ce cas.

\* Détermination du mode de fixation des ions  $Pb^{2+}$  par le charbon actif :

La mobilité étant une grandeur caractéristique du déplacement des particules dans un milieu ; elle est donnée par la formule suivante :

$$u_{(+)} = \frac{z \cdot e^+}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{(+ )}}$$

- où  $u_{(+)}$  : mobilité de l'ion .  
 $r_{(+)}$  : rayon de l'ion hydraté  
 $\eta$  : viscosité cinématique du milieu

Les rayons des ions hydratés sont :

- $r(Pb^{2+}) = 1,26 \text{ \AA}$   
 $r(Na^+) = 0,98 \text{ \AA}$   
 $r(Cl^-) = 1,81 \text{ \AA}$

on aura alors:

$$u(Pb^{2+}) > u(Na^+) > u(Cl^-)$$

Nous avons vu dans la partie théorique que les micropores représentent le siège des phénomènes d'adsorption. Ils représentent les 95 % de l'aire massique et sont classés en 3 catégories:

- les maxi-micropores:  $25 < D < 100 \text{ \AA}$
  - les moyens-micropores:  $15 < D < 25 \text{ \AA}$
  - les mini-micropores:  $5 < D < 15 \text{ \AA}$
- D : Diamètre des pores

L'accès des ions <sup>aux</sup> micropores est donc possible, ils peuvent même atteindre les mini-micropores.

La plus grande mobilité des ions  $Pb^{2+}$  permet un accès beaucoup plus rapide vers les micropores, ce qui explique la meilleure fixation des ions  $Pb^{2+}$  pouvant atteindre facilement les micropores, on peut donc conclure que le mode de fixation est probablement une adsorption au niveau des micropores.

COMPARAISON ENTRE LES COMPORTEMENTS DU CHARBON  
ACTIF ET DE LA BENTONITE ENVERS LA FIXATION DU  
PLOMB DISSOUS

Dans ce chapitre, une comparaison de la fixation du plomb dissous, à l'aide de solutions de  $Pb(NO_3)_2$ , sur charbon actif et sur bentonite naturelle séchée à 105 °C et activée à 320 °C est considérée, à température ambiante.

A la température de 105 °C, la bentonite est séchée: il y a élimination d'une quantité importante d'eau fixée entre les feuillets.

A 320 °C, la bentonite est activée, les molécules d'eau constituant le réseau sont éliminées.

1- Cinétique : (fig. 24)

Dans tous les cas, nous avons pu remarquer que la cinétique de fixation du plomb est très rapide, et atteint un équilibre stable.

\* Le charbon actif :

Pour les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en  $Pb^{2+}$ : 50 mg/l
- Rapport solide / liquide: 10 g/l

Après un temps de contact de 10 mn, un rendement d'épuration de 91,5 % est atteint.

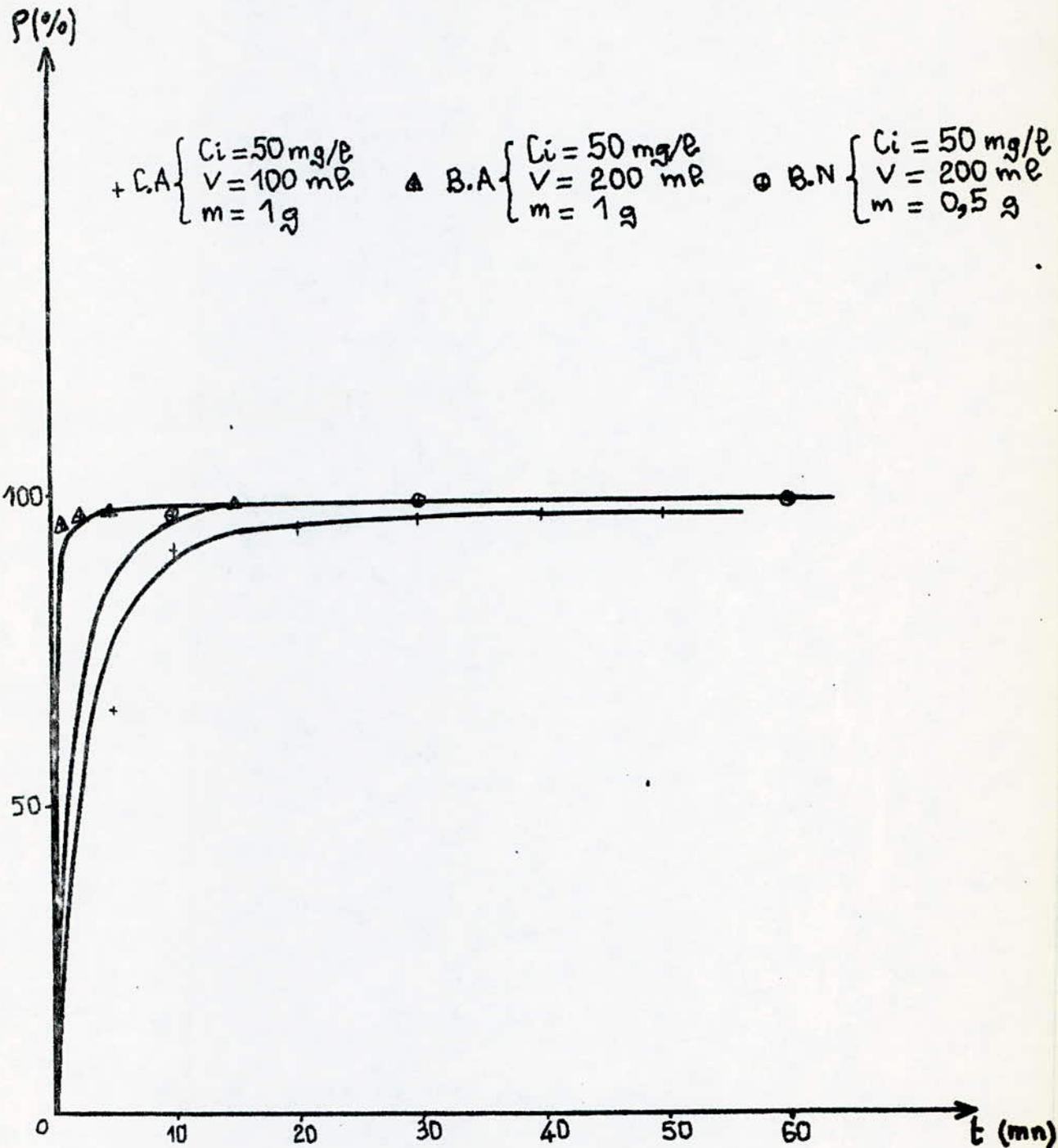
\* Bentonite naturelle séchée à 105 °C:

