

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de Chimie



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Option : Chimie Physique et Théorique

par : M^{elle} K.Benhamada

Thème

Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du cadmium et le zinc par charbon actif.

La soutenance à eu lieu le 16 / 03 / 2011 devant la commission de jury :

Mr. C.Chelghoum , Professeur	à l'USTHB	Président
Mr.S.Chegrouche , Directeur de recherche	au CRND	Directeur de thèse
Mr.M.Boufatit , Maitre de conférences /A	à l'USTHB	Examineur
Mr.M.Barkat , Maitre de recherche	au CRND	Invité

A la mémoire de mes parents

A mes frères et sœurs

Aux personnes qui se donneront la peine de me lire

Je dédie ce travail à tous l'ensemble de l'USTHB qui m'ont apportée de l'aide.

Remerciment

Je tiens à remercier Mr S.Chegrouche Directeur de recherche d'avoir été encadrée, ainsi particulièrement à propos de l'aide scientifique.

Je remercie Mr C.Chelghoum d'avoir présider la jury.

Ainsi Mr M.Boufatit et Mr M.Barkat d'être parmi les membres de jury, mes remerciements.

Mes remerciements sincèrement à Mr A.Mellah Directeur de recherche.

Avant propos

Le présent travail a fait l'objectif de la préparation de ce mémoire de Magister, dont l'analyse des échantillons ont été réaliser au laboratoire de caractérisation et extraction liquide –solide au niveau du centre de recherche nucléaire de Draria, sous la direction de Monsieur S.Chegrouche :Directeur de recherche.

Résumé

Les métaux lourds constituent un phénomène toxique à leurs apparitions à faibles dose en concentration métalliques, principalement le cadmium et le zinc dans l'eau en provoquant une toxicité chronique.

L'usage du charbon actif comme adsorbant des cations métalliques à un effet spécifique par le processus d'adsorption. La structure interne du charbon actif favorise la fixation des éléments métalliques à la surface de l'adsorbant. Le pouvoir adsorbant du charbon actif est relié à la structure microporeuse et la large surface spécifique évaluée $932.28 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenue par la méthode de BET. La méthode t-plot permet de déterminer le volume microporeux.

L'étude paramétriques à l'influence du pH à un effet à la fixation des cations métalliques à obtenir un taux d'adsorption maximale $97.82 - 97.67 \%$ à pH optimal $\text{pH} = 4 - 6$ pour le zinc et le cadmium. L'étude expérimentale permet de déterminer la sélectivité en cadmium. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est mieux approprié et la capacité maximale d'adsorption $q_e = 10 - 41.67 \text{ mg/g}$ pour le Cd (II) et Zn (II). Le modèle cinétique pseudo second ordre est mieux approprié à d'écrire le processus d'adsorption du cadmium et le zinc.

Mots clés : cadmium , zinc , charbon actif , cinétique, adsorption .

SOMMAIRE

Liste des symboles

Introduction1

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique du cadmium et du zinc.....3

I-1. Le cadmium	3
1-1. Propriétés physico-chimique du cadmium.....	4
1-2 . Utilisation du cadmium.....	4
1-3. Les normes du cadmium.....	5
I-2. Le zinc	5
2-1. Propriétés physico- chimique du zinc.....	6
2-2. Utilisation du zinc	6
2-3. Les normes du zinc.....	7
I-3. Le cadmium et le zinc dans l'environnement.....	7
I-4. Elimination des éléments métalliques.....	8

Chapitre II : Phénomène d'adsorption.....10

II- L'adsorption.....	10
II-1- Types d'adsorption.....	11
1-1- Adsorption physique.....	11
1-2- Adsorption chimique.....	11
II-2- Mécanisme d'adsorption.....	12
II-3- Types d'isotherme d'adsorption.....	12
3-1- Isotherme type I.....	12
3-2- Isotherme type II.....	12
3-3. Isotherme type III.....	13
3-4- Isotherme type VI.....	13
3-5- Isotherme type V.....	13
II-4- Modèles d'isothermes et cinétique d'adsorption.....	14
4-1-Modèles de Langmuir.....	14
4-2-Modèle de Freundlich.....	16
4-3. Modèle de Temkin	17

II-5.Cinétique d'adsorption	17
5-1.Cinétique pseudo premier ordre	17
5-1.Cinétique pseudo second ordre	18
Chapitre III : Les adsorbants.....	19
III-1- Le charbon actif.....	19
III-2.Différents formes de charbons actifs.....	19
2- 1. Charbon actif en poudre	20
2- 2. Charbon actif en grain.....	20
III-3- Structure des charbons actifs.....	21
III-4- Texture poreuse des charbons actifs	22
III-5-Les divers adsorbants.....	23
5-1-Les argiles	23
5-2- Les zéolites.....	24
5-3-Les résines.....	24
Chapitre IV : Méthodes de caractérisation.....	25
IV-1- Analyse thermique	25
IV-1-1- Analyse thermique différentielle (ATD).....	25
IV-1-2- Analyse thermique gravimétrique (ATG).....	26
IV-1-3- Discussion des résultats	27
IV-2- La surface spécifique.....	31
IV-3-Surface du solide	31
3-1-Surface externe.....	31
3-2- Surface interne.....	32
IV-4- La méthode de BET.....	33
IV-5- Caractéristique texturale.....	35
IV-6-Le volume poreux.....	35
IV- 7-Caractéristique physico-chimique des charbons actifs.....	37
ChapitreV :Etude paramétrique.....	38
V-1. Procédure expérimentale.....	38

1. Effet du temps d'équilibre.....	38
2. Effet de masse.....	41
3. Effet de la concentration initiale du métal.....	43
3-1. Effet de la concentration initiale du cadmium.....	43
3-2 .Effet de la concentration initiale du zinc.....	44
4. Effet de la température.....	45
5. Effet du pH	47
5-1. Effet du pH sur l'adsorption du zinc.....	47
5-2. Effet du pH de l'adsorption du cadmium.....	48

Chapitre VI : Etude des modèles d'isothermes d'adsorption.....50

VI- 1 -Etude des capacités d'adsorption.....	50
VI -2. Isothermes d'adsorption.....	52
1. Isotherme de Langmuir.....	52
2. Isotherme de Freundlich.....	54
3. Isotherme de Temkin.....	56

Chapitre VII : Etude cinétique et thermodynamique.....56

VII- Etude cinétique de l'adsorption du cadmium et du zinc.....	59
VII-1.Cinétique pseudo premier ordre.....	59
1. Effet de concentration optimal	59
2. Effet de température de l'adsorption du zinc	60
VII- 2 .Cinétique pseudo second ordre	62
2.1.Effet de concentration optimale	62
2.2. Effet de température du zinc	64
VII-3.Etude thermodynamique de l'adsorption du zinc.....	65
1. L'enthalpie libre standard.....	65
2. Energie standards.....	68
Conclusion	69
Références bibliographiques	
Annexes	

Liste des symboles

V : Le volume du gaz adsorbé dans les conditions standards de pression et de température par gramme (cm^3/g).

V_m : le volume monomoléculaire des particules adsorbées (cm^3/g).

P° : pression de vapeur saturante du gaz (mm Hg).

P : pression du gaz (mmHg).

C : la constante d'adsorption.

S_{BET} : l'air spécifique total du solide en (m^2/g).

N : nombre d'Avogadro $6,023 \cdot 10^{23}$.

V_m : volume adsorbée d'une monocouche (cm^3/g).

$\sigma_m (\text{N}_2)$: l'air moléculaire d'une particule d'azote adsorbée (16.2 \AA^2).

W° : volume des micropores (cm^3/g).

S_{BET} : surface spécifique de BET (m^2/g).

S_{ext} : surface externe (m^2/g).

S_{Micro} : surface des micropores (m^2/g).

S_{tot} : surface total (m^2/g).

L° : taille des particules (mm).

%Rend : Rendement d'adsorption des ions métalliques

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

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

$K_{1\text{ads}}$: la constante d'adsorption du pseudo-premier ordre (mn^{-1}).

$K_{2\text{ads}}$: la constante d'adsorption du pseudo- second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ mn}^{-1}$).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

K_L : constante de Langmuir (l /mg).

R_L : facteur de séparation indique la nature du processus d'adsorption.

m : la masse d'adsorbant (g).

K_F : constante de Freundlich.

n : l'intensité d'adsorption.

T : température ambiante (K).

A : constante de Temkin (l /mg).

b : constante de Temkin.

B : chaleur d'adsorption (Kj/mol).

$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$: l'énergie libre standard d'adsorption (Kj /mol.K).

$\Delta H^\circ_{\text{ads}}$: l'enthalpie standard d'adsorption (Kj /mol.K).

$\Delta S^\circ_{\text{ads}}$: l'entropie standard d'adsorption (Kj /mol).

Introduction

Introduction

Les eaux potables et les eaux résiduaires contiennent des microorganismes et des particules toxiques les substances réfractaires et les métaux lourds leur élimination nécessite l'application des procédés efficace afin d'obtenir une eau désinfectée.

La dégradation de la qualité de l'eau résulte l'existence des substances et les corps étrangers tels que les microorganismes, les produits chimiques et les déchets industriels. La contamination de l'eau se produit par divers substance et microorganismes ainsi les métaux lourds qui sont l'objectif du présent travail.

Dans la plupart des cas il est particulièrement essentiel d'éliminer les particules indésirables, il ya plusieurs méthodes de traitement .Multiple processus sont valable pour l'élimination et faire dissoudre les métaux lourds, plusieurs méthodes était appliquer tels que : les méthodes chimiques, physiques, thermique, la précipitation coagulation, l'échange cationique, ainsi le phénomène d'adsorption par un solide qui sera l'objectif de notre étude.

Parmi les différentes méthodes d'extraction, nous nous sommes intéresser de mettre en évidence à l'adsorption liquide - solide des éléments métalliques par charbon actif.

Les métaux lourds ont un effet toxiques grave, atteint divers organes, celui-ci cause de dangereux maladie tels que les intoxications par le cadmium et le zinc .Le cadmium provoque des troubles s'il est à forte concentration , donc le cadmium et le zinc présentent des intoxications chroniques qu'elle peut être trouvée dans les eaux destinée à la consommation.

Le présent travail sera donc de proposer une méthode pour l'étude de l'extraction du cadmium et le zinc par charbon actif en vue d'avoir un bon rendement d'élimination. Ce qui favorise l'interprétation des résultats expérimentaux d'où le plan du travail est comme suite :

Le premier chapitre : synthèse bibliographique du cadmium et le zinc.

Le deuxième chapitre traite le phénomène d'adsorption.

Le chapitre trois fera l'étude du matériau utilisé et les divers adsorbants.

Le chapitre quatre abordera les techniques de caractérisation telles que : BET, ATD /ATG.

Le chapitre cinq sera l'étude expérimental où nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude paramétrique a été jugé nécessaire pour sélectionner les paramètres influe

l'adsorption du zinc et le cadmium par le charbon actif. Le sixième chapitre applications des modèles d'isothermes d'adsorption et le dernier chapitre l'étude cinétique et thermodynamique des métaux suivie d'une conclusion.

Chapitre I

Synthèse bibliographique du cadmium et le zinc

Chapitre I

Synthèse bibliographique du cadmium et le zinc

De nos jours, les métaux lourds sont devenues les polluants les plus importants à leur élimination, la contamination par les éléments métalliques est un problème de santé, généralement le cadmium est l'élément toxique affecte l'environnement [1]. Les métaux lourds se sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique soit supérieure à $5\text{g} / \text{cm}^3$.

I-1-Cadmium

Actuellement on admet que le cadmium est le principal élément non-essentiel pour l'organisme, il est toxique pour la santé humaine.

Le cadmium est découvert pour la première fois par Friederich Stromeyer en 1817, on trouve à l'état naturel le cadmium avec le zinc dans les blendes et les calamines sous forme de sulfure dans un minéral rare : La Greenokite CdS .

Les gisements de cadmium n'existent pas à l'état natif, le greenockite (Cd S) est très rare et inexploité à l'heure actuelle, il est présent dans tous les minerais de zinc comme sous produit de raffinage, contient une teneur variable entre 0,01 à 0,05 % de CdS , il est obtenu par l'industrie comme sous produit de la métallurgie du zinc.

Le cadmium est présent comme impureté dans presque tous les minerais de zinc, en particulier dans la blende et le carbonate de zinc. Également dans les minerais de plomb et de cuivre et les phosphates naturels.

Le cadmium est un métal toxique [2] persistant et bio accumulatif. Le niveau maximum de la contamination par le cadmium est pris à 5 ppb. Le cadmium est extrêmement toxique à des doses relativement basse. Il est responsable des troubles rénaux et de tension artérielle [3], à un effet d'endommager la constitution des os, le foie, nausée, le vomissement [4]. L'accumulation du cadmium dans le corps humain provoque l'endommagement de l'ADN [5].

Les minerais de plomb, cuivre, ainsi que ceux des phosphates naturels le cadmium est présent avec une concentration de 34 mg /l dans les phosphates jordaniens et 380 mg /l pour les phosphates de Tunisie.

Le cadmium est l'un des rares éléments qui n'a aucune fonction constructive dans le corps humain, peut être toxique à l'état naturel. En revanche, les produits de synthèses contenant le cadmium peuvent être très toxiques.

1-2-Propriétés physico-chimique du cadmium

Le cadmium est un élément métallique, natif, de couleur blanc argenté brillant, extensible et compressible, n'a pas d'odeur de symbole Cd et numéro atomique 48, la masse molaire 112.41 g/mol et le rayon atomique 1.71 Å.

Le cadmium est plus noble que le zinc. Le cadmium élémentaire est principalement insoluble à 20° C dans l'eau, soluble dans les acides tels que l'acide nitrique, peu soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, mais pas soluble en milieu alcalin, d'autres composés élémentaires du cadmium sont facilement solubles.

1-3- Utilisation

L'usage de métaux lourds est dispensable dans divers et nombreux secteurs en particulier dans l'application à l'industrie, en raison de leur toxicité parfois élevée pour l'être humain et les animaux [6].

L'utilité industrielle du cadmium dans la production de batteries en Ni-Cd. Ces dernières ont tendance à être de plus en plus demandées en usage de substituts tels que les batteries au Lithium et au NiMH [7].

Il existe cinq domaines d'utilisation du cadmium[8] :

- Les piles Ni – Cd, représente près de 50 % de la consommation mondiale de cadmium.

- Les enduits 20 %.
- Les pigments (18 %).
- Les stabilisants dans les plastiques et les produits synthétiques (6%).
- Les alliages (6%).

Suivant ces résultats on remarque une augmentation dans la consommation industrielle du cadmium.

L'oxyde de cadmium son usage totale représente environ 20% suivant l'union européen en 1996 (15% pour les pigments et 5% pour les stabilisants). Ces deux pourcentages est en forte diminution depuis 1990 d'après la Commission européenne en 2003.

1-4- Les normes

La valeur moyenne annuelle du cadmium en France est 12 mg /l considérée comme une quantité moyenne et annuelle de cadmium c'est une valeur ingéré par personne et par an.

En Algérie, suivant les normes Avril 2006 on remarque une diminution importante dans la valeur limite des paramètres de rejets d'effluents liquide industriels à température 30°C et pH compris de 6.5 - 8.5, la valeur limite du cadmium est 0.2 mg/l ,le plomb 0.5 mg/l ,le zinc 3 mg /l , la tolérance aux valeurs limite anciennes installations : le Cd(II) de 0.25 mg/l , ppb (II) de 0.75 mg / l et le Zn (II) de 5 mg /l. On remarque une diminution importante [9].

1-2- Le zinc

Le zinc est un élément métallique de toxicité moins importante par apport au cadmium. C'est un élément essentiel pour la santé humaine, ainsi pour tous les organismes vivant, c'est un minéral majeur, participe à la quasi-totalité des processus cellulaire et enzymatique. Il est nécessaire pour le système humunitaire, s'accumule dans le corps humain [10].

Le zinc est un élément métallique essentiel pour les fonctions biologiques et à certaines concentration devient toxique [11]. Le zinc n'est pas trop toxique que le cadmium, il est

considérer probablement dangereux quand t'il se retrouve avec les impuretés du cadmium [12].

Le zinc est un élément essentiel dans le domaine agricole et pour les sols, car il constitue un problème important, l'inefficacité des produits dans la récolte, malgré les faibles quantités du zinc [13].

2-1- Propriété physico-chimique du zinc

Le zinc de symbole Zn, numéro atomique 30, poids atomique 65.37, à température ambiante (20°C) d'une densité inférieure à celle du cadmium de 7133 g/cm³, volume molaire 9.17 cm³/mol. La structure cristalline hexagonale.

Le zinc métal de couleur blanc –bleuâtre, inodore, point de fusion 419.58°C, température d'ébullition 906.85°C, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'acide nitrique.

Le zinc existe exclusivement soit sous forme ions Zn²⁺ en solution neutre ou dans le milieu acide, soit sous forme d'anions ZnO²⁻ en milieu fortement alcalin. Le rayon ionique 0.74 Å.

Les oxydes des éléments (IIB) tous de formule MO, l'oxyde de zinc est amphotère, soluble dans les acides et les hydroxydes alcalins.

Les éléments (Cd, Zn, Hg) présentent d'électronégativité élevée permet aux éléments (IIB) de former principalement des liaisons covalentes.

2-2- Utilisation du zinc

Le développement de l'industrie chimique à créer un problème dangereux par l'augmentation de la production des métaux lourds et leurs effets toxiques à l'environnement, le zinc est considéré un polluant métallique toxique en solutions aqueuses. Le zinc relativement utilisée dans :

- Galvanoplastie vers 47%
- Laiton et autres métaux d'alliage 19%
- Moulage en coquille 14%
- Demi produits marchands 8%
- Chimie et divers 9%

2-3- Les normes

La toxicité du zinc, suivant le ministère de l'environnement et de forêt, du gouvernement de l'Inde, les valeurs minimales standard nationales sont 2 et 5 mg /l respectivement pour le cadmium et le zinc contenues dans les eaux de surfaces des effluents [14].

Suivant la recommandation de l'environnement de la marine de l'industrie chimique la concentration maximale en zinc et cadmium contenue dans les eaux 5 mg /l et 2 mg/l respectivement [15].

D'après les normes algériennes, les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, Les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels sont celles fixées pour le cadmium de 0.2 mg /l [16].

I-3-Le cadmium et le zinc dans l'environnement

La présence des éléments traces métalliques à l'environnement à un effet toxique et non-biodégradable. Relativement le cadmium élément toxique, du point de vue environnement son élimination est nécessaire [17].

Les métaux lourds tels que le cadmium, zinc, mercure, arsenic, nickel largement utilisées dans divers industries chimiques.

La présence des métaux lourds à l'environnement possède un large intérêt grâce aux grand nombre d'industrie qui sont responsable de la pollution de l'environnement à cause de leur toxicité et du processus non-biodégradable à la nature [18]. On retrouve la valeur limite maximale est de 0,02 - 0.5 mg /l pour le cadmium et le plomb ,1mg /l à chaque élément Zn(II), Ni(II) et le Cu(II) [19].

Le cadmium dans l'environnement est la plus grande menace environnementale incluent l'activité industrielle telle que les déchets urbains et industriels, l'application et production d'engrais.

Suivant l'organisation mondiale de santé (OMS) la valeur limite d'après les statistiques de 1994 est de 3 µ g / l de cadmium et le plomb vers 2000 µ g / l, or que en France est limité vers 5 µ g / l de cadmium et le plomb 2000 µ g / l, on constate par comparaison entre l'OMS et la France le plomb est dans les normes or que le cadmium sa valeur limite est un peu élevée[20].

I-4- Elimination des éléments métalliques

Divers procédés les plus prometteurs est l'adsorption du cadmium par les matériaux tels que (le charbon actif, l'argile les zéolites). Il est très important de caractérisée la surface spécifique de l'adsorbant afin d'expliquer le taux d'élimination afin de diminuer les concentrations des polluants métalliques. Plusieurs recherches ont traité le phénomène.

L'élimination du cadmium par l'argile et la résine atteint 65 % et 98 % [4]. Donc la résine caractérisé par la forte capacité de fixation.

Concernant l'étude des eaux usées, l'élimination du chrome (VI) par les algues verts (*Ulva lactuca*) à concentration optimale 20 mg/l, $C_s = 3 \text{ g / l}$, $\text{pH} = 1$, l'élimination maximale de 70 % , tandis que l'adsorption du chrome par charbon actif obtenue près de 96 %. Donc le charbon actif est un bon adsorbant, efficace par rapport aux algues verts [21].

Les eaux usées, contient divers polluants tels que les métaux lourds. L'élimination du Zn(II), Cu (II) et Pb (II) par la fougère .La capacité maximale extraite 7.58 mg/g pour le Zn (II), 10.6 mg/g pour le Cu (II) et 39,8 mg /g pour le plomb [22].

Ainsi l'élimination du zinc et l'or à 100 mg / l par l'argile naturel d'une solution de 100 ml agité pendant 150 minutes. Le taux d'élimination des éléments métalliques augmente et permet d'extraire 75 mg / g de zinc une quantité maximale et beaucoup supérieur à celle obtenus pour le cuivre de 40 mg /g [23].

De récentes études faites par divers chercheurs ont montré l'élimination du cadmium est supérieurs à 66 % par procédés d'adsorption avec divers adsorbants. De multiples procédés industriels utilisent le phénomène d'adsorption afin d'éliminer les polluants métalliques, dans le but d'améliorer la capacité d'adsorption.

L'étude de l'élimination de 373.9 g du bleu de méthyle par charbon actif, la capacité maximale adsorbée 0.8 mg /g [24] , ainsi la préparation du charbon actif à base de noyaux d'olives permet d'éliminer une quantité de 65.4 mg /g à concentration de 100mg /l de cadmium [25].

Le procédé d'adsorption proposé par le groupe de recherche ,à leur part la mise en contact 3 g de charbon actif en grain d'une surface spécifique de $900 - 1200 \text{ cm}^2 / \text{g}$,le diamètre des particules 1.15 – 1.35 mm , afin d'étudier l'élimination des particules de zinc d'une quantité de 8.32 mg / g supérieur à celle obtenue par la zéolite de 3.644 mg /g caractérisé par une surface $20- 40 \text{ cm}^2 / \text{g}$ et le diamètre des particules de 1-3 mm [26].

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

II-L'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface permettant la fixation et l'accumulation superficielle des particules de fluides à la surface. L'interaction des forces de nature physique de l'adsorbant et l'adsorbat. Généralement le phénomène d'adsorption est un processus exothermique.

Le procédé d'adsorption est traduit par la fixation des molécules et les substances toxiques à la surface du matériau qu'il est caractérisé par la structure interstitielle du réseau cristallin [27].

L'adsorption largement utilisé à l'élimination des polluants métalliques, la fixation des éléments toxiques est facilement liés à la surface du solide par la nature des forces physico-chimique [28].

II-1-Types d'adsorption

Deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces appliqué à la formation de la couche à l'interface : adsorption physique – adsorption chimique.

1-1-Adsorption physique

L'adsorption physique ou bien la physisorption aura lieu à basse température sans nécessité aucune énergie d'activation [29]. Le phénomène physique s'effectue à partir des forces de nature physique conduit à la formation de multicouche c'est un phénomène réversible et non spécifique.

Le phénomène caractérisé par des forces de nature physique forces attractives de Van Der Waals entre l'adsorbat et le solide, caractérisé par de faible énergie avec la diminution de température [30].

La physisorption aura lieu à température généralement moins élevée, avec formation d'une monocouche ou multicouche, ainsi la cinétique d'adsorption est rapide c'est un processus instantanée [31].

L'adsorption physique caractérisée par de faible force intermoléculaires à basse énergie dans les environs de 1 à 10 Kcal /mole, c'est un phénomène réversible, caractérisé par deux types d'interactions :

L'interaction spécifiques due à la répartition particulières des charges de surface et de l'adsorbat (type électrostatique, les interactions entre sites chargés de l'adsorbant et le nuage électronique de l'adsorbat).

L'adsorption des métaux lourds par les solides d'origines végétale consiste au procédés d'adsorption physique ou le déplacement des cations métalliques à la surface du matériau est négative, c'est-à-dire l'effet des charges électrostatiques est indépendant [32].

1-2- Adsorption chimique

La chimisorption est reliée à la formation d'une monocouche, c'est un phénomène irréversible et spécifique permettant la formation des liaisons chimiques (pouvant modifier la nature de l'adsorbat puisque des ruptures de liaison peuvent se produire) a lieu entre une molécule adsorbée et un site spécifique de l'adsorbant (site chimiquement actif).

La formation des liaisons chimiques modifie la nature de l'adsorbat grâce à l'apparition des ruptures de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption favorise de forte énergie d'interaction supérieure à celle de l'adsorption physique.

La chimisorption est un phénomène exothermique nécessite un dégagement de chaleur dont le même ordre des chaleurs de réaction dans les environs de 40 à 100 kj /mol. La chaleur dégagée durant l'adsorption chimique est 10 fois supérieurs à celle de l'adsorption physique.