Les conditions opératoires étant les suivantes:

- Concentration initiale en  $Pb^{2+}$ : 50 mg/l
- Rapport solide / liquide: 2,5 g/l

Pour un même temps de contact de 10 mn, un rendement de 97 % est atteint.

# Cinétique de fixation du plomb



- Fig. 24 -

\* Bentonite activée à 320 °C:

Pour les conditions opératoires suivantes:

- Concentration initiale en  $Pb^{2+}$ : 50 mg/l
- Rapport solide / liquide: 5 g/l

Un rendement de 99 % est atteint au bout de 10 mn de contact.

Pour le même temps de contact et des rapports masse de sorbant / volume de solution plus faibles, la bentonite s'avère meilleur sorbant, et plus économique.

2- Fixation du plomb en fonction du rapport masse de solide / volume de solution: Taux de fixation: (fig. 25)

L'étude de la fixation du plomb en fonction du rapport solide / liquide a donné dans tous les cas une augmentation de la quantité de plomb fixé avec la masse de charbon actif ou de bentonite utilisée jusqu'à une valeur optimale au-delà de laquelle l'équilibre est atteint.

\* Charbon actif:

Les conditions opératoires étant les suivantes:

- Concentration initiale en  $Pb^{2+}$ : 50 mg/l
- Temps de contact: 30 mn

Le rapport optimal obtenu, masse de charbon / volume de solution est de 10 g/l; le taux de fixation atteint est de 96,6 %.

\* Bentonite naturelle séchée à 105 °C:

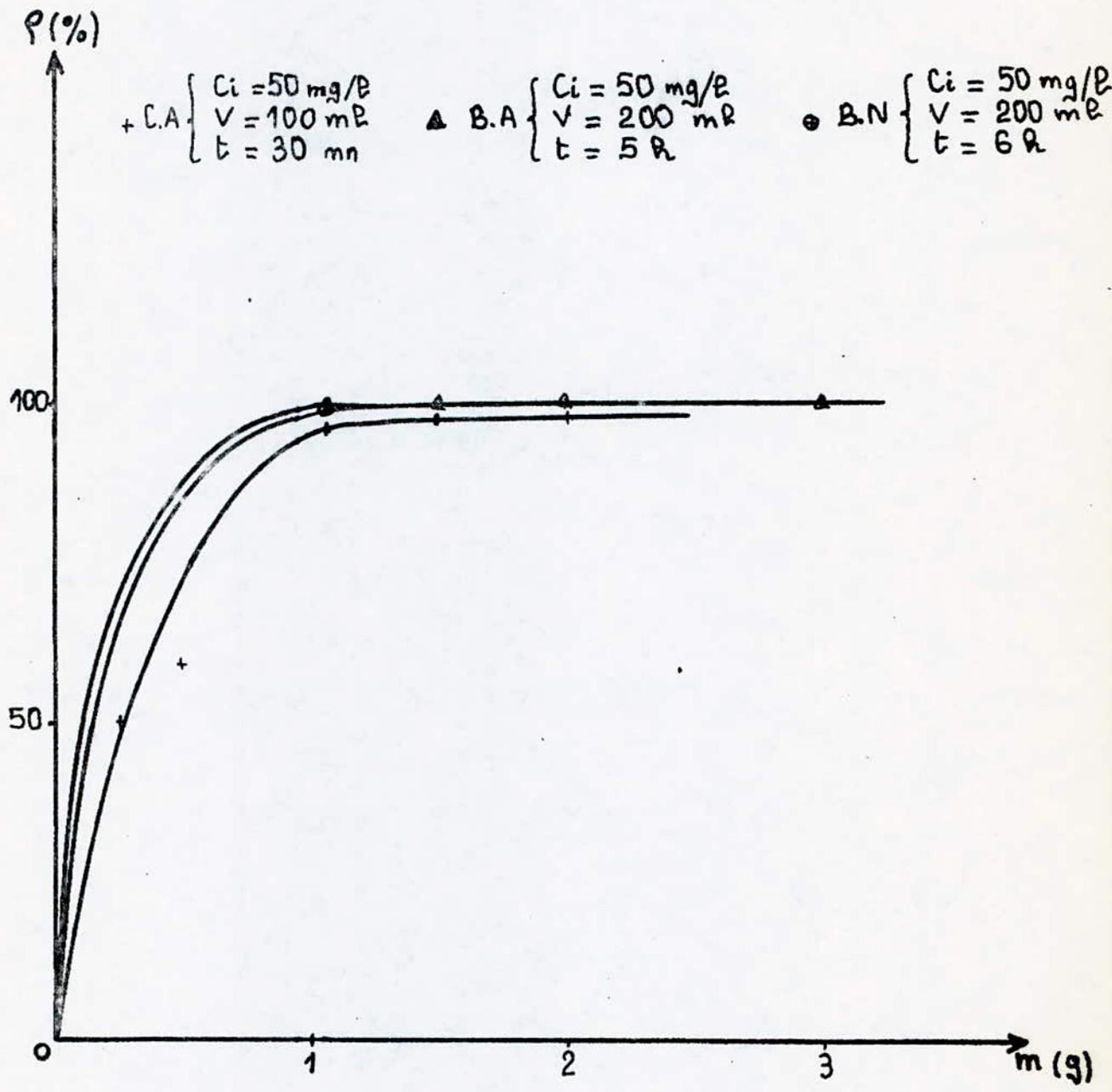
Pour les conditions opératoires suivantes:

- Concentration initiale en  $Pb^{2+}$ : 50 mg/l
- Temps de contact: 6 heures.

Le rapport optimal masse de bentonite / volume de solution est de 10 g/l avec un rendement d'épuration de 99 %.

Pour un temps de contact de 30 mn, un rendement de 99 % est atteint pour un rapport masse de bentonite / volume de solution de 2,5 g/l.

Fixation du plomb en fonction du rapport Solide (g) / Liquide (mL)



- Fig. 25 -

\* Bentonite activée à 320 °C:

Pour les conditions opératoires suivantes:

- Concentration initiale en  $Pb^{2+}$ : 50 mg/l

- Temps de contact: 5 heures.

Le rapport optimal masse de bentonite / volume de solution est de 10 g/l, un rendement d'épuration de 100 % est atteint.

Au bout de 30 mn de contact, un rendement de 99 % est atteint pour un rapport masse de bentonite / volume de solution de 5 g/l.

Pour un même temps de contact et des rapports masse de sorbant / volume de solution plus faibles le rendement obtenu avec la bentonite est meilleur.

3- Influence de certains paramètres:

L'étude de l'influence de certains paramètres sur la fixation du plomb, tels que la température, le pH et la salinité a permis de faire certaines constatations:

a- La température: (Fig. 26)

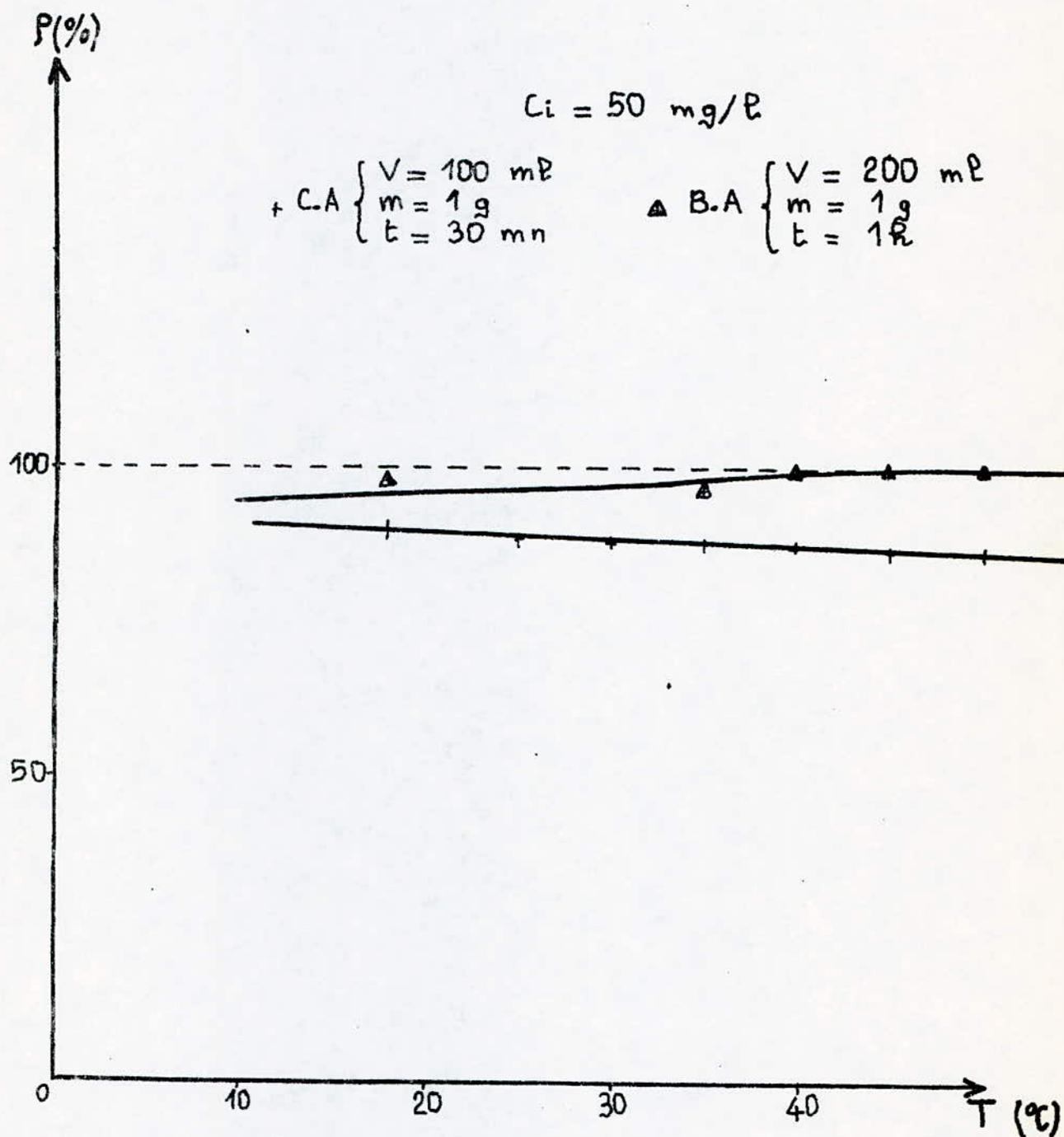
\*- Le charbon actif:

L'augmentation de la température est un facteur qui diminue le taux de fixation du plomb par le charbon actif. Ceci montre que l'adsorption est du type physique.

\* Bentonite activée à 320 °C:

La température influe très peu sur la fixation du plomb par la bentonite; le rendement épuratoire augmente légèrement avec la température. Cela peut être expliqué par le fait que les réactions d'échange sont prédominantes et donc accélérées par l'augmentation de la température.

# Influence de la température sur la fixation du plomb



- Fig. 26 -

b- Le pH : (fig. 27)

\* Le charbon actif:

La fixation du plomb par le charbon actif est défavorisée en milieu acide et en milieu très basique.

La diminution de la fixation des ions  $Pb^{2+}$  à pH acide peut être expliquée par une fixation préférentielle des ions  $H^+$  qui ont une plus grande mobilité et un faible rayon ionique. Ceci se traduit par l'augmentation du pH final.

Pour une concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 50 mg/l, la précipitation de  $Pb(OH)_2$  a lieu à pH = 8. Le taux de fixation maximal est donc atteint à pH initial égal à 10; il est de 99,42 % pour la concentration de 50 mg/l en  $Pb^{2+}$ , un rapport solide / liquide de 10 g/l et un temps de contact de 30 mn.

\* Bentonite naturelle séchée à 105 °C :

Dans le cas de la bentonite naturelle, la fixation est maximale à pH voisin de 7. Le rendement atteint est de l'ordre de 97 % pour une concentration initiale de 50 mg/l, un rapport solide / liquide de 5 g/l et un temps de contact de 1 heure.

Un milieu acide défavorise la fixation des ions  $Pb^{2+}$ : il y a probablement un échange préférentiel de la bentonite entre les ions  $H^+$  de la solution acide et les cations de la bentonite ( $Ca^{++}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,...) au dépend des ions  $Pb^{2+}$  qui deviennent stables en milieu acide.

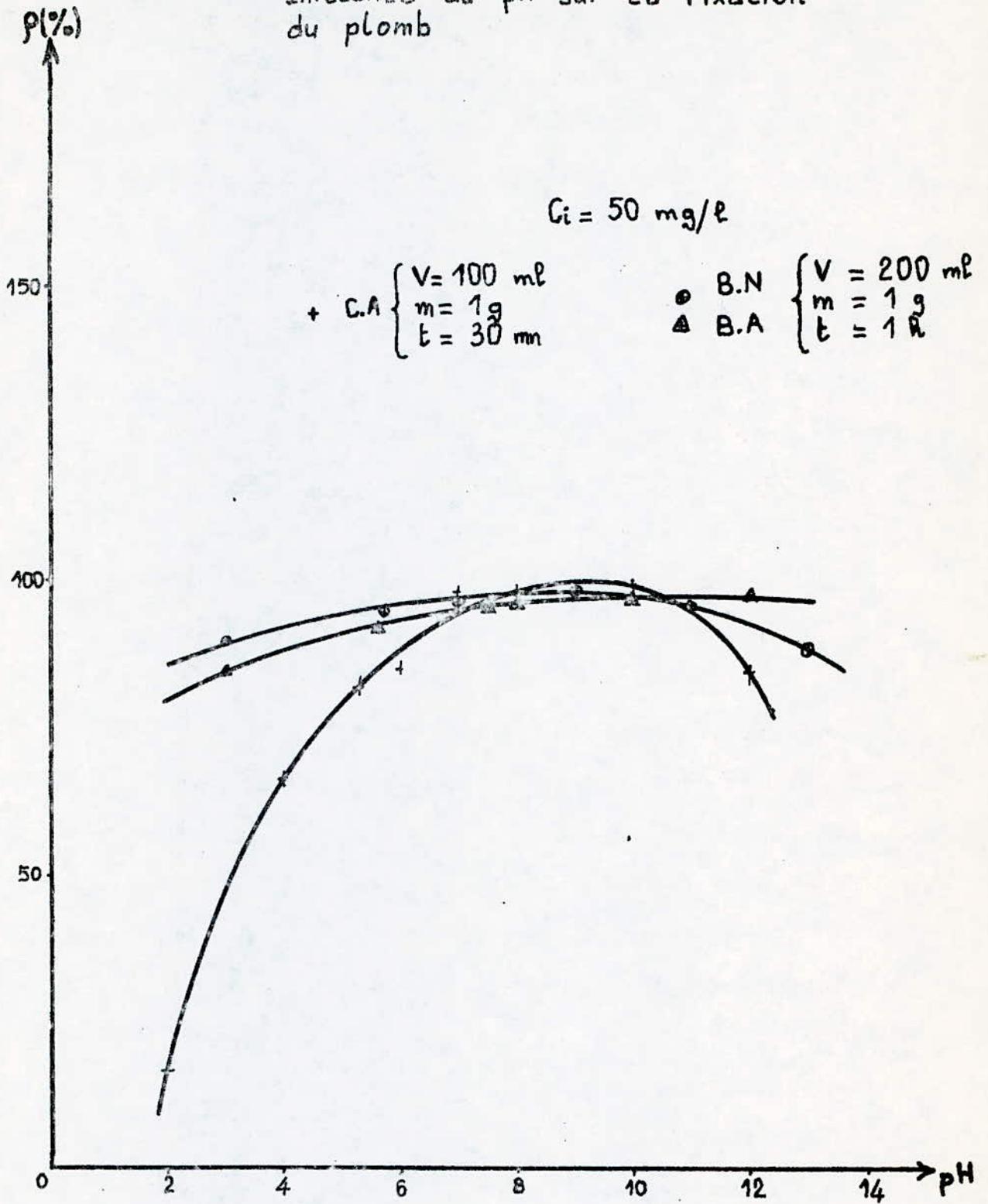
En milieu basique, la fixation des ions  $Pb^{2+}$  est aussi défavorisée du fait de la formation de l'hydroxyde  $Pb(OH)_2$ .