II-2-Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se déroule suivant des étapes successives :

- Transfert rapide de l'adsorbat.
- Transfert des particules d'adsorbat vers la sphère externe du solide.
- Diffusion de l'adsorbat vers les macropores.
- Adsorption très rapide des molécules fixées vers les micropores.

Le mécanisme d'adsorption des particules moléculaires entre l'adsorbat et l'adsorbant est expliqué par le phénomène de diffusion des particules.

Le processus d'adsorption se déroule par une diffusion externe suivie de diffusion interne à travers la solution vers la surface du solide poreux et finalement la diffusion à travers les pores de l'adsorbant : adsorption de surface .C'est le cas de l'adsorption physique. Ce mécanisme est très rapide.

II-3-Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentés par cinq types différents ont été classés par Brunauer, Emmett, et Teller. Chaque type d'isotherme caractérise le genre de solide que lui correspond suivant le rayon des pores [30].

3-1-Isotherme type I :

L'isotherme type I est relativement lié à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å. Le type I tend à la formation d'une couche mono moléculaire caractérisée par une adsorption physique ou chimique. Généralement, il est efficace pour l'adsorption en utilisant les charbons microporeux et les zéolites.

3-2-Isotherme type II :

L'isotherme type II désigne des solides non poreux. L'adsorption correspond à la formation de la deuxième couche d'où l'énergie de liquéfaction E_L est inférieure à l'énergie d'activation E_a .

L'ensemble de l'isotherme type I et type III permet d'obtenir l'isotherme type II, une partie linéaire explique la phase rapide et une deuxième partie formée d'une pente croissante, la somme résulte d'avoir le type II. Le point d'inflexion B indique le remplissage de la première monocouche adsorbée. Le nombre des couches formées est très important.

Donc l'ensemble de l'isotherme type (I) et type (III) résulte le remplissage des micropores suivie d'une adsorption en multicouche à la surface externe.

3-3-Isotherme type III :

L'isotherme type III favorise la formation d'une couche polymoléculaire au début de l'adsorption et avant le recouvrement total d'une couche monomoléculaire de la surface. L'isotherme type III est relativement rare et réversible, réalisée sur des surfaces non-homogènes et l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels.

3-4-Isotherme type IV :

Un remplissage préférentiel, formation de couches polymoléculaires après la formation totale de la monocouche. La gamme de diamètre des pores varie de 15 et 1000 Å, formation de ménisque de séparation des phases liquide et gazeux.

3-5- Isotherme type V :

Cette isotherme se réalise dans un milieu poreux, à haute température, création d'un palier de saturation, phénomène irréversible. Les interactions entre le milieu poreux et l'adsorbant sont faibles. Les diamètres des pores de même dimension de celle des solides donnant des isothermes de type IV.

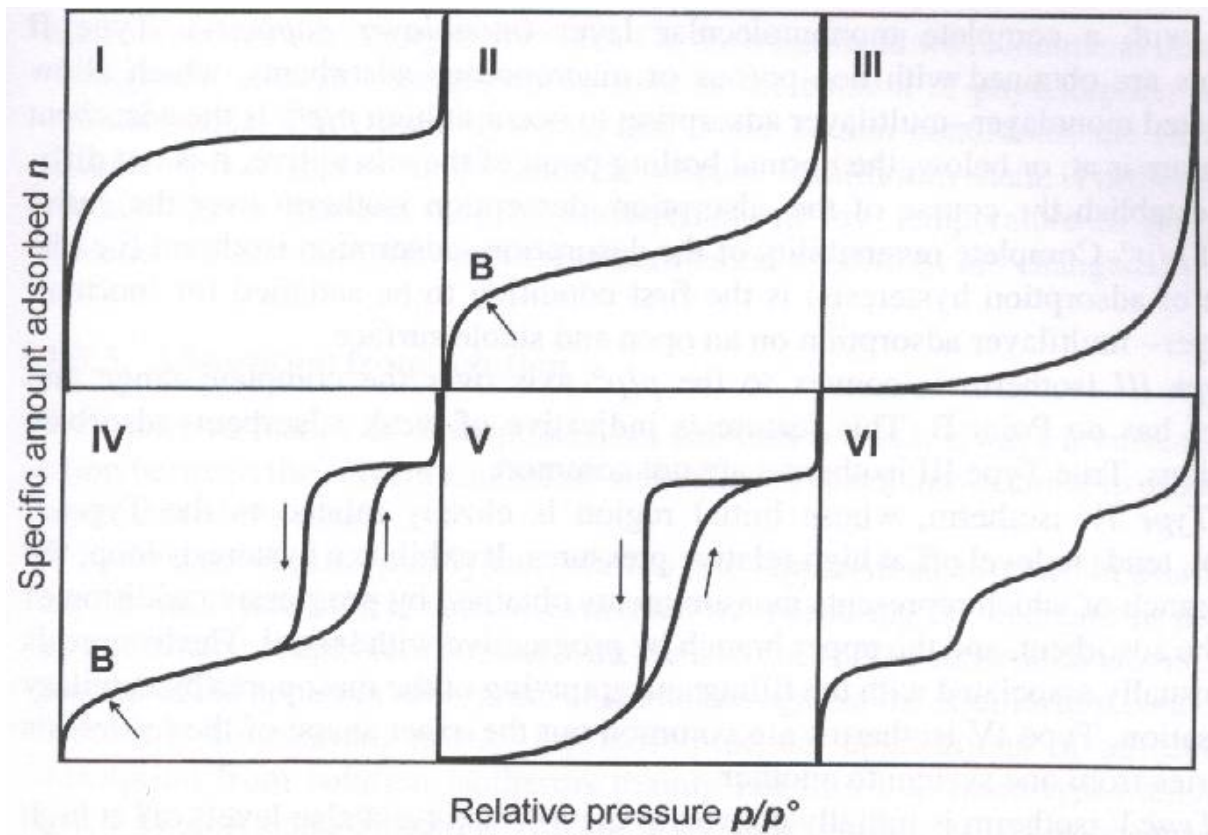


Figure (II-1) : Classification des isothermes d'adsorption [33].

II-4-Modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés pour décrire le phénomène d'adsorption adsorbant – adsorbant, afin d'établir l'équilibre d'adsorption.

4-1-Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir [17], élaborée en 1918. L'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'écrit:

$$q_e = q_0 \cdot K_L \cdot C_e / 1 + K_L \cdot C_e \quad (II-1)$$

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg /g)

q_0 : capacité maximale d'adsorption monocouche (mg/g)

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

K_L : constante d'équilibre d'adsorption (constante d'affinité) (l/mg) relié à l'énergie d'adsorption.

Le coefficient de corrélation représente la linéarité de l'application du modèle de Langmuir suivant les valeurs de R_L .

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (II-2)$$

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

K_L : constante de Langmuir (l /mg).

R_L : facteur de séparation indique la nature du processus d'adsorption.

	$R_L = 0$	$0 < R_L < 1$	$R_L = 0$	$R_L > 1$
Adsorption	Irreversible	Favorable	Linéaire	Défavorable

L'isotherme de Langmuir est un modèle classique du processus d'adsorption, relativement de chimisorption, constitue une couche mono moléculaire à la surface, basé sur les hypothèses suivantes:

1-il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant, les molécules sont adsorbées aux sites définis.

2. Une seule molécule adsorbée par site.

3. Les sites d'adsorption sont caractérisés par des enthalpies d'adsorption identiques et la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption du point d'équilibre.

4. l'activité à un site donnée n'affecte pas l'activité aux sites adjacents. Pour deux sites d'adsorption voisins il n'existe pas de gênes stériques et d'interactions entre les espèces adsorbées .Donc, pour qu'une molécule soit régie par le phénomène chimisorption doit être fixée par un site contient un site voisin libre.

5. L'isotherme de Langmuir caractérisé par une énergie uniforme, l'adsorption se déroule à la surface homogène et l'énergie uniforme.

La capacité d'adsorption maximale correspond au recouvrement monocouche à la surface de l'adsorbant, qu'elle est supposée homogène en termes d'énergie.

4-2- Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich [34] réalisé par l'hétérogénéité de surface ainsi que la chaleur d'adsorption peut varier, nécessite l'énergie des sites d'adsorption ne sont pas identiques.

Le modèle empirique de Freundlich représenté par l'équation linéaire comme suite:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad 0 < 1/n < 1 \quad (\text{II-3})$$

Avec :

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

K_F : constante de Freundlich relié à la capacité d'adsorption

n : l'intensité d'adsorption ou la surface hétérogène.

La forme logarithmique est donnée comme suit :

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (\text{II-4})$$

La représentation linéaire de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ permet l'obtention d'une droite où les constantes de l'isotherme K_F et n sont déterminées par la projection de l'ordonnée à l'origine et la pente.

La valeur de $1/n$ est toujours inférieur à 1 indique que l'application du modèle est valable, si $1/n$ supérieur à 1 indique que l'adsorption est associative et si $1/n = 1$ la répartition entre les phases est indépendante de la concentration [17].

4-3-Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin [35] permet de définir les constantes A , b et B_1 du modèle d'isotherme d'adsorption. L'équation empirique de l'isotherme de Temkin est donnée comme suit:

$$q_e = B_1 \ln A + B_1 \ln C_e \quad (\text{II-5})$$

$$B_1 = RT / b \quad (\text{II-6})$$

q_e : capacité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

T : température ambiante (K)

A, b : constantes de Temkin

B_1 : chaleur d'adsorption (Kj /mol)

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

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes A , b et B_1 .

II-5-Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption des métaux lourds est réalisée par l'usage de différents modèles cinétique à ordre divers.

5-1-Cinétique pseudo-premier ordre

L'expression générale de la cinétique pseudo-premier ordre [36] est donnée comme suit:

$$dq / dt = K_{1ads} (q_e - q_t) \quad (\text{II-7})$$

L'intégration de la formule (II-7) dans les conditions suivantes:

$$\text{à } t = 0 \text{ et } q_t = 0 \quad \text{à } t = t \text{ et } q_e = q_t$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - K_{1ads} \cdot t / 2,303 \quad (\text{II-8})$$

Tels que :

K_{1ads} : la constante d'adsorption du pseudo-premier ordre (mn^{-1}).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

Le tracé de la forme linéaire de (II-8): $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps permet de déterminer les constantes K_{1ads} et q_e , obtenues respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

5-2-Cinétique pseudo-second ordre

La vitesse d'adsorption est réalisée suivant plusieurs recherches selon l'équation pseudo-second ordre [37]. La cinétique pseudo second ordre est donné par l'expression suivante :

$$dq /dt = K_{2ads} (q_e - q_t)^2 \quad (II-9)$$

L'intégration de l'équation (II-9) à $t=0, q=0$, et $t=t, q = q_t$:

On obtient l'équation suivante :

$$1/ (q_e - q_t) = 1/ q_e + K_{2ads} \cdot t \quad (II-10)$$

Avec :

K_{2ads} : la constante d'adsorption pseudo- second ordre ($g \text{ mg}^{-1} \text{ mn}^{-1}$).

q_e : capacité de soluté adsorbée à l'équilibre à l'équilibre (mg/ g).

q_t : capacité de soluté adsorbée à l'instant t (mg /g).

La forme linéaire de l'équation (II-10) est la suivante :

$$t /q_t = 1/ (K_{2ads} \cdot q_e^2) + t / q_e \quad (II-11)$$

Le tracé de la forme linéaire (II-11) : t /q_t en fonction du temps permet la détermination des constantes K_{2ads} et q_e , obtenues respectivement à partir de l'ordonné à l'origine et de la pente.

Chapitre III

Les adsorbants

Chapitre III

Les adsorbants

III- Les charbons actifs

1-Le charbon actif

Le charbon actif ou charbon végétal activé est un combustible solide, noir léger, constituée de matières carbonées, caractérisée essentiellement d'une structure microporeuse.

Les charbons c'est les divers produits issus de la carbonisation de matières organiques : 40 - 50 % cellulose, 20-30 % lignine , 15- 25 % hémicellulose et de 1- 1.5 % éléments minéraux. Les charbons sont des adsorbants organophyles, leurs structures n'est pas donc régulières. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'éclat entre les particules fins et les plus grosses peut atteindre plusieurs ordres de grandeurs.

Pendant les années 1834, Payen à étudié le charbon végétal d'ou il a déterminé la composition chimique du bois, à partir d'une substance d'une paroi cellulaires d'origine végétale, la structure interne d'une paroi végétal est constituée par plusieurs unité de D-glucose, qu'il est formée d'un constituant essentielles la cellulose [38].

La cellulose : La cellulose est la principale composante des parois cellulaires de la majorité des plantes, la structure de la cellulose formée à partir de 300 à 3000 unités de glucose, lié avec des liaisons de nature Béta (1-4) glucosidiques.

Le charbon actif aucun effet toxique existe sous deux formes : la forme granulée (CAG) et la forme en poudre (CAP). Il est extrait sous plusieurs natures minérales, végétal à base de charbon du bois qui est l'objectif de notre étude ainsi le fort pouvoir adsorbant est relié à la plus grande surface spécifique.

2-Différentes forme de charbon

2-1-Charbon actif en poudre (CAP) : Le charbon est pulvérisé en particule très fines ,d'où la taille est comprise 1 -100 micromètre. Généralement utilisé pour le traitement d'effluents liquides préparé par pyrolyse chimique .Le charbon actif en poudre (CAP) est introduit sous forme de suspension pour le traitement d'effluents.

Le (CAP) du point de vue économique est moins couteux à celui en grain. Il présente une surface de contact largement disponible à partir de l'air spécifique qui le caractérise.

2-2-Charbon actif en grain (CAG) : Le granulé des charbons est formé des particules de 0.5 à 10 mm. Le charbon granulé se distingue par des caractéristiques physiques variables d'après la matière première de fabrication .Le (CAG) principalement utilisés pour le traitement des gaz par activation physique. Les grains du charbon actif contient (90 %) de carbone et 10 % d'oxyde minéraux inertes.

Le présent travail, nous avons utilisé du charbon actif en grain fournie par Merck. La taille des grains environ 1.5 mm, la densité à température ambiante 20°C tend vers 1.8 – 2.1 g /cm³.

Le charbon actif généralement utilisé pour l'élimination des éléments métalliques dont on trouve l'efficacité du matériau.

Le charbon actif obtenu à partir des déchets solide de l'industrie du sucre pour l'étude de l'adsorption du cadmium, le matériau obtenue à partir de la cendre de bagasse été utiliser comme adsorbant efficace pour l'élimination des ions métalliques [17].

L'étude du charbon actif obtenu à partir des noix de coco, les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif commercial permet d'étudié le phénomène d'adsorption du cadmium Cd (II) et zinc Zn (II) . L'analyse structurale des charbons actifs (CHN) montre la présence de 41% carbone, 16% hydrogène et ~ 2% nitrogène [39].

Le charbon actif végétal à base de noyaux d'olives pour l'élimination des ions cationiques de cadmium. L'adsorption était efficace avec un taux d'adsorption de 66 % à température 28 °C et pH = 6 [22] ,ainsi par la cellulose 5et 6 d'une quantité 164 -250 mg/g[40].

La carbonisation du bois permet d'obtenir en atmosphère contrôlée le charbon du bois. Le procédé permet de réaliser l'élimination de l'humidité ainsi toute matière végétale ou organique volatil, afin d'obtenir un matériau contient seulement du carbone et quelques minéraux. La structure poreuse et la taille des dimensions des pores lui confèrent des caractéristiques particulières.

3- La structure des charbons actifs

L'adsorbant végétal possède de très nombreux pores à la surface du matériau quelle sont à l'origine de son activité. Suivant [41] MM. Dubinin, à donner les divers dimensions des pores contenus sur le charbon actif.

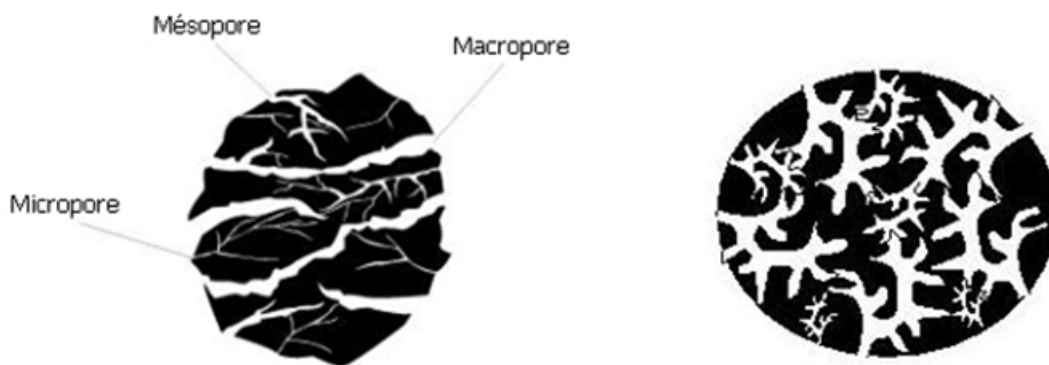


Figure (III-1): Schéma de la représentation d'un grain poreux.

Tableau (III-1) : Classification des pores.

Type de pores	Dimension des pores (nm)
Macropores	> 50
Mésopores	2 - 50
Micropores	0.5 - 1.4

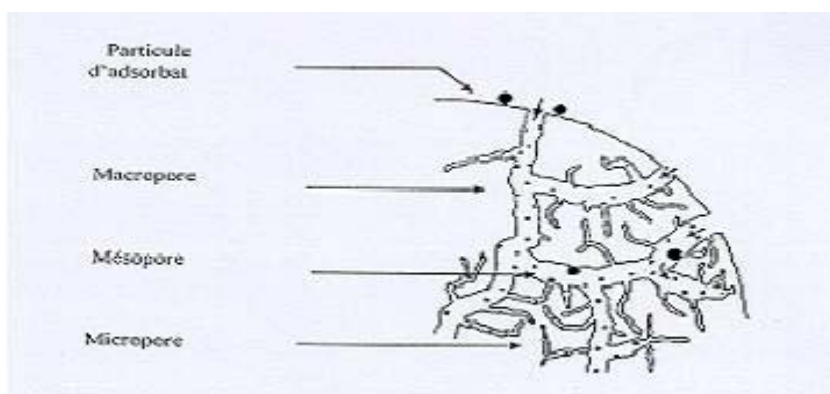
Le diamètre des pores dépend des pores existant dans la matière première à base carbonée utilisée. Les coques de noix de coco et de bois très denses donnent des micropores (< 2 nm), et les bois moyens produit les mésopores 2 – 50 nm ou les macropores (> 50 nm).

La taille des pores accessible pour l'adsorption des gaz est comprise entre 1 à 2 nm, alors que l'adsorption des liquides nécessite des pores dans l'intervalle 2 -10 nm.

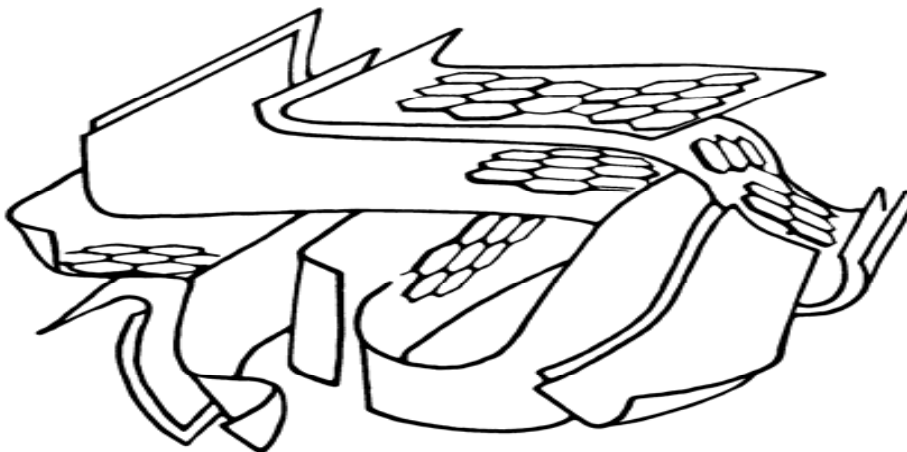
4-Texture poreuse des charbons actifs

La caractéristique principale de charbons actifs est due à la structure poreuse fines des pores formant l'ingrédient du matériau.

La figure (III-2) représente les divers canalisations distinguées par les dimensions des pores et leurs formes. Les charbons actifs contiennent des espaces ouvert relié à la surface externe permet la fixation des liquides vers les canalisations intérieur du solide. Les mésopores font l'intermédiaire du passage du fluide pour se fixer finalement dans les sites d'adsorption (micropores).



Figure(III-2) : Schéma représente la structure poreuse du charbon actif.



Figure(III-3) : Représentation de la microstructure d'un charbon actif [42].

La figure (III-3) représente la structure interne du charbon actif est formé d'un ensemble de cristallite. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

5-Les divers adsorbants

L'usage des solides poreux est répandu dans des domaines aussi vastes que la pétrochimie, la chimie fine, l'agro-alimentaire et l'environnement.

L'importance des matériaux poreux est également considérable en géologie et géophysique car de nombreux sols et roches sont poreuses. A l'heure actuelle, il est nécessaire de distinguer l'application des adsorbants dans de nombreuses technologies et d'identifier les solides les plus utilisées. Les argiles, les zéolites et les résines relativement utiles dans divers domaines d'application.

5-1-Les argiles

Les argiles sont des minéraux naturels, largement utilisées dans l'industrie, formées par le groupe d'aluminosilicates hydratés obtenus à partir de la dégradation des roches argileuses.

Les argiles possèdent une structure cristalline en feuillets, cette caractéristique les rend de bons adsorbants naturels. Les particules argileuses sont d'une taille microscopique ressemblant à des plaquettes. Le système en feuillets permet de distinguer les différentes variétés des argiles minérales : La kaolinite, la montmorillonite, la smectite, le chlorite,

KAOLIN : c'est une argile de couleur blanche, tendre, pure. Le kaolin est principalement la matière première de la porcelaine fine. La kaolinite est formée à partir de la décomposition de silicates d'aluminium, c'est un phyllosilicate hydraté sa formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

La bentonite : est une argile peut être considérée comme une smectite, principalement constituée de montmorillonite 80 % $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. La bentonite est utilisée pour l'élimination du plomb caractérisée par la surface spécifique de $49,68 \text{ m}^2/\text{g}$ (Rather-Zohar et al., 1983). La bentonite subit un séchage à l'étuve pendant une semaine à 60°C afin d'éliminer les polluants métalliques [43].

5-2-Les zéolites

Les zéolites sont d'origine naturelles ou bien synthétiques, il ya différents types des zéolites à l'heure actuelle il ya 150 types de zéolites synthétiques et environ 48 zéolites naturelles sont connues.

Les zéolites sont de nature allumino-silicates cristallisées microporeux d'une formule générale AlO_2M , $n\text{SiO}_2$ ou (M) représente le plus souvent un métal alcalin appartenant à la catégorie des minéraux les plus couramment trouvée à la nature et n supérieur ou égale à 1. Les zéolites sont différentes d'après la valeur de n et la structure cristallographique. Le rapport Si /Al désigne l'acidité du matériau, l'affinité électronique du cation d'aluminium est supérieur à celle de l'ion silicium par l'existence d'un électron de valence à l'ion d'aluminium, cette propriété stabilise la structure cristallographique des tétraèdres AlO_4^- des zéolites. La présence des cations dans les micropores des zéolites favorise l'adsorption, grâce à la création de champs électriques de l'ordre de 10^{10} Vm^{-1} , quand peut dire que les zéolites sont des adsorbants polaires puissants.

Les zéolites sont des solides possèdent une structure cristalline en feuillets, cette caractéristique les rends de bon adsorbants naturels.

La déshydratation des particules d'eau est facilement éliminer à haute température et les ions d'aluminium non saturés suivant leur structure de coordination [44].

5-3- Les résines

Les résines naturelles, de nature végétale, substances organiques liquide ou semi-solides. Les résines naturelles contiennent toutes du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène (composés organiques). Toutes les résines sont insolubles dans l'eau sont solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans d'autres solvants organiques.

La résine utilisée pour l'élimination des polluants contenus dans les eaux et les eaux usées d'industrie [4]. Les résines naturelles sont classées selon leur dureté et leur constitution chimique en trois catégories : les résines dures, les résines oléagineuses et les gommes – résines.

Chapitre IV

Méthodes de caractérisation

Chapitre IV

Méthodes de caractérisations

Les propriétés physico-chimiques et la modification de la structure interne du matériau conduit à l'utilité des méthodes de caractérisation du matériau utilisés qui sera l'étude du présent chapitre.

IV-1-Analyse thermique

L'analyse thermique est basée sur la mesure de la perte de masse en fonction du temps et de la température [45].

Le traitement thermique résulte des modifications de structure et d'autre part le changement de morphologie d'une structure donnée du solide analysé de présenter des propriétés particulières. Divers réactions se produisent à différentes températures lors de la défragmentation du matériau analysée d'où l'apparition des composants intermédiaires.

L'adsorption du cadmium et le zinc par charbon actif à été réalisée en régime dynamique (non-isotherme), la variation du changement de la morphologie de la structure des phases en fonction du temps et de la température.