A pH neutre, il y a neutralisation des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , donc fixation des ions  $Pb^{2+}$ .

\* Bentonite activée à 320 °C :

Pour la bentonite activée à 320 °C, les pH acides diminuent le taux de fixation, et la formation de  $Pb(OH)_2$  en milieu basique masque les ions: la fixation est très faible.

# Influence du pH sur La fixation du plomb



- Fig. 27 -

La meilleure fixation des ions  $Pb^{2+}$  est obtenue à pH voisin de 8; le rendement d'épuration atteint est de l'ordre de 98 % dans le cas d'une concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 50 mg/l, un rapport solide / liquide de 5 g/l et un temps de contact de 1 heure.

Pour des pH compris entre 8 et 10, la fixation par le charbon actif donne de meilleurs rendements pour un temps de contact plus faible et un rapport solide / liquide plus grand.

Dans le cas de solutions acides, l'utilisation de la bentonite est meilleure. Il en est de même pour les pH fortement basiques.

c- Influence de la présence des ions  $Na^+$  en solution : (fig. 28)

\* Charbon actif :

La présence en solution des cations  $Na^+$  à faibles concentrations augmente légèrement le taux de fixation des ions  $Pb^{2+}$  par le charbon actif.

Leur présence à fortes concentrations diminue le rendement d'épuration, ceci peut être expliqué par un encombrement des ions rendant l'accès aux pores difficile pour les ions  $Pb^{2+}$ .

Le rendement de fixation maximal atteint est de 96,66 % pour une concentration de 10 g/l en  $Na^+$ ; ceci pour la concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 50 mg/l, un rapport solide / liquide de 10 g/l et un temps de contact de 30 mn.

Les rayons des ions hydratés  $Na^+$  et  $Pb^{2+}$  sont :

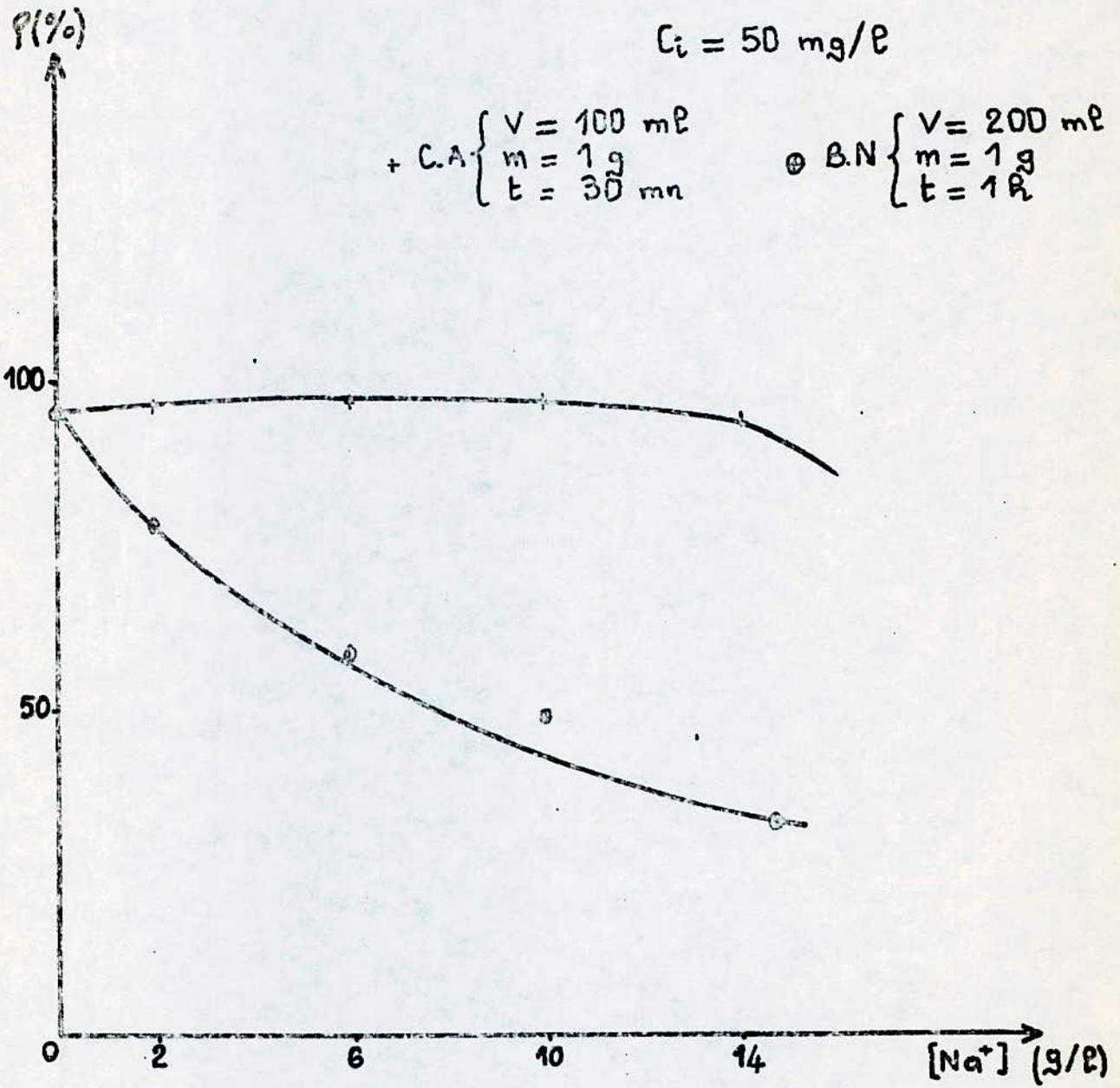
$$\begin{aligned} r (Pb^{2+}) &= 1,26 \text{ \AA} \\ r (Na^+) &= 0,98 \text{ \AA} \end{aligned}$$

\* Bentonite naturelle séchée à 105 °C :

La présence des ions  $Na^+$  en solution diminue nettement le taux de fixation des ions  $Pb^{2+}$ , ceci traduit probablement une plus grande affinité de la bentonite envers les ions  $Na^+$  conduisant à une bentonite essentiellement sodique, mais ceci pour

$$[Na^+] > [Pb^{2+}]$$

Influence de la présence des ions  $\text{Na}^+$  sur la fixation du plomb



- Fig. 28 -

d- Influence de la salinité (NaCl): (fig. 29)

\* Charbon actif:

La présence d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  en solution favorise la fixation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  par le charbon actif, mais une trop forte concentration en NaCl diminue le rendement d'épuration.

Un rendement maximum de 99,5 % est atteint pour une concentration en NaCl de 1,65 g/l dans le cas d'une concentration initiale en  $\text{Pb}^{2+}$  de 50 mg/l, un rapport solide / liquide de 10 g/l et un temps de contact de 30 mn.

L'augmentation du taux de fixation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  en présence de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  peut être attribuée à la force ionique.

\* Bentonite naturelle séchée à 105 °C:

Dans ce cas, la fixation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  diminue avec l'augmentation de la concentration en NaCl.

Pour les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en  $\text{Pb}^{2+}$  : 50 mg/l
- Rapport masse de bentonite / volume de solution: 5 g/l
- Temps de contact : 60 mn.

Le rendement épuratoire diminue de 97,4 % à 84,6 % en passant d'une concentration de 0 à 2 g/l en NaCl.

\* Bentonite activée à 320 °C :

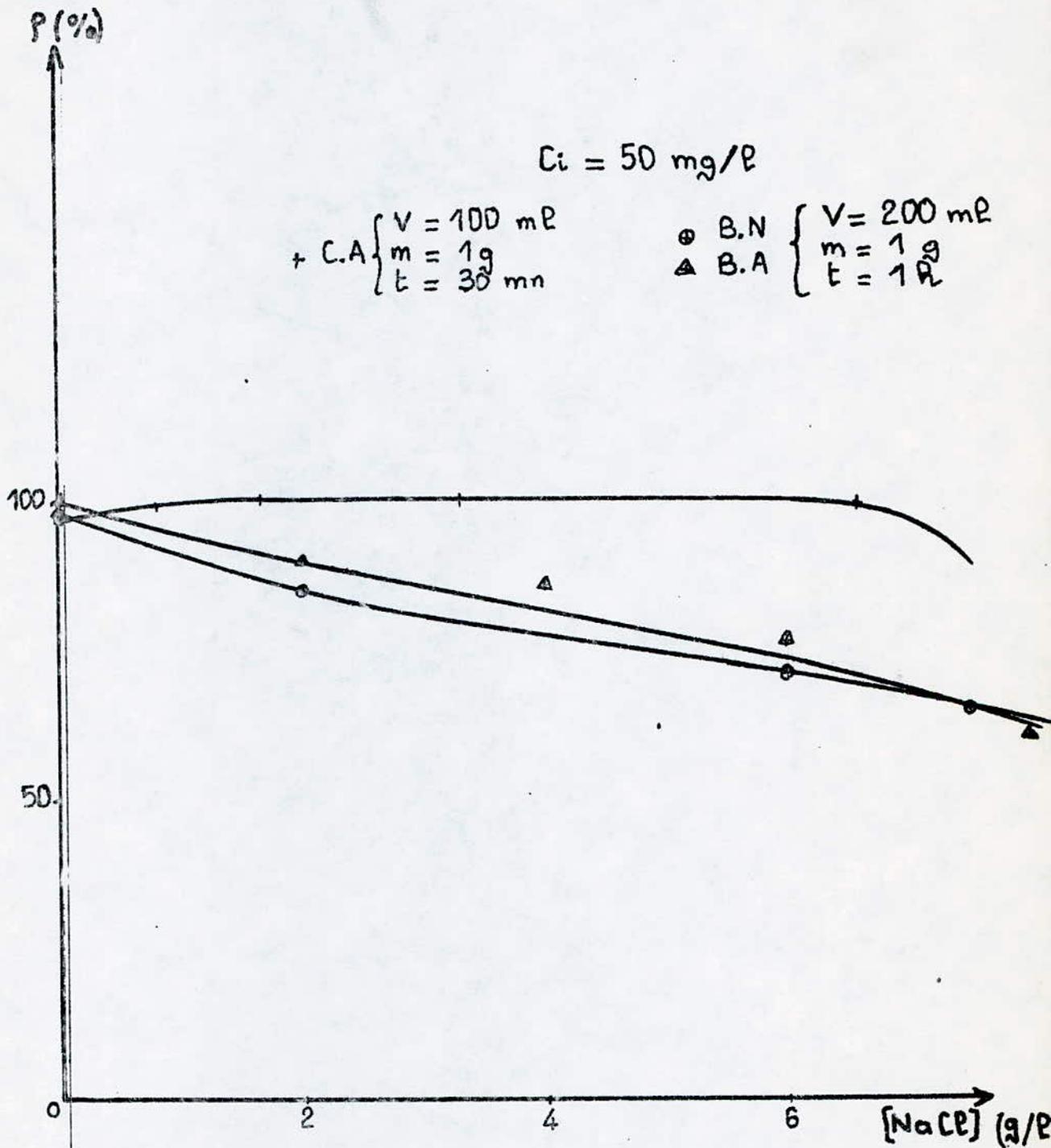
La quantité de plomb fixé diminue avec l'augmentation de la concentration en NaCl.