IV-1-2-Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle décrit la mesure de perte de masse avec la montée de la température. Les propriétés thermodynamiques sont définies de nature (endothermiques ou exothermiques) liées aux réactions d'adsorption ou de décomposition.

La figure (IV-1) montre la procédure de mesure des échantillons analysés par la méthode thermique différentielle.

Les enregistrements des résultats obtenus ont été effectués à l'aide d'un microanalyseur thermique différentiel, sous atmosphère hélium à la montée de température avec une vitesse de 1 °C/mn.

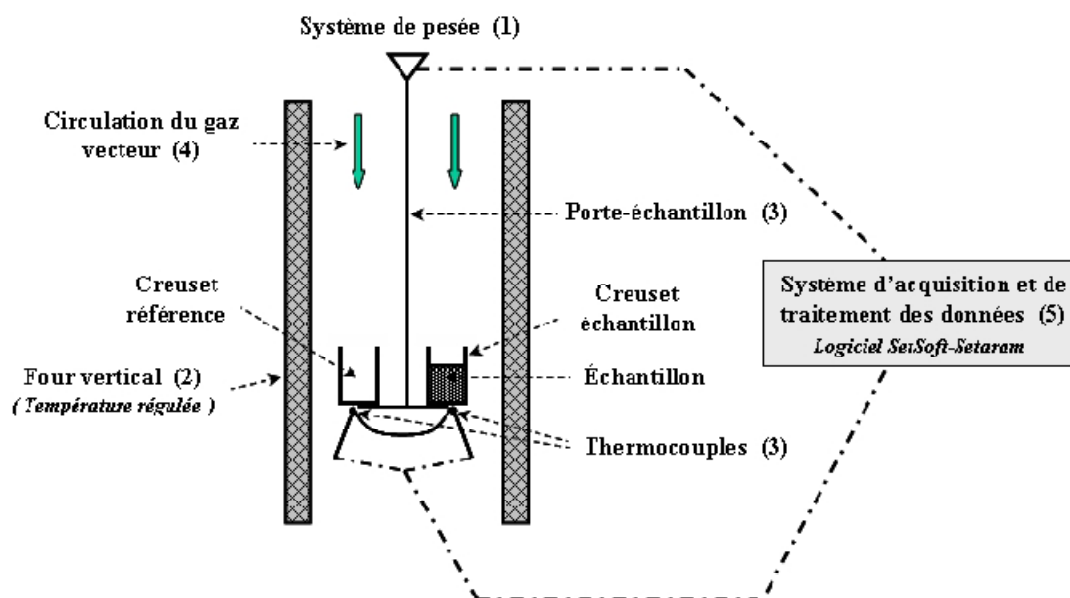


Figure (IV-1): Principe de mesure de l'analyse thermique différentielle.

IV-1-3-Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température et renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement.

Les mesures sont effectués au moyen d'un thermoanalyseur sous atmosphère à hélium contrôlée à la montée de température allant de 20 à 750°C avec une vitesse de chauffe 1°C/mn.

La courbe thermogravimétrique permet d'obtenir des informations sur la stabilité thermique de l'échantillon solide, sur la composition des constituants carbonés éventuel et la composition de tout composé intermédiaire pouvant être formé.

La dégradation des composées organiques lors de l'étude de l'élimination du cadmium par une boue résiduaires, présente une quantité extraite de 13.45 % de matière organique dégradée d'une boue résiduaire urbaine et 12.99 % d'une boue résiduaire urbaine et industrielle. Selon leurs recherche chaque pic exothermique comporte un composant constitutionnel relié à la température de fusion ainsi les divers analyses de l'échantillon afin de définir l'élément formé, qu'il est relié à la transformation allotropique à la structure du solide [46].

IV-1-4-Discussion des résultats

Les figures (IV-2), (IV-3) et (IV-4) représentent les courbes d'analyses thermogravimétrique (ATD /ATG) des différents échantillons étudiés. Les courbes ATD montrent globalement les mêmes allures. Permettent de déterminer la perte de masse des échantillons analysés et indiquent clairement la plus grande stabilité thermique obtenus à haute température.

On observe les pertes de masse pour le zinc et le cadmium à la masse optimal du charbon actif ainsi à l'augmentation de la masse du solide poreux pour le cadmium , les figures (IV - 2), (IV - 3) et (IV - 4) montre l'effet de déshydratation des particules d'eau réalisé à température différentes ,se produisent entre 329.93- 324.02 - 327.79 K.L'analyse thermique des deux métaux présentent un taux important de quantité d'eau supérieur à 10 % à température inférieur à 373 K.

Les pics sont intenses est visible traduit la réaction endothermique, indique le départ des molécules d'eau et l'élimination de l'humidité, ce qui explique le caractère hydrophile du charbon actif, suivie des valeurs d'enthalpies comme suite : 120.795 – 71.595 – 99.164 $\mu\text{V} \cdot \text{s} / \text{mg}$ pour les figures (IV - 2), (IV - 3) et (IV - 4).

Les figures illustrées présentent l'apparition des composés constitutionnels lors de la dégradation thermique. La présence des groupes fonctionnels de surface ainsi les sites de surface à caractère acide ou base est dus au caractère amphotère du charbon actif [38], qu'elle facilite la fixation des particules .Les pics exothermiques traduit la destruction des molécules.

Figure (IV-2) : Le zinc présente deux pics exothermiques localisés traduisent la destruction des molécules comme suite :

- $T_F = 672.49 \text{ K}$: relié d'un enthalpie $- 4.378 \mu\text{V. s / mg}$, la valeur de la température de fusion peut être attribué à la température de fusion de zinc, c'est-à-dire la solution contient des molécules de zinc non adsorbées .Donc l'adsorption augmente ce qui traduit la diminution de l'enthalpie d'adsorption.
- $T_F = 912.12 \text{ K}$: relié d'un enthalpie $-12.752 \mu\text{V. s / mg}$, à cette étape se produit l'état de calcination des particules de zinc, cette étape correspond à l'existence des molécules de magnésium, traduit l'état de saturation de l'adsorption du zinc à un effet important à l'équilibre d'adsorption.

Figure (IV-3) : Le cadmium présente un seul pic exothermique à la masse optimal du charbon actif, la température de fusion explique le changement allotropique de l'état cristallin du matériau.

- $T_F = 685.27 \text{ K}$: correspond à l'apparition des molécules de zinc d'un effet exothermique $- 4.961 \mu\text{V. s /mg}$.

Figure (IV-4) : Le cadmium présente un seul pic exothermique à l'augmentation de masse du charbon actif.

- $T_F = 693.43 \text{ K}$: L'augmentation de la quantité d'adsorbant favorise la diminution de l'enthalpie d'adsorption, la température de fusion est reliée à l'apparition des molécules de zinc traduit par un effet exothermique $- 5.476 \mu\text{V. s /mg}$.

Les différents résultats d'analyse thermogravimétriques (ATG) des divers matrices de charbon actifs montrent globalement, la calcination des échantillons conduits à une perte de masse d'environ 13 -18 % à 773 K pour le cadmium et de l'ordre de 25 % à 1073 K.

On constate que la composition chimique du charbon actif contient d'autres éléments métallique tels que le zinc et le magnésium apparaît lors de l'analyse thermique par l'effet exothermique.

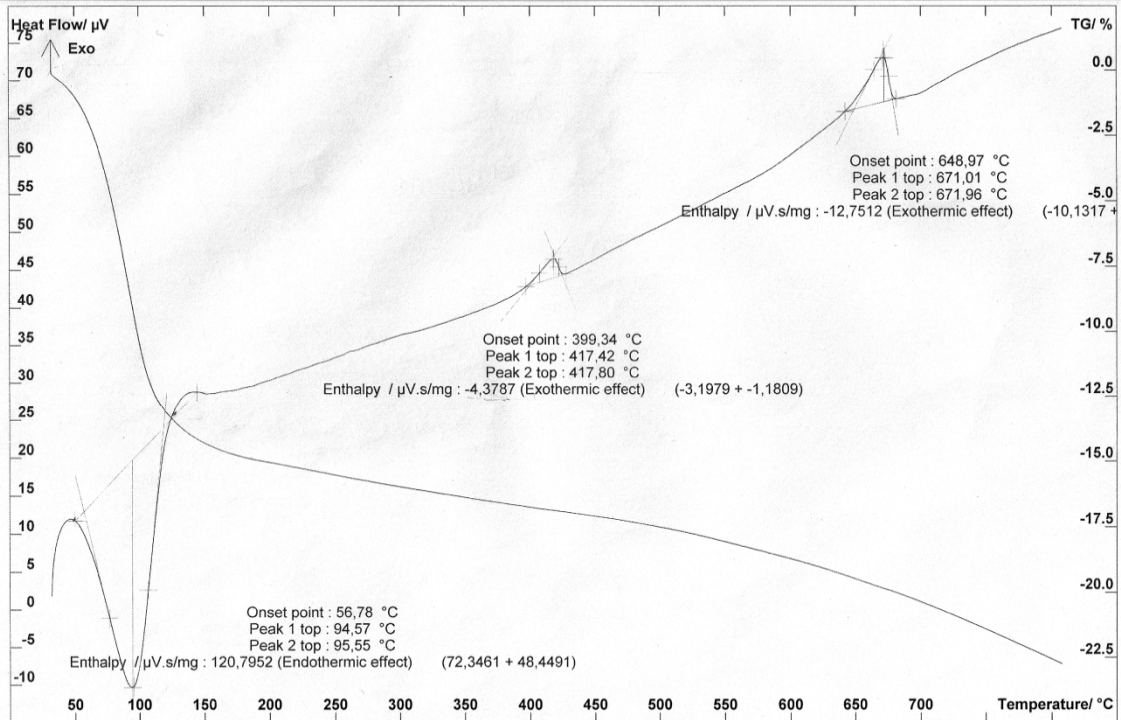


Figure (IV-2) : Analyse thermique des particules de zinc à la masse optimal.

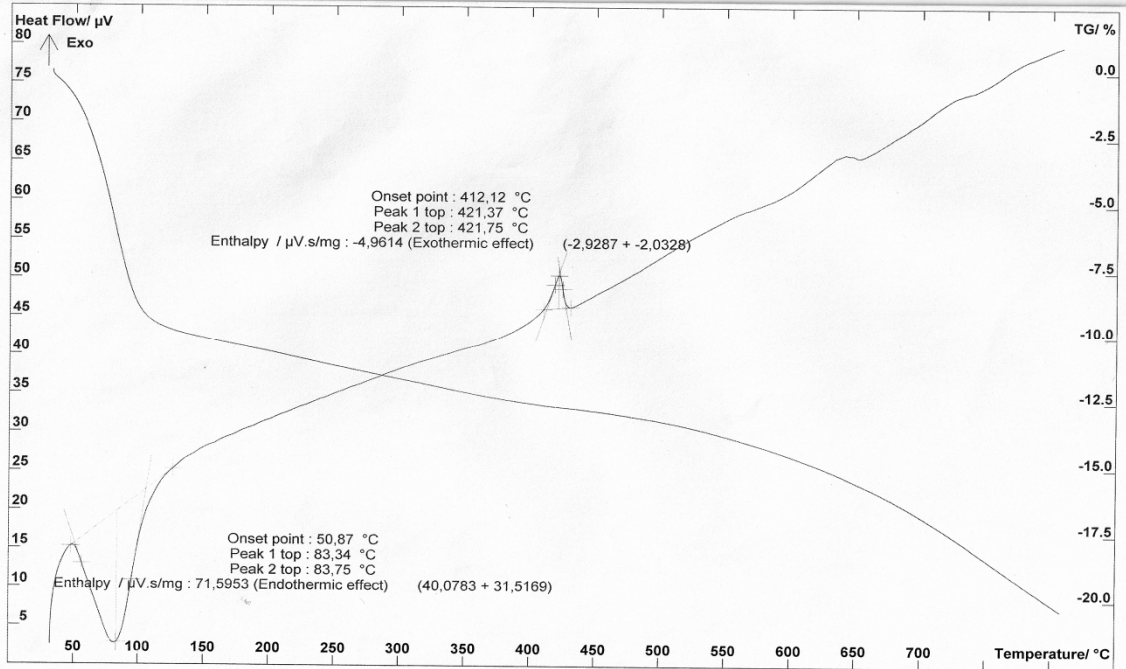


Figure (IV-3) : Analyse thermique des particules de cadmium à la masse optimal.

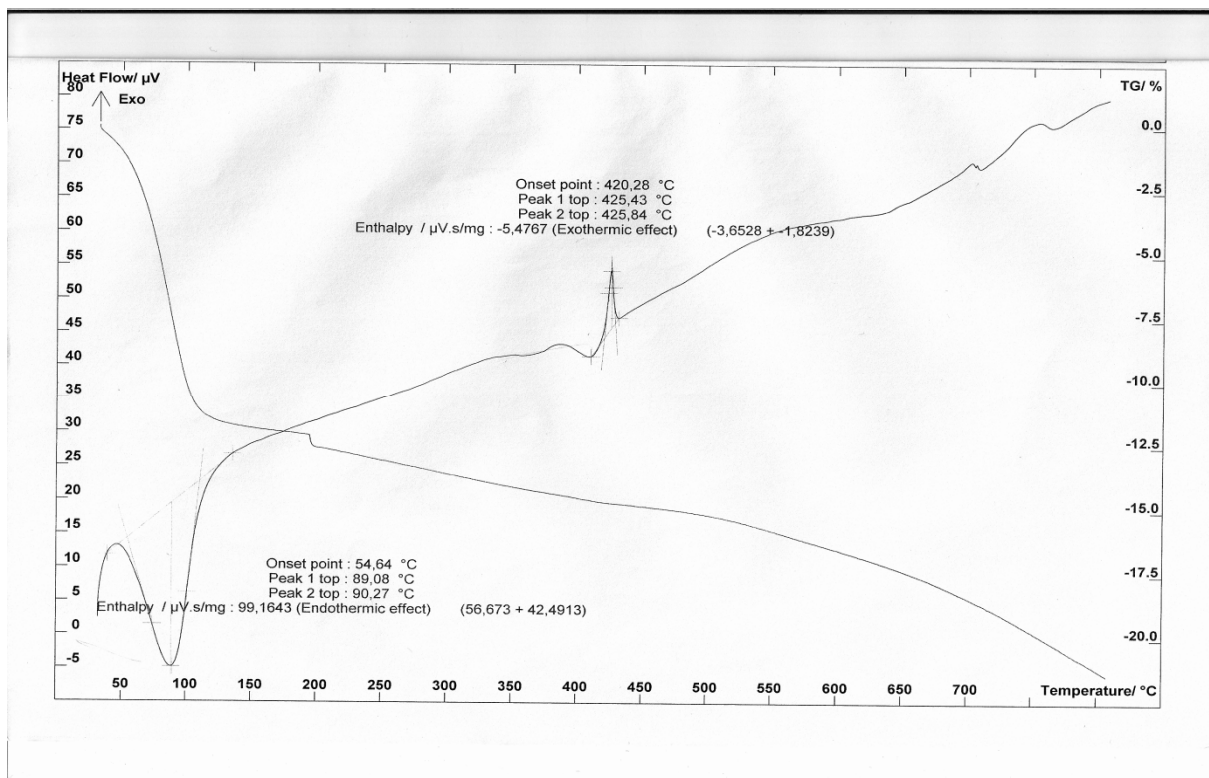


Figure (IV-4) : Analyse thermique des particules de cadmium à l'augmentation massique.

Conclusion

Les courbes de (ATD) indiquent que le matériau présente une stabilité thermique ce qui montre l'effet exothermiques, cela est en bon accord des résultats expérimentaux de l'étude thermodynamique.

Les enthalpies de fusion traduisent l'effet exothermique de l'adsorption du cadmium et le zinc ainsi l'effet endothermique de l'élimination des particules d'eau.

L'augmentation de la masse du charbon actif diminue le taux d'adsorption relié à la diminution de la valeur de l'enthalpie d'adsorption du cadmium. Donc l'analyse thermique nous a permis de confirmer les résultats obtenus à l'influence de la masse du solide.

L'étude reste incomplète à indiquée exactement les composants existants à chaque pic exothermique à partir des températures de fusion, alors il est nécessaire de l'utilité des méthodes complémentaire afin de définir parfaitement les constituants par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB).

IV-2-La surface spécifique (BET)

La surface spécifique [47] d'un adsorbant représente l'aire disponible pour la formation d'une monocouche. Plus la surface d'adsorption est large, plus que la capacité d'adsorption est importante. Les macropores ne contribuent pratiquement pas à la surface spécifique, par contre les pores intermédiaires les mésopores et les micropores créent la surface.

Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET. L'aire spécifique du charbon actif est comprise entre 500 et 1500 m² /g.

IV-3- La surface du solide

3-1 - La surface externe

La surface externe englobe la majorité de la surface des macropores, mésopores et la surface des feuillets aromatiques. la valeur obtenus de l'isotherme d'adsorption d'azote par charbon actif de la surface externe est 646.7648 m² / g, elle représente la surface non microporeuse.

L'adsorption en multicouche peut se produit à la surface externe du solide poreux.

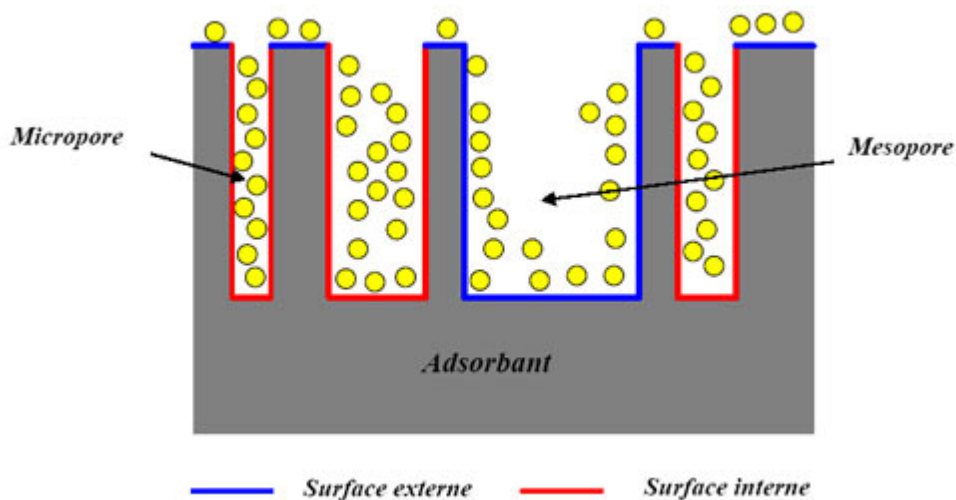


Figure (IV-5) : Représentation schématique de la surface externe du charbon actif [48].

3-2- La surface interne

La surface interne forme la structure microporeuse du charbon actif et représente les sites d'adsorption caractérisé d'une surface de 285.5196m² /g. Cette valeur représente le tière de la surface totale du charbon actif.

Suivant la classification générale des pores IUPAC, les micropores [49] peuvent être regroupés en trois sous catégories formant la surface interne du charbon actif, ils sont classés comme suite:

Micropores (< 20Å°) micropores:	14 – 20 Å°
 Supermicropores:	7- 14 Å°
 Ultramicropores :	< 7Å°

Le pouvoir adsorbant des charbons actifs est lié strictement à la structure microporeuse du solide, alors que les macropores constituent des voies d'accès pour les fluides (l'adsorbat) vers la surface interne, les mésopores favorisent le transport du liquide et les micropores sont les sites d'adsorption. Donc les (Supermicropores – Ultramicropores) jouent un rôle très important pour la cinétique d'adsorption [50].

IV-4-La méthode de BET

L'équation de B.E.T décrit la formation de multicouches de gaz condensé.La mesure de la surface de BET est réalisé par un appareil de mesure, qu'il permet de réaliser l'adsorption d'azote à l'état liquide à température (77.15 K), dans un domaine de pression relative 0.05 < P/ P° < 0.35 de la validité de la théorie de B.E.T , admettent que toutes les sites de surface d'un solide ait la même affinité pour le gaz [51].

L'adsorption d'un gaz en multicouche par un matériau est représenté par la transformée linéaire de Brunauer, Emmet et Teller (BET) du volume de gaz adsorbée (V), en fonction de la pression relative (P/P°) comme suite :

$$1/ V (P^{\circ}/P -1) = (1 / (V_m \cdot C)) + ((C- 1) / (V_m \cdot C)) (P /P^{\circ}) \quad (IV-1)$$

V : Le volume d'adsorbant dans les conditions standards de pression et de température par gramme.

V_m : le volume monomoléculaire des particules adsorbées (cm^3/g).

P° : pression de vapeur saturante du gaz (mm Hg).

P : pression du gaz (mm Hg).

C : la constante d'adsorption.

Lorsque V_m et C sont constants, l'équation (VI-1) devient sous la forme suivante :

$$1/ V (P^\circ/P -1) = a. P/P^\circ + b \quad (\text{IV-2})$$

L'équation (IV-2) permet d'obtenir la valeur de V_m .

Le tracée de $1/ V (P^\circ/P -1)$ en fonction de P/P° permet d'obtenir V_m et C à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine.

$a = (C- 1) / V_m. C$: représente la pente

$b = 1 / V_m. C$: représente l'ordonnée à l'origine

Donc il est claire de définir V_m à partir de $a+b = 1 / V_m$ cela correspond à

$$V_m = 1 / (a+b)$$

$$V_m = 301 .687 \text{ cm}^3 / \text{g}$$

Il est nécessaire de réduire le domaine des pressions relative .Dans ce cas l'aire spécifique BET que nous l'avons obtenu, doit être nommée «air spécifique BET équivalent » signifie que cette valeur a été calculée en admettant qu'une couche monomoléculaire se forme dans les micropores de la même façon que sur une surface plane.

La surface spécifique [52] est donnée par la formule suivante :

$$S_{\text{BET}} = (N / 22414). V_m . \sigma_m (\text{N}_2) \quad (\text{IV-3})$$

S_{BET} : l'air spécifique total du solide en (m^2/g).

N : nombre d'Avogadro $6,023 \cdot 10^{23}$.

V_m : volume adsorbée d'une monocouche.

$\sigma_m (\text{N}_2)$: l'air moléculaire d'une particule d'azote adsorbée (16.2 \AA^2).

Donc la distribution de la taille des pores est reliée généralement à la caractéristique de la structure hétérogène du solide poreux [46,53].

Tableau (IV-2) : Les propriétés de surface du charbon actif.

W_0 (cm^3/g)	L_0 (mm)	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{tot} (m^2/g)
0.1358	1.5	932.28	646.76	285.51	932.28

M.Kessoum et al, ont caractérisé le charbon actif commercial (Picachem 150), le fournisseur Pica (Vierzon, France) .Les propriétés poreuses du charbon actif ont été caractérisé par l'application de la méthode de B.E.T à partir des isothermes d'adsorption d'azote à l'état liquide (77 K) à l'aide d'un appareil de mesure Micrometrics ASAP (2000).Les propriétés poreuses du charbon actif (Picachem150) sont présentées au tableau (VI-3) :

Tableau (IV-3) : Propriétés physique du charbon actif.

W_0 (cm^3/g)	L_0 (mm)	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{tot} (m^2/g)
0.75	2.43	2030	630	617	1247

W_0 : volume des micropores (cm^3/g).

S_{BET} : surface spécifique de BET (m^2/g).

S_{ext} : surface externe m^2/g .

S_{Micro} : surface des micropores (m^2/g).

S_{tot} : surface total (m^2/g).

L_0 : taille des particules (mm).

IV-5-Caractérisation texturale

La figure (IV-5) représente l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K.Le volume adsorbée croit à basse pression relative P/P° , et indique la distribution des tailles des pores .L'isotherme obtenue correspond à un isotherme type (I) .Il est en parfaite accord avec la classification des types d'isothermes d'adsorption de (IUPAC). L'isotherme type (I) est reliée à l'existence de la structure microporeuse.

L'établissement du palier d'équilibre à basse pression relative (P/P°) indique la fixation limite de l'azote dans les pores du matériau. Cela est en bon accord avec d'autres travaux [44].

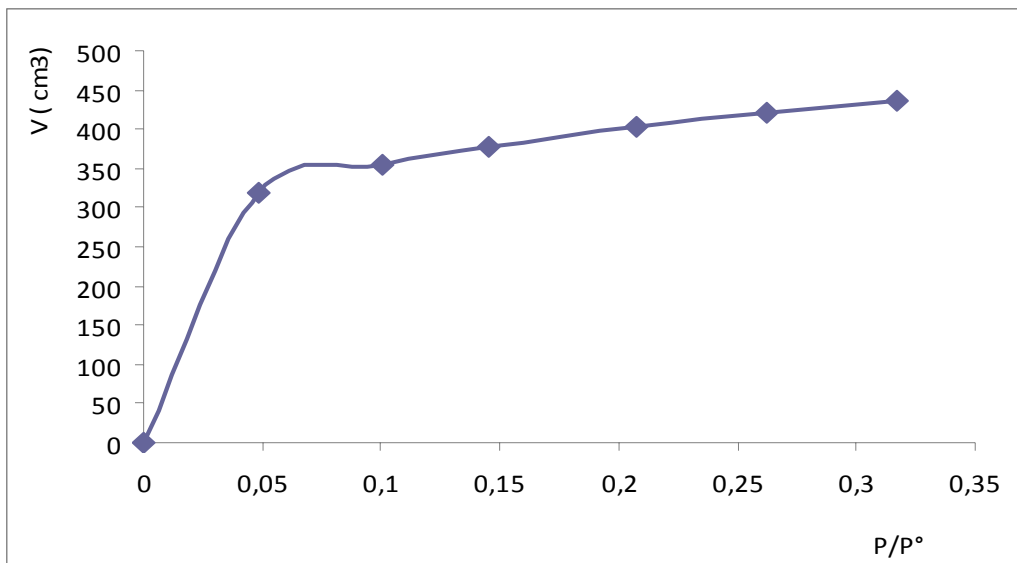


Figure (IV-5) : Isotherme d'adsorption d'azote (N_2) à 77K du charbon actif.

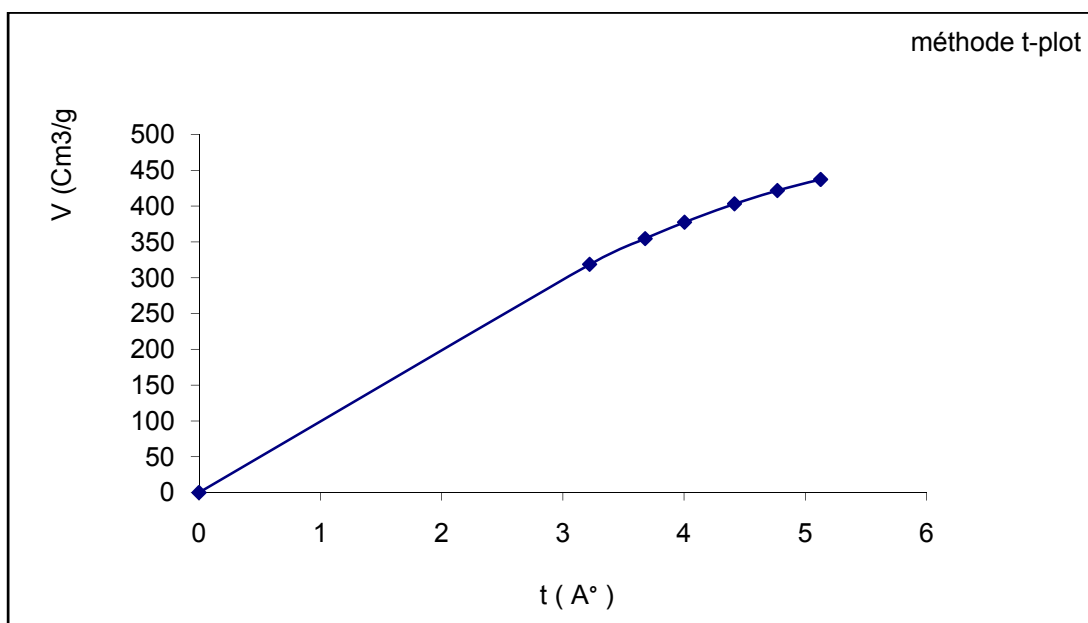


Figure (IV-6) : Estimation de la surface externe par la méthode de t-plot du charbon actif.

IV-6- Le volume poreux

Le volume poreux et la distribution de la taille des pores sont déterminés par l'isotherme d'adsorption d'azote à (77K) suivant la méthode de t- plot , Il est nécessaire de connaître la répartition de taille des pores en fonction de leurs largeurs. On constate que le volume des pores augmente à l'augmentation de la taille des pores.

Le volume des micropores $0.13587\text{cm}^3/\text{g}$. L'air des micropores $285.52\text{ m}^2/\text{g}$. La figure (VI-6) confirme que le matériau est un charbon actif microporeux (UIPAC) puisque la taille des particules de l'ordre 5 \AA , le type d'isotherme type (I).

IV-7- Caractéristique physico-chimique des charbons

Les charbons actifs commerciaux caractérisés par la surface spécifique liée à la taille des particules [54] et les propriétés physico-chimiques notées comme suite au tableau suivant [41] :

Tableau (IV-4) : Caractéristique du charbon actif.

Propriété physico-chimique	Charbon SKC	Charbon Merck
Surface spécifique (m^2/g)	1120	1150
Volume totale des pores (cm^3/g)	0.59	0.6
Volume des micropores (cm^3/g)	0.43	0.37
Teneur en oxygène (% poids)	8.7	10
pH solution aqueuse	9.7	5.7

Chapitre V

Etude paramétrique

Chapitre V

Etude paramétrique

V-1-Procédure expérimentale

L'effet de dilution à partir de la solution mère 1000 mg /l permet la préparation des concentrations initial en cadmium et de zinc séparément, par la dissolution des sels de nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.5%) et le zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à l'eau distillée. Les concentrations métalliques de Cd (II) et Zn (II) est en solution d'une masse de charbon actif. L'acide nitrique HNO_3 et NH_4OH utilisée à concentration assez diluer afin d'ajuster la valeur du pH et de dissoudre les particules de zinc et de cadmium.

L'agitation des solutions métalliques se face à l'aide d'une secoueuse à vitesse d'agitation 200 tours / min pendant une durée de 120 minutes, l'adsorbat est centrifugée pendant 20 minutes filtré avec papier wathman 9 mm ensuit analysé par ICP et SAAF.

Le rendement d'élimination des solutions de Zn (II) et Cd (II) est calculé comme suite :

$$\% \text{ Rend} = (C_0 - C_F) \cdot 100 / C_0$$

% Rend : le rendement d'adsorption de la solution métallique.

C_0 : la concentration initial du métal (mg /l).

C_F : la concentration résiduelle du métal en solution (mg /l).

1-Effet du temps d'équilibre

Les essais d'adsorptions sont réalisés à vitesse d'agitation 200 tours /min , les concentrations initiales 150 mg /l Cd (II) , Zn (II) , la masse de l'adsorbant à été fixée vers 0.25 g , dans un milieu à $\text{pH}_{\text{sol}} = 3$ de cadmium et le zinc à température 21°C.L'agitation des solutions métalliques se déroule pendant une durée de 120 minutes.

Les résultats obtenus montre le taux d'adsorption augmente rapidement vers une valeur maximale 81.70 – 92.6 % pour le zinc et le cadmium.

Le taux d'adsorption maximale est relié aux force de Van Der Waals quelle sont importante et orientent les molécules vers la surface du solide d'où la fixation de l'adsorbat augmente. Donc plus on a d'électrons localisés, plus l'adsorption est élevée, la disponibilité des sites libres.

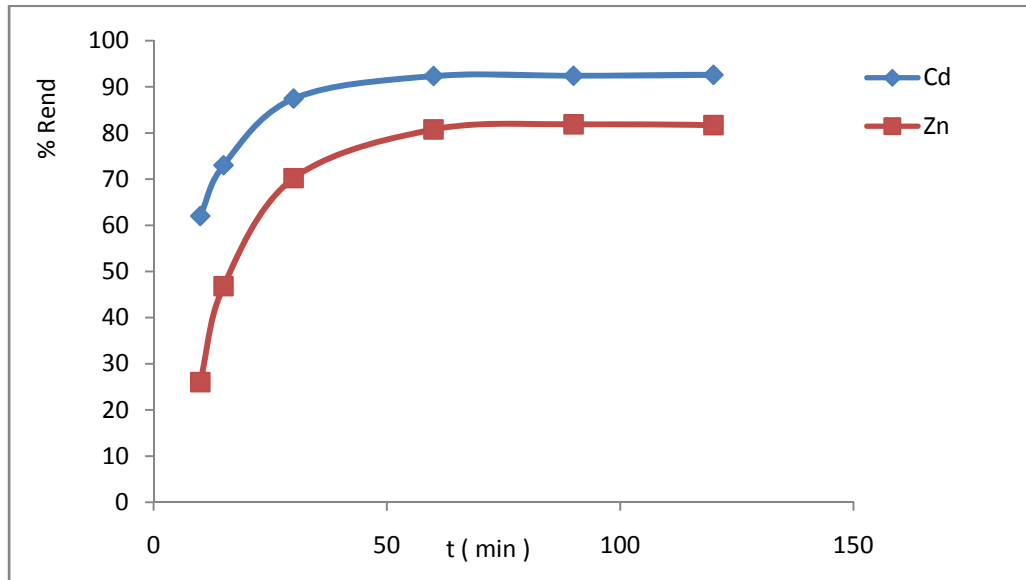


Figure (V-1) : Détermination du temps d'équilibre de l'adsorption du cadmium et le zinc par charbon actif.

Le rendement d'élimination augmente au début afin d'atteindre une valeur 70.21- 87.45 % à 30 minutes, ensuite s'établie l'équilibre d'adsorption des ions métalliques à 60 minutes conduit à un rendement de 81.89 % - 92.4 % de Zn(II) et Cd (II).

L'apparition du palier d'équilibre traduit le taux d'adsorption maximale du Cd(II) et Zn (II). A cette étape la vitesse devient légèrement lente jusqu'à 60 minutes reliée aux temps d'équilibre. Cela traduit l'état d'équilibre d'où la capacité adsorbée des cations métalliques devient constante, vérifie que l'équilibre est atteint pendant 60 minutes.

Une première étape traduit l'adsorption rapide et sélective pendant 60 minutes traduit l'état d'équilibre d'où les particules se fixent dans les micropores, ainsi l'existence des groupes fonctionnels de surface tels que NO_2 , NOH , COOR augmente l'adsorption. La structure poreuse de l'adsorbant suivi de l'étape la plus lente relié à l'adsorption maximale traduit la fixation des particules et représente la surface externe du charbon actif.

Donc la phase rapide atteint (à 60 min) traduit la fixation maximale à la surface microporeuse et l'état de saturation représente la surface externe du charbon actif d'où les groupements OH, NH₂, SO₂ et COOH diminue l'adsorption afin de l'apparition du palier de saturation. Donc les molécules s'adsorbent à la surface du charbon actif à l'intermédiaire des groupes fonctionnels de surface.

Le charbon actif contient des macropores à la surface externe, celles sont plus large, donc l'adsorption des ions métalliques est rapide ce qui traduit la forte capacité d'adsorption du métal.

Au court d'adsorption les pores de surface se remplissent de liquide et deviennent saturés alors que les cations métalliques se dirigent vers les pores internes du solide, ceux sont toujours accessibles à adsorber les particules.

On constate le rayon ionique du cadmium est supérieur au zinc ($r_i(\text{Cd}) = 1.71 \text{ \AA}$, $r_i(\text{Zn}) = 1.53 \text{ \AA}$), $r_i(\text{Cd}) > r_i(\text{Zn})$. Le diamètre des micropores est plus large ($d_{\text{micropores}} < 20 \text{ \AA}$) donc l'adsorption des ions de cadmium aura lieu dans un temps court grâce à la disponibilité des sites d'adsorption libre chargés négativement, ainsi le phénomène de surface est réalisé à partir des forces de London.

Donc les molécules à haute volume molaire s'adsorbent rapidement, ensuite les molécules à faible taille moléculaires.

L'étude de l'élimination du cadmium et le zinc par charbon actif est établie à 60 minutes de contact, on remarque le cadmium est plus sélective que les ions de zinc.

La cinétique d'adsorption du cadmium par les noyaux d'olives permet une élimination de 80 % atteint pendant 20 minutes et l'équilibre s'établit à 120 minutes, donc la fixation du cadmium aux sites actifs se produit préférentiellement à la surface du solide [55].

L'élimination du cadmium et le nickel par 10 g/l des cendres de charbon à permet d'extraire 14 - 12 mg/g réalisé à pH = 6, l'équilibre s'établit à 60-80 minutes d'où la concentration des ions métalliques devient constantes [17].

Le charbon actif en grain et les céréales de riz RHA 300 –RHA 400 –RHA 500 ont été utilisés pour l'élimination du phénol à concentration 10 mg/l et 10 g/l d'adsorbant à pH=5 pendant 5 heures, le processus d'adsorption est très rapide atteint l'équilibre à 120 minutes et

l'adsorption maximal obtenu par le charbon actif en grain cela due à la large surface spécifique du charbon en grain par rapport aux autres adsorbants [56].

2-Effet de la masse

L'influence de la concentration massique du solide à l'étude de l'élimination des cations métalliques, à permet de mettre en évidence la variation de masse de 240 - 280 mg du charbon actif agité pendant 60 minutes sous l'influence de la stabilité de la température $T = 293 \text{ K}$, concentration initiale du métal 150 mg / l et le $\text{pH}_{\text{Sol}} = 2 - 5.90$: Zn (II) et Cd (II).

On observe , Figure (V-2) et (V-3) l'augmentation du taux de fixation des particules métalliques à la surface du charbon actif à l'augmentation de la masse du solide, ce qui explique le grand pouvoir adsorbant et la large surface spécifique développée du charbon actif.

Les courbes obtenues montrent le rôle majeur de l'effet de masse du charbon actif introduite .Cela explique la disponibilité des sites d'adsorption libre et la large surface spécifique du solide poreux. Toujours apparition du palier de saturation traduit l'équilibre d'adsorption des métaux, ainsi l'état de saturation des pores.

La figure (V-2) et (V-3) montre le rendement maximale de l'adsorption Cd (II) et Zn (II) 84.88 % – 82.39 % obtenu à la masse optimal d'adsorption vers 0.25 g de charbon actif. L'augmentation de la masse d'adsorbant vers 0.28 g traduit l'état d'équilibre d'un taux d'adsorption de 90.01 – 83.56 % du cadmium et le zinc, quelle permet de confirmer la forte capacité d'adsorption du charbon actif en grain, ainsi l'affinité du métal.

La masse optimal 250 mg du solide poreux représente l'adsorption maximale du cadmium et le zinc, l'augmentation de la surface de transfert des particules, la vitesse de diffusion des particules croit ce qui favorise l'augmentation des sites actifs de l'adsorbant.

Donc l'adsorption du cadmium est sélective par rapport aux ions de zinc cela est due au milieu réactionnel, le pH influe sur l'adsorption des molécules que nous allons examinés l'influence de la variation de ce paramètre.

En conclusion l'adsorption est totale lors de l'établissement d'équilibre d'adsorption. La masse optimale de fixation des particules métalliques évaluées vers 250 mg de charbon actif. Donc le charbon actif utilisé possède la propriété poreuse largement développée qu'il permet d'être utile à l'élimination des substances toxiques.

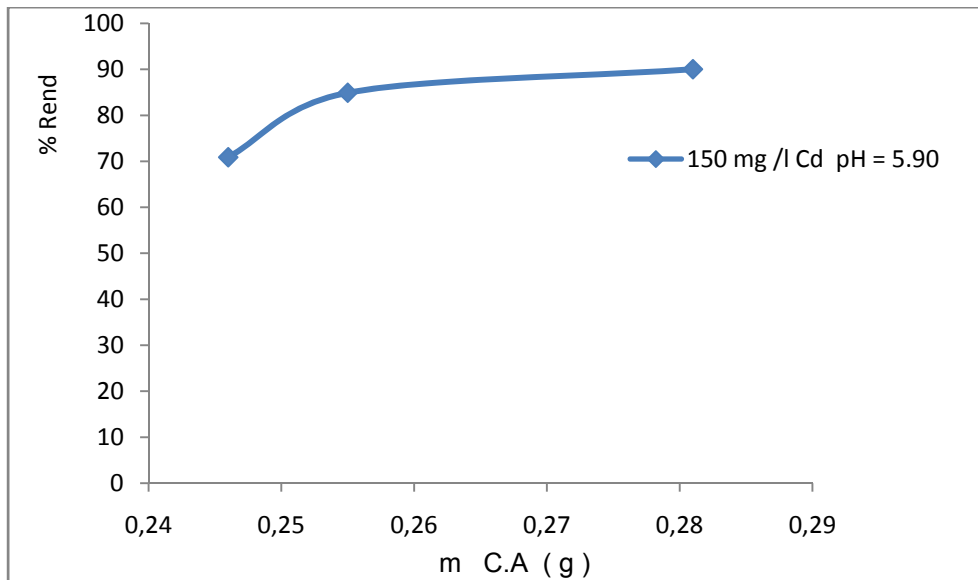


Figure (V-2) : L'adsorption du cadmium par charbon actif : Effet de masse.

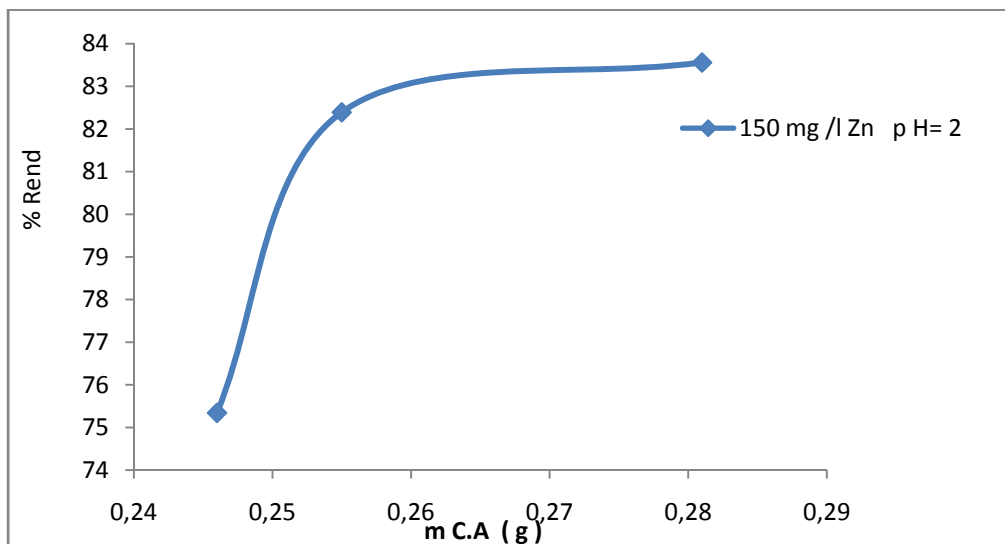


Figure (V-3) : L'adsorption du zinc par charbon actif : Effet de masse.

3-Effet de la concentration initial du métal

Les essais d'adsorption de la variation de concentration du cadmium et le zinc ont été menés au même mode expérimental.

Pour examiner l'influence de la concentration métallique par le solide, à été fixé dans un domaine variable en concentration de 50 – 200 mg / l en métal, mis en contact avec la masse de charbon actif de 0.25 g , $pH_{sol} = 2 - 6$ pour le zinc et le cadmium sous l'effet du mode d'expérience précédent.

3-1- Effet de la concentration initiale cadmium

Les résultats montrent la concentration optimale obtenus 50 mg / l en cadmium. La présence de l'adsorbant en milieu réactionnel résulte une augmentation rapide dans l'établissement de la courbe d'équilibre .Cette effet ,le taux d'adsorption augmente en générale à la diminution de la concentration du cadmium, on peut conclure que l'adsorbant élimine les cations métalliques et la récupération maximale du cadmium d'une valeur de 94.86 % obtenue à la concentration optimal.

On constate la diminution du taux d'adsorption de 90.64 -85.90 - 80 % en concentration initial de cadmium de 100 - 150 - 200 mg /l.

L'augmentation du taux d'adsorption du cadmium à la diminution de la concentration initial du cadmium est relié à la stabilité des ions métalliques en solution ce qui favorise l'interaction des particules de l'adsorbat avec l'adsorbant d'où la fixation des molécules augmentent.

L'élimination du cuivre par la sciure de bois, la concentration varie de 1- 5 - 10 - 25 mg / l en contact de 0.5 g d'adsorbant, la concentration d'adsorption du cuivre diminue lors de l'augmentation de la quantité de métal fixé .Le rendement d'adsorption augmente de 70.84 % à 90.4 % relié à la capacité d'adsorption 3.74 – 0.18 mg /g lors de la diminution de la concentration de 25-1 mg /l en cuivre [57].

Le taux de fixation du cadmium pour une variation de concentration (20, 60,100, 200) mg / l Cd (II) en contacte de 2 g / l des grains de raisins, à permet de récupérer une quantité maximale de 16 mg / l avec une concentration optimale de 20 mg / l Cd (II) [58].

La capacité maximale d'adsorption du cadmium, zinc et le nickel par charbon actif d'une variation de concentration de (50. 100. 200. 500) mg/l en contact de 20 g / dm³de charbon actif .La capacité maximale est obtenu 11- 14.72 - 14.64 mg /l du cadmium ,zinc et le nickel respectivement à concentration optimale de 500 mg/l. Donc le zinc à permis une capacité d'adsorption maximale par apport aux autres métaux [39].

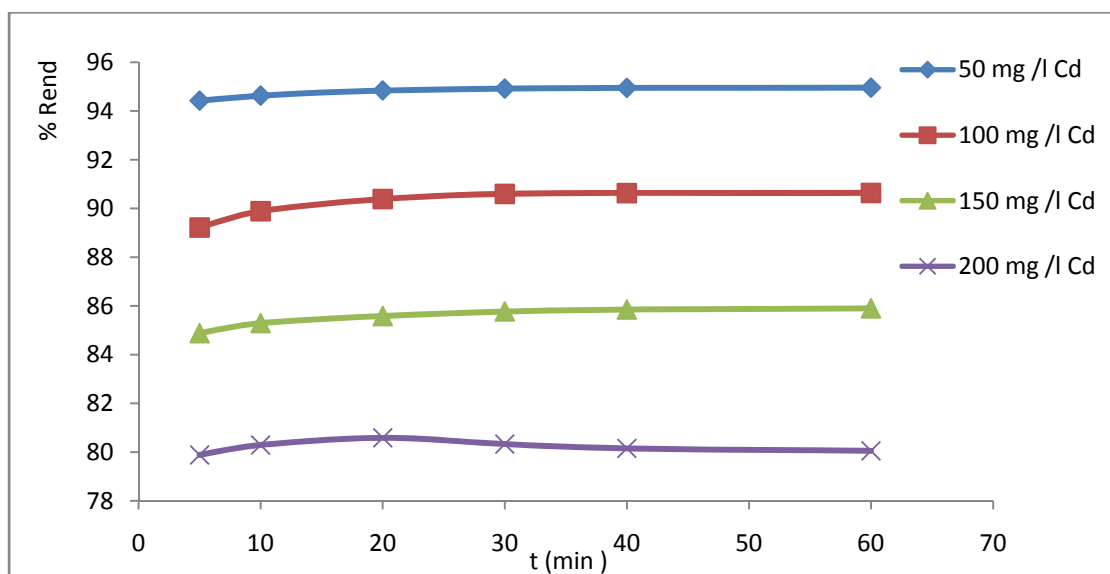


Figure (V-4) : L'adsorption du cadmium par charbon actif : Effet de concentration initial.

3-2-Effet de la variation de la concentration en zinc :

La figure (V-5) montre l'augmentation du taux d'adsorption du zinc en fonction du temps de contact à la variation de la concentration initial. L'augmentation du taux d'adsorption augmente à la diminution de la concentration initiale du zinc. La concentration optimal obtenu 200 mg /l Zn (II), d'un rendement évaluée de 98%, suivie de la dégradation du taux d'adsorption de 88.5 – 73.6 – 59.3 % des concentrations initial 150 - 100 – 50 mg /l.

On observe l'augmentation du rendement d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initial du zinc, en fonction du temps de contact. Donc le phénomène d'adsorption est favorisé à forte concentration 200 mg /l en zinc ce qui caractérise la mobilité des ions métalliques.

L'influence de la concentration initial sur l'élimination du cadmium et le zinc a été obtenue à concentration optimal 50 - 200 mg /l. L'adsorption varie selon l'espèce métallique ainsi la mobilité des ions du milieu réactionnel, ainsi l'existence des sites libres à la surface.

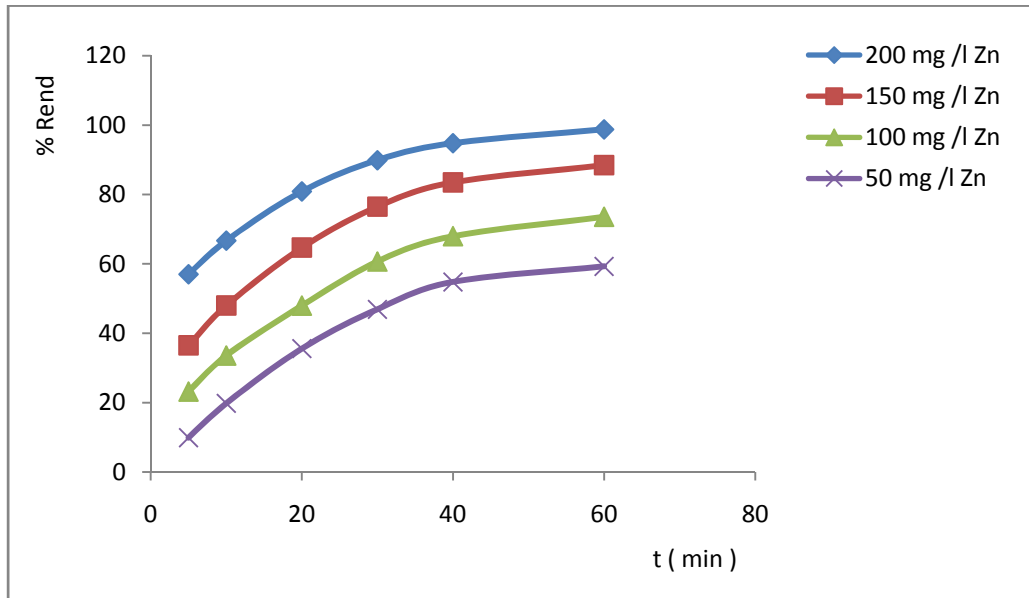


Figure (V-5) : L'adsorption du zinc par charbon actif : Effet de concentration initial.