Pour les conditions opératoires suivantes:

- Concentration initiale en  $\text{Pb}^{2+}$  : 50 mg/l
- Rapport masse de bentonite / volume de solution: 5 g/l
- Temps de contact : 60 mn.

Le rendement épuratoire diminue de 99,8 % à 89,6 % en passant d'une concentration de 0 à 2 g/l en NaCl.

# Influence de NaCl sur la fixation du plomb



- Fig. 29 -

L'utilisation de la bentonite pour le traitement des effluents industriels, chargés en plomb serait plus économique vu sa grande disponibilité; on optera dans ce cas pour un traitement séparatif des effluents.

Néanmoins, dans le cas de la présence d'ions tels que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , le traitement sur charbon actif s'avère plus intéressant.

\*\* C O N C L U S I O N \*\*

L'étude de la fixation statique du plomb dissous par le charbon actif nous a permis de déterminer quelques éléments nécessaires à une éventuelle utilisation du charbon actif pour le traitement des eaux usées industrielles et de les comparer aux résultats trouvés avec la bentonite naturelle séchée à 105 °C et activée thermiquement à 320 °C.

Cette étude a été faite à température ambiante, à l'aide de solutions synthétiques de  $Pb(NO_3)_2$  préparées au laboratoire.

- Nous avons examiné, dans un premier temps, la cinétique de rétention du plomb qui s'est révélée assez rapide.

En effet, dans le cas du charbon actif, pour une concentration en  $Pb^{2+}$  de 50 mg/l, un rendement d'épuration de 97,18 % est atteint au bout d'un temps de 45 mn pour un rapport masse de charbon / volume de solution de 10 g/l.

Notons aussi que pour une même concentration initiale en polluant et un même rapport solide / liquide, il y a une augmentation du rendement épuratoire avec le temps de contact jusqu'à une valeur optimale au delà de laquelle un équilibre est atteint :

Les valeurs du temps optimum obtenues pour un rapport solide / liquide de 10 g/l, sont de 20, 30 et 60 mn respectivement pour les concentrations initiales en  $Pb^{2+}$  de 25, 50 et 100 mg/l avec les rendements épuratoires respectifs de 93,80 %, 96,62 % et 98,73 % .

L'expression de la cinétique obtenue pour la concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 50 mg/l ( d'après la loi de Thomas ) est la suivante :

$$\frac{1}{C} \cdot \frac{d(x/m)}{dt} = 0,2 \left( 9,25 - \frac{x}{m} \right)$$

- Le taux de fixation du plomb augmente avec la concentration initiale. La quantité de plomb fixée par gramme de charbon varie linéairement avec la concentration initiale de la solution selon la relation :

$$\frac{x}{m} = 0,097 \cdot C_i$$

Nous avons par la suite considéré l'influence du rapport masse de charbon / volume de solution sur la fixation du plomb. Ceci nous a permis de constater les faits suivants :

. L'équilibre est atteint plus rapidement pour une plus grande masse de charbon actif, par le fait que l'augmentation de la quantité de charbon implique l'existence d'un nombre plus important de sites actifs et donc une fixation plus rapide du polluant.

. Le meilleur rendement d'épuration est obtenu pour la plus grande masse de charbon actif du fait de l'existence d'un plus grand nombre de sites. Pour la concentration initiale de 50 mg/l en  $Pb^{2+}$  le rendement maximum d'épuration est de 98,60 % pour une masse de charbon actif de 2g.