4-Effet de température du zinc

L'expérience d'adsorption de la variation de température a été menée dans un domaine variable de température allant de 298- 308 -318- 338 K .La température a été fixée à l'usage d'un bain thermostaté (le batch d'adsorption) suivie de l'agitation en cours du temps. Les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants la masse du charbon actif 0.25 g, la concentration initial en zinc : 150 mg /l, pH 2 et t = 60 minutes.

La figure (V-6) représente l'augmentation du rendement de fixation du zinc par le charbon actif en fonction du temps de contact à l'effet de diminution de la température.

Les résultats obtenus montrent la même allure des courbes cinétique pour l'adsorption du zinc en fonction de la variation de la température.

On remarque le taux d'adsorption des particules diminue lors de l'augmentation de la température de 298 – 338 K , l'augmentation de la température diminue l'élimination du zinc, c'est-à-dire il y'a un dégagement de chaleur expliqué par le processus exothermique.

Le taux d'adsorption maximale obtenus à 298 k d'une valeur 99.02 % pendant 60 minutes de contact ensuite on observe la diminution du rendement d'adsorption avec l'augmentation de température de 308 - 318 - 338 K favorise la diminution d'adsorption du zinc à obtenir 85 -79.3 -72.3 % une diminution importante.

L'augmentation de température à un effet défavorable sur le rendement d'adsorption du zinc, donc l'élimination se déroule à basse température.

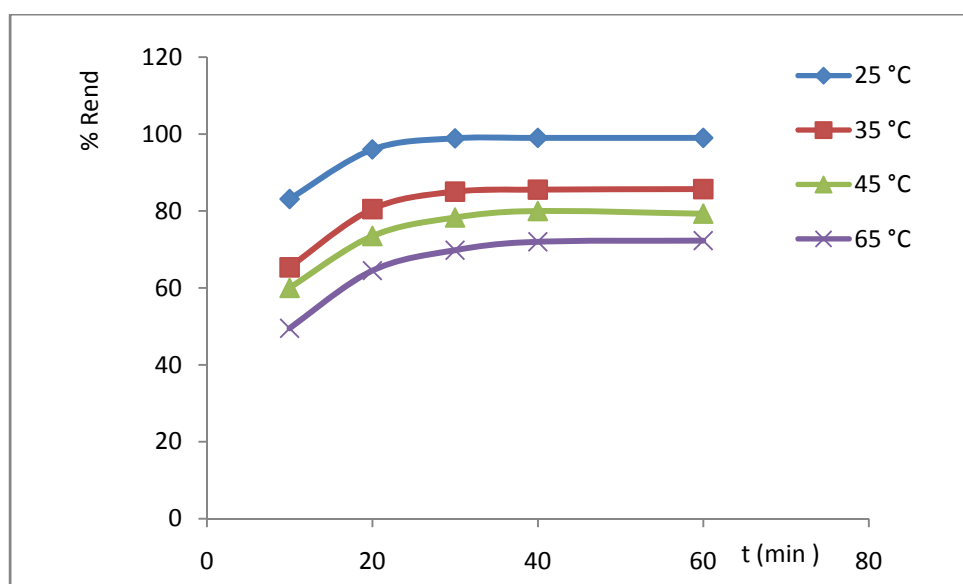


Figure (V-6) : L'adsorption du zinc par charbon actif : Effet de température.

La récupération du Cd (II) s'effectue à basse température lors de l'étude de l'adsorption du cadmium par les grains de raisin dans la gamme de (20 - 30) °C, la capacité de fixation diminue de 13.56 mg/g à 20 °C vers 11.48 mg /g à 30 °C, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption y compris de 2.5 – 3.5 heures [58]. L'augmentation de la température résulte la diminution de la capacité d'adsorption .La température influe la désorption par conséquent la réversibilité de l'équilibre d'adsorption.

Le taux d'adsorption du cadmium par les noyaux d'olives à pH = 6 dans un domaine de variation de température 28 °C - 45 °C diminue de 66 – 42 %, l'adsorption est effectuée à basse température [22].

L'adsorption du chrome par charbon actif dans la gamme de température de 30-50°C. La capacité d'adsorption augmente à la diminution de la température, afin d'obtenir une valeur 1.09 mmol /g à 30 °C [59].

L'extraction du plomb par charbon actif et le charbon actif en grain lors de la montée de température de 30 - 40 - 50- 60 °C à concentration 100 mg / l à pH = 6, montre que la capacité d'adsorption augmente à l'augmentation de la température, indique la variation de la capacité d'adsorption de 3.91 - 4.38 mg / g pour le charbon actif et 3.40 – 3.77 mg /g et le charbon actif en grain [60].

L'élimination du zinc par la bentonite naturel à 20 °C à concentration 300 mg /l, extrait une capacité d'adsorption maximal 52.91 mg /g.L'augmentation de la variation de la température 20 - 80 °C favorise la diminution du taux d'adsorption, la basse température 20°C nécessite d'obtenir un bon rendement d'élimination des particules de zinc par la bentonite naturel [61].

VI-5-Effet du pH

Le pH à un rôle très important dans la solution métallique où il influence la charge de surface du matériau et permet d'expliquer le phénomène d'adsorption.

VI-5-1- Effet du pH de l'adsorption du zinc

La concentration initial de 150 mg /l de solution de zinc avec 0.25 g C.A la masse de l'adsorbant, agité pendant 60 minutes .Les valeurs de pH ont été variées dans le domaine de variation du pH de $0.5 \leq \text{pH} \leq 5$ avec la constante des autres paramètres.

La variation du pH est ajustée à l'aide de solution assez diluer HNO_3 et NH_4OH .

La gamme de pH = 0.5 -3 le zinc se retrouve à l'état libre sous forme Zn^{2+} . $1 \leq \text{pH} \leq 2$ état de stabilité. Les particules de zinc sont faiblement adsorbées.

On constate à pH= 3 que les molécules de zinc sont faiblement adsorbée due à la diminution des sites libre portant des charges négatives, le rendement de fixation du zinc obtenue 84.237 % à p H = 3 donc à cette étape peut être expliqué par le changement d'orientation des molécules adsorbées à la surface du charbon actif, donc les molécules

adsorbées vont être réabsorbées à la surface du solide grâce aux groupes fonctionnels de surface du charbon actif ce qui favorise que le degré de recouvrement du solide poreux augmente est l'adsorption croit légèrement à fin que toutes les particules soit adsorbées afin d'atteindre la capacité maximale d'adsorption.

Le taux maximal d'adsorption du zinc est évalué vers 97.67 % obtenue à pH =4. Le rendement d'adsorption diminue régulièrement avec l'augmentation du pH, à pH > 4 le rendement d'adsorption diminue rapidement d'où il atteint un taux d'élimination 95.348 % à pH= 5.

L'élément métallique adsorbé sur les sites actifs, est alors régulièrement soumis à un processus d'échange de surface. D'ou le phénomène d'adsorption est un processus réversible.

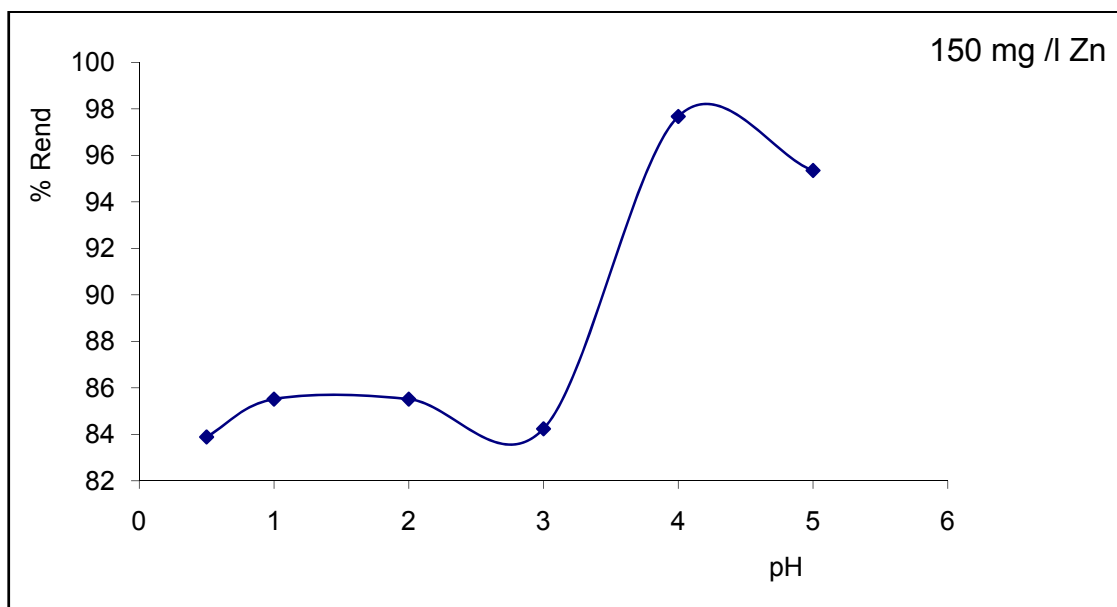


Figure (V-7) : L'adsorption du Zn (II) sur charbon actif :Effet du pH.

VI-5-2-Effet du pH de l'adsorption du cadmium

L'effet de la variation du pH dans une gamme $3 \leq \text{pH} \leq 6$ de l'adsorption du cadmium par charbon actif réalisé par la mise en contacte 50 mg / l Cd (II) avec 0.25 g d'adsorbant agité pendant 60 minutes sous les conditions d'expérience précédent.

On constate le taux maximale d'adsorption 97.82 % obtenus à pH = 6. Le rendement d'adsorption augmente par l'effet de l'augmentation du pH du milieu réactionnel vers pH = 3 - 4 - 5 augmente de 94.72 – 94.8 - 97.2 %, cela est attribué à l'existence des particules de cadmium à l'état libre Cd^{2+} , ainsi l'apparition des sites portant des charges négatives auxquels augmente l'adsorption.

Le taux d'adsorption du cadmium augmente à l'augmentation du pH ce qui favorise la fixation des ions métalliques à la surface, la valeur maximale d'élimination du cadmium obtenue à pH 6, même résultat à été obtenue sur charbon actif de canne à sucre avec un taux d'adsorption de 82 % [62], ainsi l'élimination du cadmium par les noyaux d'olives montre un taux de 66 % à pH6 [22].

On conclusion, en constate l'augmentation du pH augmente le taux d'adsorption des particules à la surface, cela est traduit par l'augmentation des sites portant des charges négatives à la surface, donc l'augmentation du pH augmente la concentration des ions hydroxydes, ainsi le caractère ionique du charbon actif est relié au pH de la solution est supérieur à la valeur du pH de la charge nette de la surface.

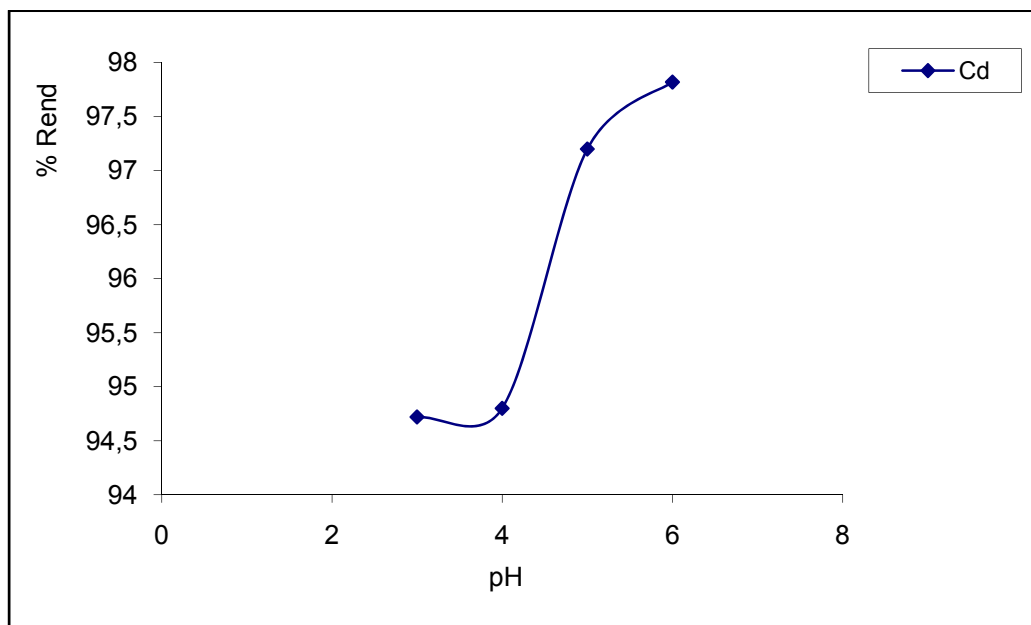


Figure (V-8) : L'adsorption du Cd (II) sur charbon actif : Effet du pH.

Chapitre VI

Etude des modèles d'isothermes d'adsorption

Chapitre VI

VI-Etude des modèles d'isothermes d'adsorption

L'étude d'équilibre d'adsorption nécessite l'application des différents modèles d'isothermes d'adsorption afin d'écrire le modèle le mieux approprié de l'adsorption des éléments métalliques.

Les différentes formes linéaires de l'équation de Langmuir et la forme logarithmique de Freundlich et Temkin permettent de définir les constantes empiriques du modèle appliqué.

L'adsorption du cadmium et le zinc par charbon actif à permet de déterminer la capacité maximal d'adsorption à l'équilibre à partir de l'isotherme de Langmuir. On remarque quelque soit l'augmentation de la concentration à l'équilibre le palier de saturation apparait, ce qui traduit l'isotherme type (L) Langmuir.

L'isotherme de Langmuir traduit une grande affinité entre le soluté et le solide poreux à partir de la constante adimensionnel R_L .

VII- 1 -Etude des capacités d'adsorption

L'étude d'équilibre d'adsorption nécessite l'application des différents modèles d'isothermes d'adsorption afin de d'écrire le modèle d'isotherme d'adsorption des éléments métalliques par charbon actif.

L'adsorption du cadmium et le zinc par charbon actif à permet de déterminer la capacité maximal d'adsorption à l'équilibre à concentration optimal.La capacité d'adsorption du cadmium et le zinc à l'équilibre atteint la valeur maximale 19 - 37.83 mg /g, à concentration 50 -200 mg /l.

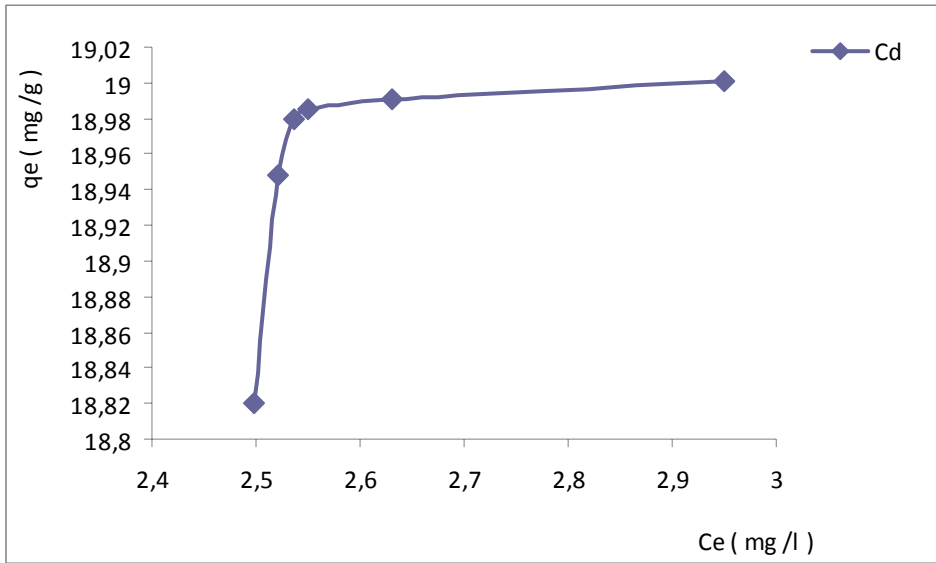


Figure (VI-1) : Isotherme d'adsorption du cadmium par charbon actif.

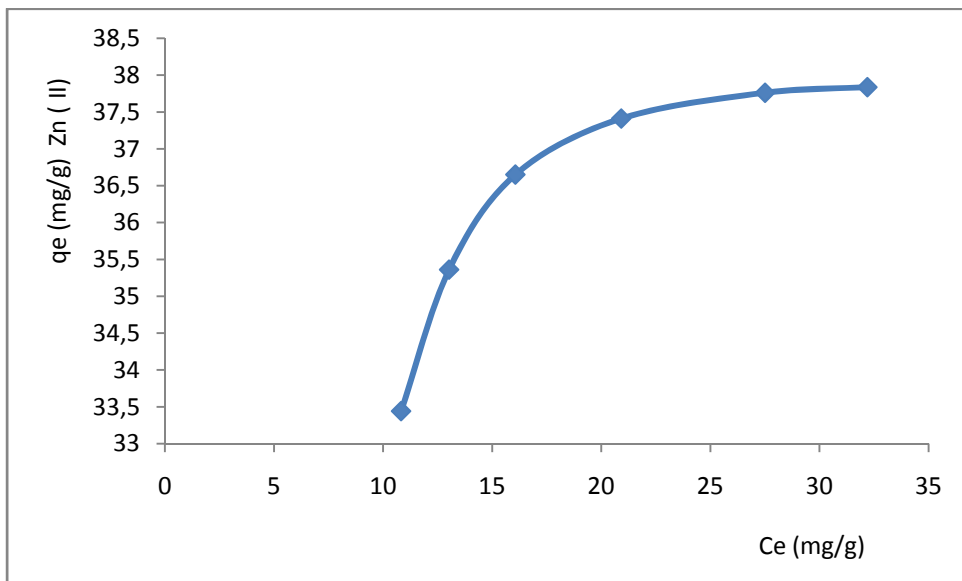


Figure (VI-2) : Isotherme d'adsorption du zinc par charbon actif.

VI-2 – Isothermes d'adsorption

1-Isotherme de Langmuir

L'application de la forme linéaire permet de décrire le phénomène d'adsorption des particules par charbon actif à concentration 200 mg /l à pH= 2 et 50 mg /l , pH = 6 à température 293 - 298 K pour le zinc et le cadmium. Les quatres formes linéaires présentent une droite permettant d'obtenir les constantes du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La forme linéaire (VI-2) décrit mieux l'adsorption du cadmium et le zinc .Les valeurs des constantes du modèle appliqué sont mentionné au tableau (VI-2).

$$q_e = q_0 - (1 / K_L) q_e / C_e \quad (VI-1)$$

$$C_e / q_e = C_e / q_0 + 1 / K_L q_0 \quad (VI-2)$$

$$1 / q_e = (1 / K_L q_0) 1 / C_e + 1 / q_0 \quad (VI-4)$$

$$q_e / C_e = K_L q_0 - K_L q_e \quad (VI-4)$$

L'équation de Langmuir est basée sur le paramètre dimensionnel R_L , c'est le facteur de séparation indique la nature du processus d'adsorption, donnée par l'expression suivante:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (VI-5)$$

K_L : constante de Langmuir (l/g)

C_0 : concentration initial (mg /l)

Tableau (VI-1) : La validité de la constante dimensionnel de l'isotherme de Langmuir.

	$R_L = 0$	$0 < R_L < 1$	$R_L = 0$	$R_L > 1$
Adsorption	Irreversible	Favorable	Linéaire.	Défavorable

La forme linéaire appliqué (VI-2) de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption du zinc et le cadmium donne une bonne linéarité puisqu'elle présente le coefficient de corrélation obtenu 0.999 - 1. Le coefficient le plus élevée présente une bonne linéarité.

La capacité maximal d'adsorption du cadmium et le zinc de la monocouche augmente de 10 – 41.67 mg /g.

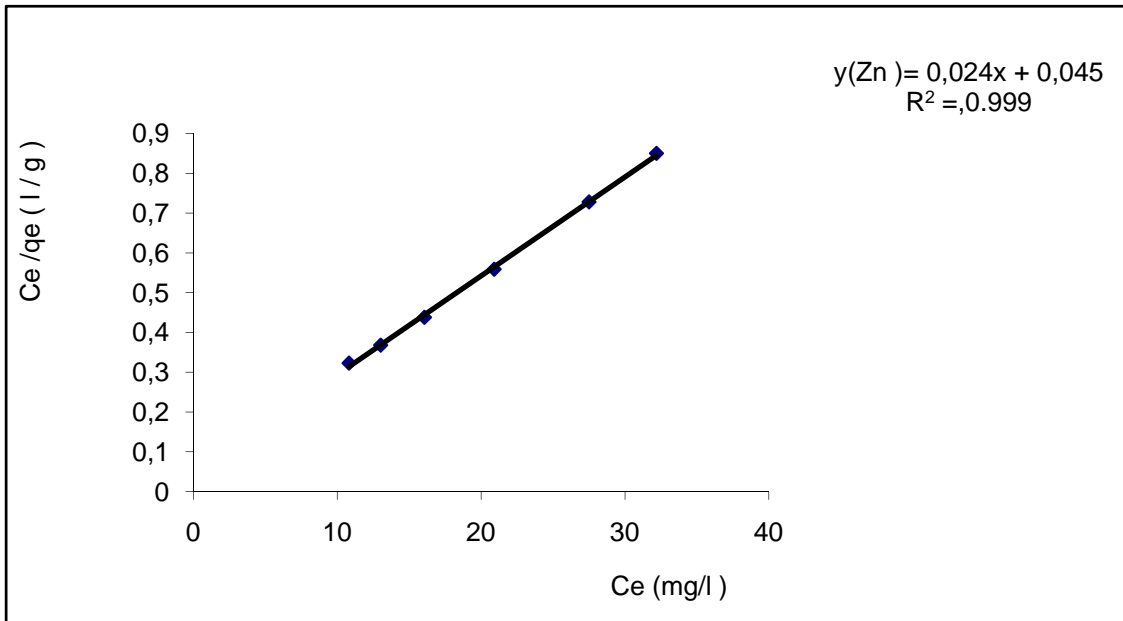


Figure (VI-3) : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Zn(II) par charbon actif.

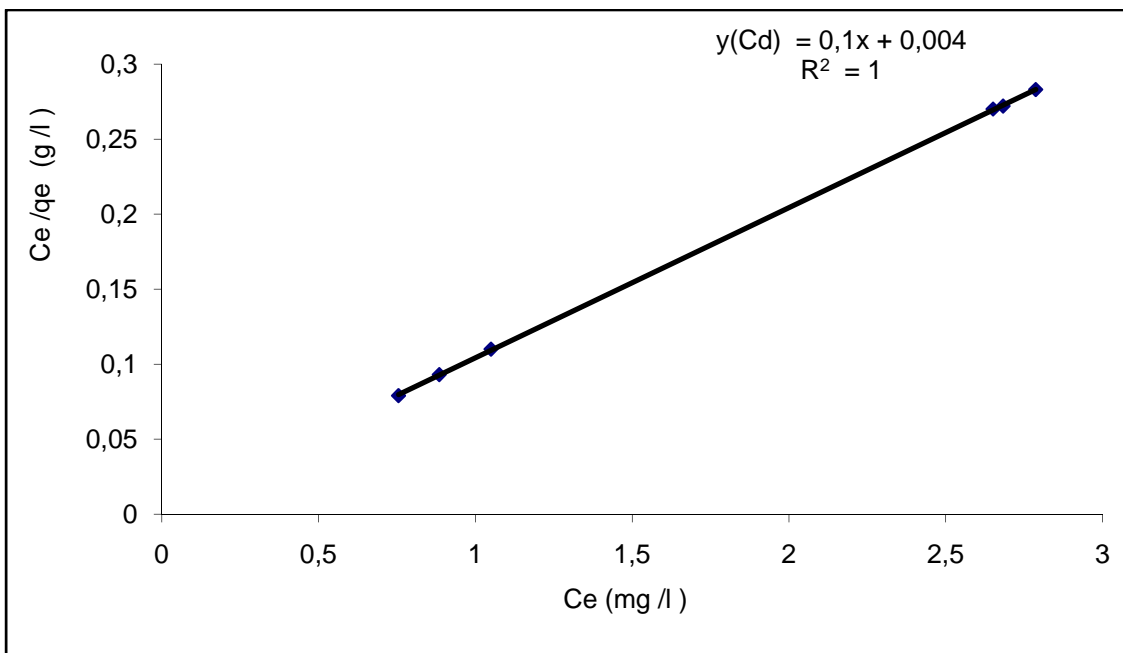


Figure (VI-4) : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Cd (II) par charbon actif.

Tableau (VI-2) : constantes d'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'adsorption du cadmium et du zinc par charbon actif.

	q_0 (mg /g)	K_L (l /mg)	R_L	R^2
Cd (II)	10	25	0.0007	1
Zn (II)	41.67	0.533	0.0092	0.999

Les résultats montre que la valeur $R_L = 0.0007 - 0.0092$ du cadmium et le zinc, la constante R_L se retrouve dans la gamme $0 < R_L < 1$, cela permet de dire que l'adsorption du zinc et le cadmium par charbon actif est favorable.

L'élimination du cuivre et le cadmium par charbon actif selon le modèle de Langmuir , la capacité d'adsorption obtenue 20.78 -19.59 mg/g et la constante de Langmuir 0.68-0.48 [58].

Ainsi l'adsorption du cadmium par un biosorbant 0.5 g concentration initial 153 mg /l à température 30°C, permet d'éliminer une quantité adsorbée 37.92 mg /g [63].

EIAss .K et al ,ont montré la capacité de rétention du zinc par le sol permet d'extraire une quantité de 29.4 mg /g par l'application de l'isotherme de Langmuir [64].

La capacité d'adsorption des métaux lourds tels que Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , contenus dans les eaux usées par 0.5 g de la zéolites 4A à pH = 3 , suivant l'application du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir 13.72- 41.61 -30.80 mg/g et la constante de Langmuir 0.32- 0.98 - 0.17 l / mg .Ainsi par la zéolite commerciale A4 , la capacité d'adsorption 11.52- 53.45 - 31.58 mg / g et la constante de Langmuir 1.15 -0.49 – 0.33 l / mg [65].

VII- 2-Isotherme de Freundlich

L'application de la forme logarithmique de l'isotherme de Freundlich [64] donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer les inconnues :

La constante de Freundlich obtenu 8.53 – 6.85 pour le cadmium et le zinc .Suivant le modèle de Freundlich le facteur d'hétérogénéité (n) est supérieur à 1, cela indique que

l'adsorption est favorable. Le coefficient de corrélation est inférieur à 1, le cadmium présente une bonne linéarité à partir du coefficient de corrélation.

Tableau (VI-3) : constantes d'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'adsorption du cadmium et le zinc par charbon actif.

	n	K_F (mg/g)(mg/l) ⁿ	R ²
Cd (II)	19.762	8.532	0.995
Zn (II)	4.784	6.854	0.512

On constate d'après les résultats obtenus le cadmium présente une forte capacité d'adsorption par rapport au zinc. L'adsorption du cadmium par charbon actif est mieux approprié suivant le modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich. Cela est en rapport avec la constante de Freundlich indice d'intensité 1/n est plus faible représente la haute qualité et l'efficacité du matériau utilisé, J. Avom et al, suggère que la plus basse valeur du facteur de Freundlich est relié à l'efficacité du charbon actif [66].

Divers travaux ultérieurs ont mené à obtenir la capacité d'adsorption maximale suivant le modèle de Langmuir et Freundlich dans le même accord que nos résultats expérimentaux.

L'adsorption de 100 mg/l en cadmium par noyau d'olive à pH optimal 6 dont la variation de température de 28 -35 - 45 °C permet d'obtenir la valeur de capacité d'adsorption varie dans l'ordre de 19.873- 19.109 -15.748mg/g , la constante de Langmuir varie de 0.071-0.0699- 0.0628 l/mg et la constante de Freundlich varie dans l'ordre de 19.873 -19.109- 15.748 [25].

Ainsi la capacité maximale d'adsorption et la constante de Langmuir par l'argile naturelle pour le cuivre et le zinc 44.84 - 80.64 mg/g et 0.12 -0.27 l/mg, les constantes de Freundlich évaluées 8.71 et 16.22 (mg/g) (mg/l)ⁿ [67].

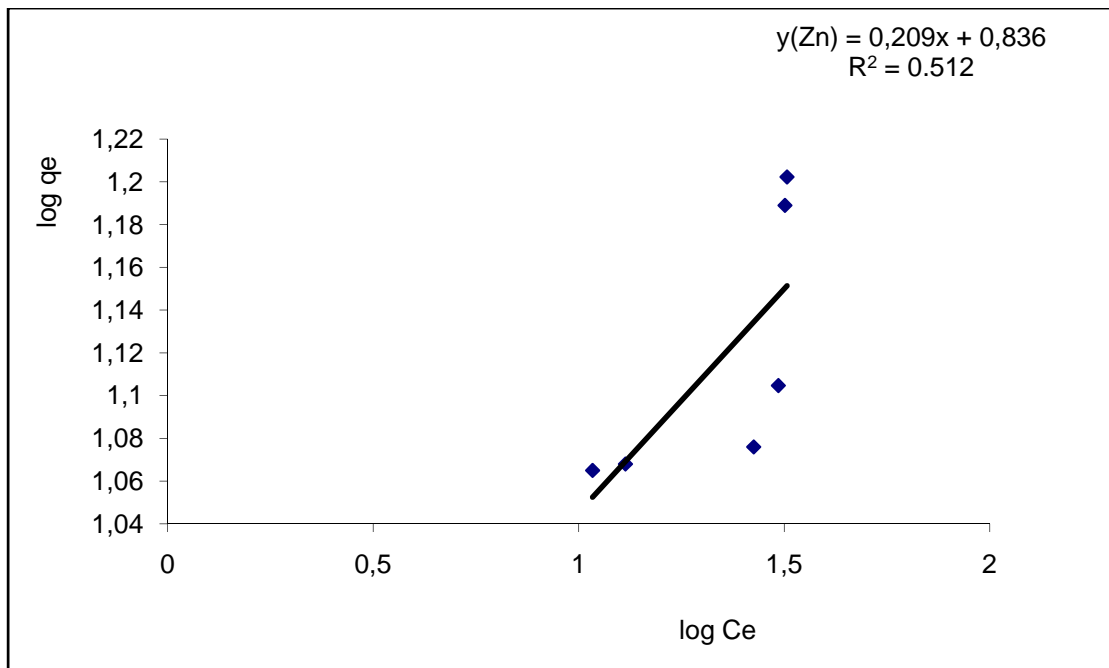


Figure (VI-5) : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du zinc par charbon actif.

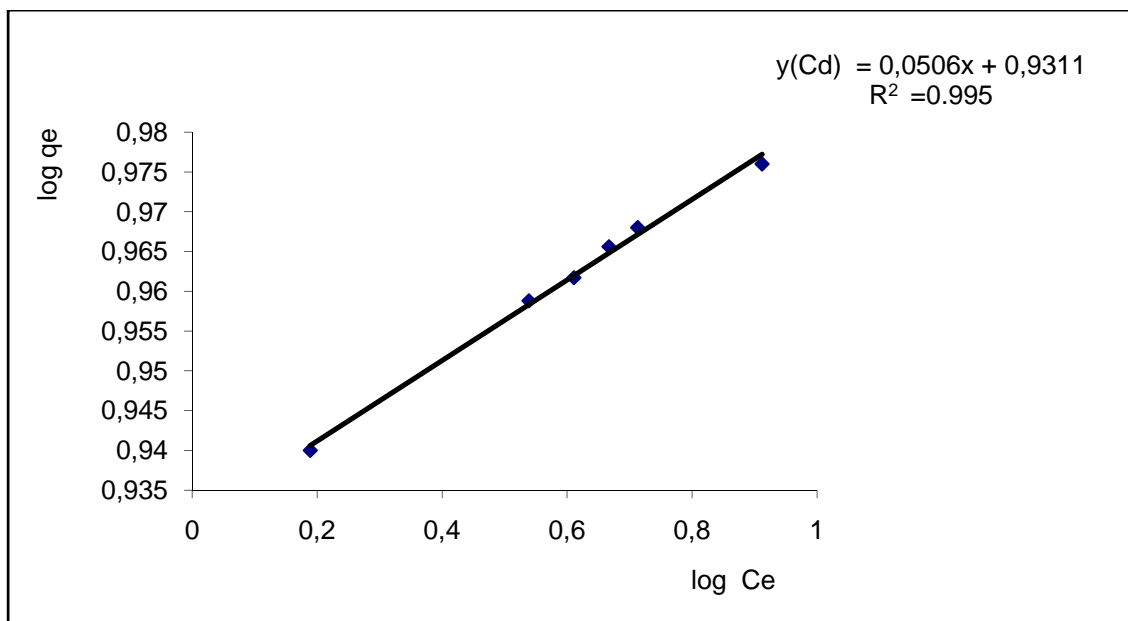


Figure (VI-6) : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du cadmium par charbon actif.

VI-3-Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin [35] considère l'effet d'adsorption par l'interaction de l'adsorbat et l'adsorbant, permet de définir les constantes du modèle d'adsorption du zinc et le cadmium par charbon actif.

$$q_e = B_1 \ln A + B_1 \ln C_e \quad (\text{VI-7})$$

$$B_1 = RT / b_1 \quad (\text{VI-8})$$

q_e : capacité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

T : température ambiante (K)

A, b : constantes de Temkin

B_1 : chaleur d'adsorption (Kj/mol)

Les résultats obtenus mentionné au tableau (VI-4), le coefficient de corrélation est inférieur à 1 .On constate le coefficient de corrélation varie de 0.845 - 0.774 pour le cadmium et le zinc.

La chaleur d'adsorption des particules de zinc est très basse ce qui explique le recouvrement linéaire de la monocouche et le phénomène exothermique du zinc.

Le zinc est mieux décrie selon l'isotherme d'adsorption de Temkin, selon la valeur de la chaleur d'adsorption traduit le processus exothermique.

Le modèle d'isotherme de Temkin à trois paramètres traduit la haute affinité des molécules de zinc et explique l'effet exothermique du processus d'adsorption à partir de la chaleur d'adsorption la plus basse ,cela est en bon accord avec les résultats obtenus par l'analyse thermique.

Tableau (VI-4) : Constantes d'isotherme d'adsorption de Temkin de l'adsorption du zinc par charbon actif.

	A (l/mg)	B_1 (Kj/mol)	b_1	R^2
Cd (II)	2	5.83	417.33	0.845
Zn (II)	$501.1 \cdot 10^{-6}$	-6.734	-4944	0.774

On constate suivant l'application des isothermes d'adsorption appliquées le cadmium et le zinc sont mieux approprié selon le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

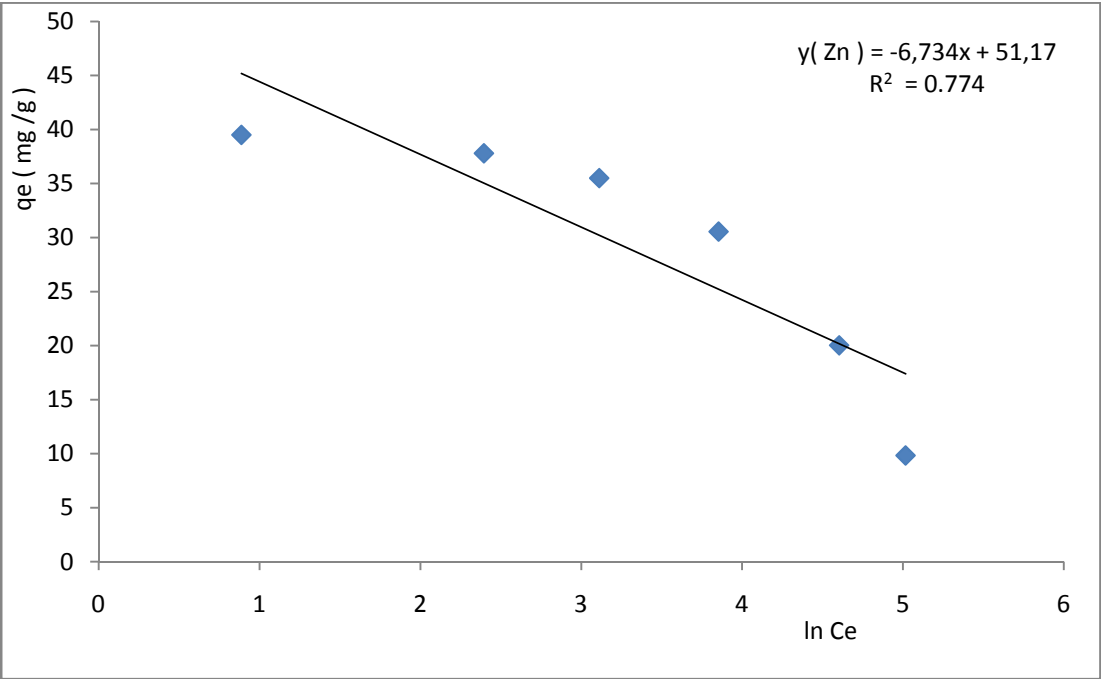


Figure (VI-5) : Modèle d'isotherme de Temkin de l'adsorption du zinc par charbon actif.

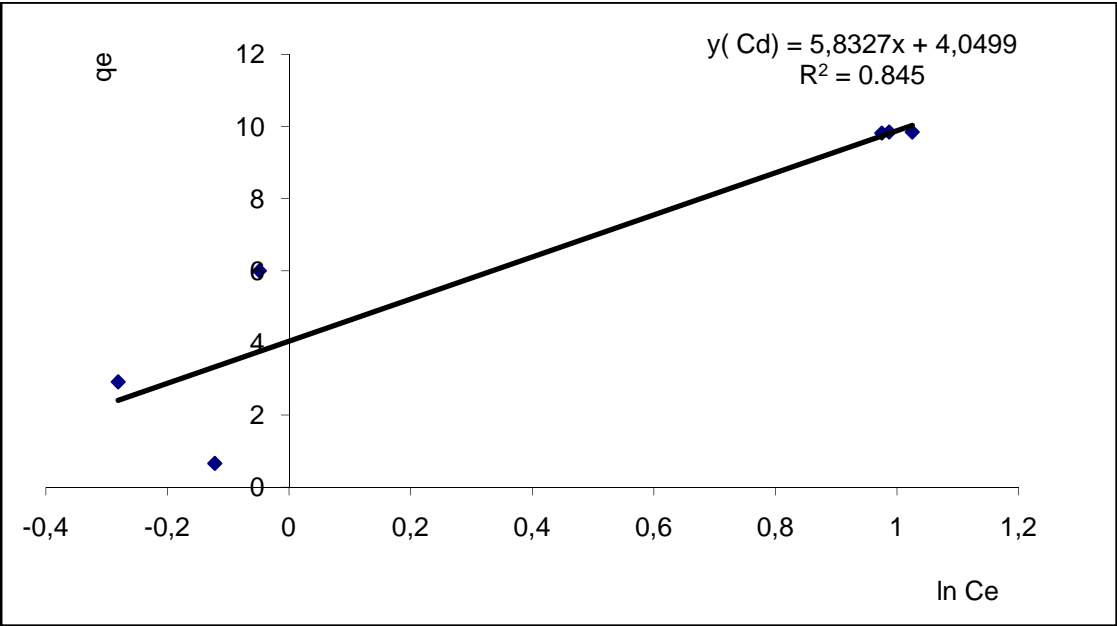


Figure (VI-6) : Modèle d'isotherme de Temkin de l'adsorption du cadmium par charbon actif.

Chapitre VII

Etude cinétique et thermodynamique

Chapitre VII

Etude cinétique et thermodynamique

VII-Etude cinétique de l'adsorption du cadmium et du zinc

L'application des différents modèles cinétiques tels que la cinétique pseudo premier ordre et pseudo second ordre afin de définir les constantes cinétiques relié à chaque modèle. La vitesse de réaction traduit le phénomène d'adsorption réalisé.

La cinétique d'adsorption du zinc et le cadmium par charbon actif est réalisée à concentration optimal 200- 50 mg /l à pH= 2- 6 et à température 298 - 293 K.

VII-1-Cinétique pseudo premier ordre

L'équation cinétique pseudo premier ordre est établie sous la forme suivante (1) :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - K_{1ads}.t / 2.303 \quad (VII-1)$$

Le tracé de la droite linéaire de l'expression (VII-1) portant en abscisse $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps, nous permet de définir les constantes cinétiques de vitesse pseudo premier ordre à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine.

1-Effet de concentration optimale

On constate d'après les résultats de l'expérience les capacités d'adsorption du zinc suivant le modèle cinétique pseudo premier ordre obtenu 0.972 - 0.867 mg /g et la constante cinétique de l'ordre 10^{-3} à la concentration optimal de l'adsorption du cadmium et le zinc.

Tableau (VII-1) : Constantes cinétiques pseudo premier ordre de l'adsorption du cadmium - zinc par charbon actif : Effet de concentration optimal.

Constantes cinétiques pseudo premier ordre			
	$K_{1ads}(\text{min}^{-1})$ 10^{-3}	$q_e(\text{mg /g})$	R^2
200 mg /l Zn	108.24	8.511	0.972
50 mg /l Cd	82.9	0.912	0.867

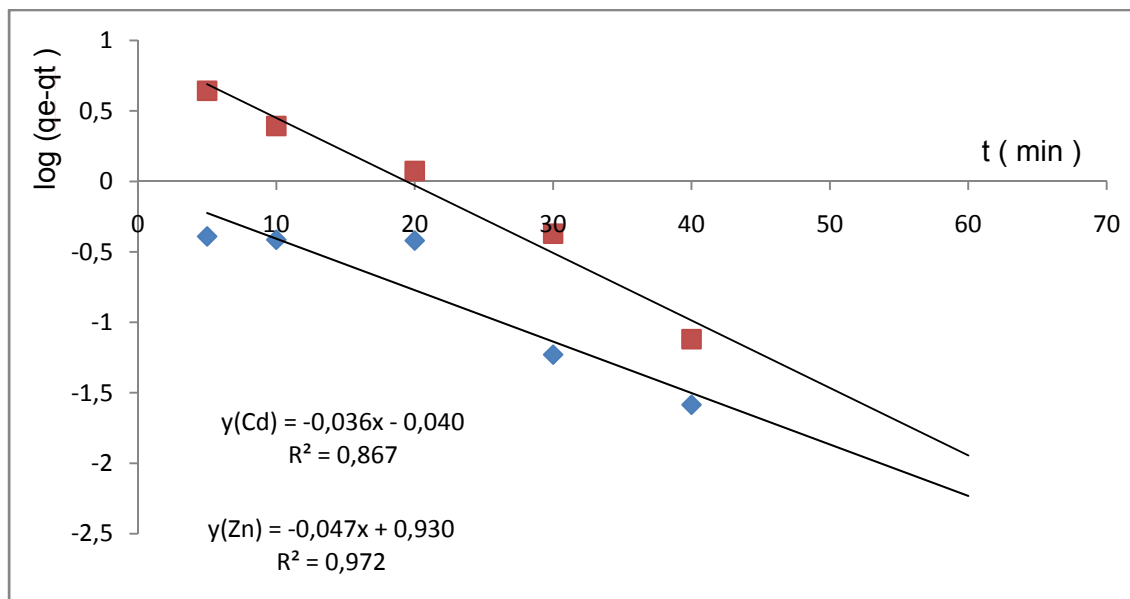


Figure (VII-1) : Modèle cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption du zinc – cadmium par charbon actif :Effet de la concentration optimale.

2- Effet de température de l'adsorption du zinc

Les constantes de vitesse de l'adsorption du zinc sont de l'ordre de 10^{-3} les valeurs mentionnées au tableau (VII-2). Ainsi la capacité d'adsorption du zinc varie de 23.82 – 46.13 mg /g .On constate à basse température la forte quantité adsorbé à été évalué de 46.13 mg /g à 298 K.

L'augmentation de température de 10°C nécessite l'augmentation de la capacité fixée à la surface du solide ,le tableau (VII-2) présente les valeurs, on remarque la diminution de la

capacité de fixation du zinc à 318 K ensuite augmente à l'augmentation de température à 338 K.

Les coefficients de corrélations supérieures à 0.929 .Donc il est nécessaire d'appliquer la cinétique pseudo second ordre puisque les coefficients de corrélation ne présentent pas bien la cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption du zinc.

Tableau (VII-2) : Constantes cinétiques pseudo premier ordre de l'adsorption du zinc par charbon actif : Effet de température.

T (K)	q_e (exp) (mg /g)	K_{1ads} (g /mg .min) $\cdot 10^{-3}$	R^2
298	46.131	200.36	0.929
308	33.113	163.51	0.996
318	23.823	122.05	0.989
338	33.88	140.48	0.980

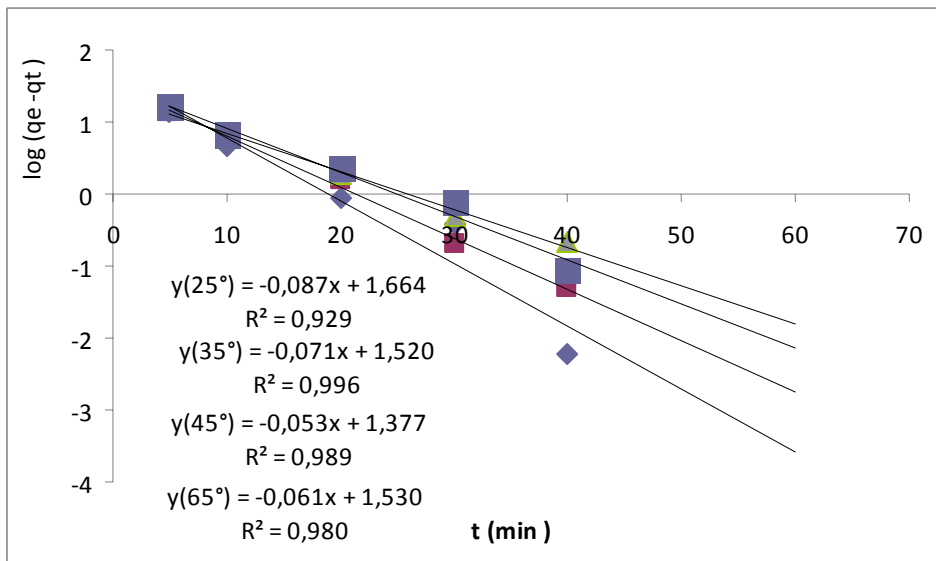


Figure (VII-2) : Modèle cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption du zinc par charbon actif : Effet de température.

VII-2-Cinétique pseudo second ordre

L'application de l'équation cinétique pseudo second ordre permet de déduire les constantes de vitesse, notés la constante d'adsorption K_{2ads} et la capacité d'adsorption q_e en fonction des paramètres expérimentales étudiés.

L'équation de vitesse pseudo second ordre est la suivante :

$$t / q = 1 / K_{2ads} q_e^2 + 1 / q_e .t \quad (VII-2)$$
$$h = q_e^2 K_{2ads}$$

h : la vitesse initial.

La représentation graphique de l'équation (VII-2), reportant en abscisse t / q en fonction du temps, permet de déterminer les constantes de vitesse pseudo second ordre .Les valeurs des constantes de vitesse définie à partir du tracé est mentionné au tableau (VII-3).

2-1-Effet de concentration optimal du zinc – cadmium

La capacité d'adsorption du zinc et le cadmium obtenu 38.46 – 9.615 mg /g à partir de l'application de la cinétique pseudo second ordre à pH = 2 – 6 relié à la concentration optimal 200 -50 mg /l, la constante de vitesse de l'ordre de 10^{-3} .L'adsorption du zinc par charbon actif suit la cinétique pseudo second ordre.

Les valeurs cinétiques calculées Tableau (VII-3) montre la validité de la cinétique pseudo second ordre de l'adsorption du zinc suivant les coefficients de corrélations.

On observe que la capacité adsorbée suivant le modèle cinétique pseudo second ordre est en même accord avec les quantités obtenu suivant l'application de l'adsorption du chrome Cr (VI) par charbon actif à concentration du solide 7g /l, concentration du chrome 200 mg/ l à permet d'extraire 28.82 mg/g , ainsi à concentration 150 mg/l Cr (VI) et 5 g / l du charbon actif, la quantité adsorbée suivant le modèle pseudo second ordre 30.49 mg/g [67].

S. Veli et al, ont montré suivant leurs étude mené de l'adsorption par une argile naturelle la capacité d'adsorption obtenue suivant la cinétique pseudo premier et second ordre 2.298 - 31.64 mg /g et 1.509 - 32.36 mg /g pour une concentration de 160 mg /l pour le zinc et le cuivre respectivement [23].