. Le rapport optimal masse de charbon / volume de solution varie linéairement avec la concentration initiale de solution selon la relation :

$$\left(\frac{m}{v}\right)_{opt.} = \frac{0,02}{v} \cdot C_i$$

ou  $m_{opt.} = 0,02 \cdot C_i$

L'influence de la température a montré que l'augmentation de celle-ci entraînait une diminution de la quantité fixée et du rendement d'épuration.

Le calcul de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  dont la valeur est de 4 Kcal. a montré l'existence d'un processus de physisorption.

- L'étude de l'influence du pH a montré que la meilleure fixation du plomb par le charbon actif se fait à pH = 10, un rendement de 99,42% est atteint pour la concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 50mg/l. En milieu acide, il y a une fixation préférentielle des ions  $H^+$  qui sont en plus forte concentration. De plus, les ions  $Pb^{2+}$  sont stables en milieu acide avec formation possible de complexes  $PbCl^+$ ,  $PbCl_2$  et  $PbCl_3^-$  pour les fortes concentrations en acide chlorhydrique.

- La présence des ions  $Na^+$  à faibles concentrations favorise la fixation des ions  $Pb^{2+}$  par le charbon actif, Le maximum de fixation à la concentration initiale en  $Pb^{2+}$  de 50mg/l est atteint pour la concentration de 10 g/l en  $Na^+$ , le rendement épuratoire est alors de 96,66 %.

- La présence simultanée des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  en solution augmente considérablement le rendement épuratoire. Ce dernier est de 99,52 % pour une concentration de 1,65 g/l en NaCl correspondant à 1 g/l en  $Cl^-$ .

- La comparaison des résultats du charbon actif avec ceux de la bentonite ont permis de constater de meilleurs rendements dans le cas de la bentonite : l'utilisation de la bentonite naturelle sera donc favorable et plus économique vue sa grande disponibilité; et on optera dans ce cas pour un traitement séparatif des effluents. Néanmoins, le traitement sur charbon actif serait plus intéressant dans le cas de présence d'ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  dans les effluents à traiter.

**\*\* BIBLIOGRAPHIE \*\***

- 1- R. FABRE et R. TRUHAUT : Précis de toxicologie.
- 2- Association Française pour l'étude des eaux : Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales .  
- Le plomb et l'étain - Rapport n° 3 .
- 3- O.M.S. Critères d'hygiène de l'environnement - 3 - Plomb .
- 4- J. RODIER : L'analyse de l'eau . Paris . 1978 .
- 5- L. TROOST et Ed. PECHARD : Traité de chimie . 19<sup>e</sup> Edition . 1920.  
Paris . Masson et C<sup>ie</sup> .
- 6- WINNACKER et KÜCKER : Traité de chimie appliquée . T.VII .  
Edition Eyrolles .
- 7- DEGREMONT : Mémento technique de l'eau . Nov. 1978 .
- 8- W.W. ECKENFELDER : Gestion des eaux usées urbaines et industrielles.  
Dec. 1981 . Paris .
- 9- P. SOUCHAY et G. PANNETIER : Chimie générale . Cinétique chimique.  
Edition Masson et C<sup>ie</sup> . 1964 .
- 10- R. PAPIN : Techniques de l'ingénieur . Génie chimique . T.II .  
J. 2730 - 2734 .
- 11- G. EMSCHWILLER : Chimie physique . T.II .  
Equilibres en solution . Phénomènes de surfaces .  
Presses universitaires de France . 2<sup>e</sup> édition . 1961 .
- 12- S. JANKOVIC : Manuel de chimie de l'environnement .  
Edité par l'O.M.S. à Genève . 1974 .
- 13- P. WUITHIER : Raffinage et Génie chimique . T.I .  
2<sup>e</sup> édition . 1972 .

- 14- J. TERRADELLAS : Adsorption . Publication de l'institut  
du Génie de l'environnement de Lausanne . 1976 .
- 15- S.E. CHITOUR : Chimie des surfaces. Introduction à la catalyse.  
2<sup>e</sup> édition avec complément . 1981 .
- 16- R. PAPIN : Informations chimie . Adsorption et Adsorbants .  
n° 118 . Mars 73 .
- 17- J.M. ROVEL : Cycle de perfectionnement . Antipollution des eaux.  
Elimination de la pollution dissoute. Adsorption sur charbon  
actif.
- 18- A. DEXANT : Chimie et industrie . Génie chimique .  
Les charbons actifs . Vol. 105 . n° 23 . Nov. 72 .
- 19- R.PAVIE : L'eau et l'industrie .  
Emploi du charbon actif dans le traitement d'eau .  
n° 53 . Mars 1981 .
- 20- P.Y. DIVET : Technique de l'eau et de l'assainissement .  
Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux .  
Août 1973 .
- 21- F. FIESSINGER : L'eau et l'industrie .  
Progrès récents dans l'utilisation du charbon actif pour  
le traitement des eaux potables . n° 53 . Mars 1981 .
- 22- M. PINTA : Spectroscopie d'absorption atomique . T.I - II .
- 23- M. PINTA : Recherche et dosage des éléments en traces .
- 24- V. ALEXEEV : Analyse qualitative . 4<sup>e</sup> édition . Moscou 1980 .
- 25- G. CHARLOT : L'analyse qualitative et les réactions en solution .  
5<sup>e</sup> édition . 1963 .
- 26- L. ANTROPOV : Electrochimie théorique. Editions Mir. Moscou 1979.
- 27- N. GLINKA : Chimie générale . T.I . Editions Mir . Moscou 1981 .