K.S.Hui, ont montré l'adsorption du zinc par la zéolite, la capacité expérimental fixée suivant la cinétique pseudo second ordre évalué de 26.58 mg /g et la valeur calculé 30.14 mg /g, ainsi la constante cinétique de l'ordre 10^{-3} . La cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption de (Ni^{2+}, Co^{2+}) permet d'extraire une capacité de 4.95 -5.50 mg /g à concentration 100 mg /l à pH = 4 [65].

Tableau (VII-3) : Constantes cinétiques pseudo second ordre de l'adsorption du zinc par charbon actif : Effet de concentration optimal.

	Constante pseudo second ordre			
	K_{2ads} (g/mg.min) (10^{-3})	q_e (mg/g)	$q_e^2 K_{2ads}$	R^2
200 mg /l Zn	33.80	38.46	29.584	1
50 mg /l Cd	230	9.615	21.26	0.990

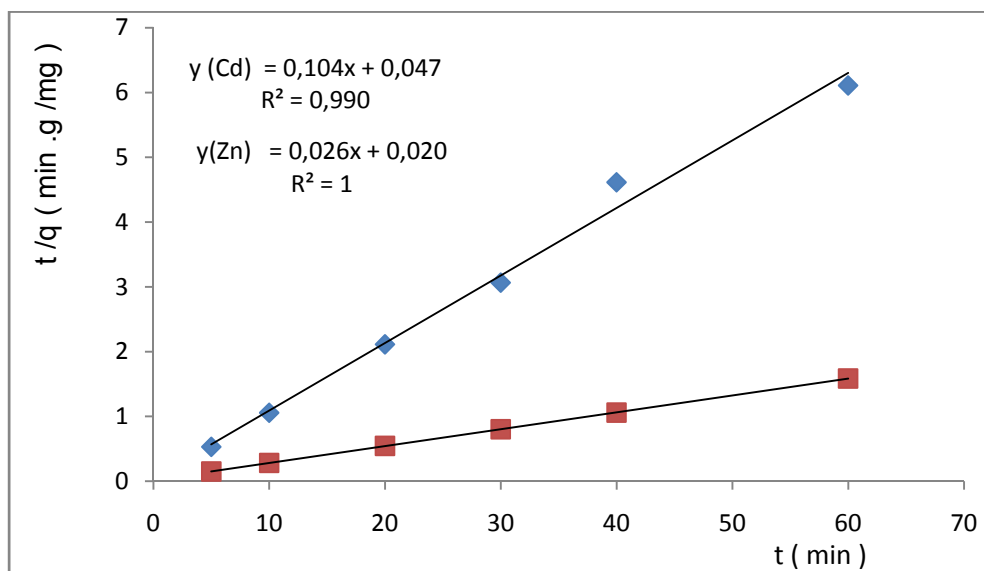


Figure (VII-3) : Modèle cinétique pseudo second ordre de l'adsorption du zinc - cadmium par charbon actif : Effet de concentration optimale.

2-2-Effet de température de l'adsorption du zinc

L'équation cinétique pseudo second ordre de l'adsorption du zinc par charbon actif à été examinée dans les mêmes conditions opératoires de l'étude précédente, à concentration initial 150 mg /l et pH = 2.

Les constantes de vitesse sont de l'ordre de 10^{-3} g /mg.min. Les capacités d'adsorption diminues avec l'augmentation de température dans la gamme de 298 -308 – 318 - 338 K , 27.78 - 24.038 mg /g de l'adsorption du zinc par charbon actif , on observe la plus basse température est relié à la forte capacité de fixation des molécules à la surface du solide .

Donc l'adsorption est favorisé à basse température 298 K , relié d'une capacité d'élimination de 27.78 mg /g .l'adsorption est un phénomène physique, puisqu'il résulte la diminution de la capacité adsorbée à l'augmentation de température. La température influence la désorption par conséquent la réversibilité du phénomène d'adsorption, des résultats similaire sont reportés par divers auteurs.

H.Izaanlo et al , l'influence de la capacité d'adsorption du cadmium par les grains de raisin, à concentration initiale 20- 60 -100 -200 mg /l indique la diminution de la capacité adsorbée 13.56-11.48 mg/g lors de la monté de température de 20 -30 °C [58].

S.Zhu et al , l'élimination du plomb à concentration 300 mg/l par la bentonite, suivant la cinétique pseudo second ordre la capacité extraite 36.71 mg /g ainsi la constante cinétique de l'ordre 10^{-3} [68].

Tableau (VII-4): Effet des paramètres cinétiques pseudo second ordre de l'adsorption du zinc sur charbon actif: Effet de température.

T (K)	q_e (exp)(mg /g)	K_{2ads} (g /mg .min) $\cdot 10^{-3}$	$q_e^2 \cdot K_{2ads}$ (mg/g. min)	R^2
298	27.777	68.21	52.60	0,9949
308	27.777	10.89	8.39	0,9934
318	25.641	11.10	7.298	0,9949
338	24.391	7.09	4.217	0,9958

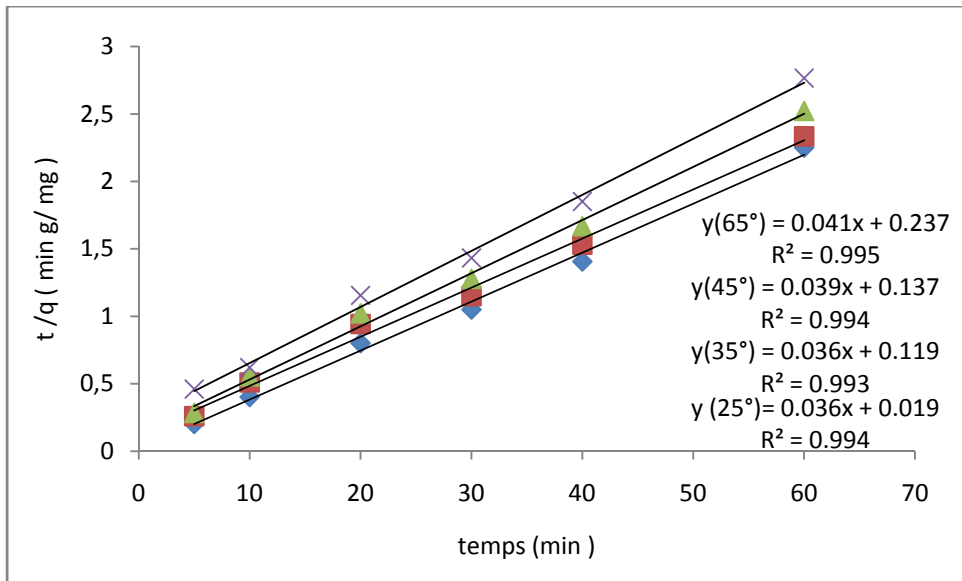


Figure (VII-4) : Cinétique pseudo second ordre de l'adsorption du zinc par charbon actif : Effet de la température.

La cinétique d'adsorption du zinc par charbon actif est mieux décrite par la vitesse pseudo second ordre à partir de la comparaison des coefficients de régressions le plus élevé pour la variation des deux paramètres l'effet du pH et température, la quantité maximale obtenu 38.46 mg /g à pH =2. L'effet de basse température 298 K extrait une quantité de 27.78 mg /g.

Donc l'adsorption du zinc est mieux décrite par la cinétique pseudo second ordre à basse température (298 K).

VII-3-Etude thermodynamique de l'adsorption du zinc

1-L'enthalpie libre standard

Les paramètres thermodynamiques du phénomène d'adsorption sont calculés à partir des équations suivantes :

La variation de l'enthalpie libre standard d'après l'équation [69] suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads} \quad (VII-3)$$

L'énergie libre est liée au constante de distribution (K_d) par la relation de Van't Hoff [70] la forme:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = - RT \ln K_d \quad (VII-4)$$

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie standards, déduites respectivement de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite à partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Les valeurs de la constante de distribution [71] sont données par l'équation suivante :

$$\ln K_d = \Delta S_{ads}^{\circ} / R - \Delta H_{ads}^{\circ} / RT \quad (VII-5)$$

$$K_d = (C_0 - C_e) \cdot V / m \cdot C_e \quad (VII-6)$$

C_0 : concentration initial du Zn (II) (mg / l)

C_e : concentration résiduelle du Zn (II) (mg / l)

V : volume de la solution (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

K_d : constante de distribution (l/g)

R : constante des gaz parfait $8.314 \text{ J}'k \cdot \text{mol}$

T : température de la solution (K)

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de la température ($1/T$) des résultats expérimentaux définie les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du zinc par charbon actif sont regroupés au tableau (VII-5).

Tableau (VII-5) : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du zinc par charbon actif.

T (K)	ΔG_{ads}° (KJ /mol)	ΔH_{ads}° (KJ/ mol)	ΔS_{ads}° (KJ/ mol.K)
298	-7.097	-72.955	-0.221
308	-4.887		
318	-2.677		
338	-1.743		

D'après les résultats obtenus on constate avec la montée de température la valeur de ΔG_{ads}° augmente lentement. Les paramètres thermodynamiques sont négatifs, des résultats similaire obtenue de l'adsorption du chrome et l'uranium par charbon actif [71,72] $\Delta G_{ads}^{\circ} < 0$, indique le processus d'adsorption est spontanée et en même accord des résultats [73].

L'augmentation de ΔG_{ads}° avec la montée de température traduit que le phénomène d'adsorption est favorable à basse température.

La valeur négative de $\Delta H_{ads}^\circ < 0$, indique le phénomène d'adsorption est exothermique résultats similaire V.K.Gupta et al.

L'entropie standard de réaction $\Delta S_{ads}^\circ < 0$ diminue le désordre des particules à la surface est en même accord S.Gueu et al et d'après V.K.Gupta et al l'entropie négative indique le changement interne à la structure de l'adsorbant.

Divers recherche réalisé obtenus des résultats similaire H.Demirale et al, le processus spontané lors de l'augmentation de température.

L'énergie libre de l'adsorption des métaux par charbon actif est calculée de l'équation de Vant'Hoff ,à concentration 150-200 mg /l , à pH = 6 - 2 pour le cadmium et le zinc.La valeur obtenue ΔG_{ads}° (293K) mentionné au tableau suivant :

Tableau (VII-6) : Les constantes d'énergies libre d'adsorption du zinc et le cadmium.

	Cd (II)	Zn (II)
$\Delta G_{ads}^\circ(293K)$ (KJ/mol)	-2.19	-0.393

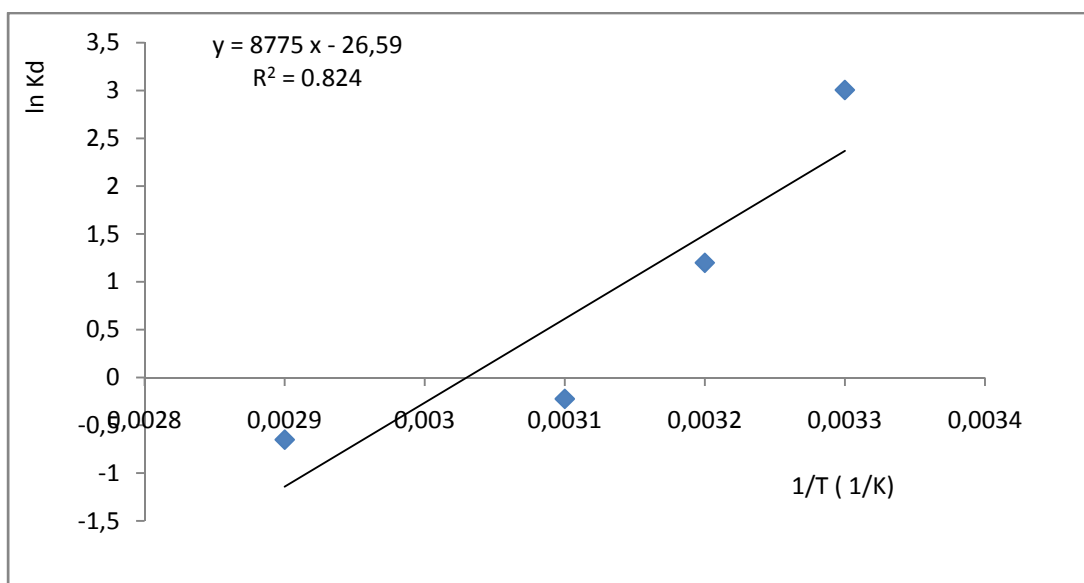


Figure (VII-5) : La variation de la constante de distribution en fonction de la température.

2-Energie d'activation

L'expression de l'énergie d'activation d'après la relation d'Arrhénius en fonction de la température, à été calculée à concentration optimal, la constante cinétique pseudo second ordre est définie comme suite :

$$K_{2ads} = K_1 \cdot \text{Exp} (-E_a / RT) \quad (\text{VII-7})$$

K_{2ads} : constante cinétique pseudo second ordre (g/ mg.min)

K_1 : constante pré-exponentiel d'Arrhenius.

E_a : énergie d'activation (J /mol).

R : constante des gaz parfait 8.314 j /K.mol

T :Température (K).

Le résultat obtenu de l'énergie d'activation à la concentration optimal de l'adsorption du zinc par charbon actif à été déterminer ,le facteur pré – exponentiel : $K_1= 6.29 \text{ Exp}(-54)$,ainsi l'énergie d'activation $E_a= - 304.5 \text{ Kj / mol}$, la valeur la plus basse indique la nature d'adsorption est une adsorption physique.

L'énergie d'activation obtenue par divers recherche , Vinod .K.Gupta et al (2003), l'adsorption du cadmium par le charbon - 66.67 Kj / mol, ainsi l'adsorption du nickel par charbon actif dans l'ordre -100 Kj / mol , donc l'adsorption est de nature physique.

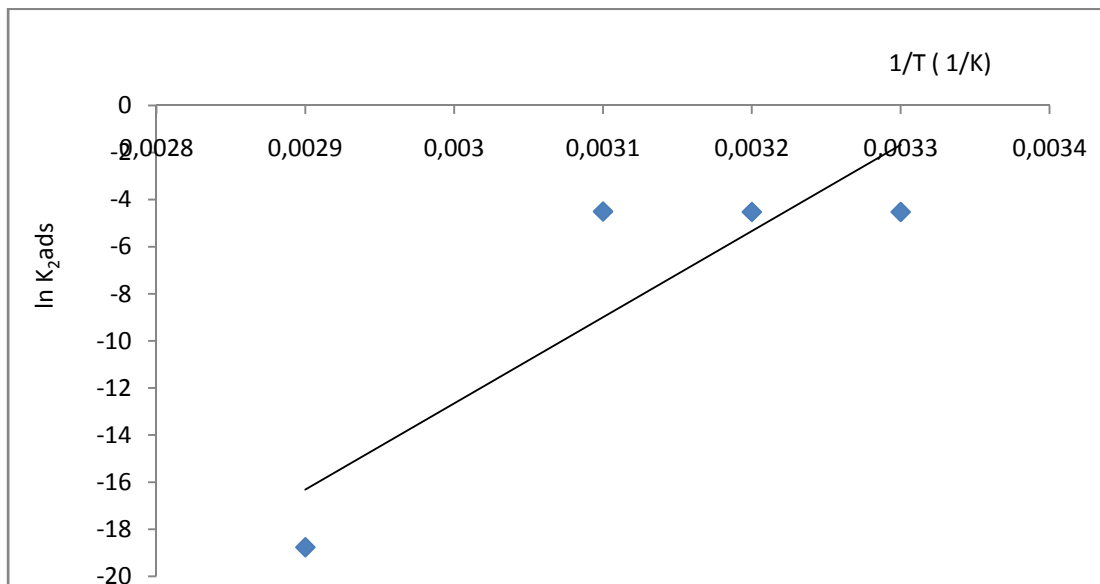


Figure (VII-6) : Représentation de l'énergie d'activation du zinc.

Conclusion

Conclusion

Les polluants métalliques font l'objectif de cette étude, prenant en considération les effluents liquide contenant les éléments métalliques toxiques, ainsi leurs éliminations par l'application du phénomène d'adsorption.

A cet effet, le charbon actif granulé est l'adsorbant efficace dont les propriétés spécifiques permettant la passivation des particules pour l'élimination des substances indésirables.

La caractérisation du charbon actif a permis d'obtenir la surface spécifique du solide qui permet d'expliquer la forte capacité de fixation du Cd (II) et Zn (II) à la surface, traduit par la large surface spécifique et la structure poreuse du charbon actif.

Les essais d'adsorption des deux métaux en mode batch nous ont permis d'expliquer l'influence et la sélectivité de la capacité d'adsorption du cadmium par rapport au zinc, ce qui a conduit à déterminer le taux d'élimination maximale évalué 81.89 - 92.4 %.

L'application des modèles d'isotherme d'adsorption du Zn (II) et Cd (II) est établie suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre évaluée 41.67-10 mg /g. L'application de l'isotherme Temkin à trois paramètres décrit le processus d'adsorption du zinc par charbon actif est strictement exothermique. Ainsi que l'analyse thermique a vérifié que le processus d'adsorption du zinc et le cadmium est de nature exothermique à partir des enthalpies d'adsorption.

L'étude cinétique de l'adsorption du cadmium et le zinc sont mieux appropriée suivant la cinétique pseudo second ordre.

L'étude thermodynamique des éléments métalliques sur charbon actif est une réaction spontanée $\Delta G_{ads}^0 < 0$, exothermique $\Delta H_{ads}^0 < 0$, $\Delta S_{ads}^0 < 0$ traduit la diminution du désordre à l'interface solide-liquide. L'énergie libre obtenue à 293 K pour le cadmium et le zinc est comme suite : $\Delta G_{ads}^0 = - 2.19$ KJ /mol et $\Delta G_{ads}^0 = - 0.39$ KJ /mol.

Finalement, d'après les résultats obtenus des taux d'adsorption, le charbon actif granulé est considéré l'adsorbant poreux efficace et sélective pour l'effet principal dont l'élimination des polluants métalliques grâce à la structure poreuse du solide et la large surface spécifique qu'elle augmente l'élimination des molécules de cadmium et zinc par phénomène d'adsorption.

Perspective

Perspective

Le charbon actif est le matériau poreux efficace pour le traitement de la pollution métallique contenue dans les effluents liquides, grâce à la large surface spécifique ainsi la capacité d'adsorption dont il fera une application vers les effluents liquides industriels.

References bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A.H.Mahvi, N.Alavi and A. Maleki. Application of Rice husk and its Ash in cadmium removal from aqueous solution (2005).
- [2] Forstner U. Wittmann GTW. Metal transfer between solid and aqueous phases, In Metal pollution in the aquatic environment. New York Springer (1979). P .97 – 629.
- [3] Anoup Krishnan K, Anirudhan T.S, Removal of cadmium from aqueous solution by steam activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies, Water S.A.Vol 29, n °2, avril (2003).
- [4] K.Bedoui, I.Bekri-Abbes , E.Srasra .Removal Cd (II) from aqueous solution using pure smectite and Lewatite S100 : the effect of time and metal concentration.fev 2007.223 (2008) 269 - 273.
- [5] P. Baud (1962).Cadmium.Nouveau Traité de Chimie Minérale. Masson et Cie. Paris, Paul Pascal. Vol :330-430.
- [6] N.Biadi.Méthode d'élimination du cadmium et le zinc des eaux polluées.
- [7] Ravi Agarwal, Toxic Link, Inde.Le plomb et le cadmium: les conséquences mondiales à travers les déchets d'équipement électroniques et électriques ("e-déchets").
- [8] Gaballah I., Goy D., Allain E., Kiertus G., Thauront J., 1994. A new process for the decontamination of industrial effluent containing cadmium cations. EDP Congress 1994. 43-52.
- [9] Journal officiel de la république Algérienne N°26. Décret exécutif n ° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [10] S Cunningham-Rundles. Zinc and Immune Function. IZA 1998.M Penny. The Role of Zinc in Child Health. IZA 1999.
- [11] A.Corami, S.Mignardi and V.Ferrini ,j. Hazard .Mater , 146 (2007) 146-170.
- [12] S.P.Mishra, D.Tiwari , R.S.Dubey . The uptake behaviour of rice (java) husk.48.7(1997).877- 882.
- [13] K H Brown. Reported in: Conclusions of the International Conference on Zinc and Human Health – Recent Scientific Advances and Implications for Public Health Programs. Stockholm, June 12-14, 2000. International Zinc Association, 2000.
- [14] Minas .Pollution control acts ,rules ,notification issued there under central pollution control Board, Ministry of Environnement and Forests , Govt, of India , New Delhi .Sept 2001.
- [15] HELCOM: Recommendation 23 / 11, Requirements for discharging of waste water from the chemical industry, Helsinki, 2002.

- [16] Journal officiel de la république Algérienne n°26. Décret exécutif n ° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [17] Vinod K. Gupta, C. K. Jain, Imran Ali, M. Sharma, V. K. Saini .Removal of cadmium and nickel from waste water using bagasse fly ash – a suger industry waste. Volume 37, Issue 16, September 2003, Pages 4038-4044.
- [18] Clement RE.Eiceman GA.Koester CJ.Environmental analysis .Anal Chem (1995) 67: 221 R -55 R.
- [19] Hamidi . A- Aziz , Mohd .N. Adlan , kamous. Ariffin Heavy Metals (Cd, Pb , Zn, Ni, Cu, Cr (III)) Removal From Water In Malayson : Post Treatment By High Quality Limestone. .Bio.tech . 99. (2008) 1578 -1583 May 2007.
- [20] A. P. Davis, D. Matange and M. Shokouhian (1998). "Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column." Journal of Soil Contamination, **7**: 371-393.
- [21] Amany El-Sikaily , Ahmed El Nemr , Azza Khaled , ola Abdelwahab.Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lacta* and its activated carbon. Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 216–228.
- [22] Y.S.Ho,G.McKay ,D.A.J.Wase,C.F.Foster ,Study of the sorption of divalent metal ions on to peat ,adsorption .Sci.Technol .18 (2000) 639 - 650 .
- [23] Sevil Veli, Bilge Alyuz. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Avril 2007, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 226-233.
- [24] G.Crini (2006) .Bioresource technologie 97 (9) : 1061- 1085.
- [25] Zaid Ahmed Al-Anber, Mohamed Abu Dayeh Matouq.Batch adsorption of cadmium ions aqueous solutions by means of olive cake .Jour.Hazar.Mater.151 (2008) 194- 201.
- [26] Ljiljana. T.Markovska , Vera D , Meshko and Mirko S, Marinkovski. Modeling of the adsorption kinetics of zinc onto granular activated carbon and natural zeolite .J.Serb.Soc 71 8 -9 957 – 967 (2006).
- [27] Traitement des polluants industrielles, Emilan Koller.
- [28] M.Campbell , Catalysis at Surfaces ,Hapman and Hall ,London (1987).
- [29] A.Savary et S.Robin .Etude de l'adsorption physique par spectroscopie infrarouge. Journal de physique. Tome 25 juin 1964, page 719.
- [30] Physico-chimie des surfaces .L'adsorption gaz-solide et liquide-solide .2 ème Ed. Tome II .OPU . C.E.Chitour.
- [31] A. Hamitouche. Elaboration et caractérisation d'un charbon activé avec du chlorure de zinc .Application à l'adsorption du 4- chlorophénol. Mémoire magister ; USTHB(2006).
- [32] D.Hamane. Adsorption des ions Pb^{2+} en solutions aqueuses par la bentonite et la sciure de bois d'écorce. Mémoire magister ; USTHB (2006).

- [33] Rouquerol, F. J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London (1999).
- [34] Nervine Kamal Amin. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. Janv 2007.
- [35] H.Demiral, Ilkanur Demiral, Fatma Tumsek, Belgin Karabacakoglu. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. (2008).
- [36] S.Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar 24 (1898)1-39.
- [37] Y.S.Ho, G.McKay, D.A.J.Wase, C.F.Foster, Study of the sorption of divalent metal ions on to peat, adsorption. Sci. Technol. 18 (2000) 639 - 650.
- [38] Collection Encarta 2005.
- [39] Vimal Chandra Srivastava, Indra Deo Mall, Indra Mani Mishra. Adsorption of toxic metal ions activated carbon: Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. Chemical Engineering and Processing, August 2007.
- [40] Leandro Vinicius Alves Gurgel Osvaldo Karnitz Junior, Rossimiram Pereira de Freitas Gil, Laurent Frédéric aqueous single Gil. Adsorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. Bioresource Technology 99 (2008) 3077 -3083.
- [41] M.M. Dubinin, Chemistry and physics of carbon, Ed. P.L.WALKER, M.DEKKER, Inc. New York, 7,51 (1960); chem., rev., 60 235, (1960).
- [42] M.Huttepain, A.Oberlain, carbon, 28, 103, (1990).
- [43] Shujing Zhu, Haobo Hou, Yongjie Xue (Aut 2007). Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite.
- [44] Chimie des Surfaces et Catalyses. Marie – paule pelplancke – Gabar A.Samorjai.
- [45] Traitement de l'ingénieur, traité Matériaux Métalloïques.
- [46] S.Bounit, M. El Meray, A.Chehbouni, H.Ait Hsine. Comportement des éléments métalliques (Cu, Cd, Pb et Zn) dans trois types de boues résiduelles de la ville de Marrakech- Maroc. Etude analytique et traitement. Phys. Chem. News 17 (2004) 113-125.
- [47] S. Ismadji, S.K.Bhatia, Langmuir 16(2000) 9303 -9313.
- [48] Thèse de Doctorat, M. A.Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches théoriques et expérimentales, Université de Namur, 2002.
- [49] Ruy.Y- K, Kim – L. Lee C –H, Ind. Eng. Chem. 39 (2000), 2510- 2518.
- [50] Adsorption Surface Area and porosity. S.J.Gregg, K S W Sing (SECOND EDITION).
- [51] Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., Z. phys. chem. B, 407 (1929), Adsorption of gases in multimolecular layers J. amer. chem. soc. vol 60, 309 – 319 (1938).

- [52] Stela Triantafyllou, Eirini Christodoulou ,and Paraskevi Neou-Syngouna. Removal of nickel and cobalt from aqueous solutions by Na-Activated bentonite. *Clays and clay Minerals*, vol .47 , N° 5 ,567 -572 ,1999.
- [53] S. Ismadji, S.K.Bhatia , *Langmuir* 17(2000) 1488 - 1498.
- [54] F. Lhuillier, O. Moulut, J.C. Protois Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques . *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail - N° 179*, 2e trimestre 2000 . Département Métrologie des polluants, INRS, Centre de Lorraine, Nancy.
- [55] G. Blazquez, F. Hernainz, M. Carero, L.F. Ruiz –Nunez . Removal of cadmium ions olive stones: the effect of some parameters . *Process . Biochemistry* 40 (2005) 2649- 2654.
- [56] M. Kermani, H. Pourmoghaddas , B. Bina and Z. Khazaei. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon . *Pakistan Journal of Biological Sciences* 9 (10) :1905 – 1910, 2006.
- [57] S. Larous, A.H. Meniai , M. Bencheikh Lehocine. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination* 185 (2005) 483 - 490.
- [58] H. Izanloo and S. Nasser. Cadmium removal from aqueous solutions by ground pine cone. Dept , of environmental health engineering school of public health and center for environmental research, Tehran university of medical sciences, Iran. *Iranian J Env Health Sci Eng*, 2005, Vol 2, N0 1 , pp . 33 - 42.
- [59] S.I. Lyubchik , Andrei I. Lybchik , Olga L. Galushko, Lilia P. Tikhonova , Joaquim Vital , Isabel M. Fonseca , Svetlana B. Lyubchik. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng . Aspects* 242 (2004) 151-158.
- [60] S. Gueu , B. Yao , K. Adouby , G. Ado . *Int . J. Environ . Sci. Tech.* 4 (1) : 11-17, 2007. Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree.
- [61] A . Mellah, S. Chegrouche . The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Wat. Res .* Vol 31 N° 3 pp 621 – 629 ,1997.
- [62] M. Madhava Rao, A. Ramesh , G . purna Chandra Rao , k. seshaiiah. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *Journal of hazardous materials B* 129 (2006) 123 – 129.
- [63] Ayla Ozer , Dursun Ozer , H, Ibrahim Ekiz. Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*. *Process Biochemistry* 34 (1999) 919 -927.
- [64] El Ass. K. Laachach. A. Azzi . M. L'évaluation de la rétention et la distribution du Cu, Zn, Cd et Pb dans un sol pollué. *Journal Africain des sciences de l'environnement*, (Dec 2006), N° 1, 21-28.

- [65] K.S.Hui, C.Y.H.Chao, S.C.Kot Jour.Hazar.Mat.B127(2005) 89 -101.Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash.
- [66] J.Avom , j.Ketcha Mbadcam , M.R.L.Matip , P.Germain .Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale.Africain Journal of Science and Technology (AJST) .Science and Engineering Series Vol .2 , N^o.2, pp .1 -7.
- [67] Amany El-Sikaily , Ahmed El Nemr , Azza Khaled , ola Abdelwahab.Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lacta* and its activated carbon. Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 216–228.
- [68]Shujing .Zhu, Haobo Hou , Yoongjie , Xue .Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite.Applied Clay Science (2007).
- [69]S.Chegrouche ,A.Mellah , M.Barkat.Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon : Kinetic and thermodynamic studies. Desalination 235 – (1-3) pp: 306 – 318(2009).
- [70] Aravindhan Rathinam, Bhaswant Maharshi, Sreeram Kalarical Janardhanan, Raghava Rao Jonnalagadda , Balachandran Unni Nair (2010).Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study.
- [71] Zhonghua .Hu , Lin Lei , Yijiu Li , Yaming Ni. Chromium adsorption on high – performance activated carbons from aqueous solution.Separation and Purification Technology 31 (2003) 13 –18.
- [72] S.Chegrouche ,A.Mellah and M.Barkat.The Removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations .Journal of Colloid and Interface Science 296 (2006) 434 – 441.
- [73] N.Yeddou. A.Bensmaili. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system :Effect of temperature .Desalination 206 (2007) 127 – 134.

Annexes

Annexe 1

La multiplicité des méthodes d'analyses élémentaires sont divers, la spectrométrie d'absorption atomique (SAAF) et la spectrométrie d'émission atomique (ICP) couramment très utilisées représentent les techniques d'analyse globale pour le dosage des éléments métallique à l'état de trace afin de déterminer les concentrations à l'aide d'un plasma induit à haute fréquence. Ce sont des méthodes sélective est peu sensible.

Le dosage du cadmium et le zinc par la (ICP) et (SAAF) été effectuée à partir du tracée de la courbe d'étalonnage dans les conditions opératoires, afin d'obtenir les concentrations finales.

Le spectromètre Perkin Elmer (Spectr AA-110) est utilisé pour la mesure de l'absorbance du zinc et le cadmium en fonction de la concentration des solutions à longueur d'onde 213.9 nm et 326.1 nm, sous l'influence de flamme Air –Acétylène à 2450 °C est considéré la valeur thermique stable pour la majorité des métaux pour la (SAA) et à gaz argon pour la (ICP).

La spectroscopie d'absorption atomique consiste la création d'un plasma contenant les atomes à l'état libre de l'élément à doser, la (SAAF) fait intervenir des raies correspond à l'état fondamental.

Le spectromètre d'émission atomique à plasma (ICP) utilisé à effectuer la mesure des concentrations initiales du zinc et le cadmium en fonction de l'intensité à longueur d'onde 213.856 nm.

Le spectromètre à plasma induit par couplage inductif (ICP) permet le dosage des éléments à partir d'un plasma d'argon chauffé à haute température vers 9000 K. La (ICP) utilise les raies relié à n'importe quelle transition, souvent de l'atome ionisé.

Les limites de détection sont très faibles pour la (SAAF) est égale à $1/5^{\text{e}}$ de la sensibilité. Il existe naturellement des interférences entre éléments ou avec des constituants non absorbants comme les anions forcément présents en solution.

Le dosage des solutions se déroule dans le domaine de linéarité de la validité de la loi de Beer Lambert. L'absorbance est reliée à la concentration à partir de l'équation linéaire suivante :

$$A = \beta C l = \log I / I_0$$

A : l'absorbance (densité optique)

I_0 : le rayon incident

I: le rayon transmit

C : concentration de la solution (mg /l)

l : la longueur du trajet optique 0.5 nm

β : Coefficient d'absorption (mm)

L'absorption varie avec la longueur d'onde de la radiation incidente, les mesures sont faites en utilisant une source monochromatique en développant une réaction spécifique de l'échantillon à doser.

Annexe (2)

La figure (1) et (2) représente la distribution des particules de cadmium et le zinc dans l'eau [36]. Les hydroxides de cadmium et du zinc apparaît à $\text{pH} \geq 6$. Le cadmium et le zinc se retrouve à l'état libre sous forme M^{2+} à $\text{pH} \leq 6$.

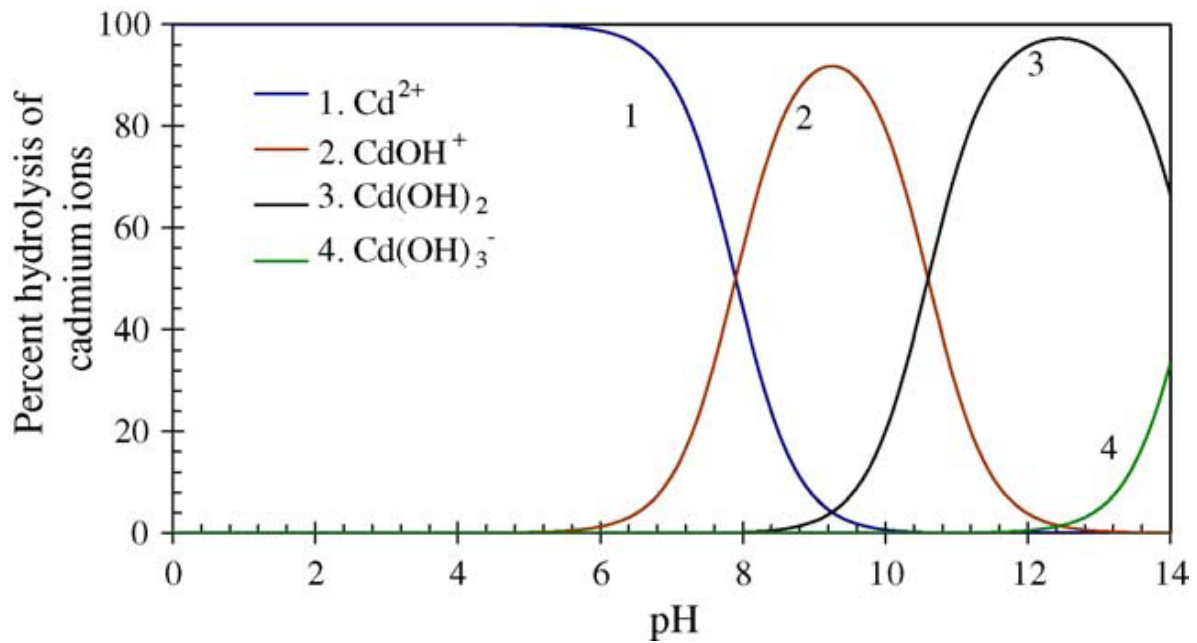


Figure (1) :Distribution des espèces métalliques du cadmium en solution aqueuse en fonction du pH.

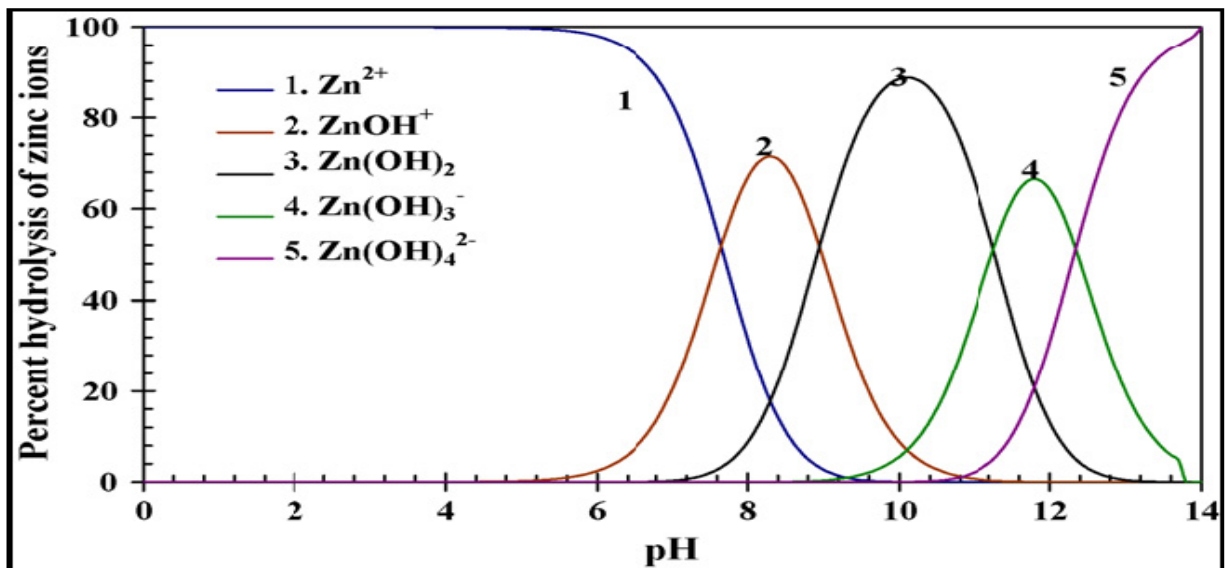


Figure (2) :Distribution des espèces métalliques du zinc en solution aqueuse en fonction du pH.

Annexe (3)

-Effet du pH

L'influence de la variation de l'augmentation du pH favorise l'adsorption des particules de cadmium et le zinc. On constate l'adsorption maximale du cadmium et le zinc à 50- 150 mg /l obtenu à pH=6 – 4 d'un taux 98.58 – 97.62 %.Le palier d'équilibre apparait à partir de 20 minutes de contact pour le cadmium et à 30 minutes pour le zinc.

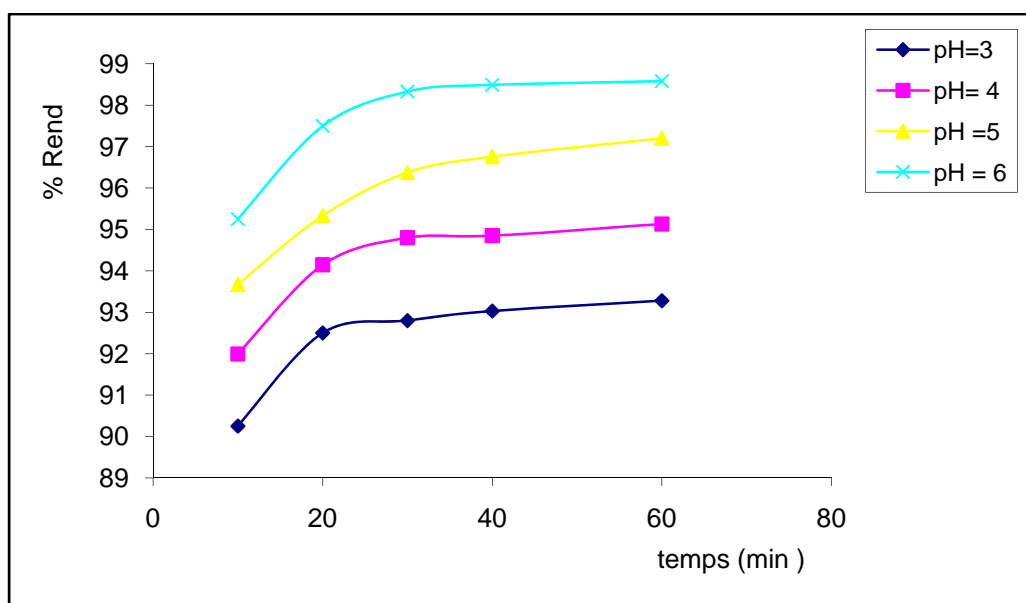


Figure (1) :Influence du pH de l'adsorption du cadmium par charbon actif .

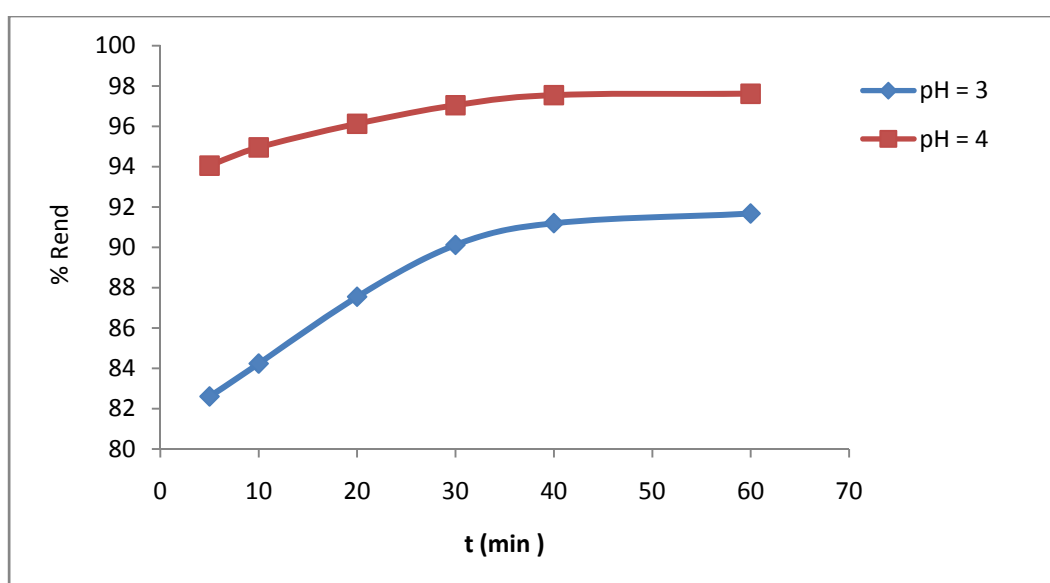


Figure (2) :Influence du pH de l'adsorption du zinc par charbon actif .

Annexe (4)

-Propriété du zinc

Le zinc est présent dans la croûte terrestre, peut être produit suivant un procédé pyrométallurgique ou bien hydrométallurgique. Il provient principalement des minerais de plomb dans lesquels est associée avec le cadmium.

Les figures (I-1) et (1-2) présentent l'organigramme de production du zinc.

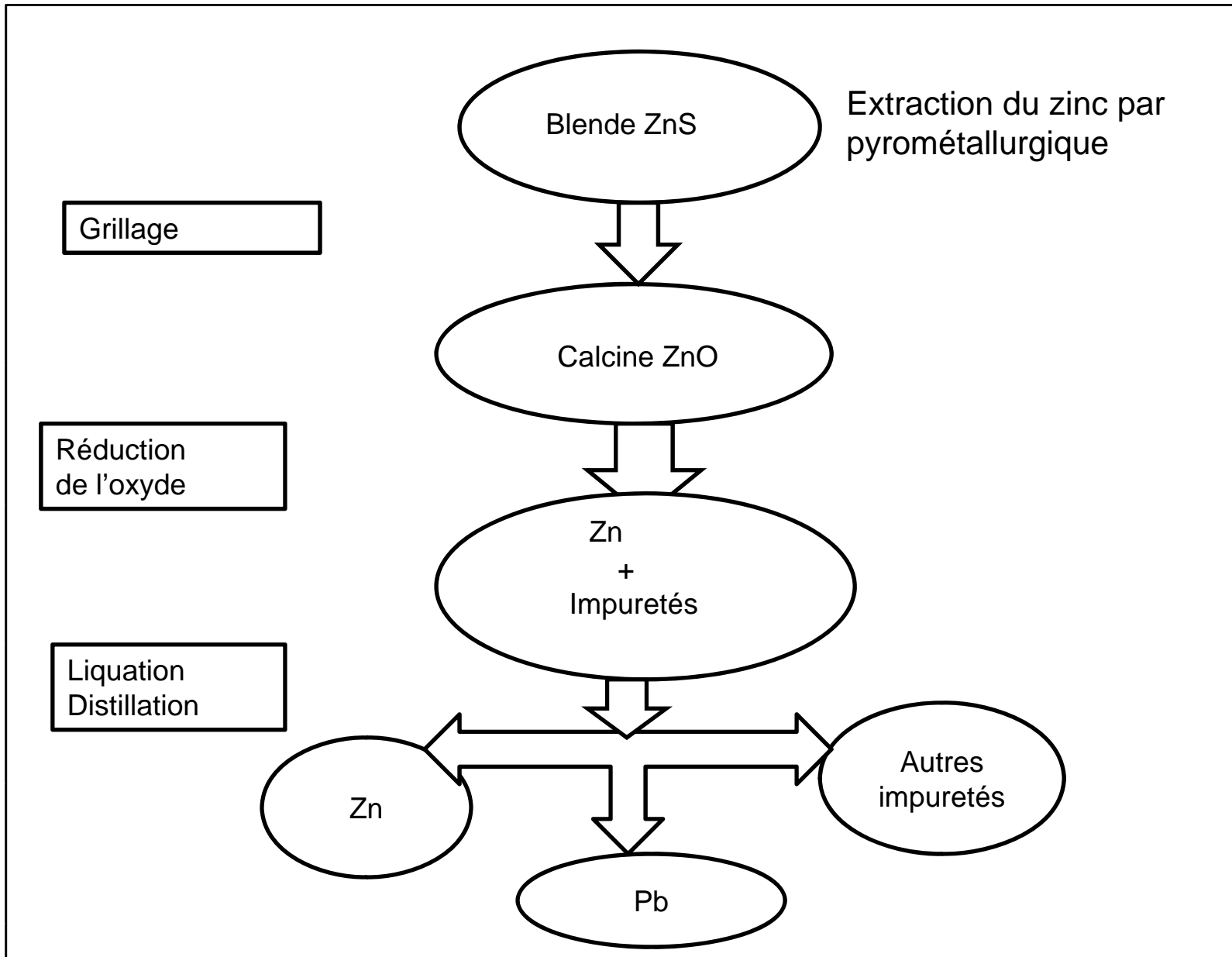


Figure (I-1) : Schéma de production du zinc par procédé Pyroméallurgique.

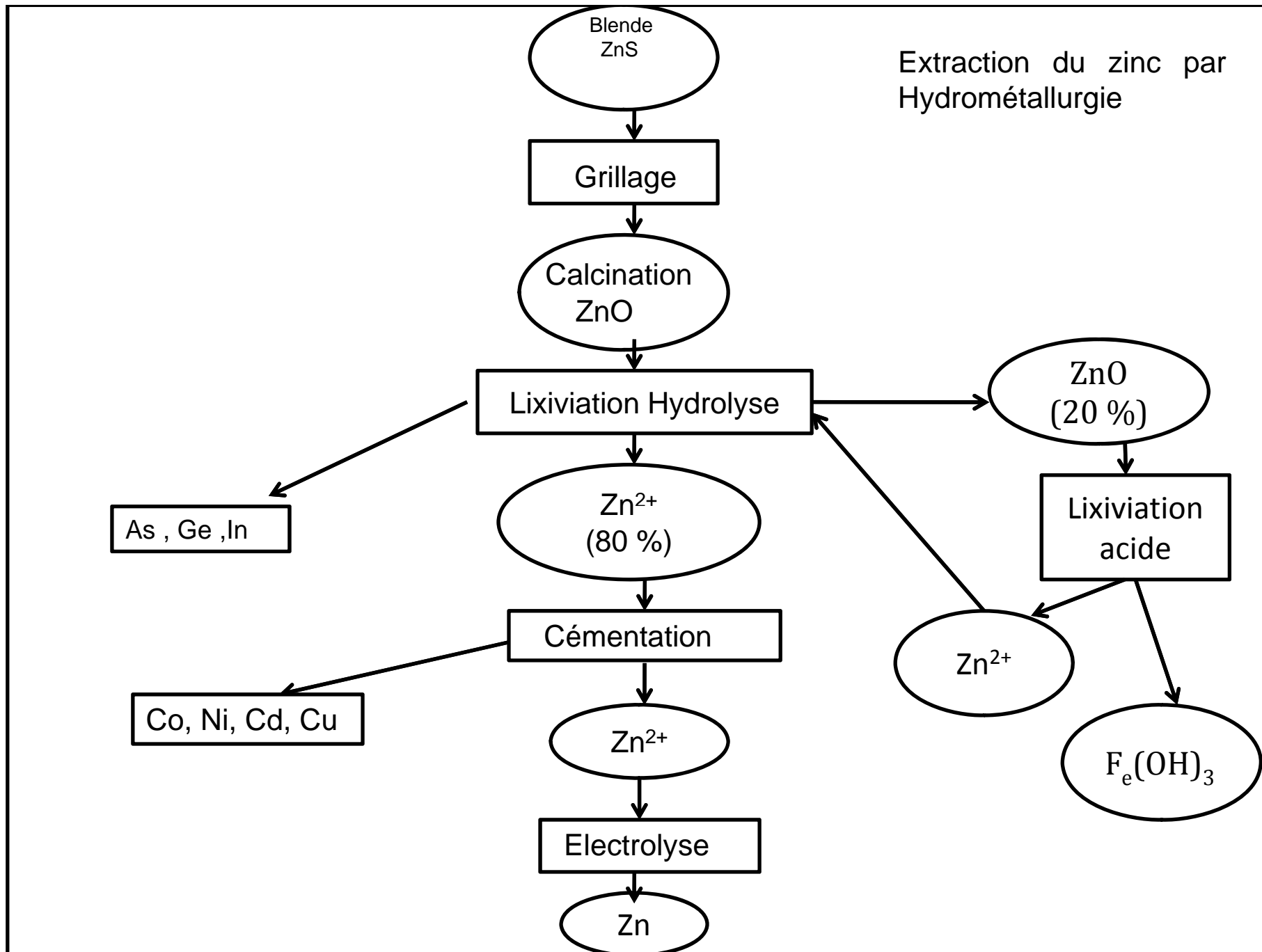


Figure (I-2) : Schéma de production du zinc par procédé hydroméallurgique.